

Der obere, grau lackierte Teil des 62 m langen Auslegers des Betonpumpwagens besteht aus CFK

(Bild: Riba Composites)



Reaktivsysteme und FVK

Mit viel Dynamik. Die Composites-Branche wartet in der jüngsten Zeit mit ausgesprochen viel Dynamik auf. Mit der Großserie im Visier bringen Harzhersteller reaktive Werkstoffe mit kürzesten Reaktionszeiten auf den Markt. Verarbeitungsprozesse werden weiterhin zunehmend automatisiert und beschleunigt.

Das globale Interesse an Leichtbaulösungen hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Mit einem seit 2010 anhaltenden jährlichen Wachstum von etwa 6 % auf diesem Sektor schlägt sich dies auch auf reaktive Harzsysteme nieder. Waren es weltweit 9,2 Mio t Verbundwerkstoffe im Jahr 2012 – entsprechend einem Umsatz von 81,6 Mrd EUR –, sind für 2017 bereits 12 Mio t prognostiziert [1].

In Europa ist man zurückhaltender: Nach einer aktuel-

len, ersten gemeinsamen Composites-Markt-Erhebung von AVK, CCEV, CFK-Valley Stade und VDMA Forum Composite Technology vom Juli 2013 sieht der überwiegende Teil der europäischen Befragten (55 %) die Geschäftslage eher positiv. Eine Verbesserung in der Zukunft erwarten 18 %; weltweit liegt die Quote mit 22 % höher.

Die Luftfahrt verzeichnet hohe Produktionsraten, denen Unternehmenskonzentrationen in diesem Bereich zugutekommen. Dank des steigenden Anteils von CFK an den Strukturen ziviler Flugzeuge wird in diesem Sektor eine Vervierfachung des

Verbundwerkstoffeinsatzes bis 2030 erwartet.

Öffentlichkeitswirksam ist das enorme Entwicklungstempo im Bereich der automobilen Großserie. Joint Ventures von OEMs, Compositeverarbeitern sowie Kohlenstoffherstellern kompensieren die Technologiekosten und Kapazitätsrisiken der Großserienproduktion.

Die strategische Partnerschaft der Vorreiter BMW, und SGL Carbon SE, Wiesbaden, im Jahre 2009 hat längst Früchte getragen, wie das erste Serien-Elektrofahrzeug mit CFK-Fahrgastzelle beweist. Inzwischen sind viele Joint Ventures gefolgt, beispielsweise

die Paarungen Daimler AG, Stuttgart / Toray Industries, Inc., Tokio/Japan, Faurecia S.A., Nanterre/Frankreich / Sora composites, Changé/Frankreich, Samsung Group, Seoul/Südkorea, / SGL Carbon SE. Auch VW/Audi und Toyota haben jeweils strategische Allianzen in Richtung SGL gebildet.

Die Kunststofflieferanten tragen der derzeitigen Entwicklung im Transportwesen mit der Installation eigener Leichtbauzentren Rechnung. In Deutschland zählen dazu beispielsweise das Duisburger Transportation Research and Application Center Trac der Momentive Specialty Chemi-

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU111478



cals, Columbus/USA, und das Composite-Leichtbau-Team der BASF SE, Ludwigshafen.

GFK leidet in Südeuropa

Der Einsatz von Hochleistungsverbundkunststoffen durch die Automobilindustrie steht dennoch ganz am Anfang. Demgegenüber herrscht bei den großen traditionellen Einsatzgebieten der verstärkten Duroplaste zumindest in Europa weniger Euphorie.

Entsprechend dem Composites-Marktbericht von 2012 hat der Absatz glasfaserverstärkter Kunststoffe zwar nach dem Krisenjahr 2009 in Europa wieder an Fahrt gewonnen, ein deutlicher Aufwärtstrend ist jedoch nicht zu erkennen (**Tabelle 1**) [2]. Die jüngsten Entwicklungen werden im Marktbericht 2013 im Rahmen der AVK-Tagung in Stuttgart bekanntgegeben.

Die insgesamt sinkende Nachfrage in der Fahrzeugproduktion, besonders forciert durch den Einfluss der Länder Italien, Spanien und Frankreich, macht sich auch in der Statistik der duroplastischen SMC (Sheet Molding Compound)-Teile bemerkbar.

