



Niedriges Gewicht und geringer Wartungsaufwand machen sie wirtschaftlich: eine für den Straßenverkehr zugelassene Zugbrücke aus GFK (Foto: Fibercore Europe)

# Harze und Reaktivsysteme

**Faserverbunde.** Die bewährten Polyester-, Vinylester- und Epoxidharze werden weiter in Bezug auf Brandverhalten, Umweltaspekte und Härtungsgeschwindigkeit optimiert. Reaktive Systeme mit anderem Chemismus, wie Polyurethane und Thermoplast-Oligomere, kommen hinzu. Die Fasertränkung durch Flüssigharz gewinnt auch in technisch anspruchsvollen Bereichen an Bedeutung.

EVA BITTMANN

Mehr als je zuvor sind die Global Player bestrebt, Systemlösungen rund um die Composites-Industrie anzubieten. In diesem Sinne hat im letzten Jahr Momentive Performance Materials, Columbus, OH/USA, mit dem Duroplasterhersteller Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH/USA, fusioniert. Nach einer strategischen Neuausrichtung tritt auch die Evonik Industries AG, Essen, als Anbieter zahlreicher Rohstoffkomponenten für die Faserverbundtechnologie auf.

Um Branchenentwicklungen kompetent angehen zu können, schließen sich zunehmend OEMs mit großen

Know-how-Trägern zusammen. Dies zeigen beispielsweise Kooperationen zwischen Autoherstellern und Anbietern von Kohlenstofffasern bzw. Forschungseinrichtungen zwecks automatisierter CFK-Fertigung für die Großserie.

Neue Absatzmärkte und auch Produktionsstätten erschließen die Rohstoffhersteller in Ländern wie der Türkei, Indien und selbstverständlich China.

Europaweit verarbeiten etwa 10 000 Betriebe glasfaserverstärkte Bauteile. Ihr vor Jahren krisengeschüttelter Markt hat die Talsohle deutlich durchschritten und konnte zum Jahr 2010 hin wieder an die Ergebnisse von 2008 anknüpfen [1,2]. Vom Standbein Luftfahrt aus erobern auch kohlenstofffaserverstärkte Anwendungen neue Märkte (Bild 1); das weltweite Produk-

tionsvolumen lag 2010 bei knapp 6 Mrd. EUR. Aktuelle Zahlen für GFK und CFK werden auf der diesjährigen internationalen AVK-Tagung vorgestellt (26.–27. September).

## Brücken bauen

Strukturelle Bauteile aus Faserverbundkunststoffen für die Infrastruktur haben noch enormes Potenzial. Dabei ist

der Brückenbau im besten Wortsinn wegweisend. Weil korrosionsfrei und leicht, haben Brückenkonstruktionen aus Faserverbundkunststoffen, gefertigt beispielsweise als Sandwichkonstruktionen im Infusionsverfahren oder mit pultrudierten Komponenten, Vorteile gegenüber Stahlbeton (Titelbild). Für derartige anspruchsvolle glasfaserverstärkte Bauanwendungen, die er-

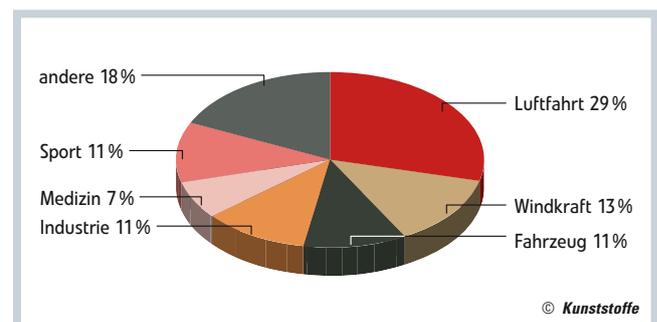


Bild 1. Weltweite CFK-Produktion im Jahr 2010, gegliedert nach Anwendungsgebieten (Quelle: Carbon Composites [1])

ARTIKEL ALS PDF unter [www.kunststoffe.de](http://www.kunststoffe.de)  
Dokumenten-Nummer KU110868



**Bild 2. Erprobungsträger mit CFK-Fahrgastzelle** (Foto: BMW)

höhten Flammenschutz benötigen, ist zudem ein entsprechendes Vinylesterharz auf dem Markt [3].

