

syntaktische schäume

leichtbau-kompositwerkstoffe aus mikrohohlkugeln

ANDREAS SENGESPEICK; JAN BLÖMER; CHRISTINA ELOO – Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen



Andreas Sengespeick

studierte Materialwissenschaften an der Fachhochschule Münster. Er ist seit 2001 in der Werkstoffentwicklung bei der Fraunhofer UMSICHT tätig.



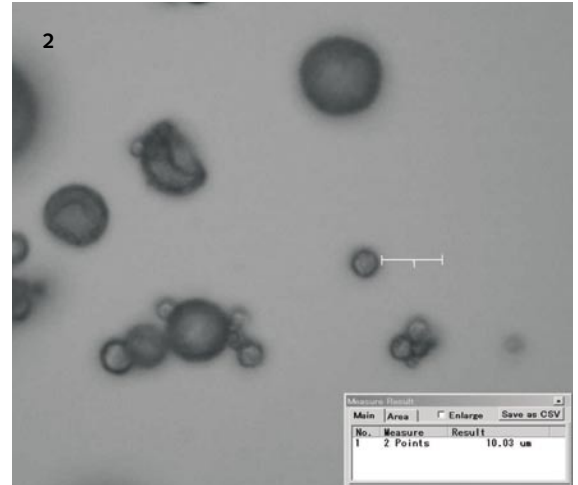
Jan Blömer

studierte Maschinenbau/Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen und ist seit 2001 bei der Fraunhofer UMSICHT im Bereich Spezialwerkstoffe tätig.

» Syntaktische Schäume sind Leichtbauwerkstoffe, die aus der Einbettung von Mikrohohlkugeln in Matrixpolymere – in der Regel Duromere – entstehen. „Syntaktisch“ leitet sich aus dem Griechischen ab und bedeutet „zusammengefügt“. Gegenüber klassischen Schäumen, die durch das Einbringen von Treibmitteln entstehen, zeichnen sich die syntaktischen Schäume durch eine wesentlich bessere Druckfestigkeit, Steifigkeit und Formbeständigkeit aus, da die eingebrachten Kugeln eine hohe Eigenfestigkeit aufweisen und so ein Zusammendrücken der Hohlräume verhindern. Syntaktische Schäume wurden ursprünglich in den 1960er-Jahren als druckbeständiges Auftriebs- und Isoliermaterial für Tiefseeanwendungen entwickelt. Seitdem hat sich aber ein weites Anwendungsspektrum – insbesondere für Leichtbauanwendungen – ergeben.

Mikrohohlkugeln sind sphärische, gasgefüllte, nur mikrometergroße Partikel. Sie lassen sich durch unterschiedliche Herstellungsverfahren aus verschiedenen Werkstoffen und mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung erzeugen. Typische Wandmaterialien sind Glas, Keramik und Polymere. Neuerdings werden auch Hybridmaterialien, d.h. Kombinationen aus organischen und anorganischen Wandmaterialien, untersucht, um Mikrohohlkugeln mit verbesserten Eigenschaften und besserer Anpassung an das Matrixmaterial zu erhalten.

Neben dem Einsatz als Füllstoff zur Gewichtsreduzierung können Mikrohohlkugeln, je nach Wandmaterial, einen auch positiven Einfluss auf die mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs haben.