Der Anteil der offenen Verarbeitungsverfahren sinkt weiter deutlich, unter anderem aufgrund von Umstellungen in Material- und Bezugsstrategien von Rotorblät-

	2012 [kt]	2011 [kt]	2010 [kt]
SMC	188	198	198
BMC	70	69	69
Handlaminieren	145	160	160
Faserspritzen	90	98	92
RTM	120	120	113
Platten	78	77	72
Pultrusion	47	51	47
Wickeln	80	86	82
Rotationsgießen	67	69	66
Andere	17	16	16
Gesamt	902	944	915

Tabelle 1. Europaweite Produktionsmengen von GFK mit duroplastischer Matrix, gegliedert nach Verfahren (ohne thermoplastische GFK) (Quelle: AVK)

tern in der Windkraftindustrie. Die Krise in den südeuropäischen Ländern ist für Einbrüche in Marineanwendungen verantwortlich, und nicht zuletzt sind geschlossene Verfahren wie die Vakuuminfusion auf dem Vormarsch.

Die RTM-Technologie entwickelt sich befriedigend, und durch den Anschlag der neuen Hochdrucktechnologien

ist hier für die nächsten Jahre viel Potenzial zu erwarten.

Indien und China haben ihre Produktionskapazitäten, z. B. für SMC-Teile und Windkraftflügel, deutlich erweitert. Für beide Länder werden derzeit zweistellige Wachstumsraten der Composites-Produktion für die nächsten Jahre prognostiziert, mit entspre-

chenden Auswirkungen auf den europäischen Composites-Markt. Neuere GFK-Statistiken umfassen auch ausgewählte Länder des mittleren Ostens: Die Türkei, Saudi-Arabien, der Iran und Ägypten produzieren zusammen etwa 600 kt glasfaserverstärkte Kunststoffe [2].

CFK optimistisch und innovativ

Der CFK-Markt hat die Finanzkrise bestens überwunden – lag der globale Bedarf an Carbonfasern 2009 bei 24000 t, werden für 2012 rund 42000 t prognostiziert, für das Jahr 2014 sogar ca. 73000 t. Die zugehörigen Mengen an Verbundwerkstoff liegen etwa bei der anderthalbfachen Menge [2]. Weltweit sind Neuinstallationen von Carbonfaseranlagen zu verzeichnen; **Bild 1** veranschaulicht die CFK-Kapazität nach Regionen.

Schon heute wird mit 23 % der größte Anteil an CFK für Rotorblätter in Windkraftanlagen eingesetzt – im Wesentlichen als UD-Prepreg. Die Absolutmenge unterschreitet diejenige der glasfaserverstärkten Kunststoffe in dieser Anwendung um ein Vielfaches, der Trend zeigt aber klar nach oben. Für 2020 rechnet allein die Windkraft-Industrie mit einem Jahresbedarf an Carbonfasern von über 50000 t.

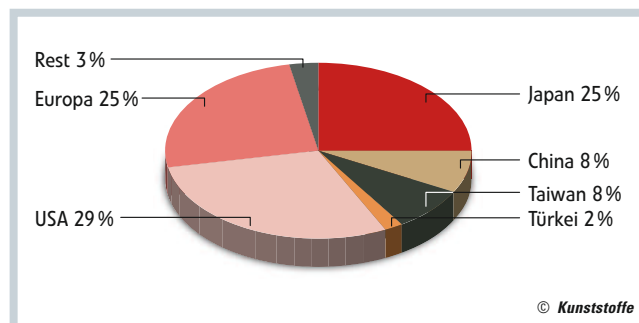


Bild 1. Weltweite Kapazitäten für Kohlenstofffasern im Jahr 2011, gesplittet nach Regionen (Quelle: Carbon Composites/MTP)



