

Fließend zu Höchstleistungen: LCM-fähige Matrixsysteme für Composites

Internationale AVK-Tagung 2010, Essen
Dr.-Ing. Eva Bittmann
Sachverständigenbüro werkstoff&struktur
www.werkstoff-und-struktur.de

Strukturbauteile aus Faserverbundkunststoffen können kosteneffizient mit Injektions- und Infusionsverfahren hergestellt werden. Großserientauglichkeit auf der einen Seite, höchste Dauereinsatztemperaturen auf der anderen: den mannigfaltigen Anforderungen wird durch ein wachsendes Portfolio flüssig verarbeitbarer Werkstoffe Rechnung getragen. Dieser Beitrag gibt einen Überblick.

1. Die Motivation

Beim Einsatz von Faserverbundkunststoffen sind mehrere Trends zu beobachten:

- Große Bauteile in kleinen Stückzahlen: Das Handlaminieren und ähnliche Methoden erleben einen ökologisch und toxikologisch motivierten Ersatz durch geschlossene Verfahren
- Hochleistungssektor wie Luft- und Raumfahrt: Hier herrscht die Abkehr von Prepregs und Autoklaven hin zu automatisierten, günstigen Prozessen
- Automobilindustrie: Serientaugliche Fertigungsmethoden sollen mit dem Leichtbaupotenzial endlosfaserverstärkter Composites vereinbart werden
- Allgemeine industrielle Anwendungen: Die Anforderungen an die Einsatztemperatur und das Brandverhalten von Strukturbauteilen steigen enorm.

Harzinjektions- und -infusionsverfahren, bei denen Verstärkungsmaterialien unter Druck und / oder Vakuum imprägniert werden, bezeichnet man übergreifend als „Liquid Composite Molding“ (LCM), Bild 1. Sie lassen sich in automatisierte Fertigungslinien integrieren, die von Zuschnitt und Preforming der Verstärkungsmaterialien über deren Ablage im Werkzeug, die Harzzufuhr sowie den

Aushärteprozess bis hin zu Entformung und Weiterverarbeitung durch entsprechende Prozesskontrolle begleitet sind.

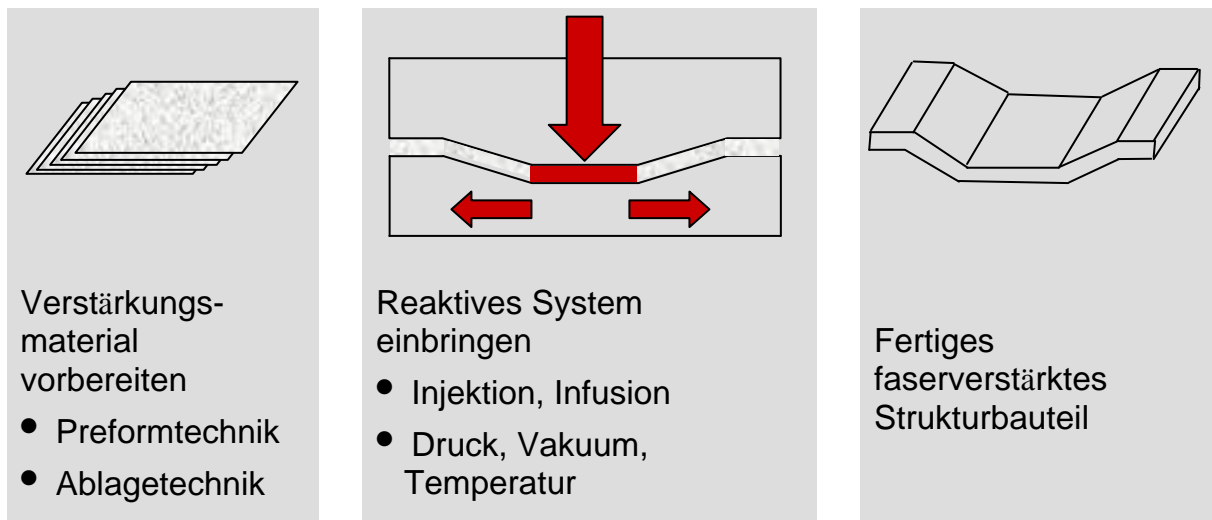


Bild 1: Prinzip des Liquid Composite Molding LCM

Für die LCM-Technologie eignen sich duroplastische Reaktions- und bedingt auch Kondensationsharze, sofern sie ein ausreichendes Fließ- und Imprägniervermögen aufweisen. Relativ neu auf dem Markt sind Präpolymere von Thermoplasten.

2. Viskosität versus Einsatztemperatur?

Als Faustregel sollte ein LCM-Harz bei der Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von deutlich unter 1.000 mPa*s besitzen und diese auch während des Zeitraums der Faserimprägnierung nicht weit überschreiten. Denn sobald die Vernetzung des Harzes einsetzt, nimmt die Fließfähigkeit ab. Je schneller also die Härtingsreaktion ist – ein im Sinne kurzer Zykluszeiten unbedingt erwünschter Effekt –, umso kürzer die Verarbeitungszeit des Duroplasten, die gerade bei großen Strukturbauteilen wesentlich ist. Dies miteinander zu vereinen, ist durchaus keine Selbstverständlichkeit. Was bei den Polyesterharzen ganz leicht gelingt, erfordert für andere Matrixsysteme viel Entwicklungsarbeit, die bei den Epoxidharzen maßgeblich durch den Windkraft-Boom forciert wurde: Die Verzögerung des anfänglichen Viskositätsanstiegs bei anschließend schneller Härtung.

Faserverbundkunststoffe werden zunehmend in temperaturkritischen Bereichen eingesetzt. Für triebwerksnahe Flugzeugkomponenten beispielsweise, bei denen Dauertemperaturen von weit über 200 °C gefordert sind, bedient man sich heute noch weitgehend der teuren und aufwändig mittels Autoklavhärtung von Prepregs zu verarbeitenden Polyimide. Die klassischen Reaktionsharze dagegen sind höchstens bis etwa 180 °C dauerhaft stabil. Da steigende Einsatztemperaturen auch in Industrieanwendungen ein Thema darstellen, sind Lösungen gefragt.

Die Temperaturbeständigkeit duroplastischer Formstoffe ist dann hoch, wenn in den Molekülketten sperrige und polare Gruppen vorhanden sind, die die molekulare Beweglichkeit einschränken und / oder möglichst viele funktionelle, d.h. reaktionsfähige Gruppen bei der Härtung ein engmaschiges Netzwerk bilden. Sind diese Bedingungen erfüllt, ist das Harz jedoch meistens hochviskos. Auch hier also ein Spagat zwischen Viskosität und Temperaturbeständigkeit, der mit Hilfe struktureller Variationen der Ausgangsstoffe, Copolymerisation oder anderen Maßnahmen zugunsten der LCM-Technologie, die bei den meisten Hochtemperaturharzen noch in den Kinderschuhen steckt, zu bewältigen ist.

3. Werkstoffe für das Liquid Composite Molding

In allen Anwendungsbereichen flüssig verarbeitbarer Matrices hat es Anstrengungen gegeben, diese für serientaugliche LCM-Prozesse zu optimieren, Bild 2. Dabei haben sich traditionelle GFK-Verarbeitung und Hochleistungssektor gegenseitig befruchtet. Die Fortschritte werden im folgenden an drei Werkstoffgruppen dargestellt:

- Die „Klassiker“
- Die „Hochleister“
- Die „Neuen“.

Die zu den zu behandelnden Matrixsystemen gehörigen Kennwerte sind in Tabellen am Ende dieses Dokuments aufgelistet. Die Aufteilung in Gruppen ist durchaus ein wenig willkürlich und möglicherweise subjektiv, soll aber den allgemeinen Trend in strukturierter Form widerspiegeln.

