

# Thermoplastische Zwischenlagen zur Verbesserung der Brandbeständigkeit von carbonfaserverstärkten Epoxidharzsystemen

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Physiker  
Matthias Schütt  
geboren am 30. Januar 1983 in Pegnitz

Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Monika Bauer  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Axel S. Herrmann  
Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Siegfried Vieth

Tag der mündlichen Prüfung: 8.6.2015



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand von November 2011 bis Januar 2014 bei Innovation Works (AIRBUS Group Deutschland GmbH, ehemals EADS Deutschland GmbH). Es handelt sich hierbei um eine beim Fachbereich Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus eingereichte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften – Dr. rer. nat. – vorgelegt von Dipl.-Phys. Matthias Schütt.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Monika Bauer für die Betreuung der vorliegenden Arbeit und der Unterstützung und der konstruktiven Gespräche zu dieser. Herrn Prof. Dr. Axel S. Herrmann und Herrn apl. Prof. Dr. habil. Siegfried Vieth danke ich für die schriftliche Begutachtung meiner Dissertation.

Danken möchte ich zudem meinen ehemaligen Kollegen bei Innovation Works, ohne deren hilfreiche Unterstützung diese Arbeit in der Form nicht möglich gewesen wäre. Besonderer Dank gebührt Dr. Patricia Parlevliet und Dr. Hans Luinge für die hervorragende Betreuung vor Ort, die unerschöpflichen Ideen und das über das Selbstverständliche hinausgehende Engagement. Zudem danke ich Caroline Schneider, auf deren Arbeit im Rahmen des Projektes PRESTO ich als Ausgangspunkt für meine Untersuchungen aufgebaut habe. Darüber hinaus möchte ich Mathieu Fogel, Ina Schröder, Adriana Ospitia-Ferrer, Kim Galinier und Anne-Lise Maillot für die hilfreiche Unterstützung meiner Arbeit und meinen Kollegen bei Airbus und Eurocopter für die gute Zusammenarbeit danken.

Für die finanzielle Unterstützung des Projektes *Fire-Resist – Developing novel fire-resistant high performance composites* durch die Europäische Kommission im Rahmen des *Seventh Framework Programme* (Grant Agreement Number 246037), in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, möchte ich mich bedanken. Zudem möchte ich den Partnern in diesem Projekt für die gute Zusammenarbeit danken, insbesondere den Mitarbeitern der University of Newcastle und des SP Technical Research Institute of Sweden.

## Schlüsselbegriffe

Carbonfaserverstärkte Verbundwerkstoffe

Flammschutz

Feuerbeständigkeit

Epoxidharz

Hochtemperaturthermoplaste

Multi-Lagenlaminat

## Keywords

Carbon fiber reinforced plastics

Flame retardancy

Fire resistance

Epoxy resin

High performance thermoplastic polymers

Multi-layered laminates



## Kurzfassung

Das Verhalten von Faserverbundwerkstoffen auf Polymerbasis im Brandfall ist aufgrund ihrer organischen Matrix ein zentrales Thema in der Werkstoffentwicklung. Um unter Hitzeeinwirkung Flambildung zu verhindern, den Brand einzudämmen oder zu löschen, werden den meisten Werkstoffen Flammschutzmittel (FSM) hinzugefügt. Gängige FSM haben jedoch einen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Trägermaterials und dessen Eigenschaften. Dazu zählen die Erhöhung der Harzviskosität, Versprödung der Matrix oder die Freisetzung toxischer Stoffe im Brandfall. Ein zentrales Thema der aktuellen Entwicklung faserverstärkter Verbundwerkstoffe ist der Wechsel von Prepreg- hin zu Infusionsprozessen. Dabei spielt der Einfluss auf die Verarbeitbarkeit eine besondere Rolle, da viele FSM im Infusionsprozess aufgrund der Erhöhung der Harzviskosität, Agglomeration oder Filtereffekten nicht verarbeitet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, strukturelle Faserverbundwerkstoffe mithilfe eines Multi-Lagen-Aufbaus im Brandfall vor der Hitzeeinwirkung zu schützen, ohne die Bauteileigenschaften im Normalbetrieb zu beeinträchtigen. Dabei wurde der Ansatz verfolgt, in carbonfaserverstärkte Lamine auf Epoxidbasis Lagen aus Hochleistungsthermoplasten einzubringen, die im Brandfall als Intumeszenz- bzw. Barrierschicht dienen. Zur Evaluierung der Materialien wurden neben der Bestimmung des Brandverhaltens mittels Cone Kalorimetrie zusätzlich in der Luftfahrt zulassungsrelevante Prüfverfahren zur Bestimmung der Brennbarkeit, Flammausbreitung und der Freisetzung von Wärme, Rauch und toxischer Stoffe durchgeführt. Zusätzlich wurde die für den strukturellen Bereich wichtige Feuerbeständigkeit untersucht und kritische mechanische Größen, wie die interlaminaren Eigenschaften, Druckfestigkeit und die Impact-Toleranz bestimmt. Darüber hinaus wurde die Beständigkeit des Materials gegenüber luftfahrtrelevanten Medien untersucht.

Neben der Materialcharakterisierung wurden die Mechanismen untersucht, die im Brandfall im Material ablaufen, um mit dem daraus resultierenden Verständnis das Material gezielt optimieren zu können. In diesem Zusammenhang wurde u.a. das Brandverhalten in Abhängigkeit von der Beaufschlagungstemperatur, Probendicke, Probenfeuchtigkeit und von mechanischen Schäden bestimmt. Außerdem wurden die freigesetzten Pyrolysegase und die Änderung der thermischen Eigenschaften des Materials betrachtet.

Mithilfe modifizierter Cone Kalorimeter-Messungen wurde darüber hinaus die Temperaturverteilung und die Zersetzung des Materials über den Probenquerschnitt während der Messung beobachtet. Durch den Einfluss der Modifizierung auf die Verarbeitbarkeit, speziell im hier verwendeten Infusionsverfahren, wurde neben der Materialentwicklung auch der Verarbeitungsprozess betrachtet und angepasst. Ein Beispiel hierfür ist die Anpassung der Infusionstemperatur an die Löslichkeit der Thermoplaste im Harzsystem.

Die Arbeit zeigt, dass thermoplastische Zwischenlagen im Brandfall durch Intumeszenz bzw. Barriereeffekte das darunterliegende Material schützen. Dadurch wird die Restfestigkeit und die Zeit bis zum Versagen des Bauteils erhöht. Zudem wirken die Lagen zähmodifizierend und verbessern die mechanischen Eigenschaften im Normalbetrieb. Zusätzlich können die Lagen als Träger für zusätzliche Modifikatoren dienen.

## Abstract

The behavior in case of fire is an important issue in the development of polymer based fiber reinforced composites. For improving the material properties concerning flammability, burning behavior and fire resistance, the materials are modified with flame retardants (FSM). However, common FSM have an influence on the processability and the properties of the material they are mixed in. This includes increasing the resin viscosity, embrittlement of the matrix and the release of toxic substances in case of fire. One focus of the current development of fiber reinforced composites is the change from prepregging to infusion processing. An important issue in this topic is the influence of the FSM on the processing, because many FSM are not processible by infusion due to increase of the resin viscosity, agglomeration or filter effects.

The aim of this study is to develop a new method of fire protection for carbon fiber reinforced composites which is manufactured using the infusion process and is applied in aeronautic structures without a detraction of the processing and the material properties under operational conditions. In this approach, thermoplastic (TP) interlayers were used in a multi-layered laminate (MLL) as barrier and/or intumescent layers to protect the material below from the heat impact.

Besides the characterization using the cone calorimeter, testing methods in accordance to the aeronautic regulation and specification were used to evaluate the MLL regarding flammability, flame spread and the release of heat, smoke and toxic gases. In addition, fire resistance, the most critical mechanical properties and the resistance against common aeronautic media were measured. Additional to the characterization, the mechanisms under heat impact were studied. The resulting understanding of the behavior in case of fire was used as basis for a systematic optimization of the MLL. For this purpose, the burning behavior was measured, depending on the heat impact, sample thickness, moisture and mechanical damage. Furthermore, the released gases and the change of the thermal properties were measured. Modified cone calorimetry measurements were used to analyze the temperature distribution and the degradation of the material through the sample thickness. Due to the influence of the modifications on the processability of the materials in the used infusion process, also process development was part of the work.

One example is the adjustment of the processing temperature due to the solubility of the TP in the matrix resin.

This study shows that the interlayers protect the material below by building an intumescent and/or protective layer in case of fire. This effect increases the residual strength and the time to failure. Additionally, the interlayers increase the mechanical properties of the material under operational conditions by toughening the matrix resin. Furthermore, the interlayers can be used as carrier for additives for a selective and well defined modification of the laminate.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Flammschutz von polymeren Verbundwerkstoffen</b>	<b>4</b>
2.1	Brandverhalten von Polymeren . . . . .	4
2.2	Flammschutzmittel . . . . .	6
2.3	Flammschutz von Epoxidharzsystemen . . . . .	15
2.4	Anforderungen an das Brandverhalten in der Luftfahrt . . . . .	15
2.5	Methoden zur Charakterisierung der FST-Eigenschaften . . . . .	19
2.6	Modellierung des Verbrennungsprozesses von Verbundwerkstoffen . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Auswahl des Thermoplastwerkstoffs</b>	<b>29</b>
3.1	Grundlagen . . . . .	29
3.2	Anbindung der Thermoplaste an das Harzsystem . . . . .	32
3.3	Löslichkeit der Thermoplaste in RTM6 . . . . .	35
3.4	Charakterisierung des Brandverhaltens der Multi-Lagen-Laminats . . . . .	40
3.5	Thermogravimetrische Analyse . . . . .	49
3.6	Zusammenfassung . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Entwicklung des Multi-Lagen-Laminats</b>	<b>52</b>
4.1	Material . . . . .	52
4.2	Lagenaufbau der Laminats . . . . .	52
4.3	Perforierung der Thermoplastlagen . . . . .	55
4.4	Bestimmung des Faservolumengehalts . . . . .	61
4.5	Bestimmung der Medienbeständigkeit . . . . .	64
4.6	Drapierbarkeit . . . . .	69
4.7	Zusammenfassung . . . . .	70

<b>5</b>	<b>Bestimmung des Brandverhaltens des Multi-Lagen-Laminats</b>	<b>71</b>
5.1	Probenpräparation . . . . .	71
5.2	Brennbarkeit und Flammausbreitung . . . . .	71
5.3	Wärmefreisetzung . . . . .	73
5.4	Rauchfreisetzung und Toxizität . . . . .	74
5.5	Analyse der Pyrolysegase . . . . .	75
5.6	Durchbrandverhalten . . . . .	78
5.7	Bestimmung der Restfestigkeit nach Cone Kalorimetrie . . . . .	80
5.8	Bestimmung der Festigkeit unter Druck während Flammbeaufschlagung .	81
5.9	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Mechanische Charakterisierung des Multi-Lagen-Laminats</b>	<b>86</b>
6.1	Interlaminare Eigenschaften . . . . .	86
6.2	Druckfestigkeit . . . . .	87
6.3	Impakt-Toleranz . . . . .	88
6.4	Zusammenfassung . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Untersuchung des Brandverhaltens</b>	<b>91</b>
7.1	Einfluss der Wärmebeaufschlagung auf das Brandverhalten . . . . .	91
7.2	Verlauf der Degradation des Laminats während Wärmebeaufschlagung .	92
7.3	Einfluss der Probendicke auf das Brandverhalten . . . . .	96
7.4	Temperaturverteilung im Laminat während der Cone Kalorimetrie . . . .	100
7.5	Einfluss von Impakt-Schäden auf das Brandverhalten . . . . .	103
7.6	Einfluss der Thermoplastlagen auf den Zündzeitpunkt . . . . .	104
7.7	Untersuchung des Verhaltens der Folien an Oberfläche . . . . .	108
7.8	Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts auf das Brandverhalten . . . . .	109
7.9	Bestimmung der thermischen Eigenschaften . . . . .	111
7.10	Zusammenfassung . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Modifizierung des Multi-Lagen-Laminats</b>	<b>117</b>
8.1	Polyamidimid . . . . .	117
8.2	Reaktives Polyethersulfon . . . . .	120
8.3	Glasvliese mit niedriger Glasübergangstemperatur . . . . .	124
8.4	Faserverstärktes Polyetherimid . . . . .	126
8.5	Intumeszenzadditive . . . . .	129

---

8.6	Kork . . . . .	132
8.7	Schichtsilikate . . . . .	137
8.8	Zusammenfassung der Modifizierung des Laminats . . . . .	161
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
	<b>Anhang</b>	<b>182</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AIMS	Airbus Industrie Material Specification
AIPS	Airbus Industrie Process Specification
AITM	Airbus Industrie Test Method
APP	Ammoniumpolyphosphat
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATH	Aluminiumhydroxid
BDP	Bisphenol A-bis-diphenylphosphat
C30B	Cloisite®30B
CFD	Numerische Strömungsmechanik (Computational Fluid Dynamics)
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
DDS	4,4'-diaminodiphenylsulfone
DGEBA	Bisphenol A Diglycidylether
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DTMA	Dynamisch-thermisch-mechanische Analyse
DSC	Differenzkalorimetrie
DWW	Dreiwalzwerk
EASA	European Aviation Safety Agency
EP	Epoxid
FAA	Federal Aviation Administration
FAR	Federal Aviation Regulations
FEM	Finite-Elemente-Methode
FR	Feuerbeständigkeit (Fire Resistance)
FSM	Flammschutzmittel
FST	Feuer, Rauch und Toxizität
FTIR	Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
FVG	Faservolumengehalt
FVK	Faserverstärkter Kunststoff
HTTP	Hochtemperaturthermoplast
IFF	In-Flight Fire
ILS	Interlaminare Scherfestigkeit
IM	Intumeszenzmittel
JAR	Joint Airworthiness Requirements



---

LCM	Liquid Composite Molding
LM	Lösungsmittel
LOI	Limiting Oxygen Index
MDH	Magnesiumhydroxid
MDSC	Modulierte/Dynamische Differenzkalorimetrie
MLL	Multi-Lagen-Laminat
NBS	National Bureau of Standards
NCF	Fasergelege (Non-Crimp-Fabrics)
NDT	Zerstörungsfreie Prüfung (Non-Destructive-Testing)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OP	Organisches Phosphinat
OSU	Ohio State University
PAI	Polyamidimid
PEI	Polyetherimid
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PI	Polyimid
POSS	Polyedrisches oligomeres Silsesquioxan
PPE	Polyphenylenether
PPS	Polyphenylensulfid
PPSU	Polyphenylsulfon
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFI	Filminfusion (Resin Film Infusion)
RH	Relative Luftfeuchtigkeit (Relative Humidity)
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
TC	Thermoelement (Thermocouple)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGDDM	Tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenyl methane

---

TP	Thermoplast
UD	Unidirektional
VAP	Vacuum Assisted Processing
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
VARTM	Vacuum Assisted Resin Transfer Molding
WL	Wärmeleitfähigkeit
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung

## Formelzeichen, Größen und Einheiten

$A$	Fläche [m <sup>2</sup> ]
$d$	Probendicke [mm]
${}^4D_m$	Maximale optische Rauchdichte nach 4 min
$G_{I,C}, G_{II,C}$	Interlaminare Bruchzähigkeit Mode I und Mode II [ $\frac{J}{m^2}$ ]
$HF$	Wärmefluss (heat flux) [ $\frac{kW}{m^2}$ ]
$HRR$	Wärmefreisetzungsrate pro Fläche [ $\frac{kW}{m^2}$ ]
$l_B$	Brandlänge [mm]
$m$	Masse [kg]
$m_{mol}$	Molmasse [ $\frac{kg}{mol}$ ]
$\dot{m}$	Massenverlustrate [ $\frac{g}{s}$ ]
$\Delta m$	Massenverlust [g]
$\frac{\Delta m}{m}$	prozentualer Massenverlust [%]
$M$	Vergrößerung
$n$	Anzahl der Messungen
$PHRR$	Maximale Wärmefreisetzungsrate [ $\frac{kW}{m^2}$ ]
$\dot{q}$	Wärmefreisetzungsrate [kW]
$\dot{q}_{max}$	Maximalwert der Wärmefreisetzungsrate [kW]
$q_{tot}$	Gesamte umgesetzte Wärmemenge [MJ]
$s$	$= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ Standardabweichung
$SPR$	Rauchfreisetzungsrate [ $\frac{m^2}{s}$ ]
$t_s$	Startzeitpunkt [s]
$t_i$	Zündzeitpunkt [s]

---

$t_f$	Zeitpunkt bei Erlöschen der Flamme [s]
$t_e$	Endzeitpunkt [s]
$t_{PHRR}$	Zeitpunkt von $PHRR$ [s]
$t_N$	Nachbrenndauer [s]
$t_T$	Nachbrenndauer der Tropfen [s]
$T_g$	Glasübergangstemperatur [°C]
$T_{g,Onset}$	Onset der Glasübergangstemperatur [°C]
$THR$	gesamte freigesetzte Wärme (Total Heat Release) [ $\frac{MJ}{m^2}$ ]
vol-%	Volumenprozent
wt-%	Gewichtsprozent
$\bar{x}$	Arithmetischer Mittelwert der Messwerte
$x_i$	Messwert der $i$ -ten Messung
$\delta_x$	Spaltbreite $x$ bei Dreiwalzwerk [ $\mu\text{m}$ ]
$\eta$	:= $ \eta^* $ Betrag der komplexen Viskosität [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ]
$\sigma_M$	Bruchfestigkeit [MPa]
$\tau_{ILS}$	Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit [MPa]
$\omega$	Umdrehungen pro Minute [ $\text{s}^{-1}$ ]



# 1 Einleitung

Der Anteil an eingesetzten faserverstärkten Verbundwerkstoffen ist aufgrund ihrer spezifischen mechanischen Eigenschaften, ihres Kollisionsverhaltens, ihrer geringen Wärmeausdehnung und ihrer Beständigkeit gegen Ermüdung und Korrosion [1] in den letzten Jahren im Transportsektor stark gestiegen. Besonders in der Luftfahrt spielen Leichtbaumaterialien aufgrund des großen Einflusses des Gewichtes auf den Ressourcenverbrauch eine wichtige ökologische und ökonomische Rolle. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, werden faserverstärkte Verbundwerkstoffe in der Luftfahrt seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts verwendet [2, 3]. Zu Beginn wurden diese im Kabinenbereich und in Sekundärstrukturen verwendet. Mittlerweile werden jedoch auch lasttragende Primärstrukturen aus Verbundwerkstoffen hergestellt. Im Helikopterbau wird bereits seit längerem auf carbonfaserverstärkte Harzsysteme in der Struktur gesetzt. Insbesondere der EC665 Tiger und der NH90 bestehen mit 80 bzw. 90 % fast vollständig aus Verbundwerkstoffen. Ein Beispiel für den Einsatz von Verbundwerkstoffen in strukturellen Anwendungen im Flugzeugbau ist der Airbus A380, bei dem bereits ein großer Teil des lasttragenden Rumpfes aus GLARE, einem Laminat aus Aluminium, Glasfasern und Epoxidharz, besteht [2, 4]. Die Struktur des Airbus A350, der voraussichtlich 2014 in Dienst gestellt werden wird, besteht bereits zu 53 % aus Faserverbundwerkstoffen [5].

Die meisten strukturellen Bauteile werden aus vorimprägnierten Faserlagen (Prepregs) hergestellt. Diese erreichen aufgrund der Herstellung in einem Autoklav eine hohe Bauteilqualität und Reproduzierbarkeit. Die Verwendung eines Autoklaven ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden. Neben hohen Anschaffungs- sowie Betriebskosten, stellt ein Autoklav einen Flaschenhals in der Prozesskette dar. Aus diesen Gründen geht die Tendenz vom Prepregverfahren zu Liquid Composite Molding (LCM)-Verfahren, wie z.B. Resin Transfer Molding (RTM), Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) und Resin Film Infusion (RFI) [6]. Durch die stetige Entwicklung des Infusionsverfahrens können mit dessen Hilfe mittlerweile ebenfalls Bauteile mit hohem Faservolumengehalt in hoher Qualität hergestellt werden. In dieser Arbeit wurde zur Herstellung der Verbundwerkstoffe das Vacuum-Assisted-Processing (VAP) - Verfahren verwendet. Dies ist ein Open-Mold-Infusionsprozess, der durch eine semipermeable Membran die Evakuierung vor, während und nach der Infusion über die gesamte Bauteiloberfläche erlaubt, und da-

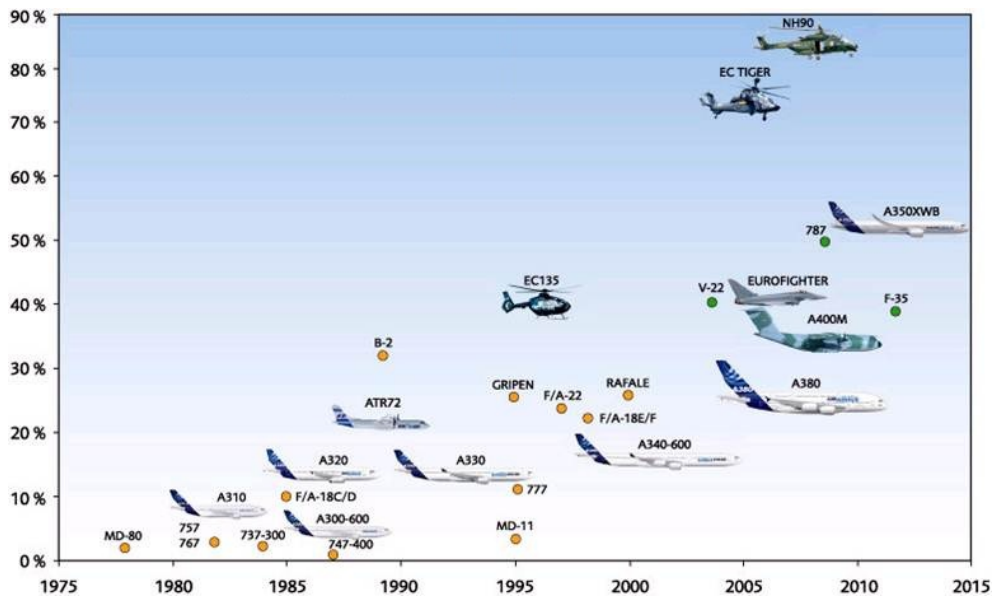


Abbildung 1: Entwicklung des Anteils von Faserverbundwerkstoffen an der Gesamtstruktur in der Luftfahrt seit 1975 in wt-% [3]

mit einer hohen Bauteilqualität ermöglicht. Der VAP-Prozess ermöglicht die Herstellung von komplexen Bauteilen mit hohem Faservolumengehalt und geringer Porosität. Dieser Prozess findet in der Luftfahrt bereits beim Frachttor des A400M, den Landeklappenträgern des A380 und der Druckkalotte des A350 Anwendung [7]. Vorteile des Infusionsprozesses gegenüber dem Prepregverfahren sind die wesentlich geringeren Kosten [8] und eine höhere Flexibilität der Produktion, da kein Autoklav benötigt wird. Neben den mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Schadenstoleranz, steht der Flammenschutz im Fokus der Entwicklung von LCM-Materialien. Das Verhalten im Brandfall ist generell ein Nachteil von Verbundwerkstoffen [9], da unter Wärmeeinwirkung Polymere aufgrund ihrer organischen Matrix Wärme, Rauch, toxische Stoffe und brennbare Pyrolysegase freisetzen. Das Brandverhalten wird bei Prepregs durch das Hinzufügen von großen Mengen Additiven und Modifikatoren verbessert. Zusätzlich zu Flammenschutzmitteln werden zur Erhöhung der Temperaturbeständigkeit von Prepregs Hochtemperaturthermoplaste (HTTP) zugegeben. In Militärflugzeugen werden u. A. Werkstoffe verwendet, die zu 60 % aus Carbonfasern, zu 30 % aus Epoxidharz und zu 10 % aus Hochtemperaturthermoplasten, wie z.B. Polyimid (PI) und Polyethersulfon (PES), bestehen [10]. Der Flammenschutz ist auf diese Weise bei Infusionsmaterialien jedoch schwer oder nicht möglich, da die daraus

resultierende Erhöhung der Viskosität die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt [11] und Filtereffekte auftreten können. Ebenso ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Infusionsmaterialien wie bei Prepregs durch die Zugabe von thermoplastischen und Elastomerpartikeln [12] nur begrenzt möglich.

Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der Brandeigenschaften eines in der Luftfahrt etablierten, strukturellen Verbundwerkstoffs, der im Infusionsprozess hergestellt werden kann. Dadurch soll eine Alternative zu bestehenden Flammschutzmitteln entwickelt werden. Dabei soll auf Additive verzichtet werden, die die Verarbeitbarkeit des Materials sowie die Material- bzw. Bauteileigenschaften verringern oder aufgrund von Toxizität umwelt- und gesundheitsschädlich sind. Da das hier betrachtete Material für strukturelle Anwendungen entwickelt wird, dürfen vor allem die mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Des Weiteren sollen die Vorgänge bei der Verbrennung untersucht und besser verstanden werden, um das Material gezielt optimieren zu können.

In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt, die Brandeigenschaften eines carbonfaserverstärkten Epoxidharzsystems mithilfe eines Multi-Lagen-Aufbaus zu verbessern. Dabei werden intrinsisch flammhemmende Thermoplastlagen mit einer Dicke von 10 bis 125  $\mu\text{m}$  nahe der Oberfläche eingebracht, um das darunter liegende, lasttragende Material im Brandfall vor thermischer Belastung zu schützen und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften von bestehenden LCM-Materialsystemen zu verbessern. Die unter Hitzeeinwirkung auftretende Expansion dieser Zwischenlagen soll als Isolationsschicht wirken. Zusätzlich soll durch die Ausbildung einer Barrierschicht der Transport von Luftsauerstoff und Pyrolysegase verringert werden. Ein weiterer Vorteil der TP-Lagen gegenüber z.B. halogen- oder phosphorhaltigen FSM ist die einfachere Rezyklierbarkeit (thermisch, stofflich etc.) und Entsorgung.

Zu Beginn werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Arbeit dargestellt. Anschließend wird gezeigt, auf welchen Daten und Untersuchungen die Auswahl des Thermoplastwerkstoffs aufbaut (Kapitel 3), bevor in Kapitel 4 aufbauend auf dem Stand der Technik die Entwicklung des Multi-Lagen-Laminates beschrieben wird. Dieses Laminat wird in Kapitel 5 und 6 charakterisiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden in Kapitel 7 die Mechanismen, die im Brandfall im Material ablaufen, genauer untersucht. Mit dem daraus gewonnenen Verständnis wird das Laminat in Kapitel 8 zusätzlich modifiziert, um das Brandverhalten zu optimieren. Abschließend wird in Kapitel 9 eine Zusammenfassung und Beurteilung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten gegeben.

## 2 Flammenschutz von polymeren Verbundwerkstoffen

Um die Grundzüge der Flammenschutzmodifizierung zu verstehen, sind im ersten Abschnitt die Grundlagen des Brandverhaltens von polymeren Verbundwerkstoffen kurz zusammengefasst. Anschließend werden die gebräuchlichsten Flammenschutzmittel (FSM) aufgezeigt und deren Funktionsmechanismen erklärt, wobei auch auf deren Vor- bzw. Nachteile eingegangen wird. Im darauf folgenden Gliederungsabschnitt wird gezeigt, welche FSM in Faserverbundwerkstoffen und Epoxidharzsystemen Verwendung finden. Zur späteren Evaluierung der Materialien wird anschließend eine Übersicht über die Prüfmethoden und Anforderungen in der Luftfahrt gegeben. Abschließend wird ein kurzer Überblick über Modelle zur Simulation des Verhaltens von Faserverbundwerkstoffen unter Hitze- bzw. Flammeinwirkung gezeigt.

### 2.1 Brandverhalten von Polymeren

Grundvoraussetzung eines Brandes ist das Vorhandensein von Sauerstoff, Brennstoff und einer Wärme- bzw. Zündquelle. Dies ist im klassischen Feuerdreieck nach H. W. Emmons in Abbildung 2 veranschaulicht. Fehlt mindestens eine dieser Komponenten, so kann kein Feuer entstehen bzw. erlischt. Mit der Einbringung von FSM in Werkstoffe wird versucht, dies zu erreichen und somit die Entstehung eines Brands zu verhindern, einen bereits bestehenden zu löschen oder einzudämmen.

Sind alle Voraussetzungen für einen Brand erfüllt, kann der Brandverlauf im Allgemeinen in unterschiedliche, zeitliche Phasen unterteilt werden. In Abbildung 3 ist als Beispiel der typische Verlauf eines Zimmerbrandes gezeigt. Sind Polymere einer Wärmequelle ausgesetzt, so erhitzen sich diese bis eine kritische Temperatur erreicht ist, bei der die molekularen Bindungen endotherm (zwischen 200 und 400  $\frac{kJ}{mol}$  [9]) aufbrechen und sich das Material zersetzt. Dadurch entstehen teils radikalische, niedermolekulare, brennbare Moleküle. Der Abbau erfolgt über Radikalkettenreaktionen unter Bildung von Hydroperoxidgruppen, Hydroxidradikalen und Wasserstoffradikalen, deren weitere Reaktion mit dem Polymer zu brennbaren Zersetzungsprodukten (Pyrolysegase) führt [9, 1]. Ab einem bestimmten Anteil an Pyrolysegasen am Luft/Gas-Gemisch kommt es zur Entzündung und somit zur Oxidation dieser Gase durch den Luftsauerstoff (Flammreaktion). Durch die exotherme Oxidation entstehen Wärme und Strahlung, die wiederum das Material in



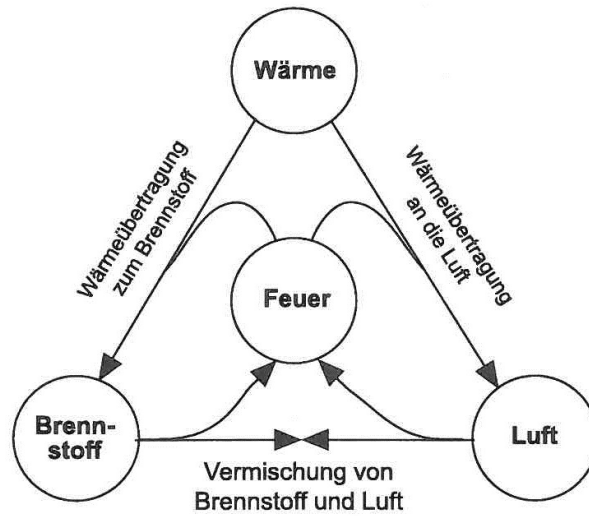


Abbildung 2: Voraussetzungen zur Entstehung eines Brandes; klassisches Feuerdreieck nach H. W. Emmons [9]

der flüssigen/festen Phase erwärmt (thermisches Feedback). Zur Veranschaulichung ist hierzu in Abbildung 4 ein voll entwickelter Brand schematisch dargestellt. Ist die organische Matrix weitestgehend aufgebraucht, wird die Verbrennung nicht mehr ausreichend mit brennbarem Material versorgt, wodurch die Verbrennungsreaktionen im Gasgemisch nicht mehr aufrecht erhalten werden können und die Flamme erlischt.

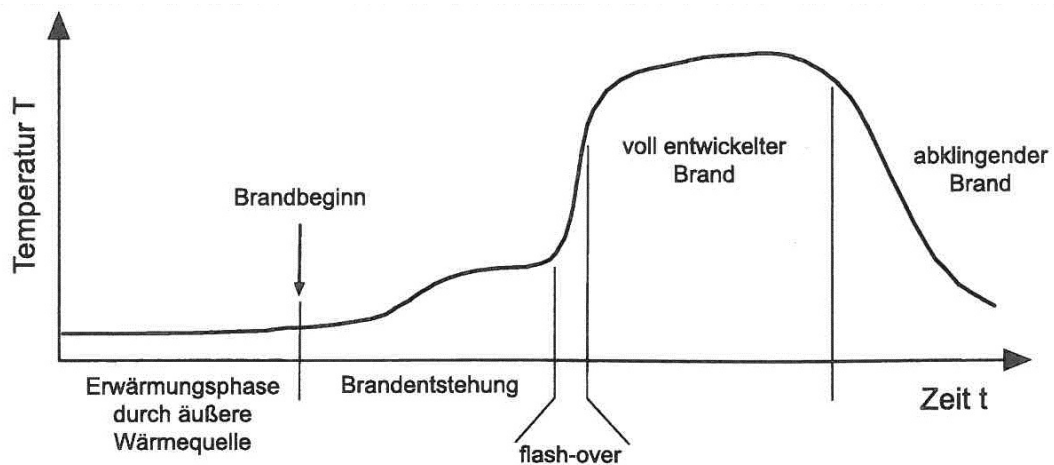


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Phasen eines typischen Brandverlaufs [9]

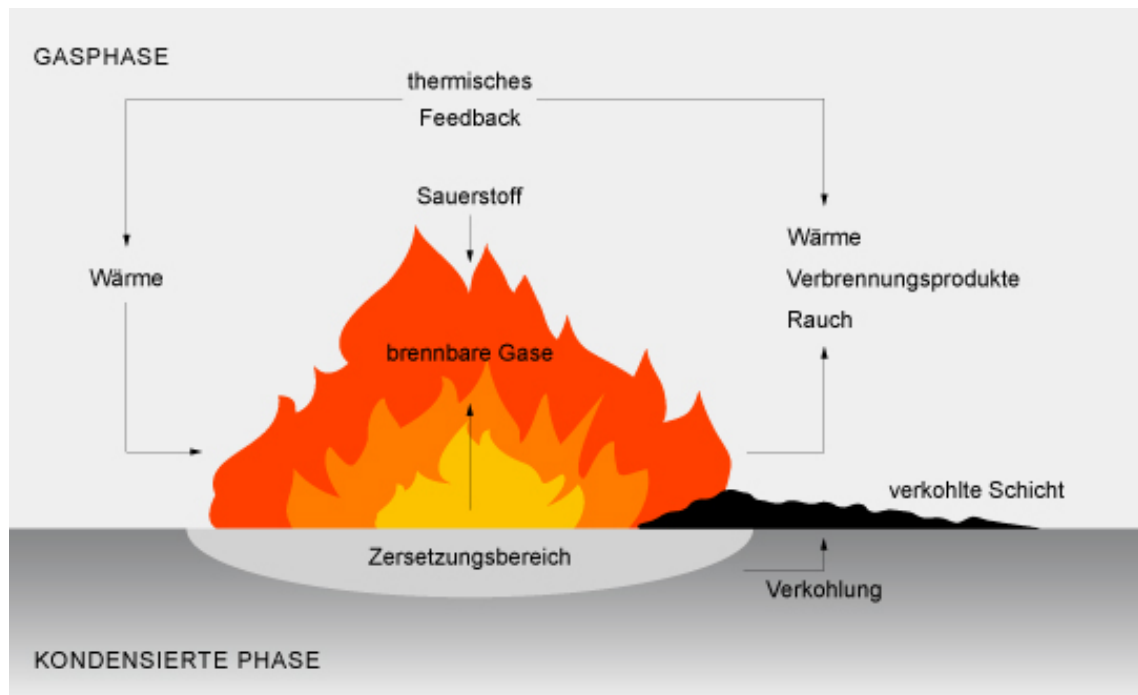


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Vorgänge, die bei einem Kunststoffbrand ablaufen [13]

## 2.2 Flammschutzmittel

Der Zweck von FSM besteht darin, die Brennbarkeit eines Materials herabzusetzen, um den Verbrennungsprozess bei Hitzeinwirkung zu verhindern, zu verzögern oder abzu brechen [14]. Um einen möglichst effektiven Flammschutz zu erreichen, muss für jeden Werkstoff ein oder eine Kombination von mehreren passenden FSM gefunden bzw. maßgeschneidert werden. Da jedoch nicht alle Materialeigenschaften gleichzeitig optimiert werden können, muss bei der Wahl eines FSM ein Kompromiss gefunden werden. Neben der Effektivität eines FSM (Flammschutzwirkung) müssen unter anderem auch der Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Materials und die mechanischen Eigenschaften des Bauteils betrachtet werden. Zudem sind die Punkte Kosten, Umwelt- und Gesundheitsschutz zu berücksichtigen. Ein weiterer Aspekt bei der Wahl des FSM ist der Temperaturbereich und die Phase, in denen es optimal mit dem Polymer interagiert bzw. in die Verbrennungsprozesse eingreift. Beispiele hierzu werden im Folgenden jeweils bei den entsprechenden FSM genannt.

Je nach Art ihrer Einbringung in das Material lassen sich FSM als *reaktiv* oder *additiv* bezeichnen. *Reaktive* FSM werden direkt chemisch ins Polymer eingebaut. Aufgrund von Zulassungsprozessen, die bereits auf Rohstoffebene nötig sind, ist diese Art der Modifizierung jedoch aufwendig und kostenintensiv. Darüber hinaus müssen für neu entwickelte Polymere Verfahren für die Großproduktion entwickelt und ausreichende Produktionskapazitäten aufgebaut werden. Aus diesem Grund werden die FST-Eigenschaften der meisten Kunststoffe durch Zugabe von *additiven* FSM verbessert, die bereits zugelassen sind.

Obwohl FSM auf komplexe Weise chemisch und physikalisch in mehrere Phasen und Einzelprozesse des Verbrennungsprozesses eingreifen, können sie nach deren dominierender Wirkungsweise unterschieden werden. *Chemische* FSM können in der Gasphase die Radikalkettenreaktionen unterbrechen oder in der kondensierten Phase die Verkohlung begünstigen (vgl. Abbildung 4). *Physikalische* FSM wirken durch Kühlung, Verdünnung der Gasphase bzw. des Feststoffs oder durch Bildung einer anorganischen Barrierschicht. Generell sind chemische FSM wirksamer als physikalische [9, 15, 16].

### Halogenhaltige Flammschutzmittel

Halogenhaltige FSM sind hochwirksame chemische FSM, die bereits bei einem Anteil von weniger als 1 % [17] wirkungsvoll Radikalkettenreaktionen unterbrechen. Durch die Reaktion der durch Hitze einwirkenden freigesetzten Halogenradikale ( $X\cdot$ ) mit dem Polymer bzw. der Pyrolyseprodukte entstehen Halogenwasserstoffe (HX). Durch die Reaktion dieser mit freien Radikalen ( $H\cdot$  und  $OH\cdot$ ) entsteht Wasser und wiederum niederenergetische Halogenradikale. Durch die Neutralisierung der Radikale wird die Zersetzung des Polymers verlangsamt. Detaillierte Reaktionsketten können z.B. in [9] nachgelesen werden.

Elemente, die mit Kohlenstoffatomen Bindungen mit geringer Bindungsenergie eingehen, wie etwa Brom und Chlor, können beim Brand leicht freigesetzt werden und können daher früh in die Verbrennungsreaktion eingreifen, bevor der Brand voll entwickelt ist. Die dabei freigesetzten Halogenverbindungen sind allerdings hoch toxisch [18]. Bereits während des Normalbetriebs können additive Halogenverbindungen durch Migration und Ausdampfen (Ausschwitzten) sowie durch Abrieb freigesetzt werden und führen somit einerseits zu einer toxischen Belastung für Mensch und Umwelt (Bioakkumulation), andererseits zu einer Reduzierung des Flammschutzes (Alterung). Hinzu

kommt die Problematik der Entsorgung bzw. das schwierige Recycling dieser Stoffe [19]. Im Jahr 2001 betrug der Anteil an halogenhaltigen FSM am europäischen Markt für FSM 37,4 % [17]. Viele Halogenverbindungen (z.B. Tetrabromobiphenol-A) sind seitdem, z.B. aufgrund des Nachweises in der Nahrungskette, verboten [20, 21, 22]. Die meisten halogenhaltigen Verbindungen sind mittlerweile vollständig verboten [1] und sind in der Luftfahrt generell nicht zugelassen [23].

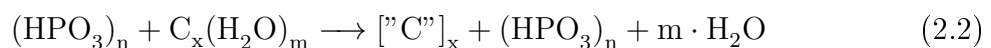
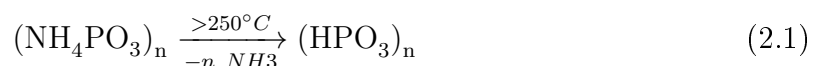
### Kohlebildner

Verkohlung (Karbonisierung) ist ein Vorgang, bei dem aus organischen Materialien ein Feststoff mit steigendem Kohlenstoffanteil in inerte Atmosphäre durch Pyrolyse entsteht [24, 25]. Polymere mit einer hohen Anzahl von Aromaten, C-C-Doppelbindungen und durchgängigen C-C-Bindungen in der Hauptkette sowie stark vernetzte Polymere neigen unter Hitzeeinwirkung zur Bildung von Ruß und Kohlenstoffrückständen [18]. Beispiele hierfür sind Polyimide, Polyaramide und Polyphenylensulfide [26]. Die Karbonisierung ist besonders bei Hybridmaterialien zu beobachten. Dies sind organische Materialien, die sich aufgrund der intrinsischen Eigenschaften der Matrix oder durch Zusatzstoffe unter Hitzeeinwirkung in eine großteils keramische Phase umwandeln [27]. Durch die Karbonisierung entsteht während der Zersetzung an der Grenzfläche zwischen kondensierter Phase und Gasphase (Pyrolysezone) eine Barrierschicht aus Verkohlungsrückständen [26]. Diese schützt das darunter liegende Material aufgrund der relativ geringen Wärmeleitfähigkeit und der meist vorhandenen Porosität vor Wärmefluss und Strahlung [18]. Zudem reduziert sie den Transport des Sauerstoffs aus der Umgebung zum brennbaren Material und hindert Pyrolysegase am Entweichen aus dem Material. Dies begünstigt wiederum die Karbonisierung, da dadurch die Zersetzungsprodukte vorwiegend inter- und intramolekulare Reaktionen durchlaufen, anstatt als brennbares Gas in die Gasphase zu entweichen [18]. Bei der Karbonisierung finden vorwiegend endotherme Prozesse [26] auf Kosten stark exothermer Prozesse, wie z.B. die Reaktion von  $\text{OH}\cdot$  mit CO zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}\cdot$  statt, welche den größten Beitrag zur Aufrechterhaltung der Flamme liefern [28]. Dadurch werden zusätzlich die Wärmefreisetzung und das thermische Feedback reduziert. Des Weiteren wird dem Material Brennstoff (H) entzogen und anstelle brennbarer Kohlenwasserstoffverbindungen werden niedermolekulare, unbrennbare Gase ( $\text{H}_2\text{O}$ ) freigesetzt [26]. Diese kühlen durch deren Bildung und Verdampfung zusätzlich das Material (Wärmesenke) und führen dazu, dass dieses aufschäumt und die Gaspha-

se verdünnt wird (vgl. Intumeszenzmittel). Bei Polymeren, die nicht zur Karbonisierung neigen, kann dieser Vorgang durch die Zugabe von FSM begünstigt werden. Dazu werden meist anorganische Säuren oder deren Salze (Säurebildner) verwendet. Ein Beispiel hierfür ist Ammoniumpolyphosphat (APP), das unter Wärmeeinfluss Phosphorsäure freisetzt. Diese dehydriert das Polymer und begünstigt die Bildung von C=C-Bindungen und Aromaten [29, 30, 31]. Manche Stoffe haben eine katalytische Wirkung auf die Karbonisierung. Beispielsweise können Schichtsilikate aufgrund ihrer ionischen Natur die Karbonisierung begünstigen (siehe Abschnitt 8.7). Kohlebildende Zusatzstoffe müssen genau auf das Trägermaterial und die Anwendung angepasst werden. Beispielsweise sollte die Zersetzungstemperatur so gewählt sein, dass sich das Mittel nicht zu früh zersetzt und wirkungslos entweicht und nicht zu spät, sodass es das Polymer karbonisieren kann, bevor dieses vom Brand verbraucht wird.

### Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Phosphorhaltige FSM beeinflussen meist die Zersetzungsreaktionen in der kondensierten Phase und reduzieren die Freisetzung brennbarer Gase durch die Beeinflussung der Radikalkettenreaktionen. Bei den meisten phosphorhaltigen FSM geschieht dies durch die Bildung von Phosphorsäure, welche durch Dehydratation Pyrophosphate und Polyphosphate bildet. Dadurch wird die Dehydrierung des Polymers katalysiert und die Verkohlung begünstigt. Ein Beispiel hierfür ist das Ammoniumpolyphosphat  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  [32]:



Bei Temperaturen über 250°C entsteht durch den Zerfall Polyphosphorsäure (Gleichung 2.1), die das Polymer durch den Entzug von Wasser karbonisiert (Gleichung 2.2). Das entstehende Wasser verringert die Konzentration der brennbaren Gase und des Sauerstoffs in der Gasphase. In manchen Fällen können phosphorhaltige FSM durch die Freisetzung von phosphorhaltigen Radikalen ( $\text{PO}_2\cdot$ ,  $\text{PO}\cdot$  und  $\text{HPO}\cdot$ ) auch in der Gasphase wirken und dort H- und OH-Radikale einfangen [28].

### Anorganische Füllstoffe

Mit einem Marktanteil von 40 % [33] sind die zu den physikalischen FSM zählenden *anorganischen* FSM diejenigen, die am häufigsten eingesetzt werden. Da diese bei der Erhitzung des Materials als Wärmesenke wirken, wird zusätzliche Energie benötigt, um das Material zu entzünden. Zudem beeinflussen sie die thermischen Eigenschaften (Temperatur- und thermische Leitfähigkeit sowie Wärmekapazität), die Barriereigenschaften (Diffusion, Labyrinth-Effekt) und die thermophysikalischen Eigenschaften (Viskosität, Tropfverhalten) des Trägermaterials [14, 31, 34]. Anorganische Füllstoffe unterstützen im Brandfall die Bildung einer Barrierschicht (siehe Abschnitt Kohlebildner) und erhöhen deren Wirkung und mechanische Stabilität [14]. Darüber hinaus wirken sie selbst als Barrierebildner. Für einen wirkungsvollen Schutz werden anorganische Füllstoffe jedoch in hohen Anteilen (gewöhnlich 20 bis 60 wt-%) [35, 17, 36, 37, 23, 38] benötigt, wodurch die Verarbeitbarkeit (Erhöhung der Viskosität des Matrixsystems) und die mechanischen Eigenschaften (Versprödung, Verringerung des Faservolumengehalts, Inhomogenitäten durch Agglomeration und Filtereffekte) des Bauteils beeinträchtigt werden können [39]. Ein größerer Kühleffekt kann durch thermisch aktive Additive, wie z.B. Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welche sich unter thermischer Belastung endotherm zersetzen, erzielt werden. Im Jahr 2005 stellten diese mit über 40 % den größten Teil der anorganischen Füllstoffe dar [33]. Diese setzen unbrennbare Gase (meist  $\text{H}_2\text{O}$ ) frei, welche zusätzlich Wärme aufnehmen, die Gasphase verdünnen oder eine inerte Barrierschicht in der Gasphase bilden. Die zurückbleibenden Feststoffe formen darüber hinaus eine nicht brennbare Barrierschicht [26]. Um eine gute Dispergierung zu erreichen, muss bei der Auswahl auf die Kompatibilität zum Matrixmaterial geachtet werden [40]. Manche anorganischen Füllstoffe (z.B. Organoclay, siehe Abschnitt 8.7) sind deshalb mit einer organischen Komponente modifiziert, die allerdings wiederum brennbar ist.

### Nanofüllstoffe

Nanomaterialien sind meist anorganische Füllstoffe, deren Größe in mindestens einer Dimension im Bereich zwischen 1 und 100 nm liegt. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses können diese bereits bei einem geringen Gewichtsanteil im polymeren Werkstoff (hohes Oberflächen- zu Massen-Verhältnis) einen Einfluss auf dessen Brandeigenschaften haben, womit der Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Materialeigenschaften

verhältnismäßig gering gehalten werden kann [31, 41]. Aus diesem Grund haben in den letzten Jahren Schichtsilikate im Fokus der Entwicklung halogen- und phosphorfreier FSM gestanden. Mithilfe von z.B. Schichtsilikaten können die Wärmeformbeständigkeit, thermische Stabilität und Flammschutzeigenschaften erhöht werden [34, 42, 43, 44]. Zudem kann die Wärmedefreisetzung zeitlich verzögert und in der Intensität verringert werden [33, 45, 46, 47]. Die Zeit bis zur Entzündung wird je nach Polymer verringert oder erhöht [29]. Die Verringerung der Massenverlustrate ist ebenfalls möglich [30]. Durch anionische Schichtsilikate in Epoxidharzsystemen kann sogar die Selbstverlöschung des Materials erreicht werden [48], jedoch wird die Rauchfreisetzung durch die Barriereigenschaften oftmals erhöht [49]. Der Flammschutz kann zusätzlich zu den oben genannten Effekten anorganischer Füllstoffe auf unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden. Im Brandfall entsteht ein Netzwerk aus Nanopartikeln und karbonisiertem Polymer [30, 46, 50, 44, 47, 51, 28], wodurch die mechanische Stabilität der Schicht aus Rückständen verbessert wird. Da sich bei organisch modifizierten Schichtsilikaten (Organoclay, siehe Abschnitt 8.7) die organischen Bestandteile ebenfalls zersetzen, treiben diese durch Konvektion und herausströmende Zersetzungsprodukte in der flüssigen Phase an die Oberfläche (Minimierung der Oberflächenenergie) [52] und bilden dort eine anorganische Barriere [33, 14, 30, 28] für Wärme, Pyrolysegase und Luftsauerstoff (siehe Abbildung 5 rechts). Diese sorgt für eine thermische Abschirmung und Abstrahlung von Wärme an der Oberfläche (Kühlung) und begünstigt die Karbonisierung. Die Bildung dieser Schicht wird durch die zweidimensionale Form und das hohe Aspektverhältnis begünstigt [30]. Durch die Erhöhung der Viskosität der Matrix wird außerdem Tropfenbildung und somit die Flammausbreitungsgeschwindigkeit reduziert. In Kombination mit der Barriere Wirkung wird dadurch das Entweichen von Pyrolysegasen verringert [30]. Es können Synergieeffekte mit Intumeszenzmitteln (siehe Abschnitt 2.2) beobachtet werden, da die Schichtsilikate durch Erhöhung der Viskosität den gebildeten Schaum stabilisieren können. Schichtsilikate können je nach ionischer Zwischenlage auch selbst ähnlich Blähgraphit als Intumeszenzmittel wirken [33]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die ionische Natur der Schichtsilikate zusätzlich einen chemischen Einfluss auf den Verbrennungsprozess selbst haben. Zusätzlich zum Trapping bzw. Cage-Effekt der Pyrolysegase wird die Karbonisierung des Polymers durch eine katalytische Wirkung auf die Zersetzungsreaktionen, Vernetzungen bzw. Aromatisierung begünstigt [28, 14, 31, 30, 53, 49, 54]. An der Oberfläche der Silikate bilden sich Säuregruppen, die ebenfalls durch Dehydratation die Karbonisierung begünstigen [30]. Zusätzlich können diese als Radikalfänger wirken

[33, 35]. In Kombination mit anderen FSM können synergetische Effekte auftreten, wodurch die Gesamtmenge an Zusatzstoffen teilweise stark reduziert werden kann [30]. Da manche Flammschutzmittel die Viskosität der Polymerschmelze herabsetzen und somit die Tropfenbildung fördern, können Schichtsilikate neben der chemischen Wechselwirkung auch zur Erhöhung der Viskosität verwendet werden, um diesem Effekt entgegenzuwirken. Zudem sind Synergien mit phosphorhaltigen Intumeszenzmitteln beobachtet worden, bei denen die Schichtsilikate das Entweichen der Treibmittel reduzieren und die mechanische Stabilität des entstehenden Schaums erhöhen [33, 48, 31]. Um mit nur einer geringen Menge an Nanofüllstoffen einen sichtbaren Einfluss auf das Brandverhalten zu erzielen, müssen diese sehr gut dispergiert und möglichst exfoliiert sein (siehe Abbildung 5 links), da diese sonst inhomogene Eigenschaften verursachen (insbesondere Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch Fehlstellen) und bei Agglomeration ihren Vorteil des großen Aspektverhältnisses (und damit geringen Masse) verlieren [31]. Manchen Quellen zufolge, müssen diese sogar vollständig exfoliiert sein [55].

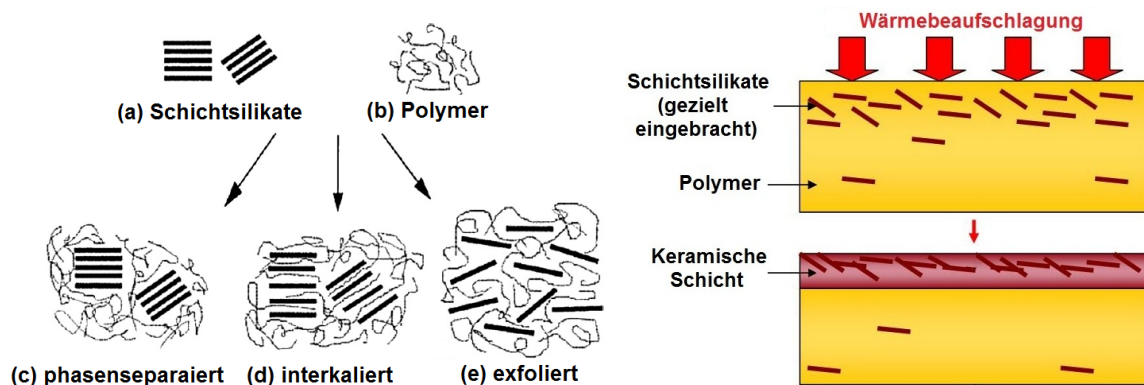


Abbildung 5: Links: Schematische Darstellung der Dispergierung von Schichtsilikaten im Polymer [30], rechts: Schutzmechanismus von Schichtsilikaten im Brandfall durch Bildung einer anorganischen Schicht an der Bauteiloberfläche

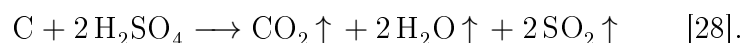
### Intumeszenzmittel

Intumeszenzmittel sind Zusatzstoffe, die ein Material im Brandfall aufschäumen und karbonisieren, wodurch eine Barriere- und Isolationsschicht entsteht, die das darunterliegende Material durch Verringerung des Masse- und Wärmetransports schützt [23] (siehe Abbildung 6 links). Zusätzlich zu der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Kar-



bonisierung wird durch Intumeszenzmittel, wie z.B. APP (vgl. phosphorhaltige FSM), im Brandfall eine hochporöse, dicke Isolationsschicht (Schaum) aus thermisch stabilen Verkohlungsrückständen durch die Freisetzung nicht brennbarer Gase gebildet [56]. Diese Schicht entsteht durch Freisetzung unbrennbarer Gase ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$ ), die bei der endothermen Zersetzung eines Treibmittels/Blähmittels unter Hitze einwirkung gebildet werden und die weiche Phase aufblähen/aufschäumen. Durch die hochporöse Schicht wird die thermische Leitfähigkeit verringert und Konvektion unterdrückt. Zusätzlich wird der Transport von  $\text{O}_2$  und Pyrolysegasen gehemmt. Intumeszenzmittel enthalten zudem eine unter Normalbedingungen nichtflüchtige Säure oder deren Salz (Säurebildner), das unter Wärmeeinwirkung die zugrunde liegende Säure bildet. Außerdem enthalten diese eine Kohlenwasserstoffverbindung (Karbonisierungsmittel), die durch die Säure über Veresterung dehydratisiert wird. Des Weiteren enthalten diese einen Harzbinder, der die Gase am Entweichen aus dem Schaum hindert [9]. In vielen Intumeszenzmitteln befinden sich zusätzlich organische Amine oder Amide, die als Katalysator für die Zersetzung des Salzes wirken [35]. Die Bestandteile müssen auf das Trägermaterial und die Anwendung abgestimmt sein. Die Zersetzungstemperatur des Mittels muss so gewählt sein, dass es zur richtigen Zeit in den Verbrennungsprozess eingreifen kann. Idealerweise liegt diese zwischen der Erweichungs- und der Zersetzungstemperatur des Trägermaterials, damit im Brandfall das Material aufschäumen und das Polymer dehydriert werden kann, bevor das Trägermaterial durch den Verbrennungsprozess verbraucht wird. Zur mechanischen Stabilisierung des Schaums können anorganische Materialien, wie z.B. Kurzfasern und Schichtsilikate eingebracht werden [23].

Ein besonderes Intumeszenzmittel stellt Blähgraphit dar, da es gleichzeitig als Kohlebildner und Treibmittel dient. Es besteht aus Graphit, zwischen dessen Lagen Oxidationsmittel, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Wasserstoffperoxid oder Kaliumpermanganat eingebracht ist und besitzt zusätzliche funktionelle Gruppen, wie z.B. Hydroxy-, Carbonyl- oder Epoxidgruppen [28]. Durch die Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Kohlenstoff entstehen Gase, die das Material aufblähen. Bei Schwefelsäure läuft z.B. unter anderem folgende Reaktion ab:



Die exfolierten Graphitlagen fördern zudem die Bildung einer Barrierschicht und stabilisieren den gebildeten Schaum.

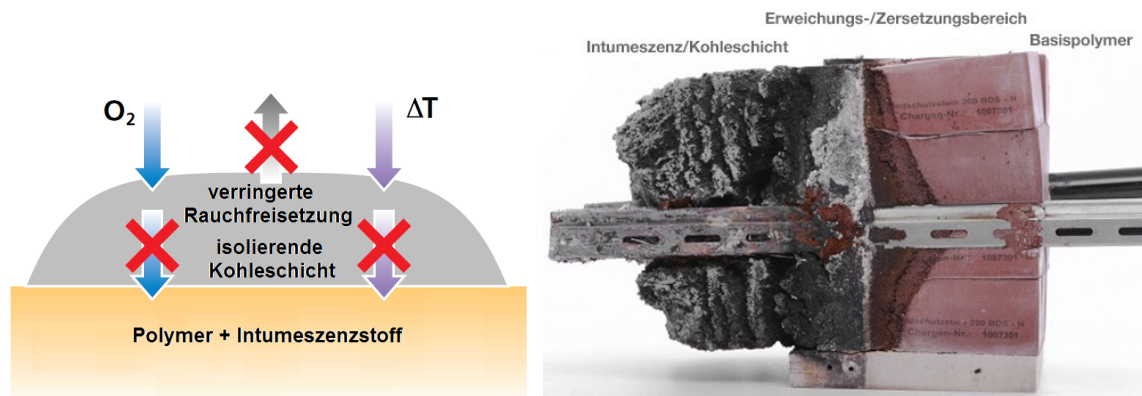


Abbildung 6: Darstellung des Wirkungsmechanismus eines Intumeszenzmittels durch Bildung einer Isolationsschicht; links: schematische Darstellung [40]; rechts: Nach einer Wärmebeaufschlagung eines Versuchsaufbaus aus der Bauindustrie [57]

Phosphorhaltige FSM, wie z.B. Ammoniumpolyphosphat an der Oberfläche eines Bauteils bilden zusätzlich einen Schutzfilm aus (Poly-)Phosphorsäure, die als Barriere für  $O_2$  wirken kann.

Intumeszenzstoffe werden meist als flammhemmende Oberflächenbeschichtungen, wie z.B. in Lacken, auf Bauteilebene eingesetzt [18]. Der Vorteil dabei ist der Schutz des gesamten Bauteils und die ungehinderte Expansion der Schicht. Zusätzlich werden die Eigenschaften des Trägermaterials nicht beeinträchtigt. Diese Oberflächenschichten stellen allerdings eine zusätzliche, nicht-lasttragende Masse dar (ca.  $250 \text{ g/m}^2$  [58]), sind empfindlich gegenüber Beschädigungen, Abrieb und Medieneinfluss, verringern oft die Oberflächenqualität (Anforderungen siehe [59]) und erschweren weitere Oberflächenbehandlungen (Surface-Finishing). Zudem werden Intumeszenzmittel in Kitt in der Bauindustrie verwendet, um im Brandfall die Feuerausbreitung durch Fugen und Kabel-/Rohrdurchführungen zu unterbinden (siehe Abbildung 6 rechts). Außerdem werden Intumeszenzstoffe in der Elektrik- und Elektronikindustrie verwendet, damit ein beginnender Schwelbrand durch einen Kurzschluss im Anfangsstadium durch Ausschäumen des freien Raumes erstickt wird.

## 2.3 Flammschutz von Epoxidharzsystemen

In der Vergangenheit wurden zur Modifizierung von Epoxidharzsystemen halogenhaltige FSM, wie z.B. Dekabromdiphenylether [60] und Tetrabrombisphenol A (TBBPA), verwendet. Aufgrund der Schädlichkeit für Mensch und Umwelt ist deren Einsatz zurückgegangen [61]. Seitdem werden vermehrt phosphorhaltige FSM verwendet. Die wichtigsten Vertreter dieser FSM sind gekapselter roter Phosphor [62, 63, 26], Triphenylphosphat [64, 65] und Aluminiumphosphinate [66] sowie anorganische Hydroxide [63, 65, 66], z.B. Aluminiumtrihydroxid. Die derzeitige Entwicklung geht vermehrt in Richtung 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) [67, 68, 69, 70, 71], jedoch wird auch die Wirkung von Nanopartikeln, wie z.B. Schichtsilikate, in Epoxidharzsystemen untersucht. Ebenso werden physikalische FSM, vorwiegend  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [26] und Ammoniumpolyphosphat [39, 67, 72], eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische Einbringung phosphorhaltiger FSM in das Harzsystem [36]. Zudem werden Blends mit brandbeständigen Polymeren, wie z.B. Phenolharzen, Benzoxazinen oder Cyanates tern verwendet [73, 74, 75, 76]. Es ist außerdem bekannt, dass die thermische Beständigkeit von Epoxidharzsystemen durch die Zugabe von Hochtemperaturthermoplasten (HTTP), wie z.B. PES verbessert werden kann [77]. Diese werden jedoch primär zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften zugegeben. Verbundwerkstoffe, die über das Prepreg-Verfahren hergestellt werden, sind meist hochgefüllt mit Thermoplastpartikeln und FSM. Aufgrund der dadurch hohen Viskosität des Harzsystems ist dies bei Infusionsharzen nicht möglich. Aus diesem Grund werden Bauteile, die über ein Infusionsverfahren hergestellt werden, bisher nur in Bereichen eingesetzt, die nicht direkt brandgefährdet sind. Ein Beispiel hierfür ist die Druckkalotte der Großraumflugzeuge Airbus A380 und Airbus A350. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit ein neuer Ansatz verfolgt, bei dem auf die Modifizierung des Matrixharzes verzichtet werden kann.

## 2.4 Anforderungen an das Brandverhalten in der Luftfahrt

Damit ein Material in der Luftfahrt zugelassen wird, muss dieses bestimmte FST-Anforderungen erfüllen. Um einen Überblick über die relevanten Kriterien bei der Materialentwicklung zu bekommen, sind in diesem Abschnitt kurz die wichtigsten Punkte aufgezeigt. Zu Beginn werden die relevanten Brandszenarien erläutert und anschließend

die Anforderungen und Reglementierungen hierfür aufgeführt. Dabei wird kurz auf die Materialkennwerte und die Prüfmethode eingegangen.

In der Luftfahrt können Brände in drei Szenarien eingeteilt werden.

- Bei einem *Ramp-Scenario* befindet sich das Flugzeug am Boden. Da in diesem Szenario keine Passagiere an Bord sind oder schnell evakuiert werden können bzw. Hilfskräfte schnell vor Ort sein und das Feuer eindämmen können, führen diese in der Regel nur zu geringen Sachschäden und werden hier nicht weiter betrachtet.
- *In-Flight-Scenarios* sind *Small-Scale-Fire* (SSF), die während des Fluges im Kabinenbereich auftreten. Dies können z.B. Schwelbrände in den Zwischenwänden (*hidden areas*) aufgrund von Defekten an elektrischen Leitungen sein. Für dieses Szenario müssen insbesondere die Entflammbarkeit, Wärme- und Rauchfreisetzung der Materialien, die im Kabinenbereich Verwendung finden, bei niedriger Wärmebeaufschlagung betrachtet werden.
- *Post-Crash-Scenarios* sind *Large-Scale-Fire* (LSF), die nach einer Notlandung aufgrund von z.B. austretendem und sich entzündendem Kerosin auftreten können (*pool fire*). Für dieses Szenario müssen die strukturellen Komponenten eines Flugzeugs auf deren Brandbeständigkeit (*fire resistance*), insbesondere Durchbrandverhalten, in vollentwickelten Bränden bei hoher Wärmebeaufschlagung (Treibstoffbrand, Turbinenbrand) untersucht werden. Bei diesem Szenario kommt eine Betrachtung der mechanischen Eigenschaften im Brandfall hinzu. Es muss für eine gewisse Zeit (meist 300 s) der Erhalt der Funktion gewährleistet sein, um den Passagieren genügend Zeit für eine Evakuierung zu geben [35]. Dazu zählen insbesondere Restfestigkeit (Hüllenintegrität, Tragfähigkeit) und Barriereigenschaften (Raumabschluss, Schutz vor eindringenden Treibstoff, Hitze und Rauch).

Die wichtigsten Behörden zur Gewährleistung der Flugsicherheit in der zivilen Luftfahrt sind die amerikanische Federal Aviation Administration (FAA) und die europäische European Aviation Safety Agency (EASA). Um die hohen Sicherheitsstandards in der Luftfahrt zu garantieren, legen diese Anforderungen fest, die von Materialien bzw. Bauteilen erfüllt werden müssen. Diese beinhalten die Prüfmethode (einschließlich Probenpräparation und Prüfbedingungen) und die Pass/Fail-Kriterien anhand von Materialkennwerten und deren Grenzwerten. Als Richtlinie für die nationalen Standards

werden meist die Federal Aviation Regulations (FAR) der FAA herangezogen. Die Brandschutzanforderungen für Flugzeuge größer 5700 kg sind in FAR §25.851 - §25.869 [78] festgelegt. Die Kriterien zur Erfüllung dieser Anforderungen sind im Anhang F in Teil 25 beschrieben. An die Struktur wird in der FAR 25 nur die Forderung gestellt, dass diese in gefährdeten Bereichen feuerfest (*fireproof*) sein muss (§25.865 in [78]). Damit ein Material als feuerfest bzw. feuerbeständig (*fire resistant*) eingestuft wird, muss dieses einem Feuer mindestens so gut wie Stahl bzw. Aluminium widerstehen (siehe JAR 1). An die Primärstruktur wird keine explizite Anforderung gestellt. Aluminium dient bei der Entwicklung neuer struktureller Materialien als Referenz für den Brandschutz. Die Anforderungen für den Kabinenbereich sind in §25.853 und für den Fracht- bzw. Gepäckbereich in §25.855 festgelegt. Anforderungen an die Wärme- und Rauchfreisetzung bestehen nur für Bauteile im Kabinenbereich und nicht für strukturelle Bauteile [79]. Aufgrund mangelnder Normen und Anforderungen für Verbundwerkstoffe im strukturellen Bereich bieten sich zur Untersuchung des Durchbrandverhaltens die Norm AITM 2.0010 [80] für Frachtraumverkleidungen und die Norm DOT/FAA/AR-99/57 [81] für Rumpfdurchbrandschutz an. Airbus verwendet interne Standards, wie z.B. die Vorschrift ABD 0031 [82] für Kabinenbereich, die mindestens die behördlichen Vorgaben erfüllen.

Aufgrund der Ankündigung von Boeing ein Flugzeug zu bauen, dessen Rumpf vollständig aus Verbundwerkstoffen besteht, hat die EASA 2004 Dokumente veröffentlicht [83], die Sonderbedingungen für solche Strukturen enthalten und somit auch für den Airbus A350, dessen Struktur ebenfalls zum größten Teil aus Verbundwerkstoffen besteht, gelten werden. Es wird gefordert, dass die neuen Materialien auf ihren Einfluss auf die Überlebenswahrscheinlichkeit hin untersucht werden. Somit müssen alle Parameter bestimmt werden, die verglichen mit einer Aluminiumstruktur neue Gefahren bergen. Es wird z.B. auf die Entwicklung von Rauch, toxischen Gasen, freigesetzte Fasern und strukturelles Versagen im Fall eines Post-Crash Brandes eingegangen. Studien haben ergeben, dass z.B. bei einem Durchbrand des Rumpfes von 300 s die Überlebenswahrscheinlichkeit gegenüber einer Aluminiumstruktur stark erhöht sind [81, 84].

Die Prüfvorschriften für nichtmetallische Werkstoffe im Kabinenbereich sind in FAR §25.853 [79] festgelegt. Die darin beschriebenen Untersuchungsmethoden sind im *Aircraft Materials Fire Test Handbook* [85] beschrieben. Weitere Anforderungen für die Druckkabine (z.B. die Flammbeständigkeit von Sitzpolster) sind in [82] festgelegt. Im Folgenden wird kurz auf die wichtigsten Prüfmethoden und Anforderungen eingegangen. Die Prüfverfahren werden im anschließenden Abschnitt genauer erläutert.

- Zur Bestimmung der *Wärmefreisetzung* wird der Test nach ASTM E906 verwendet. Bei einer Beaufschlagung von  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  darf die maximale Wärmefreisetzungsrate innerhalb der ersten 5 min  $65 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und die gesamte Wärmefreisetzung in den ersten 2 min  $65 \frac{\text{kWmin}}{\text{m}^2}$  nicht überschreiten (siehe OSU-Kalorimetrie in Abschnitt 2.5.1).
- *Rauchentwicklung* und *Toxizität* sind neben der Wärmefreisetzung die wichtigsten Größen, die die Überlebenswahrscheinlichkeit im Brandfall am meisten beeinflussen [86] und die häufigste Todesursache bei Bränden sind, da diese durch Verringerung der Sicht und Reizung der Augen (Säure, Partikel) die Fluchtmöglichkeiten reduzieren und toxische Gase zur Bewusstlosigkeit führen können, bevor das eigentliche Feuer zur Gefahr wird [81, 17]. Gewöhnlich macht CO den größten Teil der bei der Verbrennung von Polymeren auftretende Anteil der toxischen Gase aus und ist für über 80 % aller Todesfälle verantwortlich [17]. Bei der unvollständigen Verbrennung entstehen z.B. Dioxine und Furane [56]. Bei der Verbrennung von Polyamiden, Polyimiden, Polyurethan oder Polyvinylchlorid spielt zudem die Freisetzung von Blausäure (HCN) eine Rolle [17]. Die Rauchentwicklung wird mit der NBS Rauchkammer nach ASTM E662 bestimmt. Die spezifische optische Dichte darf bei einer Beaufschlagung von  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  nach 4 min den Wert 200 nicht überschreiten (siehe Abschnitt 2.5.1). Die Grenzwerte an toxischen Gasen, wie z.B. HCl und NO<sub>x</sub> sind in AITM 3.0005 [87] nach ISO/TR 1922-1 festgelegt.
- Die *Brennbarkeit* und *Flammausbreitung* werden im Bunsenbrennertest nach DOT/FAA/AR-00/12 Kapitel 1-4 bestimmt, bei denen die Kriterien nach einer bestimmten Wärmebeaufschlagung die Brandlänge, die Nachbrennzeit und Tropfenbildung sind.
- Die *Durchbrandbeständigkeit* muss nach AITM 2.0010 300 s betragen.

Für das Post-Crash-Szenario ist bisher keine Norm vorhanden Es kann jedoch z.B. das Verfahren zur Bestimmung der Durchbrandsicherheit der Durchbrandtest für thermische und akustische Isolationsmatten (§25.865) herangezogen werden, bei dem die Zeit bis zum Durchbrand über 4 min betragen muss und der Wärmefluss auf der abgewandten Seite  $22,7 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  nicht überschreiten darf [88]. Zurzeit gibt es keine einheitliche Methodik und Standardisierung im strukturellen sowie im Kabinenbereich [89]. Die Industrie und die Behörden entwickeln zusammen annehmbare Nachweisverfahren [89]. Zurzeit werden von der FAA Prüfmethode entwickelt, die das Brandverhalten von strukturellen

Verbundwerkstoffen beschreiben und in Normen zusammen mit Grenzwerten festgelegt werden können. Dazu zählt die Schadstoffgefährdung in Post-Crash-Treibstoffbränden und die Flammausbreitungsmethode [90].

## 2.5 Methoden zur Charakterisierung der FST-Eigenschaften

Bei der Bestimmung der FST-Eigenschaften eines Materials müssen zwei Bereiche unterschieden werden. Das Brandverhalten (*reaction-to-fire* oder *fire reaction*) ist das Verhalten eines Materials oder Produkts, das auf Hitze oder Feuer reagiert [91] und beinhaltet die Entflammbarkeit, Flammausbreitung und die Freisetzung von Wärme, Rauch und toxischen Gasen. Bei strukturellen Anwendungen muss neben dem Brandverhalten die Feuerwiderstandsfähigkeit/Feuerbeständigkeit (FR) (*fire resistance*) gegeben sein. Für die Brandsicherheit spielt zudem neben den FST-Anforderungen der Erhalt der Funktion des Materials eine wichtige Rolle. Bei strukturellen Materialien ist dies u.a. die Festigkeit und Steifigkeit. Im Gegensatz zu den im Brandverhalten betrachteten Kenngrößen wird bei der FR die Integrität, Isolationswirkung und Restfestigkeit des Materials bzw. Bauteils während und nach einem Brand betrachtet. Ziel ist dabei die Ausbreitung/Transmission des Feuers einzudämmen und die mechanische Integrität zu bewahren. Dabei werden insbesondere Post-Crash-Szenarios bzw. Large- oder Full-Scale-Fires betrachtet (vgl. Abschnitt 2.4). Strukturelle Materialien sind besonders kritisch im Post-Crash-Szenario, in dem sie hohen Wärmebelastungen ( $180 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ) und direkter Flammwirkung ausgesetzt sind (Kerosinbrand/Jet-Fire/Pool Fire). Zusätzlich ist eine Aufgabe der strukturellen Materialien unter diesen Bedingungen möglichst lange die Insassen des Flugzeugs vor der Einwirkung des Feuers zu schützen (Durchbrandverhalten).

### 2.5.1 Bestimmung des Brandverhaltens

#### Cone Kalorimetrie

Cone Kalorimetrie ist die gebräuchlichste, vielseitigste und wichtigste Methode im Labormaßstab zur Bestimmung des Brandverhaltens von Polymeren [18, 35, 92]. Es ist eine wissenschaftliche Methode, eine große Zahl an charakteristischen Materialeigenschaften unter genau definierten Bedingungen zu messen. Mit dem Cone Kalorimeter können unterschiedlichste Brandszenarien simuliert werden [93, 94, 95, 35]. In Abbildung 7 ist die Temperatur gegen den Wärmefluss in unterschiedlichen Brandszenarien

und bei Prüfmethode aufzeigt. Die rote Linie entspricht dabei dem Messbereich des Cone Kalorimeters.

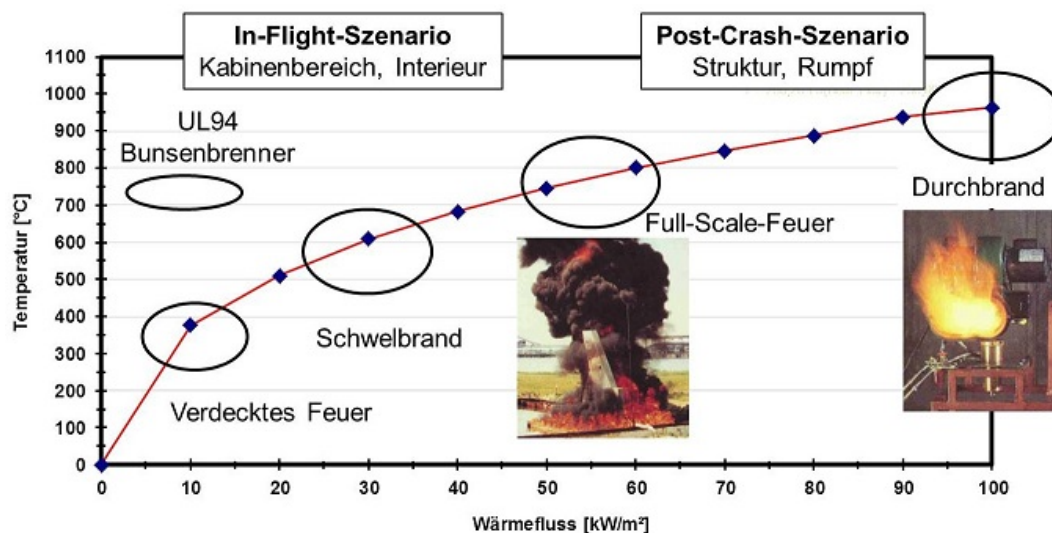


Abbildung 7: Vergleich von Brandszenarien mit dem Temperaturbereich eines Cone Kalorimeters (rote Linie) aufgetragen gegen den Wärmestrom [96]

Das Messprinzip des Cone Kalorimeters (Abbildung 8) beruht auf dem Prinzip der Sauerstoffverbrauchskalorimetrie [97, 98, 35]. Dabei wird über die kontinuierlich gemessene Differenz des Anteils an Sauerstoff in der Zuluft  $\dot{m}_{\text{O}_2}^0$  und dem Abgasstrom  $\dot{m}_{\text{O}_2}$  der beim Brand der Probe verbrauchte Sauerstoff bestimmt und daraus die freigesetzte Wärme ermittelt [99]. Diese Methode beruht auf der Proportionalität zwischen der Wärmerfreisetzungsrates und dem verbrauchten Sauerstoff bei der Verbrennung der meisten Kohlenwasserstoffverbindungen von etwa  $\Delta h_{\text{c,eff}} = 13,1 \text{ MJ/kg}_{\text{O}_2} \pm 5\%$  [100] (Gleichung 2.3).

$$\dot{q} = -\dot{m}\Delta h_{\text{c,eff}} = \frac{\Delta h_{\text{c}}}{r_0}(\dot{m}_{\text{O}_2}^0 - \dot{m}_{\text{O}_2}) \quad [101] \quad (2.3)$$

Proben der Fläche  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  und der Dicke  $d$  werden horizontal in einem konstanten Gasstrom von  $0,024 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$  in einem Abstand von 25 mm von einer konischen Heizquelle mit einem definierten Wärmefluss zwischen 0 und  $100 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bestrahlt, wodurch diese sich erhitzen und Zersetzungsprodukte freisetzen. Wird das Gemisch aus Sauerstoff aus der



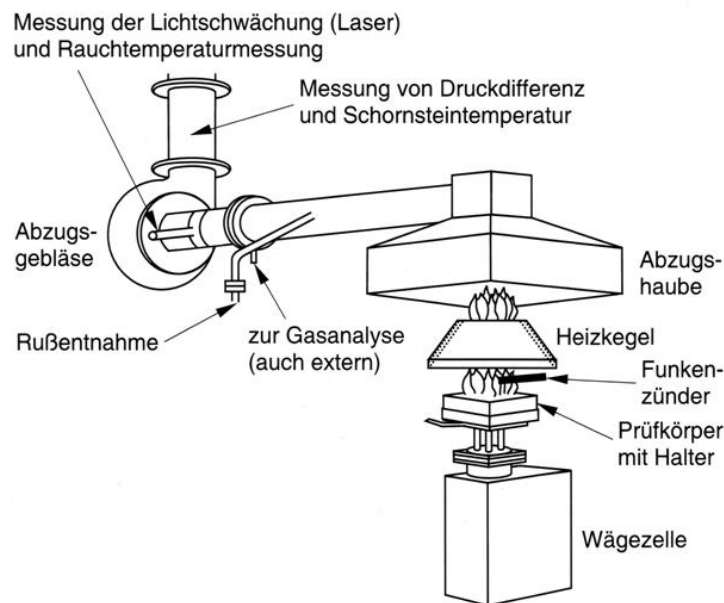


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Cone Kalorimeters [102]

Umgebung und den freigesetzten Pyrolysegasen zündfähig, wird dieses durch eine elektrische Zündquelle entzündet. Die dabei entstehenden Verbrennungsprodukte werden abgeführt und analysiert.