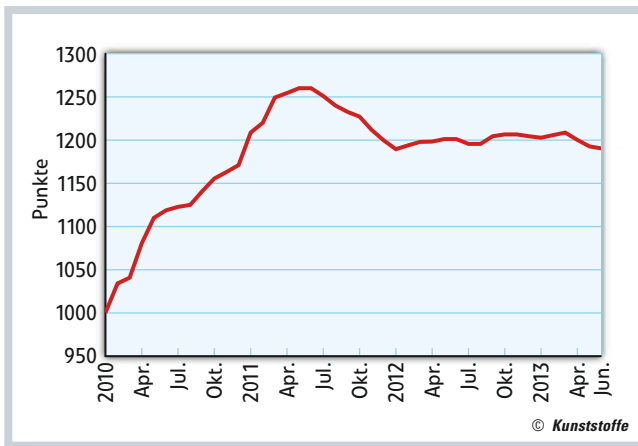


Bild 2. Polymerpreisindex Plastixx Composites für Orthoharze und Glasfaserverstärkungen (Quelle: Kunststoff Information)

Bei jeweils 16 % Marktanteil liegen die Segmente Luft- und Raumfahrt sowie Sport; der derzeit weiter hinten liegende Automobilbau soll aufgrund der aktuellen Leichtbauanstrengungen mit mindestens 15 % jährlich wachsen.

Noch stellen Anwendungen im Bauwesen sowie im Maschinen- und Anlagenbau Nischen dar. Innovative Lösungen zeigen jedoch, wie gut sich kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe auch hier positionieren: VW macht mit einer modularen Dachglocke die Dachmontage robotertauglich [3], und Airbus nutzt einen XXL-Transportrahmen aus Sandwichmaterial für den Transport der Flügeloberflächen des Airbus A 350 [4].

Bei Betonpumpen führt der Teilersatz von Stahl durch CFK zu einer globalen Gewichtsreduzierung von 25 %

(Titelbild) [5]. So können insgesamt längere Ausleger bei hoher Standsicherheit des Fahrzeugs und ein leichter Zugang zur Baustelle durch kleinere Lastwagen realisiert werden. Die bis zu 35 mm dicken Lamine auf Basis von Epoxidharzen werden in einem speziellen Kombinationsverfahren mittels RTM/Infusion und Autoklav gehärtet.

Plastixx Composites

Die im Jahre 2010 eingerichtete ki-Preisstatistik für Rohstoffe Plastixx Composites der GFK-Industrie hat sich inzwischen etabliert [6]. Die gelisteten mittelreaktiven Orthoharze durchliefen, ausgehend von 1350 EUR/t, Anfang April ein Hoch um 1800 EUR/t, seit 2012 hat sich der Preis bei ca. 1700 EUR/t eingependelt. Einen ähnlichen Verlauf zeigt

der aus Angaben zu Orthoharzen und Glasfaserverstärkungen ermittelte Preisindex für die letzten Jahre (Bild 2).

Reaktionsharze

Der Trend zu anspruchsvollen Leichtbaulösungen erfordert hochwertige Harze, die eine wirtschaftliche Bauteilfertigung ermöglichen. Dabei sind zunehmend flüssig verarbeitbare Systeme gefragt.

Ungesättigte Polyesterharze (UP) und Vinylesterharze (VE) bedienen weiterhin die Basis in traditionellen Segmenten wie Marine, Behälterbau, Transport und Elektrotechnik.

Seit 2011 ist eine Palette styrolfreier Harze verfügbar; Motivator war hier in erster Linie die Kanalsanierungstechnik. Neben vier Polyesterharzen für die Inlinerimprägnierung –

darunter eine für Trinkwasser zugelassene Type – sind Harze für Handlaminierten und Wickeln im Programm [7].

Angetrieben von der problematischen Einstufung des Cobaltoktoat-Beschleunigers durch die European Chemicals Agency wurden Ersatzstoffe ohne Cobalt bzw. auf Basis anderer Cobaltverbindungen in den Markt eingeführt [8 bis 9].

Ökologische Erwägungen haben des Weiteren zu einer Forcierung nachwachsender Rohstoffe in ungesättigten Polyesterharzen geführt. Ein Bio-Anteil von 40 % bei gleichzeitig deutlich verbessertem Ermüdungsverhalten konnte im DSM-Harz Beyone realisiert werden – einem Harz mit neuer Chemie, das die styrolfreie Technologie der zweiten Generation beinhaltet [7]. In Bild 3 ist dessen Risszähigkeit

