„Nicht-thermisch härtende Matrixharze“

Abschlußbericht

(Teil I und II)

Förderkennzeichen 03X3005

I Einführung 3

I.1 Aufgabenstellung 3

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 5

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 6

I.4 Stand der Technik zu Beginn des Projekts 9

I.5 Zusammenarbeit mit andren Stellen 18

II Eingehende Darstellung 19

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele 19

II.2 Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 22

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 22

II.4 Voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 22

II.5 Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen während der Durchführung des Vorhabens 23

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses 25

I Einführung

I.1 Aufgabenstellung

Ziel dieses Projekts war die Entwicklung eines kostenreduzierten Systems auf Basis von Matrixharzen für den Einsatz im Konstruktionsbau mittels Elektronenstrahlhärtung.

Alternativ zur Aushärtung der Polymersysteme im Autoklaven (bis ca. 200°C bei bis zu 24h Aushärtezeit) sollten Materialsysteme entwickelt werden, welche nicht-thermisch, d. h. durch Einbringung von Strahlungsenergie (Elektronenstrahlung) oder einer nur geringen Wärmeenergie zur Initiierung der Polymerisation aushärten. Die Vorteile der Strahlenhärtung sind hierbei:

- Schnelleres Vernetzen der Polymermatrix
  - → Reduzierung der Fertigungskosten durch kürzere Taktzeiten, kontinuierliche Fertigung
  - → Neue Materialeigenschaften durch andere Härtungsmechanismen und Härtungskinetiken
- Härtung bei Raumtemperatur
  - → verringerte thermische Belastung des Materials
- Autoklav nicht notwendig (Substitution des Autoklaventechnologie)
  - → Härtung großer/dickwandiger Bauteile
- *in-situ* Härtung
  - → Schichtaufbau von Laminaten
- variable Durchführung des Härtungsprozesses (Unterbrechung und Neustart nach Bedarf)

Insgesamt wird durch diese neue Härtungsmethode ein Technologievorsprung möglich, der zu einem entscheidenden Wettbewerbsvorteil führen kann. So sind basierend auf Elektronenstrahlhärtung Verfahren realisierbar, welche sowohl eine Aushärtung eines Werkstückes unabhängig von dessen Abmessungen erlauben als auch gegenüber der Autoklavenhärtung drastisch reduzierte Aushärtungszeiten bedingen. Durch ein optimiertes Herstellungsverfahren könnte so beispielsweise eine kostenreduzierte Fertigung speziell großer/dickwandiger struktureller Bauteile erzielt werden.

Neben der Adaptierung der Materialien an die neuen Strahlenhärtungsverfahren lag der Fokus im Projekt darauf, anwendungsrelevante Materialeigenschaften gezielt einzustellen. Hinsichtlich der Anforderungen des Flugzeugbaus waren dies Eigenschaften wie mechanische Stabilität, Schlagzähigkeit, Nichtentflammbarkeit sowie Parameter wie Elastizität, thermische Ausdehnung, Schrumpfverhalten bei der Polymerisation etc. Große Vorteile verspricht man sich hierbei gerade durch Einsatz von Elektronenstrahlung, da aufgrund anderer Härtungsmechanismen und –kinetiken, im Vergleich zur thermischen Härtung (z. B. schnellere Vernetzung), neue Materialeigenschaften zu erwarten sind.

Ausgangspunkt der Entwicklung stellten thermisch härtbare Reinharze dar, welche zunächst in Gegenwart literaturbekannter Photoinitiatoren auf EB-Härtbarkeit getestet wurden. Große Bedeutung kam der Entwicklung neuer Photoinitiator-Systeme für die kationische Polymerisation zu, da diese zum einen einen entscheidenden Einfluss auf die späteren Materialeigenschaften der Werkstoffe zeigen und zum anderen verfügbare Systeme wie Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze äußerst kostenintensiv sind. Realisiert werden sollte dies durch die Entwicklung und den Einsatz neuer, kostengünstiger, koordinationschemischer oder elementorganischer Verbindungen wie z. B. Organosiliciumverbindungen. Um die hohen Anforderungen der Luftfahrt an die Schadenstoleranz und Festigkeit zu erfüllen, warzu erwarten, daß eine Zähmodifizierung der Systeme notwendig sein würde. Die herkömmlichen Wege der Schlagzähmodifizierung waren hierbei für die Strahlenhärtung neu zu überdenken. Zum Einstellen der optimalen Schlagzähigkeit wurden zunächst Toughener getestet, die sich bislang hauptsächlich für thermisch gehärtete Harze geeignet zeigten. Parallel hierzu war die Entwicklung neuer, insbesondere für die Strahlenhärtung geeigneter,. Ein weiteres Augenmerk lag auf der Fire-Smoke-Toxicity (FST), um die Anforderungen an den Brandschutz zu gewährleisten. Der Brandschutz ist auch für weitere Anwendungen in der Verkehrstechnik, über den Flugzeugbau hinaus, von sehr großer Bedeutung. Dies sollte sowohl durch den Einsatz von neuen anorganischen, nanoskaligen Phosphorverbindungen als auch flüssigen, reaktiven, phosphororganischen Komponenten erreicht werden.

Das zu entwickelnde elektronenstrahl-härtbare Matrixharz sollte für eine Laminat-Herstellung mittels Prepreg- oder Harzinjektionsverfahren geeignet sein und die hohen Anforderungsprofile von Luftfahrtsystemen erfüllen. Als Demonstrator-

bauelement war ein Elektronenstrahl-gehärtetes Strukturbauteil nach Vorgaben der Deutschen Airbus vorgesehen.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Einen zunehmenden Trend im Bereich Konstruktionswerkstoffe stellen neue Leichtbaustrukturen in der Luftfahrt und dem bodengebundenen Verkehr dar. Die herausragenden Materialien sind hierbei Faserverbundwerkstoffe, welche die derzeitigen und zukünftigen Anforderungen des Flugzeugbaus erfüllen können. Trotz ihrer einzigartigen Werkstoffeigenschaften besteht weiterhin Entwicklungsbedarf hinsichtlich wirtschaftlich einsetzbarer und verarbeitbarer Materialien. So besteht in der Luftfahrtindustrie die Notwendigkeit, die Fertigungskosten im Bereich der tragenden Faserverbundstrukturen deutlich zu reduzieren. Laut Prognosen der Luftfahrtindustrie lässt sich ein Wettbewerbsvorsprung auf Basis des geschweißten Integralrumpfs aus Aluminiumlegierungen nicht mehr lange halten, so dass hier akuter Handlungsbedarf seitens der Industrie gesehen wird. Studien der Deutschen Airbus (DA) und in den USA belegen hier die Vorreiterrolle der CFK-Technologie als Schlüsseltechnologie. Neben der Gewichtsoptimierung ist die Wirtschaftlichkeit des Produktionsprozesses die entscheidende Voraussetzung zur Etablierung der CFK-Technologie.