Bei der Cone Kalorimetrie gibt es eine Vielzahl an Messgrößen, die Aufschluss über das Brandverhalten des Materials geben. Näheres über die Berechnungsgrundlage, Annahmen und Fehlerquellen der Messmethodik und über die Interpretation von Messergebnissen ist unter anderem nachzulesen in [103, 91, 104, 94, 105, 106]. Im Folgenden sind die wichtigsten Größen aufgeführt, die bei der Cone Kalorimetrie bestimmt werden können:

- In dieser Arbeit wird die freigesetzte Wärme pro Sekunde und Fläche als *Wärmefreisetzungsrate*  $HRR := \frac{\dot{q}}{A} \left[ \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \right]$  bezeichnet, da diese Definition eine Materialeigenschaft darstellt. Da  $HRR$  im Sekundentakt gemessen wird, ist die gesamte freigesetzte Wärme  $THR \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2} \right]$  in dieser Arbeit als Summe über alle Messwerte berechnet worden. Diese zeigt, wie viel Energie bei der Verbrennung freigesetzt wird und damit den Brand und die Brandausbreitung begünstigt.  $PHRR_t$  ist die maximale Wärmefreisetzungsrate, die bis zu einem Zeitpunkt  $t$  der Messung aufgetreten ist. Die Messwerte zu einem bestimmten Zeitpunkt sind für die Zertifizierung rele-

vant, da die Messwerte meist nur bis 300 s betrachtet werden (siehe Abschnitt 2.4). Wichtig für die Zertifizierung ist daher insbesondere die Zeit bis zur vollständigen Entwicklung des Brandes  $t_{\text{PHRR}}$  [s].

- Die *Zeit bis zur Entzündung*  $t_i$  [s] wird visuell bestimmt und ist die Zeit vom Beginn der Wärmebeaufschlagung bis zur ersten Flambildung.
- Die *Massenverlustrate*  $\dot{m}$  [ $\frac{\text{g}}{\text{s}}$ ] wird aus der kontinuierlichen Messung des Proben gewichts während der Messung mithilfe einer Wägezelle unter dem Probenhalter bestimmt. Der Massenverlust  $\Delta m$  [g] der Probe ist in dieser Arbeit über die Summe aller Messwerte bestimmt worden.
- Die *Rauchfreisetzungsrates*  $SPR$  [ $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ] wird optisch durch die Abschwächung eines Laserstrahls im Abgasstrom über die Schwächung der Intensität  $I/I_0$  und der Länge des Strahls im Rauch  $L$  [m] mit dem Lambert Beer'schen Gesetz  $k = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I}$  bestimmt [35, 101]. Die gesamte Rauchfreisetzung  $TSP$  [ $\text{m}^2$ ] wird als Summe über die Messwerte berechnet. Als kritische Größe wird in dieser Arbeit die Rauchfreisetzung nach 240 s  $TSP_{240\text{s}}$  hergenommen, da dieser Zeitpunkt bei der Zertifizierung relevant ist (siehe Abschnitt 2.5.1 und 5.4).
- Die CO- und CO<sub>2</sub>-Freisetzung wird als prozentualer Anteil in der Abluft mittels Massenspektrometrie bestimmt.
- Aus einem Teil der Abluft wird über einen Filter Ruß abgeschieden. Die Menge des Rußes wird gravimetrisch bestimmt.

### Bunsenbrenner-Test

Der Bunsenbrenner-Test (Abbildung 9 links), auch bekannt als UL94-Test [107] bzw. FAR-Kammer [79], ist ein wichtiger Test zur Zertifizierung im Kabinenbereich, mit dessen Hilfe Aussagen über die Brennbarkeit, die Flammausbreitung und das Tropfverhalten gemacht werden können. In diesem Test werden Prüfkörper der Maße  $75 \times 305$  mm in 0°-Richtung horizontal oder vertikal für eine bestimmte Zeit einer definierten Flamme direkt ausgesetzt. Im vertikalen Test wird nach dem Entfernen der Flamme die Zeit  $t_N$  bis zum Verlöschen der Probe gemessen. Zusätzlich werden Tropfen aufgefangen, deren Nachbrennzeit  $t_T$  bestimmt wird. Nach dem Test wird die Höhe bzw. Länge der Degradation  $l_B$  und somit der Flammausbreitung an der Probe bestimmt. Beim horizontalen

Test wird zusätzlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_f$  der Flamme entlang der Probe bestimmt.

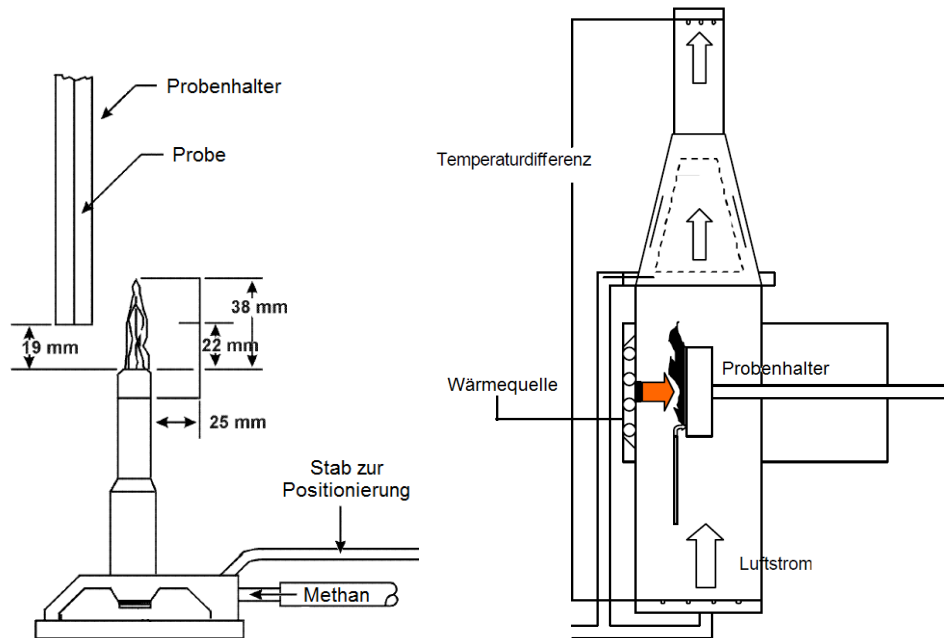


Abbildung 9: Links: Schematische Darstellung eines vertikalen Bunsenbrennertests [108];  
rechts: Schematische Darstellung eines OSU-Kalorimeters

### OSU-Kalorimetrie

Das Ohio-State-University (OSU) Kalorimeter (Abbildung 9 rechts) ist eine adiabatische Kammer, in der Proben der Maße  $150 \times 150 \text{ mm}^2$  in vertikaler oder horizontaler Lage in einem konstanten Luftstrom mit einer elektrischen Wärmequelle mit einem definierten Wärmefluss zwischen 0 und  $100 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bestrahlt werden. Die Zündung der Pyrolysegase kann dabei durch eine Flamme, eine elektrische Zündquelle oder durch Selbstentzündung erfolgen. Durch die Temperaturdifferenz zwischen den einströmenden und ausströmenden Gasen kann die freigesetzte Wärme berechnet werden. Aufgrund der Ungenauigkeit durch Verluste (Strahlung, Wandeffekte) und der geringeren Zahl an Messparametern wird bei materialwissenschaftlichen Untersuchungen das Cone Kalorimeter bevorzugt. Um die Genauigkeit des OSU-Kalorimeters zu verbessern, können die Verluste näherungsweise herausgerechnet werden. Zusätzlich kann die Genauigkeit durch die Messung

des Sauerstoffgehaltes der Zu- und Abluft (Sauerstoffverbrauchskalorimetrie) erhöht werden [109, 110, 111]. Das OSU-Kalorimeter findet häufig Anwendung beim direkten Vergleich von Materialien und zur Bestimmung von Pass/Fail-Kriterien zur Zertifizierung von Materialien [35]. Diese Methode wird unter anderem von der FAA zur Qualifizierung von Kabinenmaterial bei einer Wärmebeaufschlagung von  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  verwendet [112]. Mit dem OSU-Kalorimeter kann zusätzlich die Rauchfreisetzungsrates, wie in ASTM E906 [113] beschrieben, bestimmt werden.

### NBS-Kammer

Die National-Bureau-of-Standards (NBS)-Rauchkammer (Abbildung 10) ist die häufigste Methode zur Bestimmung der Rauchfreisetzung von Feststoffen [9]. Proben der Maße  $76 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$  und einer maximalen Dicke von  $25 \text{ mm}$  werden in vertikaler (ASTM E 662 [114]) oder horizontaler Position (ISO 5659-2 [115]) getestet. Dazu befinden sich die Proben in einer geschlossenen Kammer und werden mit einer Wärmequelle mit einem Wärmefluss von  $10$  bis  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bestrahlt. Der Rauch, der sich über Pyrolyse (schwelende Bedingungen) oder Verbrennung (flammende Bedingungen) bildet, sammelt sich in der Kammer an und wird optisch mithilfe einer Lichtquelle (meist Laser) gemessen. Aus der Schwächung des Lichtstrahls  $T$  [%] wird über das geschlossene Volumen der Kammer  $V$  [ $\text{cm}^3$ ], die Länge des Lichtstrahls durch die Kammer  $L$  [cm] und die bestrahlte Fläche der Probe  $A$  [ $\text{cm}^2$ ] nach Gleichung 2.4 die spezifische optische Dichte  $D_s$  bestimmt. Zur Bestimmung der maximalen optischen Dichte  $D_m$  wird die minimale Transmission verwendet.  ${}^4D_m$  ist die maximale spezifische optische Dichte, die in den ersten 4 min der Wärmebestrahlung beobachtet wird.

$$D_s = \frac{V}{A \cdot L} \lg \frac{100}{T} \quad [35] \quad (2.4)$$

## 2.5.2 Bestimmung der Feuerbeständigkeit

### Small-Scale-Furnace-Test

Der Small-Scale-Furnace-Test ist eine Messmethode von SP Technical Research Institute of Sweden zur Bestimmung der Brandbeständigkeit bei direkter Flammbeaufschlagung gemäß ISO 834-1 [116] und EN 1363-1 [117]. Dazu werden Probenplatten der Maße  $300 \times$

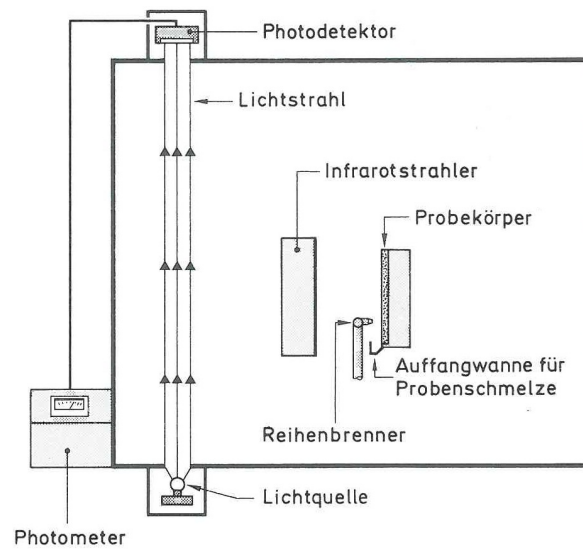


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer NBS-Rauchkammer [9]

300 mm<sup>2</sup> von unten mit einer Flamme direkt beaufschlagt. Während der Beaufschlagung wird die Platte mit einem Gewicht belastet. Gemessen werden die Temperatur auf der Oberseite der Platte und die Zeit bis zum Versagen des Probekörpers. In Abbildung 11 ist der Aufbau gezeigt.



Abbildung 11: Aufbau eines Small-Scale-Furnace-Tests

Links ist der offene Brennraum zu erkennen, in dem die Gasflamme die Probe von unten beaufschlagt. Die Oberseite der Probe wird mit einem 12,8 kg-Gewicht auf einer Leiste, die quer über die Probe führt, belastet. Diese ist in der Abbildung rechts zu

sehen. Dabei ruht die Probe frei auf zwei Kanten parallel zur Last. Durch die lineare Belastung kann diese parallel zur Faserrichtung und damit die „schwächste“ Versagensart zu erzwingen, gewählt werden. Bei quasiisotropen Proben können die Untersuchungen auf eine Belastungsart beschränkt werden. Jeweils zwei Standardthermoelemente [116] des Typs K für Oberflächen werden auf die feuerabgewandte Seite der Proben geklebt (siehe Abbildung rechts), um den Temperaturverlauf auf dieser Seite aufzuzeichnen. Im Ofen befinden sich sechs weitere Thermoelemente um die Temperaturverteilung im Ofen aufzuzeichnen. Die Probe kann während des Tests mit einer IR-Kamera und einer Videokamera aufgenommen werden. Zur Kalibrierung der IR-Messung wird dabei auf der abgewandten Seite ein kleines Rechteck mit Hochtemperaturfarbe mit bekannter Emission aufgebracht. Weitere Details zur Testmethode können in der Testbeschreibung SP Fire 119 [118] nachgelesen werden.

### Bestimmung der Restfestigkeit

Aufgrund der matrixdominierten Versagensmechanismen von Verbundwerkstoffen unter Druckbelastung ist es sinnvoll die Restfestigkeit im Drucktest zu bestimmen. Dies wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt.

Einerseits wurde die Druckfestigkeit nach AITM 1.0008 [119] an abgekühlten Proben bestimmt, die zuvor für eine bestimmte Zeit einem definierten Wärmefluss ausgesetzt worden sind.

Andererseits wurde die Zeit bestimmt, die der Probekörper unter konstanter Druckbelastung in 0°-Richtung einer direkten Flammbeaufschlagung widersteht. Der Versuchsaufbau dazu ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Probekörper wird dabei auf Druck in eine Halterung eingespannt. Mit Führungsschienen wird sichergestellt, dass wirkliches Druckversagen anstelle von Eulerschen Knickfällen eintritt. An der Probe wird ein bestimmter prozentualer Teil der Druckfestigkeit angelegt. Daraufhin wird die Probe mit einem definierten Wärmefluss zwischen  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und  $185 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  beaufschlagt. Gemessen wird die Zeit bis zum mechanischen Versagen der Probe. Des Weiteren kann parallel während der Messung die Temperatur auf der Rückseite der Probe über Thermoelemente, Infrarotkamera oder Infrarotsensor bestimmt werden. Es können Tests mit reiner Wärmebestrahlung (Radiator) oder Flammbeaufschlagung mit Propanbrenner durchgeführt werden [120].

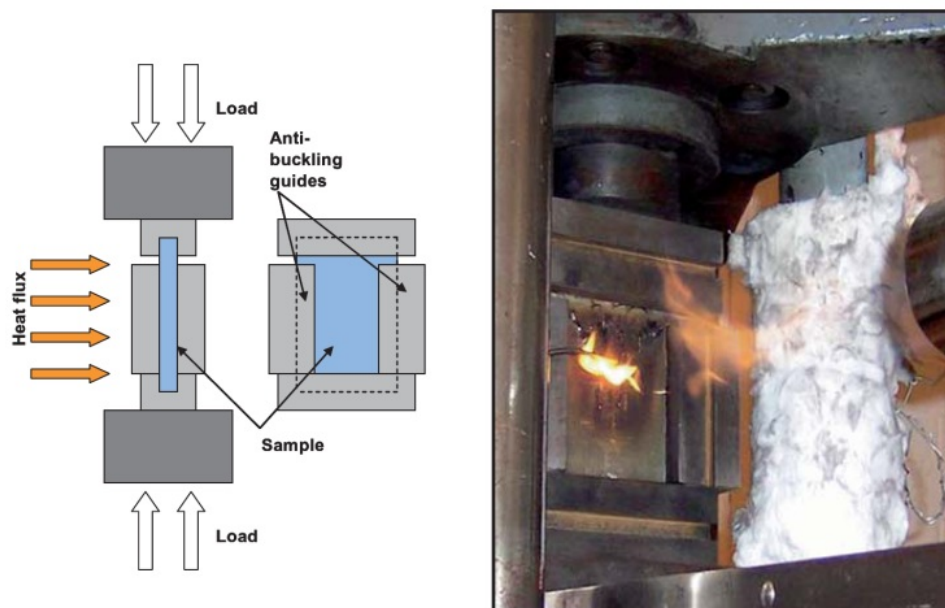


Abbildung 12: Schematische Darstellung (links) und Abbildung eines Testaufbaus (rechts) zur Bestimmung der Brandbeständigkeit unter Drucklast [35]

## 2.6 Modellierung des Verbrennungsprozesses von Verbundwerkstoffen

Es gibt eine Vielzahl an Modellen zur Modellierung des Brandverhaltens von Verbundwerkstoffen bzw. Bauteilen (siehe z.B. [35]). Dabei wurden unterschiedliche Theorien zugrunde gelegt und unterschiedliche Werkzeuge, wie z.B. ANSYS oder ABAQUS, und Methoden, wie z.B. die Finite-Elemente-Methode (FEM) oder die numerische Strömungsmechanik (Computational Fluid Dynamics, CFD) verwendet. Diese berechnen das Brandverhalten basierend auf experimentellen Messungen, wie z.B. TGA (Zersetzungstemperatur), DSC ( $c_p$ ,  $\Delta H$ ) (siehe Abschnitt 7.9.2), FTIR, Cone Kalorimetrie ( $HRR$ ,  $MLR$ ) etc. Durch die Ergebnisse der Simulationen kann man einerseits das Brandverhalten von Werkstoffen oder Bauteilen vorhersagen und andererseits Erkenntnisse gewinnen, mit deren Hilfe die Werkstoffe verbessert werden können. Ein Beispiel zur Modellierung des Brandverhaltens ist das Programm Fire Dynamics Simulator (FDS) vom National Institute of Standards and Technology (NIST) und VTT Technical Research Centre of Finland (VTT). Dies ist ein in Fortran bzw. C++ geschriebenes CFD-Modell

für Fließvorgänge, die vom Feuer verursacht werden. Es basiert auf der Navier-Stokes-Gleichung und gilt bei thermisch verursachten, niedrigen Geschwindigkeiten ( $\approx 100 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ) und bestimmt den Wärme- und Rauchtransport von Feuern. Dabei werden das Verhältnis von verbranntem zu unverbranntem Material und der Wärmetransport durch Strahlung berücksichtigt. Ein weiteres Beispiel ist COM\_FIRE. Dieses vom Centre of Composite Materials Engineering (CCME) in Fortran geschriebene Programm verwendet die Finite-Differenzen-Methode (eindimensional), um die thermische Resistenz von glasfaserverstärkten Laminaten unter Hitzeeinwirkung (Kohlenwasserstoffflamme) vorherzusagen. Dabei lassen sich die Eingangsparameter auch an andere Fasern und unterschiedliche Harzsysteme und Wärmequellen anpassen.



## 3 Auswahl des Thermoplastwerkstoffs

Die in dieser Arbeit entwickelten Multi-Lagen-Laminat (MLL) zeichnen sich durch thermoplastische Zwischenlagen (TP-Lagen) aus. Ziel dieses Kapitels ist die Auswahl eines Thermoplastwerkstoffs (TP), der zur Modifizierung des Verbundwerkstoffs hinsichtlich Verarbeitbarkeit, mechanischer Eigenschaften und Brandverhalten geeignet ist.

Zu Beginn wird der Stand der Technik bei der Modifikation von Epoxidharzsystemen mit thermoplastischen Materialien gezeigt. Dabei wird vor allem auf Untersuchungen und Ergebnisse eingegangen, die im Folgenden zum Verständnis der Vorgänge bei der Verarbeitung beitragen und als Grundlage der Untersuchungen und zur Interpretation der Ergebnisse dienen. Anschließend wird aufbauend auf Literatur und Voruntersuchungen eine Vorauswahl getroffen. Diese beinhaltet neben den Hochtemperatur- und Flammeigenschaften der TP bisherige Erfahrung bei der Kombination von TP mit Epoxidharzen zur Zähigkeitssteigerung und Untersuchungen zur Löslichkeit und Anbindung. Im weiteren Verlauf wurde die Auswahl mittels TGA und Cone Kalorimetrie konkretisiert. Zudem wird auf die Verarbeitbarkeit der TP-Folien und die Qualität der MLL sowie die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse eingegangen.

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Thermoplastmodifikation von Epoxidharzsystemen

Aufgrund der Sprödigkeit der Matrix sind Faserverbundwerkstoffe auf Epoxidbasis anfällig für Impaktschäden und Delamination [121]. Da die Zähigkeit von hochvernetzten Matrixmaterialien aufgrund der fehlenden Duktilität im Vergleich zum Einsatz in Thermoplasten nicht nennenswert durch Elastomerpartikel erhöht werden kann [12] bzw. diese eine geringe Temperaturbeständigkeit aufweisen, werden strukturelle Verbundwerkstoffe auf Duromerbasis mit Hochtemperaturthermoplasten (HTTP), wie z.B. Polyetherimid (PEI) [12], Polyetheretherketon (PEEK) [122], Polyphenylenether (PPE) [123], Polysulfon (PSU) [124] oder Polyethersulfon (PES) [125, 77, 126] modifiziert [127, 128, 129]. Diese können als Pulver, Blend, Lösung oder Schmelze in das Harzsystem eingebracht werden. Um die dadurch verursachte Erhöhung der Viskosität des Harzsystems zu umgehen, können diese auch als Binder, Fasern, Garn, Vliese oder Film in die Preform

oder das Formwerkzeug eingebracht werden und in situ während der Aushärtung im Harzsystem gelöst werden [130, 131, 8, 11]. Ein Beispiel hierfür ist die Verbesserung der interlaminaeren Bruchzähigkeit mit Vliesen aus gesponnenen TP-Fäden [132, 121] oder das Vermischen von TP-Fasern mit den strukturellen Fasern (Commingling) [133]. Bei der Kombination von TP mit Epoxidharzen ist zu beachten, dass manche TP zumindest teillöslich im Matrixharz sind. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um den TP gut in der Matrix zu verteilen und eine gute Anbindung an diese zu erreichen. Es gibt bereits Untersuchungen [134] und Patente [135, 136, 137, 138, 139, 140], die die Idee der Zähmodifizierung durch lösliche TP-Fasern aufgreifen und behandeln. Bei der Aushärtung des Harzsystems tritt oft eine Phasenseparation auf. Die dadurch entstehenden zusätzlichen Phasengrenzen können unter mechanischer Belastung zur Energieaufnahme dienen. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich bereits mit dem Einfluss des Lösungsverhalten und der Phasentrennung von teillöslichen TP, wie z.B. PSU, PES und PEI, in Epoxidharzsystemen auf die mechanischen Eigenschaften [127, 12, 125, 141, 142, 143, 144]. Im Allgemeinen werden die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die interlaminaeren Eigenschaften und die Schlagzähigkeit, durch die Zugabe von TP erhöht [121, 145, 146, 147, 132, 148, 6]. Aufgrund der guten Löslichkeit von PSU in einer DGEBA/DDS-Matrix kann z.B. durch das Einbringen von PSU-Filmen die Bruchzähigkeit auf 270 % erhöht werden [147]. Dabei spielt das Lösungs- und Diffusionsverhalten sowie die Morphologie eine entscheidende Rolle. Zusätzlich wurde die Kinetik der Härtungsreaktionen [149, 150] und der Einfluss der Aushärtungsbedingungen auf die Morphologie [151] und die mechanischen Eigenschaften untersucht [152, 143, 146], insbesondere auf die Zähigkeit und auf das Delaminationsverhalten [142]. Es wurden zudem zahlreiche Untersuchungen zur Rheologie von TS/TP Blends vor, während und nach der Phasentrennung und während der Aushärtung durchgeführt [153, 154, 155, 156, 157]. Des Weiteren wurde der Einfluss von Glas-, Carbon- und Aramidfasern auf die Phasentrennung und die Morphologie von Epoxid/PEI-Blends untersucht [142, 158]. Zudem hat die Verarbeitung einen Einfluss auf die Morphologie. In [141] wird gezeigt, dass Oberflächenspannung, Polarität, Blendviskosität und Reaktionsgeschwindigkeit des Harzes einen Einfluss auf die Morphologie haben und den Kontaktwinkel zwischen Harz und Fasern ändert. In [159] wird gezeigt, dass die Morphologie einen großen Einfluss auf die Bruchzähigkeit hat und vor allem durch PEI und Phenoxy, welche eine hohe Löslichkeit haben, verbessert wird. Lösliche oder niedrig schmelzende TP können zur Zähigkeitssteigerung auch als Garn in z-Richtung in die Fasergelege/Preforms eingearbeitet werden [160, 161, 162, 163, 164]. In [165] wurden

Fäden aus Phenoxy InChemRez<sup>®</sup>PKHB aufgrund der Löslichkeit in HexFlow<sup>®</sup> RTM6 (RTM6) verwendet, um Nanomaterialien, wie z.B. die Schichtsilikate Cloisite<sup>®</sup>30B und Kohlenstoffnanoröhrchen, in RTM6 Verbundwerkstoffe einzubringen.

### 3.1.2 Hochtemperaturthermoplaste

Die Auswahl des TP ist ein Kompromiss aus konkurrierenden Eigenschaften, wie z.B. Hochtemperatureigenschaften (hohe Wärmeformbeständigkeit und Zersetzungstemperatur), spezifische mechanische Eigenschaften (bei Normalbetrieb und bei hohen Temperaturen), Verarbeitbarkeit (einschl. Aufwand, Handhabung, Lagerung, Hilfsmittel), Kompatibilität zur Matrix (Anbindung, Löslichkeit), Toxizität (Gesundheit, Umwelt), Entsorgung (evtl. Rezyklierbarkeit), Medienbeständigkeit, Zertifizierbarkeit, Verfügbarkeit und Kosten. Die Auswahl in dieser Arbeit wurde aufgrund der Anforderungen (siehe Abschnitt 2.4) auf HTTP beschränkt. Diese zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften sowie gute Hochtemperatur- und Flammeigenschaften aus [166].

In Tabelle 1 sind die betrachteten HTTP und deren wichtigsten Kenngrößen angegeben. Dazu zählen die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , die Schmelztemperatur  $T_m$ , die Wärmeformbeständigkeit (Heat Deflection Temperature, HDT) und die höchste dauerhafte Betriebstemperatur (Continuous Use Temperature under unstressed state, CUT). Zur Brennbarkeit sind der Sauerstoffindex (Limiting Oxygen Index, LOI) nach ASTM-Norm D 2863 und die Klassifizierung nach UL94 angegeben. Des Weiteren sind die generelle Beständigkeit gegen UV und die generelle chemische Beständigkeit sowie die Materialkosten angegeben. Die Wärmeausdehnung der TP wurde in der Auswahl nicht berücksichtigt, weil diese im Vergleich zu der Faserkomponente kaum von der Wärmeausdehnung der Matrix abweicht.

PEEK [167] und PPS [168, 169] haben hervorragende Eigenschaften und werden bereits in der Luftfahrt verwendet [170, 171]. PES, PEI, PSU und PPSU werden ebenfalls in der Luftfahrt zur Zähigkeitssteigerung bei Epoxidharzsystemen verwendet. PAI wurde untersucht, da dies ein amorpher TP mit sehr guten Hochtemperatureigenschaften ist, chemisch beständig ist und eine gute Anbindung an Epoxidharze besitzt. Da PAI-Folien nicht in größeren Mengen verfügbar sind, wurde es in gelöster Form in die Lamine eingebracht. Daher wird PAI in einem späteren Kapitel separat behandelt. PEI besitzt ähnliche Hochtemperatureigenschaften wie PI, ist jedoch aufgrund der Ether-Gruppe leichter und günstiger verarbeitbar [172]. PEI wird als intrinsisch flammhemmend einge-

Tabelle 1: Vergleich der betrachteten Materialeigenschaften ausgewählter Polymerklassen (Werte entnommen aus [166])

Material	PAI	PES	PEI	PPSU	PSU	PEEK	PPS	PI
$T_g$ [°C]	275	220	215	220	190	143	90	315
$T_m$ [°C]	–	–	–	–	–	334	275-290	–
HDT [°C]	278	195-210	190-210	200-208	174-205	140-170	170-200	235-360
CUT [°C]	220	160-180	170-180	180-210	150	250	200-220	180-260
LOI [%]	45	34-38	47	38	30-38	24-35	47	30-53
UL94	V0	V1-V0	V0	V1-V0	V1-V0	V1-V0	V0	V0
UV-Best.	+	–	+	–	–	–	+	+
Chem. Best.	+	–	+-	–	–	+	+	–
Kosten [ $\frac{\text{€}}{\text{kg}}$ ]	27-45	7-13	10-15	7-13	7-13	50-75	7-13	30-100

stuft und wird u.a. als Schaum in Gepäckablagen (Airex<sup>®</sup>R 82 [173]) im Kabinenbereich von Flugzeugen eingesetzt.

## 3.2 Anbindung der Thermoplaste an das Harzsystem

Delamination ist aufgrund einer fehlenden Verstärkung in z-Richtung (matrixdominiert) die häufigste Versagensart von Verbundmaterialien [8]. MLL besitzen zusätzliche Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien, die von der Anbindung der verschiedenen Materialien abhängig ist. Eine wichtige Kenngröße dies zu quantifizieren, ist die interlaminare Bruchzähigkeit, die den Widerstand eines Materials gegen instabilen Rissfortschritt an einem Defekt in der Laminatenebene beschreibt. Um eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften durch die Zwischenlagen auszuschließen, wurde daher bei Voruntersuchungen die interlaminare Bruchzähigkeit Mode I und Mode II ermittelt.

### 3.2.1 Material

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit dem Infusionsharzsystem HexFlow<sup>®</sup> RTM6 [174] von Hexcel Corp. durchgeführt. RTM6 ist ein einkomponentiges Harzsystem, bestehend aus dem Epoxidharz Tetraglycidyl methylenedianilin (TGMDA)) und den aromatischen Aminhärtern 4,4'-Methylenebis (2,6'-diethylanilin) (MDEA) und 4,4'-

Methylenebis (2-isopropyl-6-methylanilin) (MMIPA) [174, 175], das speziell für die Anforderungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie für RTM-Verfahren entwickelt wurde [174]. Im ausgehärteten Zustand ist RTM6 aufgrund der kurzen Moleküllängen der Komponenten und der jeweils zwei reaktiven Aminendgruppen des Härters ein hochvernetztes, steifes Duromer. RTM6 zeichnet sich durch seine hohe chemische Beständigkeit, gute thermo-mechanischen Eigenschaften, gute Hot/Wet-Eigenschaften, verhältnismäßig leichte Verarbeitbarkeit, gute Maßhaltigkeit, niedrige Feuchtigkeitsaufnahme und hohe Glasübergangstemperatur aus [174]. Zudem stellt RTM6 ein in der Luftfahrt zugelassenes, etabliertes und am meisten verbreitetes Infusionsharz dar [176, 177].

Als Fasern für den Infusionsprozess wurden biaxiale Non-Crimp-Fabrics (NCF)-Gelege HTS 12K der Orientierungen  $[0^\circ/90^\circ]$ ,  $[-45^\circ/+45^\circ]$  und  $[+45^\circ/-45^\circ]$  mit einer Dicke von  $500\ \mu\text{m}$  von Saertex GmbH & Co. KG verwendet. Die Faserbündel sind mit Polyestergerarn vernäht. Das Flächengewicht beträgt  $550\pm 10\ \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  [178, 179, 180]. Die Fasern sind Tenax HTS von Toho Tenax Europe GmbH [181].

Bei der Vorauswahl wurden folgende TP betrachtet:

KetaSpire<sup>®</sup>KT820 (Polyetheretherketon), Radel<sup>®</sup>A200 und A201NT (Polyethersulfon), Fortron<sup>®</sup>0317 (Polyphenylsulfid), Solef<sup>®</sup>1010 (Polyvinylidenfluorid), Ultrason<sup>®</sup>E3010 (Polyethersulfon), Udel<sup>®</sup>P1700 NT (Polysulfon), PKFE<sup>®</sup> (Phenoxy), PKHB<sup>®</sup>\* (Phenoxy), Radel<sup>®</sup>R5000 CL 301 (Polyphenylsulfon) und Ultem<sup>®</sup>1000 (Polyetherimid). Im nächsten Abschnitt wird gezeigt und begründet, welche dieser Materialien für die Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählt wurden.

### 3.2.2 Probenpräparation

Die Probekörper wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Die Referenzproben haben den Lagenaufbau  $[(90/0)]_3\text{s}$  und wurden gemäß AIM 1.0005 [182] präpariert. Bei den MLL wurde eine TP-Lage in die Symmetrieebene gelegt. Abweichend von der Norm wurde der Anriss dabei zwischen der TP-Lage und der benachbarten  $0^\circ$ -Faserlage eingebracht.

### 3.2.3 Durchführung

Die Prüfkörper wurden nach Norm AIM 1.0005 [182] und AIM 1.0006 [183] bzw. ISO 14130 [184] und ISO 15024 [185] getestet. Zu Beginn der Prüfung wurde der Anriss, der

mit der Trennfolie (PTFE) eingebracht wurde, wenige Millimeter weitergetrieben, damit das Risswachstum bei der Messung mit einem natürlichen Anriss beginnt.

### 3.2.4 Ergebnisse

In Abbildung 13 ist die interlaminaire Bruchzähigkeit in Mode I  $G_{I,C}$  dargestellt. Die Prüfanordnung ist rechts oben schematisch abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass PEEK und PPS aufgrund ihrer Teilkristallinität nur eine geringe Anbindung an die Matrix haben und mit einem Verlust der mechanischen Eigenschaften von fast 100 % im Laminat wie eine Trennfolie wirken. Daher sind diese trotz ihrer hervorragenden Hochtemperatureigenschaften als Zwischenlagen in strukturellen Bauteilen nicht geeignet und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. PEI und Phenoxy hingegen zeigen einen hohen Anstieg. Die Glasstemperatur von Phenoxy liegt bei etwa 80°C, wodurch dieses für strukturelle Anwendungen in der Luftfahrt ebenfalls nicht geeignet ist.

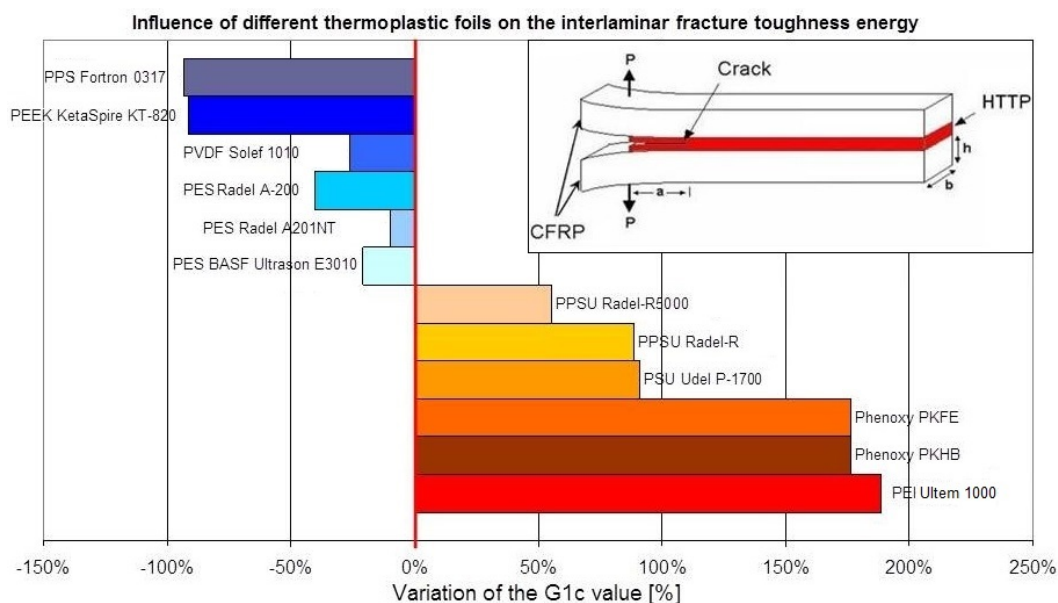


Abbildung 13: Darstellung der Differenz der interlaminaeren Bruchzähigkeit  $G_{I,C}$  von Proben mit unterschiedlichen Thermoplastlagen zur Referenz (0 %) in Prozent [186]; rechts oben: Schematische Darstellung des Probekörpers [186]

Der starke Anstieg von  $G_{I,C}$  ist auf die Teillöslichkeit von Phenoxy und PEI im Harzsystem zurückzuführen. Mikroskopieuntersuchungen zeigen [187], dass Folien aus Phen-

oxy sich fast vollständig in RTM6 lösen und dadurch nach der Aushärtung der Matrix als Zähmodifikator dienen. Das Lösungsverhalten hat somit einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Eigenschaften des Materials. In [187] wurden Versuche durchgeführt, bei denen Preforms mit Folien aus PEI, PSU bzw. PPSU zwischen den Faserlagen mit RTM6 infundiert wurden, um das Fließverhalten und die aus der Löslichkeit resultierenden Wash-Out-Effekte während der Infusion zu untersuchen. Nach der Infusion wurde die TP-Konzentration im Laminat nasschemisch und die Dicke der TP-Lagen an unterschiedlichen Punkten des Infusionsweges bestimmt. Bei PSU und PPSU tritt eine deutliche Änderung der Foliendicke entlang des Infusionsweges von 25 cm von 20 bis 50 % auf und die Konzentration von PSU bzw. PPSU nach einem Infusionsweg von 28 cm ist um 45 bzw. 34 % höher als am Infusionsanfang. Die Konzentration von PEI steigt nur um 8 % und die Foliendicke ändert sich nicht messbar.

### 3.3 Löslichkeit der Thermoplaste in RTM6

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, hat die Teillöslichkeit der TP im Harzsystem einen großen Einfluss auf die Verarbeitung und die Lamineigenschaften. Die Löslichkeit kann durch den Infusionsprozess in den Laminaten zu Inhomogenitäten und damit inhomogenen Eigenschaften im Bauteil führen. Ein zusätzliches Problem bei Wash-Out ist das mögliche Verschließen von Fließwegen durch angelöstes Material oder durch Agglomerationen. Kontrollierte Wash-Out-Effekte können zwar positiven Einfluss auf das Bauteil haben, jedoch sollten diese vermieden werden, solange diese nicht näher qualifiziert und quantifiziert wurden. Bei dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Infusionsverfahren (siehe Abschnitt 3.4.2) werden die Fasergelege in z-Richtung infiltriert. Dies minimiert den Fließweg des Harzes und reduziert somit die Möglichkeiten des Wash-Outs. In diesem Abschnitt wird daher das Verhalten der TP in RTM6 untersucht, damit der Verarbeitungsprozess angepasst und Änderungen der Materialeigenschaften erklärt werden können.

#### 3.3.1 Material

Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangehenden Abschnitts wurden die weiteren Untersuchungen auf Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  aus Ultem<sup>®</sup>1000 (PEI) [188] von Sabic Innovative Plastics, Radel<sup>®</sup>R 5000 (PPSU) [189], Udel<sup>®</sup>P-1700 [190] (PSU) und Veradel<sup>®</sup>A

201 [191] (PES) von Solvay Advanced Polymers beschränkt. Zudem wurde Sumikaexcel 3600P und Sumikaexcel 5003 (PES) [192] in Pulverform untersucht, um einen genaueren Einblick in das Lösungsverhalten zu bekommen.

### 3.3.2 Durchführung

Zur Analyse des Lösungsverhaltens der TP im Harzsystem wurden TP-Harz-Gemische hergestellt. Dazu wurde 5 % TP in Pulverform in einen Becher mit Harz eingewogen und in einem Speedmixer<sup>TM</sup> DAC 150 FVZ-K [193] der Fa. Hauschild & Co. KG dispergiert. Die Gemische wurden mithilfe eines Heiztischs FP82HT HotStage mit Steuerungsgerät FP90 von Mettler Toledo International Inc. (Abbildung 14) unter einem Digitalmikroskop KEYENCE VHX-500F mit einem Weitbereichszoomobjektiv VH-Z 100R (RZ x100 - x1000) betrachtet. Zur Untersuchung der Folien wurde von diesen ein Stück abgeschnitten und im Harz so positioniert, dass unter dem Mikroskop die Schnittkante betrachtet werden konnte. Zudem wurden von den Folien Späne abgetragen, die analog den Pulvern untersucht wurden.

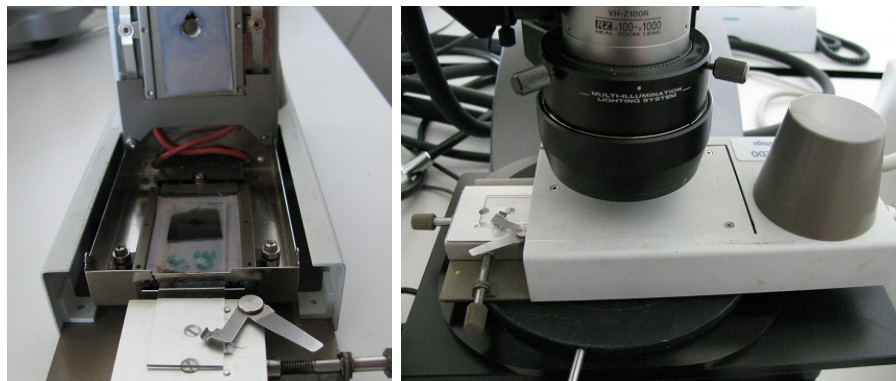


Abbildung 14: Heiztisch FP82HT HotStage von Mettler Toledo

Die Gemische wurden jeweils in die Vertiefung eines zugeschliffenen Objektträgers gegeben und so in den Heiztisch eingelegt, dass das Gemisch durch das Mikroskop beobachtet werden konnte. Anschließend wurden Heizzyklen mit  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  von 30 bis 180°C gefahren. Es wurden zudem Zyklen gefahren, bei denen Haltestufen (Isothermen) bei charakteristischen Temperaturen eingebaut wurden. Dazu zählen die für die Verarbeitung relevanten Temperaturen von 120 und 180°C, sowie materialspezifische Temperaturen, bei denen in vorangegangenen Messungen eine Veränderung des Gemisches beobachtet werden konn-



te. Dazu zählt der Beginn der Löslichkeit, der durch das Verkleinern der Pulverkörner oder die Bildung einer sichtbaren Verfärbung um diese erkennbar ist. Während eines Zyklus wurde alle 10 s ein Bild aufgenommen, um so die Veränderungen des Materials auswerten zu können. Es wurden TP-Pulver, TP-Folien und TP-Fasern in ungehärteten Harzsystemen mit unterschiedlichen Heizzyklen und Isothermen untersucht. Unter anderem wurde der VAP-Zyklus (siehe Abschnitt 3.4.2) nachgestellt. Isothermen wurden bei bestimmten Temperaturen, wie z.B. Haltestufen beim VAP-Prozess und bei Temperaturen gemessen, bei denen während der Temperaturrampe Veränderungen auftraten.

### 3.3.3 Ergebnisse

In Abbildung 15 sind Momentaufnahmen eines Gemisches aus 5 wt-% PEI-Pulver in RTM6 zu bestimmten Zeiten der Heizrampe abgebildet. Das Gemisch wurde konstant mit einer Heizrate von  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  von 30°C auf 180°C aufgeheizt und schließlich bei 180°C gehalten. Bei 60°C sind die PEI-Partikel deutlich zu erkennen. Ab etwa 120°C bildet sich um die Partikel ein verfärbter Bereich aus, der auf erste Lösung des PEI hindeutet. Bei 160°C sind die Partikel vollständig gelöst. Bei 180°C sind dunkle Bereiche erkennbar, die die Phasenseparation bei hohen PEI-Konzentrationen zeigen. Die hellen Bereiche scheinen eine reine RTM6-Phase zu sein. Die gelblichen Bereiche dazwischen scheinen eine Lösung/Mischung von PEI und RTM6 mit einer geringeren Konzentration PEI als in den dunklen Bereichen zu sein.

In Abbildung 16 ist die Kante einer 50 µm dicken PSU-Folie in RTM6 gezeigt, die mit einer Heizrate von  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  auf 180°C erhitzt wurde und anschließend isotherm bei 180°C gehalten wurde. Bei 155°C (links) ist um die Folienkante ein 0,07 mm dicker Bereich zu erkennen. Dieser besteht vermutlich aus erweichtem PSU, dessen  $T_g$  aufgrund der lösenden Wirkung des RTM6 reduziert wurde. Kurz nach dem Beginn der Aushärtungsreaktion bei 180°C, ist bereits eine Phasentrennung anhand der Trübung zu erkennen. Des Weiteren sind Domänen im RTM6 bis zu einem Abstand von 0,17 bis 0,25 mm von der Folie zu erkennen. Diese sind auf diffundiertes PSU zurückzuführen. Die Folien selbst zeigen ebenfalls Domänen, da die Folien auch an der Ober- und Unterseite mit RTM6 benetzt wurden.

In Abbildung 17 ist ein 0,83 mm breiter Streifen einer 100 µm dicken PSU-Folie in RTM6 während des darunter dargestellten Temperaturverlaufs gezeigt. Es ist zu erkennen, dass durch die Löslichkeit des PSU in RTM6 die Dicke der Folie nach der Heizrampe

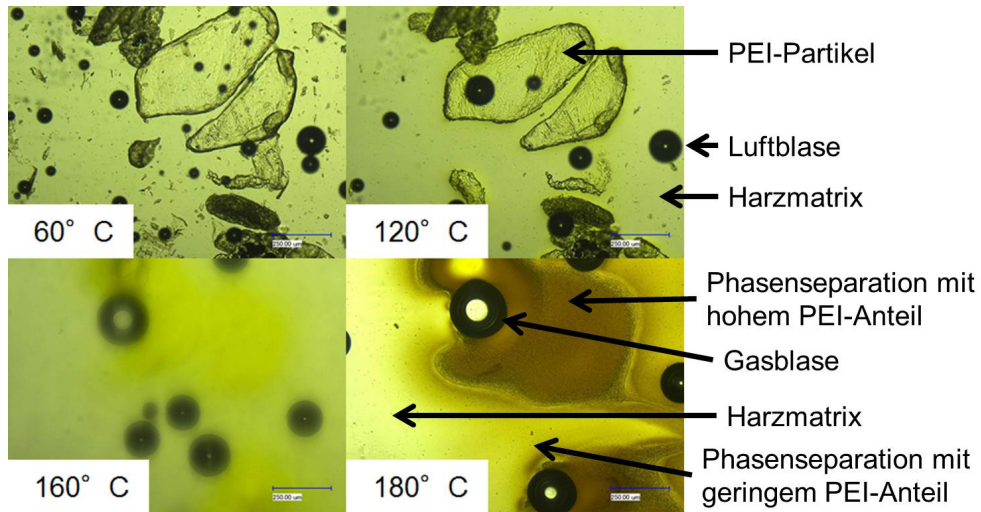


Abbildung 15: Mikroskopieaufnahmen von 5 wt-% PEI-Pulver in RTM6 während einer Temperaturrampe von  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bei 60, 120, 160 und 180°C

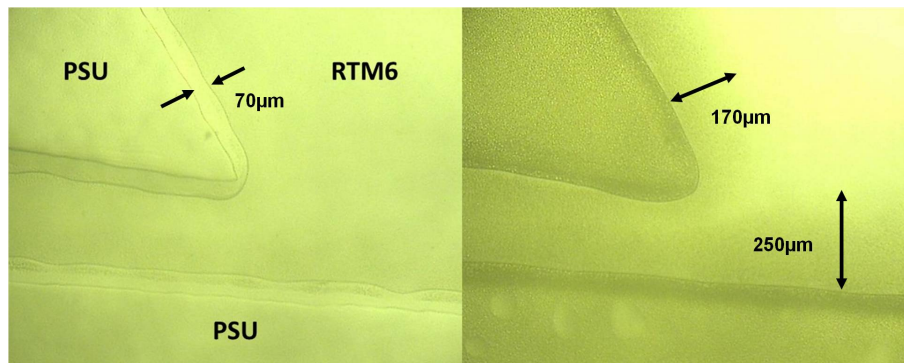


Abbildung 16: Mikroskopieaufnahmen der Kanten von zwei Teilen einer 50 µm dicken PSU Folie in RTM6 während einer Heizrate von  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bei 155°C (links) und kurz nach einsetzen der Härtingsreaktion nach 2 min Isotherme bei 180°C (rechts)

auf 180°C auf 0,64 mm abgenommen hat ((a)→(b)). Kurz nach Beginn der Aushärtungsreaktion ist im flüssigen Bereich eine Phasentrennung im Abstand 0,28 mm Abstand zur Folie zu erkennen (c), die sich mit fortschreitender Reaktion in Richtung der Folie ausbreitet (d). Dieser Effekt deutet darauf hin, dass die Bereiche mit höherem RTM6-Anteil früher reagieren oder sich schneller größere Phasen bilden.

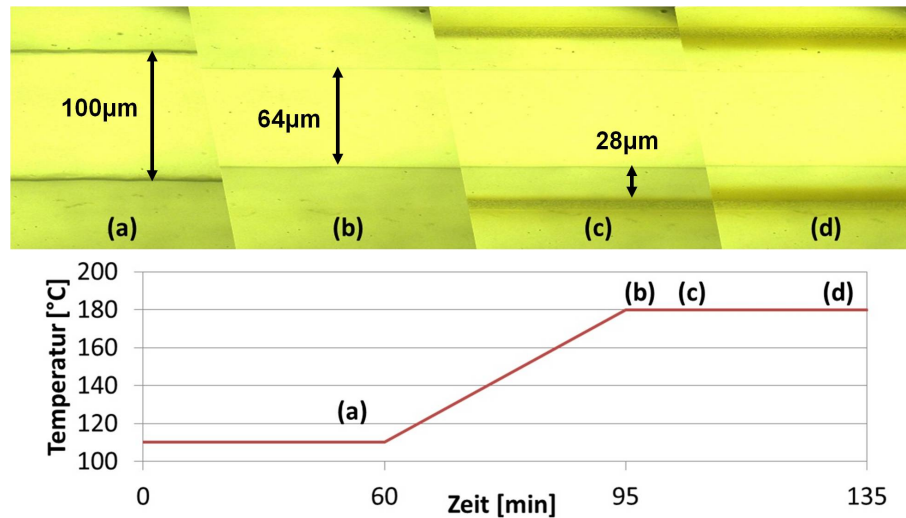


Abbildung 17: Mikroskopieaufnahmen einer 100 µm dicken und 0,8 mm breiten PSU-Folie in RTM6 während des darunter abgebildeten Zyklus

Bei der Untersuchung von PES Sumikaexcel 3600P und Sumikaexcel 5003 mit einer mittleren molaren Masse von 10 bzw.  $23 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$  von Sumitomo Chemical Company Ltd. [192] konnte zudem beobachtet werden, dass das Verhalten stark abhängig vom Polymerisationsgrad ist. Partikel aus dem kurzkettigen 3600P lösen sich bei einer isothermen Temperatur von 100°C bereits vollständig im Harz. Auch nach der Aushärtung sind optisch keine Inhomogenitäten zu erkennen. Bei langkettigem 5003 lösen sich die Partikel bis zur Glasübergangstemperatur nicht und ziehen sich oberhalb der Glasübergangstemperatur zu größeren Domänen zusammen.

In Abbildung 18 ist eine Aufnahme der Grenzschicht zwischen RTM6 und einer PEI-Folie nach der Aushärtung mittels eines TEM gezeigt. Die TP-Domänen sind in der grauen RTM6-Matrix deutlich als helle Bereiche sichtbar. Die RTM6-Domänen sind als dunkle Bereiche im TP zu erkennen. Da das Harzsystem bei der Infusion flüssig ist und der TP nur angelöst wird bzw. erweicht, ist die Diffusion stark einseitig in Richtung des Harzes. Diese Diffusion bewirkt eine Zähigkeitssteigerung der Matrix, welche die Erhöhung der interlaminaren Eigenschaften erklären kann (vgl. Abbildung 13).

Aufgrund der Beobachtung, dass sich PEI weit unterhalb der Glasübergangstemperatur von 220°C bei etwa 120/140°C in RTM6 löst, wurde die Infusionstemperatur von 120°C auf 100°C gesenkt. Dabei bleibt die Viskosität des Harzsystems unter den für die Infusion nötigen 100 mbar. Die Haltezeit von 1 h bei 120°C nach der Infusion wurde beibehalten,

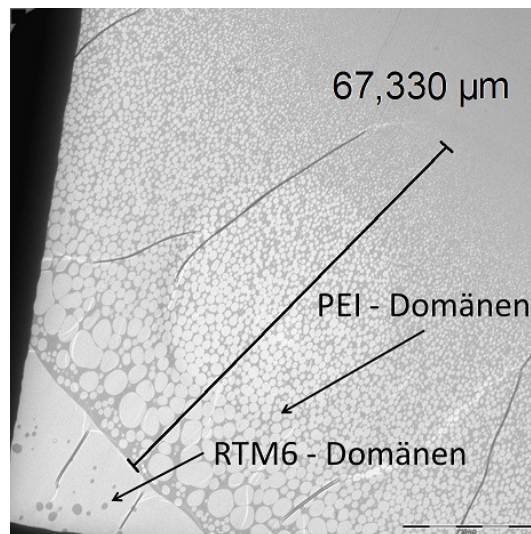


Abbildung 18: Mikroskopieaufnahme der Grenzschicht zwischen einer PEI-Folie und RTM6

da nach der Infusion nur noch lokale Vermischung stattfindet. Dies führt dazu, dass Wash-Out verhindert wird und trotzdem eine Vermischung und damit eine Matrixmodifizierung und Anbindung stattfindet.

### 3.4 Charakterisierung des Brandverhaltens der Multi-Lagen-Laminate

#### 3.4.1 Material

Aufbauend auf den Ergebnissen aus den vorangehenden Abschnitten wurden für weitere Untersuchungen Ultem<sup>®</sup>1000 (PEI) [188] von Sabic Innovative Plastics, Radel<sup>®</sup>R 5000 (PPSU) [189] und Veradel<sup>®</sup>A 200 (PES) [194] von Solvay Advanced Polymers ausgewählt. Diese wurden von der Fa. Ajedium<sup>™</sup>Films extrudiert und auf eine Dicke von 25 µm (PEI), 50 µm (PEI, PES), 75 µm (PPSU) bzw. 125 µm kalandriert. Zudem wurden die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Fasergelege und Harzsystem verwendet.

#### 3.4.2 Probenpräparation

Zur Herstellung der Probekörper wurde das in Patent *Method and device for producing fiber-reinforced components using an injection method* [195] beschriebene *Open-Mold-*

Infusionsverfahren Vacuum Assisted Processing (VAP) verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt. Die TP-Folien wurden vor dem Infusionsprozess mit einem Nähroboter perforiert, um einen ausreichenden Harzfluss durch die Preform zu garantieren (siehe Abschnitt 4.3). Vor dem Drapieren wurden die Folien mit einem mit Isopropanol getränkten fusselfreien Tuch (KIMTECH SCIENCE Precision Wipes) gereinigt und bei 80°C 24h in einem Umluftofen getrocknet. Die Fasergelege wurden vor dem Prozess mit einem Cutter zugeschnitten und auf einer Trennfolie aus Tedlar der Fa. DuPont GmbH auf einem Formwerkzeug in einem Umluftofen NTU 200/200/300 der Fa. Vötsch Industrietechnik zu einer Preform drapiert. Der quasiisotrope Aufbau der Referenz entspricht  $[(+45/-45)(90/0)]_2s$ . Die Lage der TP-Folien ist in Abbildung 20 (rot) dargestellt. In Voruntersuchungen zeigten diese Aufbauten das günstigste Brandverhalten in Cone Kalorimetrie-Tests und wurden daher zur Auswahl des TP verwendet. In Kapitel 4 wird der Laminataufbau weiter optimiert.

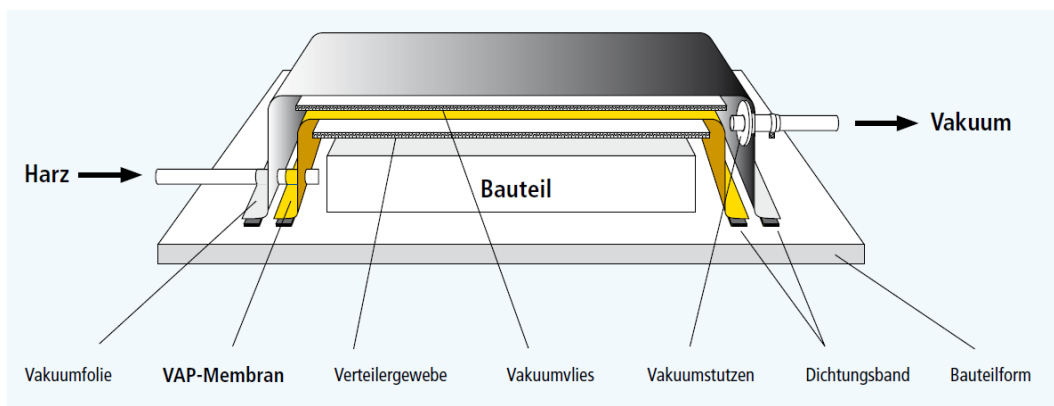


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines VAP-Aufbaus [196]

Der Vakuumaufbau wurde, wie in Abbildung 19 dargestellt, über der Preform aufgebaut. Zur Infusion wurde ein speziell entwickelter, beheizbarer Druckbehälter mit integrierter Waage verwendet. Der Ofen und der Druckbehälter wurden vor der Infusion eine Stunde auf 100°C vorgeheizt, um eine homogene Temperatur zu erreichen. Das Harzsystem wurde am Vortag der Infusion dem Gefrierschrank (-18°C) entnommen und über Nacht bei Raumtemperatur erwärmt. Eine halbe Stunde vor der Infusion wird es auf 80°C erwärmt und anschließend in den Druckbehälter gegeben. Nach der Infusion bei 100°C wurde zur Kompaktierung im Druckbehälter der Druck von 1 bar auf 650 mbar

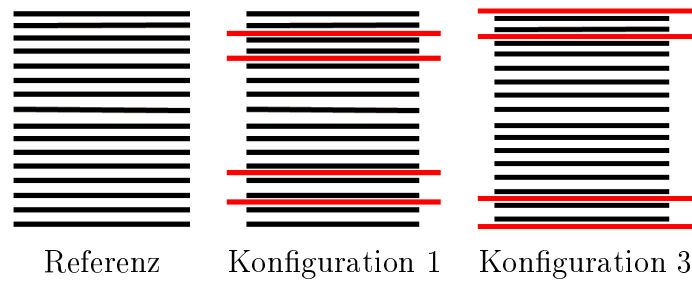


Abbildung 20: Lagenaufbau der Preforms: unidirektionale Faserlagen (schwarz), Thermoplastlagen (rot)

gesenkt, um überschüssiges Harz aus der Preform zurückzusaugen und der in Abbildung 21 dargestellten Zyklus gefahren.

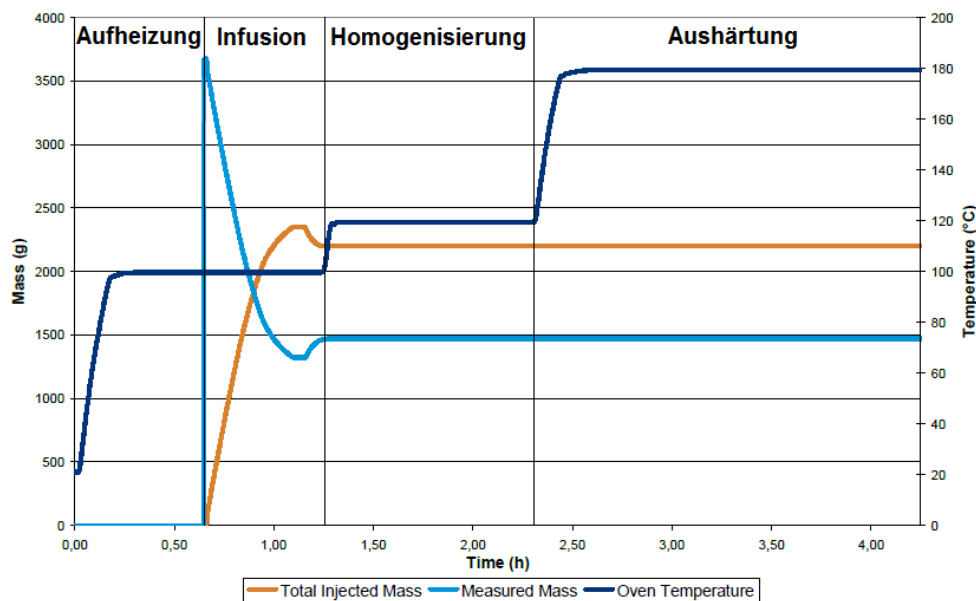


Abbildung 21: Zyklus eines repräsentativen VAP-Prozesses: Masse des infundierten Harzes (Orange), verbrauchtes Harz (blau), Ofentemperatur (violett)

Nach einer Kühlungsphase wurden die Proben bei etwa 60°C entformt. Mithilfe einer Nasskreissäge Topline K2-1250 von Martin Kolb Maschinenbau GmbH & Co. KG wurden Prüfkörper der Maße 100 × 100 mm<sup>2</sup> herausgeschnitten. Für kleinere Proben wurde eine Bandsäge Rekord SS F420 von August Mössner GmbH & Co. KG verwendet, beides mit einem diamantbesetztem Blatt. Zur Herstellung spezieller Probengeometrien,

wie z.B. der Probekörper für die Messung der Temperaturleitfähigkeit, wurde eine Wasserstrahlschneidanlage der Fa. Flow International Corp. verwendet.

### 3.4.3 Bestimmung der Probenqualität

#### Durchführung

Die Probenqualität wurde nach dem Herstellungsprozess mit dem bildgebenden Ultraschallgerät USPC 3040S DAC der Fa. Dr. Hillger mit 10 MHz im Flächen-Scan (C-Scan) bestimmt. Zur Einkopplung wurde ein Wasserbad verwendet. Beim Zuschneiden der Probekörper wurden anschließend zusätzliche Proben für die Mikroskopie entnommen. Die Schnittkanten wurden mit einem Schleif- und Poliergerät LaboPol 21 der Fa. STRUERS GmbH mit einer aufsteigenden Körnung von 120, 320, 800 bis 1000 geschliffen und unter einem Digitalmikroskop KEYENCE VHX-500F mit einem Weitbereichszoomobjektiv VH-Z 100R (RZ x100 - x1000) untersucht.

#### Ergebnisse

In Abbildung 22 sind Hilfsreflektorechos von ausgewählten Proben dargestellt. Zur Veranschaulichung ist links eine Probe mit PEI-Zwischenlagen dargestellt, bei der beim Entformen Fasern am Abreißgewebe haften geblieben sind, wodurch die diagonale Fehlstelle herrührt. In der Mitte ist eine Probe abgebildet, bei der Lufteinschlüsse bzw. trockene Bereiche festgestellt werden konnten. Bei diesen Proben wurde darauf geachtet, dass die Prüfkörper nicht diesen Stellen entnommen wurden. Die senkrecht verlaufenden dunklen Bereiche in der Mitte der Aufnahmen, einschließlich der Referenzen, können als Artefakt der Messmethode erklärt werden. Farbunterschiede zwischen verschiedenen Messungen können nicht miteinander verglichen werden, da die Farbcodierung nur relative Werte darstellt, die bei jeder Messung durch Justierung des Signals, des Detektors und der Software unterschiedlich sind.

Die meisten Proben sind weitestgehend homogen. Bei den Proben, die eine schlechte Qualität zeigen, ist dies im jeweiligen Abschnitt beschrieben. Dies zeigt, dass der Infusionsprozess mit perforierten TP-Lagen in der Preform eine reproduzierbare Qualität ermöglicht.

In Abbildung 23 links ist ein Schliffbild eines quasiisotropen MLL der Konfiguration 1 dargestellt. Rechts ist der Lagenaufbau schematisch dargestellt. Die TP-Lagen sind



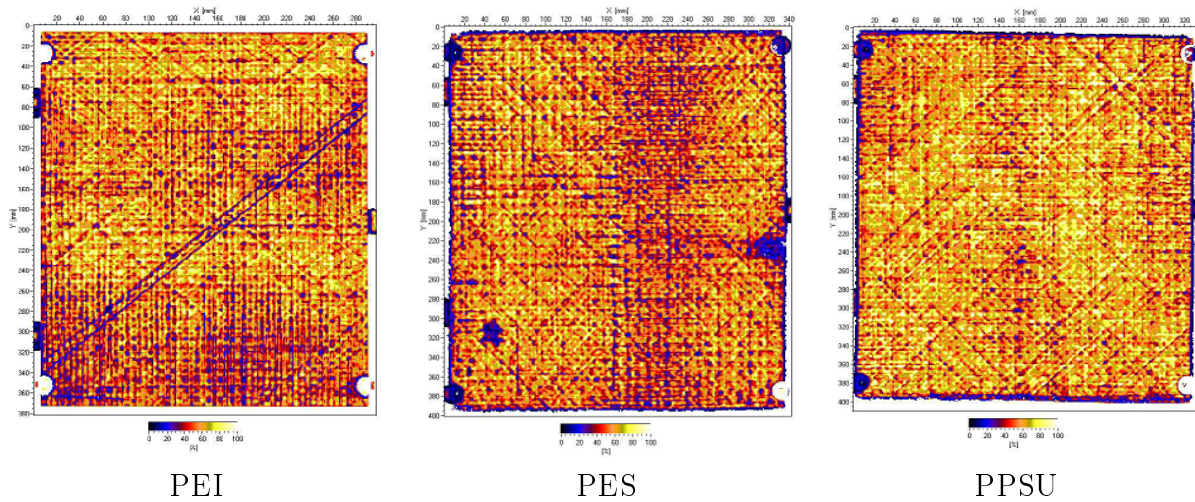


Abbildung 22: Ultraschallmessungen (Hilfsreflektorecho) von Multilagenlaminaten mit Lagenaufbau Konfiguration 1 und Lagendicke  $125\ \mu\text{m}$

zwischen den Faserlagen zu erkennen. In den Schliffbildern wurden kaum Lufteinschlüsse oder Ondulationen der TP- und Faserlagen festgestellt. Schliffbilder liefern jedoch nur eine lokale Aussage über das Material. In der weiteren Arbeit wird nur auf die Qualität eingegangen, wenn diese Abweichungen oder Auffälligkeiten zeigt.

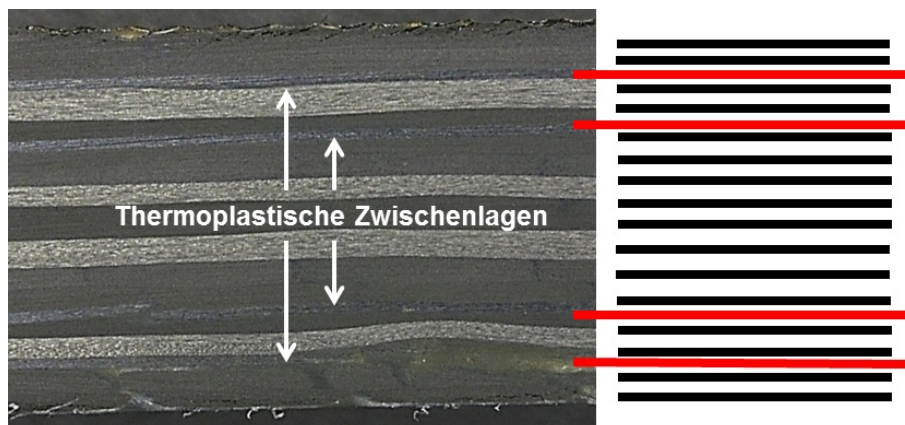


Abbildung 23: Schliffbild (links) und schematische Darstellung des Lagenaufbaus (rechts) einer Probe der Konfiguration 1



### 3.4.4 Durchführung

Zur Bestimmung des Brandverhaltens wurde ein Dual Cone Kalorimeter der Fa. Fire Testing Technology Ltd. verwendet. Die Probekörper wurden bei 20°C und 50 % RH konditioniert und bei einem Wärmefluss von  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  in Übereinstimmung mit den Prüfnormen ISO 5660.1-3 bzw. ASTM E 1354 [197, 198, 199, 200, 99] in horizontaler Position mit einem Rahmen geprüft, welcher eine Fläche von  $88,4 \text{ cm}^2$  der Probe der Wärmestrahlung aussetzt. Diese Wärmebeaufschlagungen wurden gewählt, da diese mit Normen zur Erfüllung der Anforderungen im Kabinenbereich vergleichbar sind (siehe z.B. [82, 112, 201]).

### 3.4.5 Ergebnisse

In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie gezeigt. Die Messungen der Referenzprüfkörper (Aufbau und Herstellung siehe Abschnitt 3.4.2) sind gut reproduzierbar. Dies konnte über den Verlauf der Arbeit bestätigt werden. Im Allgemeinen sind die Ergebnisse der MLL ebenfalls reproduzierbar, jedoch haben die TP-Lagen einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit. Die TP-Lagen haben bei unterschiedlichen Messungen verschiedene Auswirkung auf den Verlauf des Verbrennungsprozesses des darunter liegenden Materials. Es kommen immer wieder abweichende Ergebnisse vor. In Abbildung 24 sind Beispiele gezeigt, bei denen der Verlauf vom sonstigen Verhalten abweicht. Bei der Messung der Probe PEI\_125  $\mu\text{m}$ \_3 übersteigt z.B. die Wärmefreisetzungsrate  $HRR$  während der Verbrennung der zweiten Lage (1) die  $HRR$  der Verbrennung der restlichen Probe (2) (siehe Linie (3)). Probe PEI\_125  $\mu\text{m}$ \_1 zeigt hingegen den häufigsten Fall, dass die  $HRR$  der ersten Lagen unter der  $HRR$  der restlichen Probe liegt (siehe Linie (4)). Dadurch steigt die Streuung von  $t_{PHRR}$ .

Bei manchen Messungen liegt  $t_i$  über 100 s und in mehreren Fällen fand eine Verlöschung der Flamme nach dem ersten Peak statt. Dies weist auf unterschiedliche Ausprägungen des Schutzmechanismus hin. Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten der TP-Lagen konnten bisher nicht bestimmt werden. Diese können von prozessbedingten Unterschieden zwischen den Proben oder von der Perforierung (siehe Abschnitt 4.3) herrühren.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird nur auf die Reproduzierbarkeit eingegangen, wenn diese nicht gegeben ist. Die Reproduzierbarkeit ist aus der Standardabweichung der Messwerte in den Tabellen und aus den Fehlerbalken in den Abbildungen abzulesen.

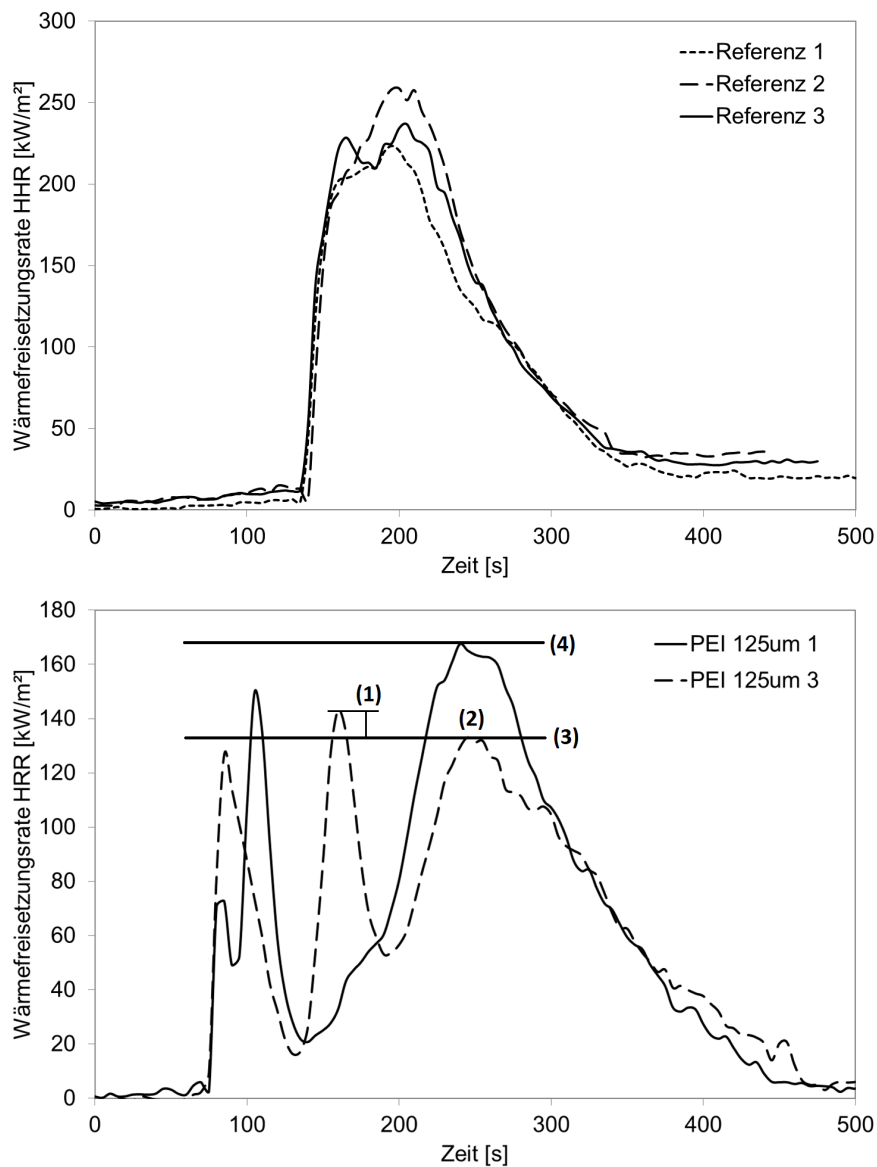


Abbildung 24: Auftragung der Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Referenzproben (oben) und Multilagenlaminaten mit  $125 \mu\text{m}$  dicken PEI-Lagen der Konfiguration 1 (unten)

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  an Proben mit unterschiedlich dicken TP-Lagen aus PEI, PES und PPSU mit dem Lagenaufbau Konfiguration 1 und 3 (Abbildung 20).

Tabelle 2: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben mit thermoplastischen Zwischenlagen aus PEI, PPSU und PES unterschiedlicher Folienstärke und Lagenaufbaus

HTTP	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP_{240s}$ [ $\text{m}^2$ ]
Ref	–	$145 \pm 3$	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	$24 \pm 2$	$8,5 \pm 0,4$
Konfiguration 1 (Lagen zwei und vier sind TP-Lagen)						
PEI	125	$84 \pm 18$	$157 \pm 10$	$185 \pm 39$	$27 \pm 2$	$5,2 \pm 0,2$
	50	$95 \pm 2$	$206 \pm 5$	$208 \pm 6$	$27,5 \pm 0,9$	$9,0 \pm 0,6$
	25	$82 \pm 6$	$233 \pm 7$	$203 \pm 13$	$33 \pm 3$	$9,0 \pm 0,5$
PPSU	125	$69 \pm 1$	$172 \pm 2$	$295 \pm 15$	$34 \pm 3$	$3,4 \pm 0,6$
	75	$90 \pm 20$	$166 \pm 29$	$280 \pm 10$	$28 \pm 3$	$3,3 \pm 0,1$
PES	125	$100 \pm 9$	$193 \pm 35$	$252 \pm 6$	$32 \pm 11$	$5,4 \pm 1,2$
	50	$83 \pm 11$	$206 \pm 13$	$233 \pm 3$	$27 \pm 2$	$6,6 \pm 0,1$
Konfiguration 3 (Lagen eins und drei sind TP-Lagen)						
PEI	125	$118 \pm 12$	$172 \pm 2$	$330 \pm 30$	$33 \pm 4$	$1,4 \pm 0,2$
	50	$103 \pm 24$	$199 \pm 7$	$243 \pm 6$	$29,8 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,7$
PPSU	125	$99 \pm 26$	$197 \pm 7$	$253 \pm 3$	$42 \pm 2$	$6,5 \pm 0,5$
	75	$106 \pm 17$	$197 \pm 12$	$235 \pm 5$	$32 \pm 1,3$	$7,6 \pm 0,4$
PES	125	$136 \pm 5$	$216 \pm 11$	$195 \pm 35$	$30,0 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,3$
	50	$103 \pm 16$	$207 \pm 5$	$200 \pm 30$	$30 \pm 1,4$	$9,8 \pm 0,2$

Es ist zu erkennen, dass bei Konfiguration 1 die Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  sich gegenüber der Referenz verringert. Dieser Effekt entsteht durch eine faserverstärkte Epoxid-schicht an der Oberfläche, die als Opferlage dient. Dies wird in Abschnitt 7.2 näher betrachtet. PPSU zeigt die größte Reduzierung von  $t_i$ . Bei Konfiguration 3 ist zu erkennen, dass  $t_i$  höher ist als bei Konfiguration 1. Dies ist auf die fehlende Epoxidschicht an der Oberfläche zurückzuführen. Die große Streuung der Messwerte lässt zudem auf ein komplexes Brandverhalten schließen, das durch mehrere Parameter, wie z.B. Prozessparameter oder Probeneigenschaften (z.B. die Lage der Perforierung der Folie), bestimmt wird. Die maximale Wärmefreisetzungsrate  $PHRR$  ist bei allen Proben gegenüber der Referenz verringert. Die geringste  $PHRR$  weist in beiden Konfigurationen PEI auf. Die Zeit bis zur  $PHRR$   $t_{PHRR}$  ist bei PEI (Konfiguration 3) und PPSU am höch-

ten. Insbesondere  $t_{PHRR}$  von PEI liegt mit 330 s außerhalb des Zeitbereichs, der für die meisten Pass/Fail-Kriterien relevant ist (vgl. Abschnitt 2.4). Die gesamte Wärmefreisetzung  $THR$  ist bei allen Proben gegenüber der Referenz erhöht. Dies kann auf den zusätzlichen Brennstoff zurückgeführt werden, der durch die TP-Lagen eingebracht wird. Nimmt man für die TP die gleiche Wärmefreisetzung pro Gramm an, wie für RTM6, würde sich aus dem Massenanteil am Probekörper (über Faservolumengehalt und Dichten) bei einer Foliendicke von 125  $\mu\text{m}$  eine Erhöhung von etwa 33 % ergeben. Dies wäre etwa  $32 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$  bezogen auf die  $24 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$  der Referenz. Die Ergebnisse liegen in diesem Bereich. Proben mit dünneren Lagen haben entsprechend eine geringere THR. Die geringste THR kann bei PEI und bei PES (50  $\mu\text{m}$ ) beobachtet werden. Die gesamte Rauchfreisetzung nach 240 s ( $TSP_{240\text{s}}$ ) wird ebenfalls gegenüber der Referenz meist reduziert, da die Rauchentwicklung wie auch die Wärmefreisetzung durch die Zwischenlagen zeitlich verzögert wird (Barriereeffekt). Es ist vor allem bei PEI eine deutliche Abhängigkeit der Rauchentwicklung von der Lagendicke zu erkennen. Bei Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  ist  $TSP$  wesentlich geringer, wohingegen  $TSP$  bei 50 und 25  $\mu\text{m}$  in der Größenordnung der Referenz liegt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei dünneren Zwischenlagen keine ausreichende Barriere für die Rauchfreisetzung entstehen kann. Jedoch wurden vereinzelt starke Rauchentwicklungen beobachtet, wenn die oberste Lage aufbricht oder die Seiten der Probekörper sich öffnen und den eingeschlossenen Rauch freisetzen. Dies wird jedoch bei größeren Bauteilen normalerweise verhindert. Auf die Rauchfreisetzung wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen. Es ist kein genereller Einfluss der Lagendicke auf  $t_i$  zu erkennen. Generell steigt  $PHRR$  mit sinkender Lagendicke. Dies ist ein Hinweis auf einen nachlassenden Schutz mit sinkender Lagendicke. Ebenfalls ist eine Steigerung von  $t_{PHRR}$  mit steigender Lagendicke zu erkennen. Außer bei PEI steigt jedoch ebenso  $THR$ , was auf das zusätzliche organische Material zurückzuführen ist. Tendenziell ist mit steigender Lagendicke eine Verringerung der Rauchfreisetzung zu beobachten. Bei PES scheint der Barriereeffekt, durch den  $t_i$ ,  $HRR$  und  $THR$  sinken, am geringsten ausgeprägt zu sein. Zwischen den unterschiedlichen Lagendicken ist innerhalb des Fehlers keine Änderung zu beobachten. Jedoch sinkt bei PEI  $t_i$  und  $PHRR$  mit steigender Lagendicke. Dies lässt vermuten, dass durch die PEI-Lagen eine Isolationsschicht entsteht, durch die die oberste Schicht schneller aufgeheizt wird.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben mit unterschiedlich dicken TP-Lagen aus PEI, PES und PPSU. Da bereits bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  beobachtet wurde, dass TP-Lagen an der Oberfläche keinen signifikanten Einfluss auf das Brand-

verhalten zeigen, wurde hier nur Konfiguration 1 betrachtet. Wie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ist hier die Reduzierung von  $t_i$  zu erkennen. Diese ist von PEI mit  $50 \mu\text{m}$ -Lagen am niedrigsten und liegt bei allen anderen Proben im gleichen Bereich.  $PHRR$  wird durch PEI-Lagen ebenfalls stark reduziert.  $t_{PHRR}$  wird durch die TP-Lagen, insbesondere bei PPSU und PES, erhöht.  $THR$  ist wie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  gegenüber der Referenz erhöht. Dabei ist die Erhöhung bei PEI am geringsten und bei PPSU ( $125 \mu\text{m}$ ) am höchsten. Es lässt sich bei  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  keine generelle Aussage über den Einfluss der Lagendicke auf die Brandeigenschaften treffen. Es ist zu erkennen, dass durch das Einbringen der Folien die Ungenauigkeit der Messwerte steigt. Grund hierfür können Inhomogenitäten, wie z.B. die Lage der Perforierungen, die zur besseren Infusion in die TP-Lagen eingebracht wurden.

