



Reaktivsysteme und Faserverbundkunststoffe

Faserverstärkte Kunststoffe sind so bedeutend wie nie zuvor und setzen weltweite Wachstumsimpulse

Die Steigerungsraten für kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe bleiben zweistellig. Unter den Werkstoffen ist Polyurethan der facettenreiche Newcomer. Innovative Pultrusionsverfahren beeindrucken durch wirtschaftliche Serienproduktion.



Das Interesse an umweltschonenden Technologien nimmt überall auf der Welt zu. Dies beschert faserverstärkten Kunststoffen weiterhin ein anhaltendes globales Wachstum [1, 2]. Der Windenergiemarkt hat in den letzten Jahren jährlich um über 15% zugelegt, wenngleich schwerpunktmäßig außerhalb Europas [3]. Weitere Treiber sind die Luftfahrt und das Transportwesen.

Die regelmäßige Umfrage der Composites Germany zeigt, dass die deutschen Unternehmen seit Jahren die eigene Geschäftslage grundsätzlich besser beurteilen als die generelle. Denn in Europa gehen Wachstumsimpulse zu einem maßgeblichen Teil von Deutschland aus (Bild 1), das seit Jahren mit überdurchschnittlichem Wachstum punkten kann, nicht zuletzt aufgrund der Entwicklungen im Automobil- und Energiesektor [4].

Europaweit stieg der Absatz glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFK) – mit geschätzten 1,069 Mio. t wurde 2015 das höchste Niveau seit acht Jahren erreicht. Dafür sind vor allem die überdurchschnittlichen Steigerungsraten bei den thermoplastischen Composites GMT (glasmattenverstärkte Thermoplaste) und LFT (langfaserverstärkte Thermoplaste) verantwortlich. Anwendungen im Transportwesen und im Bereich E&E nehmen europaweit nach wie vor knapp 70% des

Visualisierung des Elementfassadensystems „BioBuild“ mit selbsttragender Außenhaut aus flachverstärktem Biopolyesterharz (© Arup)

	2012	2013	2014
Windenergie	23 %	14 %	14 %
Luft- und Raumfahrt	18 %	30 %	29 %
Sport & Freizeit	17 %	14 %	12 %
Fahrzeugbau	5 %	5 %	16 %

Tabelle 1. Globaler mengenbezogener Bedarf an Kohlenstofffasern in den wichtigsten Branchen [2] (Quelle: Carbon Composites)

GFK-Verbrauchs ein [1]. Stärkster Technologietrend bei den duroplastisch basierten glasfaserverstärkten Kunststoffen sind die geschlossenen RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) (**Bild 2**). Für GFK weiterhin wichtiger Rohstoff ist das ungesättigte Polyesterharz, dessen Preis sich mit der allgemeinen Tendenz für petrochemische Rohstoffe seit Jahren nach unten bewegt, wie der Plastixx Composites-Index zeigt (**Bild 3**) [5].

Der weltweite Markt für kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) wuchs 2014 gegenüber 2013 mengenbezogen um 15%, für die weiteren Jahre wird ein Wachstum von 11% prognostiziert. Die Anwendungsschwerpunkte haben sich in den letzten Jahren verschoben, wobei die Luft- und Raumfahrt die Windenergie inzwischen wieder zurückgedrängt hat; der Fahrzeugbau gewinnt zudem deutlich an Dynamik (**Tabelle 1**) [2]. Prepreg-Ablegeprozesse, Pultrusion und Wickeln machen bei den kohlenstofffaserverstärkten Composites über 70% der Verarbeitungsverfahren aus; etwa 20% werden flüssig imprägniert. Der Anteil der thermoplastischen CFK-Werkstoffe liegt bei einem knappen Viertel und damit viel höher als bei glasfaserverstärkten Kunststoffen, bei denen duroplastische Matrices stark dominieren [1].