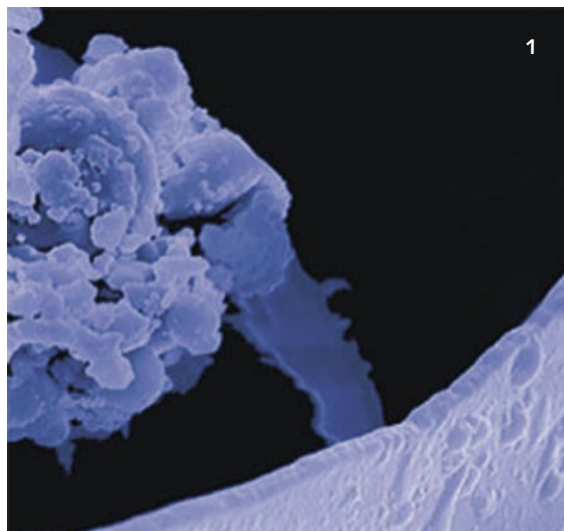
Mikrohohlkugeln: Einen Überblick über verschiedene Arten der Hohlkugeln und ihrer Herstellungsverfahren gibt Bertling [1]. Die Eigenschaften der Kugeln variieren stark – je nach eingesetztem Wandmaterial. Alle Mikrohohlkugeln weisen jedoch typischerweise eine effektive Dichte zwischen $0,03$ und $0,7 \text{ g/cm}^3$ auf, wobei das Schüttgewicht des Pulvers ca. 50 % dieses Wertes beträgt. Da polymere Werkstoffe in der Regel eine Dichte von $0,95$ - $1,4 \text{ g/cm}^3$ aufweisen, können die Mikrohohlkugeln so zu einer deutlichen Gewichtsreduktion führen. Noch deutlicher ist der Effekt, wenn die Mikrohohlkugeln herkömmliche, anorganische Füllstoffe ersetzen, die eine Dichte von über $1,8 \text{ g/cm}^3$ haben. Der Durchmesser der Mikrohohlkugeln liegt zwischen 1 und $1000 \mu\text{m}$, die Wanddicken betragen 1-10 % des Durchmessers. **Bild 1** zeigt den Ausschnitt aus einer Kapselwand und **Tabelle 1** gibt einen Überblick über die Eigenschaften verschiedener Typen von Mikrohohlkugeln.

Optimalerweise sind die erzeugten Mikrohohlkugeln gleichförmig, da hierdurch eine gleichmäßige Verteilung der Eigenschaften und Belastbarkeit des Werkstoffs gewährleistet wird. Am häufigsten sind Mikrohohlkugeln mit inerten Gasen gefüllt, beispielsweise Luft oder Stickstoff. Je nach Anwendungsfall oder Einsatzzweck können sie aber auch mit funktionellen Gasen wie Isobutan gefüllt werden.

Keramische Mikrohohlkugeln entstehen bei der Verbrennung bestimmter Kohlearten und werden aus den Kraftwerksaschen gewonnen. Da es sich hierbei um ein Nebenprodukt handelt, können die Eigenschaften nicht gezielt eingestellt werden.

1 Blick auf die Bruchfläche einer Kapselwand: die im Verhältnis zum Kugeldurchmesser extrem dünne Kapselwandstärke ist gut zu erkennen.

2 Hybride Mikrohohlkugeln: Melamin-Formaldehyd-Harz gefüllt mit SiO_2 -Nano-Partikeln (Mikroskopaufnahme)

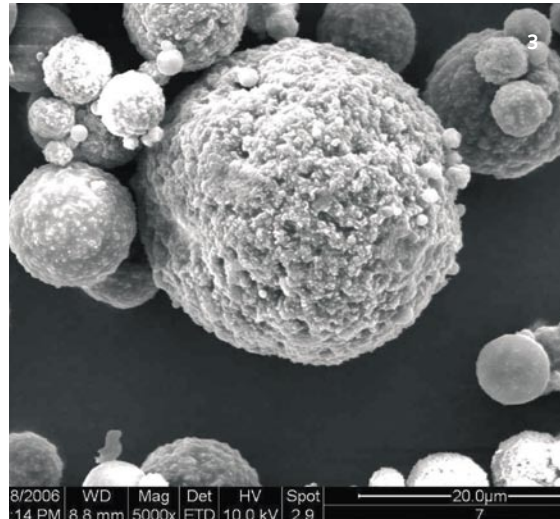


Zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus der Glasschmelze werden die Rohmaterialien zunächst in einem Lösungsmittel gelöst und mit Treibmitteln vermischt. Dieses Material wird getrocknet, zu einem feinen Pulver vermahlen und anschließend in ein Heißgas eingeblasen, so dass das Pulver schmilzt und die Tröpfchen durch das Treibmittel expandieren.

Darüber hinaus ist es möglich, Mikrohohlkugeln aus Wasserglas durch Sprühtrocknung herzustellen [2]. Das Wandmaterial wird in Wasser gelöst bzw. dispergiert. Diese Mischung wird in ein heißes Gas zerstäubt, wodurch das Lösungsmittel verdampft. Hierbei ist wichtig, dass das Wandmaterial einen stabilen Film bildet, damit der Dampfdruck die Tropfen aufblähen kann. Hierdurch lassen sich sehr dünnwandige Kugeln herstellen. Diese sind allerdings größer als die eingesetzten Tropfen, d. h., es ist eine sehr feine Zerstäubung erforderlich. Auch sollten die Tropfen möglichst gleichförmig sein, da sich die Kugelgröße automatisch aus der Tropfengröße ergibt. Der große Vorteil des Verfahrens ist, dass nur ein Schritt zur Herstellung der Mikrohohlkugeln nötig ist, sodass flexibel und kostengünstig Mikrohohlkugeln mit verschiedenen mechanischen und thermischen Eigenschaften generiert werden können.

