

Biobasierte Alternative zu petrochemischen Polyesterharzen

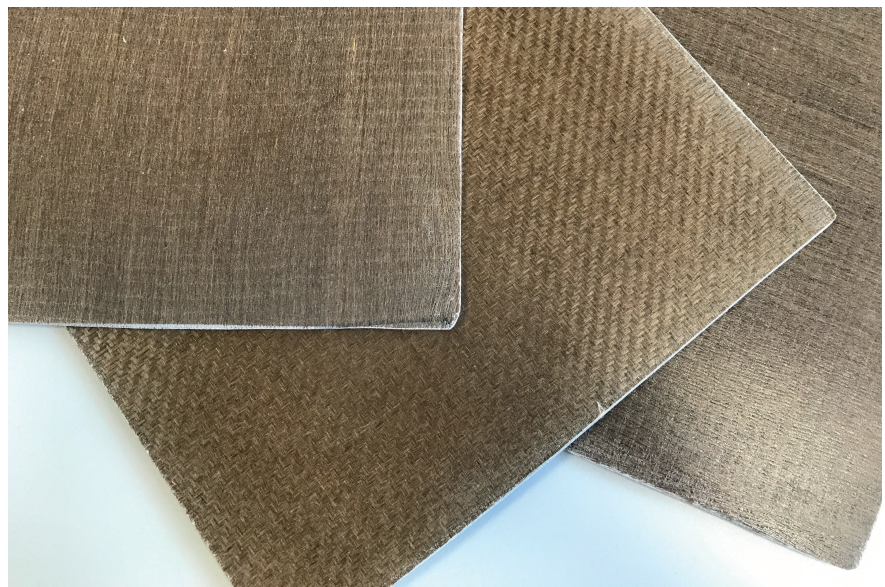
Duomere aus nachhaltigen Rohstoffen für Faserverbundbauteile

Nachhaltige Werkstoffe werden zunehmend auch in der Faserverbundindustrie nachgefragt. Bisher scheiterte der Einsatz häufig noch an dem zu hohen Preis. Ein neu entwickeltes biobasiertes Polyesterharz ermöglicht nun den Ersatz von petrochemischen Harzen ohne deutlich höhere Kosten und ist dabei sowohl für Flüssigharz-Anwendungen wie auch für SMC-Formulierungen geeignet.

Weltweit zählen ungesättigte Polyesterharze (engl. Unsaturated Polyester Resin; UPR) zu den wichtigsten duromeren Materialien. Diese finden vor allem als Reaktionsharze im Faserverbundbereich eine Vielzahl an Anwendungen. Polyesterharze lassen sich mit relativ geringem Aufwand in einer Polykondensationsreaktion von Carbonsäuren mit Alkoholen erzeugen. Nach Stand der Technik werden dabei meist Co-Polymerisate der Malein- und Phthalsäure eingesetzt. Aus dem Verhältnis der beiden Säuren ergeben sich die Eigenschaften des Polyesterharzes. Die gewünschten Eigenschaften können dabei in weiten Grenzen eingestellt werden.

Die petrochemisch leicht und in großen Mengen zugänglichen Ausgangsstoffe ermöglichen niedrige Rohmaterialkosten und lassen sich ohne großen Aufwand chemisch umsetzen. Trotz positiver Ansätze in den letzten fünf Jahren, die petrochemischen Komponenten adäquat biobasiert zu ersetzen, scheiterte eine vollständige Substitution der Rohstoffe bisher noch an den Preisanforderungen für das Endprodukt. Diesem Ziel ist das Hamburger Unternehmen Schill+Seilacher Struktol nun durch eine geeignete Rohstoffauswahl und aufgrund gesunkener Preise nähergekommen. Das Ergebnis ist das biobasierte Polyesterharz Polyvertec 3830.