Umweltfreundlichere Polyester- und Vinylesterharze setzen sich auch bei der Kanalsanierung durch. In mehrfacher Hinsicht wurden thermisch und UV-härtende Systeme optimiert: Sie erhalten Vinyltoluol als Styrolersatz, außerdem oder alternativ weisen sie einen Bioharz- bzw. Rezyklatanteil auf [4, 5]. Erstmals lassen sich zudem Rohre und Tanks aus einem für Trinkwasser zugelassenen Vinylesterharz fertigen [5].

### Harze on- und offshore

Es gibt derzeit kaum einen Rohstoffhersteller, der nicht mit seinen Aktivitäten in den großen Windrotoren-Markt einsteigt. Die häufig verwendeten Epoxidharzmassen wurden hinsichtlich niedriger Viskosität und steuerbarer Härtingszeiten für das Infusionsverfahren (auch LCM = Liquid Composite Molding) bereits erfolgreich optimiert [6]. Auch werden angepasste Vinylesterharzsysteme interessant [3, 5]: Hier wird von besserer Fasertränkung, beschleunigter Härtung sowie Ermüdungsvorteilen gegenüber Epoxidharzen berichtet. Um den hohen Steifigkeitsanforderungen im Gurtbereich zu genügen, eignen sich in besonderem Maße auch Carbon-Prepregs, die mit verkürzten Härtezeiten aufwarten [7].

Nachdem sich über die Jahre kein branchenübergreifendes Faserverbundrecycling etablieren konnte, ist nun ein Label verfügbar, das eine groß-

thermischen Verwertung sowie als Silikatlieferant an die Zementherstellung. Dies kommt in besonderem Maße der Windkraftbranche entgegen, deren jährliches Abfallaufkommen durch das Repowering alter Anlagen der 100 000 t-Grenze entgegengeht.

### Leichter in Richtung Zukunft rollen

Mit der Energiewende tritt neben alternativen Automobilantrieben der Leichtbau noch weiter in den Vordergrund. Die

Prepregtechnologie hat sich im Rennsport etabliert und wird im Hinblick auf die Serienfertigung weiterentwickelt, z. B. durch bei Raumtemperatur lagerfähige, schneller aushärtende Epoxy-Systeme [7].

Alternativ optimiert man die Flüssigverarbeitung von Duroplasten mit hochwertigen Verstärkungsmaterialien. Im Fokus stehen dabei beschleunigt reagierende Epoxidharze [9,10]. **Tabelle 1** fasst wesentliche Kenndaten eines Reinharzes zusammen, das in 5 min bei 120°C härtet. Mittels automa- →



**Bild 3.** Mit dem Vinylester-Urethan-Harz Aeronite dauert die Harzinfusion einer CFK-Rumpfhalschale des Flugzeugs LH-10 Ellipse etwa 30 min

(Foto: DSM)

tisierter Hochdruck-RTM (Resin Transfer Molding)-Verfahren und preisangepasster Kohlenstofffasern rückt die wirtschaftliche Fertigung großer Stückzahlen näher. Für das Jahr 2013 ist das BMW Megacity Vehicle mit CFK-Fahrgastzelle angekündigt (**Bild 2**).

Rohstoffinnovationen bei SMC-Karosserianwendungen beinhalten biobasierte und low-VOC-Systeme [3, 5, 11].

### Für hohe Ansprüche

Der gegenwärtig wichtigste Trend im Flugzeugbau ist die automatisierte Fertigung, denn bei Passagierflugzeugen der jüngsten Generation erreicht der Anteil kohlenstofffaserverstärkter Werkstoffe durchaus 50 % des Gesamtgewichts. Es werden neben den großen Strukturen erhebliche Mengen an kleineren Komponenten, beispielsweise Verbindungselemente, benötigt. Wegweisend für die Automation ist ein neues Prepregsystem, speziell geeignet für das Automated Tape Lay-up (automatisiertes Harztränken) [7]. Es zeigt eine hohe Zähigkeit sowie gute Hot-wet-Eigenschaften und lässt sich aufgrund geringer Exothermien in Strukturen bis 70 mm Dicke problemlos härten.