Tabelle 3: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben mit einem Lagenaufbau der Konfiguration 1 mit Thermoplastlagen aus PEI, PPSU und PES mit unterschiedlicher Folienstärke

HTTP	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP_{240s}$ [ $\text{m}^2$ ]
Ref	–	$82 \pm 7$	$295 \pm 3$	$127 \pm 8$	$26 \pm 1,6$	$10,5 \pm 0,5$
PEI	125	$40 \pm 1$	$190 \pm 24$	$150 \pm 36$	$28,2 \pm 0,2$	–
	50	$47 \pm 3$	$221 \pm 29$	$161 \pm 4$	$23 \pm 3$	–
PPSU	125	$39 \pm 0,5$	$291 \pm 6$	$195 \pm 5$	$44 \pm 1$	$14 \pm 1,4$
	75	$39 \pm 0,5$	$245 \pm 13$	$173 \pm 3$	$32,0 \pm 0,4$	$13 \pm 0,1$
PES	125	$37 \pm 0,5$	$249 \pm 7$	$193 \pm 8$	$37,6 \pm 0,7$	$13 \pm 0,2$
	50	$38 \pm 0,5$	$296 \pm 5$	$175 \pm 5$	$38 \pm 1,4$	$15 \pm 0,4$

### 3.5 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der Zersetzungseigenschaften von PEI, PES und PPSU wurde eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) an Folien der Dicke  $125 \mu\text{m}$  mit einer Heizrate von  $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in  $\text{N}_2$  und Luft bis  $1000^\circ\text{C}$  mithilfe einer Thermowaage TGA-IR Q5000 der Fa. TA Instruments durchgeführt. Der Verlauf der Masse gegen die Temperatur der Messungen ist in Abbildung 87 bis 90 im Anhang dargestellt. In Tabelle 4 ist der prozentuale Massenverlust  $\frac{\Delta m}{m_0}$  bei Erreichen der  $1000^\circ\text{C}$  und der Beginn der Zersetzung  $T_{\text{Onset}}$  aufgelistet. Zum Vergleich sind ebenfalls die Werte von gehärtetem RTM6 in der Tabelle angegeben.

Tabelle 4: Vergleich des Massenverlusts und der Onset-Temperatur von PEI, PES und PPSU mit RTM6, bestimmt mittels TGA in Luft bzw.  $N_2$  bei einer Heizrate von  $10 \frac{K}{min}$  bis  $1000^\circ C$

Material	$(\frac{\Delta m}{m_0})_{Luft}$ [%]	$T_{Onset,Luft}$ [ $^\circ C$ ]	$(\frac{\Delta m}{m_0})_{N_2}$ [%]	$T_{Onset,N_2}$ [ $^\circ C$ ]
PEI	99,78	573	50	529
PES	97,94	550	62	554
PPSU	99,99	557	57	554
RTM6	99,85	362	92	374

Es ist zu erkennen, dass alle TP eine Onset-Temperatur um  $550^\circ C$  besitzen. Dies liegt weit über den Werten für RTM6 von etwa  $365^\circ C$ . Bis auf einen Rest von 2% bei PES verbrennen diese unter Luft vollständig. Unter  $N_2$  bleibt bei den TP ein Rückstand zwischen 40 und 50 wt-% zurück. Dies liegt weit über dem Rückstand von 8 wt-% von RTM6 und belegt, dass diese TP als intrinsische Flammhemmer dienen können und nicht die Zersetzungstemperatur des Verbundes herabsetzen.

### 3.6 Zusammenfassung

Aufgrund der Anbindung an das Harzsystem und den daraus resultierenden interlaminaeren Eigenschaften werden PEEK und PPS nicht weiter betrachtet. Phenoxy zeigt eine gute Anbindung, ist jedoch mit einem  $T_g$  von etwa  $80^\circ C$  nicht für strukturelle Anwendungen in der Luftfahrt geeignet. PES zeigt bei TGA-Messungen und in der Cone Kalorimetrie ein ungünstigeres Verhalten als PEI oder PPSU. Außerdem reduziert PES die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die interlaminaere Bruchzähigkeit. Zudem zeigt PES bis auf eine höhere  $t_i$  ein schlechteres Brandverhalten. Dies lässt vermuten, dass der Schutzeffekt mit PES am geringsten ist und somit im Vergleich zu PEI auch die Reduzierung von  $t_i$  geringer ist. PPSU zeigt starke Wash-Out-Effekte. Daher sind die Vorgänge während der Verarbeitung sowie die Bauteileigenschaften ungewiss. PSU und PPSU zeigen eine gute Anbindung und eine hohe Löslichkeit im Matrixharz. PSU wird aufgrund der schlechten Hochtemperatureigenschaften gegenüber PES, PEI und PPSU und der hohen Löslichkeit in RTM6 und den damit verbundenen Unsicherheiten in der TP-Verteilung, der Homogenität und dem evtl. nicht mehr vorhandenen Lagenaufbau ebenfalls nicht weiter betrachtet. PEI ist ebenfalls in RTM6 löslich, zeigt jedoch

kaum Wash-Out-Effekte. Daher ist eine deutliche Verbesserung der interlaminaren Eigenschaften zu erkennen ohne dass die TP-Lage vollständig aufgelöst wird. Daher wird im Folgenden PEI Ultem<sup>®</sup>1000 als TP für die Zwischenlagen hergenommen. Des Weiteren wurde ein Einfluss der Foliendicke auf das Brandverhalten festgestellt. Die weiteren Untersuchungen wurden mit Folien der Dicke 50 und 125  $\mu\text{m}$  durchgeführt.

Zudem wurde aufgrund der Beobachtung, dass PEI bereits ab einer Temperatur von etwa 120°C in RTM6 löslich wird, die Standardinfusionstemperatur von RTM6 von 120°C auf 100°C gesenkt. Die anschließende Haltestufe von 120°C wurde allerdings beibehalten, um lokale Vermischungen zu erreichen.

Zum Verständnis des Einflusses der TP auf das Laminat sind weitere Untersuchungen der Löslichkeit der TP im Harzsystem nötig. Mit diesen Erkenntnissen können Probleme bei der Verarbeitung vermieden und die Löslichkeit genutzt werden, um die Bauteileigenschaften gezielt zu verbessern. Untersuchungen dazu werden aufbauend auf dieser Arbeit durchgeführt. Dabei wird auf das Lösungsverhalten sowie die Phasenseparation und deren Einfluss auf die Aushärtung und Materialeigenschaften eingegangen.

## 4 Entwicklung des Multi-Lagen-Laminats

In diesem Kapitel wurde der Laminataufbau hinsichtlich des Brandverhaltens optimiert. Dabei wurde auf die Perforierung und die Lage der TP-Lagen im Laminat eingegangen. Um eine Aussage über die Machbarkeit der MLL zu erhalten, wurde deren Einfluss auf die Bauteilqualität, Verarbeitbarkeit und Drapierbarkeit untersucht.

### 4.1 Material

Aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurden nur TP-Lagen aus PEI Ultem<sup>®</sup>1000 der Dicke 50 und 125  $\mu\text{m}$  betrachtet. Zudem wurde das in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Harzsystem und Fasergelege verwendet.

### 4.2 Lagenaufbau der Lamine

Ziel dieses Abschnitts ist die optimale Position der TP-Lagen im MLL bzgl. Brandverhalten zu bestimmen. Dazu wurden MLL im Cone Kalorimeter geprüft, in denen TP-Lagen der Dicke 50  $\mu\text{m}$  an unterschiedlichen Positionen zwischen den Fasergelegen eingebracht wurden.

#### 4.2.1 Probenherstellung

Für diese Messserie wurden die TP-Folien mit einer Dornenwalze perforiert (siehe Abschnitt 4.3.3). In Abschnitt 4.3 wird der Einfluss der Perforierung auf die Verarbeitbarkeit und das Brandverhalten untersucht und die Perforierung hinsichtlich des Brandverhaltens optimiert.

Der quasiisotrope Aufbau der Faserlagen entspricht  $[(+45/-45)(90/0)]_2\text{s}$ . Da die TP-Lagen als Schutz für das darunter liegende Material dienen sollen, wurden diese nur oberflächennah ins Laminat eingebracht. Zudem ist darauf zu achten, dass die Lamine weiterhin symmetrisch aufgebaut sind. Daraus ergibt sich als mögliche Konfiguration eine Folie auf der Oberfläche (Konfiguration 2) bzw. eine Folie unter der ersten biaxialen Faserlage (Konfiguration 4). Des Weiteren wurde untersucht, wie sich MLL mit zwei TP-Lagen verhalten. Dazu wurde jeweils eine weitere TP-Folie unter der nächst tieferen



Faserlage eingebracht (Konfiguration 1 und 3). Die Konfigurationen sind in Abbildung 25 schematisch gezeigt. Die Proben wurden wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt, zugeschnitten und auf deren Qualität untersucht.

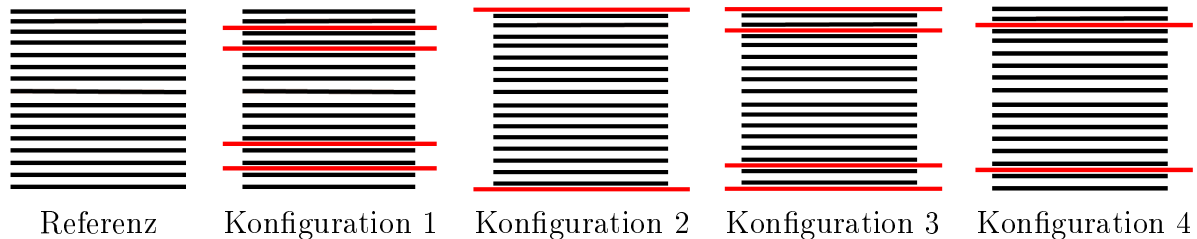


Abbildung 25: Quasiisotroper Lagenaufbau der untersuchten Proben; unidirektionale Faserlagen (schwarz), Thermoplastlagen (rot)

#### 4.2.2 Durchführung

Die Proben wurden wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben im Cone Kalorimeter getestet.

#### 4.2.3 Ergebnisse

Die Referenz hat eine Dicke von  $4,3 \pm 0,1$  mm. Die Dicke der Konfigurationen mit zwei TP-Lagen beträgt  $4,4 \pm 0,1$  mm und mit vier TP-Lagen beträgt  $4,8 \pm 0,1$  mm. Diese Dickenunterschiede müssen bei der Auswertung von Messergebnissen, besonders der mechanischen Kennwerten, berücksichtigt werden.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  aufgelistet. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse aus dem vorangehenden Abschnitt mit  $125 \mu\text{m}$ -Folien hinzugefügt. Zusätzlich sind in Abbildung 26 repräsentative Messungen der unterschiedlichen Konfigurationen graphisch dargestellt.

In der Tabelle sowie der Abbildung ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Konfiguration 2 mit den Ergebnissen der Referenz übereinstimmen. Dies bestätigt die Beobachtung bei der Versuchsdurchführung, bei der die TP-Lage an der Oberfläche erweicht und sich aus dem Bereich der Wärmebeaufschlagung zurückzieht und somit keinen signifikanten Einfluss auf die Brandeigenschaften hat. Zudem ist zu erkennen, dass bei Konfiguration 3 und 4 zu Beginn der Messung nur ein Peak zu sehen ist. Dies zeigt, dass nur die inneren TP-Lagen einen nennenswerten Einfluss auf das Brandverhalten haben. Bei Konfiguration 1 hingegen sind zu Beginn der Messung zwei Peaks zu erkennen, die auf

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben mit unterschiedlichem Lagenaufbau und Lagendicke

Konfiguration	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{\text{PHRR}}$ [s]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	TSP <sub>240s</sub> [ $\text{m}^2$ ]
Referenz	$135 \pm 1$	$240 \pm 15$	$200 \pm 4$	$34 \pm 1$	$10,1 \pm 0,5$
50 $\mu\text{m}$					
1	$95 \pm 2$	$206 \pm 5$	$208 \pm 6$	$27,5 \pm 0,9$	$9,0 \pm 0,6$
2	$136 \pm 3$	$226 \pm 3$	$243 \pm 6$	$32 \pm 3$	$6,3 \pm 0,7$
3	$103 \pm 24$	$199 \pm 7$	$243 \pm 6$	$29,8 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,7$
4	$82 \pm 2$	$222 \pm 5$	$222 \pm 17$	$31,0 \pm 0,7$	$8,5 \pm 0,6$
125 $\mu\text{m}$					
1	$84 \pm 18$	$157 \pm 10$	$185 \pm 39$	$27 \pm 2$	$5,2 \pm 0,2$
3	$118 \pm 12$	$172 \pm 2$	$330 \pm 30$	$33 \pm 4$	$1,4 \pm 0,2$

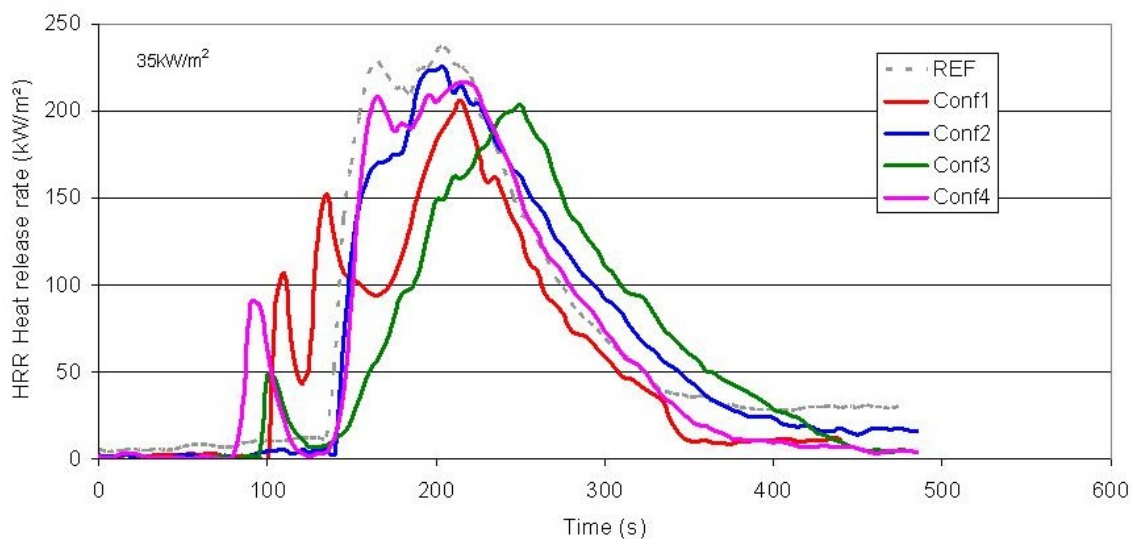


Abbildung 26: Vergleich der Wärmefreisetzungsraten von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichem Lagenaufbau mit der Referenz als Funktion der Zeit

die Verbrennung der Harzsichten über der jeweiligen TP-Lage zurückzuführen sind. Sind diese verbraucht, sinkt HRR bis die Schutzwirkung der TP-Lage nachlässt und das darunterliegende Harzsystem verbrennen kann.

### 4.3 Perforierung der Thermoplastlagen

Der Fließweg des Harzsystems in der Preform während der Infusion im VAP-Prozess ist vorwiegend in z-Richtung und somit bei einem Bauteil von 4 mm Dicke sehr kurz. Durch thermoplastische Zwischenlagen müsste das Bauteil jedoch in der xy-Ebene entlang der Lagen durch die Faserlagen infundiert werden. Um dies zu umgehen, müssen die TP-Folien perforiert werden. Neben dem besseren Infusionsverhalten hat dies den Vorteil der besseren Evakuierung der Preform.

Zur Untersuchung des Einflusses der Perforierung auf die Probenqualität und die Brandeigenschaften wurden im ersten Schritt TP-Lagen in Prepregs eingebracht. Dies hat den Vorteil, dass mithilfe des Prepreg-Prozesses aufgrund der geringen Fließwege auch Proben mit unperforierten Zwischenlagen hergestellt und deren Testergebnisse mit Proben mit perforierten Lagen verglichen werden können. Im zweiten Schritt wurden Proben mit unperforierten Lagen im Infusionsprozess hergestellt, um die Fließwege und die Probenqualität zu untersuchen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden abschließend unterschiedliche Perforierungsmethoden verwendet, um weitere Informationen über das Fließverhalten des Harzsystems und den Einfluss des Lochabstandes auf die Verarbeitungs- und Brandeigenschaften zu erhalten.

#### 4.3.1 Untersuchung an Prepreg-Material

##### Probenpräparation

Als Referenz wurde ein quasiisotroper Aufbau  $[(+45/-45)(90/0)]_2s$  äquivalent zu den Infusionsproben aus UD-Prepreglagen MTM 44-1 [202] der Fa. Cytec Industries Inc. verwendet. Die PEI-Lagen der Dicke 50  $\mu\text{m}$  wurden nach  $[+45/-45/TP/90/0/TP/+45/-45/90/0/s]$  (siehe Konfiguration 1 in Abbildung 25) eingebracht. Dabei wurden Proben mit perforierten und unperforierten TP-Lagen hergestellt. Die perforierten Folien wurden mit einer Dornenwalze analog den Folien in Abbildung 30 (oben Mitte und unten links) perforiert. Zur Herstellung der Proben der Maße  $200 \times 300 \text{ mm}^2$  wurde ein Autoklav der Fa. Maschinenbau Scholz GmbH & Co. KG verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 27 (links) dargestellt. Nach der Evakuierung wurde der in Abbildung 27 (rechts) gezeigte Zyklus gefahren. Anschließend wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, Probekörper für Mikroskopie und Cone Kalorimetrie hergestellt.

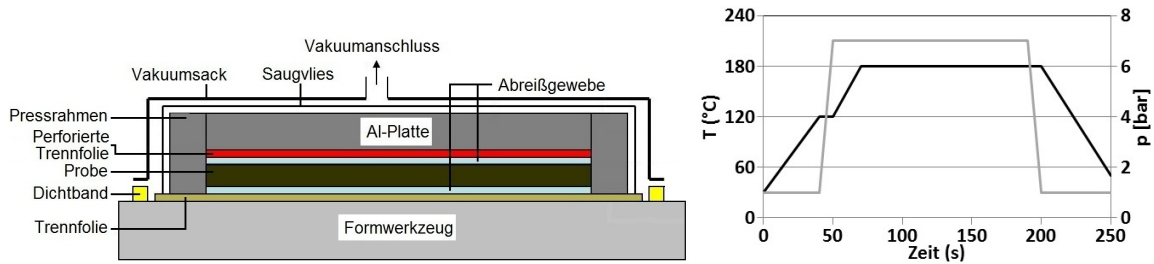


Abbildung 27: Links: Schematische Darstellung eines Aufbaus in einem Prepreg-Prozess; rechts: Autoklavzyklus zur Aushärtung der Prepregs: Temperaturverlauf (schwarz), Druckverlauf (grau)

### Durchführung

Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, im Cone Kalorimeter bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Zusätzlich wurden Schliffbilder erstellt, um die Qualität der Proben zu beurteilen.

### Ergebnisse

In Abbildung 28 sind Schliffbilder der Proben abgebildet. Es konnte kein Einfluss der Perforierung auf die Probenqualität beobachtet werden.

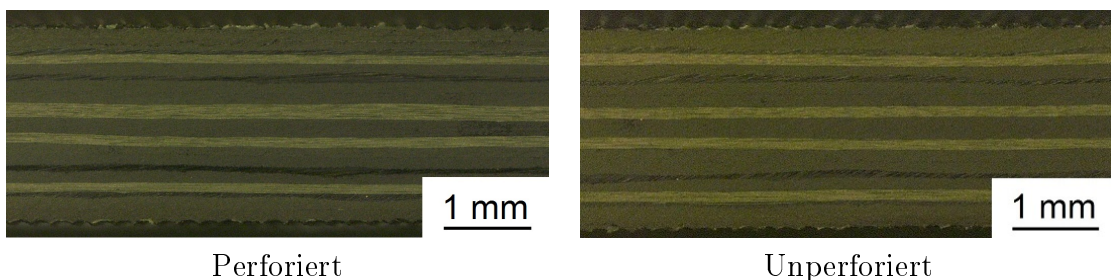


Abbildung 28: Schliffbilder der Multilagenlaminat mit perforierten (links) und unperforierten (rechts) Thermoplastlagen

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  aufgeführt. Aufgrund der Streuung kann kein signifikanter Einfluss beobachtet werden. Tendenziell sinkt  $t_i$  jedoch durch die Perforierung. Dies kann auf zwei Arten interpretiert werden. Erstens können die TP-Lagen zusätzlich zur Expansion für einen Barriereeffekt verantwortlich

sein, der durch die Perforierung verringert wird. Zweitens kann sich eine Gasansammlung von degradiertem Matrixharz unter der TP-Lage sammeln, welche bei perforierten Lagen leichter entweichen könnte und somit die Zwischenlage weniger expandiert. Die maximale Wärmefreisetzungsrate beider Proben ist innerhalb des Fehlers identisch, allerdings fällt auf, dass die Streuung der Messwerte bei der perforierten Probe wesentlich höher ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Perforierung zu Inhomogenitäten des Verbrennungsprozesses führen.

Tabelle 6: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben mit unterschiedlicher Perforierung der thermoplastischen Zwischenlagen

Laminat	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	TSP [ $\text{m}^2$ ]	$\frac{\Delta m}{m}$ [%]
Referenz	$61,5 \pm 0,5$	$93 \pm 7$	$5,8 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,3$
Perforiert	$57 \pm 5$	$79 \pm 9$	$10,6 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$14,8 \pm 1,5$
Unperforiert	$65 \pm 4$	$77,7 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,4$	$14,3 \pm 1,5$

#### 4.3.2 Untersuchung an Infusionsproben

Aus den vorangegangenen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Perforierung einen Einfluss auf das Brandverhalten hat. Im nächsten Schritt wurden Proben mit unperforierten TP-Zwischenlagen im VAP-Verfahren hergestellt, um das Fließverhalten des Harzes zu bestimmen und die Fließwege in der Preform im Infusionsprozess zu untersuchen.

#### Probenherstellung

Die unperforierten TP-Lagen wurden analog zu Abschnitt 3.4.2 in NCF-Lagen der Maße  $400 \times 400$  mm in Konfiguration 1 eingebracht und infundiert.

#### Durchführung

An der Probe wurden Ultraschall- und Mikroskopieuntersuchungen wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde die Probe wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben im Cone Kalorimeter bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  getestet. Dafür wurden die Probekörper aus Bereichen entnommen, die im Ultraschallbild keine Fehler aufweisen.

## Ergebnisse

Obwohl bei dieser Preform das Harz zwischen den TP-Lagen mit einem Abstand einer Biaxiallage ( $500\ \mu\text{m}$ ) z.T. bis zu 20 cm durch komprimierte Faserlagen zurücklegen muss, zeigen Schliffbilder und Ultraschallmessungen bis auf einen Bereich in der Probenmitte eine gute Qualität. Bei Abbildung 29 ist in der Mitte der Probe ein dunkler Bereich zu erkennen, der auf trockene Fasern schließen lässt. Schliffbilder dieses Bereiches zeigen jedoch nur vereinzelte Lunker von etwa  $300\ \mu\text{m}$  Breite und einer Höhe, die einer Einzellage ( $250\ \mu\text{m}$ ) entspricht. Aus der Ultraschallmessung kann geschlossen werden, dass das Harz zwischen den TP-Lagen bei einem Abstand von  $500\ \mu\text{m}$  mindestens 150 mm durch die Faserlagen fließen kann ohne die Probenqualität zu beeinträchtigen. Es lässt sich nicht bestimmen, ob die Fehler dadurch zustande gekommen sind, weil der Fließweg unter diesen Infusionsbedingungen zu lang ist oder schon zu Beginn der Infusion durch die Harzfront an allen Seiten der TP-Lagen die Luft zwischen diesen eingeschlossen hat.

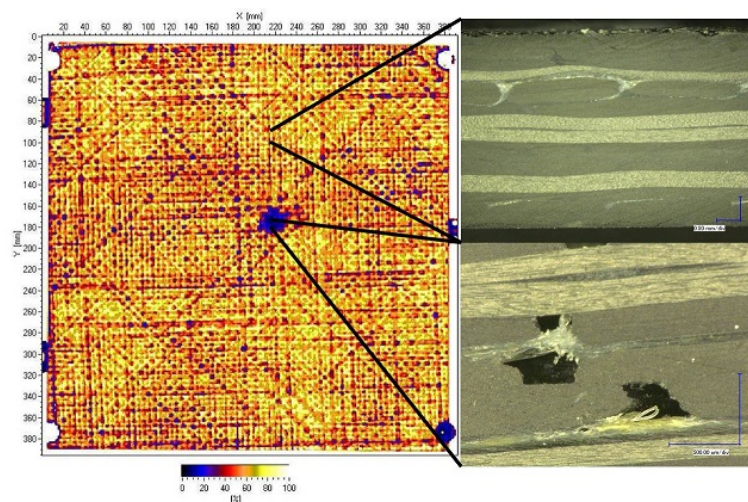


Abbildung 29: Ultraschallaufnahme (links) und Schliffbilder (rechts) der Infusionsprobe mit unperforierter Thermoplastlage

Die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie sind zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4.5 und 4.3.3 in Tabelle 8 in Abschnitt 4.3.3 angegeben. Die Ergebnisse unterscheiden sich innerhalb der Streuung nur unwesentlich. Allerdings zeigen die Proben mit unperforierten Zwischenlagen tendenziell ein besseres Brandverhalten.

### 4.3.3 Untersuchung unterschiedlicher Perforierungen

Um weitere Erkenntnisse über den Einfluss der Perforierung auf das Brandverhalten zu bekommen, wurden weitere Lamine hergestellt, deren TP-Zwischenlagen vor dem Infusionsprozess unterschiedlich perforiert wurden. Auf Basis der vorangehenden Untersuchung und den Abmessungen der beaufschlagten Probenfläche im Cone Kalorimeter von  $94 \times 94 \text{ cm}^2$  wurde bei der Perforierung ein maximaler Lochabstand von 7 cm gewählt. Es ist zu bedenken, dass der maximale Lochabstand vom Lochdurchmesser und der Harzviskosität abhängt. Zudem haben die Faserlagen und deren Verdichtung, sowie die Druckdifferenz und Temperatur beim Infusionsprozess einen Einfluss auf den maximal möglichen Lochabstand.

#### Probenherstellung

Die Perforierungen wurden mit unterschiedlichen Methoden in die TP-Lagen eingebracht. Neben den in Abbildung 30 (oben) gezeigten Methoden mit Nähroboter, Dornenwalze und Laser wurden Perforierungen per Hand durchgeführt. Bei Verwendung der Dornenwalzen ist das Perforierungsmuster auf die Verteilung der Dornen auf der Walze festgelegt. Somit ist das Muster gut reproduzierbar. Bei der Verwendung des Nähroboters und des Lasers wurde jeweils ein Muster programmiert, das dadurch ebenfalls gut reproduzierbar ist. Bei den hexagonalen Mustern und dem Bohrer bzw. Stanzwerkzeug wurde eine Schablone hergestellt, um eine möglichst genaue Reproduzierbarkeit zu erreichen. Die möglichen Abweichungen im Muster sind in Tabelle 7 mit den Mustern angegeben. Die Perforierungsmuster sind in Abbildung 30 (unten) schematisch dargestellt. Die Parameter der Muster sind in Tabelle 7 aufgeführt. Es wurden Proben der Konfiguration 1 wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt.

#### Durchführung

Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, mittels Ultraschall und Mikroskopie untersucht und, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, im Cone Kalorimeter getestet.

#### Ergebnisse

Bei der Perforierung mit einem gepulsten Laser entstehen starke Degradationen am Lochrand (siehe Abbildung 30 rechts unten). Dies könnte aufgrund einer geringeren

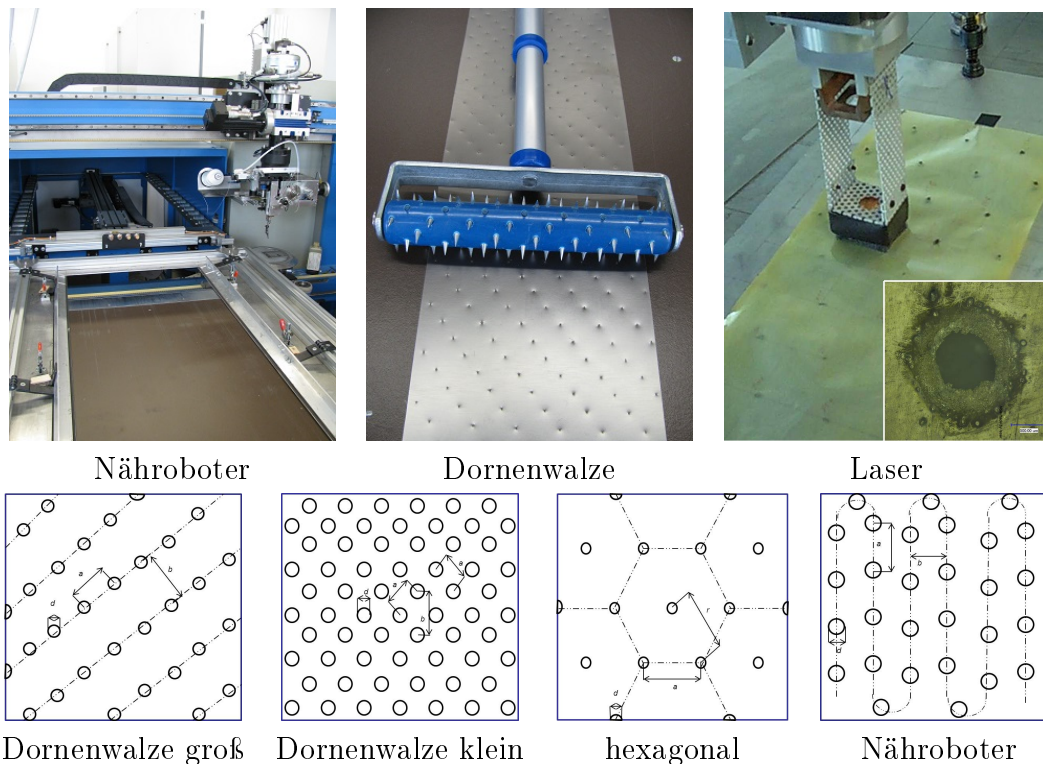


Abbildung 30: Hilfsmittel zur Perforierung der Thermoplastlagen (oben) und eine schematische Darstellung der Perforierungsmuster einschließlich Benennung der Maße, die in Tabelle 7 angegeben sind (unten)

Löslichkeit des TP an den Lochrändern einen positiven Einfluss auf das Fließverhalten des Harzes beim Infusionsprozess (verringerte Löslichkeit) haben. Zudem könnte es einen positiven Effekt auf das Brandverhalten geben, da diese Bereiche bereits karbonisiert sind. Da dies jedoch nicht näher untersucht wurde, wurde die Perforierung mittels Laser in dieser Arbeit nur für Lagen verwendet, die durch Modifizierung spröde und damit nicht mechanisch perforierbar waren (siehe Abschnitt 8.7.6).

Die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie sind in Tabelle 8 aufgeführt und mit einer Referenz ohne TP-Lagen verglichen. Es ist zu erkennen, dass mit Erhöhung des Lochabstandes bei der hexagonalen Perforierung  $t_i$  steigt und die Streuung abnimmt. Dies stimmt mit den Ergebnissen in Abschnitt 4.3.1 überein. Allerdings liegen die Ergebnisse der Proben mit einem Lochabstand von 7 cm immer noch deutlich unter den Ergebnissen der Referenz. Bei „PHRR“ kann aufgrund der Streuung keine Aussage getroffen werden. Die gesamte freigesetzte Wärme „THR“ sinkt mit steigendem Lochabstand, was für eine



Tabelle 7: Auflistung der Werte der in Abbildung 30 definierten Parameter der Perforierungsmuster

Perforationsmuster	d [mm]	a [mm]	b [mm]
Dornenwalze groß	$0,8 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,5$	$15,7 \pm 0,4$
Dornenwalze klein	$0,4 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,1$
Hexagonal 30	$1,1 \pm 0,2$	30	–
Hexagonal 50	$1,1 \pm 0,2$	50	–
Hexagonal 70	$1,1 \pm 0,2$	70	–
Nähroboter	$1,0 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,1$
Laser	$1 \pm 0,1$	50	–
Bohrer/Stanzwerkzeug	$1 \pm 0,1$	50	–
Bohrer/Stanzwerkzeug	$2 \pm 0,1$	50	–

stärkere Karbonisierung der Pyrolysegase sprechen würde. Es ist nicht bekannt, ob die starke Streuung auf die Perforierung oder allgemein auf die Verarbeitung zurückzuführen ist. Um dies zu verifizieren und eine eindeutige Aussage über den Einfluss der Perforierung auf die Brandeigenschaften machen zu können, sind weitere Versuchsreihen nötig. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die hexagonale Perforierung mit einem Abstand von 7 cm die günstigsten Brandeigenschaften bzgl.  $t_i$ , „PHRR“, „THR“, „TSP“ und  $\frac{\Delta m}{m}$  zeigt.

## 4.4 Bestimmung des Faservolumengehalts

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit die zusätzlichen Lagen einen Einfluss auf den Herstellungsprozess und somit auf die Laminat- und Bauteileigenschaften haben. Dabei wird vor allem auf die Dichte  $\rho$  und den Faservolumengehalt (FVG) eingegangen.

### 4.4.1 Durchführung

Das Referenzmaterial besteht aus 8 Biaxiallagen und wurde wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt. Die MLL wurden wie in Abbildung 20 beschrieben mit Konfiguration 1 hergestellt. Zusätzlich wurde eine Probe mit Konfiguration 3 hergestellt, um

Tabelle 8: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie von Proben mit unterschiedlicher Perforierung der Thermoplastlagen

Laminat	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	TSP [ $\text{m}^2$ ]	$\frac{\Delta m}{m}$ [%]
Referenz	$135,0 \pm 0,8$	$239 \pm 15$	$33,6 \pm 1,1$	$12,4 \pm 0,4$	$20,3 \pm 0,4$
Unperforiert	$101 \pm 3$	$208 \pm 25$	$25 \pm 2$	$10,0 \pm 0,4$	$17,9 \pm 0,4$
Dornenwalze	$95 \pm 2$	$206 \pm 5$	$27,5 \pm 0,9$	$11 \pm 1,0$	$19,0 \pm 0,6$
Hexagonal-3	$99 \pm 16$	$198 \pm 3$	$28,7 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,2$
Hexagonal-5	$90 \pm 10$	$184 \pm 9$	$28,6 \pm 1,2$	$11,0 \pm 0,5$	$19,5 \pm 0,6$
Hexagonal-7	$113 \pm 5$	$187 \pm 7$	$26,9 \pm 0,8$	$9,8 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,4$
Nähroboter	$95 \pm 15$	$199 \pm 10$	$27 \pm 2$	$10,0 \pm 1,2$	$18,1 \pm 1,1$
kleine Walze	$97 \pm 11$	$178 \pm 27$	$24,1 \pm 0,6$	–	$15 \pm 0,6$

zu überprüfen, ob der Laminataufbau einen Einfluss auf die die in diesem Abschnitt untersuchten Materialeigenschaften hat.

Die Dichte  $\rho$  und der FVG wurden jeweils über zwei Verfahren bestimmt und verglichen.  $\rho_{\text{geo}}$  und  $FVG_{\text{geo}}$  wurden über das Gewicht und die Geometrie der Probekörper bestimmt.  $\rho_{\text{ISO}}$  wurde mithilfe der Auftriebsmethode nach Norm DIN EN ISO 1183-1 [203] bestimmt. Mithilfe des mittleren Flächengewichts der Gelege von  $548 \pm 10 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  [178, 179, 180] kann über die Lagenzahl der FVG bestimmt werden. Über die Dicke der TP-Lagen und die Dichte von PEI von  $1,27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [188] wurde zusätzlich die Dicke  $d_{\text{abzüglich TP}}$  und Masse  $m_{\text{abzüglich TP}}$  des CFK-Anteils der Proben bestimmt.  $FVG_{\text{ISO}}$  wurde nasschemisch mittels Oxidationsmethode ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) nach Norm DIN EN 2564 [204] ermittelt.

#### 4.4.2 Ergebnisse

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Analysen gezeigt. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Bestimmungsweisen der Dichte und des FVG stimmen innerhalb des Fehlers gut überein. Die Dichte der Probe mit  $25 \mu\text{m}$ -Lagen ist allerdings im Vergleich zu den anderen Proben zu hoch. Die Dichte dieser Probe übersteigt den Wert der Referenz. Dies ist wahrscheinlich aufgrund des geringen TP-Anteils in dieser Probe auf die Streuung der Messwerte zurückzuführen. Dies konnte jedoch nicht geklärt werden.

Die Dichte der MLL ist geringer als die Dichte der Referenz. Dies ist auf die Reduzierung des Faseranteils zurückzuführen, da die Fasern eine Dichte von  $1,78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [205], das Harz eine Dichte von  $1,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [174] und die TP-Lagen eine Dichte von  $1,27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [188] aufweisen. Addiert man auf die Masse und das Volumen der Referenz vier TP-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$ , so erhält man eine Dichte von  $1,48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Diese stimmt mit der nasschemisch bestimmten Dichte der MLL von  $1,47 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  sehr gut überein. Zudem wurde die Dichte von MLL der Dicke  $2,5 \text{ mm}$  aus vier Biaxiallagen und drei PEI-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 35) bestimmt. Diese beträgt  $1,46 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Addiert man auf die Referenz ( $2,1 \text{ mm}$ ) drei TP-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$ , so erhält man eine Dichte von  $1,45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Beide Werte sind geringer als die Dichte der Probe mit Konfiguration 1. Dies liegt daran, dass der Anteil des TP am Laminat prozentual größer ist als bei den Proben der Konfiguration 1.

Tabelle 9: Vergleich des theoretischen, sowie des nasschemisch bestimmten Faservolumenanteiles von Proben mit unterschiedlichem Lagenaufbau und unterschiedlichen Thermoplastlagen

PEI Konf 1	Referenz	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$
$\rho_{\text{geo}} [\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	$1,47 \pm 0,03$	$1,46 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,03$	$1,44 \pm 0,02$
$\rho_{\text{ISO}} [\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	$1,51 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,02$	1,50	$1,47 \pm 0,02 \pm 0,01$
$m_{\text{abzüglich TP}} [\text{g}]$	$62,0 \pm 0,7$	$61,5 \pm 0,4$	$61,1 \pm 0,8$	$62,1 \pm 0,2$
$d_{\text{abzüglich TP}} [\text{mm}]$	$4,2 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$
$FVG_{\text{geo}} [\text{vol-}\%]$	$57,7 \pm 1,1$	$57,5 \pm 0,8$	$56,6 \pm 1,2$	$51,9 \pm 0,3$
$FVG_{\text{ISO}} [\text{vol-}\%]$	59,5	59,6	56,7	50,8
Probe	PEI 125 $\mu\text{m}$ Konf 3	PES 50 $\mu\text{m}$	PES 125 $\mu\text{m}$	
$\rho_{\text{geo}} [\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	$1,46 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,01$	
$\rho_{\text{ISO}} [\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	1,48	1,52	1,49	
$m_{\text{abzüglich TP}} [\text{g}]$	$62,0 \pm 0,2$	$61,2 \pm 0,2$	$63,5 \pm 0,6$	
$d_{\text{abzüglich TP}} [\text{mm}]$	$4,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	
$FVG_{\text{geo}} [\text{vol-}\%]$	$51,3 \pm 0,2$	$56,6 \pm 0,3$	$51,0 \pm 0,8$	
$FVG_{\text{ISO}} [\text{vol-}\%]$	52,1	58,6	53,0	

Zusätzlich sind in Tabelle 9 die Masse und die Dicke der MLL abzüglich der theoretischen Masse und Dicke der TP-Lagen angegeben. Diese stimmen innerhalb der Streuung

mit den Werten der Referenz überein, womit die Dichte und somit der FVG der faserverstärkten Harzlagen zwischen den TP-Lagen nicht beeinflusst wird. Es wurde zusätzlich der FVG mit PEI-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 3 untersucht (Aufbau vgl. Abbildung 20). Diese zeigt die gleichen Ergebnisse, wie die Proben mit 125  $\mu\text{m}$  dicken PEI-Lagen der Konfiguration 1. Des Weiteren wurde der FVG von Proben mit 50 und 125  $\mu\text{m}$  dicken PES-Lagen der Konfiguration 1 bestimmt. Diese entsprechen den Ergebnissen mit PEI-Lagen. Ultraschalluntersuchungen und Schlibfbilder zeigen eine homogene Probenqualität ohne sichtbare trockene Stellen oder Lufteinschlüssen.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Lagen zwischen den TP-Schichten den gleichen Harz- und Faseranteil haben, wie die Referenz und diese im Infusionsverfahren nicht beeinflussen. Allerdings wird durch die TP-Lagen der FVG und damit auch die Dichte des gesamten Laminats verringert. Durch Faserverstärkung der TP-Lagen könnte dies kompensiert werden (siehe faserverstärkte TP-Lagen in Abschnitt 8.4).

## 4.5 Bestimmung der Medienbeständigkeit

Komponenten in einem Flugzeug müssen bei der Zertifizierung auf bestimmte Medienbeständigkeiten untersucht werden. Im Kabinenbereich sind dies beispielsweise Tenside, LM, Bleichmittel, Säuren oder Basen, die in Reinigungsmitteln enthalten sein können. Bei strukturellen Materialien hingegen spielen Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit und Betriebsstoffe, wie z.B. Kerosin und Hydrauliköl eine Rolle. Das hier verwendete Polyetherimid (PEI) ist resistent gegen UV-Strahlung [206, 207, 166] und beständig gegen die meisten Treibstoffe und Flüssigkeiten [206]. Zudem zeigen dynamische sowie schockartige Temperaturänderungen kaum Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften [208]. Allerdings ist die Beständigkeit gegen Hydrauliköle, wie z.B. Skydrol bei längerer Einwirkzeit (72 h) oder höheren Temperaturen (85°C) nicht gegeben [206]. Mit Hinblick auf die Anwendung in der Luftfahrt muss untersucht werden, ob die MLL den Anforderungen bzgl. Beständigkeit gegenüber gebräuchlichen Medien genügen.

### 4.5.1 Durchführung

In diesem Abschnitt wurde die Beständigkeit gegen die für die zur Zertifizierung in der Luftfahrt wichtigen Stoffe Kerosin und Skydrol sowie das für C-faserverstärkte Epoxidharze kritische Hot/Wet-Verhalten bestimmt. Es wurden Referenzen und MLL mit PEI-

Lagen der Dicke 50  $\mu\text{m}$ , wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, hergestellt. Die Dicke der Referenz beträgt  $2,18 \pm 0,05$  mm und die Dicke der MLL-Proben  $2,31 \pm 0,05$  mm. Obwohl aus der Scherfestigkeit  $\tau_{\text{ILS}}$  die Probengeometrie herausgerechnet ist, muss beim Vergleich der Ergebnisse zwischen den unterschiedlichen Proben berücksichtigt werden, dass die Prüfkörpergeometrie im Allgemeinen (und hier die unterschiedliche Probendicke im Speziellen) einen Einfluss auf das Verhalten des Materials haben kann. Des Weiteren wurden Proben aus Cetex<sup>®</sup>PEI [209, 210] der Dicke  $2,66 \pm 0,05$  mm untersucht. Cetex<sup>®</sup>PEI ist ein carbonfaserverstärktes PEI der Fa. TenCate, welches in Abschnitt 8.4 näher erläutert und untersucht wird. Für jedes Medium wurden von jedem Material jeweils drei Probekörper hergestellt. Die Proben wurden unter definierten Bedingungen 1000 h eingelagert und anschließend wurde die interlaminare Scherfestigkeit  $\tau_{\text{ILS}}$  nach Norm DIN EN 2563 [211] gemessen. Für die Bestimmung der Kerosinbeständigkeit wurden die Proben bei TÜV Süd Industrie Service GmbH in München bei 40°C in JP-8 Aviation Turbine Fuel [212] in Anlehnung an DIN ISO 1817 [213] eingelagert. Für die Untersuchung der Beständigkeit gegen Hydrauliköle wurden die Proben bei 70°C in ein Skydrol/Wasser-Gemisch mit einem pH-Wert zwischen 1,5 und 2,0 in der wässrigen Phase eingelagert (Durchführung am Fraunhofer IFAM in Bremen). Verwendet wurde das in der Luftfahrt gebräuchliche Skydrol<sup>®</sup>500 B4 der Fa. Solutia Europe S.A./N.V. [214]. Für die Untersuchung des Hot/Wet-Verhaltens wurden die Proben bei 85 % RH und 70°C in Anlehnung an DIN EN 2823 [215] eingelagert. Als Referenz wurden Proben bei Normklima (50 % RH 20°C) eingelagert. Vor, während und nach der Einlagerung wurde das Gewicht der Proben gemessen. Die Prüfungen wurden jeweils unter Normbedingungen durchgeführt. Bei der Diskussion muss beachtet werden, dass vor der Einlagerung die Proben bei Normklima gelagert und nicht rückgetrocknet wurden, da der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften gegenüber den Kennwerten unter Normalbedingungen liegt.

#### 4.5.2 Ergebnisse

Nach der Einlagerung sind bei keinen Proben Auffälligkeiten, wie z.B. Blasen, Einschlüsse, Kratzer, Risse oder Ungleichmäßigkeiten zu erkennen. In Abbildung 31 ist der prozentuale Gewichtszuwachs der Proben in Relation zum Anfangsgewicht aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Feuchtigkeitsaufnahme der Proben mit thermoplastischen Zwischenlagen etwa 25 % über der Referenz liegt. Durch die PEI-Lagen scheinen die Proben

mehr Wasser aufzunehmen. Jedoch steht dazu im Widerspruch, dass die Proben mit PEI-Matrix in etwa so viel Wasser aufnehmen, wie die Referenz. Bei den Absolutwerten ist noch zu bedenken, dass die Proben vor der Einlagerung bei Normklima gelagert wurden. Das Referenzmaterial (faserverstärktes RTM6) zeigt bei Trocknung einen Massenverlust von etwa 0,4 wt-%. Bei anschließender Hot/Wet-Lagerung zeigen diese einen Massenanstieg von etwa 0,75 wt-%. Dies passt näherungsweise mit der Steigerung von etwa 0,4 wt-% im Diagramm überein. Die gemessenen Werte stimmen mit der Feuchtaufnahme von PEI von 25 - 0.3 wt-% [208, 166] überein.

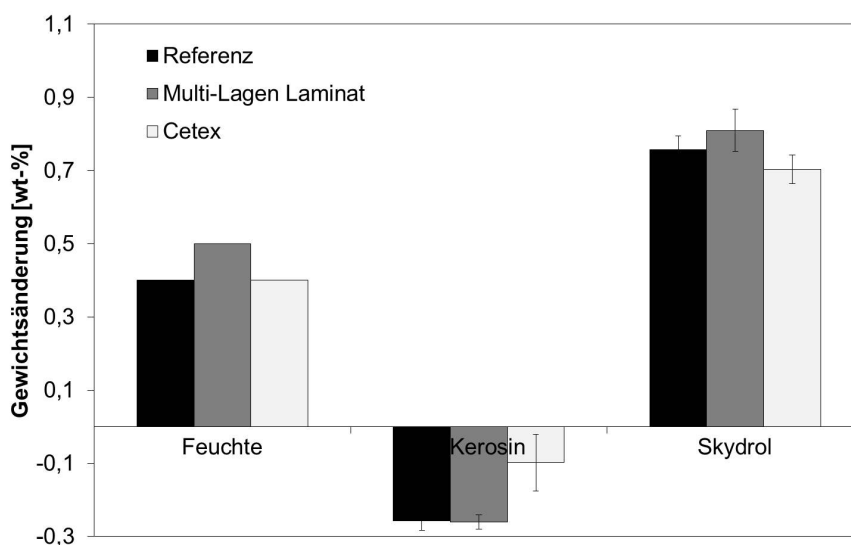


Abbildung 31: Vergleich der relativen Massenzunahme durch Medienaufnahme der Multilagenlaminats mit der Referenz und Proben aus Cetex nach 1000 h Lagerung in unterschiedlichen Medien

Nach der Einlagerung in Kerosin zeigen alle Proben einen Gewichtsabfall, der bei den Proben aus Cetex<sup>®</sup>PEI am geringsten ausfällt, jedoch die größte Streuung aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass die PEI-Matrix weniger anfällig gegenüber Kerosin ist als die RTM6-Matrix. Die negativen Werte deuten darauf hin, dass entweder eine Komponente herausgelöst wird oder die Proben während der Kerosinlagerung Feuchtigkeit abgeben. Aufgrund der schwachen Interaktion zwischen RTM6 und Kerosin, deren schwache Affinität zueinander und des hohen Vernetzungsgrades der Matrix liegt die zweite Erklärung näher.

Die Zunahme der Masse während der Skydrol-Wasser-Lagerung ist größer als die Massenzunahme bei Hot/Wet-Lagerung. Dies ist nachvollziehbar, da die Probe in der wässrigen Phase gelagert wurde und somit zumindest Wasser aufnimmt. Ansonsten ist die Aufnahme der Proben zueinander in der Relation innerhalb der Messgenauigkeit gleich der Aufnahme bei Hot/Wet-Lagerung. Es ist nicht bekannt, ob die Proben nach 1000 h bereits gesättigt sind, es sollte in der Praxis jedoch nicht vorkommen, dass das Strukturmaterial permanent dem Hydrauliköl ausgesetzt ist. Die Gewichtszunahme von PEI in 20 %-iger Phosphorsäure stimmt mit dem in [166] angegebenen Wert von etwa 1 wt-% überein. Jedoch ist zu bedenken, dass die hier verwendeten Proben etwa zur Hälfte aus Fasern bestehen und damit die Änderung nicht direkt mit der im reinen Material verglichen werden kann.

Nach der Prüfung wurden Schlibfbilder der Proben angefertigt und unter dem Mikroskop untersucht. Im Bruchbild (Abbildung 32) ist durchgehend eine plastische Verformung erkennbar. Im mittleren Bereich der Probe sind Brüche in den Proben erkennbar, die sich jedoch nicht bis zum Probenende fortsetzen. In Abbildung 33 oben sind die Ergebnisse der ILSS-Prüfung dargestellt. Als erstes fällt auf, dass die Proben aus Cetex<sup>®</sup>PEI eine wesentlich höhere  $\tau_{ILS}$  haben als die Infusionsproben mit RTM6-Matrix. Die Werte ändern sich nicht signifikant. Allerdings liegen die Werte der MLL jeweils leicht über den Werten der Referenz. Da  $\tau_{ILS}$  auf die Probendicke normiert ist, können diese Differenzen auf das Material zurückgeführt werden. Zudem ist die Verringerung von  $\tau_{ILS}$  der MLL durch den Medieneinfluss tendenziell geringer als bei der Referenz.

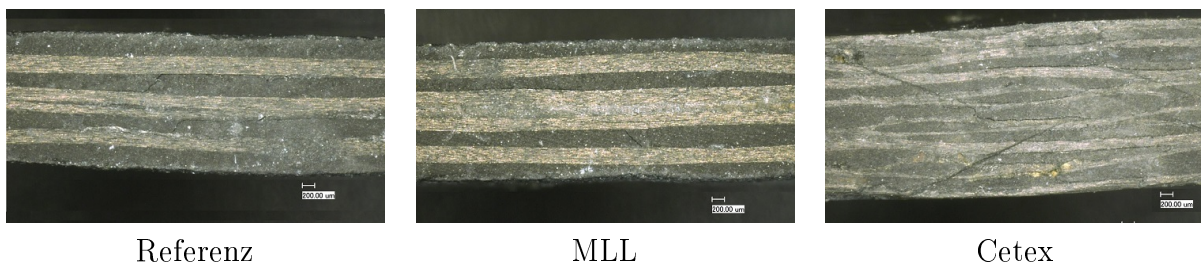


Abbildung 32: Schlibfbilder der im Skydrol/Wasser-Gemisch gelagerten Proben nach der Prüfung der interlaminaren Scherfestigkeit

In Abbildung 33 unten ist die relative Änderung von  $\tau_{ILS}$  nach der Lagerung zur Referenzmessung aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Änderung von  $\tau_{ILS}$  beim MLL

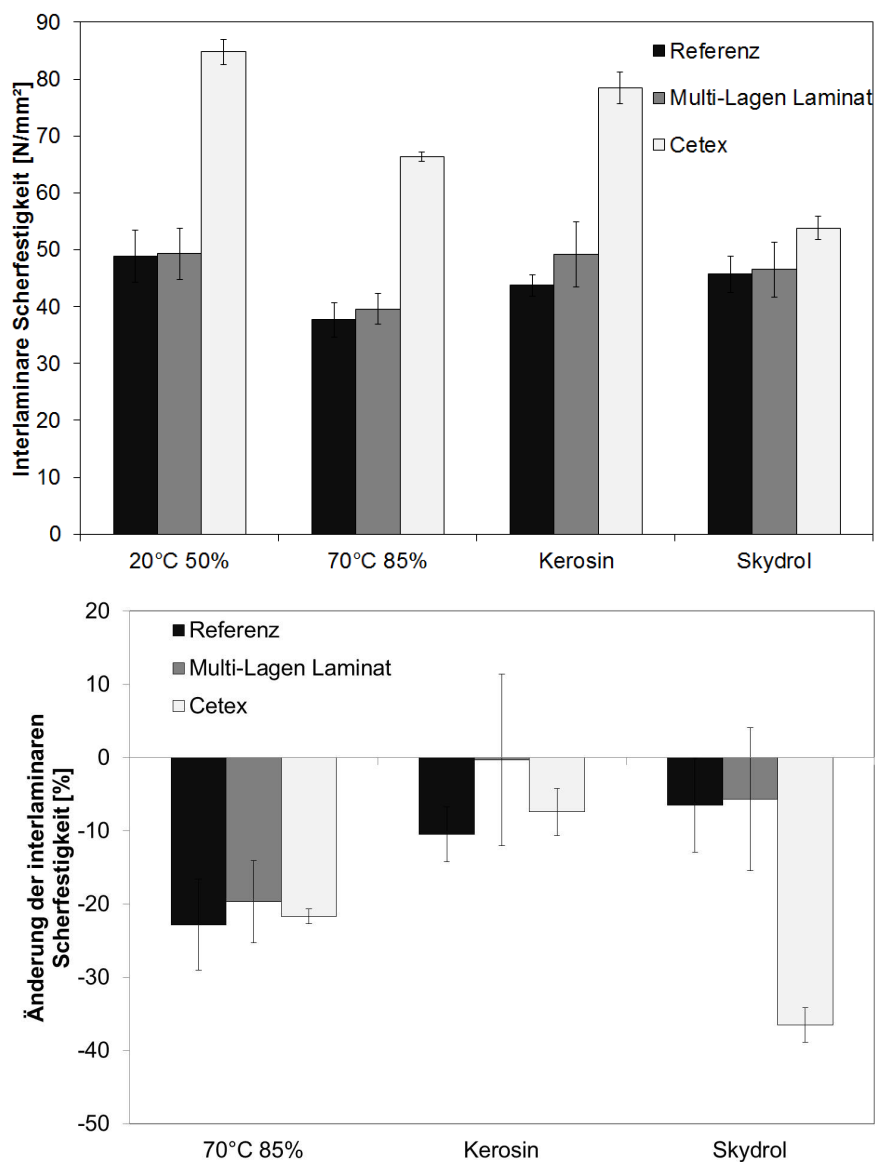


Abbildung 33: Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeit  $\tau_{LS}$  der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen; oben: Absolutwerte; unten: relative Änderung gegenüber den Proben, die bei Normklima gelagert wurden

durch die Medienlagerung geringer ist als bei der Referenz. Diese liegen jedoch aufgrund der großen Streuung im Bereich der Referenz. Die Ursache für die große Streuung ist wahrscheinlich der MLL-Aufbau. Durch diesen ist das Material inhomogen, was zu un-



terschiedlich starken Medieneinflüssen kommen kann. Zusätzlich kann die Inhomogenität größeren Einfluss auf die Prüfkennwerte haben. Bei Cetex<sup>®</sup> ist nach Skydrol-Lagerung ein Abfall von 37% zu erkennen. Nach [216] ist PEI jedoch exzellent resistent gegen Mineralöle, Kerosin und 10 bis 100 prozentiger Phosphorsäure bei etwa 20°C. Nach [166] ist reines PEI jedoch anfällig für Skydrol/Wasser-Gemische.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Beständigkeit gegen Kerosin und Skydrol sowie die Hot/Wet-Eigenschaften durch die Modifizierung mit den TP-Zwischenlagen nicht signifikant beeinträchtigt werden.

## 4.6 Drapierbarkeit

Damit das MLL für strukturelle Bauteile verwendet werden kann, muss die Drapierbarkeit sichergestellt werden. Bei der Fa. APC Composite in Schweden wurden hierfür Probekörper mit PEI-Lagen der Dicke 125 µm mit zweifacher Krümmung hergestellt.

Hierfür wurde zuerst eine TP-Folie auf ein zweifach gekrümmtes Formwerkzeug abgelegt und bei 170°C mit einer Druckdifferenz von 0.97 bar an das Werkzeug angepresst (Abbildung 34 links). Da beim Thermoformen nur der gekrümmte Bereich erhitzt wurde, ist ein Verzug in der Folie außerhalb des gekrümmten Bereichs entstanden. Dies kann durch Erhitzen und Evakuieren der gesamten Fläche vermieden werden. Nach dem Abkühlen der Folie wurde diese perforiert. Anschließend wurde ein Glasgewebe als Abstandhalter auf die Folie gelegt und eine weitere TP-Lage aufgelegt. Diese wurde ebenfalls wie oben beschrieben thermogeformt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis ein Aufbau von 8 TP-Lagen und 8 Faserlagen erreicht wurde. Anschließend wurde die Preform aus den TP-Lagen alternierend mit C-Faserlagen drapiert und wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben infundiert und ausgehärtet. Ein Querschnitt dieser Probe (Dicke 3,5 mm) ist in Abbildung 34 rechts abgebildet.

In dem Verfahren können während des Umformprozesses direkt die Faserlagen des fertigen Bauteils verwendet werden. Allerdings muss dann darauf geachtet werden, dass diese bei dem Prozess nicht beschädigt oder verzogen werden. Im Weiteren kann zudem untersucht werden, ob der Prozess beschleunigt werden kann, indem man die gesamte Preform auf einmal umformt. Dazu könnte man die Preform, wobei alle TP-Lagen bereits perforiert sein müssen, auf dem Formwerkzeug drapieren und mit dem Vakuuminfusionsaufbau die Preform evakuieren. Da der Raumdruck nicht ausreicht die gesamte Preform auf einmal umzuformen, kann dies bei zusätzlichem Überdruck in einem Autoklaven

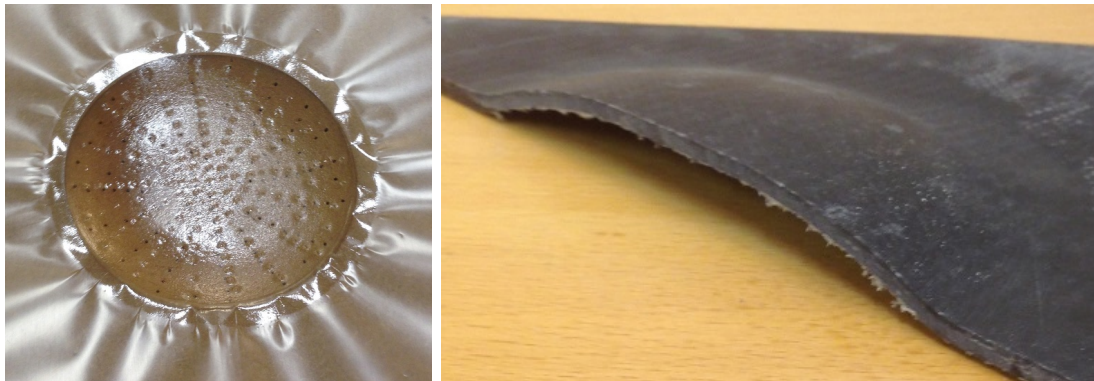


Abbildung 34: Links: thermogeformte und anschließend perforierte Thermoplastlage auf Formwerkzeug, rechts: Querschnitt des fertigen Bauteils

durchgeführt werden. Jedoch sollte die Verwendung eines Autoklaven vermieden werden (vgl. Abschnitt 1).

Es wurden bereits MLL der Maße  $600 \times 600$  mm und einer Dicke von 2 bis 4,8 mm hergestellt. Die Größe ebener Bauteile ist dabei nur von der Größe des VAP-Ofens beschränkt. In laufenden Projekten wird in nächster Zukunft die Realisierbarkeit eines Demonstrators untersucht.

## 4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass ein MLL mit PEI-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$  in Konfiguration 1 das günstigste Brandverhalten zeigt. Dabei verbessert sich dieses mit steigendem Abstand der Perforierung. Zudem wurde gezeigt, dass die Zwischenlagen keinen Einfluss auf die Dichte und den FVG der Faserlagen haben. Untersuchungen zur Bestimmung der Medienbeständigkeit haben gezeigt, dass sich diese gegenüber der Referenz nicht verschlechtert, tendenziell sogar verbessert. Abschließend wurde gezeigt, dass aus den MLL auch zweifach gekrümmte sowie großflächige Bauteile hergestellt werden können.

## 5 Bestimmung des Brandverhaltens des Multi-Lagen-Laminats

In diesem Kapitel wird das Brandverhalten und die Feuerbeständigkeit des in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten MLL aufbauend auf den Voruntersuchungen in Abschnitt 3.4 bestimmt und mit der Referenz verglichen. Dabei wird betrachtet, ob das MLL die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Anforderungen, wie z.B. Toxizität, Wärme- und Rauchfreisetzung, erfüllt.

### 5.1 Probenpräparation

Aufgrund der für die durchgeführten Prüfungen erforderlichen Probendicken wurden zusätzlich zu den in Abschnitt 3.4.2 bereits betrachteten Dicken (vgl. Abbildung 20) in diesem Abschnitt Proben der Dicke 2 bzw. 3 mm, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Der Lagenaufbau orientiert sich dabei an Konfiguration 1 und ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt. Aus diesen wurden jeweils normgerechte (siehe jeweilige Norm der Prüfverfahren) Prüfkörper, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, herausgeschnitten.

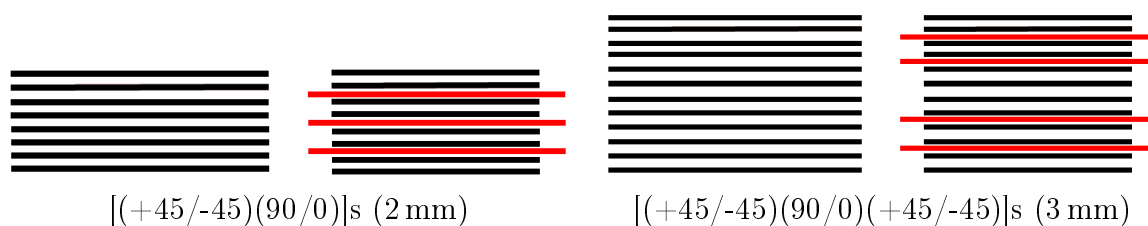


Abbildung 35: Lagenaufbau der Prüfkörper für die Bestimmung des Brandverhaltens; schwarz: biaxiale Fasergelege, rot: Polyetherimidlage der Dicke 125  $\mu\text{m}$

### 5.2 Brennbarkeit und Flammausbreitung

Die Brennbarkeit und Flammausbreitung wurde mithilfe des vertikalen und horizontalen Bunsenbrennertests (Abschnitt 2.5.1) bestimmt.

### 5.2.1 Durchführung

Geprüft wurde das Referenzmaterial der Dicke 4 mm und den äquivalenten MLL mit einer Lagendicke von 50 und 125  $\mu\text{m}$  (Konfiguration 1). Von jedem Material wurden jeweils drei Prüfkörper im vertikalen 60 s-Bunsenbrennertest, im vertikalen 12 s-Bunsenbrennertest nach AITM 2.0002 bzw. ISO 119252 [217, 218] und im horizontalen 15 s-Bunsenbrennertest nach AITM 2.0003 [219] geprüft.

### 5.2.2 Ergebnisse

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Bunsenbrennertests gezeigt. Im vertikalen 12 s-Test und horizontalen 15 s-Test konnte keine Flambbildung beobachtet und keine Degradierung festgestellt werden. Daher sind die Anforderungen an das Material in diesen Tests erfüllt. Bei dem 60 s-Test ist zu erkennen, dass die Nachbrennzeit nach entfernen der Flamme  $t_N$  und die Höhe der Beschädigung am Prüfkörper  $l_B$  mit steigender Foliendicke abnehmen. Die Anforderung an  $l_B$  ist bereits bei der Referenz erfüllt. Die Anforderung bei  $t_N$  wird nur von der Probe mit 125  $\mu\text{m}$  dicken Lagen erfüllt. Bei  $t_N$  von PEI 125  $\mu\text{m}$  ist zu bedenken, dass der Wert in der Größenordnung des Fehlers durch den Experimentator liegt und somit die Standardabweichung nicht den wirklichen Fehler angibt. Mit dem vertikalen Test sollte zudem festgestellt werden, ob durch die forcierte Delamination im Brandfall im Laminat ein Kamineffekt entsteht, der die Wärmefreisetzungsrates und die vertikale Ausbreitungsgeschwindigkeit des Brandes erhöht. Eine visuelle Beurteilung des geschädigten Bereichs hat gezeigt, dass durch die Zwischenlagen keine zusätzliche Delaminierung stattfindet (Abbildung 36). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die entstehenden Pyrolysegase das Probeninnere über die belastete Kante verlassen können oder darauf, dass der Großteil der Probe kalt und unbeschädigt bleibt, was eine Delamination verhindert.



Abbildung 36: Vergleich der beaufschlagten Kante der Prüfkörper nach vertikalem 60 s-Test

Tabelle 10: Vergleich der Ergebnisse der Bunsenbrenner-Tests von Multilagenlaminaten mit PEI-Lagen unterschiedlicher Dicke mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen

Test	60 s vertikal			12 s vertikal			15 s horizontal
	$t_N$ [s]	$l_B$ [mm]	$t_T$ [s]	$t_N$ [s]	$l_B$ [mm]	$t_T$ [s]	$v_f$ [ $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ ]
Anforderung	$\leq 15$	$\leq 152$	$\leq 3$	$\leq 15$	$\leq 203$	$\leq 5$	$\leq 64$ bzw. $\leq 102$
Referenz	$22,4 \pm 1,2$	$109 \pm 7$	–	0	0	–	0
PEI 50 $\mu\text{m}$	$17,5 \pm 0,9$	$103 \pm 4$	–	0	0	–	0
PEI 125 $\mu\text{m}$	$1,4 \pm 0,3$	$95 \pm 7$	–	0	0	–	0

### 5.3 Wärmefreisetzung

#### 5.3.1 Durchführung

Die Wärmefreisetzung wurde mithilfe eines OSU-Kalorimeters (siehe Abschnitt 2.5.1) ermittelt. Dazu wurden jeweils drei Prüfkörper der nominalen Dicke 2 mm in vertikaler Position bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  nach Fire Testing Handbook, DOT/FAA/AR-00/12, Chapter 5 bzw. AITM 2.0006 [112, 220] getestet.

#### 5.3.2 Ergebnisse

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der OSU-Kalorimetrie zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die maximale Wärmefreisetzungsrates nach 5 min  $HRR_{\text{max}}^{5 \text{ min}}$  durch die Zwischenlagen deutlich verringert wird. Außerdem wird diese zeitlich deutlich verzögert. Zwei der Proben hatten nach 113 bzw. 116 s die maximale Wärmefreisetzungsrates, die dritte Probe jedoch bei 51 s. Dies ist an der hohen Standardabweichung zu erkennen und lässt sich damit erklären, dass der bei den MLL auftretende Peak zu Beginn der Messung höher ist, als der Peak bei der Verbrennung des restlichen Laminats (vgl. Abbildung 26). Ob dies auf eine stärkere Harzansammlung an der Oberfläche oder durch beschädigte TP-Lagen zurückzuführen ist, kann nicht bestimmt werden. Die gesamte freigesetzte Wärme nach 2 min  $HR_{2 \text{ min}}$  wird durch die Zwischenlagen ebenfalls reduziert.  $HRR_{\text{max}}^{5 \text{ min}}$  und  $HR^{2 \text{ min}}$  beider Materialien übersteigen jedoch immer noch die Kriterien für Kabinenmaterial von  $65 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bzw.  $65 \frac{\text{kWmin}}{\text{m}^2}$ .

Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse der OSU-Kalorimetrie von Multilagenlaminaten mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen

Material	$HRR_{\max}^{5 \min} [\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}]$	$t_{HRR_{\max}} [\text{s}]$	$HR^{2 \min} [\frac{\text{kWmin}}{\text{m}^2}]$
Anforderungen	$\leq 65$	–	$\leq 65$
Referenz	$122 \pm 9$	$84 \pm 7$	$125 \pm 3$
PEI	$89 \pm 5$	$93 \pm 30$	$95 \pm 4$

## 5.4 Rauchfreisetzung und Toxizität

### 5.4.1 Durchführung

Zur Bestimmung der Rauchfreisetzung und Toxizität wurden jeweils drei Prüfkörper der Dicke 2 mm in einer NBS-Kammer (siehe Abschnitt 2.5.1) in vertikaler Position bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  mit einer elektrischen Zündquelle nach Fire Testing Handbook, DOT/FAA/AR-00/12, Chapter 6 bzw. AITM 2.0007 [201, 221] und AITM 3.0005 [87] getestet. Diese Ergebnisse werden zusätzlich mit Ergebnissen der Cone Kalorimetrie verglichen.

### 5.4.2 Ergebnisse

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse des NBS-Tests und der Toxizität zusammen mit den Anforderungen im Kabinenbereich [201, 87, 82] dargestellt. Dabei ist  $D_m^4$  die maximale Rauchdichte innerhalb der ersten 4 min. Des Weiteren wurden die toxischen Stoffe Cyanwasserstoff (HCN), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) betrachtet. Es ist zu erkennen, dass die Freisetzung von Rauch und der untersuchten toxischen Stoffen beider Materialien die Anforderungen erfüllen. Dabei ist die Freisetzung jeder Komponente beim MLL geringer als bei der Referenz. Dies deutet auf einen Barriereeffekt hin, der den Austritt dieser Komponenten verringert. Die Verringerung der Rauchdichte lässt sich jedoch auch dahingehend erklären, dass wie bereits in Abschnitt 3 die Wärme-freisetzung und damit die Zersetzung und Verbrennung des größten Teils des Materials durch die Zwischenlagen verzögert wird und dadurch auch die Freisetzung von Rauch und toxischen Gasen geringer bzw. verzögert ist. In Abschnitt 3.4.5 konnte bei der Cone Kalorimetrie ebenfalls eine starke Verringerung von  $TSP_{240s}$  mit steigender Lagendicke beobachtet werden. Die hohe Streuung der Rauchfreisetzung der MLL ist ein weiterer Hinweis auf die Barriere Wirkung der Zwischenlagen. Bei manchen Proben bricht die Bar-

rierschicht frühzeitig auf, was zu einer verstärkten Rauchfreisetzung führt. Der Grund hierfür könnten Inhomogenitäten in den Probekörpern, z.B. aufgrund der Perforierungen, sein. Dies führt dazu, dass die Rauchfreisetzung solcher Proben sich näher an der Rauchfreisetzung der Referenz befindet.

Tabelle 12: Vergleich der spezifischen optischen Rauchdichte und der toxischen Anteile der Verbrennungsprodukte des Multilagenlaminats mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen

Material	$D_m^4$ [-]	HCN [ppm]	CO [ppm]	NO <sub>x</sub> [ppm]
Anforderungen	200	150	1000	100
Referenz	167 ± 2	30 ± 1	231 ± 33	75 ± 2
MLL	156 ± 15	18 ± 3	175 ± 1	38 ± 3

In Abbildung 37 sind repräsentative Freisetzungsraten von CO und CO<sub>2</sub> während der Cone Kalorimetrie einer Referenz und zweier MLL mit Lagen der Dicke 125 µm gezeigt. Diese zeigen ebenfalls eine Reduzierung und Verzögerung der Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub>. Dies deutet ebenfalls auf einen Barriereeffekt hin, der die Entstehung der Gase verzögert oder die Freisetzung verringert. Zudem wird gezeigt, dass durch die Entstehung einer Barrierschicht die Freisetzung von CO nicht erhöht wird.

## 5.5 Analyse der Pyrolysegase

Zum Verständnis des Brandverhaltens und der Freisetzung von toxischen Stoffen wurden zusätzlich die Zersetzungsprodukte jeweils von ausgehärtetem RTM6 und von PEI untersucht. Dazu wurden Proben in einer Thermowaage TGA-IR Q5000 der Fa. TA Instruments wie in Abschnitt 3.5 beschrieben unter Luft bzw. unter N<sub>2</sub> erhitzt und die Zersetzungsprodukte in der Gasphase in einem FTIR-Gasphasenspektrometer Nicolet iS10 der Fa. Thermo Fisher Scientific Inc. bestimmt, das über ein TGA-Interface an die Probenkammer des TGA-Geräts gekoppelt wird.

### 5.5.1 Ergebnisse

In Tabelle 13 sind die in der Gasphase nachgewiesenen Moleküle bzw. Stoffgruppen aufgelistet. Die Spektren wurden bei den Temperaturen ausgewertet, bei denen die Aus-

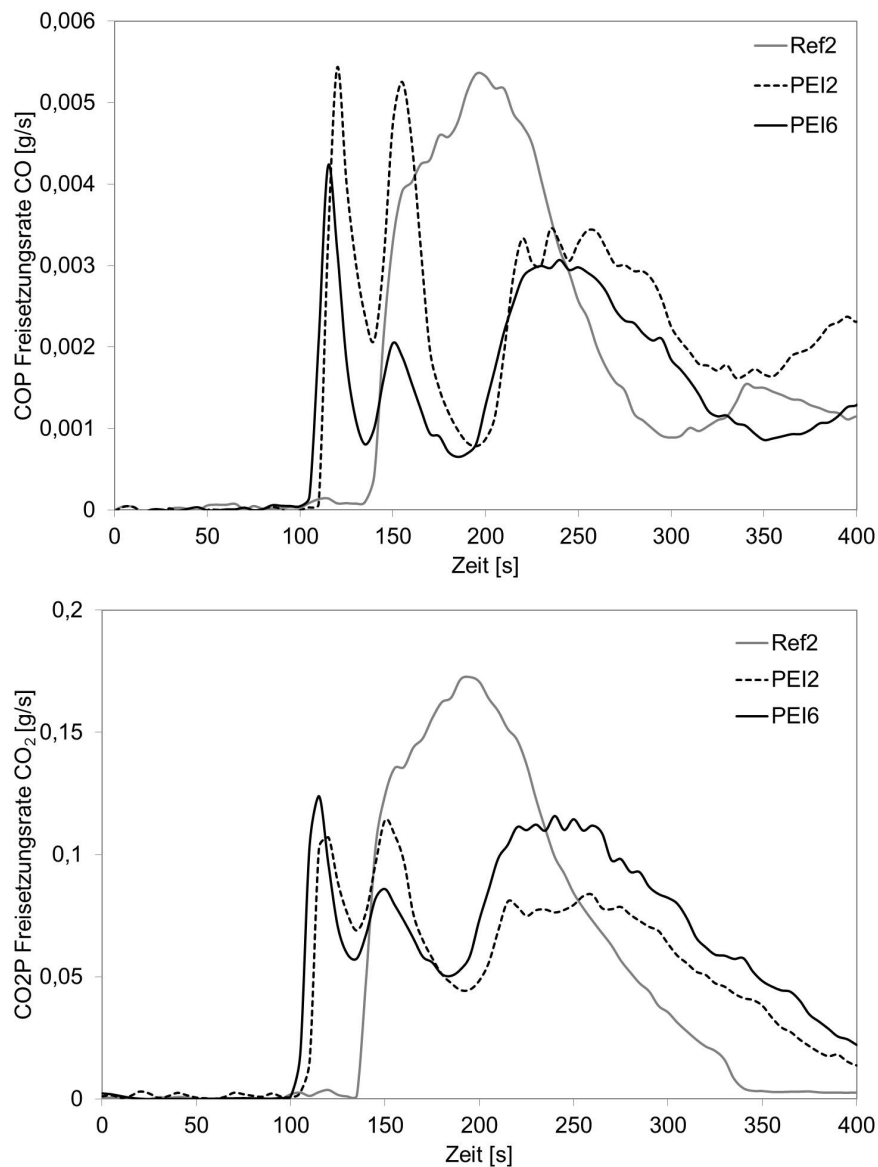


Abbildung 37: Vergleich der CO- (oben) und CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten (unten) aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Multilagenlaminaten mit der Referenz

prägung der Banden am höchsten ist. Daher weichen die Messpunkte von den in der TGA bestimmten Zersetzungstemperaturen ab. Die Kurven der TGA-Messungen und die FTIR-Spektren sind im Anhang in Abbildung 91 bis 96 gezeigt. Zudem sind in Abbildung 97 und 98 die Intensitäten in Falschfarbendiagramme gegen die Zeit und die



Wellenzahl dargestellt. In diesen Diagrammen kann gut erkannt werden, dass die Banden von PEI bei höheren Temperaturen liegen, als die Banden von RTM6.