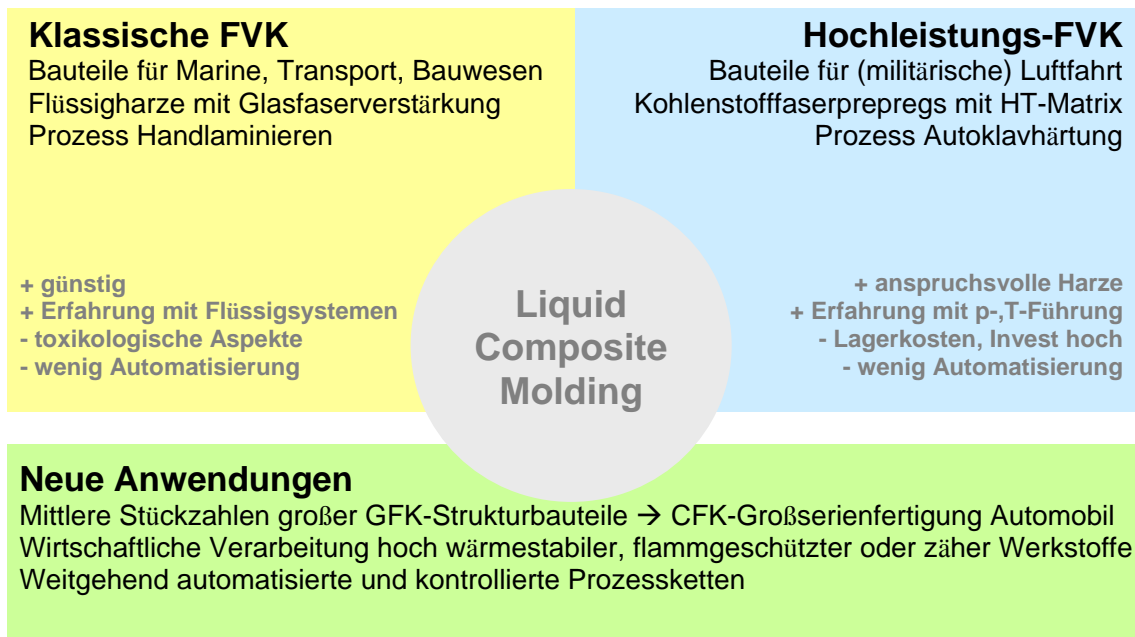


Bild 2: Aus klassischen Branchen und dem Hochleistungssektor entwickeln sich neue Matrixsysteme

3.1 Die „Klassiker“

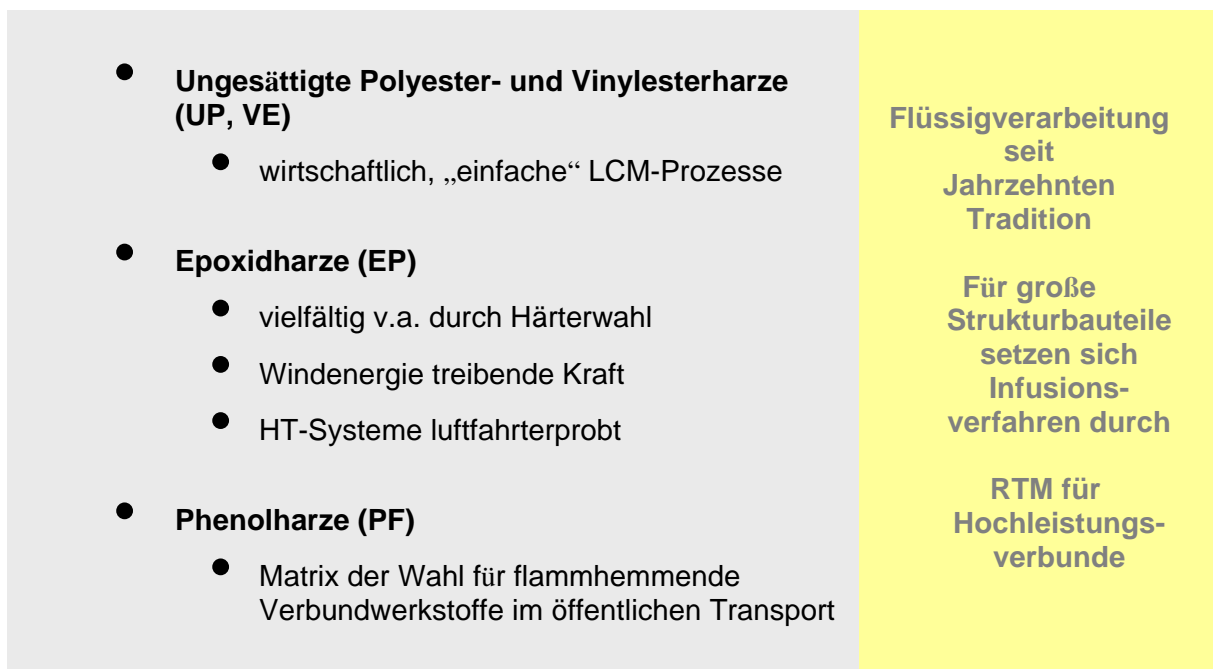


Bild 3: Die „Klassiker“: Duroplastische Werkstoffe mit langer Tradition in einfacheren Fertigungsverfahren

3.1.1 Ungesättigte Polyesterharze

Die preiswerten Allrounder dominieren in Form von glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) viele Faserverbundanwendungen in Apparatebau, Bauwesen und Transport, Bild 4 (www.dsm.com, www.reichhold.com, www.ashland.com). Niedrige Viskosität und das leichte Steuern der radikalischen Härtingsreaktion durch Härter, Beschleuniger und Inhibitoren sowie vergleichsweise kurze Härtingszeiten sprechen für die Polyesterharze (UP). Bei steigenden thermischen oder mechanischen Anforderungen müssen sie jedoch zunehmend den Epoxidharzen oder anderen Matrixsystemen weichen.

Die ebenfalls zur UP-Familie gehörenden Vinylester (VE) besitzen zähere und chemikalienbeständigere Formstoffe, VE-Urethanharze führen durch hervorragende Faserimprägnierung zu höherer Laminatqualität.

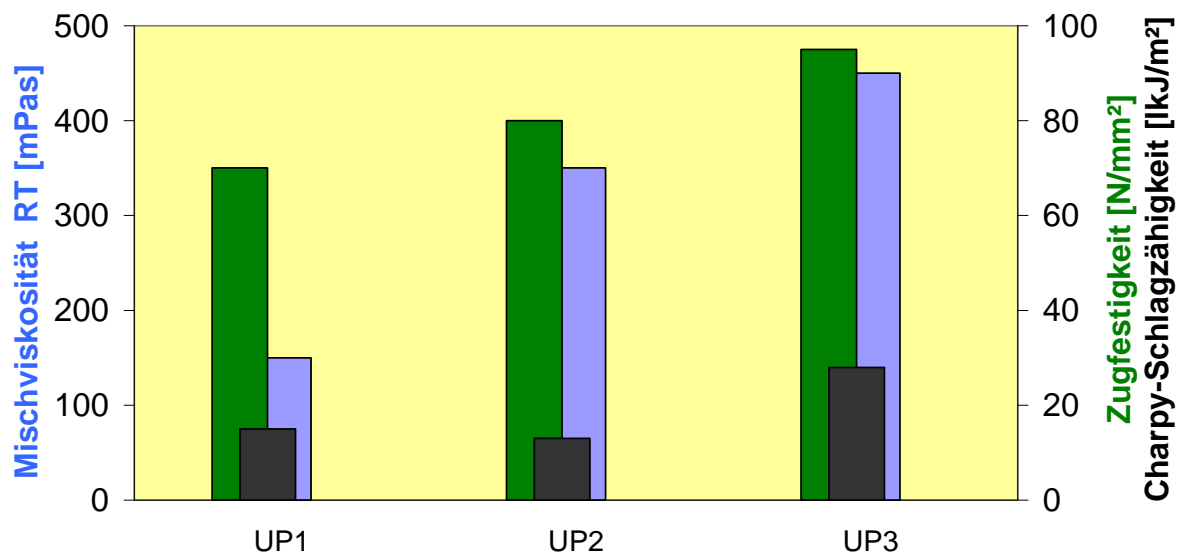


Bild 4: Mischviskosität und mechanische Kennwerte von drei typischen Vertretern der ungesättigten Polyesterharze

UP1: Dicyclopentadien-Harz, schrumpfarm, typische Anwendung Bootsbau

UP2: Wärmestabiles Standard-UP-Harz auf Basis Orthophthalsäure

UP3: Vinylesterharz, typische Anwendung Chemieanlagenbau, Windkraft

VE-Lamine mit Dicken bis zu 150 mm lassen sich dank eines neuen Katalysatorsystems im Vakuuminfusionsverfahren kontrolliert härten. Durch Kombination eines traditionellen Peroxidinitiators mit einem Nitroxid wird eine chemische Verbindung erzeugt, die bei Raumtemperatur inaktiv ist, jedoch bei mäßiger Wärmezufuhr, z.B. 40 °C, reagiert. Mit temperaturgeregelten Werkzeugen kann die exotherme Reaktion so kontrolliert werden, dass die Temperatur 100°C nicht übersteigt (www.arkema.com), Bild 5 [1].

Ungesättigte Polyesterharze:

- per se niedrige Viskositäten
- Verarbeitung meist bei Raumtemperatur mit anschließender Nachhärtung
- Topfzeiten und Härungsverhalten durch Peroxide, Beschleuniger sowie Inhibitoren steuerbar

Mit neuer Katalysatorchemie und angepasster Temperaturführung lassen sich dicke Vinylesterharz-Lamine schonend aushärten



Lukendeckel
Rauchgasentschwefelung

Dicke 135 mm

Quelle: Arkema

Bild 5: Technologie und Innovation bei ungesättigten Polyesterharzen

UP- bzw. VE-Harze sind Basis für neuentwickelte Matrixsysteme, die die Polyester mit der Polyurethanchemie kombinieren, wie später noch gezeigt wird.