Aufgrund der geringeren Investitionshöhe und der fortgeschrittenen Serientauglichkeit werden zunehmend Bauteile im LCM-Verfahren produziert. Basierten die zertifizierten RTM-Epoxidharze früher auf aufwendig tiefgekühlt zu lagernden 1K-Systemen, werden sie nun auch als 2K-Variante angeboten [7]. Der Vereinigung von Vinylester- und Polyurethanchemie ist ein schnellhärtendes Harz mit einer Glastemperatur ( $T_g$ ) von 180 °C zu verdanken [5]. Ein mit diesem Werkstoff gebautes CFK-Zweisitzerflugzeug schafft 370 km/h bei einem Verbrauch von unter 5 l auf 100 km (**Bild 3**).

Nicht mehr nur die Luftfahrt, sondern auch weitere Industriezweige verlangen nach Leichtbauwerkstoffen mit hohen thermischen Einsatzgrenzen. Das traditionelle Portfolio sieht im Wesentlichen die teuren Polyimide sowie Bismaleimide vor. Aufgrund der hohen Schmelzviskositäten der Ausgangssubstanzen sind sie fast ausschließlich in Form imprägnierter Faserhalbzeuge erhältlich. Zahlreiche neuere Harzsysteme erweitern heute dieses Spektrum. Sie bieten spezifische Vorteile gegenüber Epoxidharzen wie besseres



**Bild 4.** Lkw-Sattelaufleger aus thermoplastischem Verbundwerkstoff auf Basis von cycloaliphatischem Butylenterephthalat (CBT) (Foto: IKV Aachen)

Hot-wet- und Brandverhalten, höhere elektrische Isolierwirkung und längere Latenzzeit bei der Härtung (**Tabelle 2**). Fokus bei der Materialentwicklung ist es, die hohe Zähigkeit dieser Duroplaste herabzusetzen, meist mit innovativen Zweiphasenadditiven [12, 13].

Einige der neueren HT (Hochtemperatur)-Harzsysteme lassen sich, wenngleich bei hohen Temperaturen, wirtschaftlich flüssig verarbeiten [6]. Alternativ werden heute auch im High-Performance-Sektor Prepregs „out of Autoclave“ gehärtet.

FST (Flammability, Smoke, Toxicity) – dieses Schlagwort gewinnt nicht nur im Schienenfahrzeugbau an Bedeutung. Das toxikologisch unbedenkliche Aluminiumtrihydroxid (ATH) beeinflusst Fließverhalten sowie Formstoffeigenschaften und befindet sich weiter in Optimierung [14, 15]. Zunehmend bewähren sich Systeme mit flammgeschützten Gelcoats, die dank Ammoniumpolyphosphat-Zusätzen intumeszierende Eigenschaften haben [16, 17]. Bromfreie UL94-Systeme mit Glasübergangstemperaturen bis über 190 °C, u. a. unter Zuhilfenahme von Oxa-

zolidinon-Harzen, sind für die Elektroindustrie verfügbar [18].

### Reaktiv ohne Duroplast

Seit einigen Jahren sind zyklische Butylenterephthalat-Oligomere (CBT) kommerziell verfügbar, die mit Methoden des LCM thermoplastische Verbundwerkstoffe liefern können [19]. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 170 bis 220 °C lassen sich Verstärkungsmaterialien dank der wasserartigen Konsistenz des CBT sehr gut imprägnieren. Die Polymerisationszeiten reichen je nach Katalysatordosierung von wenigen Minuten bis über eine Stunde; Probleme mit Exothermien gibt es praktisch nicht. Das Produkt ist ein schmelzbares Polybutylenterephthalat (PBT), das man sowohl schweißen als auch wiederwerten kann. Erste Großbauteile konnten mit diesem Werkstoff bereits realisiert werden: Für einen Sattelaufleger wurden eine untere Schale, ein Deck sowie eine unterstützende Mittelstruktur aus CBT mit Multidirektional- und UD-Gelegen gefertigt (**Bild 4**) [20, 21].

