



Das faserverstärkte Polyamid-Kajak des Designers Haluzka ist mittels In-Situ-Polymerisation im Vakuuminfusionsprozess entstanden (Bild: BASF)

Harze und Reaktivsysteme

Faserverbundkunststoffe werden endgültig serienreif

Epoxidharze und Polyurethane warten mit immer kürzeren Härtingszeiten auf. Es ist ein regelrechter Wettlauf entbrannt, um die automobilen Großserie zu bedienen. Die In-Situ-Polymerisation bleibt spannend. Doch der größte Teil der Composites befindet sich in ruhigem Fahrwasser. Ökologische Aspekte und Brandresistenz kennzeichnen die Neuentwicklungen.

Unter den deutschen Composites-Unternehmen werden allgemeines Geschäftsklima und eigene Geschäftslage derzeit als ausgesprochen positiv bewertet. Dies ergab die jüngste Marktbefragung der 2013 aus vier führenden Organisationen der deutschen Faserverbundindustrie gegründeten Wirtschaftsvereinigung Composites Germany, Frankfurt [1]. Von den Werkstoffen sieht man kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) als stärksten Wachstumstreiber (Bild 1) wobei das Wachstum in der Automobil- und Luftfahrtindustrie erwartet wird.

Der Markt für duroplastische glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) hat sich mit einer europaweiten Produktionsmen-

ge von etwa 900 kt in den letzten Jahren weitgehend stabilisiert [2]. Rückgänge bei einzelnen Anwendungen und Verarbeitungsprozessen werden von Zuwächsen in anderen Bereichen kompensiert. Jeweils ein Drittel der gesamten Produktionsmenge entfällt auf die Segmente Transport und Bau; weitere Absatzmärkte sind E&E sowie Sport und Freizeit.

Zwar lag der globale Bedarf an CFK im Jahr 2011 noch bei nur 59 kt, doch wächst der Markt derzeit mit über 13% jährlich. Für 2020 wird ein Verbrauch von 208 kt prognostiziert. Mit 23% des Bedarfs liegt bei den Anwendungen die Windkraft ganz vorn; bei den Umsätzen ist die Luftfahrt Spitzenreiter [3].

Brandschutz und Ökologie

Dem vermehrten Einsatz struktureller ungesättigter Polyesterharzteile im öffentlichen Transport tragen Entwicklungen zum Brandschutz Rechnung. Die gängigen mineralischen Zuschlagstoffe wie Aluminiumtrihydroxid oder Magnesiumhydroxid erhöhen die Viskosität von Polyester- und Vinylesterharzen so stark, dass in der Regel keine Verarbeitung mit Verfahren wie Resin Transfer Molding (RTM) oder Vakuuminfusion möglich ist. Außerdem lassen sich hochfeste textile Gelege kaum tränken. Ein neues Konzept der Büfa Composite Systems GmbH & Co. KG, Rastede, sieht daher einen mehrfachen Bauteil-

	Harzviskosität Brookfield [mPas]	Wärmefreisetzungsrate nach ISO 5660-2 [kW/m ²]	Zugfestigkeit 4mm-Laminat [N/mm ²]
UP-ATH hochgefüllt, glas-mattenverstärkt	2300–3000	70 (= HL2)	88
UP-ATH moderat gefüllt + Intumeszenzgelcoat, glasgewebeverstärkt	700–1500	65 (= HL2)	204
VE LEO, glasgelege-verstärkt	240–340	45 (= HL3)	554

Tabelle 1. Mithilfe des Brandschutzkonzepts LEO (Lightweight with Extreme Opportunities) wird es möglich, hochfeste Faserverbundkunststoffe durch Injektions- oder Infusionsverfahren herzustellen (Bild: BÜFA)

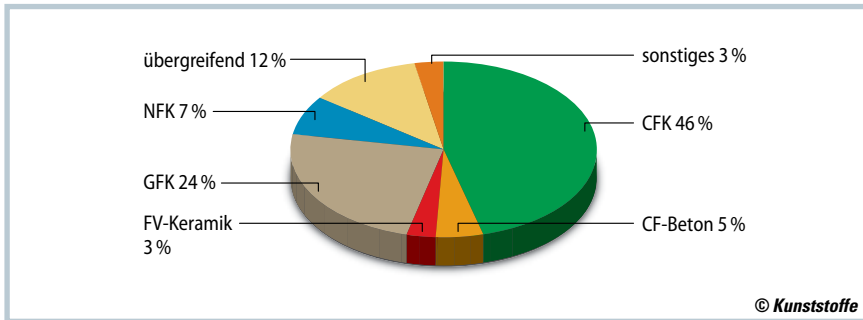


Bild 1. Wachstumstreiber im Composites-Bereich, Stand 2014 (Bild: Composites Germany)