Nach dem momentanen Stand der Technik kommt bei der Herstellung leistungsfähiger Faserverbundwerkstoffe für die Luft- und Raumfahrtindustrie vorwiegend die thermische Autoklaven-Härtung zum Einsatz. Trotz der hohen Qualitätsmerkmale der so produzierten Werkstücke bringt die Technologie schwerwiegende Nachteile mit sich. Hauptaspekt sind hierbei hohe Produktionskosten, bedingt durch eine apparate- und zeitaufwendige Autoklaventechnik, welche eine Kostenreduktion unmöglich machen. Eine weitere Limitierung des Einsatzes der Autoklaventechnologie ergibt sich aus den räumlichen Abmessungen der Autoklaven-Kammer. Zum einen können keine Bauteile gefertigt werden, die diese Ausmaße überschreiten, zum anderen ist kein kontinuierlicher Fertigungsprozess möglich.

Insgesamt geben die zur Zeit in der Luft- und Raumfahrtindustrie etablierten Werkstoffe keinen wirklich spürbaren Verbesserungsspielraum. Deshalb sind

„werkstoffkundliche Anstrengungen“ unentbehrlich und eine zwingende Voraussetzung zur Bereitstellung wirtschaftlich einsetzbarer Polymersysteme. Auf technischer Ebene stellt hierbei die Elektronenstrahlhärtung die aussichtsreichste Möglichkeit dar. Nach dem gegebenen Stand der Technik bedarf diese allerdings noch der intensiven Forschung und technologischen Weiterentwicklung.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten der wurden in 6 generelle Aufgabenbereiche zusammengefasst und auf die Partner verteilt:

I. Auswahl EB-härtbarer Reinharzsysteme; Bereitstellung der Basissysteme
II. Entwicklung neuer Initiatoren/Beschleuniger
III. Entwicklung des Flammschutzes
IV. Schlagzähmodifizierung
V. Übertragung der Ergebnisse auf Laminate; Anpassung Faser-Schlichte; Laminatherstellung und -charakterisierung
VI. Fertigung eines strukturellen Demobauteiles

Henkel: Härtungsmethode, Reinharze, Schlagzähmodifizierung, Vor-charakterisierung, Faser-Schlichte

Henkel war Konsortialführer des geplanten Vorhabens:

a) Projektkoordination,
b) Entwicklung der geeigneten Härtungsmethode,
c) Auswahl geeigneter Reinharzsysteme sowie Härter und Initiatoren,
d) Screening existierender Schlagzähmodifier sowie Entwicklung neuer Systeme,
e) Screening kommerzieller Fasern/Faser-Schlichten; passung an das EB-Processing,
f) Vorcharakterisierung der Systeme.

Prof. Döring: **Initiatoren/Beschleuniger, Flammschutz, Flammschutztest**

a) Entwicklung neuer Initiatoren/Beschleuniger für die Polymerisation mittels Strahlungshärtung,

b) halogenfreier Flammschutz.
alternative Ansätze: 1. integriert im Harz-System,
2. aufgebracht auf dem Kohlenstofffasergewebe.

Prof. Altstädt: **Schlagzähmodifizierung mit Thermoplasten, Laminatherstellung, mechanische Charakterisierung der Reinharze/Laminate, Faser-Matrix-Haftung**

a) Mechanische Charakterisierung der Reinharze,

b) Herstellung und mechanische Charakterisierung der Laminate,

c) Untersuchungen zur Faser-Matrix-Haftung,

d) Schlagzähmodifizierung

Prof. Bauer: **neue EB-härtbare Harze und deren Zähmodifizierung, Harz- und Laminatcharakterisierung, Laminate im Technikumsmaßstab, EB-Härtung**

a) Synthese bzw. Formulierung der Triazinharze (mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie z. B. Acrylat-Glycidylgruppen; einschließlich Coreaktion mit Flammhemmern) und orientierende Untersuchungen zur EB-Härtbarkeit dieser Harze,

b) Untersuchung verschiedener Zähmodifikatoren hinsichtlich Strahlenresistenz und gegebenenfalls Weiterentwicklung der Modifikatoren bzw. Synthese neuer Modifikatoren,

c) Untersuchungen zum Mechanismus der Zähmodifizierung unter Nutzung der in a) und b) ausgewählten Komponenten,

d) Formulierung eines Harzes,

e) Herstellung von (UD)-Prepregs bzw. / und RTM-Teilen mit den formulierten Harzen,

f) Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und der Flammfestigkeit der faserverstärkten Kunststoffe mittels Cone-Kalorimeter,

g) gegebenenfalls weitere Optimierung der FVK.

Airbus: **Flammtests, mechanische, bruchmechanische Charakterisierung der Laminate und des Demonstratorbauteils**

Airbus ist als 0-Partner über den Projektstatus fortlaufend informiert und unterstützt das Projekt und dessen Planung in beratender Form.