Aliancys, Olin und Covestro gehen aus Umstrukturierungen hervor

Einige große Namen findet man im Reaktionsharzgeschäft aktuell nicht mehr. Der Ausgliederung des Bereichs „Composite Resins“ aus dem Chemiekonzern DSM, Sittard/Niederlande, folgte die neue Bezeichnung „Aliancys“. Sie steht für das Joint Venture von DSM mit Mehrheitseigner CVC Capital Partners, London/Großbritannien. Ebenso hat Dow Chemical, Midland, Michigan/USA, 2015 seine Global

Epoxy-Aktivitäten mit Olin Corporation, Clayton, Missouri/USA, zusammengeführt. Seit einem guten Jahr schließlich firmiert der Polyurethanlieferant Bayer

MaterialScience, Leverkusen, unter der Bezeichnung der rechtlich und wirtschaftlich unabhängigen Bayer-Tochter Covestro.

Ultraschnelle Vernetzung

Während ungesättigte Polyester, ergänzt durch Vinylester- und Hybridharze, ihre Stellung in traditionellen Einsatzgebieten bewahren, werden für endlosfaserverstärkte Hochleistungscomposites vorwiegend Epoxidharze (EP) eingesetzt. Ein inzwischen ansehnliches Portfolio kom- »

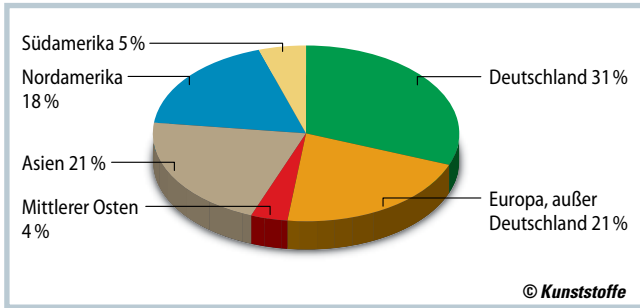


Bild 1. Wachstumsimpulse nach Regionen, Januar 2016 (Quelle: Composites Germany)

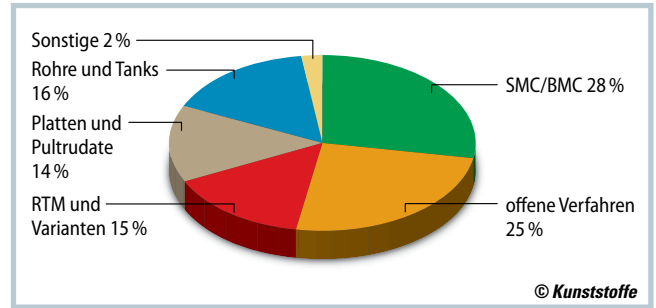


Bild 2. Technologien für die Verarbeitung duroplastischer glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFK), 2015 (Quelle: AVK)

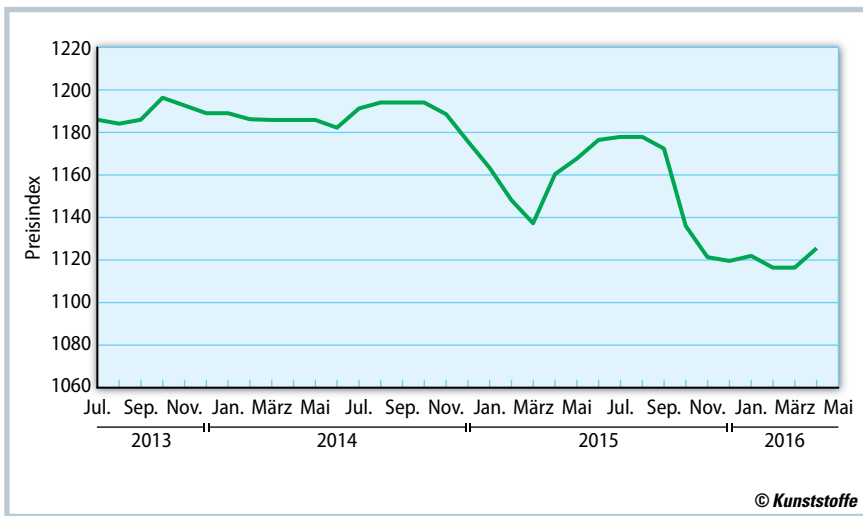


Bild 3. Polymerpreisindex Plastixx Composites für Orthoharze und Glasfaserverstärkungen (Quelle: KI Kunststoff Information, www.KIWeb.de)

merzieller Polyurethane (PUR), die sich für das flüssige Faserimprägnieren eignen, ergänzt das Angebot.