schutz vor, ohne die Fließfähigkeit der Matrix maßgeblich einzuschränken. Erste Maßnahme ist die Verwendung von Protection Layers, ein Gelcoat oder Topcoat mit intumeszierenden Eigenschaften. Als zweite ist das Vinylesterharzsystem selbst modifiziert, und schließlich werden multi-axiale GF- und CF-Armierungsmaterialien eingesetzt, die ebenfalls brandschutztechnisch ausgerüstet sind [4]. Nachweise für die Erfüllung etlicher nationaler und EU-weit gültiger Brandschutznormen für die Branchen Marine, Bau und Transport werden so erbracht (**Tabelle 1**).

Früher bestand die Ökologie bei der Polyesterharzverarbeitung im Wesentlichen daraus, die Styrolemissionen zu reduzieren. Heute haben die führenden Anbieter alle auch vollständig styrolfreie Harze im Programm [5–8]. Auch ungesättigte Polyester auf partiell pflanzlicher Basis sind erhältlich.

Für das durch die European Chemicals Agency in Beobachtung befindliche Cobalt-oxoat bietet Umicore, Brüssel [9] einen Alternativbeschleuniger an, bei dem das Cobalt in eine Polymerstruktur eingebettet ist. Mit Blue-Cure von Akzo Nobel N.V., Amsterdam/Niederlande ist sogar ein vollkommen cobalt-freier Beschleuniger erhältlich (**Bild 2**) [10].

Neuheiten aus der Acrylatchemie

Monomere, aus denen sich reaktiv thermoplastische Faserverbunde herstellen lassen,

liegen im Trend, denn sie vereinigen flexible Verarbeitung mit ausgewogenen Formteileigenschaften. Der Acrylat-Chemie entstammt eine neue Produktlinie von Arkema, Colombes/Frankreich, für thermoplastische Composites [11]. Das transparente, niedrigviskose Elium lässt sich ähnlich wie Polyesterharze verarbeiten. Es ist besonders für große Bauteile bei geringem Werkzeuginvestment gut geeignet (**Bild 3**). Das Endprodukt zeigt im Zugversuch Eigenschaften, die mit Epoxidharzen für analoge Anwendungen vergleichbar sind, lässt sich aber verformen, schweißen und aufschmelzen.

Das Portfolio umfasst Flüssigsysteme vor allem für Light-RTM und Vakuuminfusion. Legt man einen thermogeformten Träger, beispielsweise aus ABS/PMMA (Acrylnitril-Butadien-Styrol/Polymethylmetacrylat) im Werkzeug vor, lassen sich lackierfrei Bauteile mit Class-A-Oberfläche erzeugen.

Windenergie als großer Absatzmarkt

Seit Jahren wachsen europaweit die Kapazitäten an Strom aus Windkraft jährlich um jeweils mindestens 10 GW – derzeit liefert europäischer Wind Strom für etwa 60 Mio. Haushalte. Das eröffnet einen riesigen Absatzmarkt für Epoxidharze und Verstärkungsfasern. Bereits etabliert hat sich die Epoxidharzmatrix für faserverstärkte Rotorblätter, bestehend aus »



Bild 2. Für den Designerstuhl Pastoe Low Chair 03 kommt ein flachverstärktes, vollständig cobaltfreies Polyesterharz mit Beschleuniger auf BluCure-Basis zum Einsatz (Bild: DSM/Akzo Nobel/NPSP Compositen)



Bild 3. In-Situ-Acrylat macht Infusion bei Raumtemperatur möglich und führt zu schadenstoleranten Bauteilen: CFK-Boot mit thermoplastischer Matrix (Bild: Arkema/Canoe)

Baukastensystemen mit verschiedenen reaktiven Härtern oder latenten Systemen. Den zunehmenden Kräften durch Einsatz längerer Offshoreblätter wird man durch partiellen Einsatz von CFK gerecht. Wurzelringe auch für größere Dimensionen können per Wickelverfahren entstehen; dies macht eine Epoxid-Entwicklung der BASF SE, Ludwigshafen, mit langen Offenzeiten möglich [12] (Bild 4).