3.1.2 Phenolharze

Phenolharze sind Werkstoff der Wahl für strukturelle Bauteile im öffentlichen Transport und in brandkritischen Bauanwendungen. Die aus der Vernetzung eines Phenolresols mit Säurehärtter entstehenden Formstoffe erreichen höchste Flammwidrigkeit; ihre Topf- und Härtingszeiten können durch die Menge an Säurehärtter gesteuert werden. Phenolharzformstoffe sind vom mechanischen Niveau

her den ungesättigten Polyesterharzen und Epoxidharzen eher unterlegen, bei hohen Temperaturen jedoch dimensions- und oxidationsstabil. Die Verarbeitung von Phenolresol erfordert säurefeste Verstärkungsmaterialien und Werkzeuge; außerdem kann die Vernetzungsreaktion stark exotherm verlaufen, so dass neben anfänglicher Wärmezufuhr das Werkzeug auf Temperaturen unter 100°C gekühlt werden muss, wobei das bei der Polykondensation freiwerdende Wasser im Formstoff verbleibt (www.cytec.com, www.hexion.com).

3.1.3 Epoxidharze

Den Duroplasten mit dem vielfältigsten Eigenschaftsprofil unter den „Klassikern“ kommt auch in Zukunft eine zentrale Bedeutung zu. Für kohlenstofffaserverstärkte Bauteile mit Dauereinsatztemperaturen bis etwa 150 °C und hohen Steifigkeiten für Luftfahrt, Rennwagen und Sportgeräte sind sie die Matrix der Wahl. Sie werden meist unter angepasster Temperaturführung gefertigt, Bild 6.

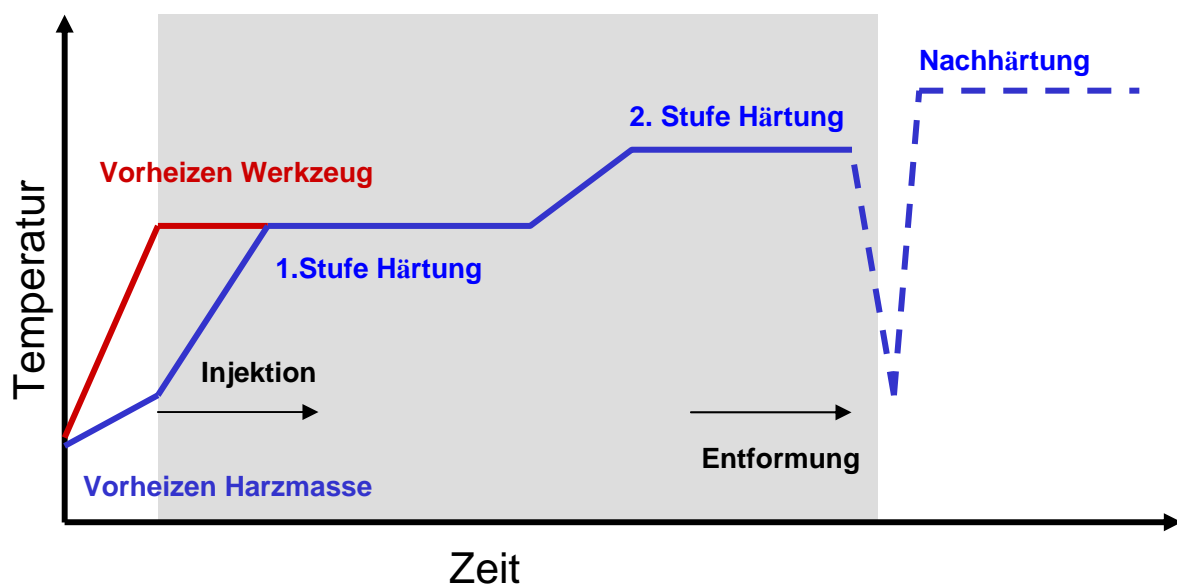


Bild 6: *Prinzipskizze zur Stufenhärtung höherwertiger Harzsysteme im LCM-Verfahren*

Niederviskose LCM-Epoxide für mechanisch hochbelastete Großbauteile wie zum Beispiel Windrotoren stehen in Fülle zur Verfügung, Bild 7 (www.huntsman.com, www.baxxodur.com). Dank Spezialsystemen, die unter Wärmezufuhr im Minuten-

bereich aushärten, werden Epoxidharze für die Serienanwendung von CFK für den Karosserieleichtbau im Automobil interessant (www.hexion.com, www.huntsman.com).

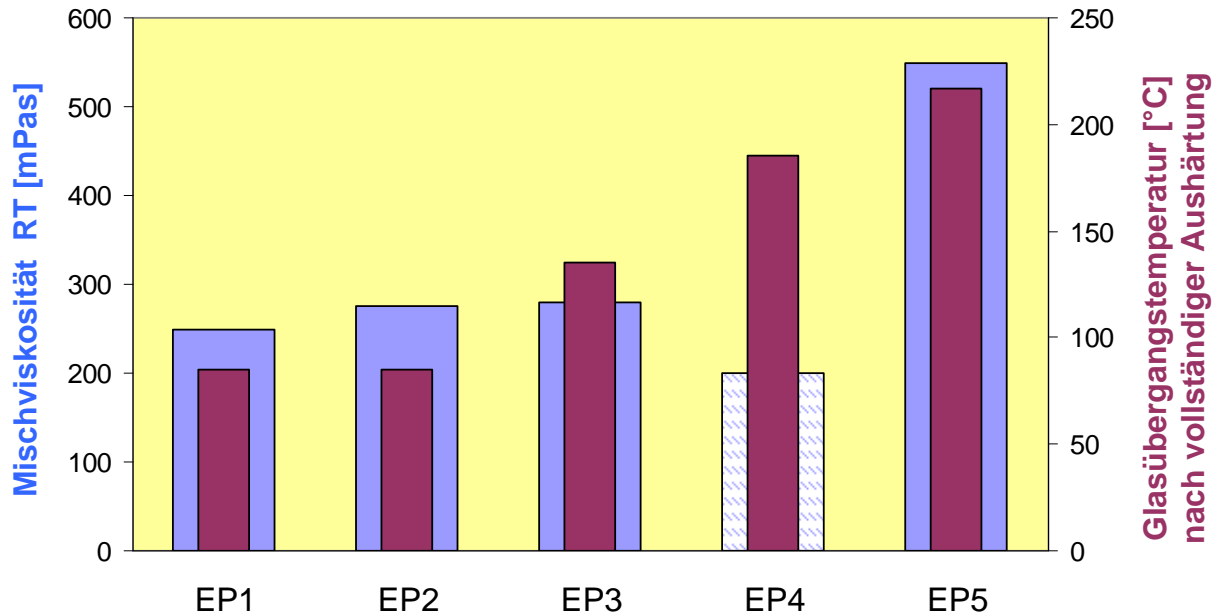


Bild 7: *Mischviskosität und Glasübergangstemperatur typischer Epoxidharzsysteme für LCM-Verfahren*

EP1: Leichtfließendes Harzsystem für den Bau von Rotorblättern von Windkraftanlagen (Baukasten)

EP2: Leichtfließendes Harzsystem für den Bau von Rotorblättern von Windkraftanlagen (latent)

EP3: Wärmestabiles Harzsystem für Karosserieanwendungen; Härtung bei erhöhter Temperatur führt zu kurzen Zykluszeiten

EP4: Heißhärtendes Harzsystem für die Luftfahrt. Abweichung: Viskositätsdaten bei 80 °C

EP5: Vergleichsweise leichtfließendes und dennoch höchst temperaturbeständiges Harzsystem, Anwendung Formenbau

Schon länger sind RTM-Epoxidharze für die Luftfahrt verfügbar. Früher basierend auf aufwändig tiefgekühlt zu lagernden 1K-Systemen, werden sie nun auch als 2-K-Variante angeboten (www.hexcel.com). Sie benötigen jedoch außer der Warmverarbeitung mehrstündige Aushärtezeiten bei hohen Temperaturen, was bei high-performance-Epoxidharzen bislang Standard war. Niedrige Viskositäten für eine leichte LCM-Verarbeitung von HT-Systemen, z.B. für den Formenbau, lassen sich mit

Spezial-Epoxiden dennoch erreichen, wenngleich sich der Raumtemperaturhärtung eine längere Nachhärtephase anschließen muss (www.huntsman.com).

Dem Problem, großflächige und zum Teil dicke Faserhalbzeuge schnell zu tränken und auszuhärten, begegnet man mit unterschiedlichen Ansätzen, Bild 8: Härter mit unterschiedlichen Reaktivitäten, dem gleichen Harz beigegeben, ermöglichen eine Variation der Topf- und Härtezeiten und damit auch der Temperaturentwicklung im Laminat. Noch vorteilhafter erscheint die Entwicklung latenter Härterssysteme, wobei die Härtung erst durch mäßige Wärmezufuhr (z.B. 75 °C) aktiviert wird. So kann die Faserimprägnierung ohne maßgebliche Viskositätserhöhung bei Umgebungsbedingungen oder ganz leicht erhöhter Temperatur (z.B. 30°C) erfolgen [2].