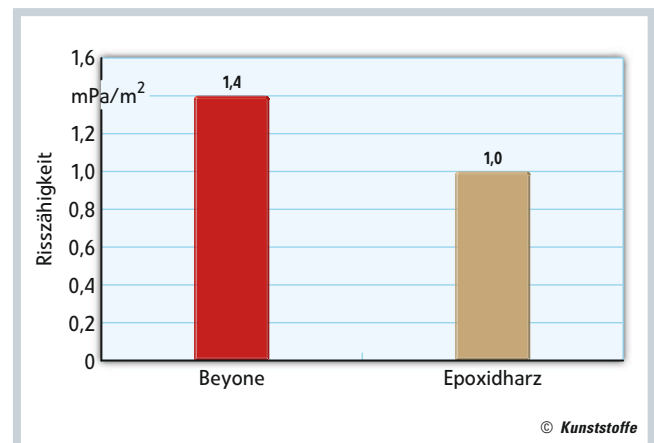


Bild 3. Risszähigkeit des unter Nachhaltigkeitsaspekten entwickelten Harzes Beyone im Vergleich zu Epoxidharz (Bild: DSM)



Bild 4. Blattfeder aus Polyurethan, hergestellt im RTM-Verfahren (Bild: Henkel)

im Vergleich zu Epoxidharz dargestellt. Auch Hersteller von Epoxidharzen wenden sich dem Einsatz biobasierter Rohstoffe zu – im Schweizer „Biomobile“ liegt er bei mehr als 50 % [10].

Den Aufschwung durch die Windkraft haben die Epoxidharze glänzend absolviert, nun boomt das Hochdruck-RTM (Resin Transfer Molding): Um dem Anspruch geringster Zykluszeiten gerecht zu werden, erobern schnellhärtende Epoxide den Markt. Bereits für die Windrotoren wurden latente Härter eingesetzt, die lange Offenzeiten zwecks Imprägnierung der großflächigen textilen Halbzeuge im Infusionsverfahren ermöglichen. Eine Vernetzung des Epoxidharzes findet erst bei Erwärmung nach der Infusion statt. Ähnliches gelingt nun in einem insgesamt höheren Temperaturbereich, wobei die erwärmten Komponenten mittels Hochdruck vermischt und in das temperierte Werkzeug injiziert werden – die Aushärtung der hochreaktiven Systeme erfolgt innerhalb weniger Minuten [10 bis 13].

Prepregs

Wenngleich die Flüssigharztechnologie in vielen Bran-

chen die größte Dynamik aufweist, sind auch Hochleistungsprepregs auf Wachstumskurs. Treibende Kräfte sind der kommerzielle Flugzeugbau sowie die Windenergie, gefolgt von Bauwesen und allgemeiner Luftfahrt. Den am stärksten wachsenden Bereich stellen Sportgeräte dar.

Der Trend zu OOA (out-of-autoclave)-Prepregs setzt sich fort, seit die für Primärstrukturen erforderlichen Porengehalte von unter 1 % realisiert werden können [14] – größter wirtschaftlicher Effekt sind geringere Maschineninvestitionen und niedrigere Härtungstemperaturen. Gekühlte Lagerung vermeiden zu können, gelingt inzwischen mit zahlreichen Produkten: Prepregs, die 8 Monate bei 20°C oder gar 2 Monate bei 35°C unverändert überdauern, sind inzwischen erhältlich [15].

Reaktiv und trotzdem zäh

Hatte der Einzug der Polyurethane in den Leichtbau zunächst allmählich mit der Einführung diverser Faserspritztechniken begonnen, lockt nun auch hier die Welt der endlosfaserverstärkten Composites (Bild 4). Eine

schnelle Vernetzung bringen die Komponenten Isocyanat und Polyol bereits mit – es waren Anstrengungen notwendig, um die Reaktivität so weit zu begrenzen, dass mit den vermischten Komponenten eine Tränkung auch großflächiger textiler Halbzeuge möglich wird. Neue PUR-Systeme für das Resin Transfer Molding, die teils in Niederdruck-, teils in Hochdruckverfahren verarbeitet werden, zeichnen sich im Vergleich zu Epoxidharzen durch eine höhere Risszähigkeit aus, was sie insbesondere für crashbelastete Teile interessant macht [13,16, 17]. In puncto Steifigkeit und Temperatureinsatzgrenze sind ausgewählte Epoxidharzsysteme wiederum überlegen.