Reaktiv wie ein Duroplast, zäh wie ein Thermoplast – lange Zeit wurde die Eignung der Polyurethane für die Faserverbundtechnologie unterschätzt. Nicht zuletzt für crashtaugliche Anwendungen dienen leistungsfähige Polyurethane, die in Faserspritz- und Sprühimprägnierverfahren frei oder werkzeuggebunden appliziert werden können [22, 23]. Dass

Kenndaten der Harzmasse			Kenndaten des Formstoffs nach Härtung, 5 min bei 120 °C		
Mischviskosität bei 25 °C	[mPas]	1200 ± 100	$T_g$	[°C]	125
Mischviskosität bei 100 °C	[mPas]	13 ± 3	Zugfestigkeit	[MPa]	84
Gelzeit bei 100 °C	[s]	210 ± 30	Zug-E-Modul	[MPa]	2920
Gelzeit bei 140 °C	[s]	90 ± 30	Bruchdehnung	[%]	6 bis 8

**Tabelle 1.** Kenndaten eines typischen Epoxidharzsystems für die automobilen RTM-Großserienfertigung (Epikote Resin 05475/Epikote Curing Agent 05443) (Quelle: Momentive)

Harz	Temperaturgrenze*	besonderes Merkmal	Nachweis
Bismaleimid (BMI)	290 °C	besser verarbeitbar als Polyimide	www.evonik.com www.hexcel.com www.cyttec.com
Benzoxazin	200 °C	gutes hot-wet-Verhalten, lange Latenzzeit (RTM), zähe Harzsysteme dank Abmischung mit Epoxidharzen	www.henkel.com www.huntsman.com
Polyaryletheramid	200 °C	gutes hot-wet-Verhalten, Flammenschutz mit geringem heat release	www.evonik.com
Cyanatester	400 °C	sehr gute elektrische Isolierfähigkeit, niederviskose und zähmodifizierte Typen verfügbar, Abmischung mit Epoxidharzen sorgt für breites Eigenschaftsspektrum	www.tencate.com www.lonza.com

**Tabelle 2. Übersicht über HT-Harzsysteme mit hohen thermischen Einsatzgrenzen (die „Temperaturgrenze“ bezeichnet in etwa die Erweichungstemperatur derjenigen Type mit der höchsten  $T_g$ )**

bei letzterem Faserlängen, Fasergehalte, die Lagendicke und auch die Werkstoffzusammensetzung kontinuierlich verändert werden können, ermöglicht es, belastungsgerechte Strukturen durch lokale Materialvariationen zu erzielen. Inzwischen ist es gelungen, die Reaktivität spezieller Polyurethane herabzusetzen, sodass man sie nun auch für herkömmliche Faserverbundtechnologien verwenden kann [23, 24]. Sie tränken die Verstärkungsmaterialien effektiv und sind teilweise als latente Systeme mit langer Offenzeit konzipiert.

**Produktionsprozesse flexibel und schnell**

Aus der Verarbeitung langfaserverstärkter Thermoplaste ist das Direktverfahren heute schon nicht mehr wegzudenken. Die Großserienfertigung mit SMC (Sheet Molding Composites) hatte dagegen bislang den Nachteil, auf Prepregs zurückgreifen zu müssen. Bei der neuen Direkttechnologie erfolgen Fasertränkung und Reifung kontinuierlich; sie sind dem Fließpressprozess direkt vorgeschaltet (Bild 5) [25]. Die kostenintensive Lagerung sowie der Transport und die

damit verbundene Logistik des bisherigen SMC-Halbzeugs werden so umgangen. Neben konstanteren Formstoffeigenschaften bietet das neue Verfahren dem Verarbeiter eine große Flexibilität in der Materialzusammensetzung.