1) Beratung während der gesamten Projektlaufzeit

2) Flammtests ausgewählter Handlaminate

3) mechanische und bruchmechanische Charakterisierung ausgewählter Handlaminate und des Demobauteiles

Tenax: **Führender Anbieter von Kohlenstofffasern in Europa**

1) Bereitstellung kommerzieller Fasern

2) Entwicklung/Anpassung neuer Faserschlichten/Faservorbehandlungen speziell für die Elektronenstrahlhärtung in Zusammenarbeit mit der Fa. Henkel

3) Labortestprogramme betreffend Faserschlichten/Faserprocessing von modifizierten Kohlenstofffasern

(Punkt 2 und 3 falls notwendig auf Basis eines Unterauftrages)

Zur Elektronenbestrahlung kann das vor kurzem in Bruchsal von der Fa. Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG (BGS) in Betrieb genommene, leistungsstärkste und modernste Elektronenstrahlgerät Deutschlands, mit einer für dieses Projekt geeigneten 10 MeV Bestrahlungsanlage genutzt werden. Zusätzlich sind durch die Nähe des Forschungszentrums Karlsruhe (Prof. Döring) zum Standort der BGS optimale Voraussetzungen für die Herstellung von Reinharzproben und

Laminaten gegeben. Außerdem bietet die Anlage in Bruchsal die Möglichkeit, auch große Bauteile mit bis zu 1,60 m Breite und 12 m Länge zu fertigen.

I.4 Stand der Technik zu Beginn des Projekts

Basis der nachstehenden Zusammenfassung zum Stand der Technik ist eine in 01/2003 von der Informationsabteilung von Henkel durchgeführte und in 09/2003 aktualisierte, umfassende Patent- und Literaturrecherche, unter Nutzung mehrerer externer internationaler Recherchedatenbanken.

Herstellung/Härtung Faserverbundwerkstoffe

Stand der Technik ist die thermische Härtung von Matrixharzen unter hohem Druck, wobei hinsichtlich der Verarbeitung von Matrixharzsystemen zur Herstellung von Kohlefaserverbundwerkstoffen grundsätzlich zwischen zwei Methoden unterschieden wird:

Prepregtechnologie: Vorteile der Prepregtechnologie liegen in den bislang unübertroffenen guten mechanischen Eigenschaften der Materialien. Nachteile ergeben sich durch die Beschränkung auf flache, großflächige Bauteile und die hohen Kosten bei der Verarbeitung der Prepregs u. a. während der Härtung im Autoklaven (hohe Material, Energie- und Hilfsmittelkosten, Produktionsabfälle). Die Prepregtechnologie ist bislang im Flugzeugbau die dominierende Technologie aufgrund des Leistungsspektrums und insbesondere der hervorragenden mechanischen Eigenschaften der gefertigten Composit-materialien (Cytec 977-2, Härtung bei 180°C, 2 Stunden).

Textile Infusion Technologie: Mittels Infusionstechnologie können Bauteile auch mit - im Vergleich zu Prepregs - komplexeren Geometrien in Serie gefertigt werden. Nachteilig sind schlechtere mechanische Eigenschaften wie z. B. eine geringe Druckfestigkeit und –steifigkeit. Die Technologie erfordert partikelfreie, relativ niedrigviskose Harzsysteme.

Obwohl Harzinjektionsverfahren eine kostengünstigere Produktion erlauben, sind zur Zeit nur wenige Epoxidharzsysteme bekannt, die mit Hilfe dieser Technologie in der nationalen Luftfahrtindustrie eingesetzt werden bzw. in der Qualifizierung sind. So wird bei der DASA im Moment nur das System RTM-6 (Fa. Hexcel) mit Hilfe der Resin-Infusion-Technologie gefertigt (Härtungstemperatur: 180°C, 2

Stunden). Weitere Systeme mit Anwendungen im Luftfahrtbereich sind das unter dem Handelsnamen Blendur® von der Bayer AG vertriebene Epoxyisocyanuratharz sowie ein 1-Komponenten-Epoxidharzsystem auf Fluoren-Bisphenol-Basis (Diglycidylether) von der Fa. 3M[1].

Strahlungshärtung

Unter Strahlungshärtung wird ein Prozess verstanden, bei dem eine chemische Reaktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung oder der aufgenommenen Elektronenenergie abläuft. Man verwendet für solch einen Prozess Elektronen-, Ultraviolett- oder Röntgenstrahlung, jeweils unter Zuhilfenahme von Photoinitiatoren und Synergisten.

Die UV-Härtung kann je nach Photoinitiator-Typ radikalisch oder kationisch verlaufen und wird von der Wellenlängenverteilung im Spektrum der Strahlenquelle beeinflusst. Aufgrund der relativ geringen Eindringtiefe der Strahlung in die zu härtenden Materialen findet die UV-Technologie derzeit hauptsächlich in der Härtung von Beschichtungsstoffen wie Lacken oder Druckfarben industrielle Anwendung.

Eine vielversprechende Methode für die Härtung dickerer Harzschichten bzw. Laminate stellt die Elektronenstrahlhärtung (Electron Beam, EB) dar. Je nach eingestrahlter Energiedosis können hierbei große Eindringtiefen bis zu 25 mm in die Materialien erzielt werden und Photoinitiatoren sind aufgrund der hohen Energien, abhängig vom bestrahltem Harztyp, nicht zwingend notwendig. In den vergangenen Jahren wurden hinsichtlich dieser Härtungsmethode in den USA einige Untersuchungen durchgeführt[2]. Im Fokus standen hierbei die kationisch induzierte Härtung von Epoxiden sowie die radikalische Vernetzung verschiedener Acrylate. Auch die Herstellung von sogenannten Interpenetrating

---

[1] S. C, Hackett, Resin Transfer Molding for die Aerospace Industry, *Society of Manufacturing Engineering, Conference on RTM*, 5. – 6. März **1991**, Los Angeles.

[2] a) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.6; b) D. L. Goodman, G. R. Palmese, *Curing and bonding of composites using electron beam processing*, Handbook of Polymer Blends and Composites, Rapra Technoloy Ltd., publisher, Shropshire, UK, **2000**, p.1-41; c) C. Saunders, V. Lopata, W. Kremers, *Electron curing of composite structures for space applications*, U.S. Air Force Phillips Laboratory (AECL), **1997**, 1-11; d) C. Janke, Presentation: *Electron beam curable cationic epoxy resin systems and composites*, Oak Ridge Natl. Lab. (ORNL), **1996**; e) C. C. Eberle, C. J. Janke, L. B. Klett, G. E. Wrenn, Presentation: *Radiation curing of composites*, Oak Ridge Natl. Lab. (ORNL), **1999**.