Für Großserien von Fahrzeugkomponenten wie Karosserieteile, Blattfedern und Bodenplatten sind EP-Harze mit dem

sogenannten Snap-cure-Mechanismus gefragt, die erst bei erhöhten Temperaturen, dann jedoch äußerst schnell härten. Nicht zuletzt aufgrund erhöhter Prozesstemperaturen im HP (high pressure)-RTM-Verfahren brechen sie weiter-

hin Geschwindigkeitsrekorde. Ein besonders hitzerobustes neues Harz-Härter-System erreicht eine minimale Härtingszeit von 30 Sekunden bei 140 °C. Gegenüber früheren Automotive-Versionen, z. B. für die BMWi-Serienproduktion, wurde die Bruchdehnung auf 5%, die Glasübergangstemperatur T_g auf 120 °C erhöht [6]. Dem hohen Interesse der Automobilindustrie kommen auch andere Anbieter mit ähnlichen Epoxidharzsystemen entgegen [7–9]. Für minimale Zykluszeiten sind explizit Varianten des RTM-Prozesses, z. B. Kombinationen aus Flüssigimprägnier- und Pressverfahren, notwendig [6, 10–12]. Jüngste Fortschritte in der Epoxidchemie steigern die Effizienz durch Harzsysteme, deren Reaktivität und Fließverhalten sich während des Verarbeitungszyklus flexibel anpassen [6]. Die textilen Verstärkungslagen werden zudem optimal durch co-härtende Epoxidbinder fixiert [9].

RTM-fähige Polyurethane mit ihren traditionell kurzen Reaktionszeiten »

Hersteller	Handelsname	Prozess	Anwendungsbeispiel	Zug-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Angaben zur Duktilität	T_g [°C]
Henkel	Loctite MAX 3	RTM*	strukturelle Automobilteile	3,1	90	$K_{IC}=1,3 \text{ MPa m}^{1/2}$	125
	Loctite MAX 5	RTM*	Automobilräder	2,7–3,0	50–65	$K_{IC}=1,5–1,8 \text{ MPa m}^{1/2}$	230–270
Huntsman	Vitrox V-135	RTM*	strukturelle Automobilteile	2,99	89	$\epsilon=8,5\%$	135
	Vitrox V-180	RTM*		2,78	98	$\epsilon=7,6\%$	180
	Vitrox V-225	RTM*		3,23	62	$\epsilon=2,3\%$	225
	Rimline SK 97007	Pultrusion	Windkraft, Fensterprofile, Paletten, Automobil	2,9	83	$\epsilon=9,4\%$	131
BASF	Elastocoat C6226-100	Pultrusion	Windkraft	3,0	65	$\epsilon=4\%$	110
Covestro	Baydur	RTM*	strukturelle Automobilteile	2,7	65	$\epsilon=5\%$ $K_{IC}=2,14 \text{ MPa m}^{1/2}$	126
	Baydur	Vakuuminfusion	Windkraft	2,9	79	$\epsilon=5\%$	85
	Baydur PUL 2500, 3500	Pultrusion	Fensterprofile, Paletten	2,7	69	$\epsilon=8\%$	132

Tabelle 2. Vergleich neuer Polyurethanprodukte für die Composites-Industrie (unverstärkte Systeme, Prüfbedingungen siehe Herstellerangaben;

*RTM: umfasst diverse Verfahren wie HP-RTM / Nasspressen / Spaltimprägnieren) (Quelle: Hersteller)



Bild 4. Im HP-RTM-Verfahren entstandener Technologiedemonstrator eines Mountainbike-Lenkers aus dem Polyurethan Elastolit (© BASF)

und niedrigen Viskositäten ziehen als Faserverbundmatrix in die Serienproduktion ein [13, 14]. Umfangreiche Entwicklungen zeigen die große Vielfalt, die die PUR-Chemie zu bieten hat (Tabelle 2) [6, 7, 15–17]. Neben zähelastischen und rissresistenten Klebstoffen für FVK- und Hybridanwendungen sind temperaturstabile Harzvarianten für Composite-Anwendungen auf dem Markt, deren Glasübergangstemperaturen mit bis über 200 °C weit über den PUR-Alltag hinausgehen [6]. Erstmals sind auch pultrudierbare aliphatische Polyurethane mit hoher UV- und Chemikalienbeständigkeit verfügbar [17]. Somit ist ein ernstzunehmender Konkurrent für Epoxide entstanden [18], auch wenn wohl die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ausgangsstoffe für Epoxidverarbeiter gewöhnungsbedürftig ist.