Fließend auf dem Weg zum Thermoplast

Die Herstellung thermoplastischer Serienbauteile aus flüssigen reaktiven Ausgangsstoffen ist in Sicht. Die neuen Polyamid-Systeme gehen vom niedrigviskosen Caprolactam, einer Vorstufe des PA6, sowie weiterentwickelten Aktivator- bzw. Katalysatorsystemen aus. Sie ermöglichen die an thermoplastischen Konstruktionskunststoffen so geschätzten Werkstoffeigenschaften wie Schmelz- und Schweißbarkeit sowie Duktilität. Rezepturen für Vakuuminfusion, RTM und Hochdruckverarbeitung werden vom Rohstoffhersteller in Zusammenarbeit mit dem Kunden, in erster Linie für Automobilanwendungen, entwickelt [13].

Eine interessante Ergänzung dieser Palette stellt die Einführung eines bei Raumtemperatur flüssig verarbeitbaren thermoplastischen Acrylats dar [18]. In der Handhabung ähnlich wie Polyesterharz, reagiert es, katalysiert durch Peroxidverbindungen, zu glasklaren Formstoffen. Die mechanischen Kurzzeitkennwerte befin- →

Bild 5. Anwendung von in-situ gefertigtem Polymethylmethacrylat im öffentlichen Transport

(Bild: Altuglas)

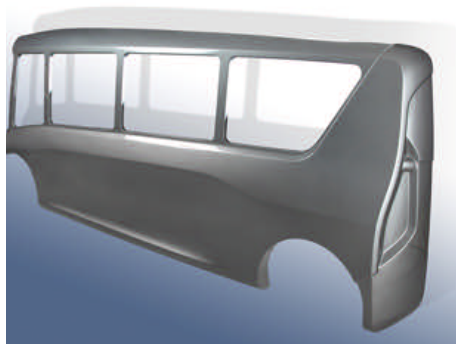




Bild 6. Epoxy-Prepregs mit Flachsbasis-Endlosfaserverstärkung sorgen im Ski für Gewichtseinsparung und erhöhte Dämpfung zugleich (Bild: bcomp)

den sich im Bereich derjenigen von Epoxidharz. Das Transportwesen bietet erste Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise bei Seitenwandverkleidungen für Busse (Bild 5).

SMC

Als nach wie vor wichtigstes Großserienverfahren für fa-

serverstärkte Kunststoffe hat das Sheet Molding Compound (SMC) einigen technologischen Fortschritt erfahren. Durch die Abkürzung des zeitaufwendigen Reifeprozesses der Prepregs mithilfe des Direktverfahrens ist der SMC-Verarbeiter nun selbst in der Lage, ein Flachmaterial in einem Compounder gemäß individueller Rezeptur herzustellen. Der exakt reproduzierbare Prozess und die direkte Weiterverarbeitung des Halbzeugs gewährleisten eine konstante Qualität [19].

Werkstoffseitige Innovationen sind ein SMC mit Low-Cost-Kohlenstofffasern für Automobilkomponenten [20] sowie ein flammhemmendes Phenolharz-SMC [21].

Bio noch nicht im Markt

Nachhaltigkeit ist in aller Munde – zwar haben die Verbundwerkstoffe aufgrund der Leichtbauoptionen ohnehin schon ein gutes Image. Das Angebot an Polyesterharzen und Epoxid-Komponenten, die zum Teil auf pflanzlichen Rohstoffen beruhen, wächst. Der Marktdurchbruch ist hier aber noch nicht wirklich geschafft. Demgegenüber haben sich bei den biobasierten Ver-

stärkungsfasern stabile Lieferketten etabliert, und das Preis-Leistungsverhältnis wird allmählich interessant [22, 23]. Gewebe und Gelege auf Flachsbasis, auch in Form von Prepregs, besitzen gewichtsbezogene Steifigkeiten, die mit denen der Glasfaser konkurrieren können, sowie ein sehr gutes Dämpfungsvermögen. Erster Serieneinsatz im Automobil ist angedacht; im Sport gibt es bereits diverse Anwendungen (Bild 6). In fortgeschrittenem Entwicklungsstadium befindet sich die vielversprechende Cellulosefaser, die mit konstanten Werkstoffeigenschaften über die gesamte Faserlänge und somit einer guten Tränkbarkeit aufwartet. Ihre Transparenz führt zu faserverstärkten Formstoffen, die GFK optisch ähnlich sind [24].