Tabelle 13: Vergleich der Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie der freigesetzten Gase bei TGA-Messungen unter Luft bzw. N<sub>2</sub>; gezeigt sind die bei bestimmten Temperaturen in der Abluft gemessenen Substanzen

Material	Atmosphäre	T [°C]	Zersetzungs-/Verbrennungsprodukte
RTM6	N <sub>2</sub>	142	H <sub>2</sub> O
		390	H <sub>2</sub> O, Heptane
		421	Heptane, Trans-4-Octene, Tetramethylpentadecane, 2-methyl-1-Pentanol, Menthol
	Luft	400	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , Heptan, Trans-4-Octane
		598	CO <sub>2</sub>
PEI	N <sub>2</sub>	550	CO <sub>2</sub> , P-Tolualdehyde
	Luft	545	CO <sub>2</sub>
		650	CO <sub>2</sub>

Unter Luft und unter N<sub>2</sub> zeigt PEI in der TGA jeweils eine erste Zersetzungstemperatur bei etwa 544°C und eine zweite bei 650°C. Unter N<sub>2</sub> ist die zweite Zersetzungstemperatur allerdings kaum ausgeprägt. Im Gegensatz zur vollständigen Verbrennung unter Luft beträgt der Rückstand unter N<sub>2</sub> etwa 50,5%. RTM6 hat unter Luft mehrere Zersetzungstemperaturen. Die niedrigste liegt bei 356°C, die mittlere bei 403°C und die höchste bei 588°C, bei der die Masse unter 0,5% abfällt. Dies stimmt mit dem Zersetzungsverhalten von Epoxidharzen unter Luft überein [31]. Die Zersetzung führt bis 500°C zu einem größeren Anteil an aromatischen Strukturen. Bei Temperaturen über 500°C verbrennt es restlos [31]. Unter N<sub>2</sub> hingegen ist nur eine Zersetzungstemperatur von etwa 422°C zu erkennen und die Restmasse beträgt nur 9,7%. Dies entspricht ebenfalls dem Zersetzungsverhalten von Epoxidharzen [31]. Diese zersetzen sich unter N<sub>2</sub> in zwei Schritten. Bei 300°C entsteht vorwiegend H<sub>2</sub>O durch die Dehydratation der sekundären Alkoholgruppen. Ab etwa 400°C zersetzt es sich durch Abspaltung der übrigen aliphatischen C–N und C–O sowie der C-Phenyl-Bindungen fast vollständig [31]. Der stabile Rest ist ein Ergebnis von Aromatisierungsreaktionen und liegt üblicherweise zwischen 4 und 30% und steigt mit der Vernetzungsdichte [31]. Die Ergebnisse weisen

darauf hin, dass PEI durch die höhere Zersetzungstemperatur und die Restmasse von etwa 50 % flammbeständiger ist und zur Karbonisierung neigt.

Aus den Spektren geht hervor, dass RTM6 unter  $N_2$  bei niedrigen Temperaturen (142°C) Wasser freisetzt. Dies kann eindeutig auf Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Bei 390°C werden Heptane freigesetzt. Bei 421°C werden weitere kurzkettige Alkene, wie z.B. Trans-4-Octen und Tetramethyl-Pentadecan, Pentanole und Menthol freigesetzt. Unter Luft wird ebenfalls  $H_2O$  freigesetzt. Bei etwa 400°C werden evtl. auch geringe Mengen Heptane und Trans-4-Octen freigesetzt. Bei höheren Temperaturen wird vorwiegend  $CO_2$  freigesetzt, da die Pyrolysegase vollständig mit dem Luftsauerstoff reagieren können. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Literatur überein. Epoxidharze setzen während der Zersetzung Phenole, Aldehyde, Ketone, Kohlenoxide, Methansäure, niedermolekulare gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Wasser frei [16].

PEI setzt unter  $N_2$  bei 550°C  $CO_2$  und evtl. P-Tolualdehyde frei. Unter Luft setzt PEI bei 545 und 650°C vorwiegend  $CO_2$  frei. Dabei ist bei 545°C ein kleiner Anteil  $H_2O$  zu erkennen. Dies ist wieder auf die vollständige Verbrennung der Pyrolysegase zurückzuführen. Bei diesen Temperaturen kann kaum  $H_2O$  nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass der Wasserstoff bereits vorher freigesetzt und wahrscheinlich verbrannt wurde, was auf Karbonisierung des Materials hindeutet.

Abgesehen von Wasser (evtl. Feuchte) können bei RTM6 bereits ab 390°C Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Diese könnten für die Expansion der TP-Lagen verantwortlich sein. Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass RTM6 früher und mehr Zersetzungsprodukte freisetzt als PEI und somit bereits die intrinsische Flammbeständigkeit des PEI einen Einfluss auf das Brandverhalten der MLL haben müsste.

## 5.6 Durchbrandverhalten

Zur Bestimmung der Feuerbeständigkeit bei direkter Flammbeaufschlagung und hohem Wärmefluss wurden Proben im gasbetriebenen Small-Scale-Furnace-Test (siehe Abschnitt 2.5.2) bei Fa. SP Fire Technology of Sweden getestet.

## Durchführung

Es wurden MLL mit 125  $\mu\text{m}$  dicken PEI-Lagen in Konfiguration 1 und Referenzen der Dicke 4,3 mm wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt. Die Proben wurden bei RT und 50 % RH gelagert und anschließend mithilfe eines Propanbrenners geprüft.

## Ergebnisse

In Abbildung 38 ist die Zeit aufgetragen, nach der die abgewandte Probenoberfläche 140 bzw. 180°C erreicht und die Zeit nach der die Probe unter der Last von 12,8 kg mechanisch versagt.

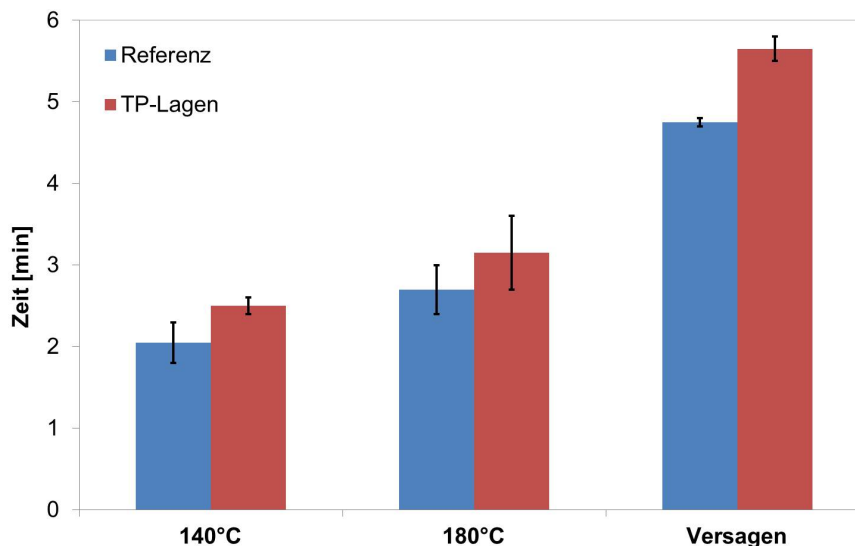


Abbildung 38: Vergleich der Ergebnisse des Small-Scale-Furnace-Tests von Multilagenlaminaten mit der Referenz

Durch die geringe Probendicke ergibt sich eine geringe Messdauer. Dadurch sind die Unterschiede in den Zeiten ebenfalls gering und die Streuung der Messwerte relativ hoch. Trotzdem ist eine tendenzielle Verbesserung durch die TP-Lagen zu erkennen. Eine Analyse der Daten der Thermofühler wurde ebenfalls durchgeführt. Das Integral über die Temperaturen hat ergeben, dass die durch die Versuchsanordnung bedingte Schwankung der Beaufschlagung wesentlich geringer ist als der Unterschied in den Messwerten. Bei diesem Testaufbau zeigen C-faserverstärkte Verbundwerkstoffe im Allgemeinen z.B. ge-

genüber Aluminium oder Glasfasern wesentlich bessere Eigenschaften, da nach Abbrennen der Matrix die Fasern teilweise weiterhin die Probe stabilisieren. Vergleichsmessungen an C-faserverstärkten Epoxidharzproben der Dicke 10 mm wurden nach 90 min Prüfzeit abgebrochen, da die Fasergewebe ein Versagen unter diesen Bedingungen verhindern. Die hier verwendeten Proben sind jedoch nur etwa 4 mm dick und bestehen aus Fasergelegen. Bei Geweben kann eine längere Zeit bis zum Versagen erwartet werden. Da die gebräuchlichen Wandstärken in der Luftfahrt zwischen 1 und 2 mm betragen, wurden keine dickeren Proben geprüft.

## 5.7 Bestimmung der Restfestigkeit nach Cone Kalorimetrie

In diesem Abschnitt wurde untersucht, ob die Restfestigkeit der Proben nach Wärmebeaufschlagung durch die Zwischenlagen erhöht wird. Aufgrund der matrixdominierten Versagensmechanismen beim Drucktest wird dieser zur Bestimmung der Restfestigkeit herangezogen.

### 5.7.1 Probenpräparation

Es wurden Referenzen der Dicke 4 mm und MLL mit TP-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 1 wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt. Diese wurden wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben bei 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  im Cone Kalorimeter getestet. Die Messungen wurden nach 60, 120, 180, 240 und 300 s abgebrochen, um deren Druckfestigkeit an diesen Zeitpunkten zu bestimmen.

### 5.7.2 Durchführung

Die Proben wurden in Anlehnung an die Norm AITM 1.0008 [119] getestet. Da die Prüfkörper für die Cone Kalorimeter  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  betragen und der Rahmen zur Bestimmung der Druckfestigkeit die Maße  $150 \times 100 \text{ mm}^2$  besitzt, wurden in den Rahmen auf die Proben jeweils eine Al-Platte der Maße  $100 \times 50 \text{ mm}^2$  und der Probendicke in den Prüfraumen eingeschoben. Bei diesem Test ist zu beachten, dass die Prüfkörper zum Zeitpunkt der mechanischen Prüfung bereits abgekühlt sind und somit nicht die mechanischen Eigenschaften während eines Brandes ermittelt werden.

### 5.7.3 Ergebnisse

In Abbildung 39 ist die Bruchfestigkeit  $\sigma_M$  des MLL und der Referenz gegen die Beaufschlagungsdauer dargestellt. In das Diagramm ist zusätzlich die Bruchfestigkeit aus Abschnitt 6.2 ohne Beaufschlagung gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass diese nach der Norm AITM 1.0008 [119] geprüft wurden und die beaufschlagten Proben aufgrund der Geometrie in einem modifizierten Aufbau geprüft wurden und daher nicht direkt verglichen werden können. Zudem ist die relative Differenz zwischen  $\sigma_M$  des MLL und der Referenz angegeben. Ohne Wärmebeaufschlagung ist die bereits erwähnte Verringerung von  $\sigma_M$  durch die Einbringung unverstärkter Zwischenlagen. Nach einer Beaufschlagungsdauer von 60 s ist eine signifikante Differenz von 20 % zwischen den Materialien zu erkennen. Dies ist auf die Erweichung der TP-Lagen zurückzuführen und damit auf das Versagen der Opferlagen. Nach 120 s ist jedoch zu erkennen, dass  $\sigma_M$  des MLL um 106 % größer ist, als die Bruchfestigkeit der Referenz. Nach 180 s ist  $\sigma_M$  des MLL bereits 352 % größer. Insbesondere ist zu erkennen, dass sich die Festigkeit des MLL zwischen 60 und 120 s nicht signifikant ändert, während die Festigkeit der Referenz um 67 % abfällt. Dies zeigt, dass die TP-Lagen das Material auf der abgewandten Seite schützen und somit die Restfestigkeit erhöhen, bis die Schutzwirkung nachlässt und auch das MLL sich zersetzt.

## 5.8 Bestimmung der Festigkeit unter Druck während Flammbeaufschlagung

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Restfestigkeit der abgekühlten Probekörper nach der Cone Kalorimetrie untersucht. In diesem Abschnitt werden die Prüfkörper während der Wärmebeaufschlagung unter Druck belastet. Dadurch sollen die mechanischen Eigenschaften während der Beaufschlagung bestimmt werden, da sich diese von den Eigenschaften der abgekühlten Proben unterscheiden.

### 5.8.1 Durchführung

Für die Untersuchung der Flammbeständigkeit unter Druckbelastung wurden Referenzen der Dicke 4 mm und MLL der Konfiguration 1 der Maße  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  verwendet (siehe Abschnitt 3.4.2). Diese wurden mit der in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Messmethode geprüft. Dabei wurden jeweils zwei Prüfkörper entlang der  $0^\circ$ -Achse mit 10, 20 und 30 % der Bruchfestigkeit unter Druck belastet und mit der Flamme eines Propanbrenners mit

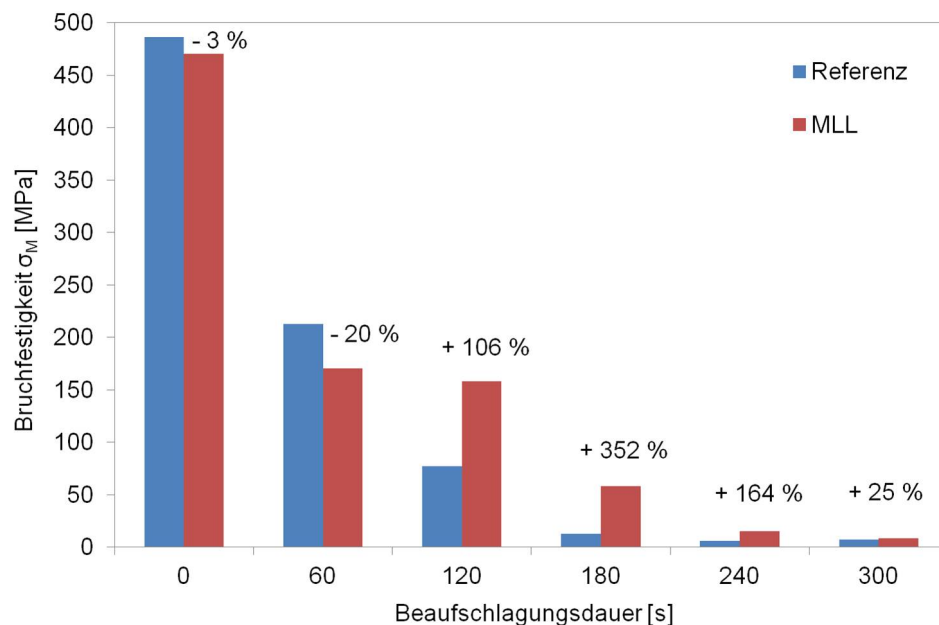


Abbildung 39: Vergleich der Restfestigkeit des Multilagenlaminats mit der Referenz nach definierter Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter

einem Wärmefluss von 70, 116 und 180  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  beaufschlagt. Die 70  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  wurden gewählt, da dies die niedrigste Einstellung ist, die mit dem Brenner reproduzierbar eingestellt werden kann und mit den Ergebnissen der Cone Kalorimetrie vergleichbar ist. 116 und 180  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  wurden gewählt, da diese den Werten bei gängigen Normen zur Bestimmung der Feuerbeständigkeit entsprechen und damit mit diesen bedingt vergleichbar sind. Parallel wurde die Temperatur an der Vorder- und Rückseite über jeweils ein Thermoelement gemessen. Die Referenzwerte der Druckfestigkeit ohne Wärmebeaufschlagung wurden aus Abschnitt 6.2 übernommen.

### 5.8.2 Ergebnisse

In Abbildung 40 ist die Zeit bis zum Versagen der Referenz und der MLL gegen die angelegte Druckspannung aufgetragen. Dabei wurde die Druckspannung auf die jeweilige Bruchfestigkeit ohne Flammbeaufschlagung normiert, da sich dadurch die Verringerung der mechanischen Eigenschaften zwischen den Proben besser vergleichen lässt. Trotzdem ist zu beachten, dass zwar durch die relative Darstellung der Druckspannung die Probendicke berücksichtigt wird, das thermische und das Zersetzungsverhalten der Probe

jedoch durch die reine zusätzliche Dicke beeinflusst wird und dadurch die Zeit bis zum Versagen bei den MLL generell höher sein kann.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei einer Belastung von 10 % der Bruchfestigkeit die Zeit bis zum Versagen  $t_f$  des MLL gegenüber der Referenz bei jeder Beaufschlagung etwa 15s größer ist. Diese Differenz verringert sich zu höheren Lasten. Dies ist verständlich, da bei 100 % der Bruchfestigkeit alle Graphen bei 0 s zusammenlaufen.

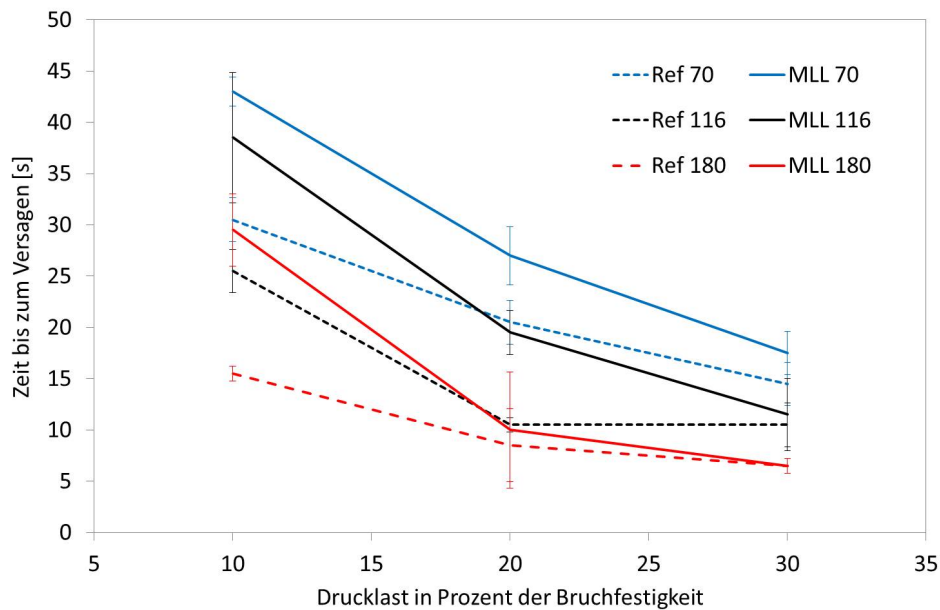


Abbildung 40: Vergleich der Zeit bis zum Versagen der Multilagenlaminats mit der Referenz, aufgetragen in Relation zur jeweiligen Bruchfestigkeit ohne Flammbeaufschlagung in Prozent gegen die angelegte Druckspannung

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Temperaturmessung bei  $t_f$  an der Probenoberfläche auf der feuerzugewandten Seite  $T_h$  (Hot Face) und der abgewandten Seite  $T_c$  (cold face) aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die Werte beider Größen mit steigender Drucklast aufgrund der kürzeren  $t_f$  sinken. Aufgrund der hohen Streuung und den unregelmäßigen Werten von  $T_c$  können aus diesen Werten keine Schlüsse gezogen werden.  $T_h$  der MLL ist hingegen verglichen mit den Werten der Referenz tendenziell höher. Es kann nicht festgestellt werden, ob die höhere Temperatur vollständig auf die höhere Beaufschlagungsdauer bis zum Versagen zurückzuführen ist oder auf eine geringere Wärmeabführung und somit auf einen Isolationseffekt hinweist.

Ob die Ergebnisse auf eine Schutzwirkung der TP-Lagen oder nur auf die höhere Probendicke zurückzuführen sind, kann mit dieser Messreihe nicht bestimmt werden. Dazu müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen z.B. Faserlagen durch TP-Lagen substituiert werden, damit die Probendicke konstant bleibt. Obwohl diese Ergebnisse ebenfalls nicht direkt mit der Referenz vergleichbar sein werden (unterschiedliche Leitfähigkeit und mechanische Eigenschaften der Lagen), können evtl. aus der Gesamtheit der Messungen ein Schluss auf die Schutzwirkung der TP-Lagen gezogen werden.

Tabelle 14: Vergleich der Temperatur der Rückseite  $T_c$  und der Vorderseite  $T_h$  des Multilagenlaminats mit der Referenz zum Zeitpunkt des Versagens unter verschiedenen Wärmebeaufschlagungen  $HF$  und Druckspannungen  $\sigma$

$HF$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$\sigma$ [%]	$T_c$ [°C]		$T_h$ [°C]	
		Referenz	MLL	Referenz	MLL
70	10	123±4	112±18	803±10	887±4
	20	78±8	64±1	729±40	812±35
	30	50±1	47±1	596±66	677±35
116	10	73±48	100±6	953±70	996±48
	20	50±2	52±23	705±35	943±54
	30	54±11	35±9	528±69	496±45
180	10	91±6	99±1	993±24	1135±7
	20	40±11	38±15	700±213	729±301
	30	29±9	31±6	585±66	564±82

## 5.9 Zusammenfassung

MLL zeigen im Allgemeinen ein besseres Brandverhalten und eine bessere Feuerbeständigkeit als die Referenz. Dabei erfüllen die MLL die Anforderungen bzgl. Entflammbarkeit und Flammausbreitung. Die Anforderungen an die Wärmefreisetzung ist nicht erfüllt, wurde jedoch gegenüber der Referenz signifikant verbessert. Die Anforderungen an die Freisetzung von Rauch und toxischen Stoffen sind erfüllt. Dabei zeigen MLL ebenfalls eine Verbesserung gegenüber der Referenz. Bei der Feuerbeständigkeit zeigen die MLL tendenziell bessere Werte. Dies muss jedoch in weiteren Tests verifiziert werden.



Es wurde gezeigt, dass die Restfestigkeit des MLL zu Beginn der Wärmebeaufschlagung aufgrund der erweichenden TP-Lagen und dem Verlust der Opferlagen geringer als bei der Referenz ist, jedoch im Gegensatz zur Referenz durch den Schutz der lasttragenden Lagen für eine bestimmte Zeit eine gewisse Restfestigkeit erhalten bleibt und die Restfestigkeit der Referenz zeitweise um 350 % übersteigt.

Zur weiteren Charakterisierung der MLL können Proben der Dicke 2 mm hergenommen werden. Bei dieser Dicke besteht die Möglichkeit, dass die Probekörper auch beim vertikalen 12 s-Test und dem horizontalen 15 s-Test entzünden.

In weiteren Arbeiten kann der Ansatz betrachtet werden, die Fasergelege durch Gewebe zu ersetzen. Dies würde zwar die mechanischen Eigenschaften reduzieren, jedoch voraussichtlich die Restfestigkeit im Brandfall erhöhen und zudem auf das Nähgarn verzichten, welches einen unbekanntem Einfluss auf das Brandverhalten der MLL hat. Zudem muss für eine spätere Zertifizierung das Durchbrandverhalten nach Norm AITM 2.0010 [80] untersucht werden. Möglichkeiten für Midi- und Large-Scale-Brandtests stehen u.a. an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin und am SP Technical Research Institute of Sweden in Borås zur Verfügung und werden in weiterführenden Arbeiten verwendet.

## 6 Mechanische Charakterisierung des Multi-Lagen-Laminats

Bei der Modifizierung von strukturellen Werkstoffen muss sichergestellt werden, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Modifikationen nicht signifikant verschlechtert werden. In der Luftfahrt muss dabei aufgrund des großen Einflusses des Gewichtes insbesondere auf die spezifischen Kennwerte geachtet werden. In dieser Arbeit wurden die für faserverstärkte Laminats kritischen interlaminaren Eigenschaften, Druckfestigkeit und Impakt-Toleranz betrachtet.

### 6.1 Interlaminare Eigenschaften

#### 6.1.1 Probenpräparation

Für die Bestimmung der interlaminaren Eigenschaften wurden Referenzproben und MLL mit dem in Abbildung 41 gezeigten Aufbau wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt. Die Proben für die Bestimmung der interlaminaren Bruchzähigkeit  $G_{I,C}$  wurden zudem wie in AITM 1.0005 [182] beschrieben präpariert. Abweichend von der Norm wurde der Anriss beim MLL für die Bestimmung von  $G_{I,C}$  zwischen der TP-Lage und der benachbarten  $0^\circ$ -Faserlage eingebracht. Der Anriss wurde vor der Prüfung vorangetrieben, um eine natürliche Risspitze zu erhalten.

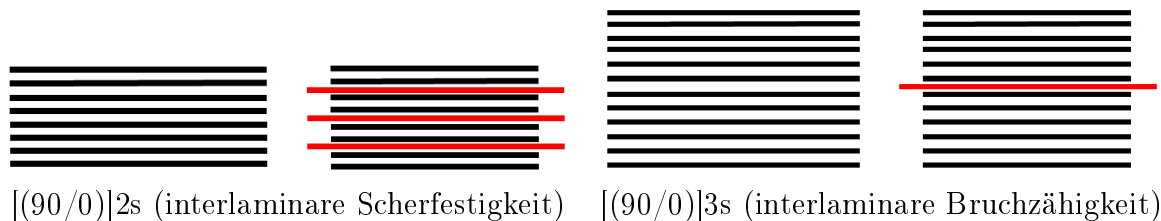


Abbildung 41: Lagenaufbau der Prüfkörper für die mechanische Charakterisierung; schwarz: Faserlage, rot: Polyetherimidlage der Dicke  $125\ \mu\text{m}$

### 6.1.2 Durchführung

Die Prüfkörper wurden gemäß Norm AITM 1.0005 [182], AITM 1.0006 [183] und DIN EN 2563 [211] (bzw. [184, 185, 222, 223]) getestet.

### 6.1.3 Ergebnisse

Wie in Tabelle 15 zu sehen ist, werden durch die TP-Folien die interlaminaren Eigenschaften signifikant erhöht. Dies liegt unter anderem an der guten Anbindung von PEI an die Epoxidmatrix und der teilweisen Zähmodifizierung der Matrix durch den Thermoplasten (siehe Abschnitt 3.2). Auch hier ist zu bedenken, dass die Proben mit den thermoplastischen Zwischenschichten durch diese dicker sind als die Referenzproben. Die Geometrie der Probekörper wird zwar beispielsweise bei der Bestimmung von  $\tau_{\text{ILS}}$  herausgerechnet, jedoch kann die Probendicke auch auf diese Größe einen Einfluss haben. Angesichts der signifikanten Erhöhung der Festigkeit und der Zähigkeit kann dies jedoch vernachlässigt werden.

Tabelle 15: Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeit  $\tau_{\text{ILS}}$  und der interlaminaren Bruchzähigkeit  $G_{\text{I,C}}$  und  $G_{\text{II,C}}$  des Multilagenlaminats mit der Referenz

Probe	$\tau_{\text{ILS}} [\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}]$	$G_{\text{I,C}} [10^2 \cdot \frac{\text{J}}{\text{m}^2}]$	$G_{\text{II,C}} [10^3 \cdot \frac{\text{J}}{\text{m}^2}]$
Referenz	$41 \pm 2$	$3,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
MLL	$57 \pm 9$	$10,6 \pm 1,9$	$2,3 \pm 0,4$
Relative Änderung	+39 %	+188 %	+49 %

## 6.2 Druckfestigkeit

### 6.2.1 Probenpräparation und Durchführung

Die Prüfkörper der Referenz der Dicke 4 mm und der MLL der Konfiguration 1 mit TP-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  wurden wie in Abschnitt 3.4.2 hergestellt und nach Norm 1.0008 [119] präpariert und geprüft.

### 6.2.2 Ergebnisse

Bei diesem Prüfverfahren ist ebenfalls zu bedenken, dass die Proben mit TP-Lagen dicker sind als die Referenzproben. In Tabelle 16 ist die Bruchkraft  $F_{\max}$ , die Bruchfestigkeit  $\sigma_{\max}$  und der Elastizitätsmodul  $E$  angegeben.

Tabelle 16: Vergleich der Druckfestigkeit des Multilagenlaminats mit der Referenz

Material	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_{\max}$ [ $10^2 \cdot \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$ ]	$E$ [GPa]
Referenz	$62 \pm 4$	$4,9 \pm 0,4$	$48,1 \pm 1,0$
MLL	$69 \pm 4$	$4,7 \pm 0,3$	$41,0 \pm 0,3$
Relative Änderung	+11 %	-3 %	-15 %

Es ist zu erkennen, dass die maximale Kraft bis zum Versagen des Bauteils durch die Thermoplastlagen erhöht wird. Die Bruchfestigkeit ändert sich nicht signifikant. Dies zeigt, dass die Druckfestigkeit durch die Thermoplastlagen nicht beeinträchtigt wird und die Maximalkraft durch die zusätzliche Dicke der TP-Lagen erhöht wird.  $E$  sinkt aufgrund der TP-Lagen. Da der Biegemodul nach ASTM D 790 [224] von PEI 3,6 GPa [188] und von RTM6 3,3 GPa [174] beträgt, ist zu erkennen, dass die Steifigkeit vorwiegend durch die Fasern gewonnen wird und die TP-Lagen den FVG des MLL verringern. Dies könnte durch faserverstärkte TP-Lagen evtl. kompensiert werden (vgl. Abschnitt 8.4).

## 6.3 Impact-Toleranz

Faserverstärkte Epoxidharzsysteme sind aufgrund der hochvernetzten, spröden Matrix anfällig für Impaktschäden. Aufgrund der matrixdominierten Versagensmechanismen beim Drucktest eignet sich dieser zur Bestimmung der Restfestigkeit eines Bauteils nach einem Impact.

### 6.3.1 Probenpräparation und Durchführung

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit nach einem Impact wurden MLL mit PEI-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  der Konfiguration 1 wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt und nach Norm ASTM 1.0010 [225] bzw. ISO 18352 [226] mit 10 J, 20 J und 30 J geprüft.

Anschließend wurde die Schadensfläche mittels Ultraschalluntersuchung (siehe Abschnitt 3.4.3) bestimmt und die Restfestigkeit im Drucktest bestimmt.

### 6.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 42 oben ist die Schadensfläche und rechts der CAI-Wert der Referenz und der PEI-Proben gegen die Impakt-Energie aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Schadensfläche bei den modifizierten Proben größer ist als bei der Referenz, maximale Kraft  $F_{\max}$  jedoch ebenfalls. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Energie durch die TP-Lagen und die besseren interlaminaren Eigenschaften von der Impaktstelle in xy-Richtung der Probe geleitet wird. Normiert man die Kraft auf die Probendicke, so sind die Werte innerhalb der Streuung identisch. Dies zeigt, dass die Toleranz gegenüber Impakt Schäden durch die Zwischenlagen nicht signifikant verringert wird. Nach [171] kann die Impakttoleranz durch dünne Zwischenlagen mit einer hohen Zähigkeit um eine Größenordnung verbessert werden. Dies konnte hier nicht beobachtet werden.

## 6.4 Zusammenfassung

Es ist keine Beeinträchtigung der Druckfestigkeit und der Impakttoleranz der Lamine durch die Zwischenlagen zu erkennen. Die interlaminaren Eigenschaften werden durch die Lagen sogar verbessert. Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der MLL wird in Abschnitt 8.4 der Einfluss faserverstärkter TP-Lagen auf die Materialeigenschaften untersucht.

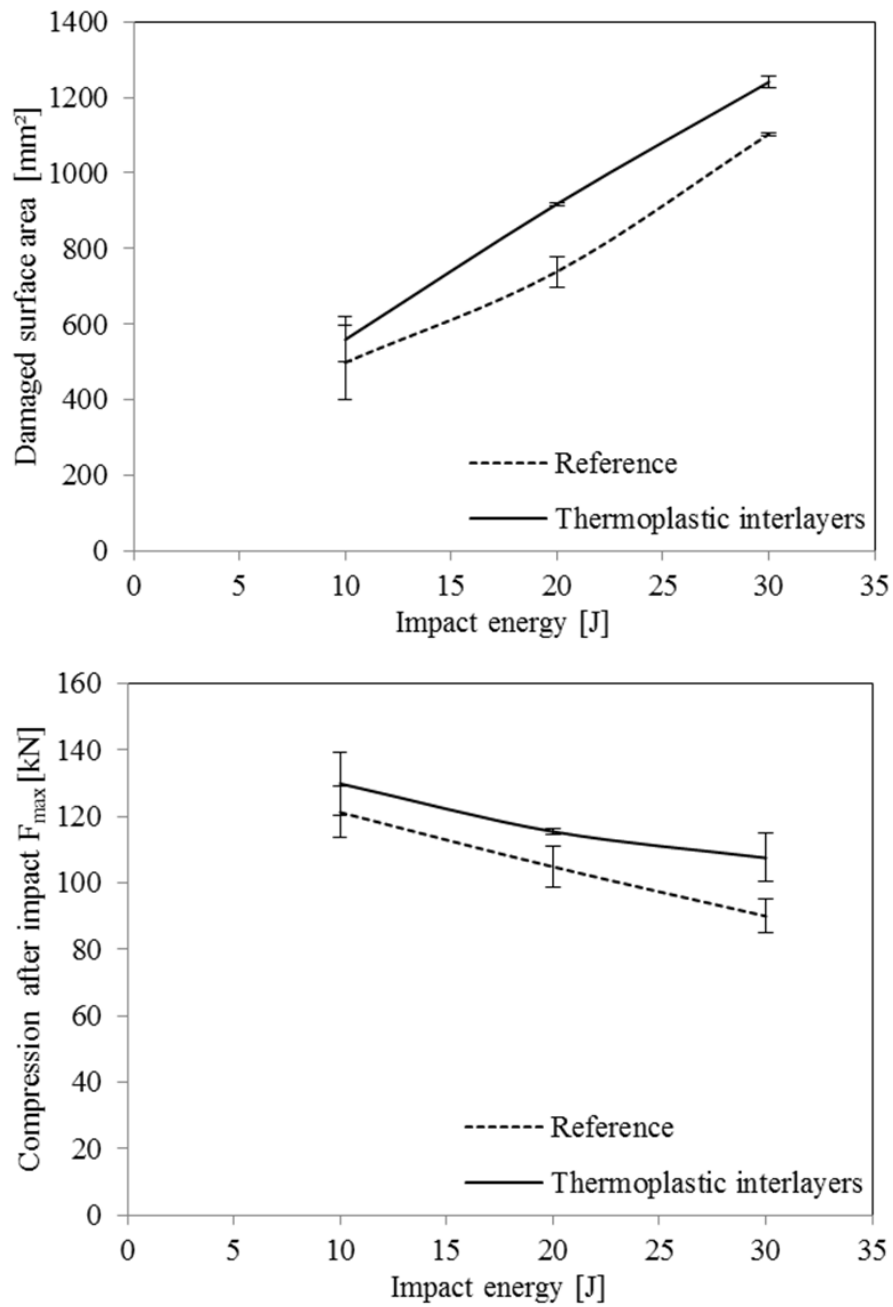


Abbildung 42: Vergleich der Schadensfläche nach dem Impakt-Test (oben) und der Ergebnisse der anschließenden Bestimmung der Restfestigkeit im Druckversuch (unten) der Multilagenlaminats mit der Referenz [227]

## 7 Untersuchung des Brandverhaltens

In diesem Kapitel sollen die Mechanismen hinter den in Kapitel 5 beobachteten Effekten untersucht werden, um mithilfe eines besseren Verständnisses des Verbrennungsprozesses das Brandverhalten zu erklären und das Material darauf aufbauend gezielt zu verbessern.

### 7.1 Einfluss der Wärmebeaufschlagung auf das Brandverhalten

Zusätzlich zu den in Abschnitt 3.4.5 gezeigten Untersuchungen bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  wurde das MLL bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und  $70 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  im Cone Kalorimeter gemessen. Diese Messungen sollen zeigen, ob der Schutz durch die Zwischenlagen auch bei diesen Wärmebeaufschlagungen gegeben ist.

#### 7.1.1 Durchführung

Es wurden MLL mit PEI-Lagen der Dicke 50 und 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 1 und Referenzen der Dicke 4 mm, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Diese wurden bei 25 und  $70 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben im Cone Kalorimeter getestet und mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4.5 verglichen.

#### 7.1.2 Ergebnisse

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei 25, 35, 50 und  $70 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  der MLL mit TP-Lagen der Dicke 50 und 125  $\mu\text{m}$  mit den Ergebnissen der Referenz verglichen. Bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ist zu erkennen, dass die Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  und die gesamte Wärmefreisetzung  $THR$  sich nicht signifikant ändern. Durch die PEI-Lagen sinkt die maximale Wärmefreisetzungsrates  $PHRR$  und auch die Zeit bis zu  $PHRR$  steigt an.  $THR$  ist tendenziell geringer, jedoch nicht signifikant. Bei  $70 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  sinken  $t_i$  und  $PHRR$  aufgrund der Zwischenlagen. Zudem steigen  $t_{PHRR}$  und  $THR$  an. Die große Streuung der Messwerte der Probe mit Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ist in Abbildung 43 gezeigt. Die meisten Proben haben ein Brandverhalten analog zu Probe PEI3 gezeigt. Allerdings sind manche Proben nach dem ersten Peak erloschen (Probe PEI2). Manche Proben sind erst nach etwa 670 s entzündet und haben mit einer  $PHRR$  von  $27 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bis 2696 s gebrannt (PEI1). An diesen Messungen ist zu erkennen, dass bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  die

Zwischenlagen das Potential haben, das Brandverhalten signifikant zu verbessern. Da jedoch der Grund für die hohe Streuung bisher nicht eindeutig bestimmt werden konnte, müssen die Brandmechanismen näher untersucht werden. Wenn der Grund für die hohen Schwankungen erkannt und ausgeschaltet werden kann, können die MLL gezielt verbessert werden. In der Tabelle sind zudem die Mittelwerte und Standardabweichungen der Werte von MLL mit 125  $\mu\text{m}$ -Lagen bei 25  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ohne die Messungen mit Extremwerten angegeben.

Tabelle 17: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei unterschiedlichen Wärmebeaufschlagungen  $HF$  von Multilagenlaminaten mit PEI-Lagen unterschiedlicher Dicke mit der Referenz

$HF$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	Probe	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]
25	Ref	213 $\pm$ 11	208 $\pm$ 28	266 $\pm$ 19	25 $\pm$ 2
	50 $\mu\text{m}$	216 $\pm$ 46	68 $\pm$ 24	387 $\pm$ 54	18 $\pm$ 6
	125 $\mu\text{m}$	295 $\pm$ 206	91 $\pm$ 36	412 $\pm$ 268	18 $\pm$ 9,6
	(125 $\mu\text{m}$ )	202 $\pm$ 15	92 $\pm$ 22	331 $\pm$ 99	25 $\pm$ 5
35	Ref	145 $\pm$ 3	255 $\pm$ 8	200 $\pm$ 11	24 $\pm$ 2
	50 $\mu\text{m}$	95 $\pm$ 2	206 $\pm$ 5	208 $\pm$ 6	27,5 $\pm$ 0,9
	125 $\mu\text{m}$	84 $\pm$ 18	157 $\pm$ 10	185 $\pm$ 39	27 $\pm$ 2
50	Ref	82 $\pm$ 7	295 $\pm$ 3	127 $\pm$ 8	26 $\pm$ 1,6
	50 $\mu\text{m}$	47 $\pm$ 3	221 $\pm$ 29	161 $\pm$ 4	23 $\pm$ 3
	125 $\mu\text{m}$	40 $\pm$ 1	190 $\pm$ 24	150 $\pm$ 36	28,2 $\pm$ 0,2
70	Ref	47 $\pm$ 1	324 $\pm$ 11	100 $\pm$ 8	26 $\pm$ 1
	50 $\mu\text{m}$	25 $\pm$ 1	257 $\pm$ 12	120 $\pm$ 4	32 $\pm$ 1
	125 $\mu\text{m}$	25 $\pm$ 2	250 $\pm$ 1	132 $\pm$ 5	32 $\pm$ 1

## 7.2 Verlauf der Degradation des Laminats während Wärmebeaufschlagung

In diesem Abschnitt wird der Verlauf der Degradation während einer definierten Wärmebeaufschlagung untersucht und mit den Ergebnissen der Untersuchung des Brandverhaltens in Abschnitt 2.5.1 korreliert.



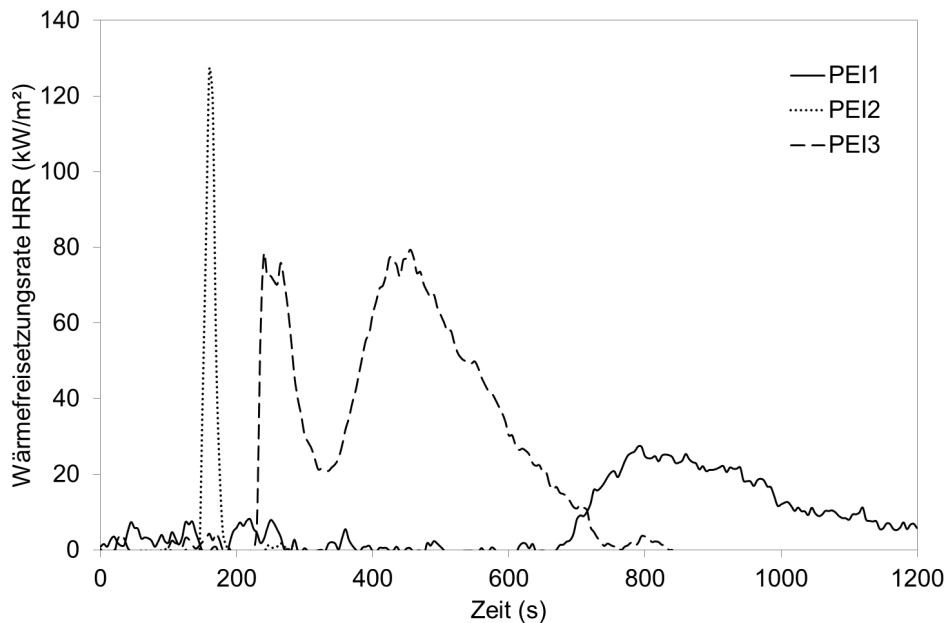


Abbildung 43: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von ausgewählten Multilagenlaminaten mit Polyetherimidlagen der Dicke  $125\ \mu\text{m}$  in Konfiguration 1 aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei  $25\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$

## Durchführung

Es wurden Referenzen und MLL mit PEI-Lagen der Dicke  $125\ \mu\text{m}$  in Konfiguration 1 wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt und im Cone Kalorimeter wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben bei  $35\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Die Messungen wurden nach 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s abgebrochen. Nach Entzünden der Probe wurde hierzu ein selbstgebauter Deckel (Abbildung 44 rechts oben) zum Ersticken der Flammen verwendet. Anschließend wurde visuell der Zersetzungsgrad der unvollständig verbrannten Proben in Abhängigkeit der Beaufschlagungsdauer auf der Oberseite und der Unterseite bestimmt. Zusätzlich wurden Schliffbilder hergestellt, um die Abhängigkeit über den Probenquerschnitt zu bestimmen. Die Proben dafür wurden direkt nach dem Schneiden mit einer Bandsäge aufgenommen, da das Einbetten der Proben die Interpretation der Mikroskopiebilder erschwert und beim Schleifen der degradierten Proben diese ohne die Stabilisierung durch das Gießharz zerstört werden.

## Ergebnisse

In Abbildung 44 ist ein repräsentativer zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzungsrate  $HRR$  aus einer Cone Kalorimeter-Messung eines MLL der Konfiguration 1 und einer Referenz bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  dargestellt. Bei dieser Untersuchung ist zu beachten, dass die unterschiedlichen Zeitpunkte an unterschiedlichen Prüfkörpern betrachtet wurden und somit die Interpretation des zeitlichen Verlaufs nicht zwingend ist und für alle Proben gleich ablaufen muss.

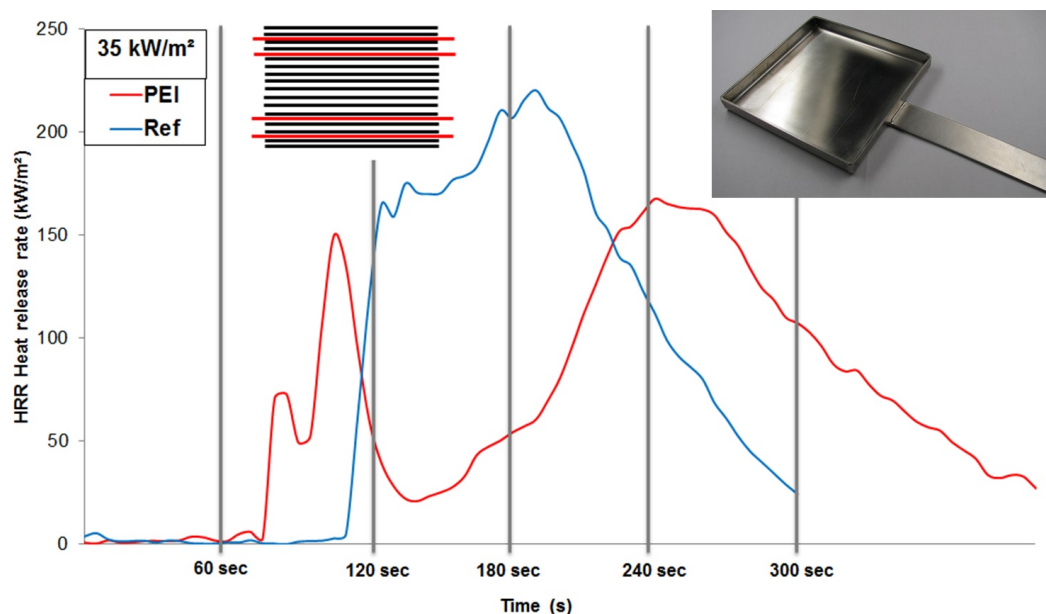
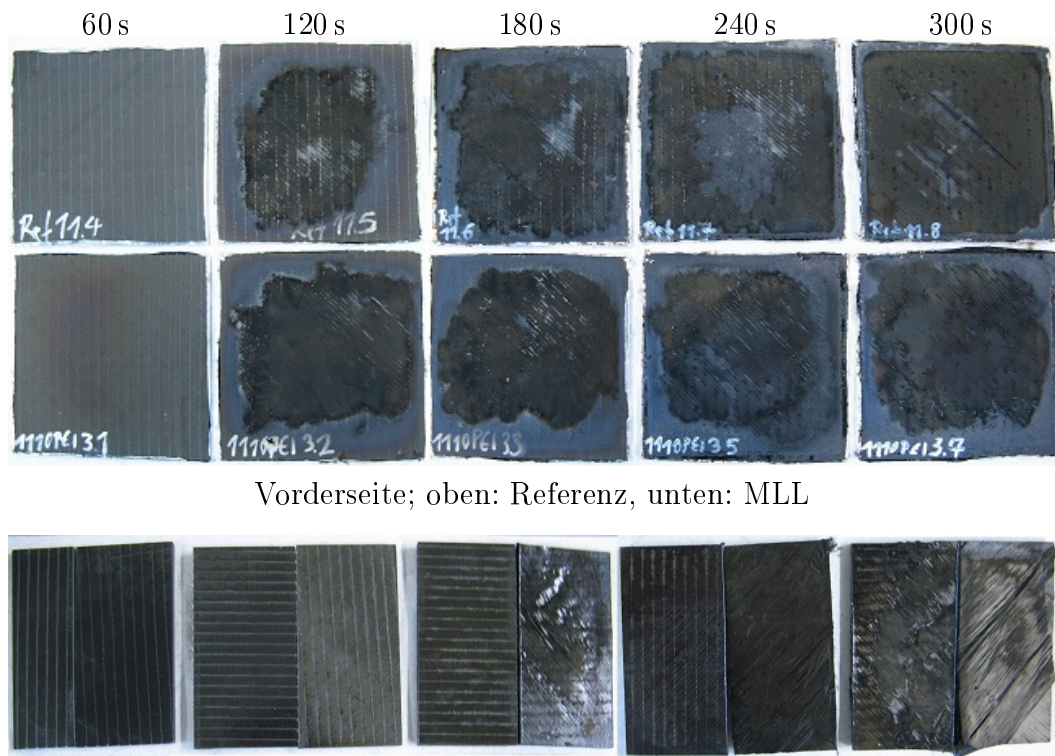


Abbildung 44: Darstellung der Wärmefreisetzungsrate eines Multilagenlaminats und einer Referenz mit eingezeichneten Abbruchzeitpunkten der Cone Kalorimetrie-Messungen nach 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s; links oben: Lagenaufbau der Konfiguration 1; rechts oben: Vorrichtung zum definierten Löschen der brennenden Proben während der Cone Kalorimetrie-Messungen

In Abbildung 45 oben ist die der Wärmequelle zugewandte Seite der Probe (Hot Face) nach dem Abbruch der Messung gezeigt. Es sind bereits bei 60 s beim MLL erste Verfärbungen der Oberfläche durch Zersetzung zu erkennen, während die Referenz noch unbeschädigt wirkt. Dies deckt sich mit der kürzeren Zeit bis zur Entzündung der MLL während der Cone Kalorimetrie. Bei 120 s erkennt man, dass die Referenz gerade erst entzündet hat, während beim MLL bereits ein großer Bereich deutliche Zersetzung

und Verkohlung zeigt. Allerdings bleibt bei diesen Proben bei 180 s, 240 s und 300 s diese Fläche konstant und selbst bei 300 s ist in den äußeren Bereichen noch scheinbar unbeschädigtes Material vorhanden. Bei der Referenz hingegen nimmt der Grad der Beschädigung mit der Zeit zu und bei 300 s scheint die Matrix auf der gesamten Probenoberfläche bereits zersetzt zu sein. In Abbildung 45 unten ist die der Wärmequelle abgewandte Seite (Rückseite) derselben Proben zu sehen. Man erkennt bei der Referenz bei 120 s, dass das Garn bereits geschmolzen ist und bei 180 s bereits Zersetzung und Verformungen an der Unterseite erkennbar sind. Das MLL hingegen zeigt bei 180 s erste Verfärbungen und Erweichen des Garns ohne dass eine Änderung des Materials beobachtbar ist. Nach 240 s liegen bei der Referenz lose Fasern vor, da die Matrix bereits vollständig zersetzt wurde, wohingegen das MLL erste Zersetzungserscheinungen zeigt. Nach 300 s zeigt auch die MLL-Probe schon deutliche Zersetzungsanzeichen. Da bei der Referenz bereits bei 240 s die Matrix verbraucht ist und nur noch lose Fasern vorliegen, ist kein Unterschied zur Referenz bei 300 s zu erkennen.

In Abbildung 46 sind die Querschnitte der in Abbildung 45 gezeigten Proben zu sehen. Während nach 60 s die Referenz keine Beschädigung aufweist, ist beim MLL bereits eine deutliche Delamination an der obersten TP-Lage zu erkennen. Dies bestätigt die Vermutung, dass für die frühere Entzündung eine Isolation aufgrund der Delamination verantwortlich ist. Die Delamination kann bereits zu diesem Zeitpunkt 1000 % der Dicke der ursprünglichen TP-Lage betragen (Abbildung 47). In dieser Abbildung sind auch deutlich die Reste der PEI-Folie zu erkennen, die sich an der Ober- und Unterseite der Delamination befinden. Dies zeigt, dass die Delamination in der TP-Lage stattfindet. Nach 120 s erkennt man, dass bei der Referenz das Material bereits durch die komplette Dicke des Bauteils thermisch beschädigt ist. Beim MLL erkennt man hingegen, dass zu diesem Zeitpunkt bereits die Probe an der Stelle der zweiten TP-Lage delaminiert ist. Außerdem ist ersichtlich, dass das Epoxidharz in der obersten Faserschicht bereits vollständig zersetzt bzw. karbonisiert ist. Jedoch scheint das Material unter der zweiten TP-Lage völlig unbeschädigt. Nach 180 s erkennt man beim MLL, dass die Delamination bei der obersten TP-Folie bereits wieder kollabiert ist und unterhalb der zweiten TP-Folie noch keine Zersetzung beobachtbar ist, wohingegen die Referenz wie schon bei 120 s deutliche Zersetzungserscheinungen über die gesamte Bauteildicke aufweist. Nach 240 s sind beim MLL die expandierten Lagen wieder kollabiert und das Material unter den TP-Folien zeigt erste Zersetzungserscheinungen. Bei der Referenz liegen nach 240 s nur noch lose Fasern vor, die von keiner Matrix mehr gestützt werden.



Vorderseite; oben: Referenz, unten: MLL

Rückseite; jeweils links: Multilagenlaminat, jeweils rechts: Referenz

Abbildung 45: Vorder- (oben) und Rückseite (unten) der Proben nach definierter Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter von 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s

Durch die längere Zeit bis zur Degradierung des Materials unter den TP-Lagen wird die Freisetzung von Rauch und toxischen Stoffen auf der Rückseite und das Vordringen des Brandes auf die andere Seite des Bauteils verzögert.

### 7.3 Einfluss der Probendicke auf das Brandverhalten

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit der Schutz durch die TP-Lagen von der Probendicke abhängig ist. Dies soll zudem Rückschlüsse auf die Mechanismen während des Brandes erlauben.

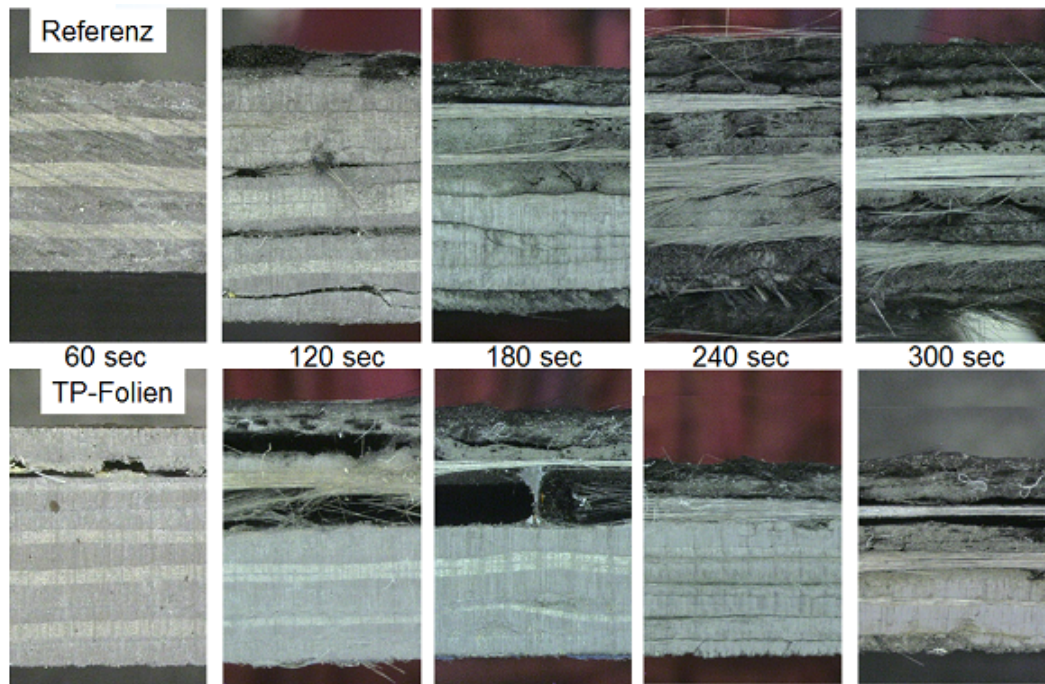


Abbildung 46: Schliffbilder der in Abbildung 45 gezeigten Proben nach definierter Wärmebeaufschlagung von 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s

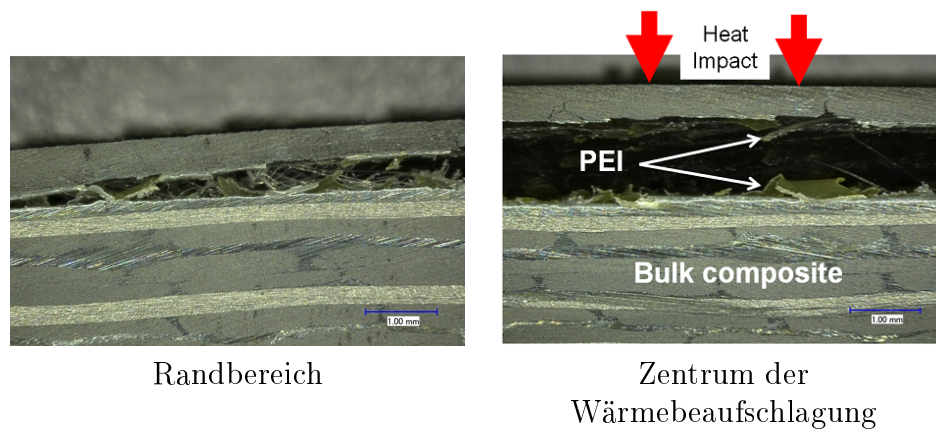


Abbildung 47: Schichtbilder des Multilagenlaminats nach einer Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  kurz vor der Entzündung des Probekörpers

### 7.3.1 Durchführung

Zusätzlich zu den in Abschnitt 3.4.5 untersuchten Referenzen der Dicke 4 mm und MLL mit TP-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 1 wurden hier Referenzen und MLL der Dicke 2 und 3 mm wie in Abschnitt 5.1 beschrieben hergestellt. Die Dicke der TP-Lagen beträgt dabei 125  $\mu\text{m}$ . Die Probekörper wurden, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft.

### 7.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgeführt. Zusätzlich sind repräsentative Graphen in Abbildung 48 abgebildet. Die Ergebnisse der 4 mm-Proben wurden den Ergebnissen in Abschnitt 3 mit Konfiguration 1 entnommen. Bei folgender Diskussion ist zu bedenken, dass aufgrund der unterschiedlichen Probendicken durch die zusätzlichen TP-Lagen die Differenzen nur tendenziell interpretiert werden können.

Tabelle 18: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Multilagenlaminaten und Referenzen unterschiedlicher Probendicke

Material	Dicke [mm]	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP_{240s}$ [ $\text{m}^2$ ]
Ref	2,1	$73 \pm 3$	$311 \pm 20$	$98 \pm 10$	$17,0 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,4$
	3,2	$103 \pm 4$	$281 \pm 9$	$130 \pm 4$	$21,7 \pm 0,7$	$9,1 \pm 0,2$
	4,3	$145 \pm 3$	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	$24 \pm 2$	$8,45 \pm 0,4$
MLL	2,5	$73 \pm 3$	$250 \pm 17$	$85 \pm 0$	$21,1 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,4$
	3,7	$88 \pm 16$	$174 \pm 29$	$119 \pm 8$	$22,5 \pm 1,1$	$6,0 \pm 1,3$
	4,8	$84 \pm 18$	$157 \pm 10$	$185 \pm 39$	$27 \pm 2$	$5,20 \pm 0,2$

Es ist zu erkennen, dass  $t_i$  der Referenz mit steigender Probendicke steigt. Dies kann mit der höheren Wärmekapazität der Probe und der höheren Wärmeleitung in xy-Richtung begründet werden. Bei einer Dicke von 2 mm ist  $t_i$  beider Materialien gleich (vgl. Abbildung 48).  $t_i$  vom MLL der Dicke 3 und 4 mm sind innerhalb des Fehlers gleich. Dies lässt darauf schließen, dass es beim MLL eine Dicke gibt, über der  $t_i$  unabhängig von der Probendicke ist und eine Dicke, unter der  $t_i$  unabhängig von der Lagenanordnung ist.  $PHRR$  sinkt bei beiden Materialien mit steigender Dicke.  $PHRR$  des MLL ist bei jeder Probendicke geringer als die der Referenz. Die Streuung von  $t_i$  erhöht sich

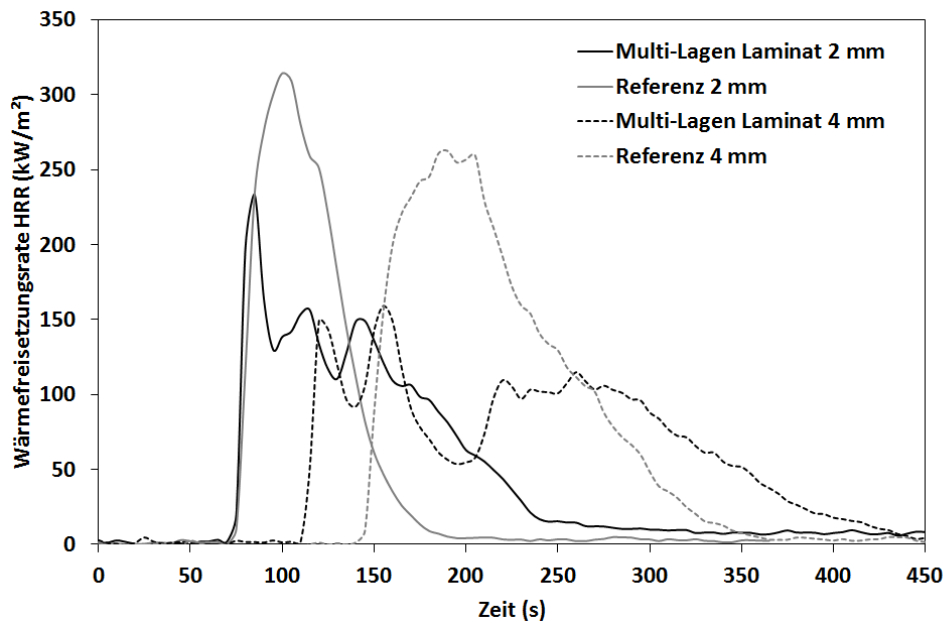


Abbildung 48: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von Multilagenlaminaten und Referenzproben der Dicke 2 mm und 4 mm

wesentlich von 2 auf 3 und 4 mm. Dies zeigt, dass bei dickeren Proben Inhomogenitäten in der Probe oder im Brandverhalten einen größeren Einfluss haben.  $PHRR$  der Referenz steigt von 4 auf 2 mm um etwa  $60 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ .  $PHRR_{PEI}$  jedoch um  $90 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . Diese Erhöhung ist auf den hohen Peak zu Beginn der Messung (Flashover) der 2 mm-Proben zurückzuführen (vgl. Abbildung 48). Dieser Peak ist bei den 2 mm besonders ausgebildet.  $t_{PHRR}$  steigt bei beiden Materialien mit steigender Dicke. Die Differenz zwischen den Werten ist bei jeder Dicke etwa 15 s. Dies deutet darauf hin, dass der Peak generell durch die TP-Lagen um 15 s verringert wird.  $THR$  steigt jeweils mit steigender Probendicke. Dies korreliert mit dem erhöhten Brennstoffangebot. Da sich die Werte von 2 mm auf 4 mm nicht verdoppeln, ist zu erkennen, dass die dickeren Proben nicht restlos verbrennen. Dies ist auch visuell an den Probekörpern am Rand, an den Ecken und an der Unterseite der dickeren Proben nach dem Test zu erkennen. Die Erhöhung von  $THR$  bei der Referenz beträgt 41 %, die Erhöhung bei den MLL allerdings nur 28 %. Dies ist evtl. ein Hinweis auf einen Schutzeffekt. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Differenz der  $THR$  der Referenz und des MLL bei jeder Dicke 3 bis  $4 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$  beträgt. Dies könnte der Wärmefreisetzung der TP-Lagen entsprechen.  $TSP_{240s}$  der Referenz steigt um 28 %,  $TSP_{240s}$  des

MLL sinkt jedoch trotz einer Verdopplung der Masse um 21 %. Dies deutet ebenfalls auf einen Barriereeffekt hin.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Einfluss der TP-Lagen auch bei geringeren Probendicken zu erkennen ist. Zudem ist deutlich die Reduzierung von  $PHRR$  zu erkennen. Interessanterweise führt die Zwischenlage bei einer Probendicke von 2 mm zu keiner Verschiebung des Zündzeitpunktes. Dabei sind beim MLL nach einem kurzen Peak mehrere Peaks und Abfälle zu erkennen. Da die Referenz nach einem kleinen Abfall nach dem Peak kontinuierlich verbrennt, lässt sich darauf schließen, dass die Erscheinung auf die TP-Lagen zurückzuführen ist. Aufgrund der interessanten Ergebnisse bietet es sich an, Proben mit weiteren Dicken und Lagenaufbauten zu untersuchen, um die Mechanismen der TP-Lagen besser zu verstehen.

## 7.4 Temperaturverteilung im Laminat während der Cone Kalorimetrie

Ziel dieses Kapitels ist es, das Verhalten der MLL unter Wärmebeaufschlagung besser zu verstehen, indem Thermolemente (TC) in die Prüfkörper eingebracht werden und über diese die Wärmeverteilung in der Probe während der Cone Kalorimetrie bestimmt wird.

### Probenpräparation

Zur Messung der Temperatur wurden TC des Typs HH-KI-24-SLE-300M (Typ K) von OMEGA Engineering Inc. verwendet. Die Litzen der TC haben einen Durchmesser von 0,51 mm. Die Isolierung (Glasfasergewebe) der Litzen beträgt 0,9 mm und mit Umman-telung (Glasfasergewebe) beträgt die Dicke 1,35 mm. Es wurden diese TC ausgewählt, da diese bis 700°C verwendet werden können [228]. Die TC wurden vor dem VAP-Prozesses wie in Abbildung 49 gezeigt in die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Preforms eingebracht und wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben verarbeitet. Um eine gute Oberfläche für die Tests zu bekommen, wurde die Preform mit der Oberseite nach unten auf das Werkzeug gelegt. Dadurch erhält man eine glatte Oberfläche und die Wölbungen durch die TC befinden sich bei den Brandtests an der Unterseite. Damit die TC keinen Kontakt mit den C-Fasern haben, wurde der äußere Glasfasermantel über die Kontakte gezogen. Als Begrenzung der Preform auf der Seite an der die Drähte der TC die Probe verlassen,



wurde ein PTFE-Profil der Maße  $5,3 \times 20 \times 400 \text{ mm}^3$  verwendet, über das die Drähte nach oben aus der Probe geführt wurden. In einem Abstand von etwa 5 cm von der Preform wurden die Drähte entmantelt, damit der Vakuumaufbau an dieser Stelle mit SM5143 Tacky Tape<sup>®</sup>[229] von Schnee-Morehead<sup>®</sup>, Inc. abgedichtet werden kann.

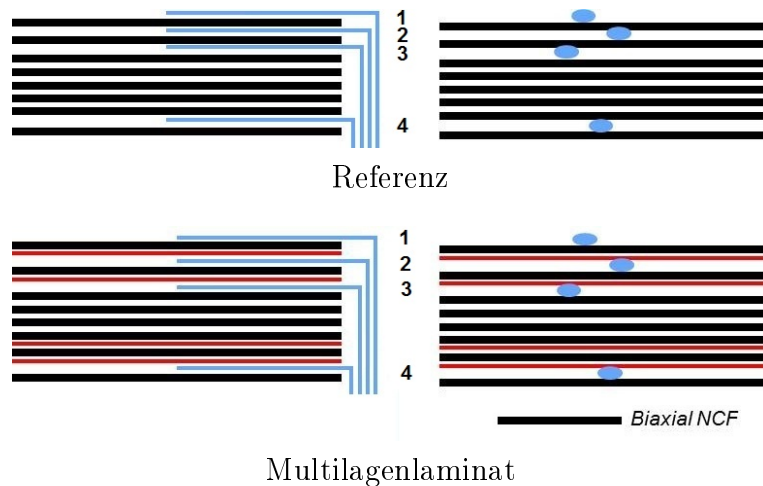


Abbildung 49: Positionen der Thermoelemente in den Probekörpern

## Durchführung

Die Proben wurden im Cone Kalorimeter wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben bei einem Wärmefluss von  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  getestet. Dabei wurden die Spannungen an den TC mit einem Midi Logger GL820 der Fa. Graphtec Corp. abgegriffen und aufgezeichnet.

## Ergebnisse

Die Messgenauigkeit der Thermoelemente beträgt etwa  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Jedoch muss bei der Interpretation bedacht werden, dass die TC die Verarbeitung (Verformung der Faserlagen, evtl. Harznester) sowie das Brandverhalten (Wärmeleitfähigkeit, Barriere) beeinflussen können und die Messergebnisse von lokalen Bedingungen (Gasblasen, Kontakt zu Fasern) abhängig sind. In Abbildung 50 sind die Temperaturen  $T$  während der Cone Kalorimetrie in den Proben an den in Abbildung 49 gezeigten Positionen 1, 2, 3 und 4 sowie die  $HRR$  des MLL und der Referenz (Ref) gezeigt.

$T_{\text{MLL}2}$  konnte aufgrund eines defekten TC nicht gemessen werden. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur an der Oberfläche des MLL nach einem Knick bei 51 s schneller

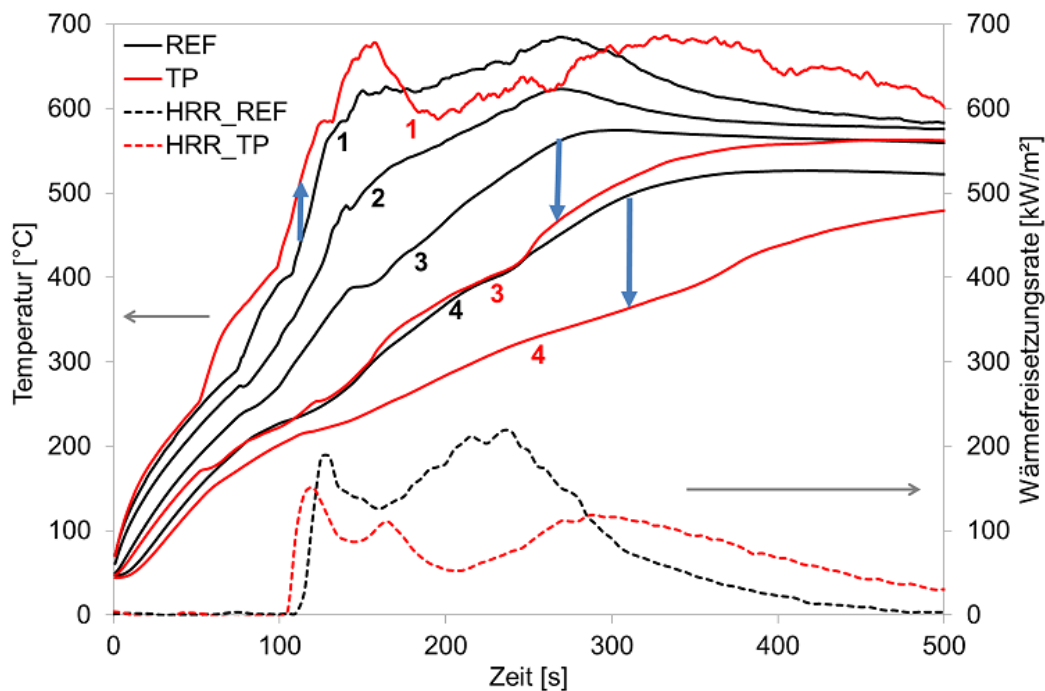


Abbildung 50: Vergleich der Temperaturverteilung während der Cone Kalorimetrie in den Proben an den in Abbildung 49 gezeigten Positionen 1, 2, 3 und 4 sowie der Wärmefreisetzungsrate (unten) des Multilagenlaminats mit der Referenz

ansteigt als bei der Referenz. Nach 51 s beträgt  $T_{M_{LL1}}$  250°C und  $T_{M_{LL3}}$  171°C. Das lässt darauf schließen, dass die Temperatur bei der obersten TP-Lage etwa  $T_g$  von PEI entspricht. Der Temperaturverlauf der Referenz zeigt ebenfalls einen Knick, der evtl. durch Delaminationen verursacht wird, die evtl. auf Thermolemente zurückzuführen sind. Dies muss durch weitere Messungen verifiziert werden. Zudem ist an diesem Punkt eine Abflachung der Erwärmung bei  $T_{M_{LL3}}$  und  $T_{M_{LL4}}$  zu erkennen, wodurch diese langsamer als die Referenz an diesen Positionen erwärmen. Dies bestätigt die Funktion der TP-Lagen als Isolationsschicht und zeigt, dass diese Wirkung nach 51 s einsetzt und auf die Erweichung des PEI zurückzuführen ist.  $t_i$  der Referenz und des MLL beträgt 110 bzw. 103 s. Zu diesen Zeiten zeigen die TC an der Oberfläche 423 bzw. 443°C. Dies stimmt mit dem Wert von 13 - 15  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  [35] für Polyester, Vinylester und Epoxid-Verbundwerkstoffen aus der Literatur überein. Zudem wurde bei der Cone Kalorimetrie ein minimaler Wärmefluss von etwa 15  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  benötigt, um die Referenzproben zu entzünden. Dies entspricht etwa einer Temperatur von etwa 450°C an der Probenoberfläche. TGA-Messungen haben eine

maximale Zersetzungsgeschwindigkeit von RTM6 bei etwa 450°C bei einem Onset von etwa 370°C ergeben (siehe Abbildungen im Anhang). In der Literatur wird eine Zündtemperatur von Polyimiden von etwa  $75 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  [35] angegeben. Dies deckt sich ebenfalls mit den hier durchgeführten Versuchen an reinen PEI- bzw. faserverstärkten PEI-Proben. Daher eignen sich Polyimide aufgrund ihrer intrinsischen Flammbeständigkeit gegenüber Epoxidharzen als Flammhemmer. Carbon- und Glasfasern sind bis mindestens  $100 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  inert und haben zudem eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Daher spielt auch der FVG bei  $t_i$  eine Rolle. Allerdings können Beschichtungen der Fasern (Coatings, Schlichte bzw. Sizing)  $t_i$  reduzieren.

Diese Messmethode ist sehr gut geeignet, die Schutzwirkung zusätzlicher Lagen zu betrachten. Im Weiteren können weitere Messreihen gestartet werden, um unterschiedliche Zwischenlagen und Aufbauten zu untersuchen. Obwohl die Temperaturen bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  700°C erreichen, können weitere Untersuchungen mit dünneren TC durchgeführt werden, die zwar theoretisch nur bis 400°C beständig sind, jedoch deren Einfluss auf die Verarbeitung und das Brandverhalten geringer wären.

## 7.5 Einfluss von Impakt-Schäden auf das Brandverhalten

Da vermutet wird, dass der Schutzeffekt der TP-Lagen durch Aufblähen und Bilden einer Schutzschicht entsteht, stellt sich die Frage, ob diese Mechanismen auch bei beschädigten Bauteilen noch wirksam sind. Aufgrund der Empfindlichkeit der hier verwendeten Verbundwerkstoffe gegenüber Impaktschäden und Delamination wurde das Brandverhalten von Proben mit Impaktschäden untersucht.

### 7.5.1 Probenpräparation

Es wurden Referenzen der Dicke 4 mm und MLL mit TP-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$  in Konfiguration 1 der Maße  $150 \times 100 \text{ mm}^2$  wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben hergestellt und mit 40 J geprüft (näheres siehe Abschnitt 6.3). In Abbildung 51 ist eine Probe nach der Impaktprüfung abgebildet. Es ist auf der Oberseite (links) eine deutliche Einschlagstelle und auf der Unterseite (rechts) eine deutliche Delamination zu erkennen. Die Proben wurden anschließend auf  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  zugeschnitten, sodass sich der Impakt in der Mitte des Prüfkörpers befindet.

### 7.5.2 Durchführung

Die Proben wurden im Cone Kalorimeter bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Dabei wurden die Proben einerseits mit der Einschlagseite und andererseits mit der abgewandten Seite zur Wärmequelle getestet.

### 7.5.3 Ergebnisse

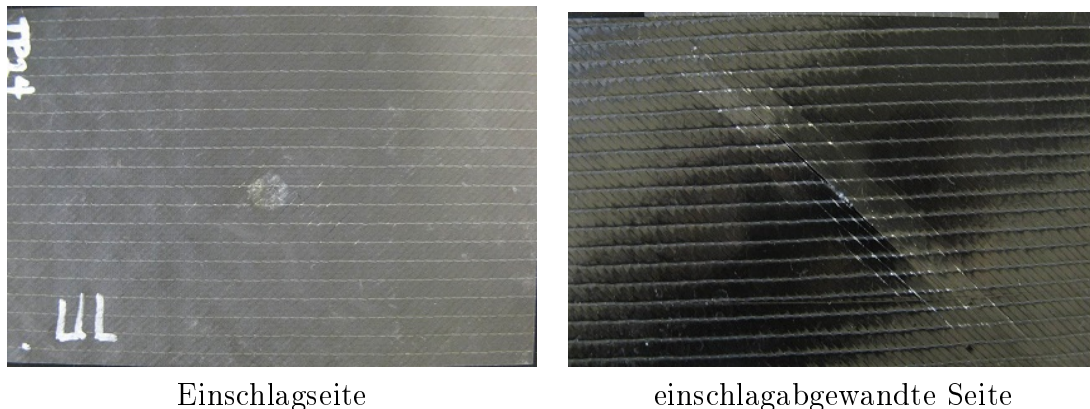


Abbildung 51: Multilagenlaminat nach einem Impakt-Test mit 40 J

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie aufgeführt. Bei der Referenz ist zu erkennen, dass  $t_i$  durch die Schadstelle reduziert wird. Dies ist bei der delaminierten Seite auf die vergrößerte Oberfläche und die abstehende Faserlage zurückzuführen.  $t_{PHRR}$  ist bei der Referenz auf der dem Impakt zugewandten Seite geringer als bei der unbeschädigten Probe. Das Brandverhalten beschädigter Proben scheint tendenziell schlechter zu sein, jedoch ist eine signifikante Änderung aufgrund der erheblich höheren Streuung der Messwerte nicht zu beobachten.