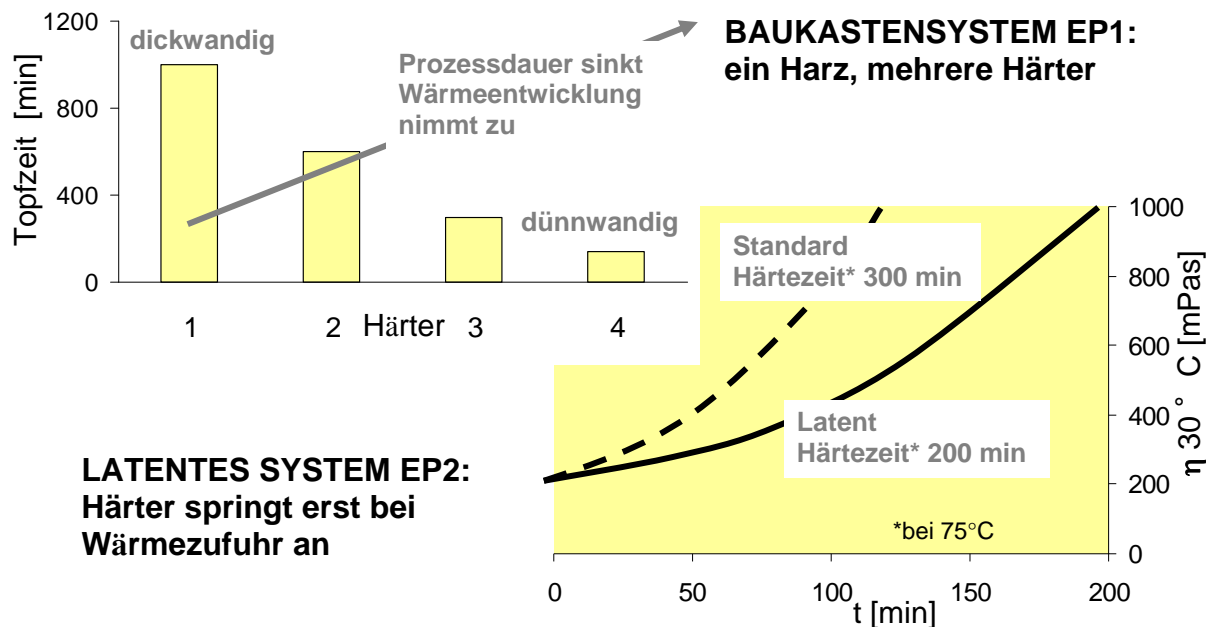


Bild 8: Vergleich der Wirkungsweise von Epoxidharz-Baukastensystemen mit latent härtenden Systemen

3.2 Die „Hochleister“

Für Luftfahrtanwendungen haben sich seit Jahrzehnten Hochtemperaturharze etabliert, Bild 9 [3,4]. Die hohen Kosten für derartige Bauteile resultieren neben dem Rohstoffpreis aus der wenig automatisierten und aufwändigen Autoklavverarbeitung von Prepregs. Durch Einführung erster LCM-tauglicher und somit kostengünstigerer

Systeme scheint auch der allgemeine industrielle Bereich von diesen Werkstoffen profitieren zu können. Neben der hohen Dauereinsatztemperatur ist der Flammenschutz treibende Kraft. Entwicklungsziele sind ein großes Verarbeitungsfenster bei niedriger Viskosität, niedriger Porengehalt sowie gutes hot-wet-Verhalten, was durch gezieltes Maßschneidern dieser chemisch sehr variablen Duroplaste gelingt.

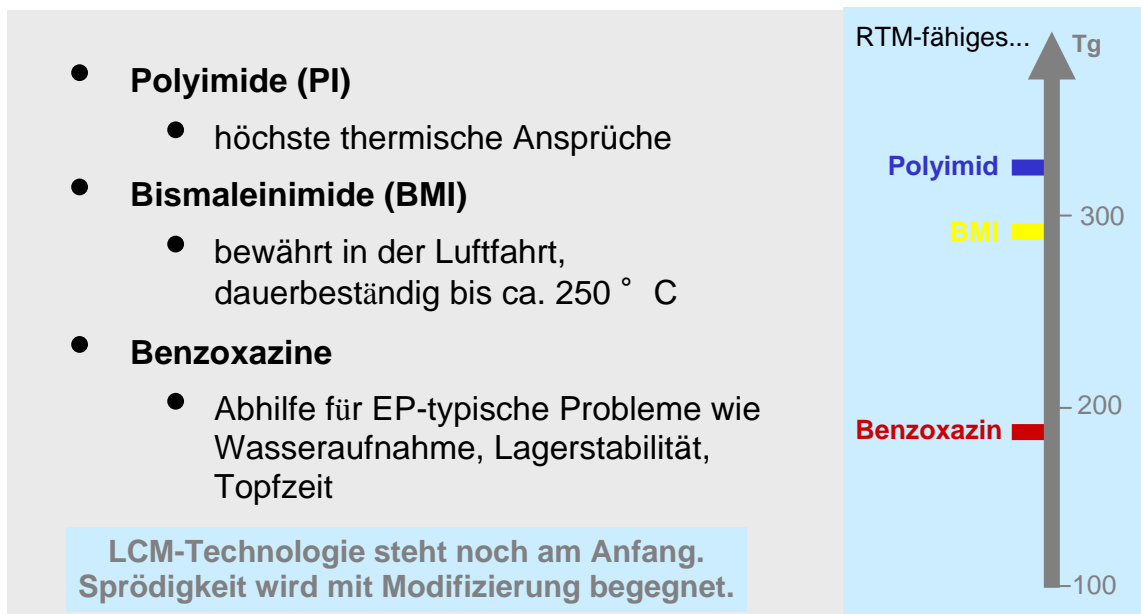


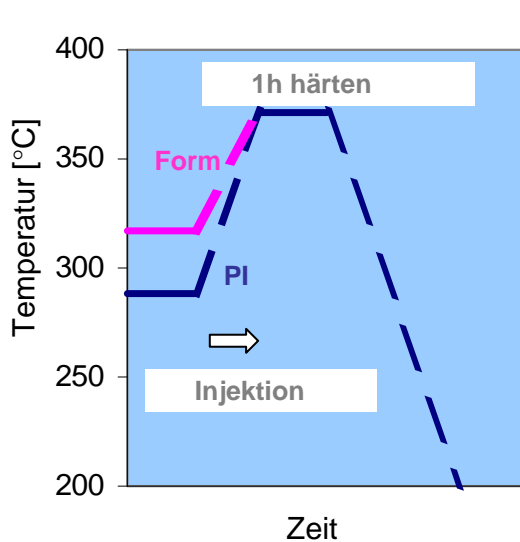
Bild 9: Die „Hochleister“: Duroplastische Harzsysteme für hohe Einsatztemperaturen, z.B. für die Luftfahrt

3.2.1 Polyimide

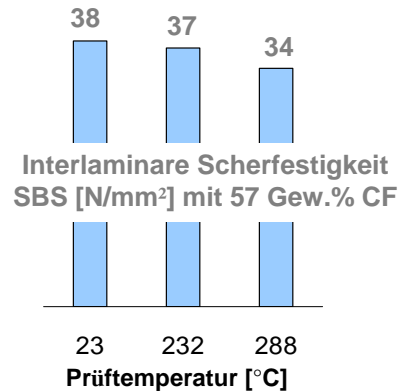
Mit Glasübergangstemperaturen oberhalb von 300 °C sind diese stabilen Harze unentbehrlich für höchste Ansprüche in Luft- und Raumfahrt. Die klassischen PMR-Harze („in-situ polymerization of monomer reactants“) sowie ihre weniger toxischen Nachfolger (z.B. PR-46) werden in Lösung verarbeitet, zudem erfolgt ihre Härtung als Kondensationsreaktion. Wegen der schwierigen Verarbeitung wurden bislang praktisch nur in Prepregs eingesetzt.

Mehr als 1000 h bei 288 °C erreicht das ein phenylethynyl-terminiertes Polyimid, das in einer Additionsreaktion härtet. Im HT-VARTM-Verfahren (vakuumunterstütztes RTM bei Hochtemperatur) kann es in kurzen Zyklen zu Komponenten für triebwerksnahe Flugzeugkomponenten verarbeitet werden, Bild 10 (www.ube.com).

Die Härtungstemperatur des bei Raumtemperatur pulverförmigen Polyimids stellt mit 370 °C höchste Ansprüche an das RTM-Equipment.