In Zusammenarbeit mehrerer Rohstoff- und Anwenderfirmen wurde ein Mountainbike-Lenker aus Polyurethan konzipiert, der über sehr gute Dauerbelastbarkeit und hohe Schadenstoleranz verfügt (Bild 4). Das geometrisch komplexe Hohlbauteil wird aus umflochtenen Kernen im HP-RTM-Verfahren gefertigt, was wirtschaftlich nur durch eine integrative Betrachtung der gesamten Prozesskette möglich ist [16].

Werkstoffe für Windkraft und Gebäude

Vielerorts – derzeit vornehmlich in China – boomen Rotorblätter, die zum weit überwiegenden Teil aus verstärkten Epo-

xiden bestehen. Standard sind seit vielen Jahren auf die Teilegröße und Verarbeitungsverfahren abgestimmte Harz-Härter-Systeme. Mit höherer Glasübergangstemperatur als die klassischen Windkraft-Epoxidsysteme, geringerer Schwindung sowie schwächerer Wärmeentwicklung können auch hier Polyurethane punkten [17]. So lassen sich besonders leichte und hochstabile PUR-Holmgurte mittels Vakuuminfusion fertigen, dank angepasster Glasgelege zudem mit optimierter Imprägniergeschwindigkeit (Bild 5) [19]. Die hier realisierte Gurtlänge



Bild 5. Schnelle Fasertränkung sowie Bauteilrobustheit prägen die Holmfertigung mit Baydur-Polyurethan von Covestro und Saertex-Glasfasergelege (© Duplexmedia)

von 45 m kann bei Verwendung von Kohlenstofffasern noch deutlich erhöht werden. Mit dem kontinuierlichen Pultrusionsprozess als Alternative zu den traditionellen Verarbeitungsverfahren entstehen Holmgurte und Blattwurzelemente aus CFK bzw. GFK [16, 20].

Architekturtrends greifen zunehmend auf FVK zurück, wie verschiedene jüngere Fassadenprojekte zeigen. Während bei „Wall E+“ [21] faserverstärkte Profile für multifunktionelle Gebäudehüllen sorgen, entstanden im Projekt „BioBuild“ [22] wirtschaftlich konkurrenzfähige und energiesparende Biocomposite-Prototypen für Fassaden und Unterkonstruktionen (Titelbild). Auch bei Fenster- und Türprofilen sind Composites zunehmend gefragt.

Pultrudiertes Design

Wie ein roter Faden zieht sich das Thema wirtschaftliche Produktion durch die Neuheiten. Nachdem HP-RTM-Verfahren für endlosfaserverstärkte Strukturbauteile etabliert sind, rückt zunehmend die bereits vorgehend erwähnte kontinuierliche Pultrusion in den Fokus, die in puncto Fertigungsgeschwindigkeit und Fasergehalt Trümpfe ausspielen kann. Zwar sind die Teilegeometrien eingeschränkt, doch durch geschicktes Konstruieren und neue Prozessvarianten sind vielfältige Serienanwendungen zugänglich. Hochkomplexe Automobilkomponenten mit Struk- »



Bild 6. Vorderer Stoßfänger aus reaktiv pultrudiertem, faserverstärktem In-situ-Polyamid

(© Hyundai Motor Europe Technical Center)



turschaumkern lassen sich beispielsweise im „PulPress“-Verfahren realisieren, wobei die Querschnittsänderung der kohlenstofffaserverstärkten Profile während des Prozesses erfolgt [23].