Networks (IPNs) durch geschickte Verknüpfung von Heißhärtungs- und Elektronenstrahl-Prozessen wurde näher betrachtet[3].

Im Vergleich zur konventionellen Heißhärtung ist mit Elektronenstrahlen die Vernetzungszeit der Polymermatrix erheblich verringert und die Härtung kann bei Raumtemperatur ohne Verwendung eines kosten- und energieintensiven Autoklaven erfolgen. Weitere Vorteile liegen in einer geringeren Emission flüchtiger Bestandteile und damit einer deutlich verringerten Umweltbelastung, wobei der gesamte Härtungsprozess auch unterbrochen und neu gestartet werden kann. In Kombination mit bekannten Verdichtungstechnologien wie Handlaminierung, Ziehverfahren, ATP (Automated Tape Placement), VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) oder *in-situ* Schichtaufbau konnten in der Vergangenheit bereits Bauteile für den Flugzeugbau gefertigt werden. Als Beispiel hierfür seien Motoren für Feststoffraketen von Aerospatiale oder der Rahmen der Windschutzscheibe des T-38 Talon (US Training Jet) der US Air Force zu nennen[4]. Für strukturelle Anwendungen im Flugzeugbau dagegen sind nach dem aktuellen Stand der Forschung die Eigenschaften der mit Elektronenstrahlen gehärteten Composit-Materialien noch nicht ausreichend. Das größte Problem hierbei ist, die geforderten Schlagzähigkeiten in Verbindung mit hohen Einsatztemperaturen zu erreichen. Auch die Faser-Matrix-Haftung erfüllt bislang nicht die nötigen Anforderungen[5].

Der chemische Mechanismus unterscheidet sich bei der Strahlenhärtung grundlegend von demjenigen bei der thermischen Härtung. Bei der thermischen Härtung entscheiden Molekülbeweglichkeiten darüber, ob sich eine Vernetzungsstelle bildet oder nicht. Die funktionellen Gruppen müssen bei der thermischen Härtung zueinander diffundieren können, um miteinander zu reagieren. Wird die Molekülbeweglichkeit zu stark eingeschränkt, stoppt die Vernetzungsreaktion, d. h. die Vernetzungsdichte steigt nicht weiter an. Dieser Vorgang wird als Einfrieren bezeichnet. Um eine Netzknotenstruktur zu bilden, müssen deshalb die beteiligten Kettensegmente bei der Härtungstemperatur hinreichend beweglich sein, was auch bedeutet, dass sich Strukturen, die eine

---

[3] C. A. Byrne, D. L. Goodman, G. R. Palmese, J. M. Sands, S. H. McKnight, *Electron beam curable adhesive for non-autoclave bonding of large composite structures,* **2000**.

[4] Siehe Fußnote 2b)

[5] C. J. Janke, G. F. Dorsey, S. J. Havens, V. J. Lopata, inventors, Lockheed Martin Energy Systems, Inc., Oak Rodge, Tenn, assignee, US Pat. 5,726,216, **1998**.

extreme Verzerrung bewirken würden bzw. sterische Hinderung überwinden müssten, auch nicht bei hohen Härtungstemperaturen bilden können.

Im Gegensatz zur thermischen Härtung reagieren bei der Strahlenhärtung diejenigen (durch die Energiequanten angeregten) Molekülfragmente am wahrscheinlichsten, die sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Damit entsteht eine komplett andere Netzwerkstruktur, wobei Quervernetzungen weitaus häufiger auftreten. Der Einfluss der Parameter (chemische Struktur, Beschleuniger, Strahlungsart, -dichte, -energie und Dauer) auf die Netzwerkstruktur und die thermischen und mechanischen Eigenschaften (insbesondere Bruchzähigkeit) ist jedoch bisher nur unzureichend untersucht und verstanden.

Kationische Polymerisation/Initiatoren

Verglichen mit der in den letzten Jahren sehr intensiv untersuchten photoinitiierten radikalischen Polymerisation befindet sich die kationische Variante im frühen Stadium der Entwicklung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Literatur allgemein wenig praktikable Methoden zur Freisetzung kationischer Zentren als geeignet für Kettenfortpflanzungen beschrieben wurden, wohingegen zur photochemischen Generierung von Radikalen zahlreiche Möglichkeiten bekannt sind. Während der letzten Jahre allerdings wurde eine Reihe neuer Ansätze untersucht[6]:

1) Charge-Transfer-Komplexe,

2) anorganische Salze und Komplexe,

3) Organometallsalze,

4) Alkyliodide,

5) Arylonium Salze.

Bestrahlungsversuche zeigten, dass die besten Ergebnisse in Bezug auf Initiatorverwertung und Löslichkeit mit Onium Salzen der V, VI und VII Gruppe

[6] J. V. Crivello, Cationic Polymerization – Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators, *Advances in Polymer Sci*. **1984**, *62*, 3-49.

realisierbar sind. Als eine der ersten Stoffklassen dieser Photoinitiator-Serie wurden die Diazoniumsalze identifiziert. Diese wurden später von den Halogen- und Sulfonium-basierten Onium-Salzen abgelöst, welche auch heute noch dem Stand der Technik für die kationische Polymerisation mittels Röntgen-, UV- oder Elektronenstrahlen entsprechen. Etabliert haben sich hierbei vorwiegend äußerst teure elementorganische Verbindungen wie Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze, wobei die Menge an zugesetzten Initiatoren bei immerhin 1-3 % liegt.

Schlagzähigkeit

Unmodifizierte thermisch gehärtete Polymere mit hohen Vernetzungsdichten und damit hohen Glasübergangstemperaturen sind spröde. Für strukturelle Anwendungen muss ihre Bruchzähigkeit deutlich erhöht werden, was durch Zugabe unterschiedlicher Modifier realisiert werden kann.