Quelle: UBE



- LCM-fähiges PI mit kurzen Zykluszeiten
- Viskosität bei Injektion <1.000 mPas
- Kennwerte sinken bis >280 ° C kaum
- Einsatz in motornahen Flugzeugstrukturen

Bild 10: RTM-fähiges Polyimid: Härtungszyklus im HT-RTM-Prozess (links) und mechanische Eigenschaften (rechts oben)

3.2.2 Bismaleinimide

Technisch gesehen ebenfalls zu den Polyimiden gehörend, härten diese vergleichsweise reaktiven Duroplaste bereits bei „nur“ 150-250 °C, und zwar in einer Additionsreaktion. Preislich zwischen Epoxiden und Polyimiden angesiedelt, werden sie insbesondere in der militärischen Luftfahrt schon seit langem eingesetzt, beispielsweise für Tragflächenholme, Rumpfversteifungen und Motorkomponenten. Sie behalten ihre exzellenten mechanischen Eigenschaften bis zu einer Temperatur von 250 °C bei, sind chemisch sehr beständig und zeigen ein günstiges Brandverhalten (www.evonik.de, www.cytec.com, www.hexcel.com). Um die Sprödigkeit zu reduzieren oder auch um auf spezielle Eigenschaften maßzuschneidern, basieren die meisten formulierten Produkte auf Copolymerisaten, z.B. mit dafür entwickelten Comonomeren (Allylphenole, Allylphenylether etc.) oder anderen reaktiven Monomeren; gegebenenfalls auch in Mischung mit anderen

duroplastischen Harzen (Epoxide, Cyanatester, Vinylester etc.) Die Systeme sind in der Regel einkomponentig und gekühlt zu lagern.

3.2.3 Benzoxazine

Die der Phenolharzchemie entlehnten Benzoxazine bieten hervorragende Flammhemmung und extrem geringen Schrumpf. Im Gegensatz zu den Phenolharzen härten sie ohne Abspaltung flüchtiger Stoffe und zeigen weit überlegene Formstoffeigenschaften, Bild 11.

Gemessen an der Vielzahl struktureller Variationen, die z.B. als Prepregsysteme, auch für automobiler Anwendungen, eingesetzt werden (www.huntsman.com), ist die Verwendung von Benzoxazin im RTM-Verfahren noch wenig verbreitet.

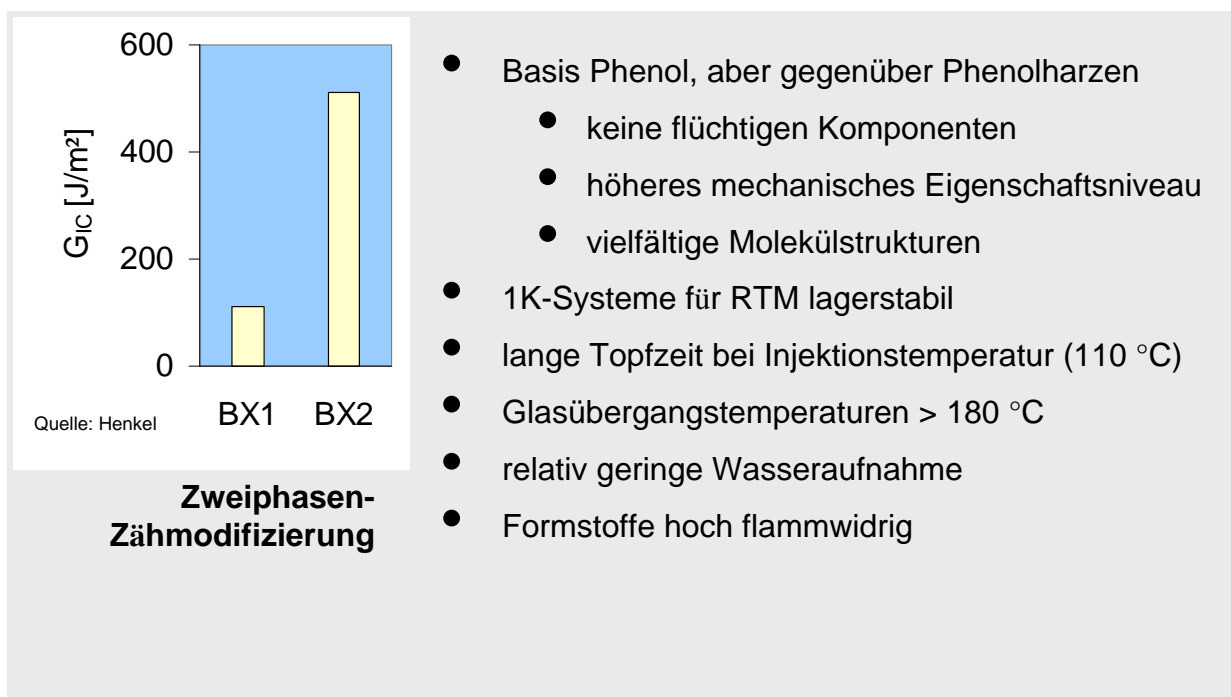


Bild 11: RTM-fähiges Polyimid: Härtingszyklus im HT-RTM-Prozess (links) und mechanische Eigenschaften (rechts oben)

Verarbeitungstechnisch günstig ist die lange Latenzzeit, wodurch die gebrauchsfertigen Systeme monatelang bei Raumtemperatur lagerstabil sind. Auch bei Injektionstemperaturen von gut 100 °C bietet der nur geringfügige Viskositätsanstieg ein großes Prozessfenster, z.B. um großflächige Verstärkungsmaterialien zu

imprägnieren. Der feuchtebedingte Kennwertabfall ist der Benzoxazine ist etwas weniger stark ausgeprägt als bei den Bismaleinimiden. Aktuelle Anstrengungen zur Zähmodifizierung mit einer zweiten Phase zeigen beachtlichen Erfolg (www.henkel.com) [5].

3.3 Die „Neuen“

Aus den unterschiedlichen Anwendungsfeldern sind neue duroplastische Systeme hervorgegangen, Bild 12, die den Nachteilen bestehender LCM-Harze begegnen sollen, wie beispielsweise:

- zu langsame Härtung (Epoxyde)
- zu hohe Verarbeitungsviskosität bzw. –temperatur (HT-Harze)
- ungenügende mechanisch-thermische Performance (Polyesterharze)
- problematisches Hot-wet-Verhalten (Bismaleinimide, Epoxyde)
- hohe Sprödigkeit (fast alle duroplastischen Matrixsysteme).

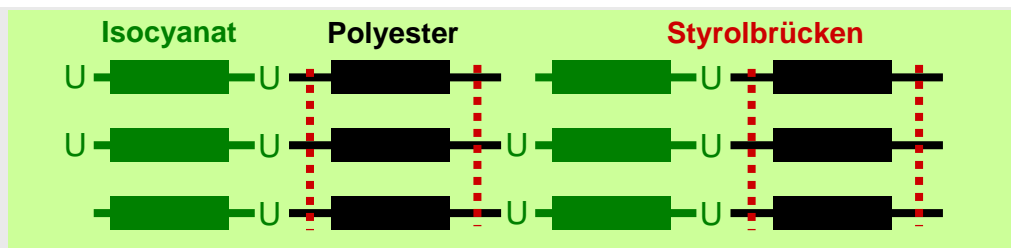
<ul style="list-style-type: none"> • Systeme auf Urethanbasis <ul style="list-style-type: none"> • schnell härtende UP/VE-Urethan-Systeme • Hochleistungswerkstoff Polycyanurat • Cyanatester <ul style="list-style-type: none"> • hohe Performance, kombiniert mit guter Verarbeitbarkeit • Thermoplast-Werkstoffe <ul style="list-style-type: none"> • Schmelzverarbeitung flüssiger Oligomere • kurze Zykluszeiten • hohe Zähigkeit der Composites 	<p>Niedrige Verarbeitungsviskosität</p> <p>Mäßige Prozess-temperaturen</p> <p>Hohe Dauereinsatz-temperaturen oder hohe Zähigkeit</p> <p>Sämtlich optimiert für LCM-Verfahren</p>
--	--

Bild 12: Die „Neuen“: Übersicht über Werkstofftypen, die für das LCM-Verfahren entwickelt oder optimiert wurden

3.3.1 Systeme auf Urethanbasis

Die Polyurethane (PUR) besitzen, was den Polyesterharzen einerseits und den Epoxidharzen andererseits fehlt: Sie sind weniger spröde und polymerisieren sehr schnell. Neben den bislang polyurethantypischen Verarbeitungsverfahren wie RIM und Faserspritzen gelingt neuerdings die LCM-Verarbeitung von Polyurethanen, die auf „lange“ Topfzeiten von über 5 min hin entwickelt werden (www.bayer.de).