Der Geschäftsbereich Reactive Polymers and Flame Retardants der Schill+Seilacher Struktol GmbH befasst sich aufgrund des steigenden Interesses an nachhaltigen Produkten in der Industrie bereits seit einiger Zeit mit der Entwicklung und Herstellung biobasierter Poly-



UD- und Gewebelaminat aus Flachsfaser lassen sich mit Polyvertec 3830 ebenfalls fertigen

© Manaomea

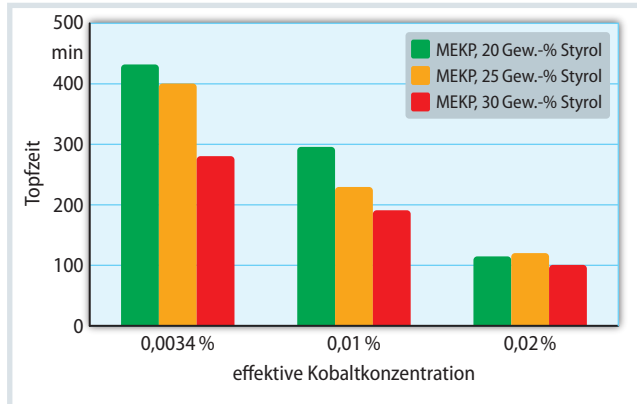
esterharze. Die Entscheidung für diese Chemie wurde von dem positiven Marktrend im Bereich der Biopolymere befördert. Insgesamt wird für den Markt der Biopolymere in den nächsten fünf Jahren ein jährlicher Zuwachs (CAGR) um rund 21 % auf 27,9 Mrd. USD erwartet. [1] Dieses hohe Wachstum wird vor allem durch das Wachstum bei Endverbraucherpackungen angetrieben. Neben Verpackungen werden Biokunststoffe aber auch in weiteren Endverbraucherindustrien eingesetzt, wie beispielsweise in der Konsumgüter- und Automobilindustrie, dem Transportwesen sowie in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Erste Rückmeldungen aus dem Markt zeigen deshalb deutliches Interesse an der biobasierten Polyesterart von Schill+Seilacher bzw.

deren Derivaten in unterschiedlichen Anwendungsbereichen.

Im ersten Schritt ist es gelungen, ein nahezu vollständig biobasiertes Polyesterharz zu entwickeln, dessen Leistungsfähigkeit mit der von konventionell verwendeten UPR vergleichbar und das auch preislich attraktiv ist. Das reine, biobasierte Polyesterharz ist momentan noch etwa um den Faktor 2,5–3 teurer als ein petrochemisch-basiertes UPR. Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Entwicklung bestand darin, biogene Rohstoffe zu verwenden, deren Herstellung auf natürlichen Fermentationsprozessen beruht. Innerhalb einer kurzen Entwicklungszeit ist es gelungen, ein UPR in größeren Mengen industriell verfügbar zu machen, das zu über 99 % auf nach- »

Bild 1. Topfzeiten bei Raumtemperatur von Polyvertec-3830-Formulierungen: Die Reaktivität des Polyesterharzes steigt bei einem höheren Styrol-Anteil deutlich an

Quelle: Schill+Seilacher Struktol;
Grafik: © Hanser



haltigen Rohstoffen basiert. Die Entwicklung wurde in enger Kooperation mit dem Unternehmen Manaomea GmbH durchgeführt.

Um geeignete Verarbeitungs- und Materialeigenschaften für die Verarbeitung z.B. zu Faserverbundbauteilen zu erhalten, werden UPR zumeist mit einem Reaktivverdünner gemischt, um die Viskosität des Polyesterharzes einzustellen. Dafür kommt hauptsächlich Styrol mit einem Anteil von bis ca. 40 % zum Einsatz, dass während der Aushärtung des Polyesterharzes ins duroplastische Netzwerk einreagiert. In der Regel führt das auch zu einer Steigerung der thermo-mechanischen Leistungsfähigkeit des Materials. Sehr attraktiv ist das auch aufgrund des niedrigen Preises von Styrol von ca. 0,80–1,20 EUR/kg. Aufgrund seiner aus arbeitsmedizinischer Sicht gesundheitsschädlichen Wirkung und hinsichtlich einer besseren Umweltverträglichkeit werden jedoch gegenwärtig Alternativen zu Styrol gesucht.