Die Zähelastifizierung hat in den letzten zwanzig Jahren diverse Entwicklungsstadien durchlaufen. Dabei wurden sowohl die Chemie entwickelt (beginnend mit organischen Kautschuken bis hin zu Core-Shell-Partikeln und Thermoplast-Modifizierung sowie Modifizierung mit speziellen Siloxanen) als auch durch eine Optimierung der Morphologie (Interleaf-Konzept) erhebliche Fortschritte erzielt. Allgemein erfordert die Schlagzähmodifizierung eine separate zweite Phase. Diese kann entweder vorgebildet sein (z. B. Core-Shell-Partikel, Nanopartikel) oder muss sich durch Phasenseparation während der thermischen Härtungsreaktion herausbilden. Bei der Zähmodifizierung von Epoxidharzen unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Vorgehensweisen: der Thermoplastmodifizierung und der Modifizierung durch elastomere Additive. Die thermoplastische Modifizierung[7] wird seit Anfang der 80er Jahre in der Literatur beschrieben, wobei zu Beginn eine Modifizierung durch Zugabe kommerziell verfügbarer Hochtemperaturthermoplaste (Polyethersulfon)[8] erfolgte. Im Laufe der weiteren Forschung haben sich drei technische Thermoplaste als Schlagzähmodifier etabliert, deren Untersuchungen bis heute andauern:

---

[7] Übersichtsartikel: R. J. Varley, J. H. Hodgin, D. G. Hawthorne, G. P. Simon, *J. Polym. Sci: Part B Poly. Phys.* **1997**, *35*, 153.

[8] a) C. B. Bucknall, I. K. Partridge, *Br. Polym. J.* **1983**, *15*, p. 71; b) C. B. Bucknall, I. K. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 639.

Polyethersulfone (PES)[9], Polyetherimide (PEI)[10] und Polysulfone (PSU)[11]. Eine verbesserte Phasenhaftung der Modifier an der Matrix kann inzwischen vornehmlich durch endgruppenterminierte Polymere erzielt werden. Einen guten Überblick über den Einfluss des Molekulargewichtes sowie der Art der Terminierung des Modifiers auf die Schlagzähigkeit beschreiben Arbeiten von Hendrick *et al*.[11] und Altstädt *et al*.[12].

Im Bereich der Elastomeradditivierung werden derzeit in vielen Faserverbunden modifizierte Epoxyprepolymere auf Basis von reaktiven NBR-Kautschuken eingesetzt[13]. Das Harz wird hierdurch entsprechend zähmodifiziert, wobei zudem eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung zu verzeichnen ist. Im Gegensatz zur Kautschukmodifizierung elastifizieren polyetherbasierte Typen über ein sogenanntes interpenetrierendes Netzwerk. Aufgrund von Problemen mit der thermischen Stabilität und dem Feuchtigkeitsverhalten kamen diese bislang in Compositen allerdings nicht zum Einsatz. Dennoch ist über den Einsatz neuentwickelter Typen mit verbesserter thermischer Stabilität und geringerer Wasseraufnahme prinzipiell nachzudenken, da gerade ihre niedrige Viskosität als sehr positiv zu bewerten ist und für die Verarbeitbarkeit von Matrixharzen von großem Vorteil wäre.

Zusammenfassend sind aus dem Stand der Technik zahlreiche Toughener (Schlagzähmodifier) bekannt, die allerdings bislang hauptsächlich für thermisch gehärtete Epoxidharze eingesetzt wurden, so z. B.:

---

[9] a) M. A. Andres, J. Garmendia, A. Valea, E. Eceiza, I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 68, p. 183 ; b) M. Renner, V. Altstädt, Tagungsband *„ Bayreuther Polymer- und Materialforschungs-Symposium 1999“*, 11. – 13. April **1999**.

[10] a) S. Shin, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci*. **1997**, *65*, 2237; b) J. Cui, Y. F. Yu, S. J. Li, *J. Macr. Sci.* **1998**, *A 35 (4)*, 649.

[11] a) J. L. Hedrick, I. Yilgör, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Polymer* **1991**, *32 No. 11*, 2020; b) D. Ratna, A. Patri, B. C. Charkraborty, P. C. Deb, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 901.

[12] T. Allspach, V. Altstädt *et al*.: *Sampe Quaterly* **1989**, *10*, p. 46.

[13] a) C. Riew, J. Gillham (Ed.): “ Rubber-modified Thermoset Resins”; *ACS Series 208*, **1984**; b) M. Flemming, G. Ziegmann, A. Roth: *“Faserverbundbauweisen”*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1995**, 214; c) *„Advanced Composites X“*, Proceedings of the 10th Annuals ASM/ESD Advanced Composites Conference, Dearborn, Michigan, USA **1994** (Published by ASM Int., Ohio, USA; d) US 4,500,660 oder US 4,539,253 oder US 4,550,129 e) W. W. Wright, “Tetraglycidyl-aminophenylmethane-based epoxy resin systems for aerospace application”, a review - part II, *Composite Polym. 2* **1989**, *5*, 405.

a) Kautschuk,
b) Polyphenylenoxid PPO,
c) Polyphenylensulfid PPS,
d) Polyethersulfon PES,
e) Polyetheretherketon PEEK
f) Core-Shell-Partikel,
g) Dendrimere / hochverzweigte Polymere,
h) lösliche sowie unlösliche Thermoplaste,
i) Nanopartikel.

Über den Einsatz dieser Schlagzähmodifier in Epoxidharzen oder anderen Reinharzsystemen in Verbindung mit Elektronenstrahlhärtung ist bislang nur wenig bekannt. Wahrscheinlich ist, dass die herkömmlichen Wege der Schlagzähmodifizierung für die Strahlenhärtung neu überdacht werden müssen. Wichtig für die Zähmodifizierung ist, dass die Flexibilität bzw. Duktilität der zähmodifizierenden Phase erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass strahlenresistente Zähmodifikatoren einzusetzen sind, die während der Strahlenhärtung der Reaktivharzmatrix nicht quervernetzen. Weiterhin kann vermutet werden, dass der Mechanismus der Phasenseparation (wie sie bei thermisch härtenden Polymeren auftritt) bei der Strahlenhärtung behindert wird. Daher ist die Phasenseparation während der Strahlenhärtung für verschiedene Systeme eingehend zu untersuchen. Es ist anzunehmen, dass es für die Schlagzähmodifizierung strahlenhärtender Harze erforderlich ist, die zähigkeitssichernde Morphologie bereits vor der Strahlenhärtung auszubilden und sicherzustellen, dass diese während der Strahlenhärtung stabil bleibt.