Auch die Anbieter von Polyester- und Vinylesterharzen haben das Potenzial der Isocyanatvernetzung erkannt und nutzen es in kombinierten Systemen, vielfach auch als „Hybridharze“ bezeichnet: Im „Rückgrat“ der UP- oder VE-Moleküle (Harzkomponente) befinden sich OH-Gruppen, die mit einer zweiten Härterkomponente, dem Diisocyanat, reagieren, zusätzlich zu der herkömmlichen, peroxidkatalysierten Vernetzung der Doppelbindungen mit Styrol, Bild 13 [6,7]. Die LCM-Verarbeitung lässt sich leicht steuern und führt zu einer Bandbreite an Formstoffen mit wahlweise hoher Zähigkeit oder Tgs bis über 200 °C (www.dsm.com, www.cytec.com). Die hochvernetzenden Harze stellen eine interessante Alternative für die Herstellung endlosfaserverstärkter Composites beispielsweise im Automobilbau dar, da sie bei mittleren Temperaturen schnell härten und ihre Formstoffeigenschaften diejenigen von Epoxidharzen mindestens erreichen, Bild 13.



- Rezeptur:
 - A-Komponente styrolgelöstes UP- oder VE-Harz
 - B-Komponente Diisocyanat
 - Peroxidhärter
- bei mäßig erhöhten Temperaturen Härtingszeiten im min-Bereich
- Verarbeitungs- und Formstoffeigenschaften lassen sich maßschneidern

Bild 13: Aufbauprinzip von Harzsystemen auf Basis ungesättigter Polyesterharze und Isocyanaten (Urethan-, Hybridssysteme“)

Auch für die Luftfahrt werden geeignete Systeme auf Urethanbasis entwickelt.

Vorteilhaft gegenüber Polyesterharzen ist die durch die Urethankomponente erreichte Flammwidrigkeit dieser Hybridsysteme. Für brandkritische Anwendungen, die aufgrund der hohen Viskosität aluminiumtrihydroxidgefüllter Polyesterharze den LCM-Verfahren nicht zugänglich waren, eröffnet sich hiermit die Möglichkeit, halogenfreie, leichtfließende Duroplaste im Infusionsverfahren z.B. zu Verkleidungsteilen für Schienenfahrzeuge zu verarbeiten.

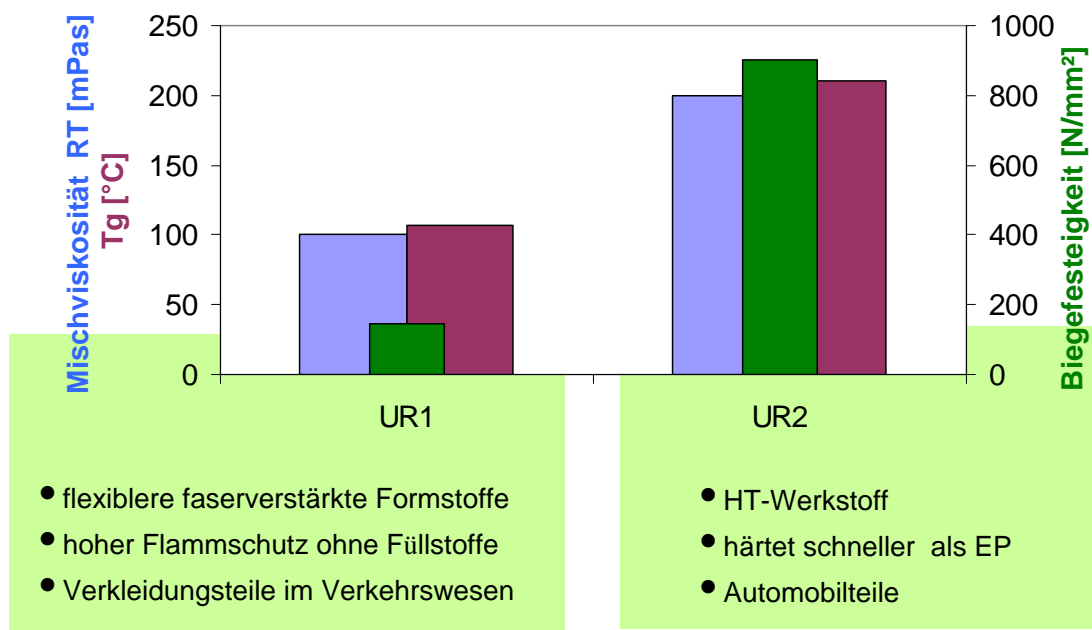


Bild 14: Beispiele für Urethan-„Hybridsysteme“: links auf UP-, rechts auf VE-Basis

Am „oberen Ende“ der urethanbasierten Duroplaste rangiert ein Epoxid-Verwandter; das Polyisocyanurat. Als Baukastensystem mit einer Bandbreite an Viskositäten und Reaktivitäten erreicht es, wenngleich durch langsame Stufenhärtung, eine Langzeitbeständigkeit von über 200 °C (www.bayer.de).

3.3.2 Cyanatester

Bereits in Marsfahrzeugen, Satellitenantennen sowie militärischen Luftfahrtkomponenten nicht zuletzt wegen ihrer geringen Wasserabsorption und guter

dielektrischer Eigenschaften bewährt, erobern die Cyanatester (CE) auch industrielle Einsatzgebiete, Bild 15 (www.lonza.com, www.tencate.com).

- Verarbeitung ähnlich Epoxidharzen
- bei 80 ° C flüssig verarbeitbar
- T_g bis 400 ° C
- Fließverhalten und Endeigenschaften mit Cyanatester-Monomeren einstellbar
- sehr gute dielektrische Eigenschaften
- geringe Feuchteaufnahme
- hohe Flammhemmung erreichbar
- Cyanatester können als Härterkomponente von Epoxidharzen eingesetzt werden

Bild 15: Charakteristika von Cyanatestern

Dank neuartiger Synthesen heute in Infusions- und Injektionsverfahren ähnlich verarbeitbar wie die Epoxide, sind sie deutlich wärmeformbeständiger. Cyanatestermoleküle reagieren untereinander bei genügend hohen Temperaturen spontan unter Bildung einer aromatischen Ringstruktur. Ist die Härtungstemperatur wegen temperaturempfindlicher Bauteilkomponenten oder Werkzeuge auf unter 150 °C limitiert, werden geeignete Katalysatoren eingesetzt.

Die Topfzeiten betragen in der Regel mehrere Stunden bei 80 °C; auch bei 200 °C liegen sie systemabhängig noch bei über 20 min.

Abmischungen monomerer und oligomerer Cyanatestertypen sowie Copolymerisation mit Zähmodifikatoren eröffnen eine große Bandbreite an einstellbaren Viskositäten und Endeigenschaften. Mischsysteme sind auch mit Epoxiden möglich, die bei der Härtung in das Cyanatesternetzwerk einpolymerisiert werden. Auf diese Weise entstehen flammwidrige Verbundwerkstoffe mit Glasübergangstemperaturen von bis zu 400 °C, Bild 16.

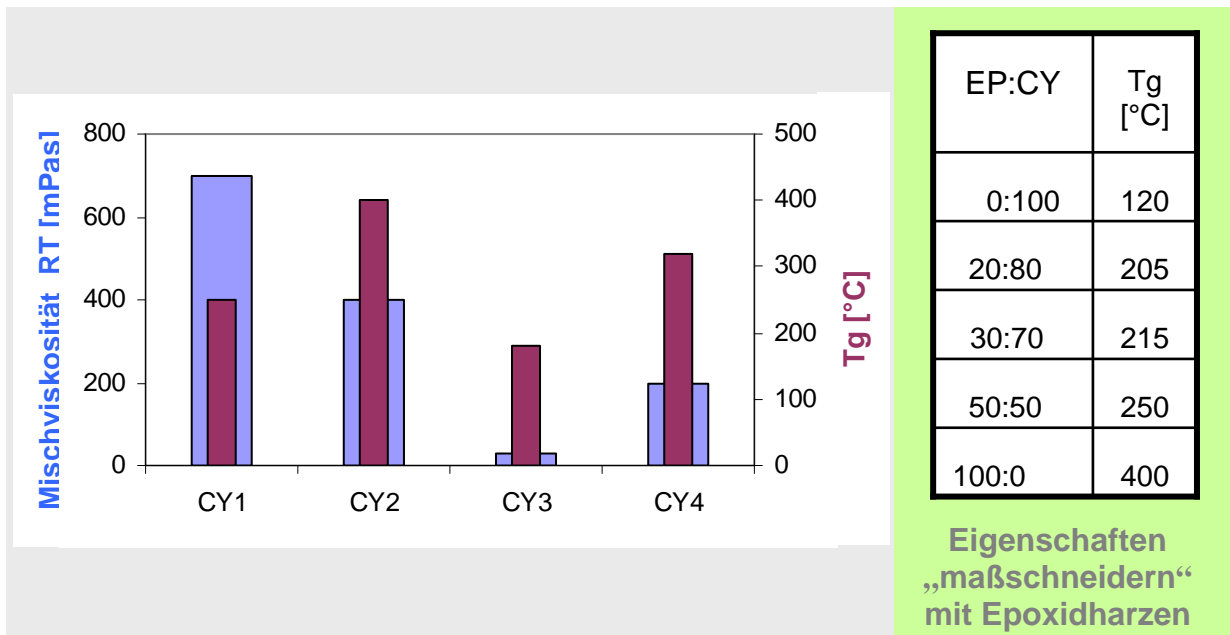


Bild 16: Mischviskositäten und Glasübergangstemperaturen von Cyanatestersystemen

3.3.3 Liquid Composite Molding mit Thermoplasten

Unter den Verbundwerkstoffen mögen die Thermoplaste noch weit in der Minderzahl sein, doch bieten sie einige Vorteile, die das Wachstum von Composites wie z.B. Organobleche begründen: sie sind zäh, schweißbar und lassen sich relativ leicht recyceln. Der Einsatz dieser Halbzeuge bedingt einen separaten Herstellungsschritt vor der Formgebung und hohen Werkzeuginvest; Bauteilgröße und strukturelle Variabilität sind eher begrenzt.