Ein vollständiger Styrol-Austausch gegen einen bio-basierten Reaktivverdün-

Harzmenge [g]	Styrolmenge [g]	Viskosität in Pa·s
80	0	263,7
80	5	59,1
80	10	20,1
80	15	8,1
80	20	4,5
80	25	2,4
80	30	1,2

Tabelle 1. Mischviskosität von Polyvertec 3830 in Abhängigkeit von der Styrol-Konzentration

Quelle: Schill+Seilacher Struktol

ner ist momentan noch nicht ohne Weiteres realisierbar. Daher liegt das Augenmerk aktuell auf einem Austausch der petrochemischen Komponenten des UPR. Auf diesem Weg können in Abhängigkeit vom Styrolgehalt Bioanteile im fertigen Polyesterharzsystem von bis zu 85 % erreicht werden. Bei der Entwicklung des Biopolyesters wurde u.a. die Mischviskosität des Biopolyester Polyvertec 3830 in Abhängigkeit von der Styrol-Konzentration

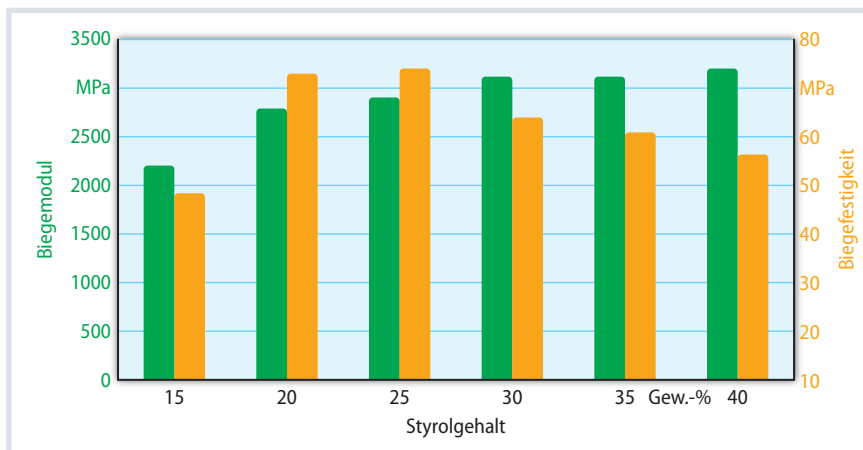


Bild 2. Biegemodul und -festigkeit von Polyvertec 3830 bei verschiedenen Styrol-Anteilen: Bei 20 bis 30 % Styrol ergibt sich ein relativ gleichmäßiges Verhältnis der beiden Größen. Bei höheren Anteilen driften sie auseinander

Quelle: Schill+Seilacher Struktol; Grafik: © Hanser

on untersucht (Tabelle 1). Die Bestimmung der Viskosität wurde mit einem Brookfield Dv3T Rheometer mit der Spindel LV-04 (64) bei 2 RPM und 25 °C durchgeführt.

Die Kombination mit Styrol ermöglicht maßgeschneiderte Lösungen für die meisten herkömmlichen Herstellungsprozesse von Faserverbundwerkstoffen. Das ist unabhängig davon, ob es sich dabei um Infusions- bzw. Injektionsprozesse mit sehr geringen Harz-Viskositäten bis ca. 1500 mPa·s handelt oder um Sheet Moulding Compounds (SMC), bei denen höhere Viskositäten der Harzpasten von ca. 40000 mPa·s benötigt werden.

Ein weiterer für Verarbeiter interessanter Parameter ist die Reaktivität des Harzsystems. Je nach Anwendung und Verarbeitungsprozess sind – wie auch bei anderen Thermoset-Systemen – lange oder sehr kurze Verarbeitungszeiten gefragt und realisierbar. Die Auswahl des Härters sowie Typ und Konzentration des Beschleunigers ermöglichen maßgeschneiderte Lösungen. Auch die gewählte Styrol-Konzentration trägt einen wesentlichen Anteil zur Reaktivität des Polyesters bei. Bei der Entwicklung von Polyvertec 3830 wurde u.a. die Reaktivität bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Kobalt-beschleunigten MEKP-Härters in Abhängigkeit von unterschiedlichen Styrol- und Kobaltkonzentrationen untersucht (Bild 1).