## 7.6 Einfluss der Thermoplastlagen auf den Zündzeitpunkt

Nach [35] gibt es einen algebraischen Zusammenhang zwischen der Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  und dem an einem Material angelegtem Wärmefluss  $q''$  in das Material an dessen Oberfläche. In einem halb-unendlichen Festkörpermodell lässt sich der Zusammenhang mit Gleichung 7.1 darstellen:

Tabelle 19: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Multilagenlaminaten und Referenzproben, die vor der Cone Kalorimetrie einen 40 J Impakt-Test durchlaufen haben

Fläche	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR_{300}$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP_{240s}$ [ $\text{m}^2$ ]
Referenz						
unbeschädigt	$145 \pm 3$	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	$23,3 \pm 2,1$	$24,3 \pm 2,5$	$8,5 \pm 0,4$
Impakt	$125 \pm 4$	$240 \pm 17$	$168 \pm 13$	$24,4 \pm 1,3$	$25,8 \pm 1,7$	$10,6 \pm 0,7$
abgewandt	$120 \pm 18$	$245 \pm 15$	$195 \pm 2$	$24,5 \pm 1,2$	$26,4 \pm 1,0$	$10,4 \pm 0,8$
MLL						
unbeschädigt	$84 \pm 18$	$157 \pm 10$	$185 \pm 39$	$20,0 \pm 1,0$	$27 \pm 2$	$5,2 \pm 0,2$
Impakt	$73 \pm 9$	$159 \pm 18$	$222 \pm 51$	$21,4 \pm 0,8$	$30,2 \pm 2,1$	$11,4 \pm 1,2$
abgewandt	$98 \pm 12$	$172 \pm 6$	$265 \pm 15$	$21,8 \pm 0,6$	$33,0 \pm 3,8$	$12,4 \pm 1,8$

$$\frac{1}{\sqrt{t_i}} = \frac{2}{\sqrt{\pi k \rho C} (T_i - T_\infty)} q'' \quad [35] \quad (7.1)$$

Dabei ist  $\sqrt{k\rho C}$  die effektive Wärmeträgheit des Materials. Die Gleichung kann in einer doppelt logarithmischen Auftragung linear dargestellt werden. Aus der Steigung dieser Geraden lässt sich der Zusammenhang zwischen  $t_i$  und  $q''$  bestimmen und aus der Lage der Geraden lassen sich Rückschlüsse auf Eigenschaften des Materials unter Wärmebeaufschlagung machen. Bei inhomogenen Werkstoffen, wie z.B. Sandwichstrukturen ist dieser Zusammenhang nicht mehr gegeben, womit die Graphen bei einer doppelt logarithmischen Auftragung von der Gerade abweichen.

In diesem Abschnitt wird mit dieser Methode bestimmt, ob sich das MLL gemäß der Theorie verhält oder durch Abweichung von der Gerade komplexes Verhalten zeigt.

### 7.6.1 Durchführung

Zur Bestimmung des Verhaltens der MLL wurden die Messwerte  $t_i$  in Abhängigkeit des angelegten Wärmeflusses aus Abschnitt 3.4.5 und Abschnitt 7.1 hergenommen. Die lineare Regression wurde in Origin<sup>®</sup>8.6 von OriginLab Corp. durchgeführt.

## 7.6.2 Ergebnisse

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der linearen Regression gezeigt.

Tabelle 20: Vergleich der Parameter der linearen Regression der Abhängigkeit des Zündzeitpunktes vom Wärmefluss, basierend auf Ergebnissen aus der Cone Kalorimetrie an Multilagenlaminaten mit unterschiedlichem Lagenaufbau und der Referenz; links:  $t_i^{-1/2}(q'')$ , rechts:  $\lg t(\lg q'')$

Material	Regression 1			Regression 2		
	$m$ [ $10^{-3}$ ]	$m_0$ [ $10^{-3} \cdot s^{-1/2}$ ]	$r^2$	$m$	$m_0$	$r^2$
Referenz	$1,7 \pm 0,2$	$24 \pm 8$	0,9987	$-1,5 \pm 0,2$	4,4	0,9936
50Conf	$2,9 \pm 0,2$	$1,7 \pm 9$	0,9976	$-2,1 \pm 0,2$	5,2	0,9962
125Conf	$2,9 \pm 0,2$	$5,6 \pm 9$	0,9811	$-2,0 \pm 0,2$	5,1	0,9833

Bei Regression 1 ist  $m$  die Steigung ( $\frac{2}{\sqrt{\pi k \rho C}(T_i - T_\infty)}$ ) und  $m_0$  der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden.  $r$  ist der Korrelationskoeffizient, der zeigt, wie stark die Werte von einem linearen Zusammenhang abweichen. Es ist zu erkennen, dass die Steigung und der Achsenabschnitt der MLL sich gegenüber der Referenz stark ändern. Der Achsenabschnitt der MLL kann aufgrund des großen Fehlers gemäß der Theorie als null angenommen werden. Allerdings hat die Regressionsgerade der Referenz einen deutlichen Achsenabschnitt. Zum jetzigen Zeitpunkt kann dieser noch nicht erklärt werden. Der Korrelationskoeffizient sinkt von der Referenz über das Laminat mit 50  $\mu\text{m}$ -Lagen zum Laminat mit 125  $\mu\text{m}$ -Lagen. Dies kann ein Hinweis auf eine steigende Abweichung vom linearen Zusammenhang sein. Da diese Änderung jedoch nicht signifikant ist, muss dies in weiteren Messungen verifiziert werden. Bis auf den Achsenabschnitt der Regressionsgeraden der Referenz konnte in dieser Versuchsreihe innerhalb der Messgenauigkeit der lineare Zusammenhang bestätigt werden. Somit verhält sich das MLL sowie die Referenz bis zur Entzündung näherungsweise wie ein „gewöhnliches“ Material.

Bei Regression 2 entspricht der Achsenabschnitt  $m_0 = -2 \lg \frac{2}{\sqrt{\pi k \rho C}(T_i - T_\infty)}$  und die Steigung beträgt nach der Theorie  $m = -2$ . In Abbildung 52 oben sind die Regressionsgeraden von  $t_i^{-1/2}(q'')$  aufgetragen. In Abbildung 52 unten ist der dekadische Logarithmus von  $t_i$  gegen den dekadischen Logarithmus von  $q''$  aufgetragen. Es ist wieder zu erkennen, dass der Achsenabschnitt der MLL, und damit  $\frac{2}{\sqrt{\pi k \rho C}(T_i - T_\infty)}$ , von der Referenz abweicht. Die Steigungen der Graphen der MLL stimmen innerhalb des Fehlers mit der Theorie

überein. Die Steigung der Referenz weicht wiederum von der Theorie ab. Dies deutet ebenfalls auf eine Abweichung von dem Verhalten eines „gewöhnlichen“ Materials ab und zeigt somit ein inhomogenes Verhalten, welches auf die gezielte Delamination zurückzuführen sein könnte.

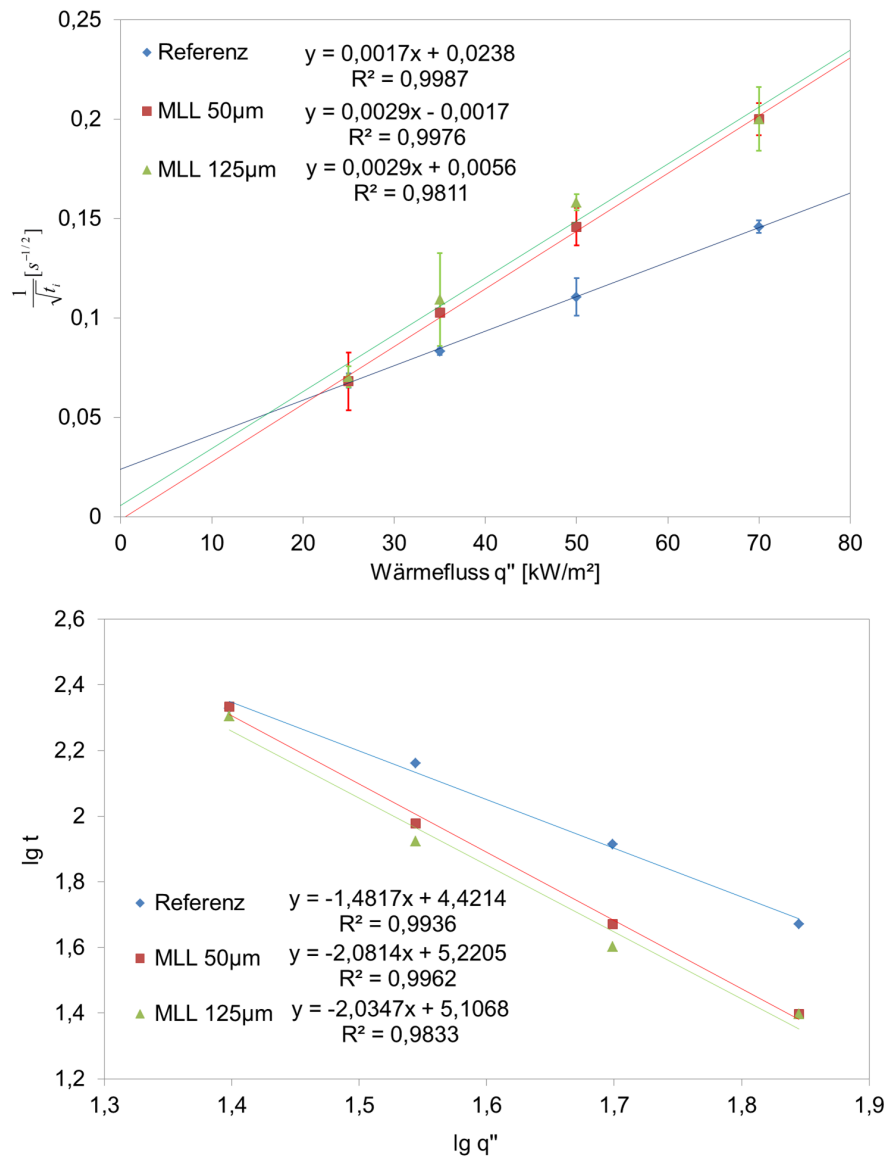


Abbildung 52: Vergleich der linearen Regression des Zündzeitpunktes gegen den Wärmestrom von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichen Thermoplastdicken mit der Referenz in unterschiedlicher Darstellung; oben:  $t_i^{-1/2}(q'')$ , unten: zu  $\lg t(\lg q'')$

## 7.7 Untersuchung des Verhaltens der Folien an Oberfläche

TP-Lagen unter einer faserverstärkten Harzschicht haben den Vorteil, dass diese keinen Einfluss auf die Optik, Haptik, Fügeverfahren und Surface-Finishing des Bauteils haben und zudem vor Medieneinfluss geschützt sind. Der Vorteil von TP-Lagen an der Oberfläche hingegen ist, dass diese nicht verfahrensbedingt perforiert werden müssen. Zudem befindet sich auf der Oberfläche keine Harzschicht, wodurch  $t_i$  nicht reduziert wird. Zudem können TP-Lagen an der Oberfläche zum Fügen von Bauteilen verwendet werden, indem der TP über  $T_g$  erhitzt wird und somit die Bauteile verschweißt werden.

In Abschnitt 4.2 wurde beobachtet, dass TP-Lagen an der Oberfläche keinen signifikanten Einfluss auf das Brandverhalten haben. In diesem Abschnitt wird genauer auf das Verhalten der TP-Lagen an der Oberfläche eingegangen. In Abbildung 53 sind zwei Schliffbilder von MLL mit 125  $\mu\text{m}$ -dicken PEI-Lagen in Konfiguration 3 zu verschiedenen Zeiten der Wärmebeaufschlagung zu sehen. In Konfiguration 3 befindet sich eine TP-Lage an der Oberfläche und eine unter der ersten biaxialen Faserlage. Links ist eine Probe abgebildet, bei der die Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  kurz vor  $t_i$  abgebrochen wurde. Es ist zu erkennen, dass die TP-Lagen geschmolzen sind und die Lage unter der ersten Faserlage bereits expandiert ist. Rechts ist eine Probe nach  $t_i$  dargestellt, bei der die oberste faserverstärkte Epoxidlage bereits stark zersetzt ist.

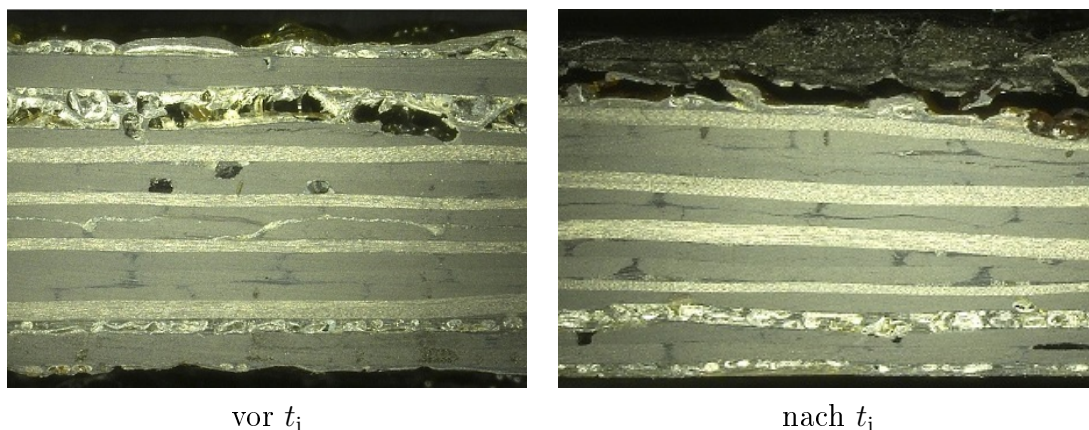


Abbildung 53: Schliffbilder von Multilagenlaminaten mit Polyetherimidlagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 3 nach abgebrochener Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$



In Abbildung 54 sind Proben nach Cone Kalorimetrie bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  abgebildet. Links ist ein Probekörper abgebildet, bei dem die Messung kurz nach dem Entzünden abgebrochen wurde. Rechts ist eine Probe nach der kompletten Messung abgebildet. Es ist zu erkennen, dass das PEI bei den Perforierungen der Folie Blasen bildet. Zudem ist die Karbonisierung des PEI zu erkennen. Bei höheren Temperaturen (z.B. Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ) wurde hingegen beobachtet, dass der TP sich beim Schmelzen aus dem Bereich der größten Beaufschlagung in Richtung der Ränder des Probenhalters hin zurückzieht. Dadurch kommt es zu dem in Abschnitt 4.2 beobachteten Effekt, dass die TP-Lage an der Oberfläche keinen Einfluss auf das Brandverhalten der Proben zeigt. In Abschnitt 8.7 wird auf MLL eingegangen, deren TP-Lagen an der Probenoberfläche mit Schichtsilikaten modifiziert wurden, um die Fließfähigkeit des TP zu reduzieren.



Abbildung 54: Proben nach Cone Kalorimetrie bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ; links: kurz nach Entzündung, rechts: nach abgeschlossener Messung

## 7.8 Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts auf das Brandverhalten

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob der Feuchtigkeitsgehalt der Proben einen Einfluss auf das Brand- bzw. Delaminationsverhalten der Lamine hat.

### 7.8.1 Durchführung

Reine PEI-Proben der Dicke 1 cm und MLL mit PEI-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 1 wurden 10 d bei 120°C in einem Umluftofen getrocknet und wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben im Cone Kalorimeter geprüft.

### 7.8.2 Ergebnisse

In Abbildung 55 links ist eine PEI-Probe abgebildet, die bei 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  im Cone Kalorimeter getestet wurde. Rechts ist eine Vergleichsmessung einer Referenz (siehe Abschnitt 3.4.2) gezeigt.

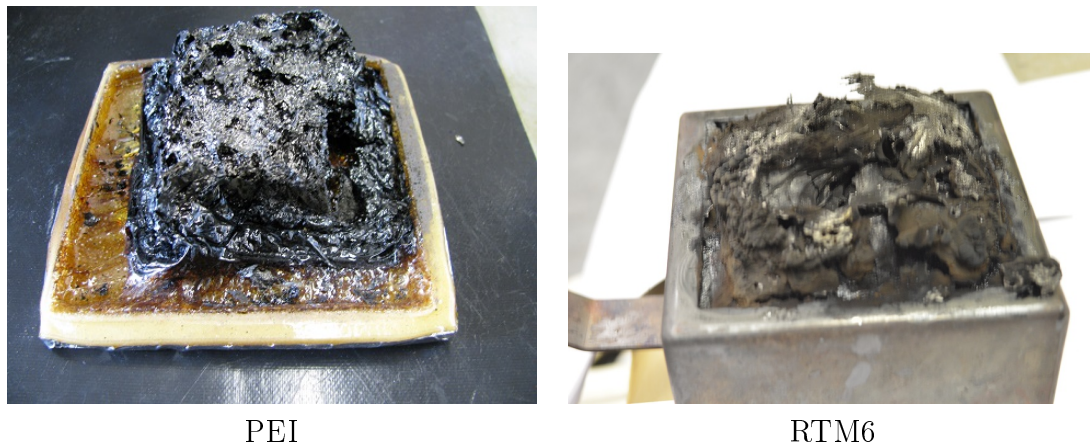


Abbildung 55: Vorgetrocknete Proben nach Cone Kalorimetrie

Es ist deutlich zu erkennen, dass das PEI während der Wärmebeaufschlagung trotz vorheriger Trocknung unter Wärmebeaufschlagung aufschäumt. Dieser Schaum ist nach dem Abkühlen mechanisch stabil. Obwohl bei der Prüfung keine Flambildung aufgetreten ist, zeigt die Probe deutliche Anzeichen von Verkohlung. Dies ist durch den Limiting Oxygen Index (LOI) von PEI von  $47 \pm 1\%$  [188] zu erklären.

Es ist nicht geklärt, ob die Verkohlung durch die vorgegebene Wärmebeaufschlagung zustande gekommen ist oder durch die größere Wärmebelastung durch die von dem Aufblähen verursachte größere Nähe zur Wärmequelle. Bei der Referenz ist ein fragiles Gebilde aus rußartigen Rückständen zu erkennen.

In Abbildung 56 ist die HRR der Cone Kalorimetrie bei 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Proben dargestellt, die bei 20°C (RT) und 50 % RH konditioniert bzw. 10 d bei 120°C getrocknet wurden.

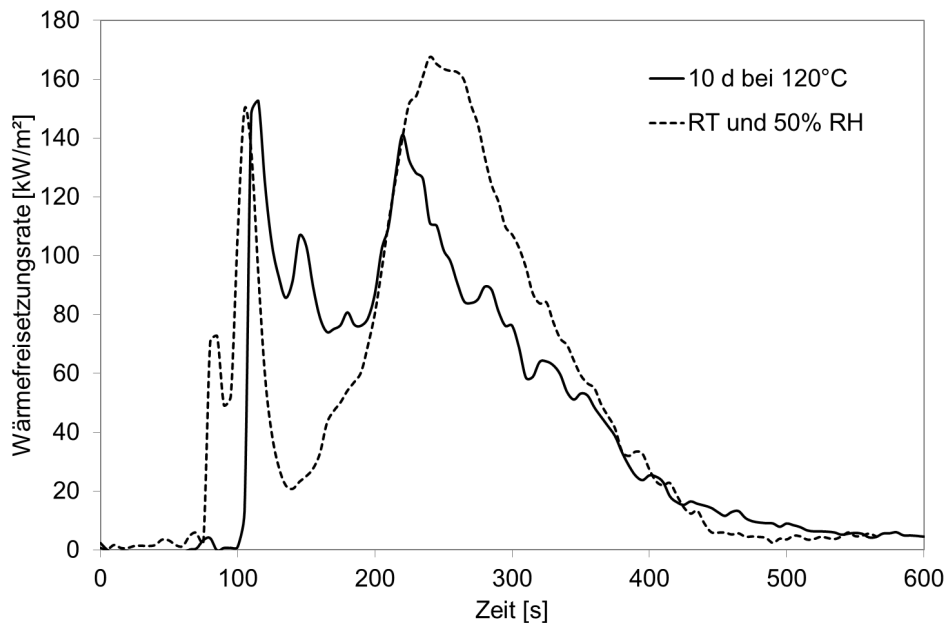


Abbildung 56: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate einer Multilagenlaminat-Probe, die 10 Tage bei 120°C getrocknet wurde, mit einer Probe, die bei Raumtemperatur und 50 % konditioniert wurde

Es ist zu erkennen, dass sich die getrockneten Proben ähnlich der konditionierten Proben verhalten.  $t_i$  ist jedoch größer und der Abfall der HRR nach den ersten Peaks fällt schwächer aus. Dies könnte auf eine Reduzierung des Schutzeffekts durch die Trocknung hinweisen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die enthaltene Feuchtigkeit das Expandieren unterstützt oder sogar verursacht. Aufgrund der Streuung der Messergebnisse der konditionierten Proben (vgl. Abschnitt 3.4.5) kann dies jedoch nicht sicher gesagt werden und sollte weiter verifiziert werden. Aufgrund der langsamen Diffusionsgeschwindigkeit kann zudem bei den Probendicken von 10 bzw. 4 mm nicht sicher gesagt werden, wie viel Feuchtigkeit sich nach dem Trocknen noch in den Proben befindet.

## 7.9 Bestimmung der thermischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss der TP-Lagen auf die thermischen Eigenschaften des Materials untersucht, um daraus Informationen über das Verhalten bei Wärmebeaufschlagung zu erhalten. Dazu wurde die Dichte  $\rho$ , spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und Temperaturleitfähigkeit  $a$  bestimmt. Daraus wurde mithilfe der Definition von  $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$

die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  bestimmt. Aufgrund der Inhomogenität und Anisotropie von CFK kann keine wirkliche Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Jedoch können Vergleichsmessungen durchgeführt werden.

### 7.9.1 Probenpräparation

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit wurden Proben analog zu den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Proben zur Untersuchung der interlaminaren Scherfestigkeit hergestellt. Die Probendicke der Referenz beträgt  $2,15 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Die Dicke der Proben mit thermoplastischen Zwischenlagen  $2,6 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Aus den Probepplatten wurden runde Probekörper mit einem Durchmesser von  $12,6 \pm 0,2 \text{ mm}$  mit einer Wasserstrahlschneid-anlage herausgeschnitten (siehe Abschnitt 3.4.2). Zur Untersuchung des Einflusses der Delamination der TP-Lagen auf die thermischen Eigenschaften wurden zudem Proben untersucht, die vor der Messung für 60 bzw. 120 s im Cone Kalorimeter einem Wärmefluss von  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ausgesetzt worden sind. Dazu wurde zuerst ein Rahmen für die Proben hergestellt, um die Seiten der Proben zu schützen und die Proben in Position zu halten. Da nach mehreren Versuchen bei unterschiedlichen Wärmebeaufschlagungen und unterschiedlicher Verweildauer die Probekörper aufgrund der hohen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Rahmens die Proben nur oberflächliche Degradierung zeigten, wurden die Probekörper auf eine Stahlplatte im Probenhalter gelegt und somit der Strahlung vollständig ausgesetzt. Es wurde jeweils eine Probe des MLL und der Referenz jeweils 60 s bzw. 120 s der Strahlung ausgesetzt.

### 7.9.2 Durchführung

Die Dichte  $\rho$  wurde aus Abschnitt 4.4.1 übernommen. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der Probekörper wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie mit einem DSC-Gerät Q 2000 der Fa. TA Instruments bei 25 und 95°C mit einer Temperaturrampe von  $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bestimmt. Dabei wurde zur Kalibrierung ein Saphir mit bekannter Wärmekapazität und zur Auswertung das Programm Universal V4.5A von TA Instruments verwendet. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit einem LFA 447 NanoFlash [230] der Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH bei 25 und 95°C bestimmt. Das Gerät wurde mit einer Graphitprobe bekannter Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit kalibriert.

### 7.9.3 Ergebnisse

In Abbildung 57 ist die Temperaturleitfähigkeit der Referenz und des MLL bei 25 und 95°C dargestellt. Da die im Weiteren beschriebene Expansion der Probekörper eine sinnvolle Umrechnung in die Wärmeleitfähigkeit unmöglich macht, wird diese nur von den nicht beaufschlagten Proben berechnet und ist in Tabelle 21 angegeben. Aufgrund des Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fasern von etwa  $\alpha_{\parallel} = -0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_{\perp} = -10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [231] und des Harzsystems von  $\alpha = 54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [232] kann die Wärmeausdehnung vernachlässigt werden und für die Messung bei 95°C ebenfalls die Dichte bei 25°C verwendet.

Tabelle 21: Vergleich der Temperaturleitfähigkeit  $a$ , der Wärmekapazität  $c_p$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der Dichte  $\rho$  des Multilagenlaminats mit der Referenz bei 25 und 95°C

Material	$T$ [°C]	$a$ [ $\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$ ]	$c_p$ [ $\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ ]	$\lambda$ [ $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$ ]	$\rho$ [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]
Referenz	25	$0,71 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	1,52
	95	$0,73 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,04$	–
MLL	25	$0,51 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,02$	1,46
	95	$0,53 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,03$	–

Nach [233, 234] beträgt die Wärmeleitfähigkeit in xy-Richtung (Faserrichtung)  $\lambda_{xy}$   $2-7 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  und in z-Richtung (senkrecht zu Faserrichtung)  $\lambda_z$   $0,5-0,7 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  abhängig von Harz, Faserdichte und Verarbeitung. Dies stimmt in etwa mit den Werten Ergebnissen überein.

In Abbildung 57 ist zu erkennen, dass  $a_{\text{MLL}}$  geringer ist als  $a_{\text{Ref}}$ . Teilweise kann dies evtl. auf die höhere Dicke des MLL und die dadurch verursachten zusätzlichen Verluste zurückzuführen sein. Jedoch ist der größte Anteil vermutlich auf die zusätzlichen TP-Lagen zurückzuführen, die im Gegensatz zu den faserverstärkten Harzlagen (Epoxidharz  $0,52 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ , C-Faser  $17 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ , CFK 15-40  $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$  in Faserrichtung [231], Fasern  $10 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  [205], PEI  $0,22 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  [188]) eine wesentlich geringere Leitfähigkeit besitzen. Zudem sinkt  $a$  des MLL mit steigender Beaufschlagungsdauer. Dies ist auf die Expansion der TP-Lagen zurückzuführen. Diese Expansion ist in Abbildung 58 zu erkennen, in welcher Mikroskopieaufnahmen der Probekörper nach einer Beaufschlagungsdauer von 60 s bzw. 120 s gezeigt sind. Bei der Referenz erkennt man nur geschmolzenes Nähgarn, wohingegen beim MLL nach 60 s bei der obersten TP-Lage und nach 120 s bei den beiden oberen TP-Lagen eine

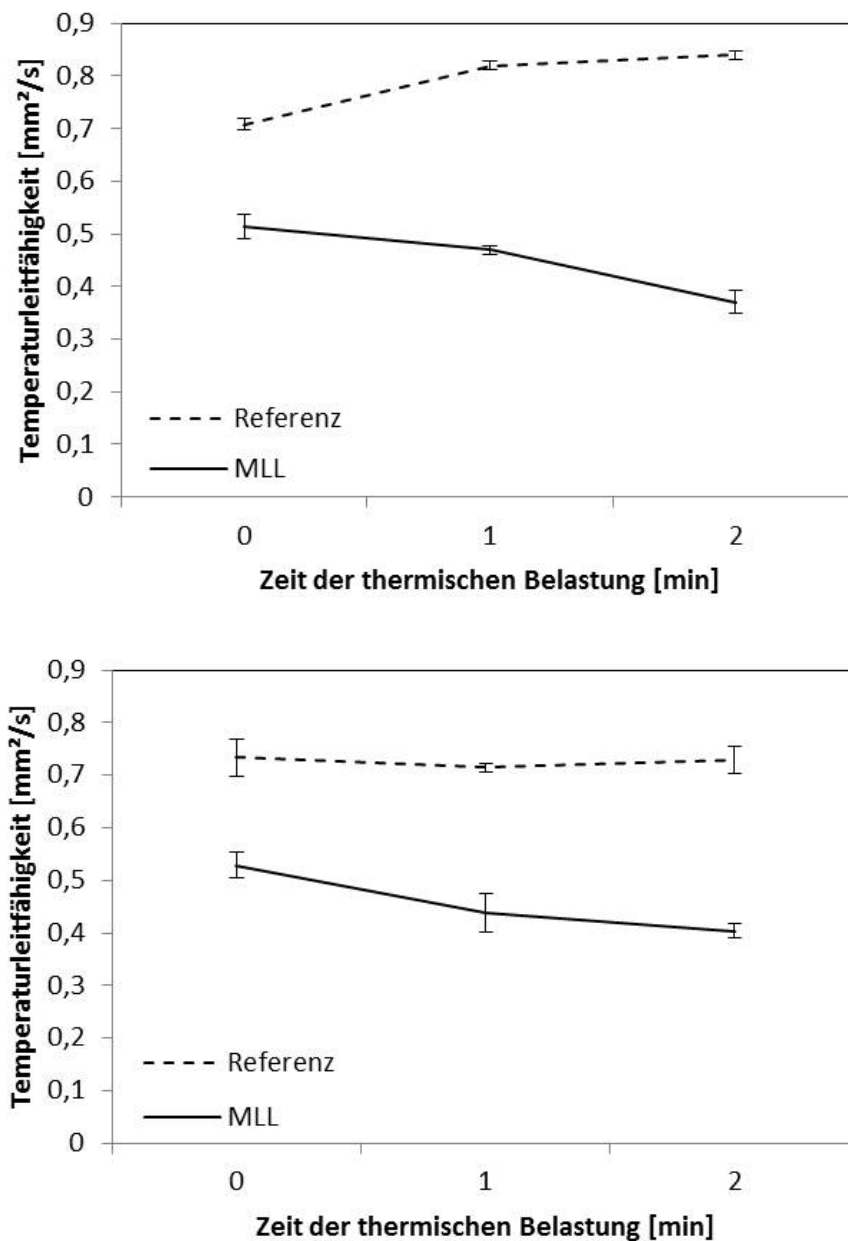


Abbildung 57: Vergleich der Temperaturleitfähigkeit eines Multilagenlaminats mit der Referenz bei 25°C (oben) bzw. 95°C (unten) in Abhängigkeit der Dauer der Wärmebeaufschlagung vor der Messung

deutliche Expansion zu erkennen ist. In Abbildung 59 ist die Bruchfläche des delaminieren Bereichs der 60 s-MLL-Probe zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass das PEI über die

gesamte Probenfläche geschmolzen ist, jedoch das Material immer noch zu einem großen Teil den entstandenen Hohlraum überbrückt (siehe raue Bruchflächen). Bei der Cone Kalorimetrie (siehe Abschnitt 7.2) konnte eine größere Expansion aufgrund der größeren Probekörper beobachtet werden. Dabei löst sich die obere Schicht über eine große Fläche vollständig von der darunterliegenden Lage. Dies hat zur Folge, dass  $\lambda$  bei größeren Probekörpern wahrscheinlich weiter sinkt, als mit dem NanoFlash beobachtet. Zudem ist ab der hohen Streuung der Messungen am MLL zu erkennen, dass einerseits durch die zusätzlichen Phasengrenzen und die durch das Delaminieren entstehenden Gasblasen die Genauigkeit der Messungen stark abnimmt.

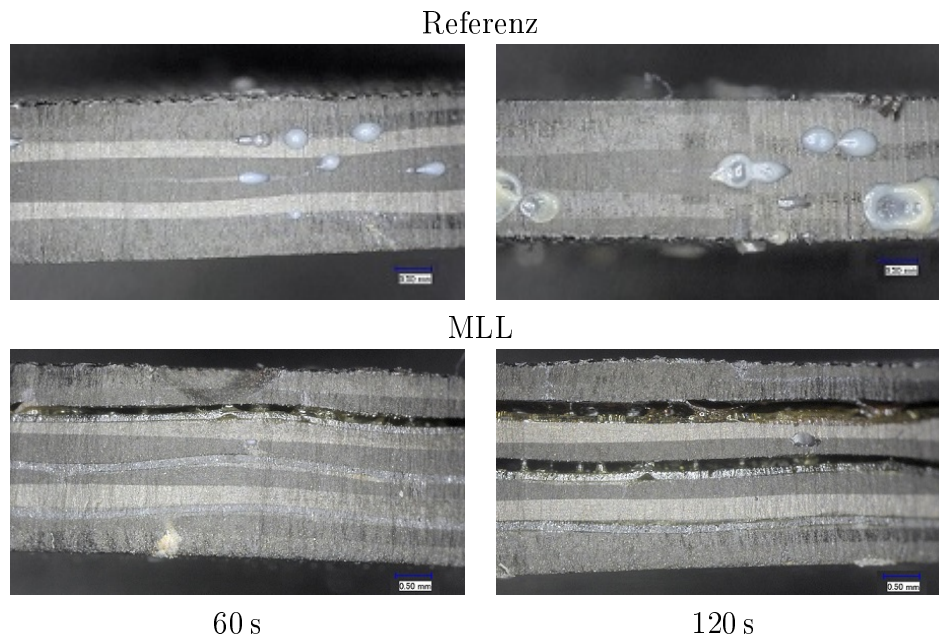


Abbildung 58: Schliffbilder von Proben, die 60 s bzw. 120 s mit  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  beaufschlagt wurden

Die Pyrolysegase haben eine geringere Wärmeleitfähigkeit als das massive Material, jedoch tritt in den Hohlräumen zusätzlich Konvektion und Wärmeleitung über Strahlung auf. Dies kann durch Schaumbildung zusätzlich verringert werden (siehe dazu Abschnitt 8.5). Zudem wurde im Gegensatz zum Brandfall die Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen gemessen. Diese Daten werden zwar u.a. bei der Modellierung bzw. Simulation des Brandverhaltens verwendet, jedoch kann sich das Material bei hohen Temperaturen durch die oben genannten Effekte evtl. anders verhalten.



Abbildung 59: Bruchfläche nach Öffnen des delaminierten Bereichs der Multilagelaminat-Probe nach 1 min Bestrahlung

### 7.10 Zusammenfassung

Es konnte ein Einfluss der Wärmebeaufschlagung und der Probendicke auf das Brandverhalten nachgewiesen werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass bei allen Beaufschlagungen und Probendicken das Brandverhalten durch die TP-Lagen verbessert wird. Durch die Untersuchung von Prüfkörpern, bei denen die Messung systematisch abgebrochen wurde, konnten die Effekte, die das Brandverhalten beeinflussen, nachgewiesen werden. Durch die Expansion der TP-Lagen entsteht eine Isolationsschicht, die das darunterliegende Material schützt. Dies konnte durch Messung der Temperaturverteilung während der Cone Kalorimetrie und der Messung der Temperaturleitfähigkeit bestätigt werden. Durch die Verwendung einer Opferlage an der Oberfläche sinkt zwar  $t_i$ , jedoch werden dadurch das Verhalten und die mechanischen Eigenschaften während eines Brandes verbessert. Die Reduzierung von  $t_i$  kann durch eine verstärkte Erhitzung der obersten Lage aufgrund der Isolationswirkung erklärt werden. Zudem wurde gezeigt, dass Impaktschäden diesen Effekt durch Beschädigung der Lagen nicht signifikant beeinflussen. Durch eine Analyse des Zündzeitpunkts konnte gezeigt werden, dass sich die MLL wie ein massives Probenmaterial verhält.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass durch die TP-Lagen die oberste Lage früher entzündet und damit  $t_i$  reduziert wird. Zudem erhöhen die zusätzlichen TP-Lagen die Bauteildicke und reduzieren somit die spezifischen Materialeigenschaften. Im folgenden Kapitel werden Modifizierungen gezeigt, mit denen diesen Effekten entgegengewirkt und das Brandverhalten weiter optimiert wird.



## 8 Modifizierung des Multi-Lagen-Laminats

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 7 ist das Ziel dieses Kapitels die weitere Erhöhung der Schutzwirkung des Multi-Lagen-Laminats durch zusätzliche Modifikationen. Zudem soll die durch die TP-Lagen reduzierte Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  erhöht werden.

Zur Verbesserung der Schutzwirkung im Brandfall der TP-Lagen wurden folgende Ansätze verfolgt:

- Verbesserung der mechanischen und Barriereigenschaften durch Faserverstärkung der TP-Lagen
- Verbesserung der Expansion und Isolationswirkung durch Intumeszenzmittel
- Verbesserung der Barriereigenschaften durch Modifizierung mit Schichtsilikaten.

Des Weiteren wurden Ansätze verfolgt, die Barriereigenschaften durch die Einbringung zusätzlicher Schichten zu erhöhen:

- Polyamidimid-Lage
- Verbesserung der Anbindung der TP-Lagen an das Harzsystem durch reaktives PES
- Faserverstärkte Polyamidimid-Lage
- Lage mit Schichtsilikaten
- Niedrig schmelzende Glasvliese
- Kork.

Von diesen Ansätzen wurde die Machbarkeit (Kompatibilität, Verarbeitbarkeit etc.) untersucht. Anschließend wurden modifizierte Proben hergestellt und charakterisiert. Abschließend werden die Ergebnisse miteinander und mit den Ergebnissen aus den vorangegangenen Kapiteln verglichen.

### 8.1 Polyamidimid

Aufgrund der guten Hochtemperatureigenschaften von Polyamidimid (PAI) (siehe Tabelle 1 und [235]) sollen in diesem Abschnitt mithilfe einer PAI-Lage an der Bauteiloberfläche die Barriereigenschaften des Laminats verbessert und  $t_i$  erhöht werden. PAI wurde in den bisherigen Untersuchungen nicht betrachtet, weil es nicht in Folienform

in größeren Mengen verfügbar ist. Daher wurden Untersuchungen mit PAI in gelöster Form durchgeführt. Einerseits wurden PAI-Lagen durch Filminfusion und andererseits durch vorimprägnierte Faserlagen an der Oberfläche des Laminats aufgebracht. Das hier verwendete PAI Elmotherm<sup>®</sup>220 der Fa. Elantas GmbH [236] liegt dabei unvollständig reagiert in einer Lösung aus N-Methyl-2-pyrrolidon [237] vor.

### 8.1.1 Polyamidimid-Film

In diesem Abschnitt wurde der Ansatz verfolgt, eine PAI-Schicht auf das Laminat aufzubringen. Dazu wurde das in N-Methyl-2-pyrrolidon gelöste PAI auf das Formwerkzeug aufgebracht, das im Infusionsprozess (Abschnitt 3.4.2) als Unterlage für die Preform dient. Als Trägermaterial wurden ein AL-Formwerkzeug, ein mit Frekote<sup>®</sup> behandeltes Formwerkzeug und eine glasfaserverstärkte PTFE-Trennfolie untersucht. Bei dem eingetrennten Formwerkzeug und auf der Trennfolie konnte aufgrund der hohen Kohäsion und der geringen Adhäsion kein Film hergestellt werden. Auf das AL-Formwerkzeug konnte ein Film aufgebracht werden, der jedoch aufgrund der hohen Adhäsion nicht in einem Stück entformt werden konnte. Somit konnte mit den hier verwendeten Mitteln kein homogener, gleichmäßig dünner PAI-Film hergestellt werden.

### 8.1.2 Faserverstärktes Polyamidimid

#### Probenpräparation

Zur Verstärkung der oben genannten PAI-Lage wurde jeweils eine biaxiale C-Faserlage der Orientierung (0/90) verwendet. Die Faserlagen wurden auf  $40 \times 20 \text{ cm}^2$  zugeschnitten und jeweils auf eine mit einer Trennfolie aus PTFE bespannten Aluminiumplatte gelegt. Nachdem die PAI-Lösung eine halbe Stunde bei  $60^\circ\text{C}$  erwärmt wurde, wurde diese auf die Lagen gegossen und mit einem Holzspatel gleichmäßig verteilt. Damit das Lösungsmittel (LM) aus dem Prepreg entweichen und überschüssiges PAI aufgenommen werden kann, wurde ein durch perforiertes PTFE geschütztes Saugvlies auf das Prepreg gelegt. Darauf wurde zur Kompaktierung eine Stahlplatte gelegt. Anschließend wurde der im Datenblatt empfohlene Zyklus (siehe [236]) zum Entfernen des LM und zur Aushärtung des PAI gefahren. Anschließende TGA-Messungen haben gezeigt (siehe Anhang Abbildung 101), dass dieser Zyklus zur vollständigen Entfernung des LM nicht ausreicht. Nach einer Untersuchungsreihe mit unterschiedlichen Trocknungszeiten und -temperaturen wurden

die optimalen Verarbeitungsparameter ermittelt. Bei den weiteren Proben wurde das LM 4 h bei 140°C entfernt. Anschließend wurde nach einer Rampe von  $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$  6 h bei 260°C das PAI ausgehärtet und das restliche LM entfernt. Aufgrund des hohen LM-Anteils konnten nur poröse Lagen hergestellt werden. Mit diesen vorimprägnierten Lagen wurden die untersten Faserlagen der Preform (Aufbau siehe Abschnitt 4.2 Konfiguration 1) ersetzt (siehe Aufbau 1 und 2 in Abbildung 60) und im VAP-Verfahren (siehe Abschnitt 3.4.2) infundiert. Aufbau 3 wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, hergestellt. Zu jeder Probe wurde eine Referenz mit unverändertem Aufbau hergestellt.



Abbildung 60: Lagenaufbau der Probekörper mit faserverstärkter Polyamidimid-Schicht (grau)

### Durchführung

Die Proben mit Aufbau 1 und 2 wurden, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, im Cone Kalorimeter mit der PAI-Lage in Richtung der Wärmequelle bei einem Wärmefluss von 25, 35 und  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  getestet. Zudem wurde an diesen Proben, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, der Bunsenbrennertest durchgeführt. An Probe 3 wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die interlaminare Bruchzähigkeit Mode I und II bestimmt.

### Ergebnisse

In Abbildung 61 ist die Wärmefreisetzungsrate (HRR) von repräsentativen Messungen der Proben und der Referenz dargestellt.

Bei einem Teil der Messungen wurde ein früher Peak und z.T. ein Verlöschen der Flamme beobachtet. Dieser erste Peak kann damit begründet werden, dass Matrixharz beim Infusionsprozess die freien Räume im PAI-Prepreg ausfüllt und teilweise durch das Prepreg zur Oberfläche fließen konnte. Bei teilweiser leichter Verformung des Prepregs kann dadurch sogar eine stellenweise dicke Harzschicht auf der Oberfläche entstehen, die zusätzliches brennbares Material liefert. Diese Schicht konnte mittels Mikroskopieaufnahmen an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Messwerte, insbesondere die

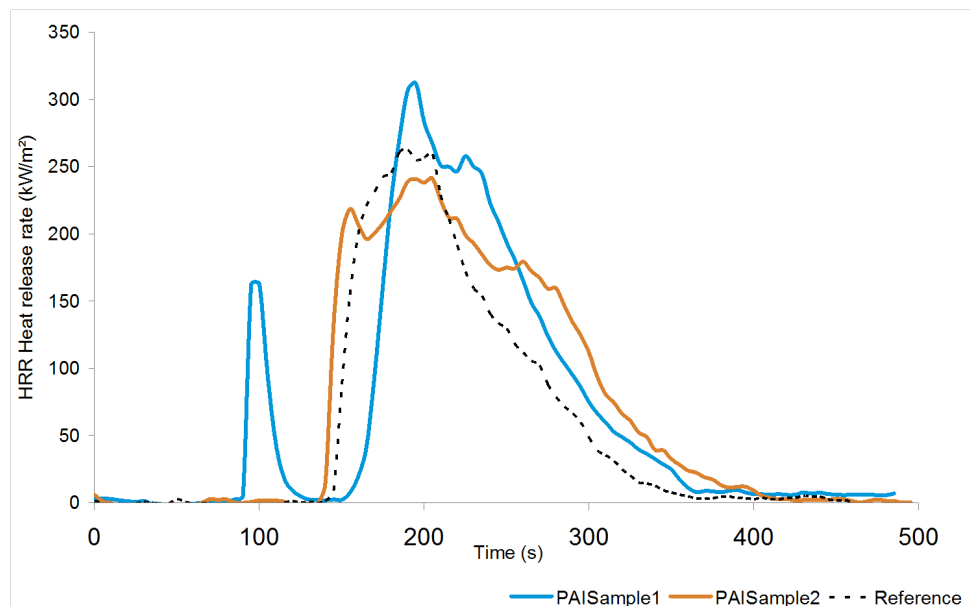


Abbildung 61: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate aus Cone Kalorimeter-Messungen an Probekörpern mit faserverstärkter PAI-Oberflächenschicht mit der Referenz

maximale Wärmefreisetzungsrate zeigen keine signifikante Verbesserung gegenüber der Referenz. Der geringe Einfluss der Lagen auf das Brandverhalten reicht nicht aus, den Herstellungsaufwand und die Problematik des LM während der Verarbeitung (gesundheitsgefährdend, brandfördernd, restlose Entfernung aus Material, Entsorgung) zu rechtfertigen.

## 8.2 Reaktives Polyethersulfon

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, hat Polyethersulfon (PES) nur eine geringe Anbindung an RTM6 und würde somit in einem Multi-Lagen-Laminat zu interlaminarem Versagen führen. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob reaktives PES eine bessere Anbindung als Veradel<sup>®</sup>A 200 der Fa. Solvay Advanced Polymers an die Harzmatrix hat. Ziel ist es, durch eine lösliche TP-Folie die mechanischen und Hochtemperatureigenschaften des Laminats zu verbessern.

## Material

Hierzu wurde reaktives PES Ultrason E2020P SR mit einem  $T_g$  von 225°C von BASF SE [238] verwendet, das für strukturelle Anwendungen entwickelt wurde. Das Material besitzt 50 % OH-terminierte Endgruppen. Das ursprüngliche Material liegt als Mikropulver vor und wird unter anderem zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von strukturellen Epoxidharzen verwendet. Aus diesem Material wurden von der Fa. LOFO High Tech Film GmbH über Lösung (N-Methyl-Pyrrolidon) im Sprühverfahren Folien mit einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  hergestellt. Da reines Ultrason E2020P SR auf diese Weise nicht verarbeitbar ist, wurde ein Gemisch aus 90 % Ultrason E2020P SR mit 10 % Ultrason E7020P 105  $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$  mit einem  $T_g$  von ebenfalls 225°C [239] verwendet.

## Durchführung

Um die Anbindung der Folien an die Matrix zu bestimmen, wurden Proben zur Prüfung der interlaminaren Bruchzähigkeit Mode I und Mode II, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, hergestellt und, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, geprüft. Für die Herstellung der Probekörper für Brandtests wurden 15  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  dicke Folien jeweils, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, in Konfiguration 1 zwischen die Faserlagen gelegt und infundiert. Die Lamine wurden im Cone Kalorimeter, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, bei einem Wärmefluss von 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Aufgrund der geringen Verfügbarkeit der Folien wurden je Material nur zwei Prüfkörper getestet.

## Ergebnisse

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse absolut und die relativen Änderungen der Eigenschaften gegenüber der Referenz (vgl. Veradel<sup>®</sup>A 200 in Abschnitt 3.4) angegeben. Mit einer Erhöhung um 130 % ist die Verbesserung geringer als bei Phenoxy und PEI (+170 %), jedoch größer als bei PSU und PPSU (+70 %) und wesentlich besser, als von konventionellem PES (-40 %) (vgl. Abbildung 13 in Abschnitt 3).

Der  $G_{II,C}$ -Wert mit 15  $\mu\text{m}$ -Lagen liegt ebenfalls über 100 % höher, bei 50  $\mu\text{m}$  liegt die Änderung zur Referenz jedoch innerhalb der Streuung. Eine Erklärung für den Unterschied wäre, wenn die Matrix durch gelöstes PES zähmodifiziert werden würde, dass das PES in der Mitte der 50  $\mu\text{m}$ -Lage, das dicker und wahrscheinlich rein (ohne eindifundierte Harzkomponenten) wäre, eine Rissausbreitung in Mode II begünstigen würde.

Tabelle 22: Vergleich der interlaminaren Bruchzähigkeit Mode I und Mode II des Multilagenlaminats mit PES-Zwischenlagen (Foliendicke 15  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ ) mit der Referenz; links: Absolutwerte; rechts: Änderung gegenüber der Referenz

Material	$G_{I,C}$ [ $10^2 \cdot \frac{J}{m^2}$ ]	$G_{II,C}$ [ $10^3 \cdot \frac{J}{m^2}$ ]	$\Delta G_{I,C}$ [ $10^2 \cdot \%$ ]	$\Delta G_{II,C}$ [ $10^2 \cdot \%$ ]
Referenz	$4,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	–	–
Ultrason 15 $\mu\text{m}$	$8,7 \pm 0,5$	$4,6 \pm 1,5$	$1,1 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,7$
Ultrason 50 $\mu\text{m}$	$9,6 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,3$

Aufgrund der hohen Streuung der  $G_{II,C}$ -Werte mit 15  $\mu\text{m}$ -Lagen müssen für eine genauere Interpretation weitere Versuche durchgeführt werden.

Löslichkeitsuntersuchungen haben ergeben (Untersuchungsmethoden siehe Abschnitt 3), dass Ultrason ebenfalls in RTM6 gut löslich ist und bei der Härtingsreaktion ausfällt. Aus DSC-Messungen (analog Abschnitt 7.9.2) von Ultrason-Folie in ungehärtetem RTM6 ist kein Hinweis auf eine Reaktion zwischen beiden Stoffen zu erkennen (siehe Abbildung 86 im Anhang). Zum Vergleich wurden Einzelmessungen der Komponenten herangezogen. Jedoch wäre das Signal einer Reaktion beider Komponenten miteinander voraussichtlich sehr gering, da diese nur an der Oberfläche der PES-Folie stattfinden und deshalb evtl. im Kurvenverlauf nicht erkennbar sind. Es wurden außerdem DSC-Messungen von reaktivem PES und konventionellem PES Radel A-200 von Solvay Advanced Polymers [194] durchgeführt und verglichen (siehe ebenfalls Abbildung 86 im Anhang). Für die Untersuchungen wurden der erste und zweite Heizlauf betrachtet. Es ist ein Unterschied zwischen den Glastemperaturen vom konventionellem PES bei  $(218 \pm 1)^\circ\text{C}$  und dem reaktiven PES-Film mit  $(230 \pm 1)^\circ\text{C}$  zu erkennen. Des Weiteren ist bei der konventionellen PES-Folie ein zusätzliches Signal bei  $177^\circ\text{C}$  zu erkennen, das die Form eines Glasübergangs hat, jedoch nicht weiter interpretiert werden konnte. Die unterschiedliche Energieaufnahme am Glasübergang ist auf unterschiedliche Massen der Proben zurückzuführen und bei Normierung auf die Probenmasse innerhalb des Fehlers identisch. Darüber hinaus sind keine Unterschiede im Signal zu beobachten.

In Abbildung 62 sind Schliffbilder einer Probe mit PES-Lagen der Dicke 15  $\mu\text{m}$  abgebildet. Es sind deutlich die Lagen zwischen den Faserorientierungen zu erkennen.

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie aufgeführt. Die maximale Wärmefreisetzung  $PHRR$  der Proben mit Ultrason-Lagen liegt im Bereich der Referenz

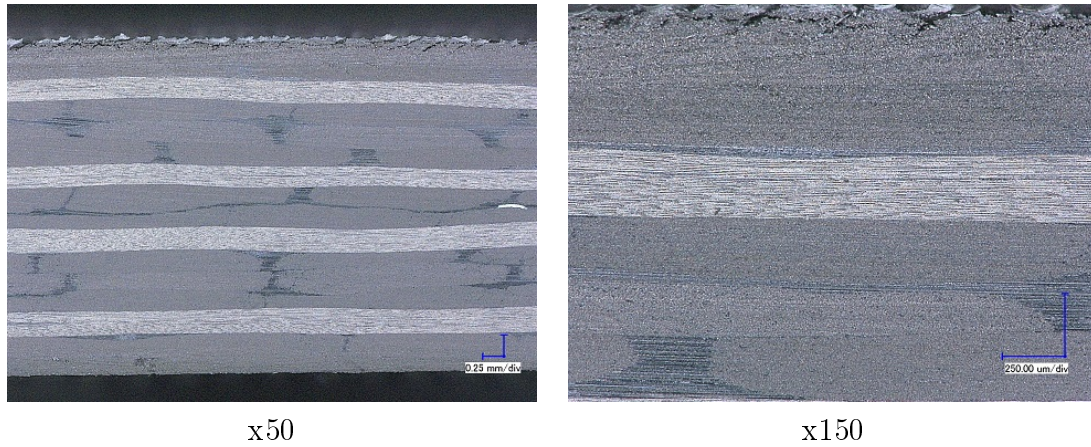


Abbildung 62: Schlichtbilder von Probekörpern mit einer Dicke der Polyethersulfon-Lagen von 15  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 1

und damit 25 % über der Probe mit Veradel-Lagen. Die Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  der Proben mit 50  $\mu\text{m}$  dicken Ultrason-Lagen liegt über  $t_i$  der Proben mit Veradel.

$t_i$  der Ultrason-Proben weist eine hohe Streuung auf. Während eine Probe nach 81 s entzündete, nach 115 s erlosch und nach 169 s wieder entzündete, liegt  $t_i$  der zweiten Probe bei 143 s. Da diese Werte im Bereich der Referenz liegen, lässt sich schließen, dass Lagen der Dicke 15  $\mu\text{m}$  zu dünn sind, um einen Einfluss auf das Brandverhalten zu garantieren. Die gesamte Wärmefreisetzung  $THR$  aller MLL ist höher als  $THR$  der Referenz und ist innerhalb des Fehlers gleich. Der Massenverlust aller Proben liegt bei  $81 \pm 1\%$ . Die gesamte Rauchfreisetzung nach 240 s  $TSP_{240s}$  der 15  $\mu\text{m}$ -Proben stimmt mit der Referenz überein. Die Probe mit Ultrason-Lagen der Dicke 50  $\mu\text{m}$  zeigt jedoch eine höhere  $TSP_{240s}$ , wohingegen das Veradel die Rauchentwicklung senkt.

Tabelle 23: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichen PES-Lagen mit der Referenz

HTTP	d [ $\mu\text{m}$ ]	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{\text{PHRR}}$ [s]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP_{240s}$ [ $\text{m}^2$ ]
Ref	–	$145 \pm 3$	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	$24 \pm 2$	$8,5 \pm 0,4$
Veradel A200	50	$83 \pm 11$	$206 \pm 13$	$233 \pm 3$	$27 \pm 2$	$6,6 \pm 0,1$
Ultrason	15	$112 \pm 31$	$254 \pm 23$	$195 \pm 30$	$28 \pm 2$	$8,1 \pm 0,6$
Ultrason	50	$103 \pm 2$	$261 \pm 8$	$195 \pm 0$	$30 \pm 2$	$9,2 \pm 0,1$

Die Folien aus reaktivem PES zeigen einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des MLL. Allerdings liegen die mechanischen und Brandeigenschaften noch unter den Werten der MLL mit PEI. Aufgrund der aufwendigen Folienherstellung und der daraus resultierenden begrenzten Verfügbarkeit und hohen Kosten wird dieses Material daher nicht weiter betrachtet.

### 8.3 Glasvliese mit niedriger Glasübergangstemperatur

Ziel dieses Abschnittes ist es, mithilfe einer anorganischen Schicht eine nicht brennbare Barriere zu bilden, die jedoch während der Verarbeitung im Infusionsverfahren durchlässig für das Harzsystem ist, um trotz der zusätzlichen Schicht eine gute Probenqualität zu erhalten. Im Brandfall soll diese Schicht zusammen mit Verbrennungsrückständen oder möglichen Zusatzstoffen eine geschlossene Barrierschicht bilden. Als anorganische Lagen wurden Glasvliese der Fa. Owens Corning Veil Netherlands B.V. der Dicke 200  $\mu\text{m}$  mit einer niedrigen Glasktemperatur verwendet. Die Glasfasern haben einen Durchmesser von 10 - 11  $\mu\text{m}$  und eine Länge von 6 cm. Das Flächengewicht des Vlieses beträgt 25  $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ . Der Binderanteil beträgt 12 % [240].

#### 8.3.1 Durchführung

Es wurden Referenzproben mit dem Aufbau [(+45/-45)(90/0)]<sub>2s</sub>, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Analog wurden Proben hergestellt, bei denen die oberste Faserlage durch ein Glasvlies M524-C114 ( $T_g \approx 600^\circ\text{C}$ ) ersetzt wurde. Die Proben wurden im Cone Kalorimeter bei 25, 35 und 50  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  getestet. Aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit an Glasvlies wurde bei jedem Wärmefluss nur eine Probe gemessen.

#### 8.3.2 Ergebnisse

In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie gezeigt. In Abbildung 63 ist eine repräsentative Wärmefreisetzungsrate  $HRR$  aufgetragen. In der Abbildung ist deutlich ein hoher Peak nach der Entzündung zu erkennen, wodurch die maximale Wärmefreisetzung  $PHRR$  dieser Probe wesentlich höher ist als bei der Referenz. Bei 25 und 50  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  erfolgt außerdem die Entzündung früher als bei der Referenz.  $THR$  und  $TSP$  steigen im Vergleich zur Referenz um bis zu 40 % an. Durch den Peak nach der Entzündung ist die Zeit bis zu  $PHRR$  auch kürzer als bei der Referenz. Eine Erklärung für die Ergebnisse



ist, dass der hohe Anteil an von bis zu 95 % [241] freiem Volumen im Glasvlies, das beim Infusionsprozess mit dem Harzsystem gefüllt wird, welches im Brandfall zur Brandlast beiträgt.

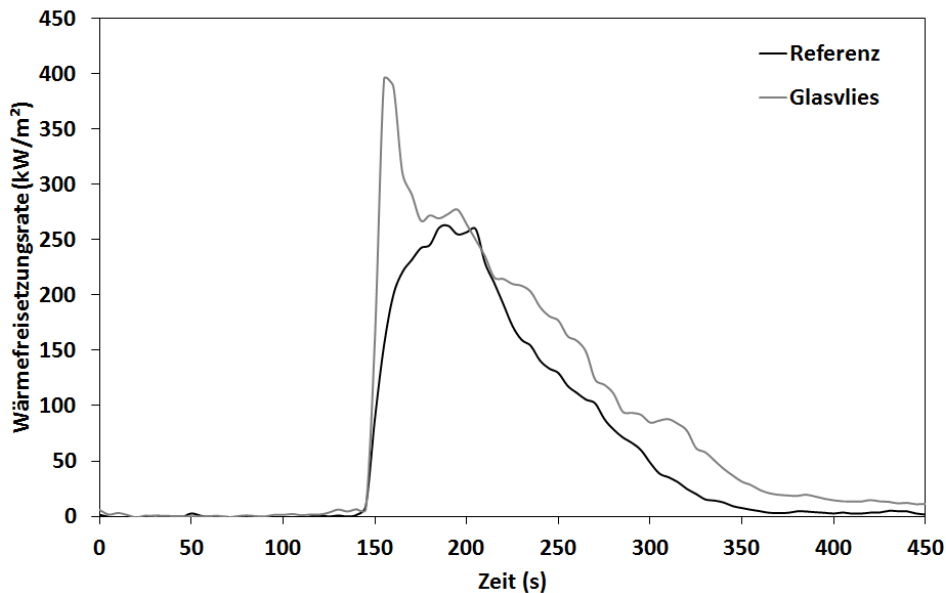


Abbildung 63: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  eines Laminates mit einem Glasvlies als oberste Faserlage mit der Referenz

Tabelle 24: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei unterschiedlicher Wärmebeaufschlagung  $HF$  von Laminaten mit Glasvlieslagen M524-C114 an der Oberfläche mit der Referenz

Material	HF [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$THR_{300s}$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	$TSP$ [ $\text{m}^2$ ]
Referenz	25	246	209	305	36	9,9	11
	35	141	262	190	27	25	10
	50	90	296	140	25	24	10
M524-C114	25	224	311	240	52	17,2	18
	35	144	395	155	37	32	15
	50	64	286	80	36	35	16

Es wurden reine Faservliese im Cone Kalorimeter einem Wärmefluss von 25, 35, und  $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ausgesetzt und anschließend mit dem Mikroskop untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich der Durchmesser der Fasern im Allgemeinen reduziert und sich die Faseroberfläche verändert. Dies lässt darauf schließen, dass der Binder durch die Wärmebeaufschlagung zersetzt wird, jedoch die Fasern bei den herrschenden Temperaturen noch nicht erweichen.

Aus den Ergebnissen folgt, dass sich das hier verwendete Glasvlies im Gegensatz zu dem in [242] verwendete Glasvlies nicht für den Flammenschutz eignet. Es ist jedoch evtl. möglich, Vliese mit anderen Materialien, wie z.B. Intumeszenzstoffen, anorganischen Füllstoffen oder Glasbildnern (z.B. Blähgraphit, Schichtsilikate, POSS, Siloxane, Glasflakes) zu kombinieren. In weiteren Versuchen können zudem Glasgewebe getestet werden, da diese ein kleineres Volumen zwischen den Fasern besitzen (höherer Faservolumengehalt (FVG)) und eine höhere mechanische Stabilität aufweisen (bessere Barrierewirkung). Ein zusätzlicher Vorteil von Glasfasergeweben gegenüber Carbonfaserlagen an der Oberfläche wäre, dass diese ohne Schlichte, die sich unter Hitzeeinwirkung zersetzt, keine Dochtwirkung auf das Harzsystem haben und somit die Oberfläche der flüssigen Phase gegenüber Carbonfaserlagen reduziert wird.

## 8.4 Faserverstärktes Polyetherimid

Endlosfaserverstärkte TP werden bereits in der Luftfahrt im strukturellen Bereich eingesetzt [243]. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Schutzwirkung der TP-Lagen im Brandfall durch Faserverstärkung verbessert werden kann. Zudem soll die Verstärkung der TP-Lage an der Oberfläche das bereits erwähnte Fließen des TP verhindern und durch die Erhöhung des FVG und Reduzierung der Anteils an brennbarem Material die mechanischen Eigenschaften im Normalbetrieb sowie die Restfestigkeit im Brandfall verbessern.

### Material

Verwendet wurde CETEX<sup>®</sup> der Fa. Ten Cate nv. Dieser Verbundwerkstoff ist mit unterschiedlichen TP erhältlich. Aufbauend auf den bisherigen Untersuchungen wurde CETEX<sup>®</sup> PEI CI 0282 001 5808 [210] (Cetex) betrachtet, da dessen Matrix aus PEI besteht. Cetex ist inhärent flammbeständig und hat eine geringe Rauchentwicklung.

Es entspricht den Anforderungen des 35/35 OSU-Tests und ist im Luftfahrtsektor für strukturelle und Kabinenanwendungen zertifiziert [210]. Die Einzellagen haben eine Dicke von 0,32 mm und bestehen aus einem  $[0^\circ/90^\circ]$ -Gewebe, Garntyp T300B 3K 5HS gemäß Airbus Norm ABS 5814 [244]. Das Flächengewicht der Fasern beträgt  $208 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  und das Flächengewicht des gesamten Prepregs  $483 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  und hat einen Faservolumenanteil von 58 wt-%. Die Service-Temperatur beträgt  $200^\circ\text{C}$ . Das Material erfüllt Brandklasse V-0 [209, 210]. Die Lagen sind  $300 \mu\text{m}$  dick, können jedoch Fasergelege substituieren und somit die Wandstärke der Bauteile gegenüber MLL mit unverstärkten TP-Zwischenlagen reduzieren.

### Probenpräparation

Die Referenz wurde, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Zur Herstellung des MLL wurde der Aufbau der Referenz mit einer zusätzlichen Cetex-Lage an die Oberfläche hergenommen (Abbildung 64). Für die Untersuchung des Brandverhaltens wurde dieser Aufbau gewählt, damit die gleiche Menge Matrixharz wie in der Referenz vorhanden ist. Wahlweise können z.B. für mechanische Untersuchungen oder finale Applikationen Faserlagen vollständig durch diese Lagen ersetzt werden. Um zu vermeiden, dass Harz während des Infusionsverfahrens unter die Cetex-Lage fließt und somit die Oberflächenqualität verschlechtert und Brennstoff beim Brandversuch liefert, wurden die Cetex-Lagen mit Klebeband auf der werkzeugseitigen Trennfolie fixiert und an den Kanten dicht abgeklebt. Da die Cetex-Lagen herstellungs- und transportbedingt eine Krümmung aufweisen, wurde, nachdem die Preform und der Vakuumaufbau über den Cetex-Lagen aufgebaut wurden, eine 2 kg schwere Stahlplatte auf die Preform gelegt, damit die Eigenspannungen nicht das Klebeband lösen. Die entstandenen Proben haben eine Dichte von  $1,49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  und einen FVG von 55,9 %. Dieser liegt zwischen dem FVG der Referenz (59,5 %) und des MLL mit PEI (50,8 %, Konfiguration 1,  $125 \mu\text{m}$ ).

### Durchführung

Die Proben wurden im Cone Kalorimeter, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Zudem wurde der vertikale Bunsenbrennertest, wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, durchgeführt.



Abbildung 64: Aufbau der Proben mit einer Cetex-Lage an der Oberfläche; schwarz: Carbonfaserlage, grün: Cetex-Lage

## Ergebnisse

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der FST-Tests mit den Ergebnissen von MLL mit PEI der Konfiguration 3 und der Referenz (siehe Abschnitt 4.2) verglichen. Es ist zu erkennen, dass die Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  höher ist. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) und die gesamte Wärmefreisetzung (THR) sind signifikant niedriger als bei der Referenz und der Probe mit PEI-Lagen. Dies weist auf gute Barriereigenschaften hin. Die Rauchfreisetzung konnte aufgrund eines Defekts am Laser nicht gemessen werden. Die Messungen werden daher in fortführenden Arbeiten wiederholt. Im vertikalen Bunsenbrennertest wird durch die Cetex-Lage die Brandlänge reduziert. Die Nachbrennzeit ändert sich im Vergleich zur Referenz nicht signifikant. Die große Streuung der Ergebnisse weist jedoch auf inhomogene Vorgänge während der Verbrennung hin.

Tabelle 25: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  und des vertikalen 60-Sekunden Bunsenbrenner-Tests von Multilagenlaminaten mit faserverstärktem PEI (Cetex) an der Oberfläche mit der Referenz und mit Multilagenlaminaten mit unverstärkten PEI-Lagen der Dicke  $125 \mu\text{m}$  der Konfiguration 3

Material	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{\text{PHRR}}$ [s]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	TSP <sub>240s</sub> [ $\text{m}^2$ ]
Cetex	$153 \pm 4$	$94 \pm 9,9$	$254 \pm 24$	$19 \pm 2$	–
Referenz	$135 \pm 1$	$240 \pm 15$	$200 \pm 4$	$34 \pm 1$	$10,1 \pm 0,5$
PEI (Konf3)	$118 \pm 12$	$172 \pm 2$	$330 \pm 30$	$33 \pm 4$	$1,4 \pm 0,2$
	$t_N$ [s]	$l_B$ [mm]	$t_T$ [s]		
Cetex	$18 \pm 2$	$68 \pm 18$	–		
Referenz	$22,4 \pm 1,2$	$109 \pm 7$	–		
PEI (Konf3)	$1,4 \pm 0,3$	$95 \pm 7$	–		

In Abbildung 65 ist deutlich die aufgeblähte Cetex-Lage nach der Cone Kalorimetrie zu erkennen. Dies zeigt, dass sich zusätzlich zur Barrierewirkung eine Isolationsschicht bildet.

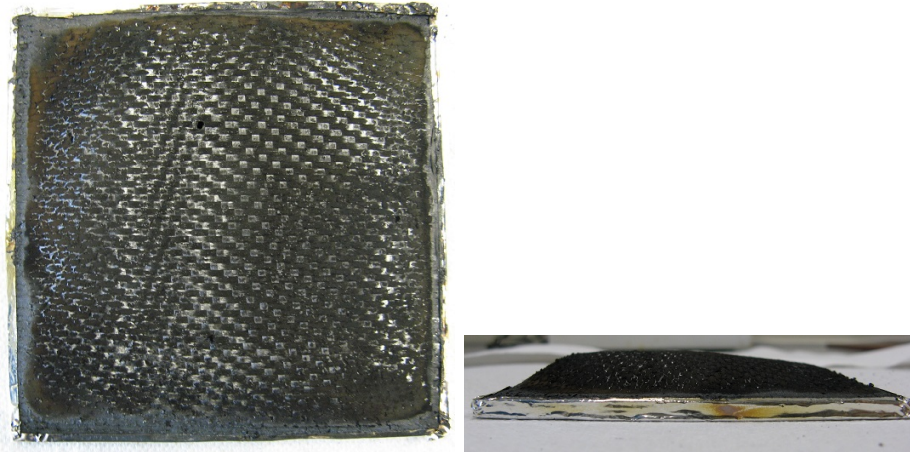


Abbildung 65: Prüfkörper mit dem in Abbildung 64 gezeigten Aufbau nach Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ; links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht

Die faserverstärkten PEI-Lagen verbessern das Brandverhalten gegenüber der MLL mit unverstärkten TP-Lagen, insbesondere an der Oberfläche, signifikant. Die durch die TP-Lagen im MLL verursachte Reduzierung von  $t_i$  wird durch die Faserverstärkung ebenfalls mehr als kompensiert. MLL mit faserverstärkten PEI-Lagen sollten für strukturelle Anwendungen in der Luftfahrt weiter betrachtet werden. Insbesondere die mechanischen Kennwerte sollten bestimmt werden. Dabei ist zu erwarten, dass die Anbindung an das Matrixharz den unverstärkten PEI-Lagen entspricht und Kennwerte, wie z.B. die Druckfestigkeit, durch die Fasern erhöht werden.

## 8.5 Intumeszenzadditive

In diesem Abschnitt wurde untersucht, ob die Bildung einer Isolationsschicht durch Intumeszenzmittel (IM) weiter verbessert werden kann. Dabei soll durch Vergrößerung der Expansion, durch Bildung von Schaum und durch zusätzliche Karbonisierung der Energie- und Materialtransport (Konvektion, Strahlung,  $\text{O}_2$ , Pyrolysegase) verringert werden. In Abschnitt 1 wurde beschrieben, dass die Modifizierung der Matrix eine Verschlechterung der Verarbeitbarkeit und der Materialeigenschaften mit sich bringt. Daher

wurde untersucht, ob die TP-Lagen mit den IM kombiniert werden können, um diese gezielt in das MLL einzubringen. Dazu wurden zuerst Untersuchungen zur Auswahl des IM durchgeführt. Anschließend wurden die IM in Prepregs eingebracht, um die Machbarkeit und die Auswirkung auf MLL zu bestimmen. Abschließend wurden Versuche zur Einbringung der IM in die TP-Lagen durchgeführt.

### 8.5.1 Materialauswahl

#### Material

Aufgrund des Verarbeitungszyklus des Harzsystems wurden nur IM mit einer Zersetzungstemperatur über 180°C betrachtet (vgl. Abschnitt 3.4.2). Untersucht wurden die organischen Phosphinate Exolit OP 930 [245] und OP 935 [246] und die Ammoniumpolyphosphate (APP) Exolit AP 422 [247], AP 740 [248] und AP 750 [249] von Clariant International Ltd. Zudem wurden die APP Cros S10 [250], Cros C30 [251] und Cros C60 [252] von Budenheim Ibérica Comercial S.A. und die Blähgraphite BLG 250T [253] und BLG 300L-HT [254] von RMC Remacon GmbH untersucht. Diese wurden aufbauend auf Literatur und Voruntersuchungen ausgewählt.

#### Durchführung

An den ausgewählten Materialien wurden TGA-Messungen mit einer Aufheizrate von 1 und 10  $\frac{\text{K}}{\text{min}}$  durchgeführt, um den Verlauf der Zersetzung und die Temperatur  $T_Z$  zu bestimmen, bei der das Material beginnt, sich zu zersetzen. Anschließend wurden 30 min Isothermen gefahren, um die Stabilität über einen längeren Zeitraum zu beobachten.

#### Ergebnisse

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der TGA aufgeführt. Da die Zersetzungstemperatur über 180°C liegen muss, aber trotzdem für einen maximalen Schutz möglichst gering sein sollte (siehe Abschnitt 2.2), wurden für weitere Untersuchungen Cros C60, Exolit AP422 und Exolit OP 930 ausgewählt.

### 8.5.2 Vorversuche im Prepreg-Verfahren

Da sich Pulver im Prepreg-Verfahren definierter einbringen lassen als im Infusionsprozess, wurden anschließend MTM 44-1 (siehe Abschnitt 4.3.1) mit IM modifiziert. Dazu

Tabelle 26: Ergebnisse der Bestimmung des Beginns der Zersetzung  $T_Z$  und des Massenverlusts  $\frac{\Delta m}{m}$  ausgewählter Intumeszenzmittel mittels TGA mit einer Heizrate von 1 bzw.  $10 \frac{K}{min}$  mit anschließender Isotherme bei  $T_{Iso}$

Produkt	Stoff	$T_{Z,1\frac{K}{min}}$ [°C]	$T_{Z,10\frac{K}{min}}$ [°C]	$T_{Iso}$ [°C]	$\frac{\Delta m}{m}$ [%]
BLG 300L-HT	Blähgraphit	175	175	220	10,07
Cros C60	Ammoniumpolyphosphat	185	220	220	1,28
AP422	Ammoniumpolyphosphat	200	215	185	0,4
AP740	Ammoniumpolyphosphat	125	155	–	–
AP750	Ammoniumpolyphosphat	170	175	–	–
OP930	Organisches Phosphinat	300	345	320	1,15
OP935	Organisches Phosphinat	300	320	320	1,08

wurde das IM in Pulverform auf einzelne Prepreglagen mit einem Anteil von 3 bis 10 wt-% aufgebracht, gleichmäßig verteilt und mit einer Walze angedrückt. Mit modifizierten und unmodifizierten Lagen wurden anschließend Preforms mit dem Lagenaufbau  $[+/90/-/0]3s$  (Referenz),  $[+/IM/90/IM/-/0+/90/-/0+/90/-/0]s$  (IM 1) und  $[+/IM/90/IM/-/IM/0/IM]3s$  (IM 2) hergestellt und, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, ausgehärtet. Von diesen Proben wurden Schliffbilder hergestellt und Probekörper im Cone Kalorimeter getestet. Mikroskopieuntersuchungen haben ergeben, dass die Proben mit CROS C60 in Konfiguration IM 2 eine hohe Anzahl an Lunkern aufweisen. Dies liegt an dem hohen Additivanteil von bis zu 30 wt-%. Die Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{kW}{m^2}$  hat ergeben, dass bei Aufbau IM 1 keine Verbesserung gegenüber der Referenz zu erkennen ist. In Abbildung 66 ist die Wärmefreisetzungsrate bei  $35 \frac{kW}{m^2}$  der Proben mit Aufbau IM 2 im Vergleich zur Referenz dargestellt. AP 422 zeigt gegenüber der Referenz eine Verbesserung bzgl.  $t_i$ . CROS C60 zeigt sogar quasi keine Flambildung.

### 8.5.3 Einbringung in TP-Lage

In diesem Abschnitt wird die Machbarkeit der Kombination von IM mit den TP-Lagen untersucht. Da die Einbringung des IM in den TP mittels Extruder aufgrund der hohen Verarbeitungstemperatur des TP nicht möglich ist, wurde versucht, in einer Heizpresse 400P der Fa. Dr. Collin GmbH IM auf die TP-Folie aufzubringen. Zur Bestimmung der optimalen Verarbeitungstemperatur wurden TP-Lagen in der Presse zwischen zwei

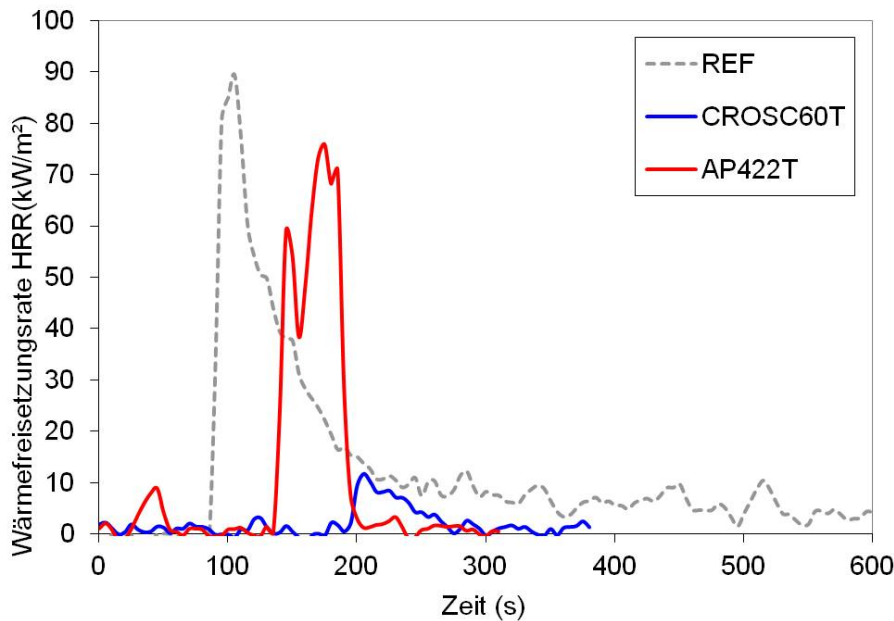


Abbildung 66: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate der Probekörper mit CROS C60 und AP422 mit der Referenz bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$

Trennfolien (glasfaserverstärktes PTFE) verschweißt. Dabei reicht eine Temperatur von  $220^\circ\text{C}$  bereits aus, um zwei TP-Folien leicht, und  $250^\circ\text{C}$ , um die Folien stärker zu verschweißen. Höhere Temperaturen können aufgrund der Degradationstemperatur des IM nicht gefahren werden. Im nächsten Schritt wurde auf einer TP-Folie IM verteilt und zwischen zwei Trennfolien bei  $250^\circ\text{C}$  gepresst. Die dabei entstehende IM-Schicht konnte dadurch jedoch nicht an den TP gebunden werden. Zusätzlich wurde IM zwischen zwei TP-Lagen gelegt und verpresst. Dabei konnte ebenfalls keine Bindung zwischen den Folien bzw. dem Pulver hergestellt werden.

Mit dieser Methode lassen sich somit die TP-Lagen nicht mit IM modifizieren. Weitere mögliche Ansätze sind mit IM modifizierte Glasfaservliese (vgl. [255]) oder mit Blähgraphit modifizierte Carbonfaservliese. Derartige Vliese der Fa. Technical Fibre Products werden zurzeit in weiterführenden Arbeiten untersucht.

## 8.6 Kork

Die Dichte von Kork beträgt  $55 - 120 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  (nach ISO 2031 [256]) und ist damit vergleichbar mit der Dichte von Rohacell<sup>®</sup> der Fa. Evonik, das in der Luftfahrt für Sandwich-



Strukturen gebräuchlich ist [257, 258, 259, 259]. Zudem hat Kork eine geringe Wärmeleitfähigkeit und karbonisiert unter Wärmeeinfluss, wodurch es als Wärmesenke und Barrierschicht dienen kann. Es wird zudem berichtet, dass granularer Kork agglomeriert [260, 261] und in Epoxidharzsystemen Impaktenergie absorbieren kann und somit die mechanischen Eigenschaften verbessert [262]. Kork an der Oberfläche eines Bauteils könnte außerdem die Zeit bis zur Entzündung erhöhen. Darüber hinaus hat Kork hervorragende akustische und vibrationsdämpfende Eigenschaften [263, 264]. Daher wurde in diesem Abschnitt der Einfluss von Kork auf das Brandverhalten der MLL untersucht. Dazu wurde Kork in Form eines Pulvers und als Lagen der Fa. Amorim Cork Composites S.A. in das MLL eingebracht und im Cone Kalorimeter sowie im vertikalen Bunsenbrennertest geprüft.

### 8.6.1 Kork in Pulverform

Verwendet wurde Korkpulver des Typs MF2 und MF4 [259, 265] der Fa. Amorim Cork Composites S.A. Diese unterscheiden sich in der Partikelgrößenverteilung. Aufgrund der geringen Verarbeitbarkeit von Pulvern im Infusionsprozess wurden zur Bestimmung des Einflusses des Korkpulvers auf die Brandeigenschaften von C-faserverstärkten Epoxidharzen im ersten Schritt in Prepregs des Typs MTM<sup>®</sup>44-1 FR eingebracht und getestet. Das Pulver wurde mit unterschiedlichen Methoden auf unterschiedlich vorgeheizte UD-Lagen und die Methode bestimmt, bei der das Pulver homogen in einer definierten Menge aufgebracht werden kann. Bei einer Temperatur der UD-Lagen von 60°C konnte mithilfe einer PTFE-Walze auf die Lagen bis zu 9,3 wt-% aufgebracht werden. Anschließend wurden Proben hergestellt, bei denen jede UD-Lage mit 3 wt-% Kork modifiziert wurde. Die Lagen wurden anschließend, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, drapiert und ausgehärtet. Bei der anschließenden Charakterisierung mittels Cone Kalorimetrie konnte eine tendenzielle Verbesserung des Brandverhaltens beobachtet werden. Allerdings wird die Streuung der Messwerte durch das Korkpulver stark erhöht, wodurch die Ergebnisse innerhalb des Fehlers identisch sind.