Die CFK-Branche treibt die Automatisierung in der Verarbeitung besonders engagiert voran. Dazu gehören die hochgenaue Platzierung von Verstärkungsmaterialien, Prepregs und imprägnierten Bändern sowie automatisierte Klebe-, Infusions- und Nachbearbeitungsschritte [26, 27]. Zykluszeiten im RTM-Verfahren pro-

fitieren von neuer Hochdrucktechnologie und verfahrenbaren Doppelwerkzeugen [25, 28, 29]. ■

**LITERATUR**

Die ausführliche Literaturliste ist kostenlos abrufbar unter [www.kunststoffe.de/A061](http://www.kunststoffe.de/A061)

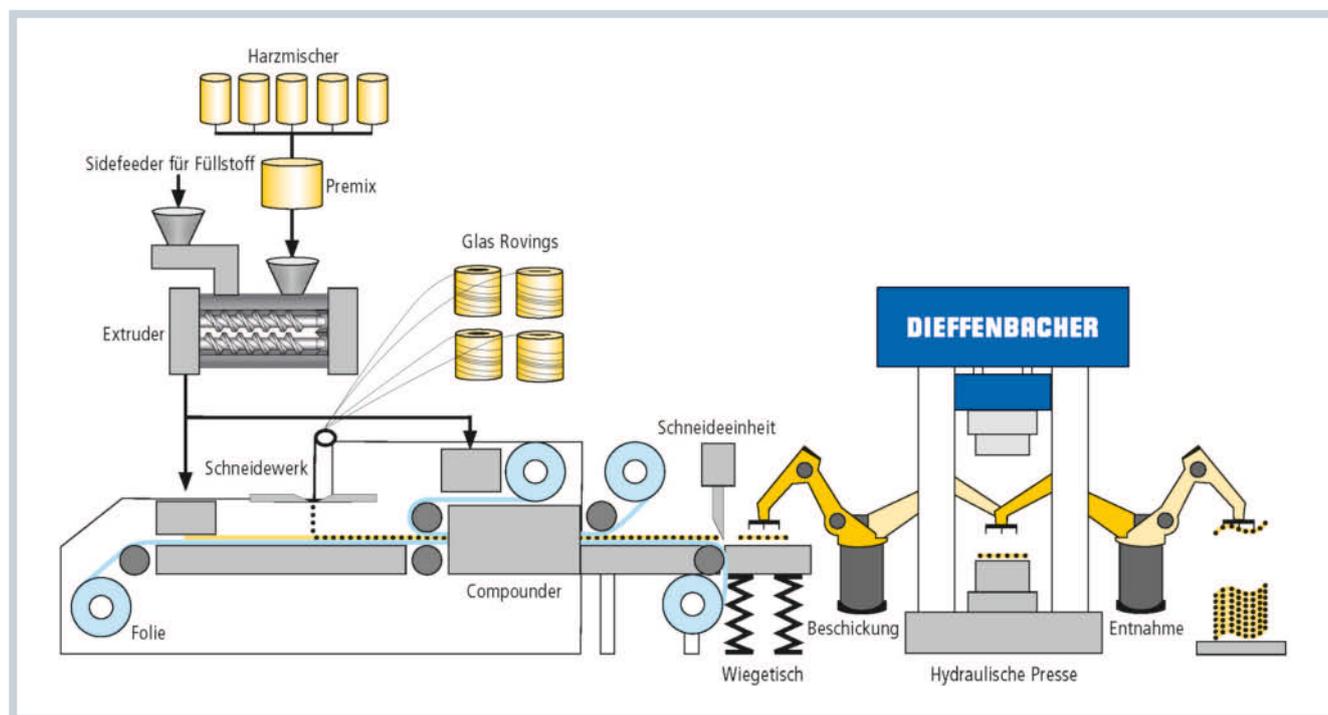
**DIE AUTORIN**

DR.-ING. EVA BITTMANN, geb. 1965, ist Geschäftsführerin des Sachverständigenbüros werkstoff&struktur, Itzgrund, und als vereidigte Gutachterin sowie freiberufliche Fachjournalistin tätig.

**SUMMARY  
RESINS AND REACTIVE SYSTEMS**

FIBER COMPOSITES. Tried and trusted polyester, vinyl ester and epoxy resins are being further optimized in respect of their fire performance, environmental credentials as well as curing speeds and they are being joined by reactive systems with different chemistries such as polyurethanes and thermoplastic oligomers. Fiber impregnation with liquid resins is also gaining in significance in technically demanding areas.

Read the complete article in our magazine **Kunststoffe international** and on [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)



**Bild 5. Schema des SMC-Direktverfahrens** (Quelle: Dieffenbacher)