Härtungsgeschwindigkeit unterschreitet 2-Minuten-Marke

Im RTM-Verfahren hergestellte Polyester- und Epoxidharzbauteile bedienen schon seit einigen Jahrzehnten kleine Serien im Rennsport und im Nutzfahr-

zeugbau. Sicht- und Strukturbauteile, Kabinenkomponenten und Dächer sind typische Anwendungen. Die Dauer der Injektions- und Härtungsphase kann traditionell durchaus im Bereich einer Stunde liegen, was keine Option für große Stückzahlen ist.

Dank neuer Epoxidharzsysteme und der Entwicklung des Hochdruck-RTM-Verfahrens ist in den letzten Jahren der Vorstoß der endlosfaserverstärkten Epoxidharz-Composites in die automobilen Großserie geglückt. Die meist kohlenstofffaserverstärkten Bauteile wie Seitenwände, Bodenwannen, Stoßfängerträger und Crashboxen können so mehr als 100 000-fach jährlich hergestellt werden.

Die zugrunde liegenden thermolabilen Epoxid-Spezialtypen der Marken Baxxodur, Voraforce, Epikote und Araldite der verschiedenen Rohstoffanbieter sind in den vergangenen Jahren auf Schnellhärtung getrimmt worden [12–15]. Die mit unter 200 mPas ausgesprochen niedrige Viskosität sorgt für eine gute Tränkung der Faserhalbzeuge, je nach Bauteil innerhalb von weit weniger als einer Minute; die Härtungsgeschwindigkeit unterschreitet allmählich die 2-Minuten-Marke (Bild 5). Die Glasübergangstemperaturen liegen in der Regel grob um 120 °C.

Ein weiteres innovatives Verfahren zur Herstellung von Bauteilen mit Endlosfaserverstärkung ist das Pressen imprägnierter Faserhalbzeuge bzw. Preforms, das ebenfalls mit kurzen Taktzeiten auskommt. Das Verstärkungsmaterial wird in der Fertigungslinie mit einem thermolabilen Harz-Härter-System versehen,

dann im Werkzeug kompaktiert und gehärtet. Es gibt Typen, die sich flüssig aufsprühen lassen, und auch ein pulverförmiges, schmelzbares Produkt zum Aufstreuen auf die Fasern [15, 16].

Matrixharze auf Polyurethanbasis

Mit enormem Tempo ziehen Matrixharze auf Polyurethan-Basis in die industrielle Fertigung ein [12, 15, 17]. Sie sind allen gängigen Verarbeitungsmethoden für die Herstellung von Hochleistungsfaserverbundkunststoffen zugänglich und punkten durch hohe Bauteilzähigkeit und Schadenstoleranz. Gegenüber den ersten RTM-Polyurethanen konnte zudem die Glasübergangstemperatur gesteigert werden, was nicht nur höhere Einsatztemperaturen, sondern auch eine frühere Entformung im Fertigungsprozess ermöglicht.

Die zweikomponentigen Flüssigsysteme härten mit Katalysatoren nach einem Snap-Cure-Mechanismus, sodass die Offenzeit in weiten Bereichen einstellbar und die Härtungsdauer ausgesprochen kurz ist. Ihre Anfangsviskosität liegt mit maximal 100 bis 200 mPas – bei Verarbeitungstemperaturen von etwa 80 bis 120 °C – deutlich niedriger als bei herkömmlichen Reaktionsharzen. Dank geringem Fließwiderstand in der Form lassen sich so auch großflächige mehrlagige Faserhalbzeuge effektiv und ohne maßgebliche Faserverschiebung tränken. Damit verbunden sind niedrige Drücke im Injektionsprozess, was zu qualitativ hochwertigen Teileober-

Die Autorin

Dr.-Ing. Eva Bittmann ist Geschäftsführerin des Sachverständigenbüros *werkstoff&struktur*, Itzgrund, und als vereidigte Gutachterin sowie freiberufliche Fachjournalistin tätig.