Im zweiten Schritt wurde, wie in Abschnitt 8.5, versucht, das Pulver mittels Heizpresse auf TP-Lagen (PEI) aufzubringen. Da dies erfolglos geblieben ist, wurde Korkpulver in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. In weiteren Arbeiten könnte versucht werden mittels hochgefüllter Kork/Harz-Filme das Pulver in einem Infusionsprozess (Filminfusion) an der Oberfläche in ein Laminat einzubringen.

### 8.6.2 Korklagen

Des Weiteren wurde Kork in Form von Bögen der Fa. Amorim Cork Composites S.A. verwendet. Diese bestehen aus Granulat mit einer Korngröße von etwa  $80\ \mu\text{m}$  und sind mit einem Polyurethan-Binder verklebt [258]. Die Lagen wurden äquivalent zu den TP-Lagen (siehe Konfiguration 2 und 4 in Abbildung 25 in Abschnitt 4.2) unter (Konfiguration Kork A) und auf (Konfiguration Kork B) die oberste biaxiale Faserlage gelegt. Anschließend wurden die Probekörper, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, infundiert. In Abbildung 67 links ist ein Probekörper mit einer Korklage an der Oberfläche dargestellt. Es sind zwischen den einzelnen Korkgranulaten stellenweise Zwischenräume zu erkennen, die den Durchfluss von Harz während dem Infusionsprozesses ermöglichen. Zudem sind das Schlibbild dieser Probe (Mitte) und einer Probe mit einer Korklage unter der obersten Faserlage (rechts) gezeigt. Mittels Mikroskopie- und Ultraschalluntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Lagen die Probenqualität nicht beeinträchtigen.

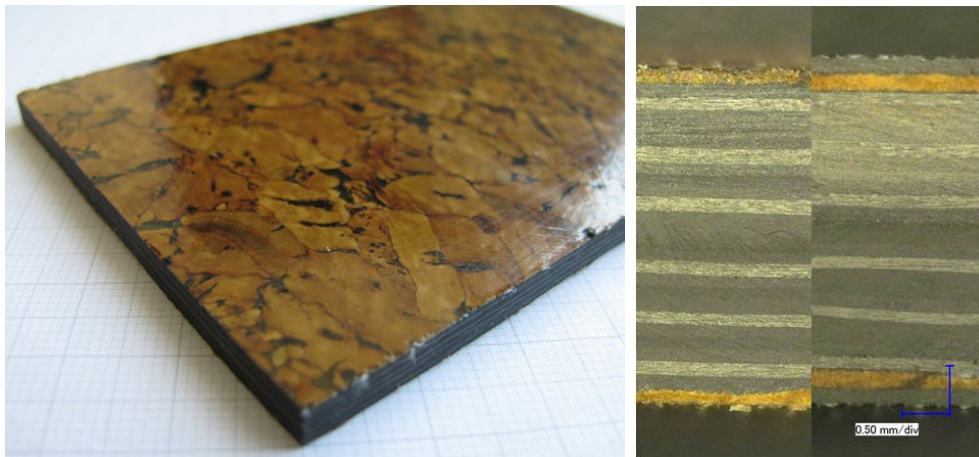


Abbildung 67: Draufsicht auf einen Prüfkörper mit Korklage an der Oberfläche (links) und Schlibbild eines Probekörpers mit einer Korklage auf (Konfiguration Kork B) (Mitte) und unter (Konfiguration Kork A) (rechts) der obersten Faserlage

Die Proben wurden im Cone Kalorimeter bei  $35\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 mit den Ergebnissen der Referenz aus Abschnitt 4.2 verglichen. Es ist zu erkennen, dass durch die Korklagen, insbesondere an der Oberfläche (Kork B)  $PHRR$  und  $THR$  verringert sowie  $t_i$  und  $t_{PHRR}$  erhöht werden.

Tabelle 27: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  der Proben mit Korklagen mit der Referenz

Konfiguration	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]
Referenz	$135 \pm 1$	$240 \pm 15$	$200 \pm 4$	$34 \pm 1$
Kork A	$112 \pm 11$	$188 \pm 9$	$167 \pm 42$	$30 \pm 2$
Kork B	$175 \pm 9$	$150 \pm 7$	$261 \pm 15$	$22 \pm 1$

Anschließend wurden die Korklagen in Kombination mit TP-Lagen im MLL untersucht. Dazu wurden PEI-Lagen der Dicke  $50 \mu\text{m}$  verwendet, damit die Erhöhung der Probendicke möglichst gering gehalten wird. Die Laminare wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, mit den in Abbildung 68 gezeigten Konfigurationen hergestellt. Um den Einfluss der Korklagen auf die Zeit bis zur Entzündung zu untersuchen, wurden bei Konfiguration Kork 1 eine Korklage an der Oberfläche und eine TP-Lage unter die erste Faserlage gelegt. Um mögliche Synergieeffekte zwischen Kork und TP-Lagen bzw. deren Barriere- und Expansionseigenschaften zu untersuchen, wurde bei Konfiguration Kork 2 und Kork 3 jeweils eine Kork- und eine TP-Lage kombiniert. Bei Kork 2 liegt die Korklage zwischen der TP-Lage und der Wärmequelle, bei Kork 3 unter der TP-Lage. Mittels Ultraschalluntersuchungen und Mikroskopie von Schliffbildern konnte bei diesen Proben ebenfalls keine Beeinträchtigung der Probenqualität festgestellt werden. Proben der Konfiguration Kork 1, Kork 2 und Kork 3 haben durchschnittlich eine Dicke von  $4,90 \pm 0,06 \text{ mm}$ . Abzüglich der Dicke der Korklagen entsprechen diese der Dicke der Referenz. Aus den Probepplatten wurden Prüfkörper für Cone Kalorimetrie herausgeschnitten.

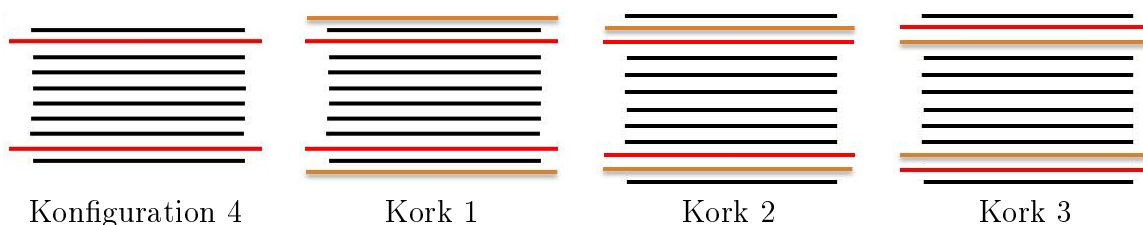


Abbildung 68: Lagenaufbau der Proben mit Kork- (braun) und Polyetherimid-Lagen (rot) zwischen biaxialen Faserlagen (schwarz)

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Kombination und die Reihenfolge der Lagen einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten haben. Durch die Korklage an der Oberfläche steigt  $t_i$  und  $THR$  sinkt. Bei Kork 2 und 3 wird  $t_i$  jedoch verringert. Dies könnte auf eine Isolationswirkung der Korklage hindeuten. Zudem sinkt  $THR$  im Vergleich zu Kork 1 und  $PHRR$  sowie  $t_{PHRR}$  werden verbessert. Die Streuung der Messwerte der Proben mit Korklagen unter der Oberfläche ist wesentlich geringer als von der Referenz. Insgesamt zeigt die Probe mit Konfiguration Kork 3 das günstigste Brandverhalten.

Tabelle 28: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  mit Korklagen mit den Ergebnissen mit Thermoplastlagen desselben Aufbaus (vgl. Konfiguration 4 in Abschnitt 4.2)

Konfiguration	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]
4	$82 \pm 2$	$222 \pm 5$	$222 \pm 17$	$31 \pm 1$
Kork 1	$104 \pm 9$	$228 \pm 12$	$230 \pm 4$	$39 \pm 3$
Kork 2	$73 \pm 1$	$200 \pm 1$	$173 \pm 88$	$33 \pm 2$
Kork 3	$65 \pm 1$	$177 \pm 6$	$253 \pm 17$	$31 \pm 1$

Im nächsten Schritt wurden Proben der Konfiguration Kork 3 bei 25, 35, 50 und  $70 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft und mit den Ergebnissen der Referenz und der MLL mit Konfiguration 1 aus Abschnitt 7.1 verglichen (Tabelle 29). Es ist zu erkennen, dass bei Kork 3  $t_i$  am geringsten und  $t_{PHRR}$  am höchsten ist. Dies lässt auf eine Isolationswirkung der Korklage in Kombination mit der TP-Lage schließen.  $THR$  von Kork 3 ist am höchsten. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch die Korklagen beim Infusionsprozess mehr Harz in den Probekörper fließen kann.

Zur weiteren Charakterisierung wurde Konfiguration Kork 3 im vertikalen Bunsenbrenner-Test untersucht. In Tabelle 30 ist das Ergebnis zum Vergleich mit den Ergebnissen der Referenz und den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Nachbrenndauer der Proben mit Konfiguration Kork 3 im Bereich der Proben mit  $125 \mu\text{m}$  dicken PEI-Lagen liegt und somit signifikant unter dem Wert der Referenz und der Proben mit  $50 \mu\text{m}$  PEI-Lagen. Dies lässt vermuten, dass die Korklage die mangelnde Barrierewirkung der  $50 \mu\text{m}$  dicken PEI-Lagen verbessert. Die Brandhöhe liegt unter allen anderen Proben, was auf eine Schutzwirkung an der Oberfläche hindeutet.

Tabelle 29: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie an Proben mit Korklagen bei unterschiedlichem Wärmefluss

$HF$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	Konfiguration	$t_i$ [s]	$PHRR$ [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{PHRR}$ [s]	$THR$ [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]
25	Referenz	$213 \pm 11$	$208 \pm 28$	$266 \pm 19$	$25 \pm 2$
	1	$216 \pm 46$	$68 \pm 24$	$387 \pm 54$	$18 \pm 6$
	Kork 3	$176 \pm 9$	$95 \pm 9$	$455 \pm 22$	$27 \pm 3$
35	Referenz	$145 \pm 3$	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	$24 \pm 2$
	1	$95 \pm 2$	$206 \pm 5$	$208 \pm 6$	$27,5 \pm 0,9$
	Kork 3	$65 \pm 1$	$177 \pm 6$	$253 \pm 17$	$31 \pm 1$
50	Referenz	$82 \pm 7$	$295 \pm 3$	$127 \pm 8$	$26 \pm 1,6$
	1	$47 \pm 3$	$221 \pm 29$	$161 \pm 4$	$23 \pm 3$
	Kork 3	$27 \pm 2$	$237 \pm 15$	$167 \pm 13$	$32 \pm 1$
70	Referenz	$47 \pm 1$	$324 \pm 11$	$100 \pm 8$	$26 \pm 1$
	1	$25 \pm 1$	$257 \pm 12$	$120 \pm 4$	$32 \pm 1$
	Kork 3	$15 \pm 1$	$303 \pm 6$	$130 \pm 4$	$37 \pm 2$

Tabelle 30: Vergleich der Ergebnisse des vertikalen 60-Sekunden Bunsenbrenner-Tests von Proben mit Korklagen mit der Referenz und Proben mit Thermoplastlagen

Material	$t_N$ [s]	$l_B$ [mm]	$t_T$ [s]
Referenz	$22,4 \pm 1,2$	$109 \pm 7$	–
PEI 50 $\mu\text{m}$	$17,5 \pm 0,9$	$103 \pm 4$	–
PEI 125 $\mu\text{m}$	$1,4 \pm 0,3$	$95 \pm 7$	–
Kork3	$2,1 \pm 1,2$	$86 \pm 6$	–

## 8.7 Schichtsilikate

Schichtsilikate können in einem Polymer unter Wärmebeaufschlagung dessen Verkohlungs begünstigen und eine anorganische Barrierschicht bilden (siehe Abschnitt 2.2). Dabei erhöhen diese den anorganischen Anteil und können die Diffusion von  $\text{O}_2$  und Pyrolysegasen verringern [30, 34, 42]. Durch die Einbringung der Schichtsilikate in das Matrixharz werden jedoch meist die Verarbeitbarkeit (Viskosität des Infusionsharzes,

Filtereffekte durch Faserlagen, Reagglomeration) oder die mechanischen Bauteileigenschaften (Versprödung der Matrix, Inhomogenität der Eigenschaften) verringert [55]. Ziel dieses Abschnitts ist, das Brandverhalten, insbesondere die durch die TP-Lagen verursachte Senkung des Zündzeitpunkts, zu verbessern. Dabei sollen die Schichtsilikate gezielt an der Oberfläche in das Laminat eingebracht werden, ohne die Verarbeitbarkeit oder die Bauteileigenschaften zu reduzieren. Dabei wurden drei Ansätze verfolgt:

1. Aufbringen einer organisch-anorganischen Hybridschicht auf der Oberfläche über das Formwerkzeug (Filminfusion)
2. Modifizierung der obersten Faserlage über Modifizierung der Preform
3. Modifizierung der TP-Lagen

### 8.7.1 Material

Aufbauend auf [30, 34, 266, 42, 52, 267] wurden ein unmodifiziertes und ein organisch modifiziertes Bentonit (Organoclay) ausgewählt.

Optigel CK [268] der Fa. Rockwood Additives Ltd. ist ein unmodifizierter Bentonit. Dieses anorganische Material ist wasserlöslich, wodurch in der Verarbeitung der Einsatz von organischen LM vermieden wird (Gesundheits-, Umwelt- und Sicherheitsaspekte).

Cloisite®30B (C30B) der Fa. Rockwood Additives Ltd. besteht zu 60-80 % aus Montmorillonit [269] (Kristallstruktur siehe [35]). Es besteht aus etwa 9,6 Å dicken Schichten, zwischen denen zum Ladungsausgleich vierwertige Ammoniumsalzionen [269] eingebracht sind. Diese machen 30 wt-% des Materials aus und dienen als Kompatibilisierung zu organischen Stoffen und bieten daher einen Ansatzpunkt zur Interkalierung und Exfolierung, welche für eine signifikante Verbesserung der FST-Eigenschaften nötig ist (siehe Abschnitt 2.2).

### 8.7.2 Voruntersuchungen

Zur Entwicklung eines Verfahrens zur Einbringung der Schichtsilikate in das Laminat wurde zuerst die Dispergierbarkeit von Optigel und C30B in Wasser, RTM6 und Aceton untersucht.

### Dispergierbarkeit in RTM6

Zur Untersuchung der Dispergierbarkeit wurde RTM6 mit  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1, 5 und 10 wt-% C30B gemischt. Zur groben Verteilung wurde ein Speedmixer<sup>TM</sup> DAC 150 FVZ-K [193] der Fa. Hauschild & Co. KG verwendet. Die Mischungen wurden jeweils zweimal für 30 s bei  $2600 \frac{\text{U}}{\text{min}}$  vermischt. Anschließend wurden die Gemische zur feineren Dispergierung, Deagglomeration und Exfolierung mithilfe eines Dreiwalzwerks (DWW) EXAKT 80E der Fa. EXAKT Advanced Technologies GmbH weiter verarbeitet (Abbildung 69). In Tabelle 31 sind die Prozessparameter aufgeführt. Die Rollen wurden auf 40°C temperiert.  $\delta_1$  und  $\delta_2$  sind die Spaltbreiten zwischen den Rollen und  $\omega_3$  die Rotationsgeschwindigkeit der dritten Rolle. Die Geschwindigkeitsverhältnisse der Walzen  $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3$  beträgt 1 : 3 : 9 [270]. Da Schichtsilikate einen katalytischen Einfluss auf die Aushärtungsreaktion und das Brandverhalten haben können [271, 272, 30], wurden zudem an den Dispergierungen MDSC-Messungen (siehe Abschnitt 7.9.2) von -60 bis 320°C mit  $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  durchgeführt.

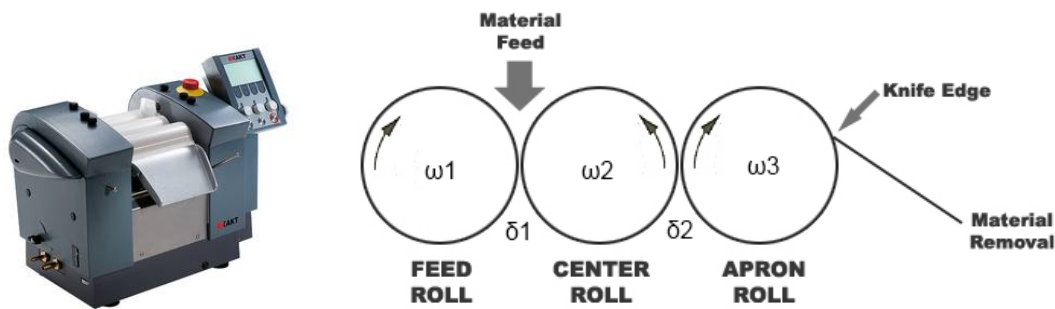


Abbildung 69: Links: Dreiwalzwerk EXAKT 80E; rechts: schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Dreiwalzwerks [273, 3]

Tabelle 31: Prozessparameter des Dreiwalzwerks bei der Einarbeitung von Schichtsilikaten in das Harzsystem

Durchgang	1	2	3	4	5	6	7
$\delta_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	120	45	15	15	5	5	5
$\delta_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	40	15	5	5	5	5	5
$\omega_3$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	100	200	200	200	200	300	300

Zur Bestimmung der Viskosität wurden an den Gemischen Messungen mit einem Ares Rheometer der Fa. Rheometric Scientific durchgeführt. Dazu wurden mit einer Platte-Platte-Geometrie mit dem Durchmesser 6 mm eine Temperaturrampe von 50 bis 250°C mit  $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  gefahren. Die Messungen wurden bei 1 Hz mit 0,05% Deformation durchgeführt. Zur Bestimmung der Dispergierung, Exfolierung und Interkalierung wurden die Mischungen mit 1 und 5 wt-% C30B jeweils nach der Verarbeitung mit dem Speedmixer<sup>TM</sup> und der weiteren Verarbeitung mit dem DWW Probeplatten der Maße  $50 \times 50 \times 10$  mm gegossen und analog dem VAP-Zyklus (Abbildung 21) ausgehärtet. Die Proben wurden auf die Maße  $29 \times 29$  mm zugeschnitten und auf eine Dicke von 4 mm geschliffen (siehe Abschnitt 3.4.3). Diese Proben wurden am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth mit einem Diffraktometersystem WAXS Seifert ID 3000 untersucht. Als Referenz wurde reines C30B-Pulver verwendet. Anschließend wurden aus diesen Proben an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II mit einem Ultramikrotom Leica EM UC7 mit einer Schnittdicke von 50 nm Mikroskopieproben hergestellt und mit einem Transmissionselektronenmikroskop Zeiss 922 Omega bei 80 kV untersucht.

Nach der Dispergierung im Speedmixer ist Harz noch niederviskos mit sichtbaren Agglomeraten. Nach der Dispergierung im DWW ist das Gemisch mit 0,1 wt-% ebenfalls noch niedrigviskos. Die Gemische mit einem C30B-Anteil von 5 und 10 wt-% haben jedoch eine homogene, nicht transparente Trübung und zeigen kein Fließverhalten mehr (siehe Anhang Abbildung 102). Auch bei Erhitzung auf 120°C bzw. 180°C konnte innerhalb der Aushärtungszeit kein signifikantes Fließverhalten beobachtet werden. Die Untersuchung zeigt, dass erst durch das DWW eine merkliche Deagglomeration und weitgehend homogene Dispergierung erreicht werden kann.

In Abbildung 70 ist der Betrag der komplexen Viskosität von RTM6 mit 0,1 bzw. 5 wt-% C30B dargestellt. Da der Kurvenverlauf mit 0,1 wt-% C30B innerhalb der Messgenauigkeit mit dem Kurvenverlauf des Reinharzes deckungsgleich ist, wurde dieser in der Abbildung der Übersicht halber weggelassen. Am Graphen der 0,1 wt-%-Probe ist gut zu erkennen, dass dieses ab etwa 90°C im Infusionsverfahren gut verarbeitbar ist. Der Graph der Probe mit 5 wt-% zeigt, dass ein Harzsystem mit diesem Anteil nicht für Infusionsprozesse geeignet ist. Damit ein Harzsystem im Infusionsprozess verarbeitet werden kann, sollte dies bei der Verarbeitungstemperatur eine Viskosität zwischen 50 mPa·s und 300 mPa·s besitzen. Die maximale Viskosität, bei der eine Preform infundiert werden kann, liegt bei 1 Pa·s [11].



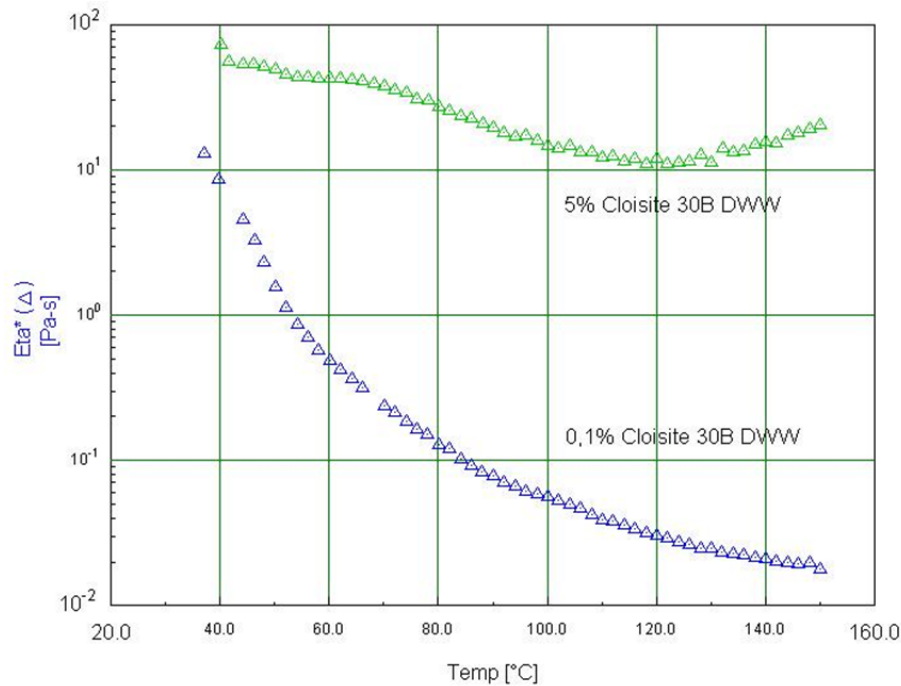


Abbildung 70: Vergleich der Viskosität von Harzsystemen mit unterschiedlichem Gehalt an Cloisite 30B nach der Dispergierung mittels Dreiwalzwerk aufgetragen gegen die Temperatur

In Abbildung 71 ist repräsentativ die DSC-Messung der Probe mit 10 wt-% C30B im Vergleich mit dem Reinharzsystem gezeigt. Es wurde festgestellt, dass C30B die Aushärtungstemperatur von RTM6 von 222°C ( $T_{\max}$  des Reinharzsystems) auf 208°C (10 wt-% C30B) senkt. Die Enthalpie wird ebenfalls von 433 auf 408  $\frac{\text{J}}{\text{g}}$  abgesenkt. Dies könnte auf eine Verringerung der Vernetzungsdichte hinweisen.  $T_g$  wird durch C30B innerhalb der Messgenauigkeit nicht beeinflusst. Des Weiteren ist bei den Gemischen ein weiterer  $T_g$  bei etwa 50°C zu erkennen, der entweder auf die organischen Modifizierungen des C30B oder auf einen Einfluss des C30B auf den  $T_g$  des Harzsystems an den Grenzflächen zurückzuführen ist.

In Abbildung 72 sind die Ergebnisse der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Peaks der Messung von C30B-Pulver bei den anderen Proben zu einem kontinuierlichen Band verwischt sind. Zudem ist ein Unterschied zwischen den Proben mit 1% und 5% C30B zu erkennen. Die Graphen der Messungen nach dem Speedmixer und dem DWW liegen jedoch jeweils aufeinander. Diese Ergebnisse können

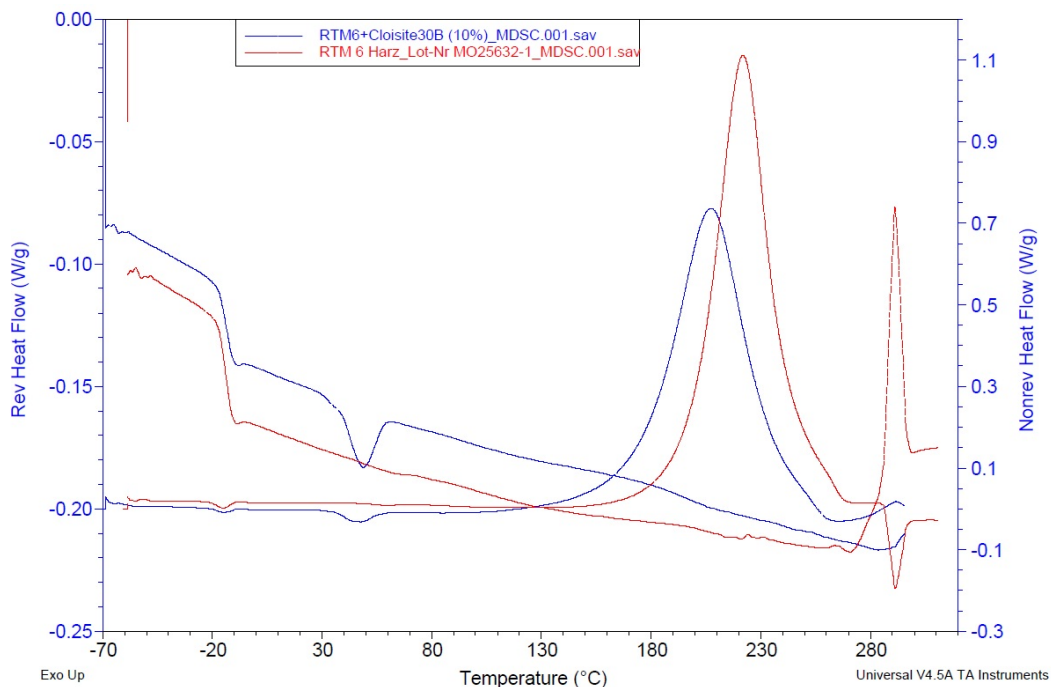


Abbildung 71: Vergleich des reversiblen und irreversiblen Signals aus MDSC-Messungen von RTM6 mit 10 wt-% C30B mit dem Reinharzsystem

bisher nicht interpretiert werden. Der Grad der Exfolierung ist aus den Messergebnissen nicht ersichtlich, da der Schichtabstand bei etwa  $18\text{\AA}$  ( $4,9^\circ$ ) liegt [266].

In Abbildung 73 sind Aufnahmen von Schichtsilikatagglomeraten abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Agglomerate durch das DWW weiter zerteilt und besser dispergiert werden. Die gezeigten Agglomerationen können als repräsentativer Durchschnitt der Beobachtungen im untersuchten Volumen gewertet werden, kann jedoch keine absolute Aussage über die globale Dispergierung/Exfolierung geben. Die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt die Deagglomeration und Exfolierung der Schichtsilikate im Harz durch das DWW. In der Literatur wird ebenfalls berichtet, dass sich das DWW gut zur Dispergierung von C30B eignet [55].

### Dispergierbarkeit in Lösungsmitteln

Zur Entwicklung eines Verfahrens zur Einbringung der Schichtsilikate mittels LM wurde das Mischungs- und Trocknungsverhalten von Optigel und C30B in Wasser und Ace-

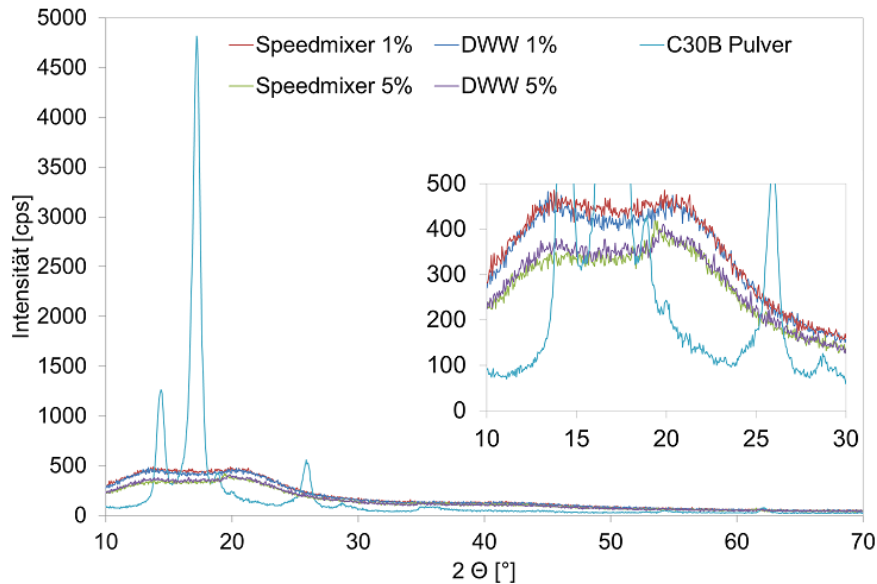


Abbildung 72: Vergleich von WAXS-Messung an gehärteten RTM6 Proben, in die 1 bzw. 5 wt-% Schichtsilikate mittels Speedmixer bzw. Dreiwalzwerk eingebracht wurden mit reinem Schichtsilikat in Pulverform

ton untersucht. Dazu wurde versucht, einen Silikatfilm auf unterschiedliche Oberflächen aufzubringen.

Das Verhältnis Schichtsilikat zu LM wurde durch schrittweise Verdünnung des Gemisches und eine qualitative Beurteilung des Fließ- bzw. Mischungsverhaltens bestimmt. Die Gemische wurden in eingetrennte Aluminiumschalen gegeben und das LM bei Raumtemperatur unter einem Digestorium verdampft. Auf die Schichten wurde anschließend RTM6 gegossen und ausgehärtet.

*Optigel in VE-Wasser:* Auf keiner Oberfläche konnte mit irgendeinem Mischungsverhältnis eine homogene Schicht hergestellt werden, da während der Trocknung der gallertartigen Masse Risse entstehen.

*1,5 wt-% C30B in VE-Wasser:* Die Rückstände nach dem Abdampfen bestehen aufgrund der fehlenden Kompatibilität zu Wasser aus sichtbaren Agglomeraten. Bei zusätzlicher Dispergierung mit einem Speedmixer<sup>TM</sup> (siehe Abschnitt 8.7.2) und eines Ultraschallbads Sonorex Super RK103H der Fa. Bandelin electronic GmbH & Co. KG konnten optisch homogene Dispersionen erreicht werden, die jedoch schnell wieder sedimentierten. Dadurch konnten Schichten hergestellt werden, die keine sichtbaren Agglomerate

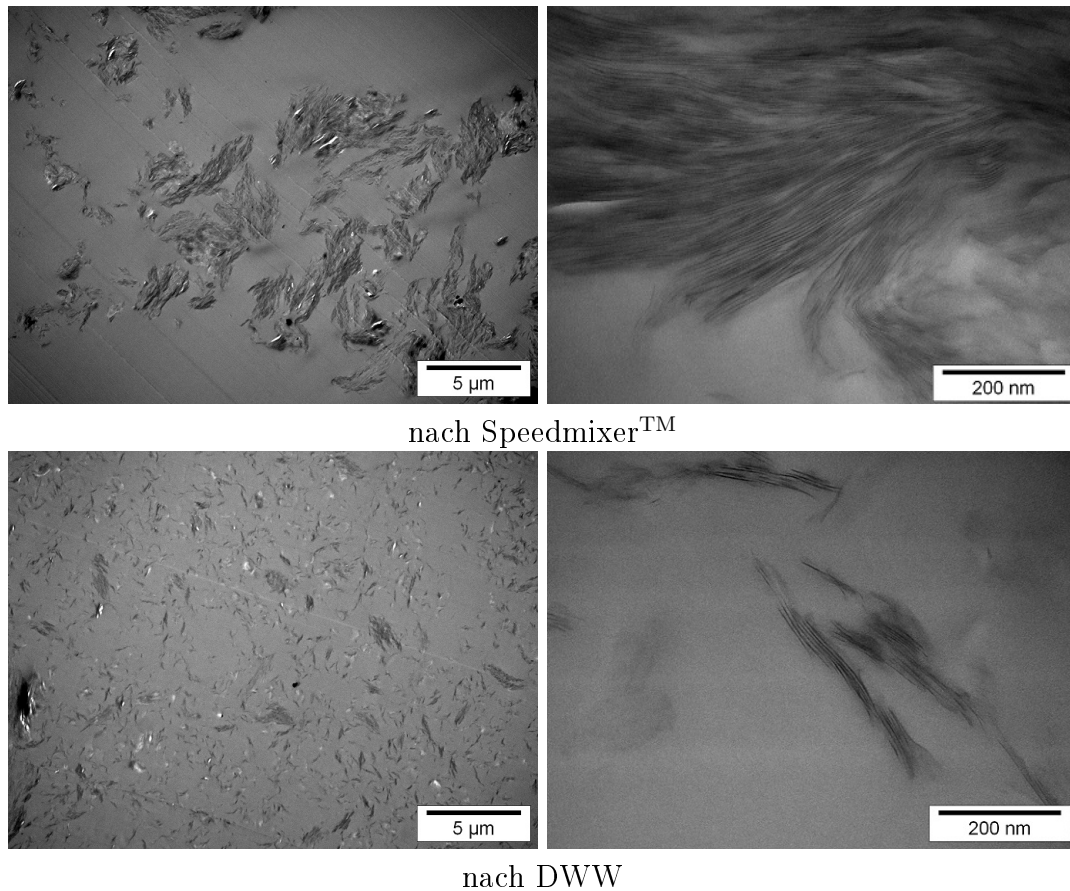


Abbildung 73: TEM-Aufnahmen von ausgehärtetem RTM6 mit 5 wt-% C30B

enthielten. Jedoch zeigten diese Schichten während der Trocknung starke Rissbildung. Nach dem Aufbringen und dem Aushärten der Harzschicht entsteht an der Unterseite eine milchige, raue Schicht, jedoch entstehen größere, gequollene, dunklere Bereiche, die über die Oberfläche herausragen.

*3 wt-% C30B in Aceton:* Während des Verdampfens kann kein Absetzen beobachtet werden. Es entsteht eine dünne, homogene, relativ kratzbeständige Schicht. Nach dem Aufbringen und Aushärten der RTM6-Schicht entsteht eine homogene, milchige, leicht raue Unterseite der Proben. Beim Entformen verbleibt kein sichtbares C30B auf der Oberfläche des Werkzeugs zurück.

*3 wt-% C30B mit 3 wt-% RTM6 in Aceton:* Das RTM6 sollte nach der Trocknung das C30B fixieren. Da jedoch ein Gemisch aus RTM6 und C30B bei Raumtemperatur zu viskos ist, wurde dieses mit Aceton verdünnt. Durch das Verdampfen entsteht ein dünner,

klebriger Film. Nach Aufbringen und Aushärten der Harzschicht entsteht eine milchige, leicht raue Unterseite. Diese zeigt ein Muster, das an makroskopische Phasengrenzen erinnert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im weiteren Verlauf ein Gemisch aus C30B und Aceton im Verhältnis 1:9 verwendet.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Unterlagen für die Filminfusion untersucht. Untersucht wurde Trennfolie (Tedlar<sup>®</sup>), ein Formwerkzeug (Aluminium) und das mit in Aceton nicht lösliche Trennmittel Frekote<sup>®</sup> von Henkel AG & Co. KGaA behandelte Formwerkzeug (Aluminium). Dazu wurden auf den Oberflächen mit SM5143 Tacky Tape<sup>®</sup> von Schnee-Morehead<sup>®</sup>, Inc. Formen abgegrenzt. In diese wurde die Dispersion 1:10 gegossen, verteilt und zwei Tage lang in einem Digestorium bei RT gelagert, damit das LM verdampft. Auf den Einsatz eines Ofens zur Trocknung wurde aufgrund des brennbaren LM und dem Ziel, den Prozess möglichst einfach zu halten, verzichtet. Anschließend wurden die Formen auf 80°C erhitzt und mit ebenfalls auf 80°C vorgewärmtem RTM6 ausgegossen und wie oben beschrieben ausgehärtet. Nach dem Entformen wiesen alle Proben an der Unterseite eine Trübung auf, die auf die Schichtsilikate zurückzuführen ist. Ob diese durch die Silikate selbst oder durch eine durch die Silikate verursachte Oberflächenrauigkeit hervorgerufen wird, konnte nicht bestimmt werden. Die Probe auf unbehandeltem Aluminium ließ sich schwerer entfernen und hinterließ auf dem Aluminium einen trüben Abdruck. Dies deutet darauf hin, dass die Schicht von dem Harz nicht vollständig aufgenommen wurde. Bei der Schicht, die auf dem Trennmittel aufgebracht wurde, waren Risse in der Trübung der Oberfläche zu erkennen. Diese sind z.T. bereits während der Trocknung entstanden und wurden bei der Aushärtung vergrößert und es sind zusätzliche entstanden. Bei der Probe sind vor allem am Rand Reste der Schicht auf dem Formwerkzeug verblieben. Die Trennfolie hat sich während der Trocknung der Dispersion leicht gewellt. Dies ist evtl. auf das Aceton oder die Einspannung der Folie zurückzuführen. Im Gegensatz zu den anderen Proben hat diese eine gleichmäßige, vorwiegend glatte Unterseite. Dies weist darauf hin, dass das C30B vollständig mit RTM6 benetzt wurde und keine Rückstände auf der Folie zurückgeblieben sind. Vereinzelt raue Bereiche lassen vermuten, dass an diesen Stellen das Harzsystem nicht vollständig unter die Silikatschicht fließen konnte.

In weiteren Untersuchungen wurde beobachtet, dass mit größeren Mengen oder Nachfüllen der Formen mit der Dispersion nach der ersten Trocknung dickere Schichten herge-

stellt werden können, diese jedoch während der Trocknung immer eine starke Rissbildung aufweisen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde für die folgende Filminfusion Tedlar-Folie als Trägermaterial gewählt. Dies hat zudem den Vorteil, dass der Aufbau für das VAP-Verfahren (Abschnitt 3.4.2) nicht geändert werden muss und damit mögliche Einflüsse auf die Verarbeitbarkeit und Bauteileigenschaften minimiert werden. Zudem wird die Entformbarkeit garantiert und die Proben nicht durch Trennmittel beeinflusst.

### 8.7.3 Filminfusion

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer durch Filminfusion aufgebrauchte Schichtsilikat-Lage an der Oberfläche des Laminats auf das Brandverhalten untersucht.

#### Probenpräparation

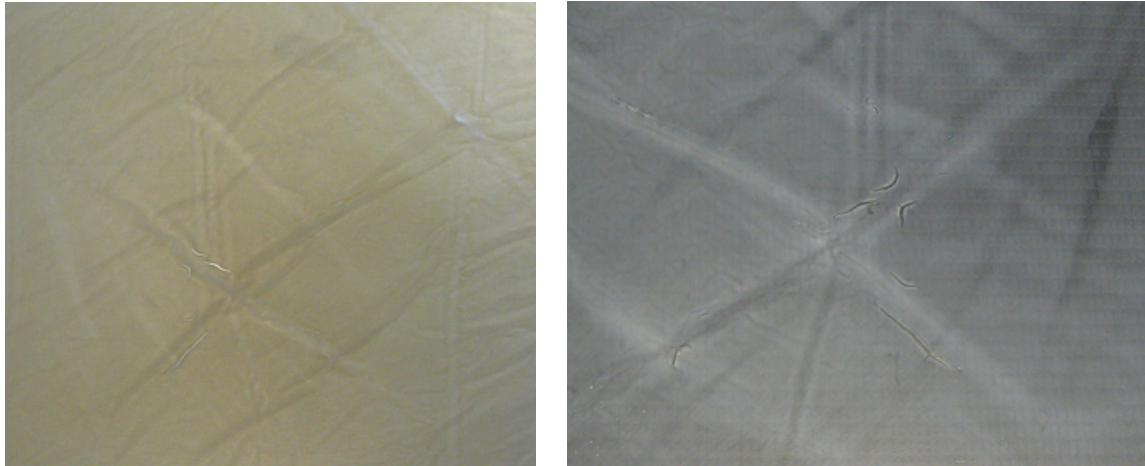
Zur Herstellung der Proben wurde auf ein durch eine Tedlar<sup>®</sup>-Folie geschütztes Formwerkzeug mit Tacky Tape<sup>®</sup> eine Fläche von 50 × 40 cm umklebt. In diese Fläche wurde eine C30B/Aceton-Dispersion (1:10) eingefüllt. Anschließend wurde das LM 48 h bei Raumtemperatur in einem Digestorium verdampft. Auf die dadurch entstandene Schicht wurden Faserlagen der Maße 400 × 300 mm nach [(0/90)(+45/-45)]<sub>2s</sub> abgelegt und, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, verarbeitet. Aus der Probe wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, Prüfkörper für die Cone Kalorimetrie herausgeschnitten und bei 25 und 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft.

#### Ergebnis

In Abbildung 74 sind links die Trocknungsrückstände auf der Trennfolie und rechts die Oberfläche des fertigen Bauteils zu sehen. Auf dem Bauteil ist eine inhomogene Schichtsilikatverteilung zu erkennen. Die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie sind zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 8.7.4 in Abschnitt 8.7.5 gezeigt.

### 8.7.4 Modifizierung der Preform

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Modifizierung der obersten Faserlage mit Schichtsilikaten auf das Brandverhalten untersucht. Diese sollen unter Wärmebeaufschlagung zusammen mit der Faserlage und den entstehenden Abbauprodukten des Harzsys-



C30B-Film auf Tedlar-Folie

Bauteiloberfläche nach Infusion

Abbildung 74: C30B-Film auf dem Formwerkzeug (links) und auf dem fertigen Bauteil (rechts)

tems eine Barrierschicht bilden. Aufbauend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 8.7.2 wurde eine C30B/Aceton-Dispersion verwendet.

### Vorversuche

In Vorversuchen wurden  $0^\circ/90^\circ$ -Biaxiallagen (siehe Abschnitt 3.2.1) der Maße  $90 \times 200$  mm mit Dispersionen der Konzentrationen 10, 15, 20 und 25 wt-% C30B in Aceton getränkt und getrocknet. Beim Gießen der Dispersionen auf die Faserlagen wurde ein schnelles Eindicken beobachtet. Dies ist durch das Benetzen der Fasern, das Fließen des LM durch die Lagen und durch das Abdampfen des LM aufgrund der großen Oberfläche erklärbar. Die Lösung mit 25 wt-% war zu hochviskos und wurde deshalb direkt verworfen. Die anderen Faserlagen wurden 24 h bei Raumtemperatur in einem Digestorium getrocknet. Bei dem 10 %-Gemisch ist eine sehr homogene Verteilung zu erkennen. Das 15 %-Gemisch zeigt eine ungleichmäßigere Verteilung und Risse, die wie in den vorhergehenden Untersuchungen beobachtet, durch die Trocknung entstehen. Diese und die ungleichmäßige Verteilung sind ebenfalls bei dem 20 %-Gemisch zu erkennen. Zieht man die Lagen vom Trägermaterial (eingetrenntes Al-Formwerkzeug) ab, so sind an der Unterseite die reinen Fasern zu erkennen und eine C30B-Schicht auf dem Träger. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Dispergierung durch die Fasern gefiltert wurde und die

Schichtsilikate auf dem Formwerkzeug von der Dispersion herrühren, die um die Faserlagen am Behälterrand entlang geflossen sind. Um die Menge an C30B in den Fasern zu bestimmen, wurden die Lagen vor und nach dem Verfahren gewogen. In Tabelle 32 sind die Ergebnisse gezeigt. Dabei sind die Schichtsilikate, die an der Aluminiumschale haften geblieben sind, nicht enthalten.

Tabelle 32: Prozentualer Anteil an C30B im Laminat bezogen auf eine Lage, das Harz, die Gelege bzw. das gesamte Bauteil

Gemisch	Flächengewicht	Anteil [wt-%]			
[wt-%]	$[\frac{\text{g}}{\text{m}^2}]$	in Lage	in Preform	in Harz	in Bauteil
10	124	22	2,7	4,0	1,6
15	197	36	4,5	6,8	2,7
20	321	59	7,4	11	4,5

Die homogenste Verteilung der Schichtsilikate wurde mit einem Verhältnis von 1:9 C30B in Aceton erreicht. Diese Dispersion wird im Weiteren verwendet.

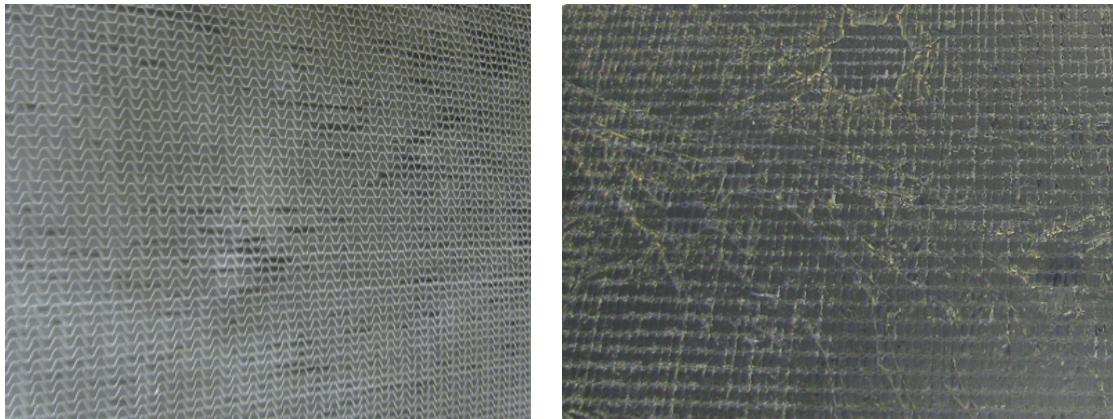
### Probenpräparation

Zur Probenherstellung wurde wie in Abschnitt 8.7.3 auf ein mit einer Tedlar-Folie gespanntes Formwerkzeug mit Tacky Tape<sup>®</sup> ein  $50 \times 40$  cm großer Bereich umklebt. In diesen Bereich wurde eine  $40 \times 30$  cm biaxiale Faserlage ( $0^\circ/90^\circ$ ) auf die Folie gelegt und mit der Dispersion getränkt. Nachdem das LM 48 h bei RT abgedampft wurde, wurden die restlichen Faserlagen nach  $[(0/90)(+45/-45)]_2$ s drapiert und wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben infundiert. Aus der Probe wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, Prüfkörper für die Cone Kalorimetrie herausgeschnitten und bei 25 und  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft.

### Ergebnisse

In Abbildung 75 ist links die erste Biaxiallage mit den Trocknungsrückständen der Dispersion zu sehen und rechts die Oberfläche des fertigen Bauteils. Auf dem Bauteil ist eine inhomogene Verteilung der Schichtsilikate zu erkennen. Schlibbilder und Mikroskopieaufnahmen haben ergeben, dass die Faserlagen vollständig infundiert wurden. Die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie sind zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 8.7.3 im folgenden Abschnitt gezeigt.





C30B-imprägnierte Faserlage

Oberfläche des fertigen Bauteils

Abbildung 75: Mit C30B imprägnierte Faserlage vor (links) und nach der Harzinfusion (rechts)

### 8.7.5 Cone Kalorimetrie

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Cone Kalorimetrie der Proben aus Abschnitt 8.7.3 und 8.7.4 bei 25 und 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  aufgezeigt und mit den Ergebnissen der Messungen der Referenz mit einem Aufbau [(0/90)(+45/-45)]<sub>2s</sub> verglichen. Aufgrund der prozessbedingten geringen Plattenmaße wurde bei jedem Wärmefluss nur eine Probe gemessen. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit der modifizierten Faserlage  $P_{\text{Preform}}$  die kleinste Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  aufweist. Die maximale Wärmefreisetzungsrate  $PHRR$  ist bei den Proben mit dem Film  $P_{\text{Film}}$  am geringsten, jedoch ist bei 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  auch eine Senkung bei  $P_{\text{Preform},35}$  ersichtlich. Die Zeit bis zu  $PHRR$   $t_{PHRR}$  wird durch die Modifikationen gesenkt. Die gesamte Wärme- und Rauchfreisetzung  $THR$  und  $TSP_{240s}$  werden teils verschlechtert. Die Erhöhung der Rauchfreisetzung durch Schichtsilikate stimmt mit der Literatur überein (siehe Abschnitt 2.2). Es muss allerdings bedacht werden, dass aufgrund der geringen Zahl an Prüfkörpern die Streuung der Messwerte nicht bekannt ist und für eine quantitative Auswertung eine größere Zahl Prüfkörper getestet werden muss.

In Abbildung 76 sind Probekörper nach der Cone Kalorimetrie gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Proben  $P_{\text{Film}}$  im Gegensatz zu der Referenz und den Proben  $P_{\text{Preform}}$  an der Oberfläche eine aufgeblähte, aufgerissene Schicht aufweisen. In Abbildung 77 ist links diese Probe abgebildet, bei der diese Schicht teilweise entfernt wurde. Es sind deutlich die Fasern der darunterliegenden obersten Lage zu erkennen. In der Mitte ist

Tabelle 33: Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei 25 bzw. 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  von Schichtsilikat-modifizierten Proben mit der Referenz

Probe	HF [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_i$ [s]	PHRR [ $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ]	$t_{\text{PHRR}}$ [s]	THR [ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$ ]	TSP <sub>240s</sub> [m <sup>2</sup> ]
Referenz		264 ± 15	224 ± 11	307 ± 10	32 ± 3	0,052 ± 0,007
P <sub>Film,25</sub>	25	252	188	275	29	0,4
P <sub>Preform,25</sub>		222	223	280	27	1,4
Referenz		145 ± 3	255 ± 8	200 ± 11	24 ± 2	8,5 ± 0,4
P <sub>Film,35</sub>	35	142	209	155	36	9,6
P <sub>Preform,35</sub>		136	231	195	25	9,9

ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt, bei dem regelmäßige Verformungen der Oberfläche zu erkennen sind. Diese treten im Muster des Polyester Nähgarns der Biaxiallagen auf und ist daher auf das starke Ausgasen der Pyrolyseprodukte des Garns zurückzuführen, das auch bei den Referenzproben zu beobachten ist. Rechts ist die Unterseite eines Bruchstücks dieser Schicht aus der Mitte der Probe zu erkennen. Mikroskopieaufnahmen von diesem Stück sind in Abbildung 78 gezeigt. Diese zeigen auf mikroskopischer Ebene ebenfalls blasenförmige Verformungen. Dies kann als Hinweis auf die Funktion als Barrierschicht für die Pyrolysegase gedeutet werden.

Stücke dieses Materials wurden in der TGA unter O<sub>2</sub> mit einer Aufheizrate von 10  $\frac{\text{K}}{\text{min}}$  bis 1000°C analysiert. Der Verlauf der Masse kann im Anhang in Abbildung 99 nachgeschlagen werden. Der Massenverlust beträgt 16 %. Somit beträgt der unbrennbare Anteil 84 %, der auf den Anteil an Schichtsilikate zurückzuführen ist. Das Probenmaterial ist in der Abbildung auch nach der TGA dargestellt. Nach der TGA ist das Material gelblich braun und ist zwar wie die ursprüngliche schwarze Schicht sehr spröde, jedoch mechanisch stabil. Dies zeigt, dass die reine Schichtsilikat-Lage eine gewisse Stabilität aufweist und somit als Barrierschicht geeignet ist. Es ist in der Abbildung unten rechts zu erkennen, dass diese Schicht in einzelne Lagen unterteilt ist, die sich bei der Verarbeitung oder bei der Verbrennung gebildet haben. Von der Schicht wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Auriga der Fa. Zeiss mit 15 kV Aufnahmen gemacht, die in Abbildung 79 gezeigt sind.

Links oben ist eine Aufnahme der Schicht nach der Cone Kalorimetrie mit einer Vergrößerung von ×2.500 abgebildet, welche eine körnige Struktur aufweist. Rechts oben ist



Abbildung 76: Prüfkörper nach Cone Kalorimetrie bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  bzw.  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$

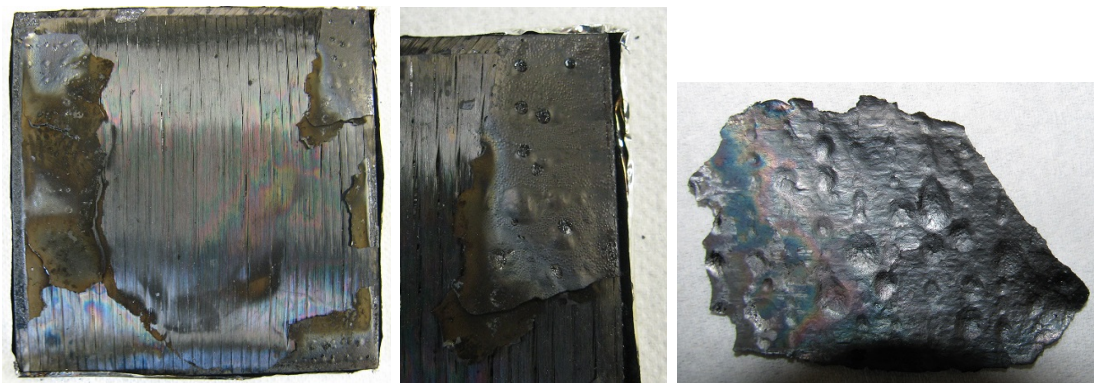


Abbildung 77: Aufnahmen des Rückstands der Oberflächenschicht der Probe  $P_{\text{Film},25}$  nach Cone Kalorimetrie

eine äquivalente Aufnahme nach der TGA-Messung gezeigt, auf der eine Struktur von Erhebungen mit einem Durchmesser von etwa  $2 \mu\text{m}$  zu erkennen ist. Diese sind ähnlich



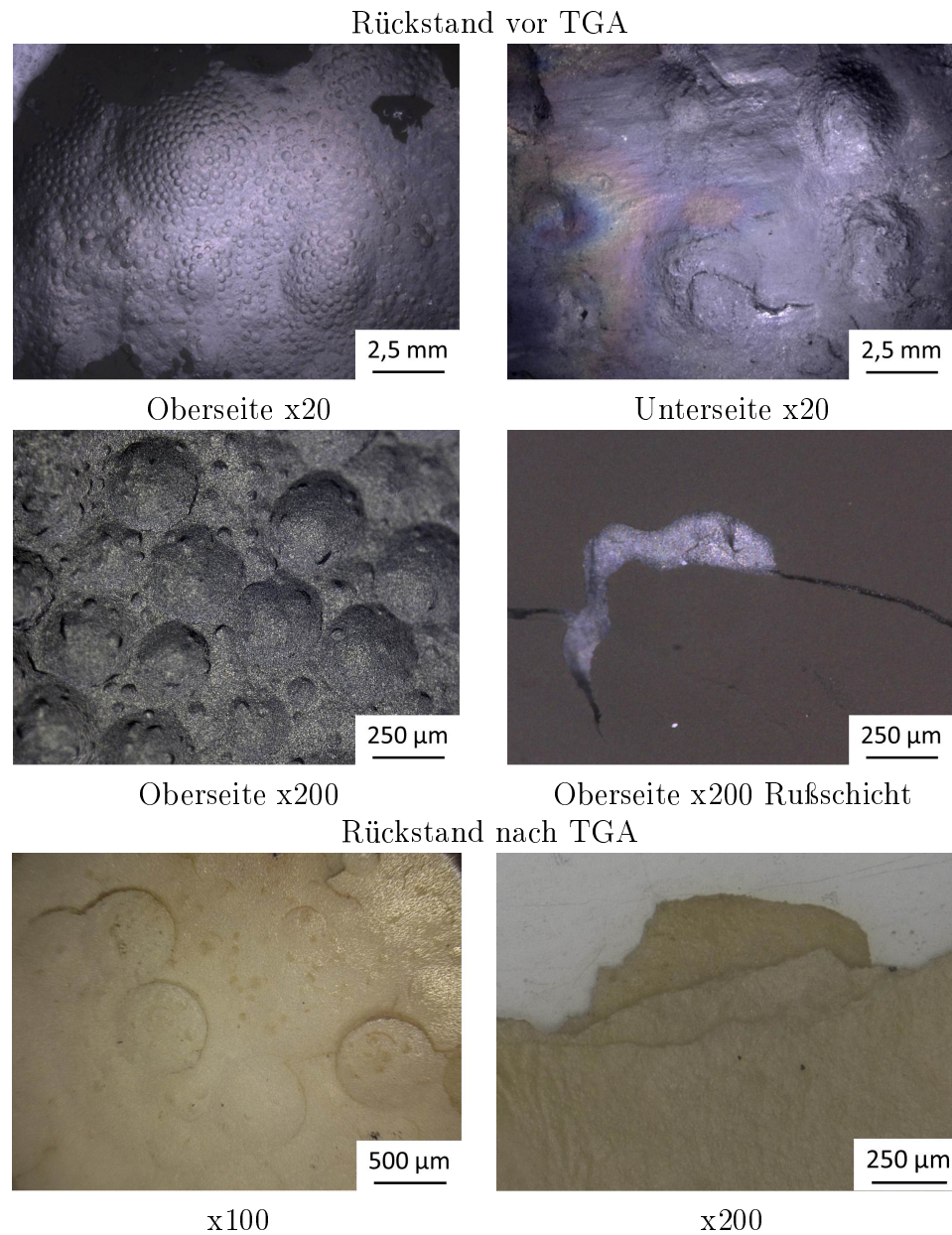


Abbildung 78: Mikroskopie-Aufnahmen des Rückstands an der Oberfläche der Probe  $P_{\text{Film},25}$  nach Cone Kalorimetrie

zu den Erhebungen, die im Lichtmikroskop zu sehen sind. Ob diese auch vor der TGA zu sehen sind, konnte aus den sehr lokalen REM-Aufnahmen nicht bestimmt werden. Zusätzlich sind auf den Proben nach der TGA-Messung feine pulverartige Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen. Links unten sind diese Körner mit einer Vergrößerung

von  $\times 50.000$  zu sehen. Diese haben eine Größe von etwa 50 bis 200  $\mu\text{m}$ . Rechts unten ist eine Aufnahme der Bruchfläche der Probe nach der TGA-Messung zu sehen, die eine poröse, dünnwandige Struktur erkennen lassen.

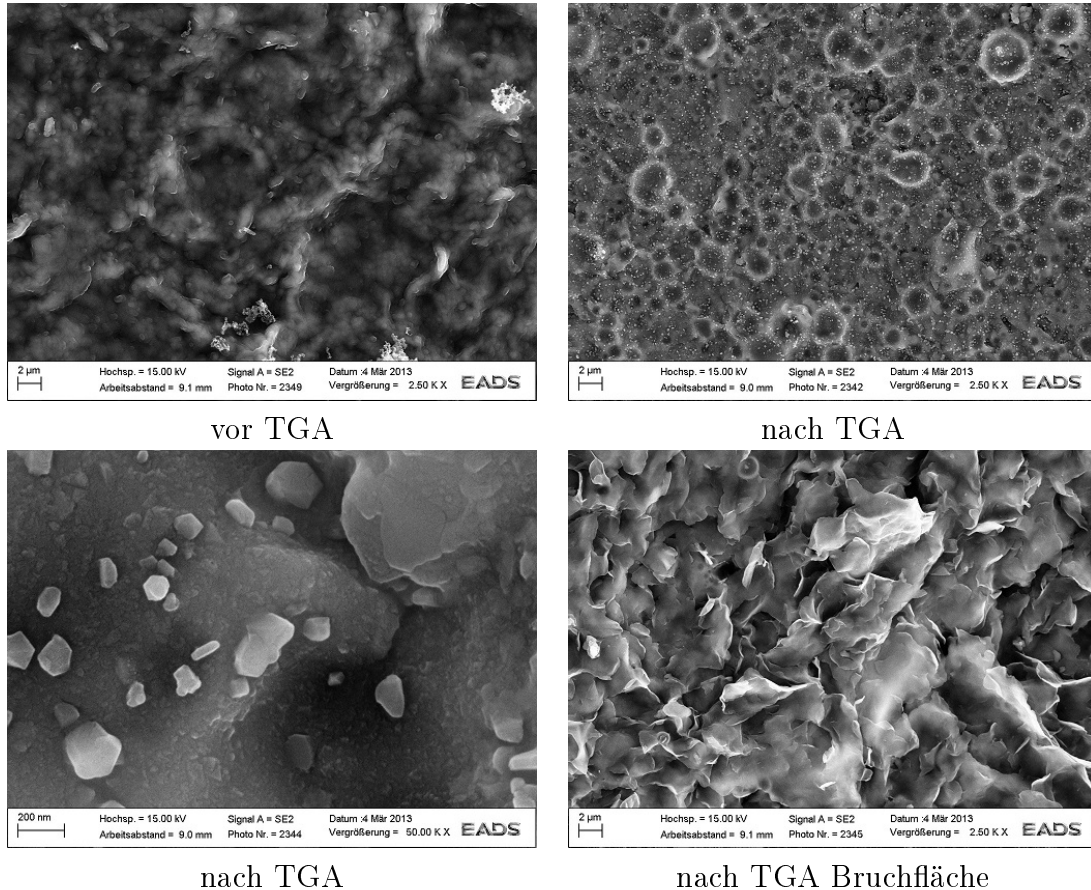


Abbildung 79: REM-Aufnahmen des Rückstands an der Oberfläche der Probe P<sub>Film,25</sub> nach Cone Kalorimetrie

Um die Zusammensetzung des Materials vor und nach der TGA zu bestimmen, wurden EDX-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 aufgeführt. Die Schicht vor der TGA-Messung zeigt einen Kohlenstoffanteil von 41,2%. Der restliche Teil besteht vorwiegend aus Sauerstoff, Silizium, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium. Die Verhältnisse dieser Elemente liegen im Bereich der Bentonite bzw. Angehörige der Smektitgruppe, wie z.B. Montmorillonit. Somit besteht die Probe zu etwa 60% aus dem unbrennbaren Anteil des C30B. Bei der Probe nach der TGA-Messung ist der Kohlenstoffanteil auf 6,6% gesunken. Die Verhältnisse der restlichen Elemente

sind innerhalb der Genauigkeit mit den Verhältnissen vor dem TGA-Lauf weitestgehend identisch.

Tabelle 34: Vergleich der Ergebnisse einer EDX-Messung des Rückstands vor einer TGA-Messung mit den Ergebnissen einer EDX-Messung des gleichen Materials nach einer TGA-Messung

Anteil [wt-%]	C	O	Si	Al
vor TGA	41,2 ± 0,2	32,2 ± 0,2	16,5 ± 0,1	7,0 ± 0,1
nach TGA	6,6 ± 0,7	43,5 ± 0,4	26,0 ± 0,2	10,7 ± 0,1
Anteil [wt-%]	Ag	Fe	Mg	Ca
vor TGA	–	2,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1
nach TGA	5,7 ± 0,1	3,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1

Diese Untersuchungen zeigen, dass sich bei der Verbrennung an der Oberfläche eine stabile Hybridschicht aus karbonisierter Matrix (40 %) und Schichtsilikaten (60 %) bildet. Aus den Brandtests geht hervor, dass diese Schicht die Wärmefreisetzungsrate reduziert. Obwohl bei dieser Filminfusion eine größere Menge LM verwendet wird und die Homogenität gering ist, kann dieser Ansatz weiter verfolgt werden. Im nächsten Schritt kann eine Silikatschicht als Barrierschicht in Kombination mit TP-Lagen als Expansionsschicht untersucht werden. Zusätzlich kann das Verfahren zur Aufbringung der Schichtsilikate optimiert werden. Es kann z.B. auf einem eingetrennten Formwerkzeug aufgebracht werden, um die Inhomogenitäten durch die Trennfolie zu vermeiden.

### 8.7.6 Modifizierte Thermoplastlagen

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob durch die Modifizierung der TP-Lagen mit Schichtsilikaten die Barriereigenschaften verbessert und die Zeit bis zur Entzündung des MLL verringert werden können. Zudem wird untersucht, ob die Modifizierung die Viskosität des TP erhöhen und unter Wärmebeaufschlagung am Fließen hindern kann.

#### Material

Es wurden TP-Lagen aus Ultem 1000 [188] und Ultem 1010 [274] von Sabic Innovative Plastics verwendet. Ultem 1010 unterscheidet sich von Ultem 1000 durch ein verbessertes Fließverhalten [206]. Zur Modifizierung wurden Nanofil<sup>®</sup>5 bzw. SIMM 677 ver-

wendet. SIMM 677 ist ein vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. mit Hexadecyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid interkaliertes Schichtsilikat. Nanofil<sup>®</sup>5 von Rockwood Additives Ltd. ist ein kommerziell erhältliches, mit Dimethyldistearylammoniumchlorid interkaliertes Schichtsilikat [275].

### Probenpräparation

Am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. wurden Folien aus Ultem 1000 und Ultem 1010 extrudiert und kalandriert, die jeweils mit unterschiedlichen Konzentrationen von SIMM 677 bzw. Nanofil 5 modifiziert wurden. Aufgrund der erhöhten Viskosität des TP durch die Schichtsilikate konnten nur mit Ultem 1010 hochwertige Folien hergestellt werden. Aufbauend auf ersten Untersuchungen wurden im Folgenden Folien mit einem Anteil von 9,9 wt-% SIMM 677 bzw. 11,5 wt-% Nanofil<sup>®</sup>5 betrachtet.

### Durchführung

Zur Untersuchung der Barrierewirkung der Schichtsilikate wurden Permeationsmessungen mit O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> durchgeführt. Obwohl die Stickstoffpermeation auf das Brandverhalten keinen Einfluss hat, kann diese Informationen über den Einfluss der Schichtsilikate auf das Permeationsverhalten von Gasen im Material im Allgemeinen liefern. Zur Beurteilung der Verteilung und dem Exfolierungsgrad der Schichtsilikate im PEI wurden zusätzlich zu REM-Aufnahmen Kryodünnschnitte hergestellt und am TEM untersucht. Um den Einfluss der Schichtsilikate auf die Brandeigenschaften zu untersuchen, wurden mit den modifizierten Folien Laminare der Konfiguration 1 (siehe Abschnitt 4.2) hergestellt. Aus diesen wurden Proben für Cone Kalorimetrie herausgeschnitten und bei 25, 35 und 50  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  geprüft.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Tabelle 35 aufgeführt. Bei der Permeabilität  $q_{g,N_2}$  ist keine Standardabweichung angegeben, da bei N<sub>2</sub> jeweils nur eine Probe gemessen wurde. In die Betrachtung der Permeation muss die Dicke der Folien einbezogen werden. Diese ist mit SIMM 677 um etwa 10 % größer als die Dicke der Referenz und damit signifikant kleiner, als die Änderung von  $q_g$ . Es ist somit zu erkennen, dass die Gasdurchlässigkeiten durch die Schichtsilikate reduziert wird. Daher kann

davon ausgegangen werden, dass diese auch im Brandfall ein Hindernis für die Gasdiffusion darstellen. Es ist jedoch nicht bekannt, wie groß dieser Effekt im Vergleich zu anderen Effekten, wie z.B. Konvektion in der Flüssigen Phase ist. Die Gase können z.B. an den Schichtsilikaten vorbei entweichen bzw. die Schichtsilikate können in der Schmelze mitschwimmen (Agglomeration an Oberfläche) oder von Gasblasen verdrängt werden [30, 34, 42, 276].

Tabelle 35: Vergleich der Ergebnisse von Permeationsmessungen an Proben mit Schichtsilikaten mit der Referenz

Modifikator	Anteil [%]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$q_{\text{g,O}_2}$ [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2\text{dbar}}$ ]	$q_{\text{g,N}_2}$ [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2\text{dbar}}$ ]
–	0	$66 \pm 2$	$291 \pm 2$	28,7
SIMM 677	9,9	$72 \pm 7$	$194 \pm 11$	20,6
Nanofil <sup>®</sup> 5	11,5	$66 \pm 12$	$246 \pm 11$	21,8

In Abbildung 80 sind Aufnahmen beider Modifikationen mit einer Vergrößerung von  $\times 2.000$  abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Schichtsilikate zwar nicht vollständig exfoliiert, jedoch gut verteilt sind und keine größeren Agglomerate im betrachteten Volumen sichtbar sind. Die Schichtstapel scheinen bei Simm677 geringer. Dies korreliert mit den geringen Permeationswerten dieses Compounds, da dadurch die Oberfläche vergrößert wird (siehe Tabelle 35). Es ist nicht bekannt, ob dies an der besseren Exfolierbarkeit aufgrund der geeigneten Interkalationskomponente oder der besseren thermischen Stabilität des Interkalats liegt.

Da die Folien nach der Kalandrierung auf Rollen gewickelt wurden, sind diese beim Abwickeln gekrümmt. Wegen der Modifizierung ist es kaum möglich, die Folien ohne Sprödbbruch flach zu drapieren. Sie wurden daher in einer Heizpresse 400P der Fa. Dr. Collin GmbH bei etwa  $220^\circ\text{C}$  flach gedrückt. Aufgrund der Sprödigkeit konnten die Folien zudem nicht mechanisch perforiert werden und wurden daher mit einem Laser mit  $0,5\text{ kW}$  für  $6\text{ ms}$  perforiert. In Abbildung 81 ist eine perforierte Folie abgebildet. Es sind deutlich die schwarzen Verfärbungen um die Löcher zu erkennen, die auf Degradierung des Materials durch den Laser hinweisen. Diese Degradierung könnte sich positiv oder negativ auf die weitere Verarbeitbarkeit und das Brandverhalten auswirken. Dies muss jedoch weiter untersucht werden.



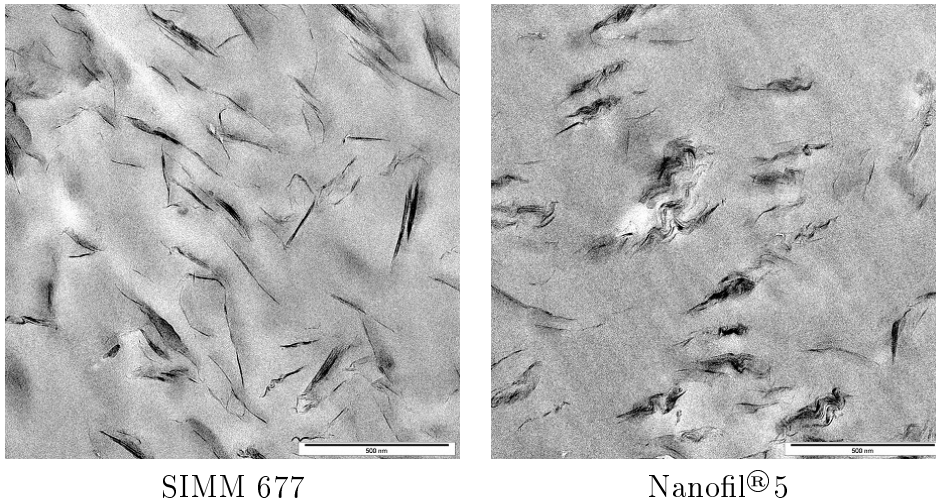


Abbildung 80: TEM-Aufnahmen der modifizierten Harzsysteme (ausgehärtet) mit einer Vergrößerung von  $M = 2000x$

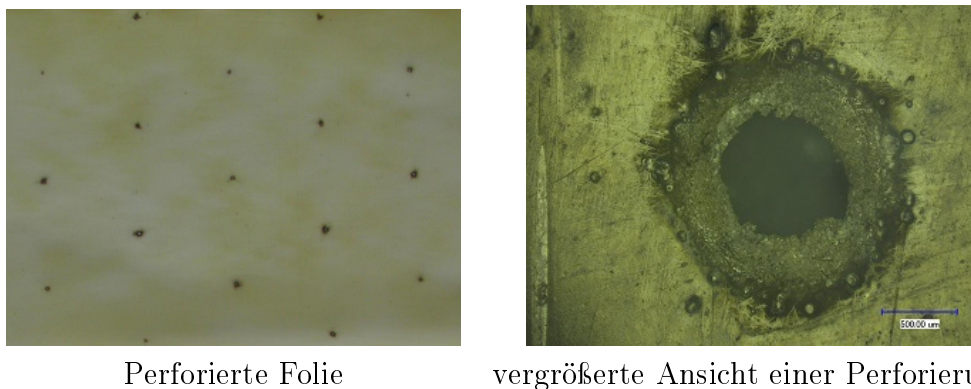


Abbildung 81: Aufnahmen einer Polyetherimid-Schichtsilikat-Folie, die mit einem Laser perforiert wurde

In Abbildung 82 sind Ultraschallaufnahmen zweier Probeplatten mit modifizierten TP-Zwischenlagen gezeigt. Bei der Probe mit SIM 677 (links) sind diagonale Faserabrisse erkennbar, die beim Entformen verursacht wurden und damit nicht auf die TP-Folien zurückzuführen sind.

In Abbildung 83 ist die Wärmefreisetzungsrate  $HRR$  unterschiedlicher Proben bei 25 und  $35 \frac{kW}{m^2}$  gegen die Zeit aufgetragen. Als Referenz wurde eine Probe mit reinen Ultem 1000-Folien und äquivalentem Aufbau herangezogen.

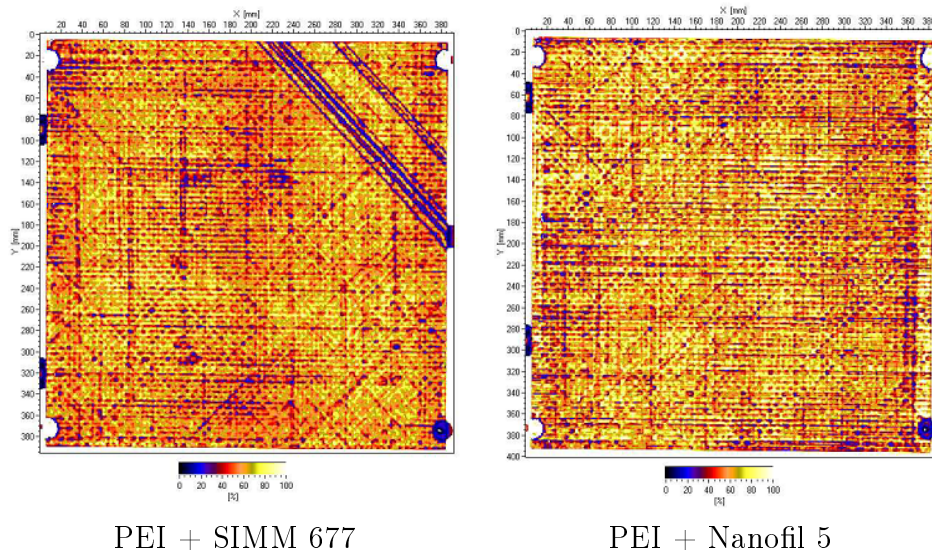


Abbildung 82: Ultraschallaufnahmen (Hilfsreflektorecho) von Probekörpern mit modifizierten Thermoplast-Zwischenlagen

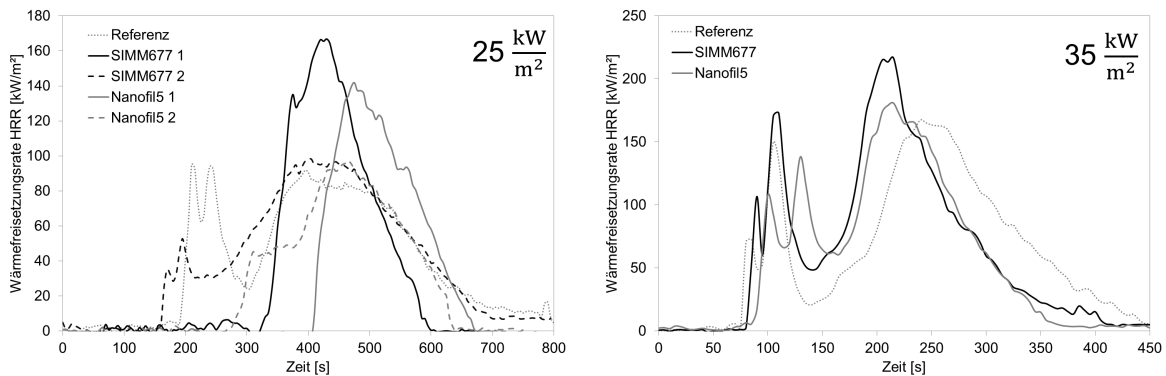
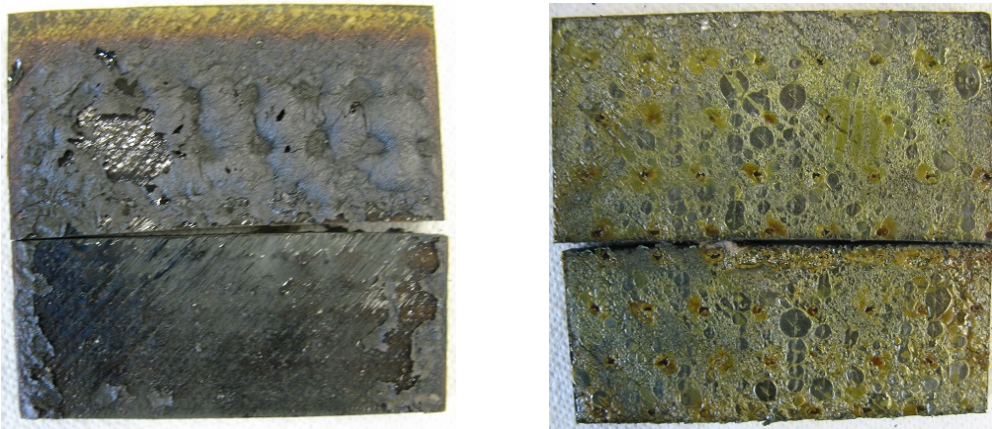


Abbildung 83: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate der modifizierten Proben bei 25 bzw.  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$

Bei  $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  ist eine große Streuung der Ergebnisse zu erkennen. Die Zeit bis zur Entzündung  $t_i$  zeigt bei SIMM667 eine Streuung von bis zu 150 s. Dies zeigt, dass es einen Einfluss auf das Brandverhalten gibt, dieser jedoch stark von der Probe abhängig ist. Bei Messungen, bei denen  $t_i$  im Vergleich zur Referenz um 100 bis 200 s erhöht ist, ist zudem zu sehen, dass dabei  $PHRR$  höher ist. Dies weist auf einen Barriereeffekt hin, nach dessen Versagen das Material unter der Barriere stärker verbrennt. Die Erhöhung von

*PHRR* ist jedoch weniger wichtig als die Erhöhung der  $t_{PHRR}$ , da dadurch mehr Zeit zur Evakuierung der Passagiere im Flugzeug bleibt. Als Grenzwert werden hier meist 300 s angesetzt. Bei den Proben SIMM667-1 und Nanofil5-1 konnte beobachtet werden, dass die oberste Schicht aufbläht und die Probe schützt, bis diese aufbricht und die Pyrolysegase schlagartig freilässt. Bei den Proben SIMM667-2 und Nanofil5-2 wurde beobachtet, dass die oberste Lage an einer Stelle aufbricht und das herausströmende Gas an dieser Stelle entzündet. Anschließend bricht die Schicht komplett auf, wodurch der Anstieg von *PHRR* zustande kommt, der jedoch geringer als bei den anderen Proben ausfällt, da in diesem Fall bereits die Pyrolysegase zum Teil verbrannt sind. Diese Inhomogenitäten können auf ungleichmäßige Verteilung der Schichtsilikate zurückzuführen sein oder auf das Zusammenspiel unterschiedlicher produktionsbedingter Schwankungen, wie z.B. das Nähgarn der Biaxiallagen und die Perforierung der Folien. Des Weiteren können auch die Schwankungen in der Foliendicke oder durch die Verarbeitung hervorgerufene Degradierung des Materials eine Rolle spielen. Bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  kann innerhalb der Streuung kein Unterschied zwischen den modifizierten und unmodifizierten Folien festgestellt werden. Dies macht die Modifizierung für strukturelle Anwendungen unnötig, da diese vor allem in Post-Crash-Szenarien mit hoher Wärmebeaufschlagung beständig sein müssen. In Abbildung 84 sind die Ober- (links) und Unterseite (rechts) einer Probe nach der Cone Kalorimetrie bei  $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$  abgebildet. Im Gegensatz zu den Proben mit unmodifizierter PEI-Lage an der Oberfläche (vgl. Abschnitt 7.7) zieht diese sich nicht aus dem Bereich der Wärmebeaufschlagung zurück, sondern bildet eine verkohlte, geschlossene, aufgeblähte Fläche. Zudem sind bei dieser Probe die Stellen der Perforierung der Folie zu erkennen, an denen die Lage nicht aufblähen konnte. Dies ist entweder auf den fehlenden Druckaufbau aufgrund des Entweichens der entstehenden Gase oder durch das durch diese Löcher bei der Infusion herausgetretene Harzsystem zurückzuführen. In der unteren Hälfte des Bildes ist die oberste Faserlage nach dem Entfernen dieser Schicht zu erkennen. An der Unterseite erkennt man Blasen in der erweichten und wieder erkalteten TP-Lage.