Flammschutz

Stand der Technik in Bezug auf Epoxidharze ist die Verwendung von nichtreaktiven Flammschutzmitteln wie Ammoniumphosphat, Aluminiumhydroxid, Magnesium-hydroxid oder rotem Phosphor. Ihre Vorteile liegen im geringen Preis und der toxikologischen Unbedenklichkeit, nachteilig allerdings wirkt sich die relativ große Menge aus, die dem System für einen ausreichenden Flammschutz

zugesetzt werden muss[14]. Zudem können sie nicht in Compositen eingesetzt werden, da aufgrund ihres Füllstoffcharakters die mechanischen Eigenschaften zu stark verschlechtert werden. Ein weiterer wichtiger Hinderungsgrund besteht darin, dass das verwendete Gewebe bei der Prepreg-Herstellung oder bei Harzinjektionsverfahren auf den Füllstoff wie ein Filter wirkt.

Im Bereich der Composite werden derzeit vornehmlich Epoxidharze eingesetzt, welche mit Tetrabrombisphenol A reaktiv modifiziert wurden (oft mit Antimontrioxid als Synergist). Problematisch erweisen sich hierbei jedoch die im Brandfall freigesetzten Dioxine sowie stark korrosive Säuren[15].

Eine sehr gute Alternative stellen reaktive, phosphorganische Verbindungen dar, die mit dem Epoxidharz vorreagiert werden können. Sie sind toxikologisch unbedenklich, was in einem BMBF-Projekt für Elektronikanwendungen gezeigt werden konnte[16].

Weitere phosphororganische Verbindungen wurden in gemeinsamen Patenten der Firmen Siemens und Clariant beschrieben. Problematisch hierbei ist die Verarbeitung: So erweisen sich entsprechend vorreagierte Epoxidharze als nicht ausreichend lagerstabil. Nachteilig wirkt sich außerdem die Hydrophilie der phosphororganischen Verbindungsgruppen aus[17].

Eine ebenfalls neue Verbindungsklasse wurde von Schill + Seilacher veröffentlicht. Diese basiert auf einer heterocyclischen Verbindung, ist hydrophob und kann mit Epoxidharzen vorreagiert werden[18].

---

[14] J. Green, Flame Retardants – 101: Basic Dynamics, *The Fire Retardants Chemical Association,* 23. – 27. März **1996 ,** 13.

[15] a) D. Lenoir, F. Kampke-Thiel, *Fire and Polymers II*, ACS Symposium Series 599, Chapter 25, Washington **1995**, 377; b) W. von Gentzkow, *Werkstoffe für die Informationstechnik*, Ed. H. Thomann, DGM Verlag, Frankfurt **1997**.

[16] BMBF-Projekt, Projekt-Nummer 01 ZH 90028

[17] a) DE 44,47,277 A1 oder DE 43,08,184 A1 ; b) interne Studie Schill + Seilacher

[18] a) DE 196,19,095 A1 oder EP 0,806,429 A2; b) Firmenbroschüre Schill + Seilacher „Reactive, halogen-free flame retardants for epoxies“; c) S. Sprenger, R. Utz, “Halogenfrei und schwer entflammbar”, Kleben & Dichten, *Adhäsion* 42 9/98, 33.

Faser/Faser-Matrix-Haftung/Faser-Schlichte

Wie bereits erwähnt, werden im Luftfahrtbereich zur Zeit bevorzugt Kohlenstofffasern auf Polyacrylnitril-Basis eingesetzt, wie z. B. AU4 von Hercules oder HTA 5001 von Tenax Fibers. Es ist allerdings literaturbekannt, dass die Kohlenstofffaseroberflächen während des EB-Prozesses nur eine schlechte Haftung zur Polymermatrix ausbilden [19]. So zeigen EB-gehärtete Kohlenstofffaser/Epoxid-Composite mindestens 25 % schlechtere interlaminare Scherfestigkeiten als identisch aufgebaute, im Autoklaven thermisch gehärtete Composite. Verursacht wird dies z. B. durch auf der Faser oder auf der Schlichte befindliche basische Verunreinigungen, die die kationischen Photoinitiatoren neutralisieren und somit zu einer geringeren Vernetzungsdichte an der Faser-Matrix-Grenzfläche führen. Zusätzlich kann die schlechte Faser-Matrix-Haftung nach EB-Härtung im Vergleich zur thermischen Härtung auf den fehlenden Temperatureinfluss zurückgeführt werden. Durch die Härtungswärme wird die Grenzschicht verflüssigt, Schlichte und Matrix fließen ineinander und können so optimal miteinander reagieren. Im Falle von EB-gehärteten Kohlenstoff-fasern/Vinylester-Compositen, welche nach einem radikalischen Mechanismus polymerisieren [20], konnten zudem schlechte ILSS-Werte (im Vergleich zum thermischen Härtungsprozess) festgestellt werden

Eine Optimierung der Faser-Matrix-Haftung in Verbindung mit EB-Härtung konnte von *Janke et al.* realisiert werden[21]. So entwickelten sie eine spezielle Schlichte auf Epoxidharz-Basis, welche aufgetragen auf oberfächenbehandelten IM7-Fasern eine eindeutige Verbesserung der interlaminaren Scherfestigkeit der Composite hervorruft. Weitere Untersuchungen ergaben, dass neben der Faserschlichte ebenso der Faseroberfläche eine entscheidende Rolle für die Ausbildung einer guten Grenzflächenhaftung zukommt[22,23]. Eine der effektivsten Vorbehandlungen im Falle von Kohlenstofffaser-verstärkten Compositen ist die „Liquid-Phase-Oxidation“, d. h. die Einführung polarer Gruppen zur Verbesserung

---

[19] C. J. Janke, G. F. Dorsey, S. J. Havens, V. J. Lopata, *41st Int. SAMPE Symposium* **1996**, 196-206.

[20] L.T. Drzal, Final Report: Adhesion of Carbon Fibers to Vinyl Esters Matrices, *High-Speed Composite Processing*, **1997**.

[21] C. J. Janke, K. D. Yarborough, L.T. Drzal, *44th Int. SAMPE Symposium* **1999**, 647-659.

[22] W. P. Hoffmann, *Composite Interface* **1993**, *1*, 15 – 35.