Gleiche Eigenschaften wie petrochemische Polyesterharze

Die unterschiedlichen Styrol-Konzentrationen beeinflussen außerdem das thermo-mechanische Eigenschaftsniveau der Formulierungen. Ein ausgewogenes Verhältnis auf hohem Niveau von Biegemodul und -festigkeit lässt sich durch Styrol-Anteile von 20–30 Gew.-% erreichen (Bild 2). Die Glasübergangstemperatur (T_g) von Polyvertec 3830 kann durch Erhöhung der Styrol-Konzentration stetig gesteigert werden (Bild 3). In den Materialtests konnten Werte bis 3200 MPa Biegemodul bzw. 180 °C T_g erreicht werden.

Die verschiedenen Untersuchungen zeigen, dass mit den verwendeten Styrol-Konzentrationen Materialkennwerte möglich sind, die den Eigenschaftsprofilen konventioneller UPR entsprechen bzw. diese teilweise sogar übertreffen.

Ihre Praxistauglichkeit konnten die biobasierten Polyester bei verschiedenen

Anwendungen bereits unter Beweis stellen. Manaomea verwendet Polyvertec 3830 etwa als Matrixharz für Faserverbundwerkstoffe in Kombination mit Textilfaserresten und Naturfasern zur Herstellung von beispielsweise Schreibgeräten und Möbeln im Pultrusionsverfahren. Dabei wird mit einem styrolfreien Reaktivverdünner gearbeitet, wodurch ein Bioanteil der Matrix von > 98 % erreicht werden kann.

Es wurden außerdem erste Versuche zur Herstellung und Verarbeitung von SMC-Halbzeugen bzw. von Naturfaserlaminaten durchgeführt. In Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Verbundwerkstoffe (IVW) in Kaiserslautern konnten erfolgreich erste biobasierte SMC-Formulierungen hergestellt und verarbeitet werden. Dabei kamen sowohl konventionelle Füllstoffe (Calciumcarbonat) als auch biobasierte und nachwachsende Füllstoffe zum Einsatz. Die Harzpasten auf Basis von 80 % Bio-UPR und 20 % Styrol wurden mittels Dissolver-Technologie hergestellt und anschließend auf der SMC-Anlage

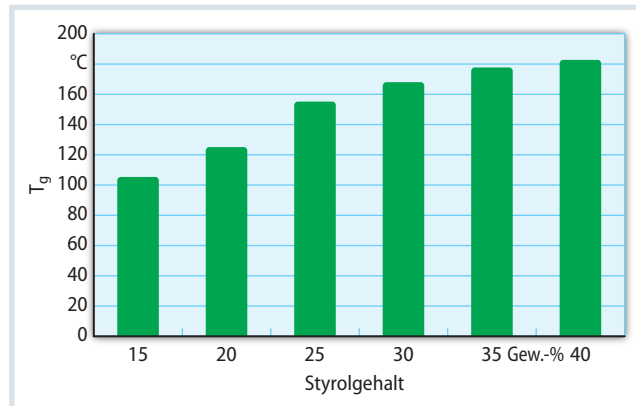


Bild 3. Je höher die Styrol-Konzentration von Polyvertec 3830, desto höher auch die Glasübergangstemperatur. Bei größeren Anteilen an Styrol steigt diese allerdings nur noch moderat an

Quelle: Schill+Seilacher
Struktolo; Grafik: © Hanser

des Instituts (Typ: SMcline600, Hersteller: Schmidt & Heinzmann) zu 300 mm breiten Halbzeugen verarbeitet. Bei der Halbzeugherstellung wurden Glasfasern als Verstärkungsfasern eingesetzt.