In der Pultrusion haben sich neben den herkömmlichen Reaktionsharzen schon seit längerem Polyurethane etabliert (**Tabelle 2**). Daneben kann auch der „in situ“-reaktive Werkstoff Polyamid aus ϵ -Caprolactam mit hervorragender Fasertränkung, kurzen Verarbeitungszeiten und den Thermoplast-typischen Bauteileigenschaften punkten [24]. Am Beispiel eines vorderen Stoßfängerquerträgers lässt sich zeigen, dass pultrudierte Profile sowohl hinsichtlich Leichtbau als auch Kosten metallischen Lösungen überlegen sind (**Bild 6**) [25]. Die gekrümmten Teile entstehen mithilfe der „Curved Reactive Thermoplastic Pultrusion“ (CRTP), wobei der Einsatz unidirektionaler Glas- oder Kohlenstofffasern und/oder Glasgewebe variabel an die Lastanforderungen angepasst wird. Der Radius des Querträgers wird direkt im Anschluss an die Pultrusion angeformt; danach erfolgt das Überspritzen.

Mit FVK-Hybrid-Streben im Vorderwagen und Unterbodenbereich, die sowohl gegenüber Stahl als auch reinem CFK ein sehr gutes Preis-Leistungsverhältnis aufweisen, lassen sich Steifigkeit und Geräuschkämpfung verbessern. Die im Pullbraiding-Verfahren mit einem Multimaterialmix umflochtenen Stahlbänder bieten hohen Korrosionsschutz und ermöglichen eine wirtschaftliche Fügetechnik im Krafteinleitungsbereich [26].

Hochtemperatur günstiger

Neue Benzoxazin-Matrixsysteme bleiben bei Temperaturen um 100 °C über mehrere Stunden flüssig verarbeitbar und härten deutlich unter 200 °C, auch außerhalb des Autoklaven [6]. Dies ermöglicht beispielsweise die kostengünstige Massen-anwendung von polymeren Hochtemperatur-Leiterplatten in der Leistungselektronik [27].

Sowohl für die Prepregherstellung als auch für RTM-Verfahren geeignet ist ein neues niedrigschmelzendes und niedrigviskoses Bismaleinimid (BMI), das auch gemeinsam mit herkömmlichen BMI-Werkstoffen verarbeitet werden kann. Mit um 15–20 °C erniedrigten Prozesstemperaturen erreichen optimierte Formulierungen Glasübergangstemperaturen von bis zu 295 °C [28].

Ökologische Alternativen

Obwohl praktisch unverzichtbar, haftet ungesättigten Polyesterharzen (UP) ihr „Styrol-Geruch“ an, der weiterhin zu Matrix-Alternativen motiviert. Ersatz können emissionsfreie Flüssigkunststoffe für Bodenbeschichtungen und Composites

bieten, die mithilfe der „Poly-Acrylat-Coating-Technologie“ hergestellt werden [29]. Lösungsmittelfreie „Vinylhybride“ sind dank einer latenten Hochtemperaturhärtung auch bei Raumtemperatur lagerfähig und zeichnen sich wie die UP-Harze durch eine verarbeiterfreundliche radikalische Härtung aus [30].

Ein wasserbasierter duroplastischer Acrylatbinder verleiht dem weltweit ersten naturfaserverstärkten Dachrahmen für Autos exzellente Leichtbaueigenschaften und Hitzebeständigkeit [16, 31]. Bei Polyesterharzbauteilen mit Biofasern musste das Verstärkungsmaterial bislang gründlich getrocknet und umgehend verarbeitet werden. Wasserunempfindliche Reaktionsmittel schaffen nun Abhilfe, sodass Prozesse unproblematisch von Glas- auf Naturfasern umgestellt werden können [32].

Fazit

Bei den Composites nimmt die Verfahrens- und Werkstoffvielfalt zu, die Nachfrage steigt. Für die kostensensible Großserie lohnt es sich sowohl technisch als auch wirtschaftlich, alle Prozessschritte anwendungsgerecht anzupassen. Die Bedeutung der faserverstärkten Kunststoffe auf dem globalen Markt ist so groß wie nie zuvor. ■

Dr.-Ing. Eva Bittmann, Itzgrund

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/1653859

English Version

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