Die Modifizierung der TP-Lagen mit Schichtsilikaten sollte weiter untersucht werden, da diese einen signifikanten Einfluss auf die Barriereigenschaften der TP-Lagen haben. Dabei sollte vor allem die Streuung der Messungen untersucht und reduziert werden. Es kann versucht werden, durch weitere Materialauswahl und Prozessoptimierung die Einflüsse auf die Materialeigenschaften zu erhöhen. Im Gegensatz zu anderen Nanomaterialien, wie z.B. CNTs (siehe [3]), haben Schichtsilikate einen sichtbaren Einfluss auf



Vorderseite (Wärmequelle zugewandt) Rückseite: (Wärmequelle abgewandt)

Abbildung 84: Aufnahmen von Probekörpern mit modifizierten Polyetherimid-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  in Konfiguration 3 nach Cone Kalorimetrie bei 35  $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$

das Brandverhalten. Im Gegensatz zur Literatur (siehe Abschnitt 2.2) ist jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen der gesamten Rauchfreisetzungsrates der Referenz und der modifizierten Proben erkennbar.

### 8.7.7 Zusammenfassung der der Ergebnisse mit modifizierten Thermoplastlagen

Es wurden unterschiedliche Schichtsilikate untersucht. Die besten Ergebnisse bezüglich Verarbeitbarkeit und Brandverhalten lieferte dabei C30B. Dieses hat jedoch aufgrund der Kompatibilisierung 30 wt-% organischen Anteil, der im Brandfall einen Beitrag zur Wärmefreisetzung liefert. Es konnte gezeigt werden, dass sich C30B in RTM6 mit einem DWW gut dispergieren, interkalieren und exfolieren lässt. Die Viskosität der Gemische ist allerdings zu hoch für den Infusionsprozess. Daher wurden Versuche durchgeführt die Schichtsilikate über die Preform, das Formwerkzeug und die TP-Lagen einzubringen. Es konnten Proben mit C30B an der Oberfläche und in der ersten Faserlage hergestellt werden. Diese zeigen einen Einfluss der Schichtsilikate auf das Brandverhalten. Bei der Verbrennung der Proben mit Schichtsilikaten an der Oberfläche bildet sich eine stabile Hybridschicht aus karbonisierter Matrix (40 %) und Schichtsilikaten (60 %). Aus den Brandtests geht hervor, dass diese Schicht die Wärmefreisetzungsrates reduziert. Allerdings sind die Verbesserungen zu gering, um den hohen Aufwand und den Einsatz von LM bei der Herstellung zu rechtfertigen. Jedoch kann im Weiteren versucht werden,

Synergieeffekte mit den TP-Lagen oder den Fasergelegen zu finden. Ein weiterer Ansatz wäre das Aufsprühen eines Harz-Schichtsilikat-Gemisches mit einer Sprühpistole (z.B. VISECO Airtherm und DUO-Line Wachspistole [277, 278]) auf die Fasergelege oder als Film auf das Formwerkzeug. Vergleichbare Versuche wurden bereits unter anderem mit Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und -fasern (CNF) durchgeführt [3, 279, 280], bei denen eine homogene Verteilung der Additive erreicht werden konnte. Des Weiteren konnten Proben hergestellt werden, bei denen die TP-Zwischenlagen als Trägermaterial für die Schichtsilikate verwendet wurden. Diese zeigen Barriereigenschaften und sollten weiter untersucht werden. Im nächsten Schritt kann eine Silikatschicht als Barrierschicht in Kombination mit TP-Lagen als Expansionsschicht untersucht werden.

## 8.8 Zusammenfassung der Modifizierung des Laminats

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich PAI in gelöster Form aufgrund des hohen Verarbeitungsaufwands und der resultierenden Probenqualität nicht eignet. Da faserverstärktes PAI an der Bauteiloberfläche ein vielversprechender Ansatz ist, kann im Weiteren versucht werden, den Verarbeitungsprozess zu verbessern oder ein Hersteller für Organobleche auf PAI-Basis zu finden.

MLL mit Lagen aus reaktivem PES zeigen gute Eigenschaften bzgl. Mechanik und Brandverhalten verglichen mit der Referenz, liegen jedoch unter den Eigenschaften von Proben mit PEI-Lagen.

Es konnte gezeigt werden, dass Korklagen verwendet werden können, um das Brandverhalten der MLL weiter zu verbessern.

MLL mit Schichtsilikat-modifizierten TP-Lagen zeigten interessante Ergebnisse und sollten weiter untersucht werden. Dabei sollte ein Schwerpunkt auf die Reduzierung des Aufwands der Einbringung der Schichtsilikate gelegt werden, da dieser bisher, verglichen mit den Ergebnissen, zu hoch ist.

Verfahrensbedingt konnte keine Probe mit einer Kombination von TP-Lagen und Intumeszenzmitteln hergestellt werden. In weiteren Untersuchungen kann versucht werden, IM mit den in Abschnitt 8.7 beschriebenen Verfahren, z.B. über Dispergierung in RTM6 oder LM und Aufsprühen auf das Formwerkzeug oder die TP-Lagen, einzubringen.

Die besten Eigenschaften bzgl. Brandverhalten zeigten Proben mit faserverstärktem PEI an der Oberfläche. Diese sollten weiter verfolgt werden. Dabei sollten zudem die mechanischen Eigenschaften untersucht werden, da voraussichtlich diese Schichten lasttra-

gend sind und somit die Erhöhung der Bauteildicke durch die TP-Lagen durch Ersetzen anderer Lagen reduziert werden könnte.

Zudem können weitere Materialien untersucht werden, ob diese, in der Oberflächenschicht eingebracht, die Reduzierung von  $t_i$  ausgleichen und eine zusätzliche Barrierschicht bilden können. Dazu zählen anorganischer Phosphat-Zement [281, 282, 283], polyedrisches oligomeres Silsesquioxan (POSS) [284, 285, 286, 287, 288, 289], Organosilikon [48] und phosphorbasierte Epoxidharz-Nanoclay-Composites [67, 68, 69, 70, 71, 48]. Eine weitere Möglichkeit wären mit Blähgraphit modifizierte Carbonfasergelege, -gewebe oder Vliese z.B. der Fa. Technical Fibre Products.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode zur Verbesserung der Feuerbeständigkeit faserverstärkter Verbundwerkstoffe entwickelt, die im Infusionsverfahren hergestellt werden. Dabei wurden thermoplastische Zwischenlagen nahe der Oberfläche in die Lamine eingebracht, um im Brandfall das darunter liegende Laminat vor der Hitzeeinwirkung zu schützen. Die TP-Lagen beeinträchtigen dabei weder die Verarbeitbarkeit, noch die Qualität des Laminats. Es konnte gezeigt werden, dass Zwischenlagen unter Hitzeeinwirkung Delamination zeigen und dadurch innere Grenzflächen erzeugen, die als Isolationsschichten mit geringer thermischer Leitfähigkeit wirken. Dadurch wird die Wärmefreisetzung verringert und die Zeit bis zum Versagen des Laminats im Brandfall unter mechanischer Last erhöht. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften bei Normaltemperatur durch die Modifizierung nicht verschlechtert werden. Es konnte sogar beobachtet werden, dass die interlaminaren Eigenschaften signifikant erhöht werden, was auf eine Zähmodifizierung des Harzsystems durch den TP zurückgeführt werden konnte. Die deutlichste Verbesserung der Lamineigenschaften konnte mit PEI-Lagen der Dicke 125  $\mu\text{m}$  erzielt werden. Das MLL basierend auf PEI wurde durch Variation der Lagendicke, Perforierung und Lagenaufbau hinsichtlich Brandverhalten optimiert. Das resultierende MLL wurde anschließend charakterisiert. Bei der Bestimmung der luftfahrtrelevanten Größen Brennbarkeit, Flammausbreitung und Freisetzung von Rauch und toxischen Stoffen konnte gezeigt werden, dass das MLL die Anforderungen erfüllt. Die für den Kabinenbereich geltenden Anforderungen an die Wärmefreisetzung konnten nicht erfüllt werden, jedoch wurde gegenüber der Referenz eine deutliche Verbesserung erreicht. Die Feuerbeständigkeit konnte ebenfalls gegenüber der Referenz erhöht werden. Zusätzlich konnte die Beständigkeit gegenüber den luftfahrtrelevanten Medien Skydrol und Kerosin tendenziell erhöht werden. Durch die Betrachtung der Temperaturverteilung und der Zersetzung des Probenmaterials über die Probendicke während der Cone Kalorimetrie konnte gezeigt werden, dass das unter dem MLL liegende Material durch dieses während eines Brandes vor der Wärmebeaufschlagung geschützt wird. Durch die Analyse des Brandverhaltens und dem daraus resultierenden Verständnis der Mechanismen, die im Brandfall im Material ablaufen, konnte das Material durch weitere Modifizierungen gezielt weiter optimiert werden. Der erfolg-

reichste Ansatz hierbei ist die Verstärkung der TP-Lagen mit Geweben aus Endlosfasern. Diese führen zu einer zusätzlichen Barrierewirkung und kompensieren zudem die durch die Einbringung der TP-Lagen verursachte Reduzierung der Zeit bis zur Entzündung. Ein weiterer Vorteil dieses Ansatzes ist die zusätzliche strukturelle Funktion der TP-Lagen, wodurch konventionelle Faserlagen durch diese substituiert werden können und damit die Bauteildicke nicht erhöht wird. Ein weiterer Ansatz ist die Modifizierung der TP-Lagen mit Schichtsilikaten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die TP-Lagen als Trägermaterial zur gezielten Einbringung weiterer Additive verwendet werden können, ohne dadurch die Verarbeitbarkeit in einem Infusionsprozess oder die Bauteileigenschaften zu beeinträchtigen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen bereits das hohe Potential von thermoplastischen Zwischenlagen in Verbundwerkstoffen. Ein weiterer Schritt in der Entwicklung dieses Ansatzes ist die Kombination mehrerer TP-Lagen. Diese können z.B. mithilfe eines Laminators oder einer Heizpresse bereits vor der Verarbeitung zusammengefügt werden. Mit dieser Methode könnten TP eingebracht werden, die nicht mit dem Harzsystem kompatibel sind, indem auf diese eine TP-Lage aufgebracht wird, die zu diesem TP und zum Harzsystem kompatibel ist. Mögliche Materialien hierfür sind PAEK (PEK, PEEK, PEKK) [290] und PPS [291], da diese sehr gute mechanische und Hochtemperatureigenschaften [167, 168, 169] aufweisen und bereits in der Luftfahrt zugelassen sind [170, 171].

In Abschnitt 2.6 wurde eine kurze Übersicht über Modelle zur Simulation des Brandverhaltens von Verbundwerkstoffen gezeigt. Mit diesen Methoden können bereits sehr gute Übereinstimmungen mit den Experimenten erzielt werden. Trotzdem kann das Verhalten im Allgemeinen bisher aufgrund der Komplexität der Verbrennungsprozesse nicht exakt wiedergegeben werden. Eine Schwierigkeit besteht in der Änderung der Eigenschaften während des Verbrennungsprozesses, wie z.B. die Reaktionsrate, die Verbrennungswärme und die Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit ändert sich besonders durch Delaminations- oder Bläheeffekte, teilweise sogar sprunghaft. Es gibt Modelle, in denen diese einbezogen werden können. Einen Ansatz bietet z.B. [292]. Dabei wird ein thermisches Modell zur Simulation von carbonfaserverstärkten Epoxidlaminaten unter Hitzeeinwirkung verwendet, bei dem der Gastransport im Material und das Anschwellen des Materials unter Hitze bzw. Feuereinwirkung berücksichtigt wird. Jedoch fehlen für solche Ansätze bisher von dem hier betrachteten MLL die experimentellen Ergebnisse, zu welcher Zeit welche Stelle des Materials welche Eigenschaft besitzt. In weiteren Ver-



suchen sollten diese Eigenschaften, insbesondere Zeitpunkt, Entwicklung und Ausmaß der Delamination, genauer bestimmt werden, um eine Basis für Simulationen zu bieten.

# Literaturverzeichnis

- [1] LENGSELD, H.: *Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen*, Universität Bayreuth, Diss., 2004
- [2] VLOT, A.: *Glare: History of the Development of a New Aircraft Material*. Springer, 2001
- [3] MAILLOT, A.-L.: *not released yet*, Diss., 2012
- [4] KUAN, H. T. N. ; CANTWELL, W. J. ; HAZIZAN, M. A. ; SANTULLI, C.: The fracture properties of environmental-friendly fiber metal laminates. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 (6) (2011), S. 499 – 508
- [5] Airbus opens manufacturing centre in China. (2011), April. – Airbus Headquarters
- [6] TSOTSIS, T.K.: Interlayer Toughening of Composite Materials. In: *Polymer Composites* 1 (2009), S. 71
- [7] BERCHTOLD, G.: CFC Infusion Technology - the Future for Commercial CFC Fuselages? In: *EUCOMAS - European Conference on Materials and Structures in Aerospace*, 2008
- [8] HILLERMEIER, R. W. ; SEFERIS, J. C.: Interlayer Toughening of Resin Transfer Molding Composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 (2001), S. 721–729
- [9] TROITZSCH, J.: *Brandverhalten von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, 1982
- [10] EIBL, S.: Flammability of Carbon Fiber Reinforced Plastic Materials for Military Aircraft. In: *RTO-MP-103 - Fire Safety and Survivability* Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-, Explosiv und Betriebsstoffe, 2002
- [11] MCGRAIL, T.: Toughening Strategies for Liquid Resin Infusion Processes. In: *Thermosets 2011 – From Monomers to Components*, Fraunhofer Verlag, 2011
- [12] BUCKNALL, C. B. ; GILBERT, A. H.: Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide. In: *Polymer* 30 (1989), Nr. 2, S. 213 – 217
- [13] CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH: *FLAMMSCHUTZ-ONLINE*. flameretardants-online.com, 2012
- [14] LAOUTID, F. ; BONNAUD, L. ; ALEXANDRE, M. ; LOPEZ-CUESTA, J.-M. ; DUBOIS, Ph.: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 63 (2009), Nr. 3, S. 100 – 125
- [15] TROITZSCH, J.: *International Plastics Flammability Handbook*. Hanser Publishers, 1990
- [16] TROITZSCH, J.: *Plastics Flammability Handbook*. Hanser Publishers, 2004
- [17] EUROPEAN FLAME RETARDANTS ASSOCIATION: *Flammschutzmittel - Häufig gestellte Fragen*. 2004
- [18] GRAND, A.F. ; WILKIE, C.A.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Taylor & Francis, 2000 (Fundamental and Clinical Cardiology Series)
- [19] MORGAN, Alexander ; WILKIE, Charles: *An Introduction to Polymeric Flame Retardancy, Its Role in Materials Science, and the Current State of the Field*. CRC Press, Dezember 2009, S. 1–14
- [20] EUROPÄISCHER GERICHTSHOF: *Richtlinie 2002/95/EG (RoHS)*. 2008

- [21] INNES, A. ; INNES, J.: 10 - Flame Retardants. In: *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*. Second Edition. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, S. 309 – 335
- [22] RESTRICTION OF HAZARDOUS SUBSTANCES DIRECTIVE 2002/95/EC: *RoHSD*. 2003
- [23] WILKIE, C.A. ; MORGAN, A.B.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*. Taylor & Francis, 2010
- [24] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY ; INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (Hrsg.): *Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2012
- [25] FITZER, E. ; KÖCHLING, F.-H. ; BOEHM, H.P. ; MARSH, H.: Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). In: *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995), S. 473 – 506
- [26] WEIL, E. D. ; LEVCHIK, S. V.: *Flame Retardants for Plastics and Textiles, Practical Applications*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009
- [27] *Fire-Resist – Developing novel fire-resistant high performance composites; Seventh Framework Programme (FP7) Grant Agreement Number 246037*. 2010
- [28] DASARI, A. ; YU, Z.-Z. ; CAI, G.-P. ; MAI, Y.-W.: Recent developments in the fire Retardancy of Polymeric Materials. In: *Progress in Polymer Science* (2013)
- [29] CASTROVINCI, A. ; CAMINO, G.: *Fire-Retardant Mechanisms in Polymer Nano-Composite Materials - Kapitel 5*
- [30] KILIARIS, P. ; PAPASPYRIDES, C.D.: Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. In: *Progress in Polymer Science* 35 (2010), Nr. 7, S. 902 – 958. – Topical Issue on Nanocomposites
- [31] MORGAN, A. B. ; WILKIE, C. A.: *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. John Wiley & Sons, 2007
- [32] HÖROLD, S.: Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche. In: *Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche*, 2008
- [33] LE BRAS, M. ; WILKIE, C. A. ; BOUTBIGOT, S.: *Fire Retardancy of Polymers; New Applications of Mineral Fillers*. The Royal Society of Chemistry, 2005
- [34] PAVLIDOU, S. ; PAPASPYRIDES, C.D.: A review on polymer-layered silicate nanocomposites. In: *Progress in Polymer Science* 33 (2008), Nr. 12, S. 1119 – 1198
- [35] MOURITZ, A.P. ; GIBSON, A.G.: *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. Springer, 2006 (Solid Mechanics and Its Applications)
- [36] LENGSELD, V. H. A. H. Altstädt ; DÖRING, M. ; JUST, B. ; DITTRICH, U.: Flame Retardants: Flame-retardant Epoxy Resins. In: *Kunststoffe international* 10 (2004)
- [37] FORMICOLA, C.: *Insight of thermo-mechanical and fire properties of an aerospace epoxy matrix loaded with micro and nano fillers*, Università degli Studi di Napoli Federico II, Diss., 2008
- [38] HÖROLD, S.: Phosphorus flame retardants in thermoset resins. In: *Polymer Degradation and Stability* 64 (1999), Nr. 3, S. 427 – 431
- [39] WEIL, E. D. ; LEVCHIK, S.: A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins. In: *Journal of Fire Sciences* 22 (2004), January, S. 25

- [40] PHOSPHORUS, INORGANIC AND NITROGEN FLAME RETARDANTS ASSOCIATION: *Innovative and Sustainable Flame Retardants in Transportation - Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants*. 2010
- [41] AZEEZ, A. A. ; RHEE, K. Y. ; PARK, S. J. ; HUI, D.: Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. In: *Composites Part B: Engineering* 45 (2013), Nr. 1, S. 308 – 320
- [42] RAY, S. S. ; OKAMOTO, M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. In: *Progress in Polymer Science* 28 (2003), Nr. 11, S. 1539 – 1641
- [43] RAY, S. S. ; BOUSMINA, M.: Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. In: *Progress in Materials Science* 50 (2005), Nr. 8, S. 962 – 1079
- [44] GILMAN, J. W.: Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. In: *Applied Clay Science* 15 (1999), Nr. 1-2, S. 31 – 49
- [45] ZANETTI, M. ; LOMAKIN, S. ; CAMINO, G.: Polymer layered silicate nanocomposites. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 279 (2000), Nr. 1, S. 1–9
- [46] ZANETTI, M. ; KASHIWAGI, T. ; FALQUI, L. ; CAMINO, G.: Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites. In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 2, S. 881–887
- [47] KASHIWAGI: Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 928–933
- [48] HULL, T. R. ; KANDOLA, B. K.: *Fire Retardancy of polymers, New Strategies and Mechanisms*. RSC Publishing, 2009
- [49] JANG, B. N. ; WILKIE, C. A.: The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide6/clay nanocomposites. In: *Polymer* 46 (2005), S. 3264
- [50] ALEXANDRE, M. ; DUBOIS, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28 (2000), Nr. 1-2, S. 1 – 63
- [51] KASHIWAGI, T. ; DU, F. ; WINEY, K. I. ; GROTH, K.M. ; SHIELDS, J.R. ; BELLAYER, S.P. ; KIM, H. ; J.F., Douglas: Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. In: *Polymer* 46 (2005), Nr. 2, S. 471 – 481
- [52] NGO, T.-D. ; TON-THAT, M.-T. ; HOA, S.V. ; COLE, K.C.: Effect of temperature, duration and speed of pre-mixing on the dispersion of clay/epoxy nanocomposites. In: *Composites Science and Technology* 69 (2009), Nr. 11-12, S. 1831 – 1840. – Experimental Techniques and Design in Composite Materials (ETDCM8) with Regular Papers
- [53] *Kapitel* Thermoset fire retardant nanocomposites. In: ZAMMARANO, M.: *Flame Retardant polymer nanocomposites*. Wiley-VCH, 2007, S. 235–284
- [54] JANG, B. N. ; WILKIE, C. A.: The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. In: *Polymer* 46 (2005), S. 2933
- [55] YASMIN, A. ; ABOT, J. L. ; DANIEL, I. M.: Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. In: *Scripta Materialia* 49 (2003), Nr. 1, S. 81 – 86. – Viewpoint set No. 30. Mechanical Properties of Quasicrystals
- [56] BERG, C.: Elektrisch leitfähig und flammgeschützt. In: *Kunststoffe* (2013), Nr. 2, S. 38

- [57] ZAPP-ZIMMERMANN GMBH: <http://www.z-z.de/baustoffe-komponenten/entwicklung-und-zulassung/wirkungsweise-intumeszierender-baustoffe.html>. 2013
- [58] SCHOKE, B.: *Presentation: Intumeszierende Werkstoffe: Entwicklung - Qualifikation - Einführung - In Service Erfahrung*. 2011
- [59] AIRBUS S.A.S.: *ABD 0076: Composite Parts Surface Status Requirements*. Airbus ABD, 1998
- [60] WANG, C.-S. ; BERMAN, J.R. ; WALKER, L.L. ; MENDOZA, A.: Meta-bromobiphenol epoxy resins: Applications in electronic packaging and printed circuit board. In: *Journal of Applied Polymer Science* 43 (1991), Nr. 7, S. 1315–1321
- [61] RAKOTOMALALA, M. ; WAGNER, S. ; DÖRING, M.: Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. In: *Materials* 3 (2010), Nr. 8, S. 4300–4327
- [62] KIM, J. ; YOO, S. ; BAE, J.-Y. ; YUN, H.-C. ; HWANG, J. ; KONG, B.-S.: Thermal stabilities and mechanical properties of epoxy molding compounds (EMC) containing encapsulated red phosphorous. In: *Polymer Degradation and Stability* 81 (2003), Nr. 2, S. 207 – 213
- [63] HONDA, N. ; SUGIAMA, T.: *US Patent 5.994.429: Halogen-free flame-retardant epoxy resin composition*. 1999
- [64] LA ROSA, A.D. ; RECCA, A. ; CARTER, J.T. ; MCGRAIL, P.T.: An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems. In: *Polymer* 40 (1999), Nr. 14, S. 4093 – 4098
- [65] XIAO, W. ; HE, P. ; HU, G. ; HE, B.: Study on the Flame-retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina. In: *Journal of Fire Sciences* 19 (2001), Nr. 5, S. 369–377
- [66] HÖROLD, S.: *US Patent 6420459: Flame-retarding thermosetting compositions*. 2002
- [67] ARTNER, J.: *Darstellung und Erprobung aminofunktionalisierter, phosphororganischer Flamm-schutzmittel*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Diss., 2007
- [68] SCHARTEL, B. ; BRAUN, U. ; BALABANOVICH, A.I. ; ARTNER, J. ; CIESIELSKI, M. ; DÖRING, M. ; PEREZ, R.M. ; SANDLER, J.K.W. ; ALTSTÄDT, V.: Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)-based diamino hardener. In: *European Polymer Journal* 44 (2008), Nr. 3, S. 704 – 715
- [69] SCHARTEL, B.: Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms – Old Hat or a Starting Point for Future Development? In: *Materials* 3 (2010), S. 4710 – 4745
- [70] PERRET, B.: *Neuartige halogenfreie Flamm-schutzmittel für schnell härtende Epoxidharzsysteme und deren kohlefaserverstärkte Komposite in Automobilbau und Luftfahrt*, Freie Universität Berlin, Diss., 2012
- [71] PERRET, B. ; SCHARTEL, B. ; STÖSS, K. ; CIESIELSKI, M. ; DIEDERICH, J. ; DÖRING, M. ; KRÄMER, J. ; ALTSTÄDT, V.: Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. In: *European Polymer Journal* 47 (2011), Nr. 5, S. 1081 – 1089
- [72] ZANG, L.: *Schnellhärtende, prozessangepasste Epoxidharzformulierungen für Verbundwerkstoffe*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Diss., 2013
- [73] WALTERS, R. N. ; LYON, R. E.: Fire-resistant cyanate ester-epoxy blends. In: *Fire and Materials* 27 (2003), Nr. 4, S. 183–194

- [74] MAUERER, O.: New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. In: *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005), Nr. 1, S. 70 – 73. – 9th European Conference on Fire Retardant Polymers
- [75] WANG, J.-S. ; LIU, Y. ; ZHAO, H.-B. ; LIU, J. ; WANG, D.-Y. ; SONG, Y.Z. Y.-P. a. Y.-P. and Wang: Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate. In: *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009), Nr. 4, S. 625 – 631
- [76] LIM, W.K.P. ; MARIATTI, M. ; CHOW, W.S. ; MAR, K.T.: Halogen free flame retardants for Epoxy substrate in electronic applications. In: *Electronic Manufacturing Technology Symposium* (2010)
- [77] KANDOLA, B. K. ; BISWAS, B. ; PRICE, D. ; HORROCKS, A. R.: Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin. In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), Nr. 2, S. 144 – 152
- [78] FEDERAL AVIATION REGULATIONS: *FAR Part 25 - Airworthiness standards: Transport category airplanes*. Federal Aviation Regulations, 2008
- [79] FEDERAL AVIATION REGULATIONS: *FAR 25.853: Flammability Requirements for Aircraft Seat Cushions*. Federal Aviation Regulations, 1986
- [80] AIRBUS S.A.S.: *AITM 2.0010: Fire resistance of aircraft cargo compartment lining materials utilizing a high intensity open flame*. Airbus Industrie, 1993
- [81] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION: *DOT/FAA/AR-99/57 Fuselage Burnthrough Protection for Increased Postcrash Occupant Survivability: Safety Benefit Analysis Based on Past Accidents*. 1999
- [82] AIRBUS S.A.S.: *ABD 0031: Fireworthiness Requirements Pressurized Section of Fuselage*. Airbus ABD, 2003
- [83] EUROPEAN AVIATION SAFETY AGENCY: *Proposed Special Condition on Post Crash Fire Composite Material, Applicable to B787*. EASA D15 and E11, 2004
- [84] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION: *DOT/FAA/AR-02/49 A Benefit Analysis for Cabin Water Spray Systems and Enhanced Fuselage Burnthrough Protection*
- [85] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION AND DEPARTMENT OF TRANSPORTATION: *Aircraft Materials Fire Test Handbook*
- [86] MOURITZ, A.P. ; MATHYS, Z. ; GIBSON, A.G.: Heat release of polymer composites in fire. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2006), Nr. 7, S. 1040 – 1054. – Special Issue on Fire Behaviour of Composites
- [87] AIRBUS S.A.S.: *AITM 3.0005: Determination of specific gas components of smoke generated by aircraft interior materials*. Airbus Industrie, 1993
- [88] HERBECK, L. ; KLEINEBERG, M.: Der Einsatz von Faserverbundwerkstoffen bei Brandgefährdung im Flugzeugbau. In: *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2001*, 2001
- [89] BÖSSER, K. ; LANGER, D.: New developments of fire safety regulations for materials used in aircraft cabin interiors. In: *SAMPE EUROPE SETEC 13 SAMPE EUROPE Conference*, 2013
- [90] OCHS, R. I. ; MARKER, T. R. ; SUMMER, S. M.: Research on the Fire Safety of Advanced Composite Materials in Commercial Aerospace Applications. In: *Composites in Fire 6* (2011)
- [91] BABRAUSKAS, V. ; PEACOCK, R. D.: Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. In: *Fire Safety Journal* 18 (1992), Nr. 3, S. 255 – 272

- 
- [92] BABRAUSKAS, V. ; GRAYSON, S.: Heat Release in Fires. In: *Elsevier Applied Science* (1992), S. 61
- [93] BABRAUSKAS, V.: Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. In: *Fire Mater.* 8 (1984), Nr. 2, S. 81–95
- [94] LINDHOLM, J. ; BRINK, A. ; HUPA, M.: Cone Calorimeter - A Tool for Measurement Heat Release Rate. In: *Finnish-Swedish Flame Days 2009* IFRF - Finnish Flame Research Committee, 2009
- [95] SCHARTEL, B.: Advances in the flame retardancy of polymeric materials Current perspectives presented at FRPM '05. (2007)
- [96] SCHÜTT, M.: Verbesserung der Flammbeständigkeit von strukturellen CFK mittels thermoplastischer Zwischenlagen. In: *2. AVK-Fachtagung Flammenschutz*, Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2013
- [97] NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION AND SOCIETY OF FIRE PROTECTION ENGINEERS: *SFPE handbook of fire protection engineering, third edition*. National Fire Protection Association, 2002
- [98] JANSSENS, M. ; PARKER, W. J.: Oxygen Consumption Calorimetry. In: BABRAUSKAS, V. (Hrsg.) ; S.J., Grayson (Hrsg.): *Heat Release in Fires*. Elsevier Applied Science, London, 1992
- [99] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM E 1354-11: Standard Test Method For heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter*. Annual Book of ASTM Standards, 2011
- [100] HUGGETT, C.: Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. In: *Fire and Materials* 4 (1980), Nr. 2, S. 61–65
- [101] FIRE TESTING TECHNOLOGY LTD.: *Manual: Technical Information Cone Calorimeter*
- [102] GRELLMANN, W. ; ALTSTÄDT, V.: *Kunststoffprüfung*. Hanser, 2005
- [103] TWILLEY, W.H. ; BABRAUSKAS, V.: *User's Guide for the Calorimeter*. 1988
- [104] BABRAUSKAS, V.: Ten Years of Heat Release Research with the Cone Calorimeter. (1993)
- [105] SCHARTEL, B. ; BRAUN, U.: Comprehensive fire behaviour assessment of polymeric materials based on cone calorimeter investigations. In: *e-Polymers* 13 (2003), S. 1
- [106] SCHARTEL, B. ; HULL, T. R.: Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. In: *Fire Mater.* 31 (2007), Nr. 5, S. 327–354
- [107] UNDERWRITERS LABORATORIES INC.: *UL 94 Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Underwriters Laboratories Inc., 1991
- [108] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION: *DOT/FAA/AR-00/12 Chapter 1: Vertical Bunsen Burner Test for Cabin and Cargo Compartment Materials*. Aircraft Materials Fire Test Handbook, April 2000
- [109] FILIPCZAK, R. ; CROWLY, S. ; LYON, R.E.: Heat release rate measurements in the OSU apparatus and cone calorimeter. In: *Fire Safety Journal* 40 (2005), S. 628
- [110] FILIPCZAK, R. ; LYON, R.E.: *DOT/FAA/AR-TN02/104: The Correlation of Heat Release Calorimetry Measurements*. Federal Aviation Administration, 2002
- [111] KANDOLA, B. K. ; HORROCKS, A. R. ; PADMORE, K. ; DALTON, Joyce ; OWEN, Tim: Comparison of cone and OSU calorimetric techniques to assess the flammability behaviour of fabrics used for aircraft interiors. In: *Fire and Materials* 30 (2006), Nr. 4, S. 241–255

- [112] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION: *DOT/FAA/AR-00/12 Chapter 5: Heat Rate Test for Cabin Materials*. Aircraft Materials Fire Test Handbook, 2000
- [113] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM E906 / E906M - 10: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using a Thermopile Method*. American Society for Testing and Materials, 2010
- [114] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM E662 - 09 Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials*. American Society for Testing and Materials, 2009
- [115] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 5659-2:2012 Plastics – Smoke generation – Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test*. 2012
- [116] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 834-1: Fire – resistance test – Element of building construction – Part 1: General requirements*. International Organization for Standardization, 1999
- [117] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 1363-1 Feuerwiderstandsprüfungen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen*. 2012
- [118] SP FIRE TECHNOLOGY: *SP Fire 119: Small scale furnace – Description of SPs small scale furnaces for fire resistance tests*. SP Fire Technology,
- [119] AIRBUS S.A.S.: *AITM 1.0008: Determination of Plain, Open Hole and Filled Hole Compression Strength*. Airbus Industrie Test Method, 2010
- [120] BROWNE, T. N. A.: *A Model for the Structural Integrity of Composite Laminates in Fire*, University of Newcastle, Diss., 2006
- [121] KUWATA, M. ; HOGG, P.J.: Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 2. Mode-II testing. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (2011), Nr. 10, S. 1560 – 1570
- [122] QIPENG, G. ; JINYU, H. ; BINYAO, L. ; TIANLU, C. ; HONGFANG, Z. ; ZHILIU, F.: Blends of phenolphthalein poly(ether ether ketone) with phenoxy and epoxy resin. In: *Polymer* 32 (1991), Nr. 1, S. 58 – 65
- [123] VENDERBOSCH, R.W. ; PEIJS, T. ; MEIJER, H.E.H. ; LEMSTRA, P.L.: Fibre-reinforced composites with tailored interphases using PPE/epoxy blends as a matrix system. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27 (1996), Nr. 9, S. 895 – 905
- [124] HUANG, P. ; ZHENG, S. ; HUANG, J. ; GUO, Q. ; ZHU, W.: Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends. In: *Polymer* 38 (1997), Nr. 22, S. 5565 – 5571
- [125] BUCKNALL, C. B. ; GOMEZ, C. M. ; QUINTARD, I.: Phase separation from solutions of poly(ether sulfone) in epoxy resins. In: *Polymer* 35 (1994), Nr. 2, S. 353 – 359
- [126] FERNÁNDEZ, B. ; ARBELAIZ, A. ; DIAZ, E. ; MONDRAGON, I.: Influence of polyethersulfone modification of a tetrafunctional epoxy matrix on the fracture behavior of composite laminates based on woven carbon fibers. In: *Polymer Composites* 25 (2004), Nr. 5, S. 480–488
- [127] BUCKNALL, C. B. ; PARTRIDGE, I. K.: Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone. In: *Polymer* 24 (1983), Nr. 5, S. 639 – 644
- [128] HEDRICK, J. C. ; HEDRICK, J. L. ; CECERE, J. A. ; LIPTAK, S. C. ; MCGRATH, J. E.: An overview of the toughening of epoxy networks with functionalized engineering thermoplastics. In: *ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering* (1990)



- [129] VANDI, L.-J. ; HOU, M. ; VEIDT, M. ; TRUSS, R. ; HEITZMANN, M. ; PATON, R.: Interface diffusion and morphology of aerospace grade epoxy co-cured with thermoplastic polymers. In: *28th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences* (2012)
- [130] NAFFAKH, M. ; DUMON, M. ; GÉRARD, J.F.: Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites. In: *Composites Science and Technology* 66 (2006), Nr. 10, S. 1376 – 1384
- [131] WONG, D. W. Y. ; LIN, L. ; MCGRAIL, P. T. ; PEIJS, T. ; HOGG, P.J.: Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41 (2010), Nr. 6, S. 759 – 767
- [132] LI, G. ; LI, P. ; ZHANG, C. ; YU, Y. ; LIU, H. ; ZHANG, S. ; JIA, X. ; YANG, X. ; XUE, Z. ; RYU, S.: Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation. In: *Composites Science and Technology* 68 (2008), Nr. 3-4, S. 987 – 994
- [133] HOGG, P. J.: Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibres. In: *Materials Science and Engineering: A* 412 (2005), Nr. 1-2, S. 97 – 103
- [134] FARO, C. L.: Epoxy soluble thermoplastic Fibres: Enabling Technology for the Manufacture of High Toughness Aerospace Primary Structures via Liquid Resin Infusion Process. In: *24th SAMPE Europe Conference, 2003*
- [135] CARTER, J. T. ; FARO, C. L. ; MASKELL, R. K. ; MCGRAIL, P. T.: *US 20070196619 A1: Flexible polymer element for a curable composition.* 2007
- [136] CARTER, J. T. ; FARO, C. L. ; MASKELL, R. K. ; T., McGrail P.: *US 7192634 B2: Flexible polymer element as toughening agent in prepregs.* 2007
- [137] CARTER, J. T. ; FARO, C. L. ; MASKELL, R. K. ; MCGRAIL, P. T.: *US 20090151860 A1: Flexible polymer element for a curable composition.* 2009
- [138] CYTEC TECHNOLOGY CORP.: *PCT/GB01/03655: Flexible Polymer Element for a Curable Composition.* 2002
- [139] CYTEC TECHNOLOGY CORP. ; FARO, C. L. ; ABUSAFIEH, A. ; WEBB, W. E. ; DOYLE, M.: *WO2006121961 A1: Resin-soluble thermoplastic veil for composite materials.* 2006
- [140] ALDRIDGE, M. ; FARO, C. L.: *WO 2005075543 A1: Stabilizable preform precursors and stabilized preforms for composite materials and processes for stabilizing and debulking preforms.* 2005
- [141] SAALBRINK, A. ; LORTEIJE, A. ; PEIJS, T.: The influence of processing parameters on interphase morphology in polymer composites based on phase-separating thermoplast/epoxy blends. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (1998), Nr. 29A, S. 1243 – 1250
- [142] TURMEL, D.J.-P. ; PARTRIDGE, I.K.: Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance. In: *Composites Science and Technology* 57 (1997), Nr. 8, S. 1001 – 1007. – 6th International Conference On Composite Interfaces
- [143] CHO, J.B. ; HWANG, J.W. ; CHO, K. ; AN, J.H. ; PARK, C.E.: Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide). In: *Polymer* 34 (1993), Nr. 23, S. 4832 – 4836
- [144] VARLEY, R.J. ; HODGKIN, J.H. ; SIMON, G.P.: Toughening of a trifunctional epoxy system: Part VI. Structure property relationships of the thermoplastic toughened system. In: *Polymer* 42 (2001), Nr. 8, S. 3847 – 3858

- [145] PASQUALE, G. D. ; MOTTO, O. ; ROCCA, A. ; CARTER, J.T. ; MCGRAIL, P.T. ; ACIERNO, D.: New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets. In: *Polymer* 38 (1997), Nr. 17, S. 4345 – 4348
- [146] JANG, J. ; SHIN, S.: Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide). In: *Polymer* 36 (1995), Nr. 6, S. 1199 – 1207
- [147] YUN, N. G. ; WON, Y. G. ; KIM, S. C.: Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum. In: *Polymer* 45 (2004), Nr. 20, S. 6953 – 6958
- [148] KISHI, H. ; KUWATA, M. ; MATSUDA, S. ; ASAMI, T. ; MURAKAMI, A.: Damping properties of thermoplastic-elastomer interleaved carbon fiber-reinforced epoxy composites. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), Nr. 16, S. 2517 – 2523
- [149] NAFFAKH, M. ; DUMON, M. ; DUPUY, J. ; GÉRARD, J.-F.: Cure kinetics of an epoxy/liquid aromatic diamine modified with poly(ether imide). In: *Journal of Applied Polymer Science* 96 (2005), Nr. 3, S. 660–672
- [150] VARLEY, R.J. ; HODGKIN, J.H. ; HAWTHORNE, D.G. ; SIMON, G.P. ; MCCULLOCH, D.: Toughening of a trifunctional epoxy system Part III. Kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process. In: *Polymer* 41 (2000), Nr. 9, S. 3425 – 3436
- [151] MOOSBURGER-WILL, J. ; JÄGER, J. ; HORN, S. ; WELLHAUSEN, C.: Investigation of phase morphology of polyetherimide-toughened epoxy resin by scanning probe microscopy. In: *Polymer Testing* 31 (2012), Nr. 8, S. 1008 – 1018
- [152] GIRARD-REYDET, E. ; VICARD, V. ; PASCAULT, J. P. ; SAUTERAU, H.: Polyetherimide-modified epoxy networks: Influence of cure conditions on morphology and mechanical properties. In: *Journal of Applied Polymer Science* 65 (1997), Nr. 12, S. 2433–2445
- [153] BONNET, A. ; PASCAULT, J.P. ; SAUTERAU, H. ; CAMBERLIN, Y.: Epoxy-Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends. 2. Rheological Behavior before and after Phase Separation. In: *Macromolecules* 32 (1999), Nr. 25, S. 8524–8530
- [154] KIM, H. ; CHAR, K.: Rheological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends. In: *Korea-Australia Rheology Journal* 12 (2000), March, Nr. 1, S. 77–81
- [155] YU, Y. ; ZHANG, Z. ; GAN, W. ; WANG, M. ; LI, S.: Effect of Polyethersulfone on the Mechanical and Rheological Properties of Polyetherimide-Modified Epoxy Systems. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), Nr. 14, S. 3250–3256
- [156] YU, Y. ; WANG, M. ; GAN, W. ; TAO, Q. ; LI, S.: Polymerization-Induced Viscoelastic Phase Separation in Polyethersulfone-Modified Epoxy Systems. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 20, S. 6208–6215. – PMID: 18950102
- [157] YU, Y. ; WANG, M. ; GAN, W. ; LI, S.: Phase separation and rheological behavior in thermoplastic modified epoxy systems. In: *Colloid & Polymer Science* 284 (2006), S. 1185–1190
- [158] ZHANG, J. ; GUO, Q. ; HUSON, M. ; SLOTA, I. ; FOX, B.: Interphase study of thermoplastic modified epoxy matrix composites: Phase behaviour around a single fibre influenced by heating rate and surface treatment. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41 (2010), Nr. 6, S. 787 – 794
- [159] WOO, E.M. ; MAO, K.L.: Interlaminar morphology effects on fracture resistance of amorphous polymer-modified epoxy/carbon fibre composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27 (1996), Nr. 8, S. 625 – 631

- 
- [160] BEIER, U. ; FISCHER, F. ; SANDLER, J. K. W. ; ALTSTÄDT, V. ; WEIMER, C. ; BUCHS, W.: Mechanical Performance of Carbon Fiber-Reinforced Composites Based on Stitched Preforms. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 (2007), S. 1655–1663
- [161] BEIER, U. ; FISCHER, F. ; SANDLER, J. K. W. ; ALTSTÄDT, V. ; WEIMER, C. ; SPANNER, H. ; BUCHS, W.: Evaluation of preforms stitched with a low melting-temperature thermoplastic yarn in carbon fibre-reinforced composites. In: *Composites: Part A* 39 (2008), S. 705
- [162] BEIER, U. ; WOLFF-FABRIS, F. ; FISCHER, F. ; SANDLER, J. K. ; ALTSTÄDT, V. ; HÜLDER, G. ; SCHMACHTENBERG, E. ; SPANNER, H. ; WEIMER, C. ; ROSER, T. ; BUCHS, W.: Mechanical performance of carbon fibre-reinforced composites based on preforms stitched with innovative low-melting temperature and matrix soluble thermoplastic yarns. In: *Composites: Part A* 39 (2008), S. 1572
- [163] BEIER, U. ; SANDLER, J. K. W. ; ALTSTÄDT, V. ; SPANNER, H. ; WEIMER, C. ; ROSER, T. ; BUCHS, W.: New yarn materials for high-performance fibre-reinforced composites made of stitched preforms. In: *Journal of Plastics Technology* 4 (2008), S. 5
- [164] BEIER, U. ; SANDLER, J. K. W. ; ALTSTÄDT, V. ; SPANNER, H. ; WEIMER, C.: Mechanical performance of carbon fibre-reinforced composites based on stitched and bindered preforms. In: *Composites: Part A* 40 (2009), S. 1756
- [165] HENRY, E. ; BERBEN, R. ; CORDENIER, F. ; DUMONT, D. ; SCLAVONS, P. ; VAN VELTHEM, P. ; DAOUST, D.: Toward a New Generation of Aeronautic Composite Materials Using Nanofil- led Thermoplastic as Reinforcement. In: *Thermosets 2011 – From Monomers to Components*, Fraunhofer Verlag, 2011
- [166] BIRON, M.: *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. Elsevier Science, 2012 (Plastics Design Library). – ISBN 9781455730353
- [167] SOLVAY ADVANCED POLYMERS: *Technical Data KetaSpire KT-820*. Solvay Advanced Polymers, 2013
- [168] CELANESE CORP.: *Fortron®0317 PPS Unfilled*. Celanese Corp., 2013
- [169] CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP: *Ryton®R-7-120 – Polyphenylene Sulfide Resins*. 2013
- [170] TICONA GMBH: Thermoplastic composites for aerospace. In: *THE IAPD MAGAZINE* April/Mai (2010)
- [171] SELA, N. ; ISHAI, O.: Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review. In: *Composites* 20 (1989), Nr. 5, S. 423 – 435
- [172] FINK, J. K.: 15 - Poly(imide)s. In: *High Performance Polymers*. Norwich, NY : William Andrew Publishing, 2008, S. 475 – 519
- [173] AIREX AG: *Data sheet – AIREX®R82 – High Performance Structural Foam*. Airex AG, 2011
- [174] HEXCEL CORP.: *HexFlow RTM 6 Product Data*. Product Data Sheet, 2005
- [175] CHEMICAL BOOK INC.: *www.chemicalbook.com*. 2012
- [176] SPARACO, P.: Black Future. In: *Aviation Week & Space Technology* 26 (2004), S. 59
- [177] EHRENSTEIN, G. W.: *Faserverbund-Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, 2006
- [178] SAERTEX GMBH & CO. KG: *Bidirektional-Carbon-Gelege 0°/90°*. Product Data Sheet, 2004
- [179] SAERTEX GMBH & CO. KG: *Bidirektional-Carbon-Gelege +45°/-45°*. Product Data Sheet, 2004

- [180] SAERTEX GMBH & CO. KG: *Bidirektional-Carbon-Gelege -45°/+45°*. Product Data Sheet, 2004
- [181] TOHO TENAX EUROPE GMBH: *Delivery programme and characteristics for Tenax® HTS filament yarn*. Product Data Sheet, 2011
- [182] AIRBUS S.A.S.: *AITM 1.0005: Determination of interlaminar fracture toughness energy Mode I GIC-Test*. Airbus Industrie Test Method, 1994
- [183] AIRBUS S.A.S.: *AITM 1.0006: Determination of interlaminar fracture toughness energy Mode II GIIC-Test*. Airbus Industrie Test Method, 1994
- [184] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 14130. Fibre-reinforced plastic composites – Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method*. 1997
- [185] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 15024. Fibre-reinforced plastic composites – Determination of mode I interlaminar fracture toughness, GIC, for unidirectionally reinforced materials*. 2001. – 2001
- [186] SCHÜTT, M.: *Presentation zu [227]: Fire retardancy of structural carbon fiber reinforced composites using thermoplastic interlayers*. 2012
- [187] ROSER, T.: *PRESTO - Preform-Stabilisierungstechnologieoptimierung und schnelle Härtung von komplexen Versteifungsstrukturen : Abschlussbericht; Förderkennzeichen BMBF 20W0802D. - Verbund-Nr. 01067017 / Eurocopter Deutschland GmbH. 2013. – Forschungsbericht*
- [188] SABIC INNOVATIVE PLASTICS: *Ultem Resin 1000 Data Sheet*. Product Data Sheet, 2012
- [189] SOLVAY ADVANCED POLYMERS: *Product Data Sheet Polyphenylsulfone*. Solvay Advanced Polymers, 2001
- [190] SOLVAY ADVANCED POLYMERS: *Technical Data Sheet – Udel®P-1700*. Solvay Advanced Polymers, 2013
- [191] SOLVAY ADVANCED POLYMERS: *Technical Data Sheet – Veradel®A-201*. Solvay Advanced Polymers, 2013
- [192] SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.: *Technical Note – Sumikaexcel PES*. 2010
- [193] HAUSCHILD & CO. KG: *www.speedmixer.de*. 2012
- [194] SOLVAY ADVANCED POLYMERS: *PES Radel Design Guide*. Solvay Advanced Polymers, 2004
- [195] FILSINGER, J. ; LORENZ, T. ; STADLER, F. ; UTECHT, S. ; EADS DEUTSCHLAND GMBH: *DE 100 13 409 C1: Method and device for producing fiber-reinforced components using an injection method*. 2000
- [196] SAERTEX GMBH & CO. KG: *VAP-Technologie, Membranunterstützte Niederdruck-Infiltrationstechnik*. 2009
- [197] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN ISO 5660: Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate*. 2002
- [198] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 5660-1 Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate part 1: Heat Release Rate (cone calorimeter method)*. 2002
- [199] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 5660-2 Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate part 2: Smoke production rate (dynamic measurement)*. 2002

- 
- [200] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 5660-3 Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate part 3: Guidance on measurement*. 2003
- [201] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION: *DOT/FAA/AR-00/12 Chapter 6: Smoke Test for Cabin Materials*. Aircraft Materials Fire Test Handbook, 2000
- [202] ADVANCED COMPOSITES GROUP: *ACG MTM 44-1 Matrix Resin Product Description*. 2011
- [203] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 1183-1: Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren*
- [204] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 2564 1998: Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaser-Laminat: Bestimmung der Faser-, Harz- und Porenanteile*. 1998
- [205] TOHO TENAX EUROPE GMBH: *Product Description Tenax®-E TPUD PEI-HTS40*. 2011
- [206] SABIC INNOVATIVE PLASTICS: *SABIC Innovative Plastics engineering thermoplastics product guide*. Product Guide, 2008
- [207] GE PLASTICS: *ULTEM®PEI Resin - Product Guide*. Product Guide, 2003
- [208] BATISTA, N. L. ; IHA, K. ; BOTELHO, E. C.: Evaluation of weather influence on mechanical and viscoelastic properties of polyetherimide/carbon fiber composites. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2013)
- [209] TENCATE ADVANCED COMPOSITES: *Cetex Carbon PEI Prooduct Data Sheet Laminate*. Product Data Sheet, 2011
- [210] TENCATE ADVANCED COMPOSITES: *Cetex Carbon PEI Prooduct Data Sheet Prepreg*. Product Data Sheet, 2011
- [211] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 2563 Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Unidirektionale Laminate; Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit*. 1997
- [212] TOTAL S.A.: *JET A-1 – Produktspezifikation für die Luftfahrt*. 2011
- [213] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Elastomere – Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten (ISO 1817:2005)*. 2005
- [214] SOLUTIA EUROPE S.A./N.V.: *Sicherheitsdatenblatt SKYDROL®500B4*. 2006
- [215] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 2823 Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Ermittlung des Einflusses der Auslagerung in feuchtem Klima auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften*. 1999
- [216] ADVANCED SENSOR TECHNOLOGIES INC.: *ULTEM - PEI (Poly-Ether-Imide) Cehmical Resistance Chart*. Resistance Chart,
- [217] AIRBUS S.A.S.: *AITM 2.0002: Flammability of nonmetallic Materials -Small Burner Test, Vertical - Determination of the Vertical Flame Propagation*. Airbus Industrie Test Method, 1993
- [218] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 11925-2 Reaction to fire test - Ignitability of products subjected to direct impingement of flame - Part 2: Single-flame source test*. International Organization for Standardization, 2011
- [219] AIRBUS S.A.S.: *AITM 2.0003: Flammability of nonmetallic Materials -Small Burner Test, Horizontal - Determination of the Horizontal Flame Propagation*. Airbus Industrie Test Method, 1993

- [220] AIRBUS S.A.S.: *AITM 2.0006: Determination of heat release and heat release rate of aircraft materials*. Airbus Industrie, 1993
- [221] AIRBUS S.A.S.: *AITM 2.0007: Determination of the specific optical smoke density of aircraft interior materials*. Airbus Industrie, 1993
- [222] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM D 5528-01 Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*. ASTM International, 2001
- [223] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 6033 Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrates Mode I G1c*. 1996
- [224] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM D790 - 10 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. Annual Book of ASTM Standards, 2010
- [225] AIRBUS S.A.S.: *AITM 1.0010: Determination of Compression Strength after Impact*. Airbus Industrie Test Method, 1999
- [226] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 18352. Carbon-fibre-reinforced plastics - Determination of compression-after-impact properties at a specified impact-energy level*. 2009
- [227] SCHÜTT, M.: Fire retardancy of structural carbon fiber reinforced composites using thermoplastic interlayers. In: *Conference ECCM 15* (2012)
- [228] NEWPORT ELECTRONICS GMBH: *Datenblatt - Thermoleitung mit PVC, PTFE- oder Glasseide-Isolierung*. 2009
- [229] SCHNEE-MOREHEAD ,INC.: *SM5143 Tacky Tape - Vacuum Bag Sealant Tape*. Product Data Sheet, 2006
- [230] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Thermal Diffusivity - Thermal Conductivity - Method, Technique, Applications - LFA 447 NanoFlash*
- [231] SWISS COMPOSITE SUTER KUNSTSTOFF AG: *Faserverbund-Werkstoffdaten*
- [232] SKORDOS, A. A. ; PARTRIDGE, I. K.: Monitoring and Heat Transfer Modelling of the Cure of Thermoset Composites. In: *Polymer Composites 1999*, 1999
- [233] SWEETING, R.D ; LIU, X.L: Measurement of thermal conductivity for fibre-reinforced composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35 (2004), Nr. 7-8, S. 933 – 938
- [234] TIAN, T. ; COLE, .K. D.: Anisotropic thermal conductivity measurement of carbon-fiber/epoxy composite materials. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012), Nr. 23-24, S. 6530 – 6537
- [235] FINK, J. K.: 14 - Poly(amide imide)s. In: *High Performance Polymers*. Norwich, NY : William Andrew Publishing, 2008, S. 449 – 474
- [236] ELANTAS GMBH: *Electrical Insulating System Elmotherm 220*. 2011
- [237] SIGMA-ALDRICH CORP.: *1-Methyl-2-pyrrolidone*. 2003
- [238] BASF SE: *Ultrason E 2020 P SR PESU Product Information*. 2010
- [239] BASF SE: *Ultrason E 7020 P PESU Preliminary Datasheet*. 2011
- [240] OWENS CORNING VEIL NETHERLANDS B.V.: *W25-FA17 - Surfacing Veil for Polyester Laminates - Product Information*. 2009

- [241] TECHNICAL FIBRE PRODUCTS: *Optimat - Advanced Nonwovens for Composites*. Product Data Sheet, 2012
- [242] YU, D. ; KLEEMEIER, M. ; WU, G. M. ; SCHARTEL, B. ; LIU, W. Q. ; HARTWIG, A.: A low melting organic-inorganic glass and its effect on flame retardancy of clay/epoxy composites. In: *Polymer* 10 (2011), S. 2120
- [243] PARLEVIET, P. P. ; BERSEE, H. E. N. ; BEUKERS, A.: Residual stresses in thermoplastic composites - A study of the literature - Part I: Formation of residual stresses. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2006), Nr. 11, S. 1847 – 1857
- [244] AIRBUS S.A.S.: *Laminates (precompacted plates) with or without protection - Carbon fibre fabrics reinforced Polyetherimide thermoplastic resin (PEI)*. Airbus Standard, 2006
- [245] CLARIANT INTERNATIONAL LTD.: *Product Data Sheet - Flame Retardants Exolit OP 930*. 2012
- [246] CLARIANT INTERNATIONAL LTD.: *Product Data Sheet - Flame Retardants Exolit OP 935*. 2012
- [247] CLARIANT INTERNATIONAL LTD.: *Product Data Sheet - Flame Retardants Exolit AP 422*. 2012
- [248] CLARIANT INTERNATIONAL LTD.: *Product Data Sheet - Flame Retardants Exolit AP 740*. 2012
- [249] CLARIANT INTERNATIONAL LTD.: *Product Data Sheet - Flame Retardants Exolit AP 750*. 2012
- [250] BUDENHEIM IBERICA COMERCIAL S.A.: *FR CROS S 10 Flame retardant agent*. 2002
- [251] BUDENHEIM IBERICA COMERCIAL S.A.: *FR CROS C 30 Flame retardant agent*. 2002
- [252] BUDENHEIM IBERICA COMERCIAL S.A.: *FR CROS C 60 Flame retardant agent*. 2002
- [253] RMC REMACON GMBH: *Technisches Datenblatt Blähgraphit: BLG 250T*
- [254] RMC REMACON GMBH: *Technisches Datenblatt Blähgraphit: BLG 300L-HT*
- [255] KANDARE, E. ; CHUKWUDOLUE, C. ; KANDOLA, B. K.: The use of fire-retardant intumescent mats for fire and heat protection of glass fibre-reinforced polyester composites: Thermal barrier properties. In: *Fire and Materials* 34 (2010), Nr. 1, S. 21–38
- [256] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 2031 – Granulated cork – Determination of bulk density*. International Organization for Standardization, 1991
- [257] EVONIK INDUSTRIES: *Product Information - Rohacell®*. 2012
- [258] AMORIM CORK COMPOSITES S.A.: *Product Specification 8202*
- [259] AMORIM CORK COMPOSITES S.A.: *Natural Cork Granule MF 2 Product Specification*. 2008
- [260] SANCHEZ-SAEZ, S. ; BARBERO, E. ; CIRNE, J.: Experimental study of agglomerated-cork-cored structures subjected to ballistic impacts. In: *Materials Letters* 65 (2011), Nr. 14, S. 2152 – 2154
- [261] CASTRO, O. ; SILVA, J. M. ; DEVEZAS, T. ; SILVA, A. ; GIL, L.: Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. In: *Materials & Design* 31 (2010), Nr. 1, S. 425 – 432
- [262] ALCÂNTARA, I. ; TEIXEIRA-DIAS, F. ; PAULINO, M.: Cork composites for the absorption of impact energy. In: *Composite Structures* 95 (2013), Nr. 0, S. 16 – 27
- [263] SUHR, J.: Cork for quiet sandwich composites. In: *Advanced Composites Bulletin* (2012), August
- [264] SARGIANIS, J. ; KIM, H. ; SUHR, J.: Natural Cork Agglomerate Employed as an Environmentally Friendly Solution for Quiet Sandwich Composites. In: *Sci. Rep.* 2 (2012), Mai, S. –
- [265] AMORIM CORK COMPOSITES S.A.: *Natural Cork Granule MF 4 Product Specification*. 2008

- [266] CAMINO, G. ; TARTAGLIONE, G. ; FRACHE, A. ; MANFERTI, C. ; COSTA, G.: Thermal and combustion behaviour of layered silicate – epoxy nanocomposites. In: *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005), Nr. 2, S. 354 – 362
- [267] PROLONGO, M. G. ; MARTINRZ-CASADO, F. J. ; MASEGOSA, R. M. ; SALOM, C.: Curing and dynamic mechanical thermal properties of epoxy/clay nanocomposites. In: *Journal of nanoscience and nanotechnology* 10 (2010), April, Nr. 4, S. 2870–2879
- [268] ROCKWOOD ADDITIVES LTD.: *Product Bulletin Optigel CK*. 2007
- [269] ROCKWOOD ADDITIVES LTD.: *MATERIAL SAFETY DATA SHEET Cloisite 30B*. 2006
- [270] EXAKT ADVANCED TECHNOLOGIES GMBH: *EXAKT Dreiwalzwerke*
- [271] ZHAO, C. ; QIN, H. ; GONG, F. ; FENG, M. ; ZHANG, S. ; YANG, M.: Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. In: *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005), Nr. 1, S. 183 – 189
- [272] *Kapitel 10 Flammability and Thermal Stability of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites*. In: ZANETTI, M.: *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing Ltd, 2006, S. 256–72
- [273] EXAKT ADVANCED TECHNOLOGIES GMBH: <http://www.exakt.de>. 2012
- [274] SABIC INNOVATIVE PLASTICS: *Ultem Resin 1010 Data Sheet*. Product Data Sheet, 2012
- [275] ROCKWOOD ADDITIVES LTD.: *Product Bulletin Nanofil 5*
- [276] LEWIN, M. ; PEARCE, E.M. ; LEVON, K. ; MEY-MAROM, A. ; ZAMMARANO, M. ; WILKIE, C.A. ; JANG, B.N.: Nanocomposites at elevated temperatures: Migration and structural changes. In: *Polymers for advanced technologies* 17 (2006), S. 226
- [277] VISECO GMBH: *Heißwachspistole DUO Line*, 2007
- [278] VISECO GMBH: *Lufterhitzer-System Airtherm*, 2010
- [279] GUERRA, D. ; MOVVA, S. ; CAI, Z.-Q. ; HIOE, Y. ; CABRERA, E. ; LEE, L.J. ; CASTRO, J.M.: Novel methods of incorporating nanoparticles into fiber preforms. In: *ANTEC 2009 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Plastics Engineers, 2009
- [280] GUERRA, D. ; MOVVA, S. ; GUERRA, J. ; HIOE, Y. ; LEE, L.J. ; CASTRO, J.M.: Nanoparticle Film Reinforcements for High Performance Aerospace Structural Prepreg Composites. In: *ANTEC 2010 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Plastics Engineers, 2010
- [281] ALSHAAER, M.: *Optimization of properties of Inorganic Phosphate Cement (IPC) for construction and high-temperature applications*, Vrije Universiteit Brussel, Diss., 2006
- [282] BLOM, J. ; VAN ITTERBEECK, P. ; VAN ACKERENL, J. ; WASTIELS, J.: Inorganic Phosphate Textile Reinforced Cement composite moulds. In: *International Committee on Composite Materials* (2012)
- [283] WASTIELS, J. ; DANNAU, M. ; VANHERCK, J.: An absolute fire resistant matrix for composites: vubonite. In: *Vrije Universiteit Brussel* (2008)
- [284] TEO, J. K. H. ; TEO, K. C. ; PAN, B. ; XIAO, Y. ; LU, X.: Epoxy/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid networks cured with an anhydride: Cure kinetics and thermal properties. In: *Polymer* 48 (2007), Nr. 19, S. 5671 – 5680
- [285] LIU, W. ; HOA, S.V. ; PUGH, M.: Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites. In: *Composites Science and Technology* 65 (2005), S. 2364



- 
- [286] MYA, K. Y. ; HE, C. ; HUANG, J. ; XIAO, Y. ; DAI, J. ; SIOW, Y.-P.: Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxane epoxides. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004), Nr. 14, S. 3490–3503
- [287] CHOI, J. ; HARCUP, J. ; YEE, A. F. ; ZHU, Q. ; LAINE, R. M.: Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. In: *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), Nr. 46, S. 11420–11430
- [288] SHOCKEY, E. G. ; BOLF, A. G. ; JONES, P. F. ; SCHWAB, J. J. ; CHAFFEE, K. P. ; HADDAD, T. S. ; LICHTENHAN, J. D.: Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) macromers: new graftable POSS hydride, POSS  $\alpha$ -olefin, POSS epoxy, and POSS chlorosilane macromers and POSS-siloxane triblocks. In: *Applied Organometallic Chemistry* 13 (1999), Nr. 4, S. 311–327
- [289] TEO, J. K. H. ; TOH, C. L. ; LU, X.: Catalytic and reinforcing effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-imidazolium modified clay in an anhydride-cured epoxy. In: *Polymer* 52 (2011), Nr. 9, S. 1975 – 1982
- [290] FINK, J. K.: 6 - Poly(aryl ether ketone)s. In: *High Performance Polymers*. Norwich, NY : William Andrew Publishing, 2008, S. 209 – 236
- [291] FINK, J. K.: 5 - Poly(phenylene sulfide). In: *High Performance Polymers*. Norwich, NY : William Andrew Publishing, 2008, S. 175 – 207
- [292] MCGURN, M. T. ; DESJARDIN, P. E.: Modeling Of Carbon-Epoxy Laminate Swelling For Fire Environments. In: *Composites in Fire 6* (2011)

# Anhang

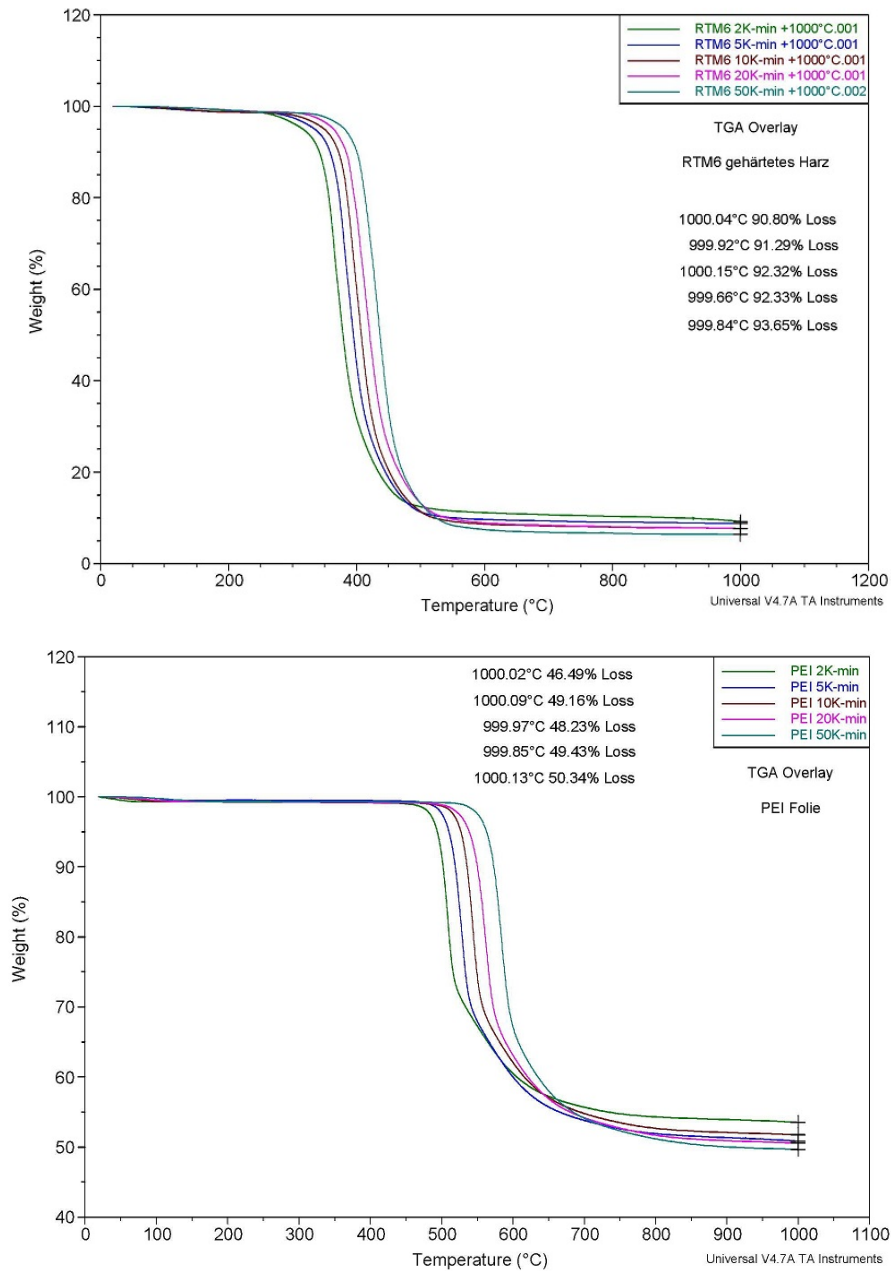


Abbildung 85: Vergleich von TGA-Messungen von RTM6 (oben) bzw. PEI (unten) mit 2,5, 10, 20 und 50  $\frac{K}{min}$

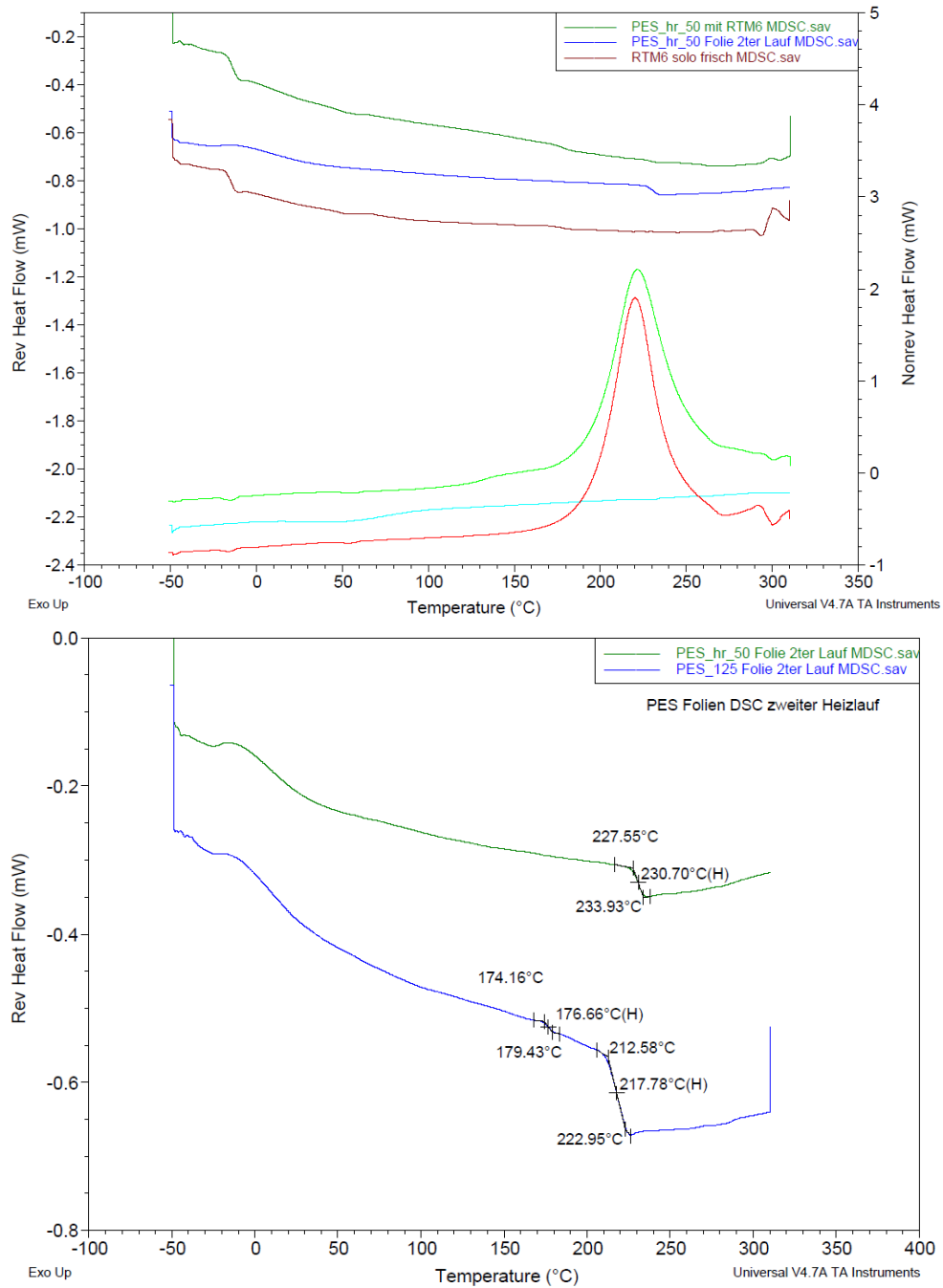


Abbildung 86: DSC-Messungen zur Charakterisierung von reaktivem PES; Vergleich von reaktivem PES in RTM6 mit den Messungen von PES und RTM6 (oben) und Vergleich von reaktivem PES mit konventionellem PES (unten)

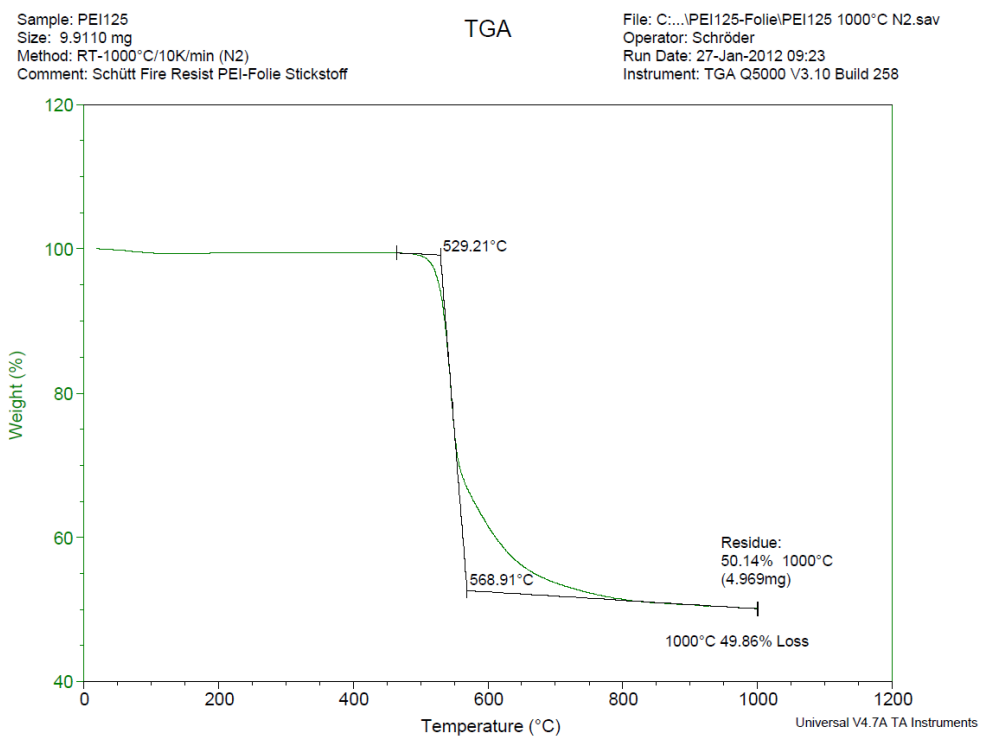
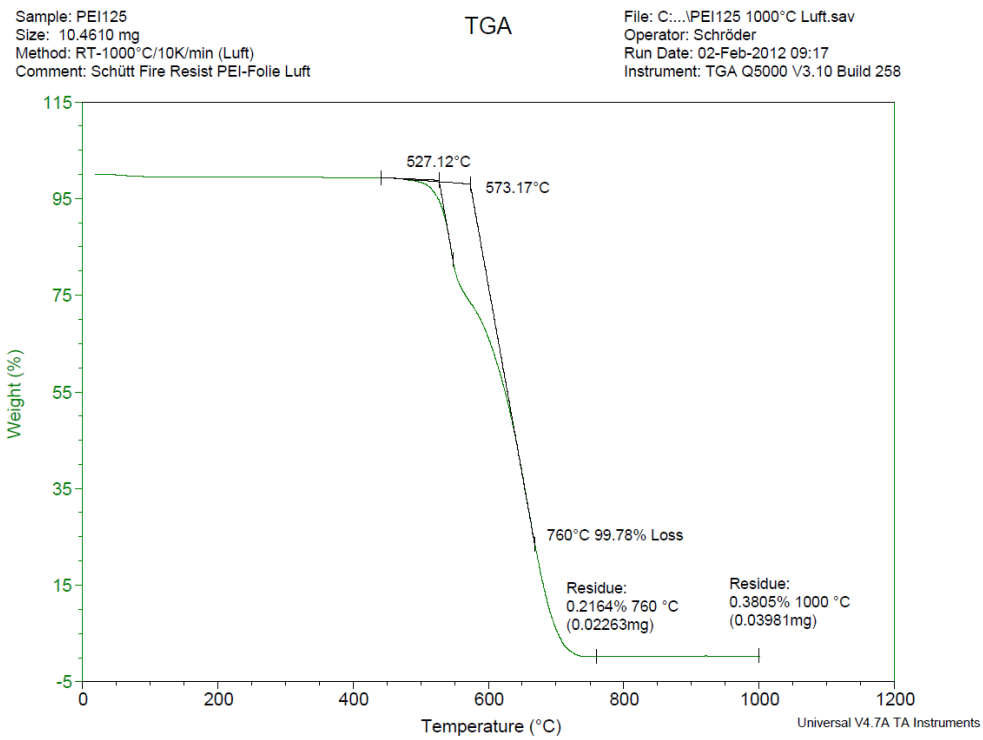
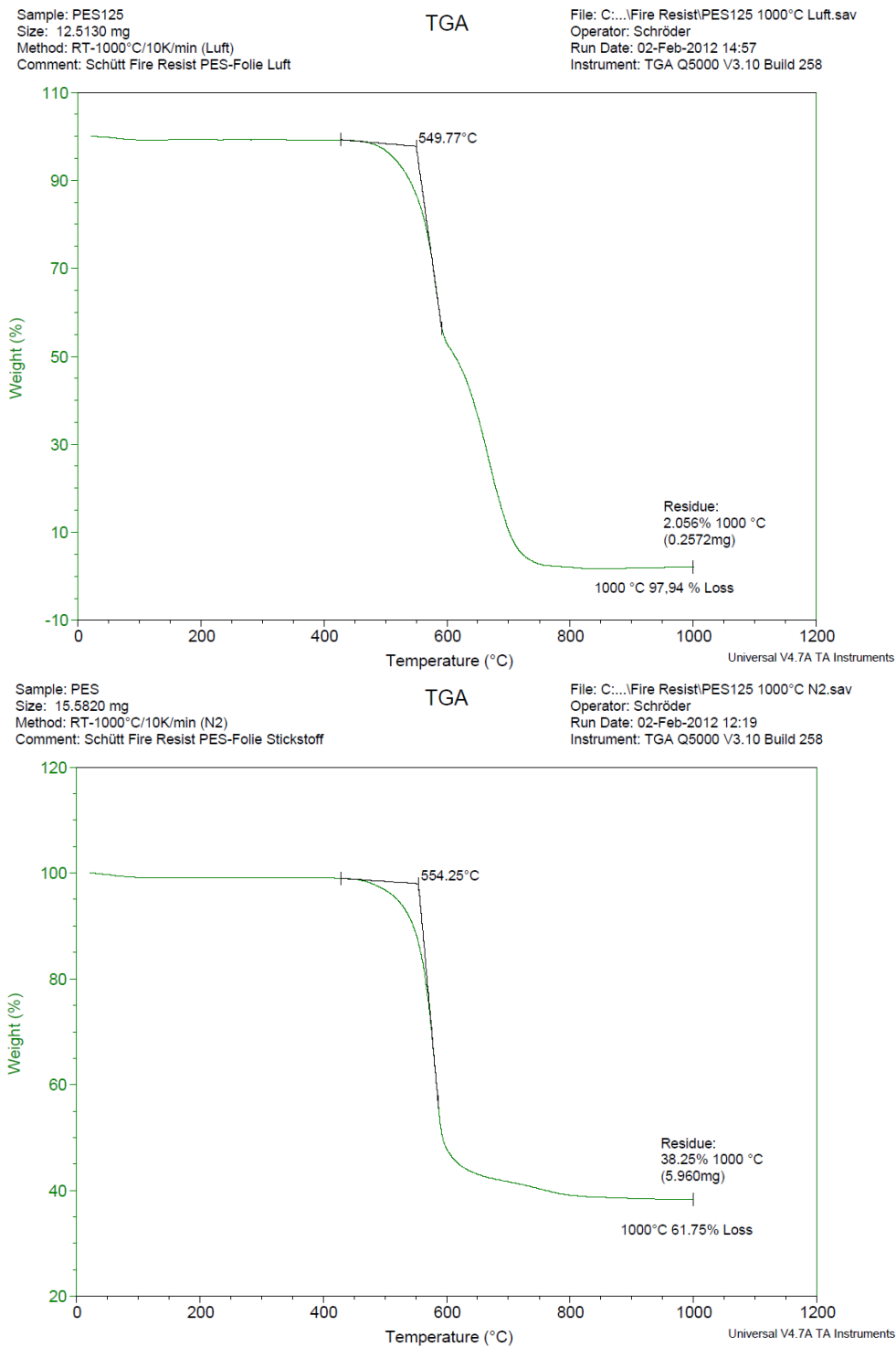
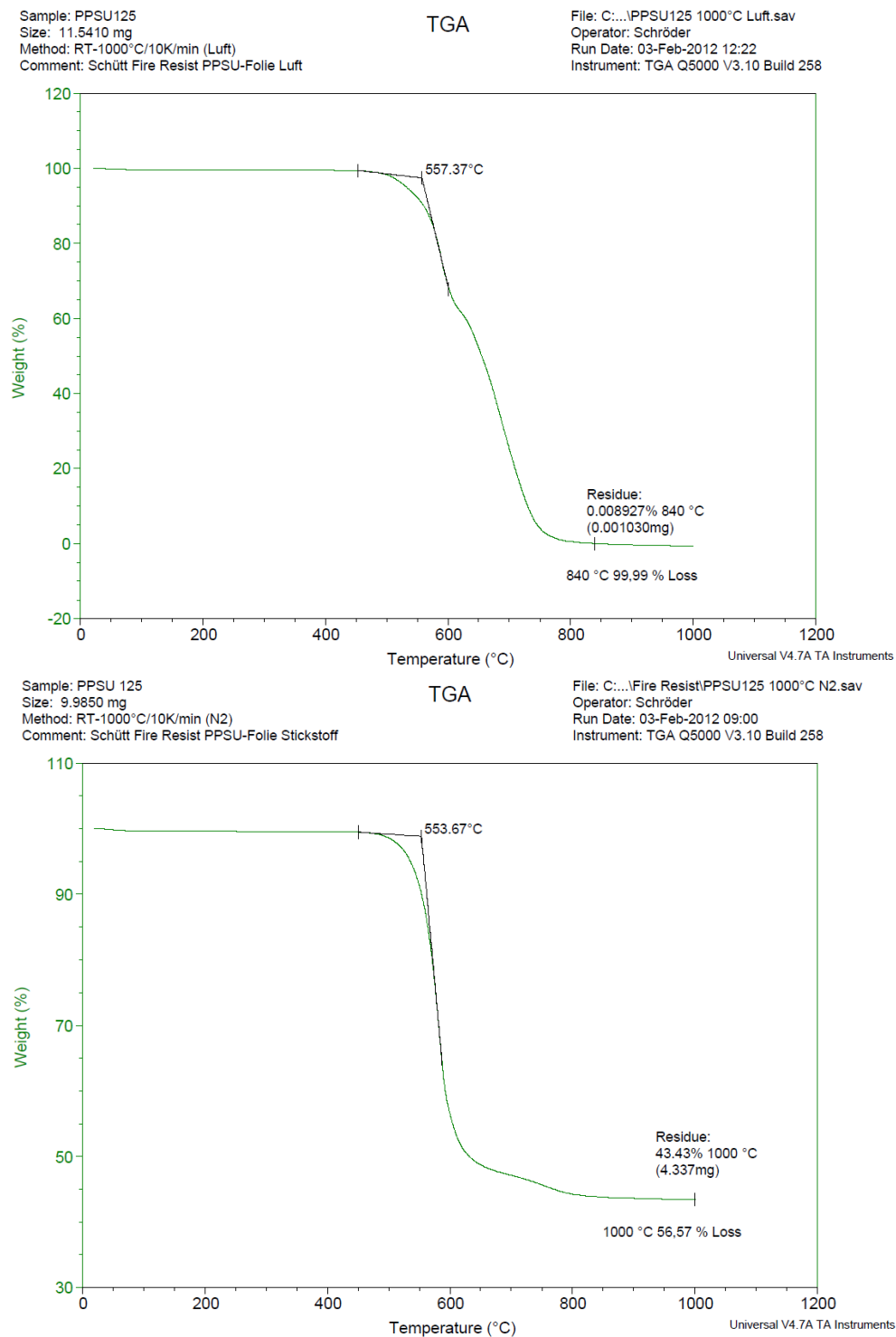