[23] Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, C. U. Pittman Jr., *Carbon* **1999**, *37*, 1785 – 1796.

der Haftung. Hierbei werden die Fasern z. B. einer anodischen Oxidation in einem wässrigen Elektrolytbad unterworfen, wobei die Wahl des Elektrolyten unterschiedliche Oberflächenfunktionalisierungen der Faser ermöglicht[24].

Neuere Arbeiten zur Faservorbehandlung zeigen, dass speziell saure Elektrolytbäder, wie z. B. Schwefelsäure, sich positiv auf die Faser-Matrix-Haftung nach EB-Härtung auswirken[24]. So haben die auf der Faser absorbierten Säuren zum einen einen katalysierenden Effekt auf den kationischen Prozess, und zum anderen verhindern sie die Neutralisierung des Initiators durch z. B. basische Verunreinigungen auf der Faseroberfläche. Vergleichbare Effekte können allerdings auch mittels einer basischen Oxidation und einem anschließenden EB-tauglichen Coating auf der Faser erzielt werden[24]. Das Coating verhindert in diesem Fall den Kontakt des Initiators mit den chemisorbierten basischen Substanzen auf der Oberfläche und somit eine Neutralisation des Initiators.

Bislang ist es allerdings nicht gelungen, eine mit dem thermischen Prozess vergleichbare Faser-Epoxidharzmatrix-Haftung nach EB-Härtung zu realisieren.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Über die Projektpartner in Verbundprojekt hinaus wurden Kontakte zu verschiedenen kommerziellen Anbietern auf dem Gebiete Matrixharze für Faserverbundwerkstoffe, um Benchmarks zu den Proben aus dem Projekt zu erhalten.

---

[24] Z. Zhang, Y. Liu, Y. Huang, L. Liu, J. Bao, *Composites Science and Technology* **2002**, *62*, 331 – 337.

II Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Zuwendung wurde entsprechend des Arbeitsplanes des Antrags zur Erarbeitung folgender Ziele verwendet:

Screening:

Zu Beginn des Projekts stand das Screening potentieller Harze in Bezug auf Eignung für die Elektronenstrahlhärtung sowie die Untersuchung der dabei erzielbaren mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Glasübergangstemperatur. Es werden hierbei, unter Berücksichtigung der zu entwickelnden Produkte, Harzplatten mit bis zu 4 mm Dicke gehärtet, was eine ausreichend hohe Strahlungsintensität von bis zu 10 MeV voraussetzt.

Bei den zu untersuchenden Harzen waren folgende Systeme vorgesehen: Epoxidharze, Benzoxazine, Thiocarbonate, Episulfide, Triazinharze mit verschiedenen funktionellen Gruppen (z. B. Acrylat-, Glycidylgruppen), Cyanatester und/oder Interpenetrating Networks.

Das Screening war innerhalb der vorgegebenen Zeit abgeschlossen und es wurden verschiedene Modellsysteme auf Basis (Novolak-)Epoxid ausgewählt.

Initiatoren

Bei den Initiatoren wurden zunächst die bereits literaturbekannten Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumsalze mit möglichst großen, nicht nukleophilen Gegenionen wie SbF_6^- oder BPh_4^- eingesetzt.

Es wurden neue Initiatorsysteme mit ausreichender Topfzeit und Lichtunempfindlichkeit entwickelt.

Schlagzähmodifizierung/ Flammschutz

Zur Einstellung des geforderten Eigenschaftsprofils ist es notwendig, die spröden Harzsysteme mit Zähmodifikator und Flammschutzmitteln zu additivieren. Da das Brandverhalten und die im Brandfall entstehenden Brandgase stark von der Gesamtzusammensetzung des Systems abhängen, müssen Untersuchungen zur Zähmodifizierung und zum Flammschutz weitgehend parallel verlaufen. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden bruchmechanische Untersuchungen durchgeführt und zur Einschätzung des Flammschutzes wurden Brandversuche nach UL-94 sowie mittels der Cone-Kalometrie durchgeführt.

Es wurden verschiedene grundsätzliche Wege untersucht das Ziel - bruchzähe faserverstärkte Kunststoffe via Strahlenhärtung - zu erreichen. Dabei wurden Entmischungsphänomene während der Härtung wie auch das Einbringen von Multiphasigen Strukturen schon vor der Härtung untersucht.

Dabei wurden die gesetzten Benchmarks für die Eigenschaften ohne Faser (nach Härtung bei 180°C) erreicht:

a) E-Modul > 3000 MPa,
b) Bruchdehnung 3-4%,
c) K_{IC} = 0,7 – 1,0 MPa $m^{1/2}$,
d) T_G trocken > 180°C,
e) T_G feucht > 150 °C (nach 14 d Lagerung in Wasser bei 70°C).

Wie geplant wurden neue Falmmschutzadditive basierend auf verschiedenen Grundkörpern (z. B. Boroxine etc.) synthetisiert und geprüft, dabei waren die Phosphoniumsalze nicht nur mit dem Härtungsmechanismus am verträglichsten, auch bei den Brandversuchen zeigte sich eine Falmmhemmende Wirkung. Die Klassifikation wurde teilweise mit der höchsten Stufe V0 (UL-94) bewertet.

Herstellung von Laminaten/Faser-Schlichte/Faser-Matrix-Haftung

Die optimierten und modifizierten Harzsysteme mit den besten Eigenschaft-sprofilen sollten je nach Verarbeitbarkeit mittels Harzinjektions- oder Prepregverfahren zu Handlaminaten verarbeitet und nach EB-Härtung einer mechanischen sowie bruchmechanischen Charakterisierung unterzogen werden. Ein hierbei zu beachtender Aspekt hinsichtlich der mechanischen Eignung der

Compositmaterialien war die Faser-Matrixhaftung, d. h. die Haftung zwischen integrierten Kohlefasern und dem Harzgemisch.

Innerhalb des geplanten Vorhabens sollte eine Lösung für die Problematik der Faser-Matrix-Härtung durch die Entwicklung einer für EB-Härtung geeigneten Faservorbehandlung und Schlichte in Zusammenarbeit mit der Fa. Tenax Fibers realisiert werden.