Service

Literatur & Digitalversion

» Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/902850

English Version

» Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

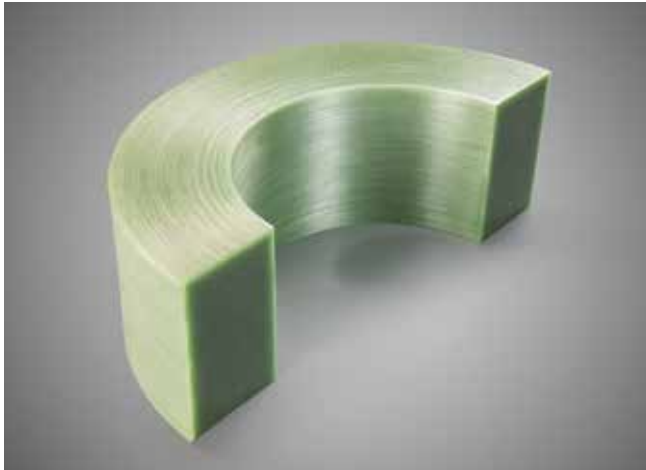


Bild 4. Segment eines 12 cm dicken GFK-Wurzelrings für Rotorblätter
(Bild: BASF)

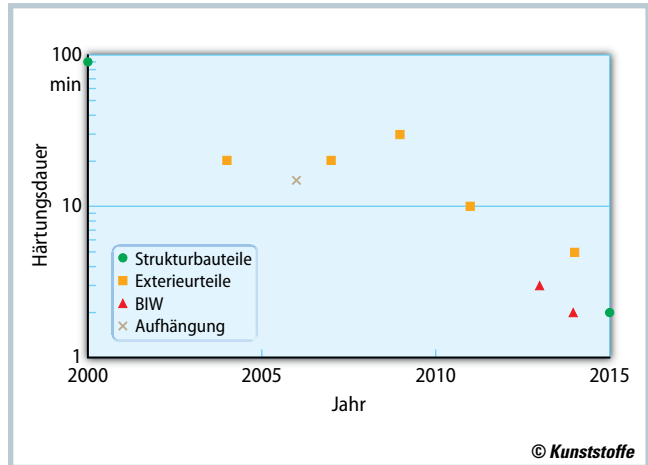


Bild 5. Die Härtungsdauer von Epoxidharz-Härter-Systemen für Automobilkomponenten wurde in den letzten Jahren entscheidend gesenkt (Bild: Momentive)

flächen führt. Werkstoff- und Verfahrensentwicklungen fokussieren daher die Oberflächentechnologie in besonderem Maße.

Die Henkel AG & Co. KgaA, Düsseldorf, bietet bereits die zweite Generation eines Polyurethan-Matrixharzes kommerziell

an. Das zugesetzte interne Trennmittel gewährleistet eine gute Entformbarkeit und ist zudem auf ein PUR-Lacksystem der Firma Rühl AG & Co. Chemische Fabrik KG, Friedrichsdorf abgestimmt. Dieser „filler“-Lack wird im RTM-Verfahren in einem zweiten Schritt auf das gehärtete

Bauteil injiziert und gleicht noch vorhandene Unebenheiten aus. Die anschließende endgültige Lackierung führt ohne weitere Vorbehandlung zu sehr hochwertigen Oberflächen. **Bild 6 links** zeigt ein lackiertes CFK-Dachsegment mit dem – Polyurethan-Matrixharz Loctite Max 3. »

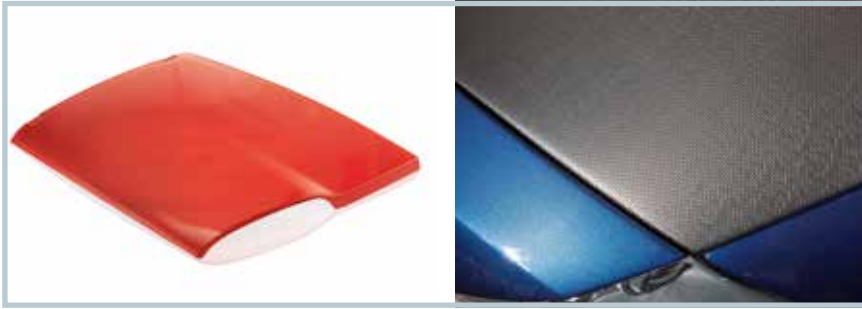


Bild 6. Links: CFK-Dachsegment mit Polyurethan-Matrixharz des Roding Roadster: Qualitativ hochwertige Lackierung dank injiziertem „filler“-Lack; rechts: Motorhaube des BMW Z4 Street Shark: Die bionische Oberfläche wurde von Haihaut abgeformt (Bilder: Henkel, Frimo Group)

Durch die detailgenaue Abformung einer Haihaut-Oberfläche wird der Luftwiderstand bewegter Faserverbundteile deutlich reduziert, realisiert bei Motorhaube und Dachmodul des BMW Z4, genannt „Street Shark“, wie **Bild 6 rechts** zeigt [18]. Der neue Polyurethan-Rohstoff der Huntsman GmbH, Deggendorf, mit der übergreifenden Bezeichnung Vitrox ermöglicht bei speziellen Typen sogar eine Glasübergangstemperatur von über 280°C. Derartige Formstoffe sind beispielsweise einer Inline-KTL-Lackierung zugänglich.