Seit wenigen Jahren sind Thermoplast-Precursoren kommerziell verfügbar, die dank ihrer wasserartigen Konsistenz und damit guten Imprägnierfähigkeit – sie besitzen bei der Verarbeitungstemperatur Viskositäten von etwa 10-50 mPa*s - im RTM-Verfahren thermoplastische Verbundwerkstoffe liefern können, Bild 17. Die Polymerisationszeiten sind je nach Katalysatordosierung sehr variabel, Probleme mit Exothermien gibt es praktisch nicht.

Eine Version basiert auf einem cyclischen Butylenterephthalat-Oligomer, das bei Temperaturen von 170 bis 220 °C zu einem Werkstoff mit einem Molekulargewicht weit oberhalb von Standard-PBT polymerisiert (www.cyclics.de). Durch Prozessführung und Katalysatordosierung lassen sich bei den ein- oder zweikomponentigen

Systemen Verarbeitungsdauern von wenigen Minuten bis über eine Stunde realisieren.

Alternativ lässt sich das LCM-Verfahren auch auf die anionische Polymerisation von Polyamid anwenden [8]. Das preisgünstige A-PA6 kann mittels RTM bei 150-170 °C verarbeitet werden. Wegen der niedrigen Prozesstemperatur bildet sich eine feinkristalline Struktur, was zu guten mechanischen Eigenschaften führt, die durch die Verarbeitung selbst gesteuert werden können. Insgesamt erscheint jedoch die Verwendung der Butylenterephthalat-Werkstoffs derzeit weiter fortgeschritten.

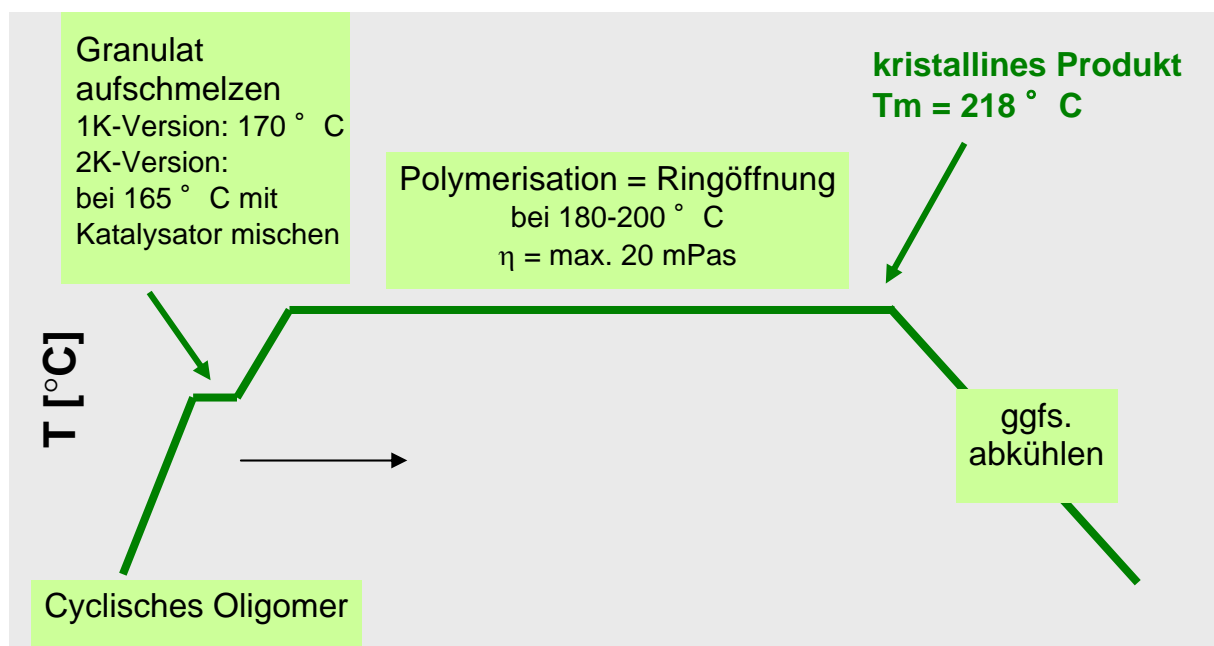


Bild 17: Temperaturzyklus bei der LCM-Verarbeitung des thermoplastischen Oligomers C-PBT (cyclisches Butylenterephthalat)

4. Zusammenfassung

Aus traditionellen Harzanwendungen und Technologien im Bereich der Hochleistungswerkstoffe ist ein großes Spektrum neuer flüssig verarbeitbarer Werkstoffe hervorgegangen. Die Methoden des Liquid Composite Molding (LCM) ermöglichen in Verbindung mit diesen Systemen die Herstellung leistungsfähiger Strukturbauteile aus faserverstärkten Kunststoffen. Dabei können im Einzelnen hohe Einsatztemperatur, niedrige Verarbeitungsviskosität, hohe Formstoffzähigkeit und viele weitere

Werkstoffeigenschaften erzielt werden. Die Entwicklung zuverlässiger Serienfertigungstechnologien unter Zuhilfenahme dieser neuen Materialien bietet noch viel Potenzial.

5. Dank

Herzlichen Dank an alle, die diese Ausführungen mit Firmeninformationen und Hinweise auf Publikationen unterstützt haben: Arkema Inc., BASF SE, Bayer MaterialScience, Büfa Gelcoat Plus GmbH & Co. KG, Cyclics Europe GmbH, Cytec Industries Inc., DSM Composite Resins, Evonik Degussa GmbH, Henkel Aerospace, Hexcel, Hexion Specialty Chemicals GmbH, Huntsman Advanced Materials, Lange & Ritter GmbH, Lonza AG, Tencate Advanced Composites und UPE Industries Ltd.

6. Literatur

- [1] Black, S.: New Infusion Regime for Super Thick Laminates, Composites World, January 2010, www.compositesworld.com
- [2] Daun, G.: Novel Materials: Myth and Truth – Latent Epoxy Systems for Wind Energy, JEC Paris, April 2010
- [3] McConnel, V.P.: Resins for the Hot Zone: Part 1 – Polyimides, July 2009, www.compositesworld.com
- [4] McConnel, V.P.: Resins for the Hot Zone: Part 2 – BMIs, CEs, benzoxazines, phthalonitriles, September 2009, www.compositesworld.com
- [5] Li, W.H.; Wong, A.; Leach, D.: Advances in Benzoxazine resins for Aerospace applications, Proceedings SAMPE Symposium Seattle, USA, May 2010
- [6] Verleg, R.: Turane Resins – New Generation Thermosets, DSM Composite Resins 2009
- [7] N.N.: Daron Turane Resins: Fast track to Advanced Composites in Automotive Applications, DSM Composite Resins 2009
- [8] Van Rijswijk, K.; Lindstedt, S.; Bersee, H.E.N et al.: Reactively Processed Polyamide-6 Structural Composites for Automotive Applications, 6th SPE Automotive 2006, Troy, USA

Anmerkung zu den nachfolgenden Tabellen:

Die vorgestellten Matrixsysteme stellen nur einen Teil des kommerziell verfügbaren Portfolios dar; es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit. Die gezeigten Kennwerte wurden z.T. nach unterschiedlichen Prüfnormen ermittelt, die, soweit möglich, in den Tabellen verzeichnet sind. Für darüber hinausgehende Informationen empfiehlt sich die Auskunft beim Rohstoffhersteller.