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen waren innerhalb des Projekts zunächst Polyacrylnitril-basierte (PAN-basierte) Fasern mit Bisphenol-A-Epoxidharz-derivaten als Finishing vorgesehen.

Innerhalb des Projektes wurden ausführliche Arbeiten zu Faser/Matrix-Verträglichkeit in Abhängigkeit von Formulierung und Bestrahlung sowie Schlichte durchgeführt. Ein Problem war eine ausreichende Konsilidierung des Systems vor der Härtung. Durch Verfahrungsanpassung konnten aber auch hier zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Einsatz der Materialsysteme und Verfahren zur Herstellung bauteilähnlicher Probenkörper

Eine Beurteilung der Eignung der Materialien als auch der Fertigungsmethode hinsichtlich eines wirtschaftlichen Einsatzes in der Luftfahrtindustrie erfolgte in enger Abstimmung mit Airbus in Bremen. So wurden im Laufe des Projekts Demobauteile gefertigt, welche von Airbus Bremen begutachtet wurden. Ein ständiger Informationsaustausch mit Airbus gewährleistete eine Entwicklung die sich an der Anwendung und dem Markt orientiert.

II.2 Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Aufwand entspricht genau den Planungen, wobei hier die Position „Fremdleistungen“ näher dargestellt werden soll:

Partner	Summe Plan	Summe Ist
Fa. BGS	30.000	30.000
Toho Tenax Fibers	30.000	30.000
Uni Bayreuth	320.996	320.993
FZ Karlsruhe	254.004	254.004
Fraunhofer IZM	302.000	304.000

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten wurden regelmäßig in den Projekttreffen vorgestellt, bewertet und neu priorisiert. So wurde sichergestellt, dass nur notwendige Arbeiten in angemessenem Rahmen durchgeführt worden sind. Bei Bedarf wurden nicht erfolgversprechende Entwicklungslinien zugunsten besserer abgebrochen, um eine optimale Mittelverwendung zu sichern.

II.4 Voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die epoxidbasierte Harzformulierung entspricht den Anforderungen der Luftfahrtindustrie.

Der neuentwickelte Initiator kann für die kationische Aushärtung von Epoxidharzen mittels EB oder UV-Strahlung genutzt werden.

Die neue entwickelt halogenfreie Flammschutzmittel sind für kationische Aushärtungsreaktion geeignet.

Über den Anwendungsbereich Luftfahrt sind auch für die anderen im Verwertungsplan genannten Bereiche wie andere Faserverbundwerkstoffe oder Klebstoffe Anwendungen sichtbar und werden zur Zeit geprüft.

II.5 Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen während der Durchführung des Vorhabens

Nishitsuji, D.A., Marinucci, G., Evora, M.C., de Andrade e Silva, L.G.

Study of electron beam curing process using epoxy resin system

(2007) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 265 (1), pp. 135-138.

Hoyt Haight, A.E., Wesson, S.P., Jensen, B.J., Hou, T., Cano, R.J.

e-beam automated tape placement technology for high temperature composites

(2007) International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 52.

Alessi, S., Dispenza, C., Fuochi, P.G., Corda, U., Lavalle, M., Spadaro, G.

E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites

(2007) Radiation Physics and Chemistry, 76 (8-9), pp. 1308-1311.

Zhang, Z., Li, Y., Wu, Y., Sun, Z.

Electron-beam curing characterization of epoxy resin systems containing co-initiator

(2006) Acta Polymerica Sinica, (2), pp. 284-288.

Hubert, P., Pazdzior, P., Johnston, A., Djokic, D.

Development of residual stresses during E-Beam processing

(2005) International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 50, pp. 497-511.

Schyns, C., Botman, J.-P., Liégeois, J.-M.

Structure-property relationships for a selection of radiation cured neat resin and composites

(2005) SPE Regional Topical Conference - A World of Thermosets - Growth Through Applications Development, pp. 7-15.

Defoort, B., Chauray, E., Ponsaud, P., Coqueret, X.

Improvement of mechanical properties of acrylate based EB cured composite materials

(2005) International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 50, pp. 1837-1842.

Ghosh, N.N., Palmese, G.R.

Electron-beam curing of epoxy resins: Effect of alcohols on cationic polymerization

(2005) Bulletin of Materials Science, 28 (6), pp. 603-607. Cited 2 times.

II.6 Erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 11

Ulrich Arnold, Manfred Döring, Marcel Roth, Emilie Barriau, Ulrike Schmidt-Freytag, Volker Altstädt, Felipe Wolff Fabris und Jan Sandler, “Metallverbindungen als Initiatoren“, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2006 057 142.8 (01.12.2006).

Ulrich Arnold, Manfred Döring, Marcel Roth, Emilie Barriau, Ulrike Schmidt-Freytag, Volker Altstädt und Felipe Wolff Fabris, “Phosphoniumsalze als flammhemmende Additive“, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2007 041 988.2 (05.09.2007).

Emilie Barriau, Ulrike Schmidt-Freytag, Marcel Roth, Joachim Gehring, Norbert Simon, Felipe Wolff-Fabris, Volker Altstaedt, Manfred Döring und Ulrich Arnold, “Silver Olefin Complexes: Highly Efficient Initiators for the Electron Beam Curing of Epoxy Resins”, *Macromolecules* 41(11) pp 3779 - 3781 **2008**.

In Vorbereitung:

Felipe Wolff-Fabris, Volker Altstaedt, Emilie Barriau, Ulrike Schmidt-Freytag, Marcel Roth and Andreas Ferencz, Structure-Properties relationships of electron beam cured epoxy resins.

Felipe Wolff-Fabris, Volker Altstaedt, Emilie Barriau, Ulrike Schmidt-Freytag, Marcel Roth, Andreas Ferencz, Manfred Döring and Ulrich Arnold, Toughening of electron beam curable epoxy resins with core-shell particles.

Weiter geplant:

Acrylat: Es ist geplant, die Ergebnisse in einem referierten internationalen Fachjournal zu veröffentlichen. Dies erfolgt erst nach Klärung der Patentierbarkeit der Ergebnisse. Über die Patentierung der Projektergebnisse gibt es gegenwärtig Gespräche mit Henkel.