Die Herstellung und Verarbeitung der bio-basierten UPR-Harzpaste auf Basis von Polyvertec 3830 ist mit konventionellen UPR-Harzsystemen vergleichbar. Bei der Verarbeitung zu Demonstrator-Bauteilen konnte eindeutig gezeigt werden,

dass auch komplexe Geometrien, wie Rippen auf der Rückseite des Bauteils, mit dem entwickelten SMC-Halbzeug möglich sind. Während der Reifedauer, in der das Halbzeug eindickt, zeigte sich jedoch ein Unterschied. Es wurde festgestellt, dass der Verdickungseffekt durch das zugesetzte Magnesiumoxid erst nach 14 Tagen ausreichend eintritt. Das könnte an der geänderten chemischen Zusammensetzung des Polyesters liegen und be- »

WIR SIND IHR SPARSCHWEIN

Augen auf, Sie werden staunen!

Sparen Sie bei Ihren Montage- und Servicekosten mit unserer Agathon Systemführung Plus! Gemeinsam mit Ihnen erarbeiten und vergleichen wir auf Basis Ihrer erhobenen Daten Ihre Montage- und Servicekosten vor dem Einsatz der Agathon Systemführung Plus und helfen Ihnen, die Kosten zu senken.

Deal? Deal!



AGATHON

darf weiterer Optimierung. Die Aushärtung des biobasierten Materials erfolgte unter 120 bar Werkzeuginnendruck bei 145 °C für 5 min. Die mechanische Prüfung (Rechteckproben ohne Aufleimer, mit 250 mm x 25 mm x 4 mm) in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 527-4 ergab bei gleichem Fasermassengehalt ein vergleichbares Eigenschaftsniveau wie das von Standard-SMC. Allerdings müssen die Formulierungsbestandteile noch besser aufeinander und auf die verwendete Glasfasertypen abgestimmt werden (Bild 4).

Verarbeitung zu Naturfaserlaminaten ebenfalls möglich

Neben der Verarbeitung als SMC-Halbzeug wurde Polyvertec 3830 auch zu UD- und Gewebelaminaten auf Basis von Flachfasern verarbeitet und im Heiß-

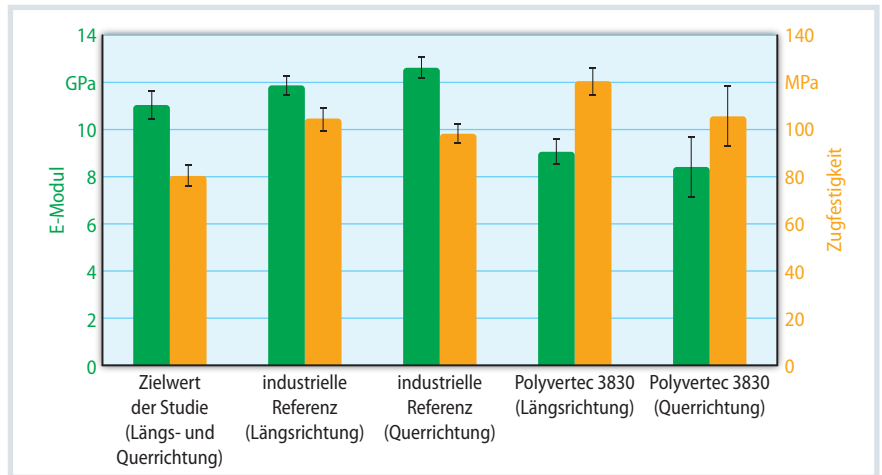


Bild 4. Die Zugfestigkeit der aus den biobasierten Polyesterharzen hergestellten SMC-Halbzeuge liegt auf ähnlichem oder sogar höherem Niveau als die von üblichen Bauteilen. Beim E-Modul besteht jedoch noch Verbesserungspotenzial. Quelle: IVW; Grafik: © Hanser

pressverfahren ausgehärtet. Die Ergebnisse der NFK-Laminat zeigen, dass mit der biobasierten Polyestermatrix derzeit rund zwei Drittel des Kennwertniveaus eines vergleichbaren UD-Laminats mit einer Epoxidharz-Matrix erreicht werden kann (Tabelle 2).