„Part per Minute“

Der rasante Schritt hin zur Großserienfertigung duroplastischer Faserverbundkunststoffe, bei der derzeit kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharze im Fokus stehen, war begleitet von erheblichen Anstrengungen zur Automatisierung bislang manueller Arbeitsschritte. Angefangen von Maschinen zur Erstellung

komplexer Preforms über Aufnahme- und Ablegevorrichtungen bis hin zur Komponentendosierung und -mischung ist die Vorbereitung des Halbzeugs nun perfektioniert. Parallel haben etliche Maschinenhersteller Produkte für eine effiziente RTM-Technologie auf den Markt gebracht [19, 25 bis 27]. Durch den selbstreinigenden Hochdruckmischkopf erfolgt ein sekundenschnelles Injizieren des Harzsystems, hohe Forminnendrucke sorgen für effektive Tränkung des Faserpreforms. Die Vernetzung gelingt heute dank innovativer Aushärtemechanismen innerhalb weniger Minuten. Die nicht nur, aber auch für die Verarbeitung extrem niederviskoser in-situ-polymerisierender Thermoplaste entwickelte Spritzgießmaschine v-duo der Engel Austria GmbH, Schwertberg/Österreich, zeichnet sich durch ein besonders niedriges Maschinengewicht auf (Bild 7).

Fazit

Faserverbundkunststoffe und reaktive Flüssigsysteme durchlaufen einen spannenden Entwicklungsprozess. Bleiben die Märkte stabil genug, wird es eine Vielzahl neuer Anwendungen geben. ■

Eva Bittmann, Herreth

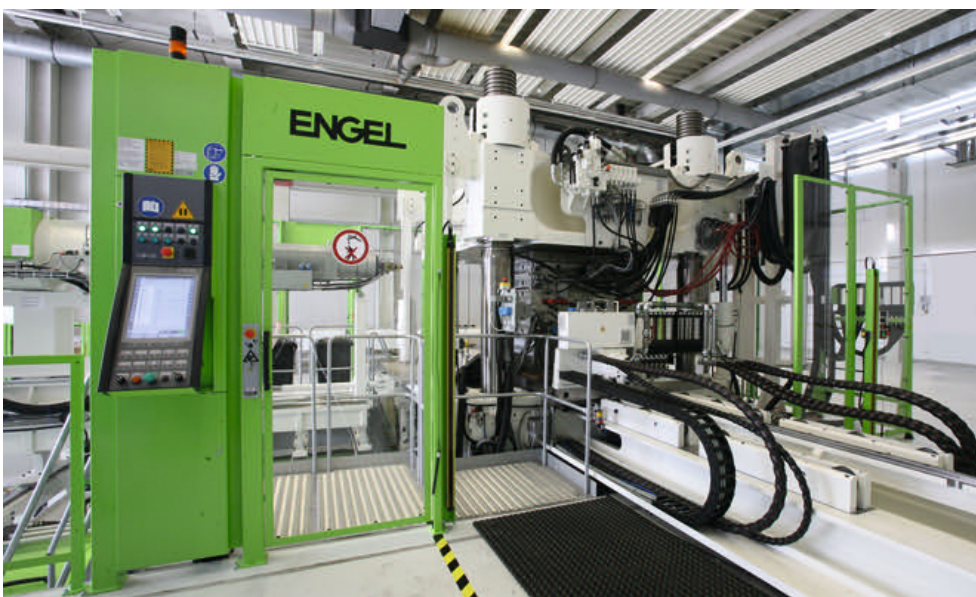


Bild 7. Spritzgießmaschine mit vertikaler Spritzeinheit für die Herstellung faserverstärkter Strukturbauteile mit reaktiven Flüssigsystemen (Bild: Engel)

LITERATUR

Die umfangreichen Literaturangaben finden Interessierte unter www.kunststoffe.de/A089

SUMMARY REACTIVE SYSTEMS AND FRP

GREAT DYNAMISM. Recently the composites industry has boasted great dynamism. With mass production in mind resin manufacturers are bringing reactive materials with the shortest possible reaction times to the market. Processing will continue to become increasingly automated and accelerated.

Read the complete article in our magazine *Kunststoffe international* and on www.kunststoffe-international.com