Auch der BMW i3 besitzt bereits PUR-Composites. In die 1,4 mm dünne, crashtaugliche CFK-Hintersitzschale aus dem BASF-Material Elastolit sind Cupholder-Befestigung und Ablageschale bereits integriert [12, 19].

Flüssig zum Polyamid

Hochleistungsfaserverbundkunststoffe aus reaktiver Verarbeitung gelingen nun auch mit Polyamid (PA), das von allen Reaktivmatrixen die höchste Zäh-

heigkeit bei gleichzeitig hervorragender Steifigkeit aufweist. Die aus dem Ausgangsmonomer Caprolactam sowie einem Aktivator bzw. Katalysator zusammengesetzten granulatformigen Komponenten von BASF werden bei Temperaturen oberhalb 70°C aufgeschmolzen, gemischt und mit wasserähnlicher Viskosität in das mit Verstärkungstextil belegte Werkzeug injiziert. Bei etwa 150°C erfolgt die minutenschnelle anionische Polymerisation zu PA6 [12].

Unter Hochdruck entstehen erste Teile im RTM-Prozess für das Automobil, wie etwa der Prototyp einer B-Säule. Anhand eines Kajaks konnte demonstriert werden, dass sich das In-Situ-PA jedoch auch für die Vakuum-Infusionstechnik eignet (**Titelbild**). Das über 2,60 m lange Boot ließ sich bei einem Unterdruck von 0,9 bar in nur 60 s füllen.

Anbindung zur Faser

Auch bei den neuen Reaktivsystemen muss die Anbindung zur Faser stimmen. Die für das reaktive PA6 entwickelte

Glasfaserschichte bildet zwischen der Glasoberfläche und den Caprolactam-Molekülen im Verlauf der Polymerisation eine kovalente Bindung aus [20]. Glas- und Kohlenstofffasern, die bei In-Situ-Acrylat zum Einsatz kommen, wurden ebenfalls mit angepassten Schichten ausgerüstet [11].

Um die Formstabilität gestapelter Faserlagen bei der Harzinjektion zu gewährleisten, empfiehlt sich das Aufspritzen und anschließende Wärmebehandeln eines vernetzbaren Binders [14]. Im Part via Preform-Verfahren befindet sich ein Binder bereits auf Kohlenstofffasern, mit denen sich Lang- und Endlosfaser-Prepregs flexibel gestalten lassen [21].

Duroplastische Formmassen

Phenolharzformmassen bauen ihre Stellung als temperaturstabile Werkstoffe für Automobilkomponenten aus. In vielfältigen Anwendungen der letzten Jahre konnte so der verarbeitungstechnisch aufwendigere Aluminiumdruckguss umgangen werden. Neben geringerem Bauteilgewicht werden dadurch auch Herstellungskosten gespart. Für Vakuumpumpen beispielsweise werden mineral- und glasfasergefüllte Phenolharzcompounds der Momentive Performance Materials GmbH, Leverkusen, eingesetzt, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient ähnlich niedrig ist wie der von Stahl. Zudem verhält sich das Material in dieser Hinsicht isotrop, was für spritzgegossene verstärkte Kunststoffe eine Besonderheit ist. Da Bauteile unter der Motorhaube dynamische Kräfte sowohl vom Motor als auch vom Fahren aufnehmen müssen, kommt der Ermüdungsfestigkeit eine besondere Bedeutung zu. Dabei weisen Phenolharzcompounds auch nach 10^6 Lastspielen eine nur um etwa 20% verminderte Ermüdungsfestigkeit auf (**Bild 7**) [14].

Fazit

Der Schritt zur automatisierten Verarbeitung reaktiver Composites ist getan, innovative Flüssigsysteme für jeden Zweck stehen zur Verfügung. Aus technologischer Sicht könnten die Aussichten für die Faserverbundindustrie kaum besser sein. ■

Bild 7. Die Ermüdungsfestigkeit von Phenolharzcompounds übertrifft diejenige glasfaserverstärkter Hochleistungsthermoplaste deutlich. Zugschwellversuch, $R = 0,1; 5 \text{ Hz}$ (Bild: Momentive)