Die Flexibilität bei der Sprühtrocknung bietet die Möglichkeit, Mikrohohlkugeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen. Maßgeschneiderte Additive, die keine Umstellung der gewohnten Prozesslinien erfordern, sind aufgrund zunehmender anwendungsgerechter Funktionalisierung von Werkstoffen von großer Bedeutung.

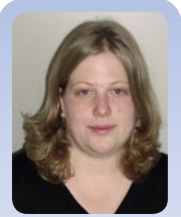
Auf dieser Basis untersucht Fraunhofer UMSICHT die Herstellung hybrider Mikrohohlkugeln [3]. Bei hybriden Mikrohohlkugeln werden Dispersionen aus mindestens zwei Komponenten, z. B. einer organischen/polymeren Komponente, die die Wand der Mikrohohlkugel ausbildet, und einer anorganischen „Füllstoff“-Komponente, die die mechanischen und/oder thermischen Eigenschaften des Wandmaterials verbessert, versprüht. Ziel ist, die Eigenschaften über verschiedene Werkstoffkombinationen gezielt ein-



zustellen und so die Einsatzgebiete der Mikrohohlkugeln zukünftig deutlich auszuweiten.

Zur Herstellung thermoplastischer, syntaktischer Schäume sind Mikrohohlkugeln von hoher Temperaturbeständigkeit (je nach Polymer bis 35 °C) und hoher Druckfestigkeit bei gleichzeitiger Elastizität erforderlich, um die Verarbeitung auf Extruder und Spritzgießmaschine zu ermöglichen. Polymere Mikrohohlkugeln sind zu wenig druckstabil und Glaskugeln reagieren empfindlich auf die hohen Scherkräfte.

Versuche mit einer Materialkombination aus Melamin-Formaldehyd-Harz und SiO₂ haben gezeigt, dass sich mittels Sprühtrocknung geschlossene, hybride Hohlkugeln im Mikrometerbereich herstellen lassen. Die Eigenschaften der Kugeln können dabei über das Mischungsverhältnis, die Dispersionskonzentration und die Anlagenparameter (Gastemperatur, Sprühnebelform und Feedrate) variiert werden. Mit einer Zweistoffdüse (0,5 mm) wurden dabei Kugeln zwischen 5 und 50 µm erzeugt. Über ein sauer eingestelltes Milieu kann die Bildung von Methylenbrücken bei der Vernetzung begünstigt werden. Hierdurch erreichen diese Mikrohohlkugeln eine für Polymere sehr gute Temperaturstabilität von bis zu 250 °C. Allerdings ist diese Temperatur noch nicht für alle Thermoplaste ausreichend. Mit



Christina Eloo studierte Chemietechnik an der Fachhochschule Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelmshaven (OOW) in Emden. Seit 2007 ist sie in der Kunststofftechnik bei der Fraunhofer UMSICHT tätig.

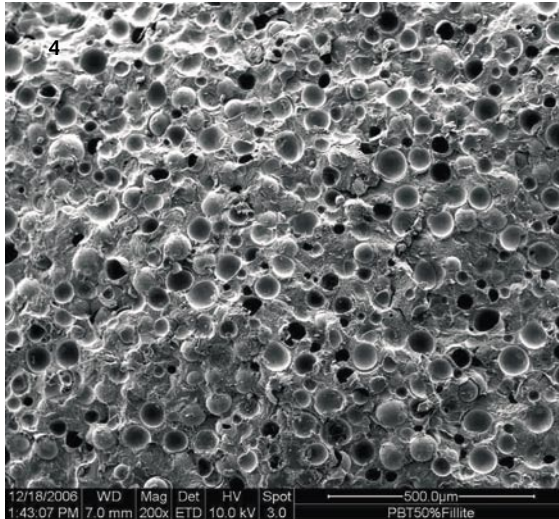
- 3 REM-Aufnahme von Melamin-Formaldehyd-Harz mit SiO₂-Nanopartikeln