System		Hersteller	Topfzeit / Gelzeit	Härtungszyklus für vollständige Aushärtung	Prüfmethoden zu Ergebnissen aus den Diagrammen: ZF = Zugfestigkeit, CH = Schlagzähigkeit V = Viskosität, Tg
UP1	Synolite 1967-G-6	DSM	45 min (TM2625, 2g Butanox M-50 in 100g Harz)	Härtung 24h RT Nachhärtung 24h 70 °C	ZF: ISO 527-2 CH: ISO 179 o. Kerbe V: TM2013, 23°C
UP2	Palatal P80-02	DSM	15 min (TM2625, 1g Trigonox 44B, 0.5g NL49P in 100g Harz)	Härtung 24h RT Nachhärtung 24h 100 °C	ZF: ISO 527-2 CH: ISO 179 o. Kerbe V: TM2013, 23°C
UP3	Atlac 430	DSM	15 min (TM2625, 2g Butanox LPT, 1g NL49P in 100g Harz)	Härtung 24h RT Nachhärtung 24h 120 °C	ZF: ISO 527-2 CH: ISO 179 o. Kerbe V: TM2013, 23°C
PF1	Phenodur VPW9340 Additol VXK1310	Cytec	z.B. Überschreitung von 1000 mPas nach 3h (7%Härter, 20°C)	Härtung mehrere h 70°C Nachhärtung mehrere h 80 °C	
PF2	Cellobond J2027L Härter P382	Hexion	ca. 60min (vermutl. RT)	k.A.	
EP1	Araldit® LY 1564 Härter XB 3485	Huntsman	16-18h 100g, 23°C	Infusion/ Injektion RT-40 °C; Härtung 8h 80 °C	V: ISO 12058-1B Tg: DSC IEC 1006
EP1	Araldit® LY 1564 Härter Aradur® 3486	Huntsman	9-10h 100g, 23°C	Infusion/ Injektion RT-40 °C Härtung 8h 80 °C	V: ISO 12058-1B Tg: DSC IEC 1006
EP1	Araldit® LY 1564 Härter XB 3416	Huntsman	5-6h 100g, 23°C	Infusion/ Injektion RT-40 °C Härtung 8h 80 °C	V: ISO 12058-1B Tg: DSC IEC 1006
EP1	Araldit® LY 1564 Härter Aradur 3487	Huntsman	2-2½ h 100g, 23°C	Infusion/ Injektion RT-40 °C Härtung 8h 80 °C	V: ISO 12058-1B Tg: DSC IEC 1006
EP2	Baxxores ER 5300 Härter Baxxodur EC 5310	BASF	10 (100g, 23 °C) 4 (1000g, 23 °C)	Infusion/ Injektion RT-40 °C Härtung 6h 70 °C	V: Platte-Platte, d25mm, Spalt 1mm, 100s ⁻¹ Tg: Torsionspendel onset
EP3	MGS RIM 935 Härter RIMH 936	Hexion	2 (100 g, 30 °C)	Härtung mehrere h RT Nachhärtung 5h 160 °C	V: k.A: Tg: DMA onset
EP3	MGS RIM 935 Härter RIMH 937	Hexion	3,5 (100 g, 30 °C)	Härtung mehrere h RT Nachhärtung 5h 160 °C	V: k.A: Tg: DMA onset
EP4	Hexcel RTM 6-2	Hexcel	>4 (bei 120 °C) (bei RT: Lagerzeit 15 Tage)	Injektion 80°C Härtung 75 min 160 °C Nachhärtung 120 min 180 °C	V: k.a. Tg: DMA onset
EP5	Araldit® LY 8615 Aradur® 8615	Huntsman	20 bei 25°C ASTM D 2471	24h RT 6h 120 °C 6h 200 °C	V: ASTM D 2393 Tg: DMA onset, ASTM D-4065

Tabelle 1: Die „Klassiker“ – Angaben zu Verarbeitungsverhalten und Formstoffeigenschaften aus Technischen Datenblättern

System		Hersteller	Mischviskosität und Topfzeit	Härtungszyklus für vollständige Aushärtung	Tg
PI1	Polyimid PETI-330	UBE	Viskosität 500 mPas bei 280 °C	Vorwärmen 280 °C, Injektion 320 °C, Härtung 1h 370 °C	330 °C
BMI1	Bismaleinimid Compimide 353RTM-ST	Evonik	Topfzeit 160 °C: > 90 min, DIN 16945 Viskosität 100 °C 400 mPas, DIN 16945	Vorwärmen 100 °C; Injektion 150 °C, Härtung 4h 200 °C, Nachhärtung 4h 250 °C	285 °C
BMI2	Bismaleinimid Compimide 353RTM-HT	Evonik	Topfzeit 160 °C: > 50 min, DIN 16945 Viskosität 100 °C 550 mPas, DIN 16945	Vorwärmen 100 °C; Injektion 150 °C, Härtung 4h 200 °C, Nachhärtung 4h 250 °C	285 °C
BMI3	Bismaleinimid Cycom 5250-4 RTM	Cytec	Topfzeit 177 °C: 35 min Viskosität: ca. 1000 mPas bei 120 °C, RDSII dyn.	Härtung 4h 191 °C, Nachhärtung 6h 243 °C	293°C
BMI4	Bismaleinimid Hexflow RTM651	Hexcel	Gelzeit hot plate 150 °C: 98 min Viskosität 110°C: ca. 100 mPas	Vorwärmen 110 °C; Injektion 150 °C, Härtung 4h 191 °C, Nachhärtung 7h 245 °C	285 °C DMA E*peak
BX1	Benzoxazin Epsilon 99110	Henkel	Viskosität 100 mPas bei 110 °C; keine Überschreitung von 200 mPas innerhalb mehrerer Stunden	Vorwärmen 70 °C, Injektion 90-120 °C, Härtung 90 min 180 °C	191 °C
BX2	Benzoxazin Epsilon 99120	Henkel	Viskosität 100 mPas bei 110 °C; keine Überschreitung von 200 mPas innerhalb mehrerer Stunden	Vorwärmen 70 °C, Injektion 90-120 °C, Härtung 90 min 180 °C	180 °C

Tabelle 2: Die „Hochleister“ – Angaben zu Verarbeitungsverhalten und Formstoffeigenschaften aus Technischen Datenblättern

System		Hersteller	Mischviskosität und Topf-/Gelierzeit	Härtungszyklus für vollständige Aushärtung (T-RTM: Polymerisationszyklus)	Tg (T-RTM: abweichend)
UR1	UP-Urethanharz Viopal VUP 4812B/60 Additol VXT 6225/1	Cytec	Viskosität 100 mPas bei 23 °C; DIN EN ISO 3219 Gelierzeit 20 °C: 60 min; DIN 16945 (18g Additol, 2g Dibenzoylperoxid auf 100 g Harz)	Härtung RT, Nachhärtung 80 °C	107 °C DIN 53445
UR2	VE-Urethanharz Turane Daron 45 Lupranate M20R	DSM	Gelierzeit 25 °C: 20 min, TM 2625 (2% NL64-10P+2%Perkadox CH50L auf 100g Harz) Viskosität 23 °C 200 mPas, DIN TM 2013 (Z2, 100s ⁻¹)	Härtung 24h RT, Nachhärtung 4h 200 °C	200 °C
UR3	UP-Urethanharz Daron 41/B1	DSM	Gelierzeit 25 °C: 8-16 min , TM 2625 (2% NL64-10P+2%Perkadox CH50L auf 100g Harz) Viskosität 23 °C 250 mPas, TM 2013 (Z2, 100s ⁻¹)	Härtung 24h RT, Nachhärtung 4h 120 °C	130 °C
UR4	Polyisocyanuratharz Blendur VP.90IK28	Bayer	Viskosität 1K-System 40 mPas, 25 °C Gelierzeit 160 °C: ca. 160s	Härtung 3h 80 °C + 3h 120 °C + h 160 °C + 3h 200 °C	ca. 200 °C
CY1	Primaset BA-200	Lonza	Gelierzeit 200 °C > 20 min Viskosität 80 °C 700 mPas	Vorwärmen 80 °C, Härtung z.B. 1h 150 °C, 3h 200 °C, 3h 270 °C	250 °C DMA tan δ
CY2	Primaset PT-30	Lonza	Gelierzeit 200 °C > 30 min Viskosität 80 °C 400 mPas	Vorwärmen 80 °C, Härtung z.B. 1h 150 °C, 3h 200 °C, 3h 270 °C	400°C DMA tan δ
CY3	EX1545	Tencate	Topfzeit 24h 25 °C Viskosität 80 °C 35 mPas	Vorwärmen, Injektion z.B. 50 °C Härtung 2h 177 °C	173 °C
CY4	EX-1551-1	Tencate	Topfzeit 8h 50 °C Viskosität 80 °C 200 mPas	Vorwärmen, Injektion 50 °C, Härtung 2h 260 °C	330 °C
TP1	CBT (div. Typen)	Cyclics	Viskosität 180 °C 20 mPas Topfzeit katalysatorabhängig	Vorwärmen / Mischen 165-170 °C, Polymerisation 180-200 °C	HDT 150 °C
TP2	Anionisches Polyamid	<i>im Projektstadium</i>			Tm 218 °C

Tabelle 3: Die „Neuen“ – Angaben zu Verarbeitungsverhalten und Formstoffeigenschaften aus Technischen Datenblättern