Natürlich können durch eine Anpassung der Styrol-Konzentration bzw. durch Variation des gewählten Härter-Systems nicht immer alle für eine Anwendung notwendigen Material- und Verarbeitungsparameter erfüllt werden. Dazu zählen z.B. höhere Reaktivitäten des Polyesterharzes sowie niedrigere Glasübergangstemperaturen, allerdings bei unverändert hohem Biogehalt des Polyesters. Die Absenkung der Glasübergangstemperatur hat sich zum Beispiel bei der Herstellung von quasi-endloser Plattenware als positiv herausgestellt, um höhere Laminatqualitäten bei niedrigen Aushärtdrücken erzielen zu können.

Verringerte Glasübergangstemperatur, erhöhte Reaktivität

In einer ersten Optimierung ist es bei gleichbleibendem Bioanteil (> 99 %) durch gezielte Substitution bestimmter Grundbestandteile sowie mittels Prozessoptimierung erfolgreich gelungen, eine Variante des Polyesterharzes herzustellen, die über eine verringerte Glasübergangstemperatur verfügt und eine erhöhte Reaktivität besitzen könnte. Letzteres wird gegenwärtig noch untersucht. Die Glasübergangstemperatur konnte um bis zu 35 °C abgesenkt werden.

Ein großer Anwendungsbereich von ungesättigten Polyesterharzen sind SMC-Halbzeuge zur Herstellung von Composite-Bauteilen. Eine wichtige Prozesseigenschaft ist dabei eine schnelle und effektive Eindickung der SMC-Paste nach deren Verarbeitung. Dazu wird häufig Magnesiumoxid als Verdickungsadditiv verwendet. Dieses vermindert die Klebrigkeit von SMC-Halbzeugen und ermöglicht eine einfache Handhabung und Verarbeitung. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen arbeitet Schill+Seilacher gegenwärtig an einer angepassten UPR-Variante, die eine beschleunigte Andickung via Magnesiumoxid ermöglicht. Weitere Entwicklungsarbeiten untersuchen den Ersatz bzw. Teilerersatz von Styrol als Reaktivverdünner durch biobasierte Komponenten. ■

	UD-Laminat	Referenz
Gewebe-Typ	UD	UD
Flächengewicht (FAW)	280 gsm	300 gsm
Anzahl Lagen	9	6
Laminatdicke	ca. 3 mm	ca. 3 mm
Matrix-Typ	Biopolyester 3830	Standard-Epoxidharz
Aushärtung	140 °C, Heißpresse	80 °C min, 5 bar
E-Modul (Zug)	21 GPa	32 GPa
Zugfestigkeit	246 MPa	383 MPa
Bruchdehnung	1,6 %	1,7 %

Tabelle 2. Vergleich der NFK-Laminat mit Laminaten mit einer Matrix aus Epoxidharz

Quelle: Schill+Seilacher Struktol

Die Autoren

Dr. Hauke Lengsfeld ist seit 2018 als General Manager der Business Unit „Reactive Polymers and Flame Retardants“ bei Schill+Seilacher Struktol in Hamburg tätig; hlengsfeld@struktol.de

Dr. Jan-Pierre Schneider arbeitet seit 2019 als Produktentwickler von reaktiven Polymeren und Vorprodukten in der Business Unit „Reactive Polymers and Flame Retardants“ bei Schill+Seilacher Struktol; jschneider@struktol.de

Dr. Florian Gortner ist seit 2013 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Press- und Füge-technologien des Leibniz-Instituts für Verbundwerkstoffe (IVW). Seine Tätigkeitsfelder liegen im Bereich der SMC-Herstellung und -Verarbeitung sowie der presstechnischen Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen; florian.gortner@ivw.uni-kl.de

Dank

Die Autoren bedanken sich bei der Firma manaomea GmbH für die hervorragende Zusammenarbeit.

Service

Literatur & Digitalversion

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