Tabelle 1: Übersicht der wichtigsten Eigenschaften von Mikrohohlkugeln

Eigenschaft (Zeile) Material(Spalte)	Farbe	Temperaturbeständigkeit	Druckbeständigkeit (isostatisch)	Eff. Dichte	Chemische Beständigkeit	Anbindung an Polymer	Elastizität	Preis
Keramik	grau/beige	sehr hoch < 1300 °C	< 25 MPa	0,8 g/cm ³	sehr Hoch	-	--	gering
Glas (Sprühtrocknung)	weiß	hoch < 600 °C	sehr variabel < 40 MPa	0,6 g/cm ³	mittel hydrolyseempfindlich	-	+	hoch
Glas (Schmelze)	weiß	hoch < 600 °C	< 193 MPa	0,6 g/cm ³	nicht wasserlöslich, chem. stabil	-	++	sehr hoch
Polymere	variabel, braun bis weiß	gering < 150 °C	sehr gering < 2 MPa	0,6 g/cm ³ (Phenolharz)	abhängig vom Werkstoff	++	++	mittel
Hybridmaterial	variabel, weiß	variabel < 300 °C	mittel < 4,5 MPa	variabel: 0,3 - 0,9 g/cm ³	abhängig vom Werkstoff	++	++	gering bis mittel

4 Thermoplastischer syntaktischer Schaum (50 Vol.-% keramische Mikrohohlkugel in Polybutylenterephthalat, PBT): Blick auf die Bruchfläche nach einem Kryobruch

5 Vergrößerte Ansicht der Bruchfläche nach einem Kryobruch



effektiven Dichten zwischen $0,3$ und $0,9\text{g/cm}^3$ – je nach Herstellungsparametern der hybriden Mikrohohlkugeln – wurden isostatische Druckstabilitäten von bis zu $4,5\text{MPa}$ erreicht.

Darüber hinaus existieren noch weitere Verfahren zur Hohlkugelherstellung wie z. B. Emulsions- und Suspensionstechniken sowie Wirbelschichtverfahren. Hiermit lassen sich hoch spezialisierte Mikrohohlkugeln erzeugen. Eine kommerzielle Herstellung der Mikrohohlkugeln lässt sich jedoch aus Kostengründen zurzeit mit diesen Verfahren noch nicht realisieren.

Syntaktische Schäume: Syntaktische Schäume wurden in den 1960er-Jahren als wenig kompressibles Isolier- und Auftriebsmaterial für Tiefseeanwendungen entwickelt. Auch heutzutage stellt dies noch ein wichtiges Anwendungsfeld dar. Syntaktische Schäume werden zunehmend als leichtes Zwischenmaterial für Sandwichstrukturen oder als eigenständiger Leichtbauwerkstoff eingesetzt und intensiv untersucht [4]. Ein weiteres Anwendungsfeld ergibt sich in der Hochfrequenztechnik: Durch den hohen Hohlraumanteil weisen Schäume allgemein eine sehr niedrige Dielektrizitätszahl auf, wobei klassische Schäume in der Regel jedoch eine zu geringe Formstabilität aufweisen. Daher können nur syntaktische Schäume als selbsttragendes Material Verwendung finden [5]. Beispielsweise werden Antennenabdeckungen (Radome) häufig aus syntaktischen Schäumen gefertigt.

Zur Herstellung syntaktischer Schäume werden überwiegend Mikrohohlkugeln aus Glas verwendet. Als Matrixmaterial kommen größtenteils Duromere (z. B. Epoxidharze oder Cyanatester) zum Einsatz. Diese Systeme weisen eine niedrige Viskosität auf, wodurch die Kugeln relativ einfach „eingerührt“ werden können. Demgegenüber weisen thermoplastische Schmelzen eine wesentlich höhere Viskosität auf und die Verarbeitung geht mit einer deutlich stärkeren Materialbelastung (Druck, Temperatur, Scherung) einher. Für den polymeren Bereich bedeutet dies, dass die

Einarbeitung von Mikrohohlkugeln in Duromere kaum ein Problem darstellt, während die Einarbeitung in Thermoplaste meistens zur Zerstörung der Mikrohohlkugeln führt. Aufgrund der verschiedenen Einsatzgebiete von Duromeren und Thermoplasten erscheint auch die Entwicklung thermoplastischer syntaktischer Schäume vielversprechend.

Zur Realisierung müssen verbesserte Mikrohohlkugeln entwickelt und die Verarbeitungsprozesse für Thermoplaste so modifiziert werden, dass auf die Mikrohohlkugeln nicht mehr Kräfte wirken als nötig. Die Änderungen von Schneckenkonfigurationen im Extruder oder der Halte drücke beim Spritzguss sind Beispiele für solche Modifikationen.