Abbildung 87: TGA-Messungen von PEI unter Luft (oben) und N<sub>2</sub> (unten)

Abbildung 88: TGA-Messungen von PES unter Luft (oben) und N<sub>2</sub> (unten)

Abbildung 89: TGA-Messungen von PPSU unter Luft (oben) und N<sub>2</sub> (unten)

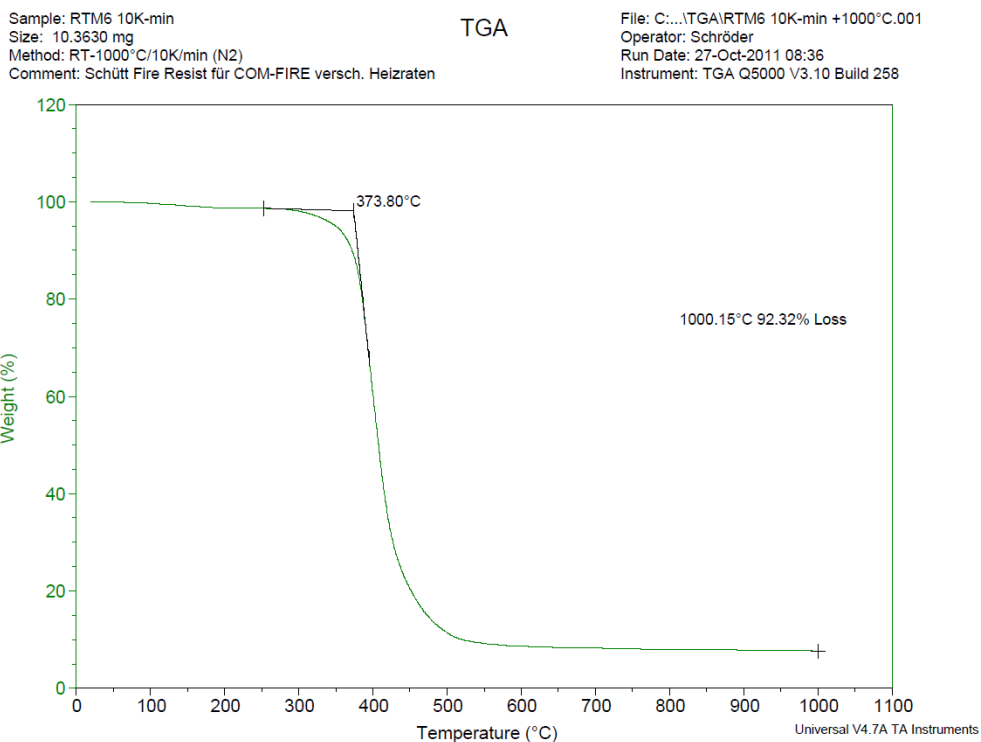
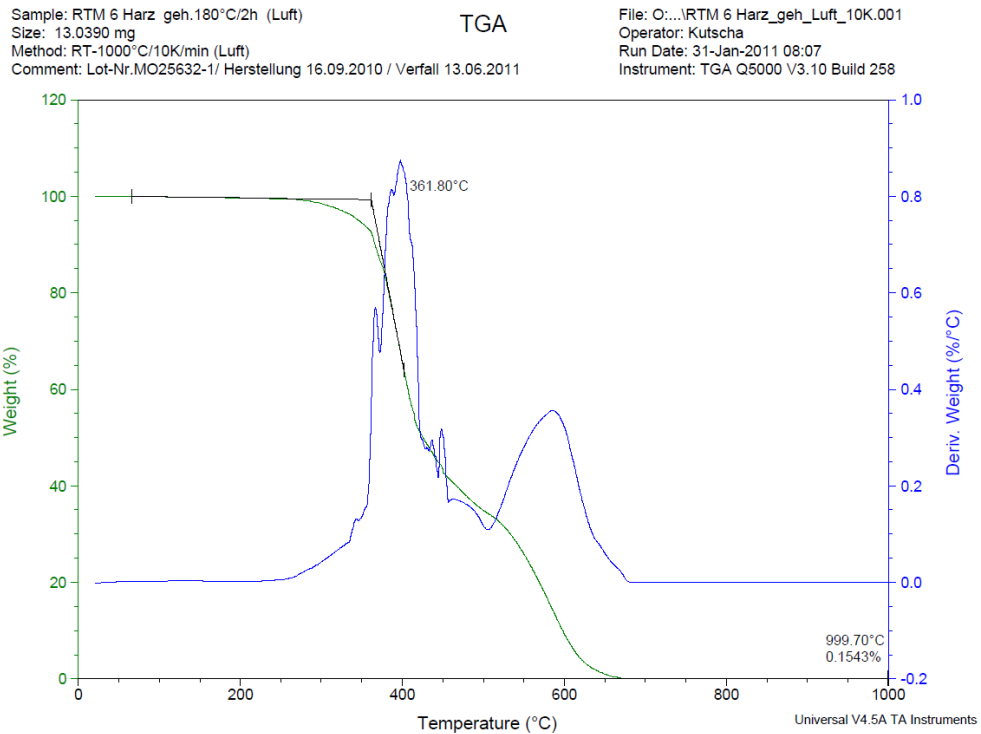


Abbildung 90: TGA-Messungen von RTM6 unter Luft (oben) und N<sub>2</sub> (unten)

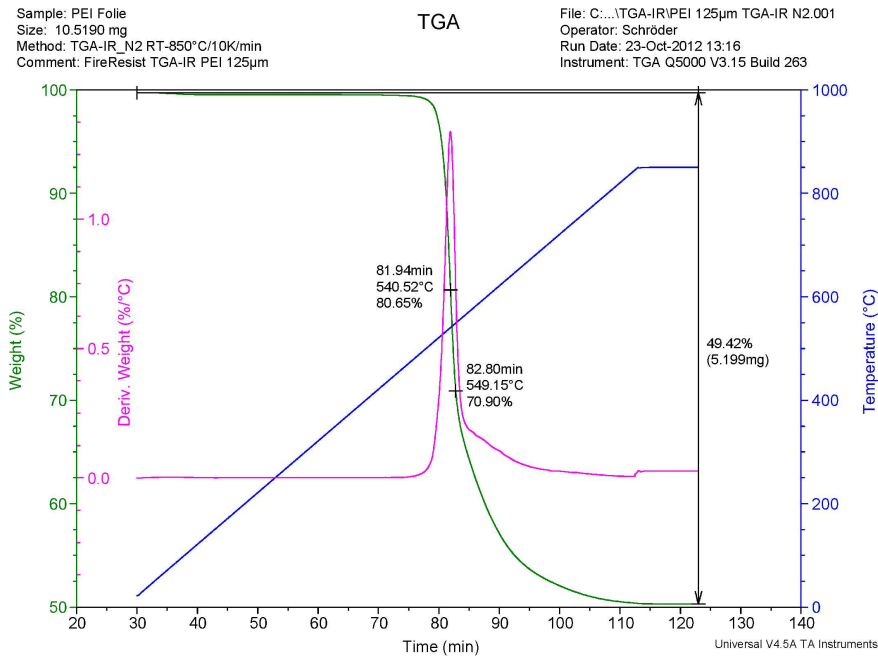
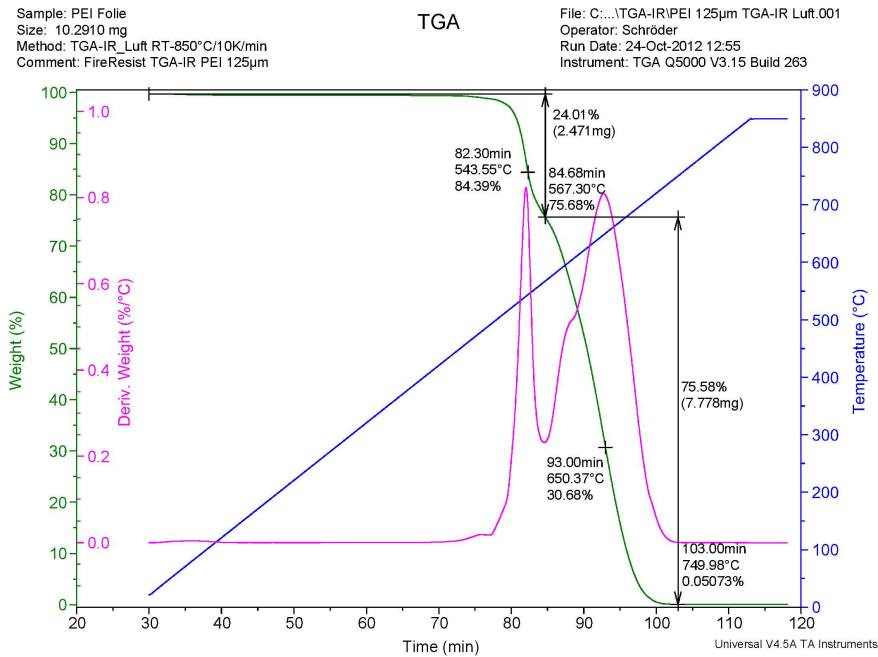


Abbildung 91: TGA-Messungen von PEI mit angeschlossenem FTIR-Spektrometer unter Luft (oben) und  $N_2$  (unten): Gewicht, Massenverlustrate und Temperaturverlauf über die Zeit aufgetragen



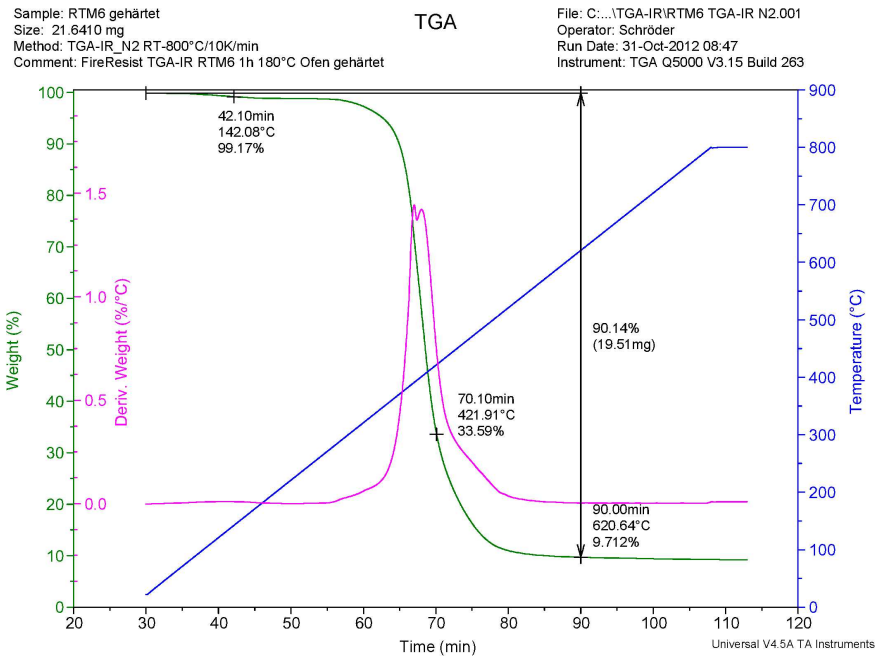
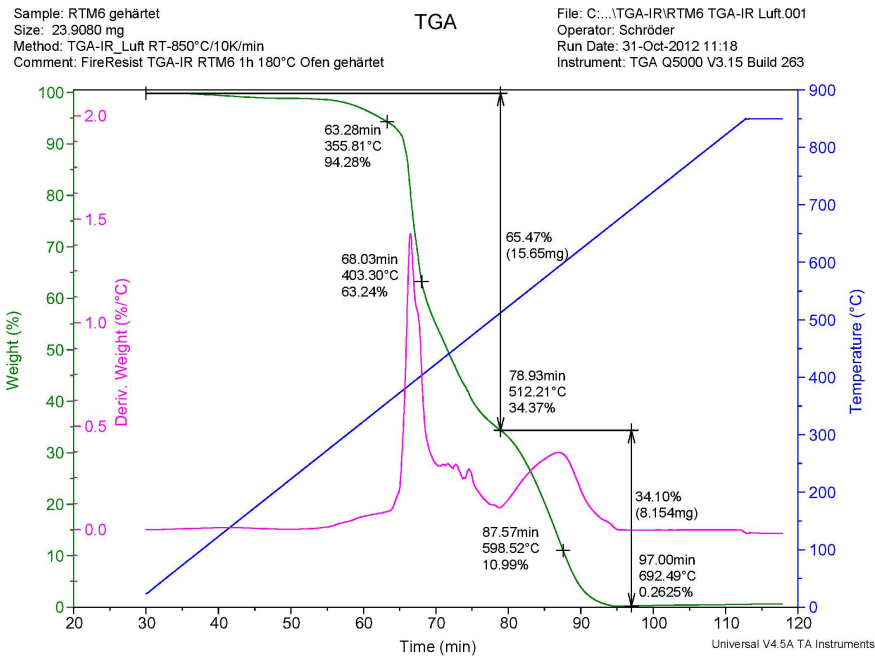


Abbildung 92: TGA-Messungen von RTM6 mit angeschlossenem FTIR-Spektrometer unter Luft (oben) und N<sub>2</sub> (unten): Gewicht, Massenverluste und Temperaturverlauf über die Zeit aufgetragen

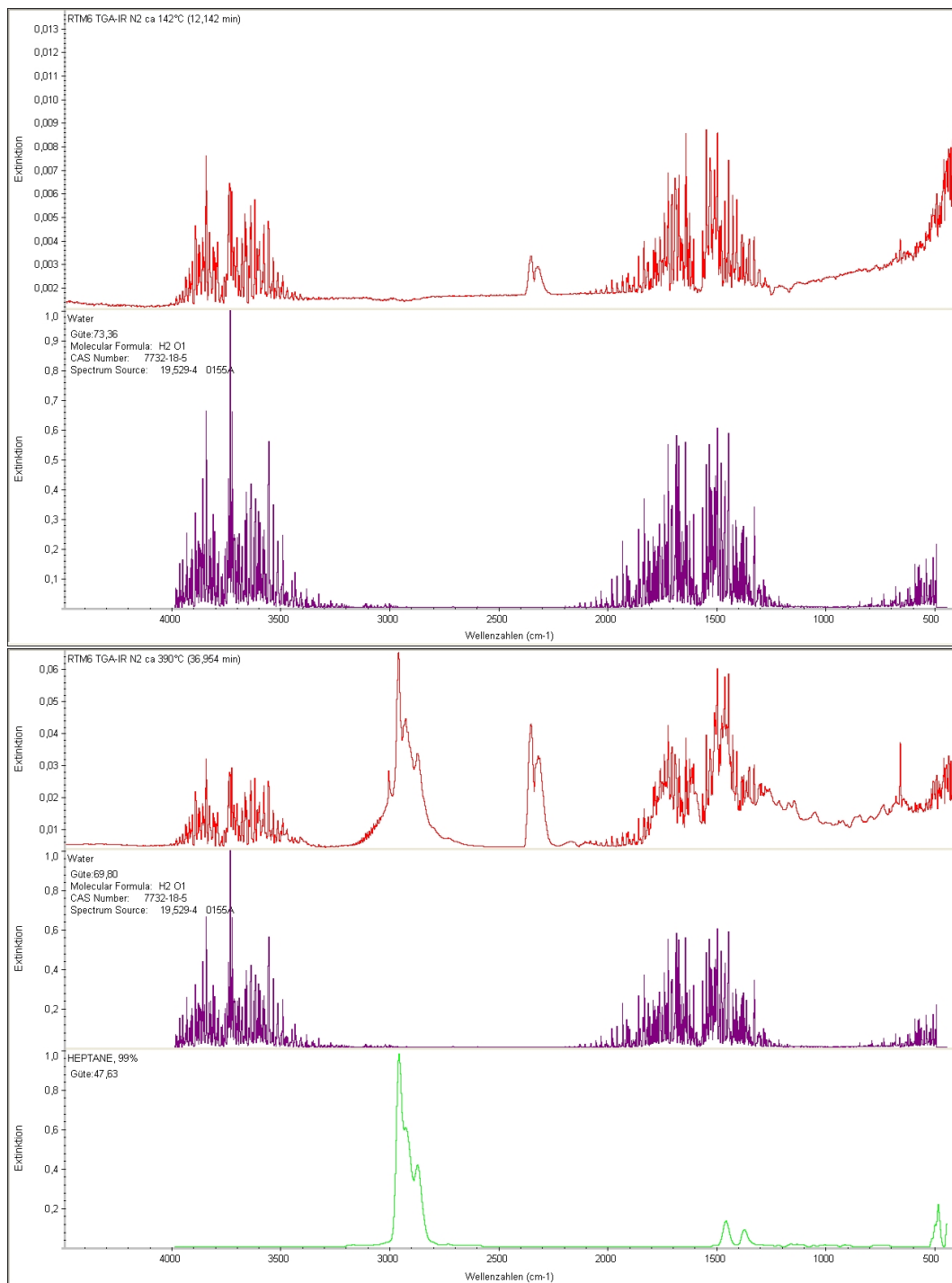


Abbildung 93: FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter  $N_2$  von RTM6 bei 142°C (oben) und 390°C (unten)

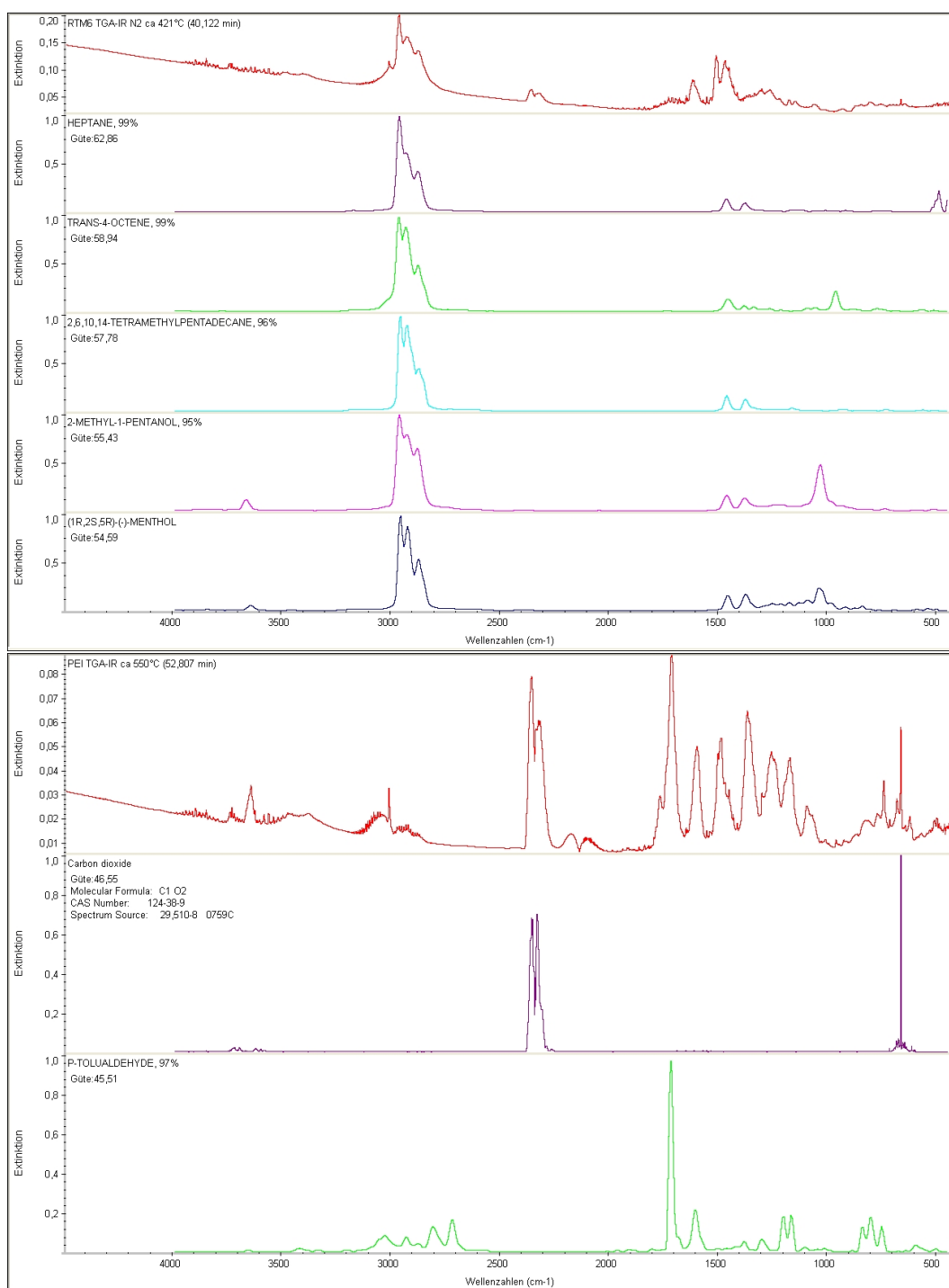


Abbildung 94: FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter N<sub>2</sub> von RTM6 bei 421°C (oben) und von PEI bei 550°C (unten)

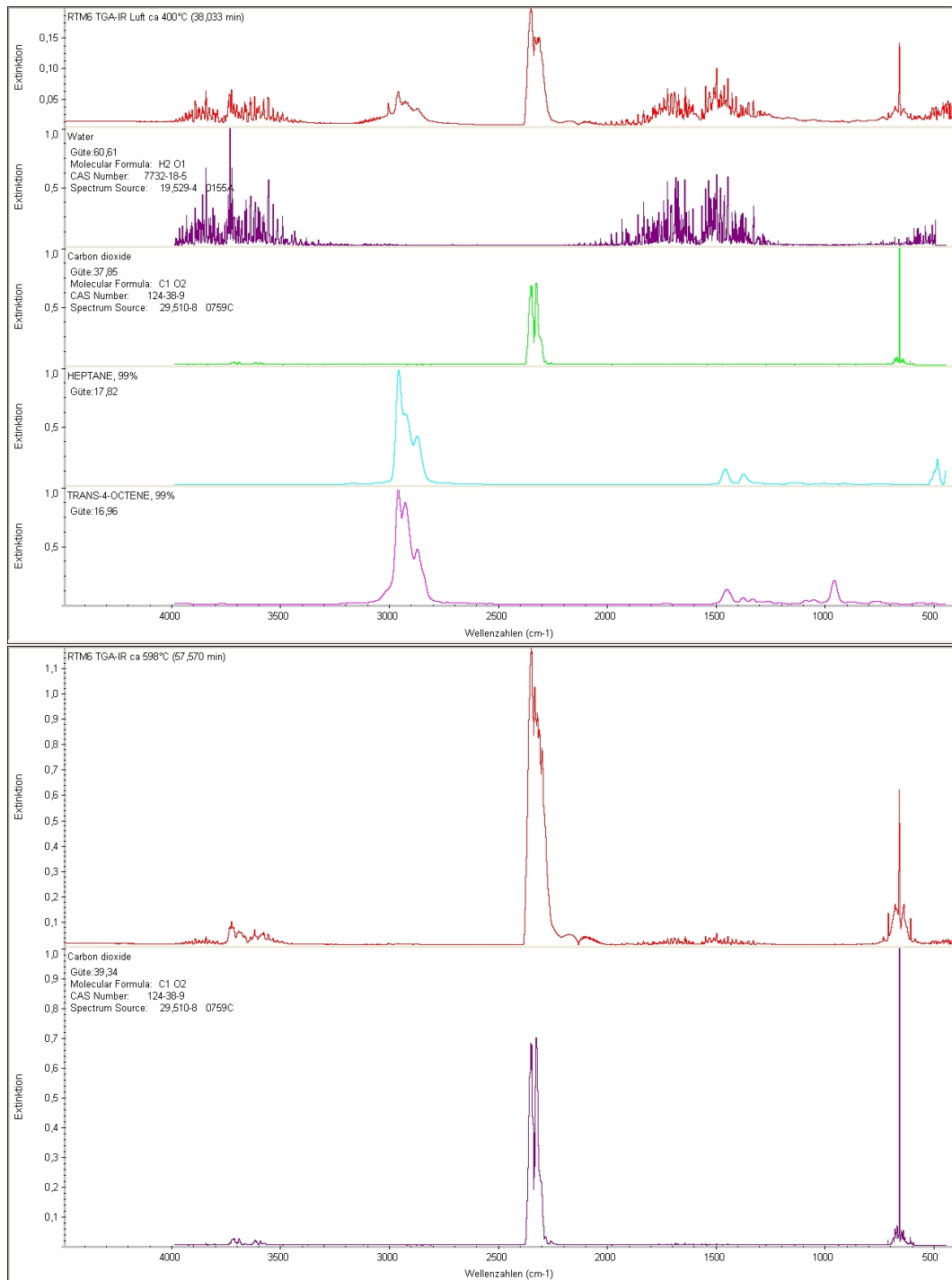


Abbildung 95: FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter Luft von RTM6 bei 400°C (oben) und 598°C (unten)

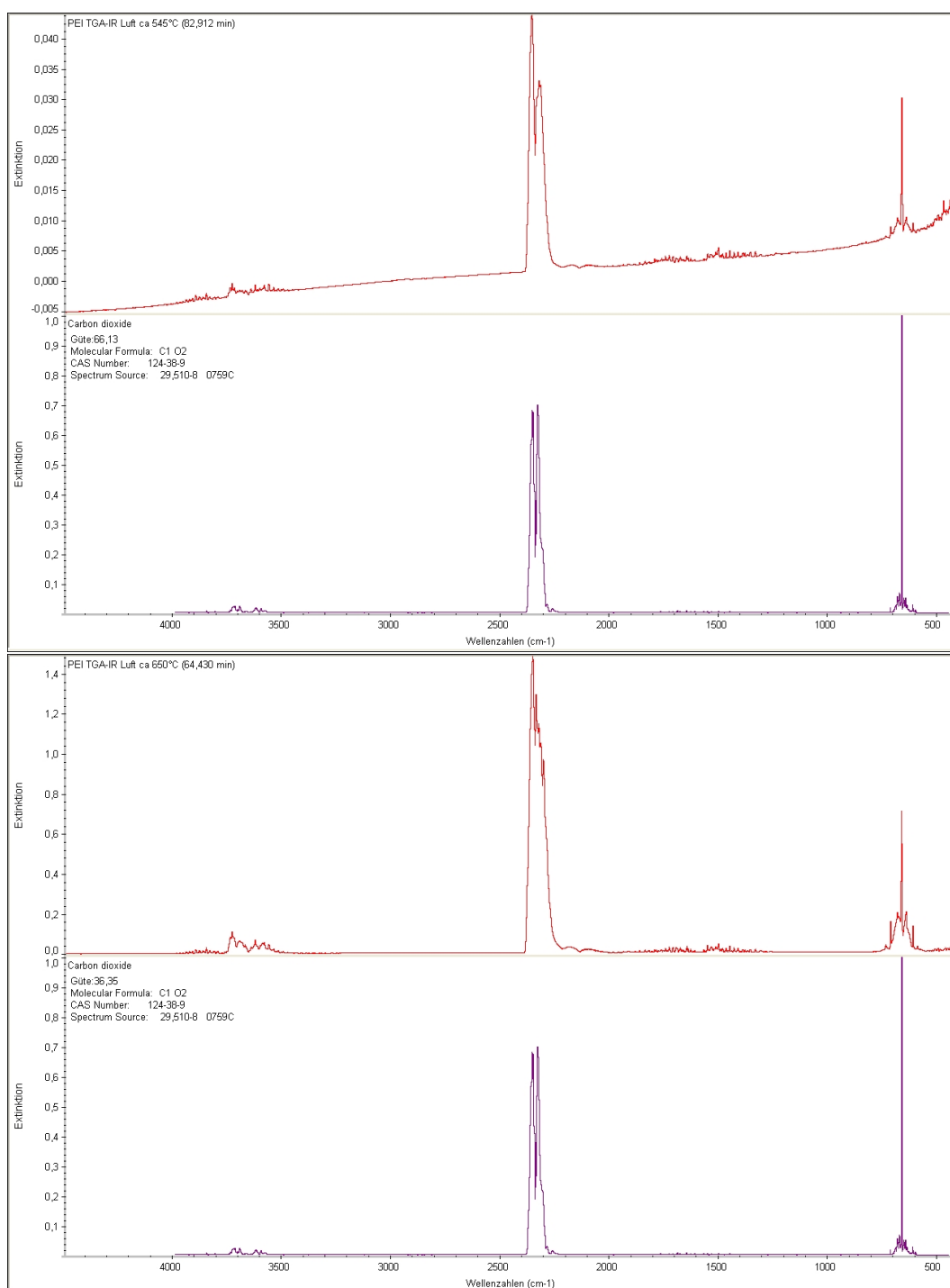


Abbildung 96: FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter Luft von PEI unter N<sub>2</sub> bei 545°C (oben) und 650°C (unten)

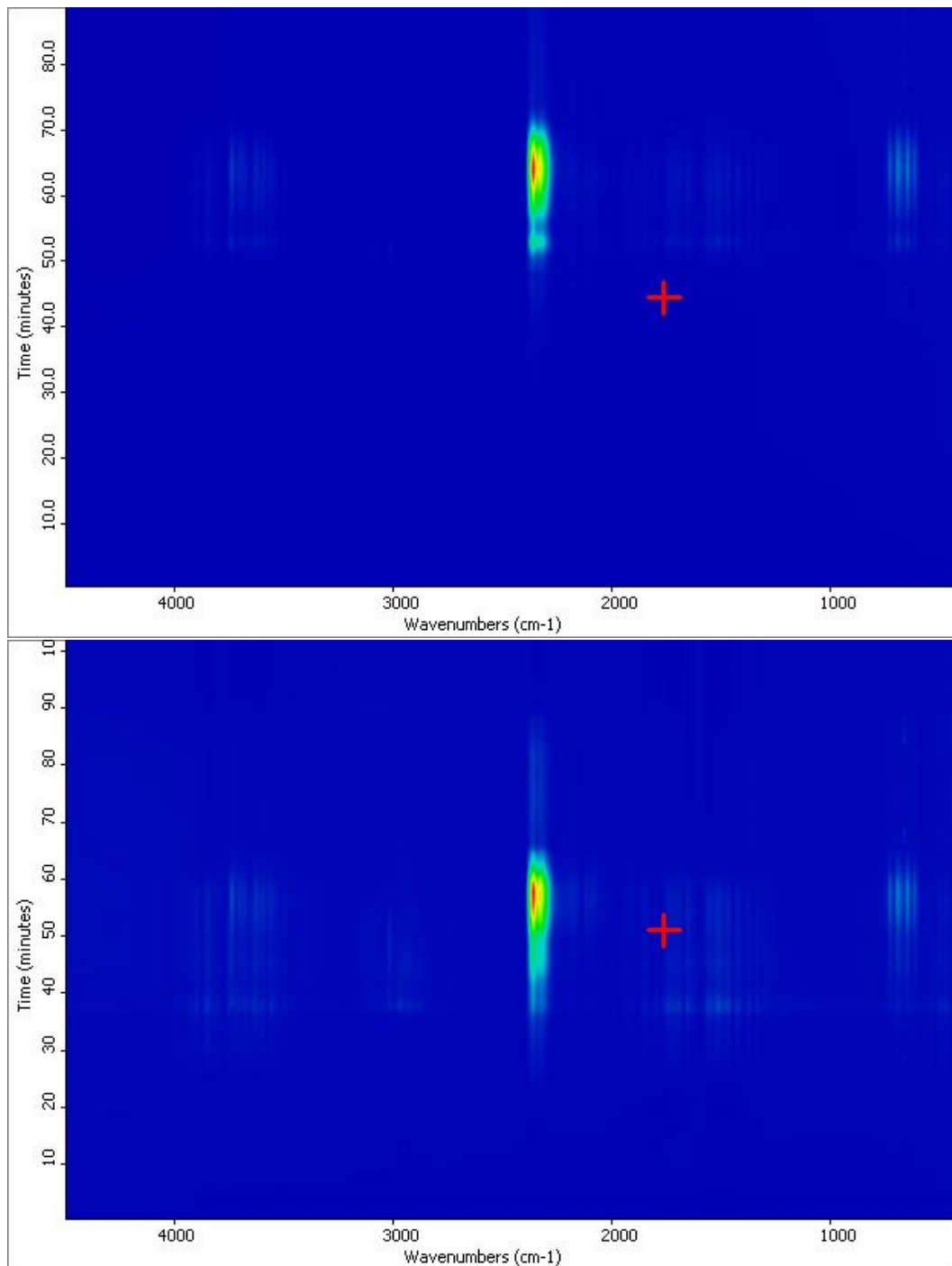


Abbildung 97: Falschfarbendarstellung der FTIR-Spektren unter Luft gegen die Zeit und die Wellenzahl; oben: PEI, unten: RTM6

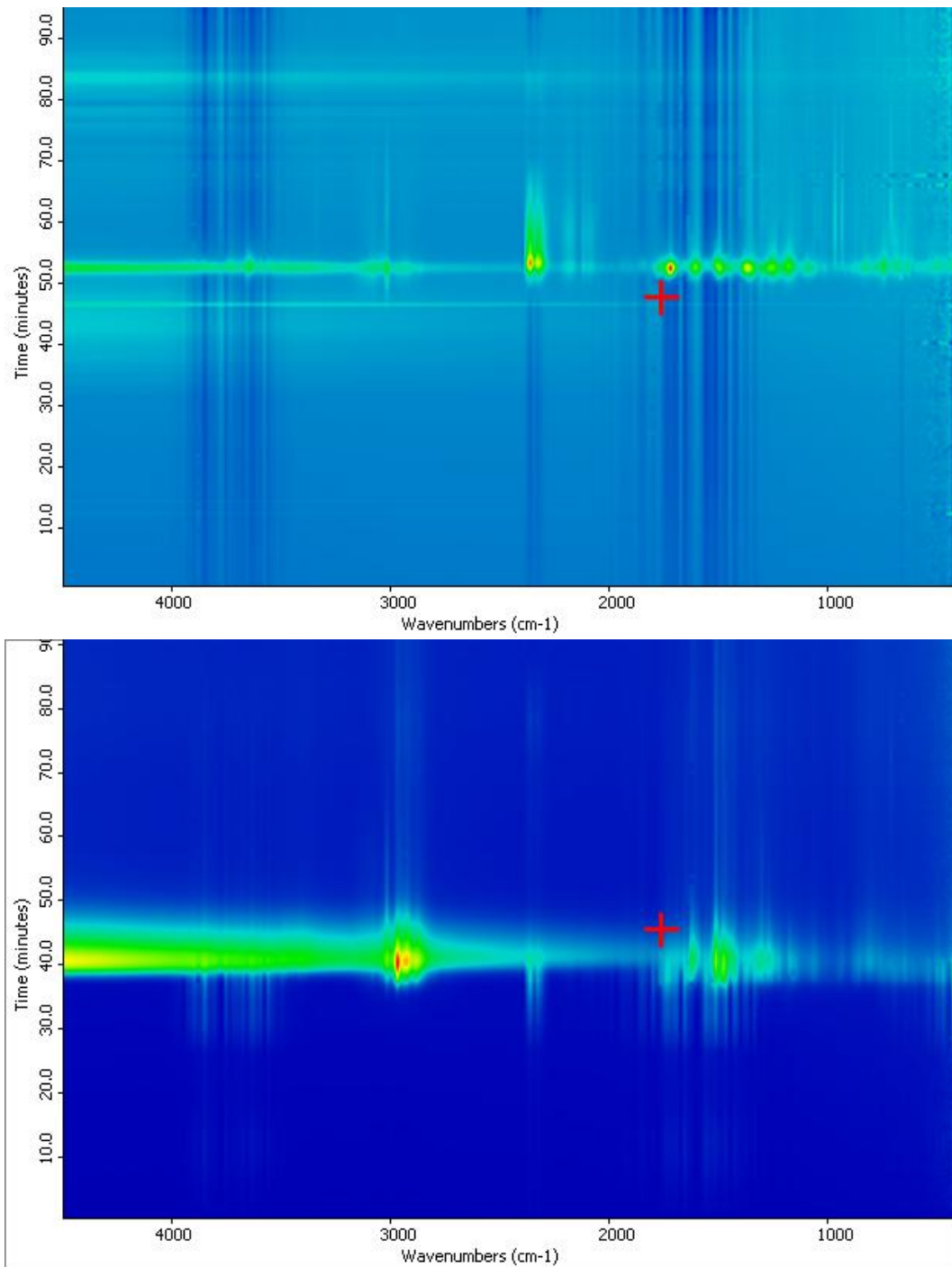


Abbildung 98: Falschfarbendarstellung der FTIR-Spektren unter  $N_2$  gegen die Zeit und die Wellenzahl; oben: PEI, unten: RTM6

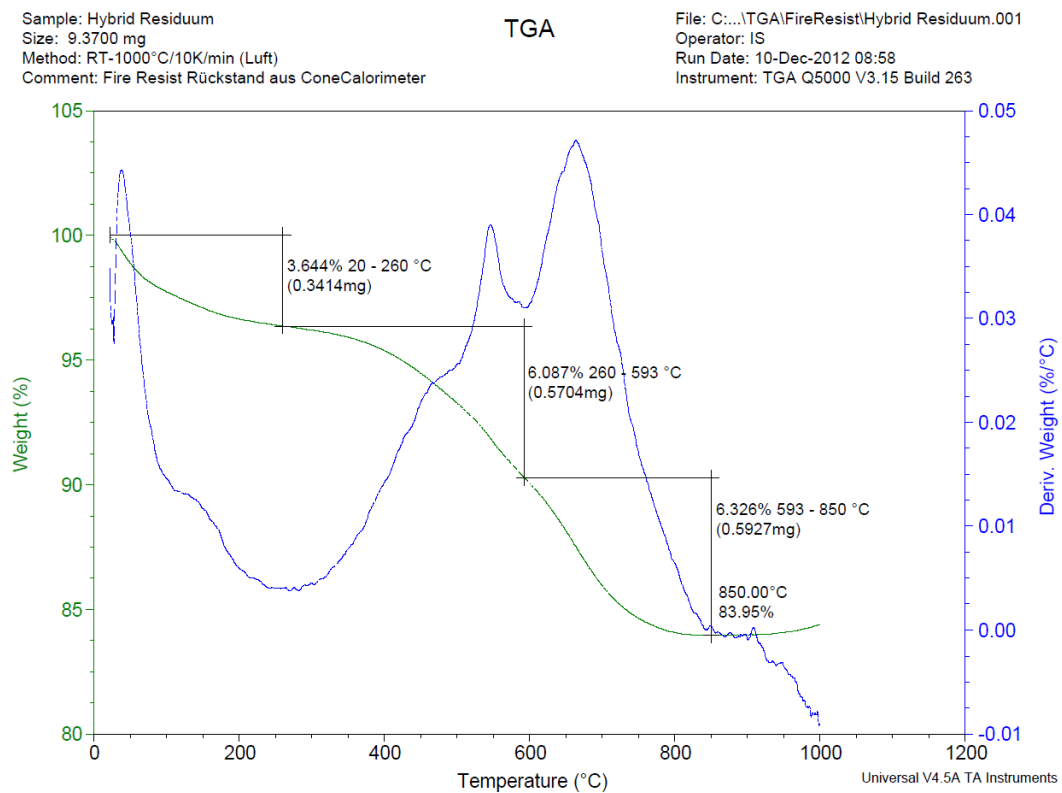


Abbildung 99: TGA-Messung der Hybridschicht nach Cone Kalorimetrie



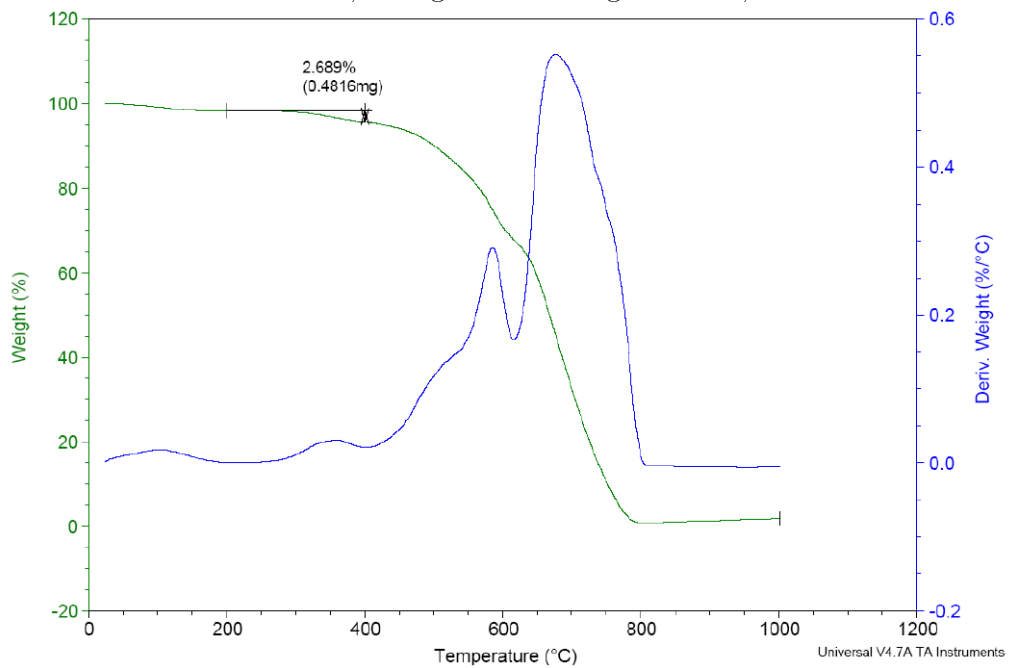
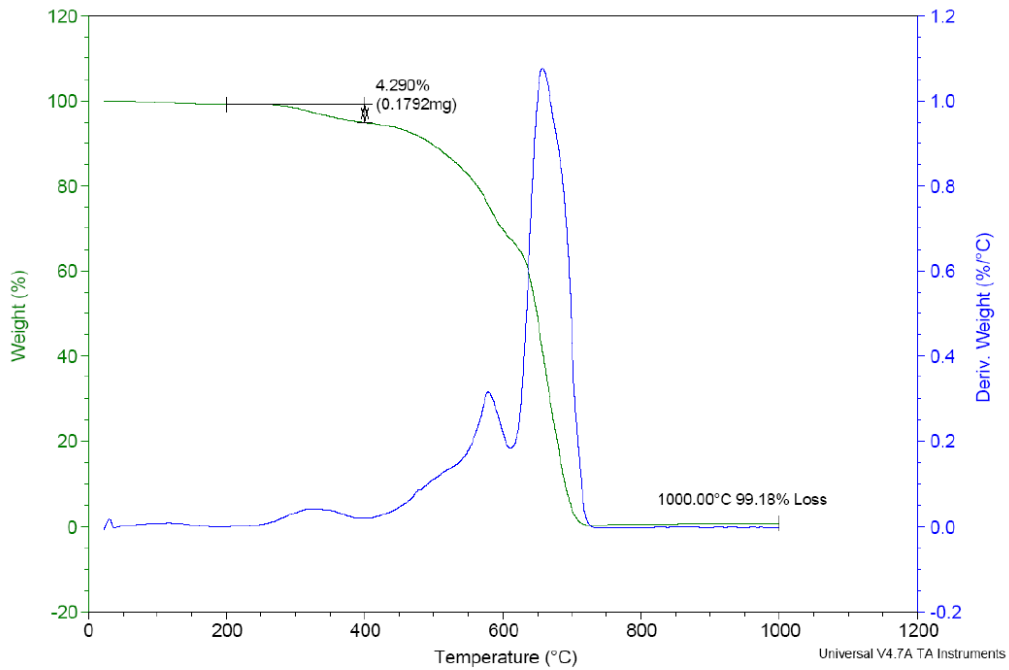


Abbildung 100: TGA-Messungen von PAI zur Bestimmung des Restgehalts an Lösungsmittel

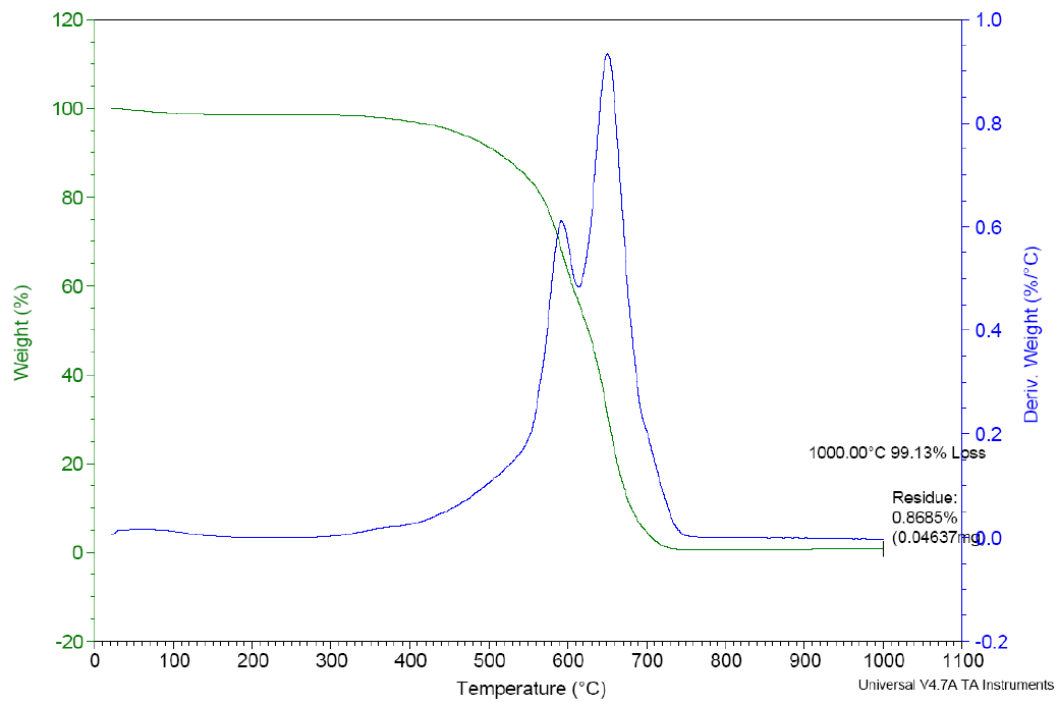


Abbildung 101: TGA-Messung von PAI zur Bestimmung des Restgehalts an Lösungsmittel nach 7 h bei 260°C, Restgehalt nicht quantifizierbar

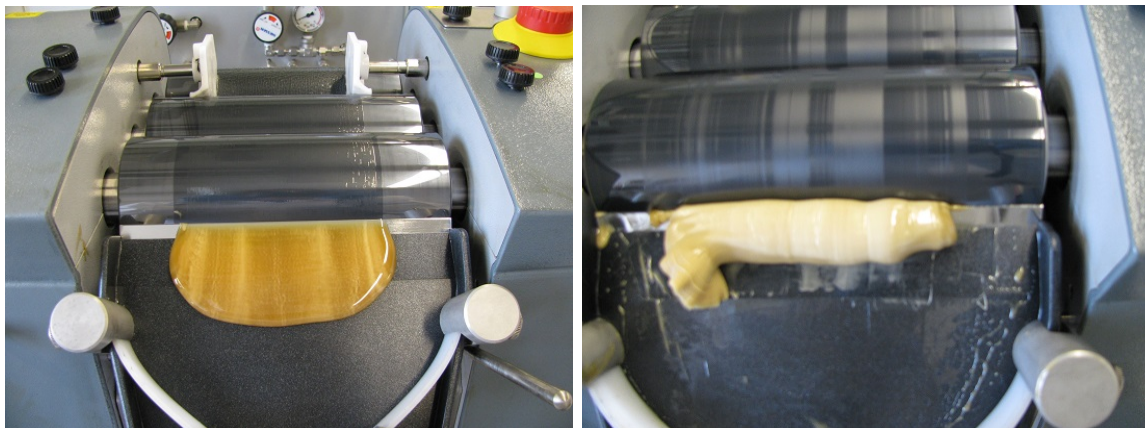


Abbildung 102: 5 wt-%-C30B/RTM6-Gemisch während erstem (links) und letztem (rechts) Durchlauf im Dreiwalzwerk

## Veröffentlichungen

- *Expandable thermoplastic interleaves for increased fire protection of composites*, europäische Veröffentlichung EP2602104 A1, internationale Veröffentlichung WO2013083268 A1 (2013)
- *Fire retardancy of structural carbon fiber reinforced composites using thermoplastic interlayers*, 15th European Conference on Composite Materials (2012)
- *Verbesserung der Flammbeständigkeit von strukturellen CFK mittels thermoplastischer Zwischenlagen*, 2. AVK-Fachtagung Flammschutz (2013)
- *Fire retardancy of structural carbon fibre reinforced composites using thermoplastic interlayers*, Thermosets 2013 – From Monomers to Components (2013)

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Entwicklung des Anteils von Faserverbundwerkstoffen an der Gesamtstruktur in der Luftfahrt seit 1975 in wt-% [3] . . . . .	2
Abb. 2:	Voraussetzungen zur Entstehung eines Brandes; klassisches Feuerdreieck nach H. W. Emmons [9] . . . . .	5
Abb. 3:	Schematische Darstellung der Phasen eines typischen Brandverlaufs [9] . . . . .	5
Abb. 4:	Schematische Darstellung der Vorgänge, die bei einem Kunststoffbrand ablaufen [13]	6
Abb. 5:	Links: Schematische Darstellung der Dispergierung von Schichtsilikaten im Polymer [30], rechts: Schutzmechanismus von Schichtsilikaten im Brandfall durch Bildung einer anorganischen Schicht an der Bauteiloberfläche . . . . .	12
Abb. 6:	Darstellung des Wirkungsmechanismus eines Intumeszenzmittels durch Bildung einer Isolationsschicht; links: schematische Darstellung [40]; rechts: Nach einer Wärmebeaufschlagung eines Versuchsaufbaus aus der Bauindustrie [57] . . . . .	14
Abb. 7:	Vergleich von Brandszenarien mit dem Temperaturbereich eines Cone Kalorimeters (rote Line) aufgetragen gegen den Wärmestrom [96] . . . . .	20
Abb. 8:	Schematische Darstellung eines Cone Kalorimeters [102] . . . . .	21
Abb. 9:	Links: Schematische Darstellung eines vertikalen Bunsenbrennertests [108]; rechts: Schematische Darstellung eines OSU-Kalorimeters . . . . .	23
Abb. 10:	Schematische Darstellung einer NBS-Rauchkammer [9] . . . . .	25
Abb. 11:	Aufbau eines Small-Scale-Furnace-Tests . . . . .	25
Abb. 12:	Schematische Darstellung (links) und Abbildung eines Testaufbaus (rechts) zur Bestimmung der Brandbeständigkeit unter Drucklast [35] . . . . .	27
Abb. 13:	Darstellung der Differenz der interlaminaeren Bruchzähigkeit $G_{I,C}$ von Proben mit unterschiedlichen Thermoplastlagen zur Referenz (0 %) in Prozent [186]; rechts oben: Schematische Darstellung des Probekörpers [186] . . . . .	34
Abb. 14:	Heiztisch FP82HT HotStage von Mettler Toledo . . . . .	36
Abb. 15:	Mikroskopieaufnahmen von 5 wt-% PEI-Pulver in RTM6 während einer Temperaturrampe von $2 \frac{K}{min}$ bei 60, 120, 160 und 180°C . . . . .	38
Abb. 16:	Mikroskopieaufnahmen der Kanten von zwei Teilen einer 50 µm dicken PSU Folie in RTM6 während einer Heizrate von $2 \frac{K}{min}$ bei 155°C (links) und kurz nach einsetzen der Härtungsreaktion nach 2 min Isotherme bei 180°C (rechts) . . . . .	38
Abb. 17:	Mikroskopieaufnahmen einer 100 µm dicken und 0,8 mm breiten PSU-Folie in RTM6 während des darunter abgebildeten Zyklus . . . . .	39
Abb. 18:	Mikroskopieaufnahme der Grenzschicht zwischen einer PEI-Folie und RTM6 . . . . .	40
Abb. 19:	Schematische Darstellung eines VAP-Aufbaus [196] . . . . .	41
Abb. 20:	Lagenaufbau der Preforms: unidirektionale Faserlagen (schwarz), Thermoplastlagen (rot) . . . . .	42
Abb. 21:	Zyklus eines repräsentativen VAP-Prozesses: Masse des infundierten Harzes (Orange), verbrauchtes Harz (blau), Ofentemperatur (violett) . . . . .	42

Abb. 22:	Ultraschallmessungen (Hilfsreflektorecho) von Multilagenlaminaten mit Lagenaufbau Konfiguration 1 und Lagendicke 125 $\mu\text{m}$ . . . . .	44
Abb. 23:	Schliffbild (links) und schematische Darstellung des Lagenaufbaus (rechts) einer Probe der Konfiguration 1 . . . . .	44
Abb. 24:	Auftragung der Wärmefreisetzungsrates gegen die Zeit aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Referenzproben (oben) und Multilagenlaminaten mit 125 $\mu\text{m}$ dicken PEI-Lagen der Konfiguration 1 (unten) . . . . .	46
Abb. 25:	Quasiisotroper Lagenaufbau der untersuchten Proben; unidirektionale Faserlagen (schwarz), Thermoplastlagen (rot) . . . . .	53
Abb. 26:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrates von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichem Lagenaufbau mit der Referenz als Funktion der Zeit . . . . .	54
Abb. 27:	Links: Schematische Darstellung eines Aufbaus in einem Prepreg-Prozess; rechts: Autoklavzyklus zur Aushärtung der Prepregs: Temperaturverlauf (schwarz), Druckverlauf (grau) . . . . .	56
Abb. 28:	Schliffbilder der Multilagenlaminaten mit perforierten (links) und unperforierten (rechts) Thermoplastlagen . . . . .	56
Abb. 29:	Ultraschallaufnahme (links) und Schliffbilder (rechts) der Infusionsprobe mit unperforierter Thermoplastlage . . . . .	58
Abb. 30:	Hilfsmittel zur Perforierung der Thermoplastlagen (oben) und eine schematische Darstellung der Perforierungsmuster einschließlich Benennung der Maße, die in Tabelle 7 angegeben sind (unten) . . . . .	60
Abb. 31:	Vergleich der relativen Massenzunahme durch Medienaufnahme der Multilagenlaminaten mit der Referenz und Proben aus Cetex nach 1000 h Lagerung in unterschiedlichen Medien . . . . .	66
Abb. 32:	Schliffbilder der im Skydrol/Wasser-Gemisch gelagerten Proben nach der Prüfung der interlaminaren Scherfestigkeit . . . . .	67
Abb. 33:	Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeit $\tau_{\text{ILS}}$ der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen; oben: Absolutwerte; unten: relative Änderung gegenüber den Proben, die bei Normklima gelagert wurden . . . . .	68
Abb. 34:	Links: thermogeformte und anschließend perforierte Thermoplastlage auf Formwerkzeug, rechts: Querschnitt des fertigen Bauteils . . . . .	70
Abb. 35:	Lagenaufbau der Prüfkörper für die Bestimmung des Brandverhaltens; schwarz: biaxiale Fasergelege, rot: Polyetherimidlage der Dicke 125 $\mu\text{m}$ . . . . .	71
Abb. 36:	Vergleich der beaufschlagten Kante der Prüfkörper nach vertikalem 60 s-Test . . . . .	72
Abb. 37:	Vergleich der CO- (oben) und CO <sub>2</sub> -Freisetzungsrates (unten) aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Multilagenlaminaten mit der Referenz . . . . .	76
Abb. 38:	Vergleich der Ergebnisse des Small-Scale-Furnace-Tests von Multilagenlaminaten mit der Referenz . . . . .	79
Abb. 39:	Vergleich der Restfestigkeit des Multilagenlaminats mit der Referenz nach definierter Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter . . . . .	82
Abb. 40:	Vergleich der Zeit bis zum Versagen der Multilagenlaminaten mit der Referenz, aufgetragen in Relation zur jeweiligen Bruchfestigkeit ohne Flammbeaufschlagung in Prozent gegen die angelegte Druckspannung . . . . .	83
Abb. 41:	Lagenaufbau der Prüfkörper für die mechanische Charakterisierung; schwarz: Faserlage, rot: Polyetherimidlage der Dicke 125 $\mu\text{m}$ . . . . .	86
Abb. 42:	Vergleich der Schadensfläche nach dem Impakt-Test (oben) und der Ergebnisse der anschließenden Bestimmung der Restfestigkeit im Druckversuch (unten) der Multilagenlaminaten mit der Referenz [227] . . . . .	90

Abb. 43:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von ausgewählten Multilagenlaminaten mit Polyetherimidlagen der Dicke 125 $\mu\text{m}$ in Konfiguration 1 aus Cone Kalorimetrie-Messungen bei 25 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . . . . .	93
Abb. 44:	Darstellung der Wärmefreisetzungsrate eines Multilagenlaminats und einer Referenz mit eingezeichneten Abbruchzeitpunkten der Cone Kalorimetrie-Messungen nach 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s; links oben: Lagenaufbau der Konfiguration 1; rechts oben: Vorrichtung zum definierten Löschen der brennenden Proben während der Cone Kalorimetrie-Messungen . . . . .	94
Abb. 45:	Vorder- (oben) und Rückseite (unten) der Proben nach definierter Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter von 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s . . . . .	96
Abb. 46:	Schliffbilder der in Abbildung 45 gezeigten Proben nach definierter Wärmebeaufschlagung von 60 s, 120 s, 180 s, 240 s und 300 s . . . . .	97
Abb. 47:	Schliffbilder des Multilagenlaminats nach einer Wärmebeaufschlagung im Cone Kalorimeter bei 25 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ kurz vor der Entzündung des Probekörpers . . . . .	97
Abb. 48:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von Multilagenlaminaten und Referenzproben der Dicke 2 mm und 4 mm . . . . .	99
Abb. 49:	Positionen der Thermoelemente in den Probekörpern . . . . .	101
Abb. 50:	Vergleich der Temperaturverteilung während der Cone Kalorimetrie in den Proben an den in Abbildung 49 gezeigten Positionen 1, 2, 3 und 4 sowie der Wärmefreisetzungsrate (unten) des Multilagenlaminats mit der Referenz . . . . .	102
Abb. 51:	Multilagenlaminat nach einem Impakt-Test mit 40 J . . . . .	104
Abb. 52:	Vergleich der linearen Regression des Zündzeitpunktes gegen den Wärmestrom von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichen Thermoplastdicken mit der Referenz in unterschiedlicher Darstellung; oben: $t_i^{-1/2}(q'')$ , unten: zu $\lg t(\lg q'')$ . . . . .	107
Abb. 53:	Schliffbilder von Multilagenlaminaten mit Polyetherimidlagen der Dicke 125 $\mu\text{m}$ in Konfiguration 3 nach abgebrochener Cone Kalorimetrie bei 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . . . . .	108
Abb. 54:	Proben nach Cone Kalorimetrie bei 25 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ; links: kurz nach Entzündung, rechts: nach abgeschlossener Messung . . . . .	109
Abb. 55:	Vorgetrocknete Proben nach Cone Kalorimetrie . . . . .	110
Abb. 56:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate einer Multilagenlaminat-Probe, die 10 Tage bei 120°C getrocknet wurde, mit einer Probe, die bei Raumtemperatur und 50 % konditioniert wurde . . . . .	111
Abb. 57:	Vergleich der Temperaturleitfähigkeit eines Multilagenlaminats mit der Referenz bei 25°C (oben) bzw. 95°C (unten) in Abhängigkeit der Dauer der Wärmebeaufschlagung vor der Messung . . . . .	114
Abb. 58:	Schliffbilder von Proben, die 60 s bzw. 120 s mit 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ beaufschlagt wurden . . . . .	115
Abb. 59:	Bruchfläche nach Öffnen des delaminierten Bereichs der Multilagenlaminat-Probe nach 1 min Bestrahlung . . . . .	116
Abb. 60:	Lagenaufbau der Probekörper mit faserverstärkter Polyamidimid-Schicht (grau) . . . . .	119
Abb. 61:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate aus Cone Kalorimeter-Messungen an Probekörpern mit faserverstärkter PAI-Oberflächenschicht mit der Referenz . . . . .	120
Abb. 62:	Schliffbilder von Probekörpern mit einer Dicke der Polyethersulfon-Lagen von 15 $\mu\text{m}$ in Konfiguration 1 . . . . .	123
Abb. 63:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate bei 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ eines Laminates mit einem Glasvlies als oberste Faserlage mit der Referenz . . . . .	125
Abb. 64:	Aufbau der Proben mit einer Cetex-Lage an der Oberfläche; schwarz: Carbonfaserschicht, grün: Cetex-Lage . . . . .	128
Abb. 65:	Prüfkörper mit dem in Abbildung 64 gezeigten Aufbau nach Cone Kalorimetrie bei 35 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ; links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht . . . . .	129

Abb. 66:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate der Probekörper mit CROS C60 und AP422 mit der Referenz bei $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . . . . .	132
Abb. 67:	Draufsicht auf einen Prüfkörper mit Korklage an der Oberfläche (links) und Schliffbild eines Probekörpers mit einer Korklage auf (Konfiguration Kork B) (Mitte) und unter (Konfiguration Kork A) (rechts) der obersten Faserlage . . . . .	134
Abb. 68:	Lagenaufbau der Proben mit Kork- (braun) und Polyetherimid-Lagen (rot) zwischen biaxialen Faserlagen (schwarz) . . . . .	135
Abb. 69:	Links: Dreiwalzwerk EXAKT 80E; rechts: schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Dreiwalzwerks [273, 3] . . . . .	139
Abb. 70:	Vergleich der Viskosität von Harzsystemen mit unterschiedlichem Gehalt an Cloisite 30B nach der Dispergierung mittels Dreiwalzwerk aufgetragen gegen die Temperatur	141
Abb. 71:	Vergleich des reversiblen und irreversiblen Signals aus MDSC-Messungen von RTM6 mit 10 wt-% C30B mit dem Reinharzsystem . . . . .	142
Abb. 72:	Vergleich von WAXS-Messung an gehärteten RTM6 Proben, in die 1 bzw. 5 wt-% Schichtsilikate mittels Speedmixer bzw. Dreiwalzwerk eingebracht wurden mit reinem Schichtsilikat in Pulverform . . . . .	143
Abb. 73:	TEM-Aufnahmen von ausgehärtetem RTM6 mit 5 wt-% C30B . . . . .	144
Abb. 74:	C30B-Film auf dem Formwerkzeug (links) und auf dem fertigen Bauteil (rechts) . .	147
Abb. 75:	Mit C30B imprägnierte Faserlage vor (links) und nach der Harzinfusion (rechts) . .	149
Abb. 76:	Prüfkörper nach Cone Kalorimetrie bei $25 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ bzw. $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . . . . .	151
Abb. 77:	Aufnahmen des Rückstands der Oberflächenschicht der Probe $P_{\text{Film},25}$ nach Cone Kalorimetrie . . . . .	151
Abb. 78:	Mikroskopie-Aufnahmen des Rückstands an der Oberfläche der Probe $P_{\text{Film},25}$ nach Cone Kalorimetrie . . . . .	152
Abb. 79:	REM-Aufnahmen des Rückstands an der Oberfläche der Probe $P_{\text{Film},25}$ nach Cone Kalorimetrie . . . . .	153
Abb. 80:	TEM-Aufnahmen der modifizierten Harzsysteme (ausgehärtet) mit einer Vergrößerung von $M = 2000x$ . . . . .	157
Abb. 81:	Aufnahmen einer Polyetherimid-Schichtsilikat-Folie, die mit einem Laser perforiert wurde . . . . .	157
Abb. 82:	Ultraschallaufnahmen (Hilfsreflektorecho) von Probekörpern mit modifizierten Thermoplast-Zwischenlagen . . . . .	158
Abb. 83:	Vergleich der Wärmefreisetzungsrate der modifizierten Proben bei $25$ bzw. $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . .	158
Abb. 84:	Aufnahmen von Probekörpern mit modifizierten Polyetherimid-Lagen der Dicke $125 \mu\text{m}$ in Konfiguration 3 nach Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ . . . . .	160
Abb. 85:	Vergleich von TGA-Messungen von RTM6 (oben) bzw. PEI (unten) mit $2,5, 10, 20$ und $50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . . . . .	182
Abb. 86:	DSC-Messungen zur Charakterisierung von reaktivem PES; Vergleich von reaktivem PES in RTM6 mit den Messungen von PES und RTM6 (oben) und Vergleich von reaktivem PES mit konventionellem PES (unten) . . . . .	183
Abb. 87:	TGA-Messungen von PEI unter Luft (oben) und $\text{N}_2$ (unten) . . . . .	184
Abb. 88:	TGA-Messungen von PES unter Luft (oben) und $\text{N}_2$ (unten) . . . . .	185
Abb. 89:	TGA-Messungen von PPSU unter Luft (oben) und $\text{N}_2$ (unten) . . . . .	186
Abb. 90:	TGA-Messungen von RTM6 unter Luft (oben) und $\text{N}_2$ (unten) . . . . .	187
Abb. 91:	TGA-Messungen von PEI mit angeschlossenem FTIR-Spektrometer unter Luft (oben) und $\text{N}_2$ (unten): Gewicht, Massenverlustrate und Temperaturverlauf über die Zeit aufgetragen . . . . .	188

Abb. 92:	TGA-Messungen von RTM6 mit angeschlossenem FTIR-Spektrometer unter Luft (oben) und N <sub>2</sub> (unten): Gewicht, Massenverlustrate und Temperaturverlauf über die Zeit aufgetragen . . . . .	189
Abb. 93:	FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter N <sub>2</sub> von RTM6 bei 142°C (oben) und 390°C (unten) . . . . .	190
Abb. 94:	FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter N <sub>2</sub> von RTM6 bei 421°C (oben) und von PEI bei 550°C (unten) . . . . .	191
Abb. 95:	FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter Luft von RTM6 bei 400°C (oben) und 598°C (unten) . . . . .	192
Abb. 96:	FTIR-Spektren der Abgase bei TGA-Messungen unter Luft von PEI unter N <sub>2</sub> bei 545°C (oben) und 650°C (unten) . . . . .	193
Abb. 97:	Falschfarbendarstellung der FTIR-Spektren unter Luft gegen die Zeit und die Wellenzahl; oben: PEI, unten: RTM6 . . . . .	194
Abb. 98:	Falschfarbendarstellung der FTIR-Spektren unter N <sub>2</sub> gegen die Zeit und die Wellenzahl; oben: PEI, unten: RTM6 . . . . .	195
Abb. 99:	TGA-Messung der Hybridschicht nach Cone Kalorimetrie . . . . .	196
Abb. 100:	TGA-Messungen von PAI zur Bestimmung des Restgehalts an Lösungsmittel . . . . .	197
Abb. 101:	TGA-Messung von PAI zur Bestimmung des Restgehalts an Lösungsmittel nach 7h bei 260°C, Restgehalt nicht quantifizierbar . . . . .	198
Abb. 102:	5 wt-%-C30B/RTM6-Gemisch während erstem (links) und letztem (rechts) Durchlauf im Dreiwalzwerk . . . . .	198

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Vergleich der betrachteten Materialeigenschaften ausgewählter Polymerklassen (Werte entnommen aus [166]) . . . . .	32
Tab. 2:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Proben mit thermoplastischen Zwischenlagen aus PEI, PPSU und PES unterschiedlicher Folienstärke und Lagenaufbaus . . . . .	47
Tab. 3:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Proben mit einem Lagenaufbau der Konfiguration 1 mit Thermoplastlagen aus PEI, PPSU und PES mit unterschiedlicher Folienstärke . . . . .	49
Tab. 4:	Vergleich des Massenverlusts und der Onset-Temperatur von PEI, PES und PPSU mit RTM6, bestimmt mittels TGA in Luft bzw. N <sub>2</sub> bei einer Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bis 1000°C . . . . .	50
Tab. 5:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Proben mit unterschiedlichem Lagenaufbau und Lagendicke . . . . .	54
Tab. 6:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ von Proben mit unterschiedlicher Perforierung der thermoplastischen Zwischenlagen . . . . .	57
Tab. 7:	Auflistung der Werte der in Abbildung 30 definierten Parameter der Perforierungsmuster . . . . .	61
Tab. 8:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie von Proben mit unterschiedlicher Perforierung der Thermoplastlagen . . . . .	62



Tab. 9:	Vergleich des theoretischen, sowie des nasschemisch bestimmten Faservolumengehaltes von Proben mit unterschiedlichem Lagenaufbau und unterschiedlichen Thermoplastlagen . . . . .	63
Tab. 10:	Vergleich der Ergebnisse der Bunsenbrenner-Tests von Multilagenlaminaten mit PEI-Lagen unterschiedlicher Dicke mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen . . . . .	73
Tab. 11:	Vergleich der Ergebnisse der OSU-Kalorimetrie von Multilagenlaminaten mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen . . . . .	74
Tab. 12:	Vergleich der spezifischen optischen Rauchdichte und der toxischen Anteile der Verbrennungsprodukte des Multilagenlaminats mit der Referenz und den in [82] angegebenen Anforderungen . . . . .	75
Tab. 13:	Vergleich der Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie der freigesetzten Gase bei TGA-Messungen unter Luft bzw. $N_2$ ; gezeigt sind die bei bestimmten Temperaturen in der Abluft gemessenen Substanzen . . . . .	77
Tab. 14:	Vergleich der Temperatur der Rückseite $T_c$ und der Vorderseite $T_h$ des Multilagenlaminats mit der Referenz zum Zeitpunkt des Versagens unter verschiedenen Wärmebeaufschlagungen $HF$ und Druckspannungen $\sigma$ . . . . .	84
Tab. 15:	Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeit $\tau_{ILS}$ und der interlaminaren Bruchzähigkeit $G_{I,C}$ und $G_{II,C}$ des Multilagenlaminats mit der Referenz . . . . .	87
Tab. 16:	Vergleich der Druckfestigkeit des Multilagenlaminats mit der Referenz . . . . .	88
Tab. 17:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei unterschiedlichen Wärmebeaufschlagungen $HF$ von Multilagenlaminaten mit PEI-Lagen unterschiedlicher Dicke mit der Referenz . . . . .	92
Tab. 18:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ von Multilagenlaminaten und Referenzen unterschiedlicher Probendicke . . . . .	98
Tab. 19:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ von Multilagenlaminaten und Referenzproben, die vor der Cone Kalorimetrie einen 40 J Impakt-Test durchlaufen haben . . . . .	105
Tab. 20:	Vergleich der Parameter der linearen Regression der Abhängigkeit des Zündzeitpunktes vom Wärmefluss, basierend auf Ergebnissen aus der Cone Kalorimetrie an Multilagenlaminaten mit unterschiedlichem Lagenaufbau und der Referenz; links: $t_i^{-1/2}(q'')$ , rechts: $\lg t(\lg q'')$ . . . . .	106
Tab. 21:	Vergleich der Temperaturleitfähigkeit $a$ , der Wärmekapazität $c_p$ , der Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ und der Dichte $\rho$ des Multilagenlaminats mit der Referenz bei 25 und 95°C	113
Tab. 22:	Vergleich der interlaminaren Bruchzähigkeit Mode I und Mode II des Multilagenlaminats mit PES-Zwischenlagen (Foliendicke 15 $\mu m$ und 50 $\mu m$ ) mit der Referenz; links: Absolutwerte; rechts: Änderung gegenüber der Referenz . . . . .	122
Tab. 23:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ von Multilagenlaminaten mit unterschiedlichen PES-Lagen mit der Referenz . . . . .	123
Tab. 24:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei unterschiedlicher Wärmebeaufschlagung $HF$ von Laminaten mit Glasvlieslagen M524-C114 an der Oberfläche mit der Referenz . . . . .	125
Tab. 25:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ und des vertikalen 60-Sekunden Bunsenbrenner-Tests von Multilagenlaminaten mit faserverstärktem PEI (Cetex) an der Oberfläche mit der Referenz und mit Multilagenlaminaten mit unverstärkten PEI-Lagen der Dicke 125 $\mu m$ der Konfiguration 3 . . . . .	128

Tab. 26:	Ergebnisse der Bestimmung des Beginns der Zersetzung $T_Z$ und des Massenverlusts $\frac{\Delta m}{m}$ ausgewählter Intumeszenzmittel mittels TGA mit einer Heizrate von 1 bzw. $10 \frac{K}{min}$ mit anschließender Isotherme bei $T_{Iso}$ . . . . .	131
Tab. 27:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ der Proben mit Korklagen mit der Referenz . . . . .	135
Tab. 28:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei $35 \frac{kW}{m^2}$ mit Korklagen mit den Ergebnissen mit Thermoplastlagen desselben Aufbaus (vgl. Konfiguration 4 in Abschnitt 4.2) . . . . .	136
Tab. 29:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie an Proben mit Korklagen bei unterschiedlichem Wärmefluss . . . . .	137
Tab. 30:	Vergleich der Ergebnisse des vertikalen 60-Sekunden Bunsenbrenner-Tests von Proben mit Korklagen mit der Referenz und Proben mit Thermoplastlagen . . . . .	137
Tab. 31:	Prozessparameter des Dreiwalzwerks bei der Einarbeitung von Schichtsilikaten in das Harzsystem . . . . .	139
Tab. 32:	Prozentualer Anteil an C30B im Laminat bezogen auf eine Lage, das Harz, die Gelege bzw. das gesamte Bauteil . . . . .	148
Tab. 33:	Vergleich der Ergebnisse der Cone Kalorimetrie bei 25 bzw. $35 \frac{kW}{m^2}$ von Schichtsilikatmodifizierten Proben mit der Referenz . . . . .	150
Tab. 34:	Vergleich der Ergebnisse einer EDX-Messung des Rückstands vor einer TGA-Messung mit den Ergebnissen einer EDX-Messung des gleichen Materials nach einer TGA-Messung . . . . .	154
Tab. 35:	Vergleich der Ergebnisse von Permeationsmessungen an Proben mit Schichtsilikaten mit der Referenz . . . . .	156