In Versuchsreihen wurde die Herstellung thermoplastischer syntaktischer Schäume untersucht. Hierzu wurden Polybutylenterephthalat (PBT) und Polypropylen (PP) als Matrixmaterial und kommerzielle Glashohlkugeln der Firmen Omega minerals [6], Fillite [7] und 3M [8] und selbst entwickelte hybride Kugeln eingesetzt. **Bild 4** und **Bild 5** zeigen die Bruchfläche eines thermoplastischen syntaktischen Schaumes nach einem Tieftemperaturbruch. Die Compoundierung der hybriden Mikrohohlkugeln hat gezeigt, dass sie den Scherkräften im Extruder standhalten und dass hoch gefüllte syntaktische Schäume hergestellt werden können, ohne dass dabei der Hauptanteil der Mikrohohlkugeln zerstört wurde. Allerdings traten teilweise Probleme durch nicht vollständig abreagiertes Melamin-Formaldehyd-Harz auf. Bei Compoundierung der auf dem Markt verfügbaren Glas- und Keramikmikrohohlkugeln traten erwartungsgemäß keine Probleme durch die hohen Temperaturen der Polymere auf. Allerdings wurden größere Anteile der Mikrohohlkugeln durch die im Extruder auftretenden Scherbelastungen zerstört.

Bei der Weiterverarbeitung zu Spritzgussteilen in nicht modifizierten Maschinen und Werkzeuggeometrien wurde ein Großteil der hybriden und konventionellen Glashohlkugeln zerstört. Nur



mit speziellen, spritzgusstabilen Glasmikrohohlkugeln, die neuerdings von der Firma 3M angeboten werden und eine Druckstabilität von 193 MPa aufweisen, konnten Spritzgussteile aus thermoplastischem syntaktischem Schaum hergestellt werden [8].

Ausblick: Mikrohohlkugeln und syntaktische Schäume auf Basis von Duromeren haben sich in der Praxis bewährt und etabliert. Hybride Mikrohohlkugeln und syntaktische Schäume auf Basis von Thermoplasten eröffnen neue Möglichkeiten, allerdings besteht noch Entwicklungsbedarf, um Spritzgussteile hieraus zuverlässig erzeugen zu können. Einsatz können diese speziellen Verbundwerkstoffe aus hybriden Mikrohohlkugeln und Thermoplasten in Formteilen für die Automobilindustrie oder im Flugzeugbau finden. In diesen Bereichen ist eine Gewichtsverminderung der Bauteile bei gleichbleibender oder verbesserter Stabilität von Vorteil. Funktionell kann diese Art von Werkstoff vor allem zur Isolierung (Wärme, Schall) eingesetzt werden. Auch die Absorption von Stoßenergie in sogenannten Prallschutzteilen, wie im Automobilbereich zum Beispiel die Stoßstange oder der Unterbodenschutz, ist durch die Schaumstruktur denkbar. ◀

Literatur

- [1] Bertling, J.; Blömer, J.; Kümmel, R.: Mikrohohlkugeln. In: Chemie – Ingenieur – Technik 75 (2003), Nr. 6, S. 669–678. – Englischsprachige Fassung: Hollow Micro Spheres. In: Chemical Engineering and Technology 27 (2004), Nr. 8, S. 829–837
- [2] Masters, K.: Spray Drying in Practice. Charlottenlund, Dänemark: Spray Dry Consult, 2002. – Grundlagen der Sprühtrocknung
- [3] Eloo, C.: Mikrohohlkugel – Herstellung und vergleichende Untersuchungen zum Einsatz in Thermoplasten. Oberhausen: Fraunhofer UMSICHT, 2007. – Interner Forschungsbericht
- [4] Baumeister, E.: Hohlkugelkomposit – Charakterisierung thermischer und mechanischer Eigenschaften eines neuen Leichtbauwerkstoffs. Magdeburg, Universität, Diss., 2004
- [5] Syntaktischer Schaum als Trägermaterial – Materialentwicklung und Zuverlässigkeit von Aufbau- und Verbindungstechnik. Forschungsprojekt unter Beteiligung von Fraunhofer UMSICHT, Laufzeit 2008–2011
- [6] OMEGA MINERALS Germany GmbH, Norderstedt, <http://www.omegaminerals.de>
- [7] <http://www.fillite.com>
- [8] www.mmm.de (Produkte\Füllstoffe)