

Das schwächste Glied der Kette stärken

Kopplungsmittel steigern die Leistungsfähigkeit von Verbundwerkstoffen

Die zunehmende Bedeutung von Windenergie und Elektromobilität führt zu einem höheren Bedarf an Leichtbaulösungen. Diese müssen hohe mechanische Stabilität und Zuverlässigkeit garantieren. Kopplungsmittel sorgen für eine starke Verbindung zwischen Harz und Verstärkung, wodurch haltbarere und langlebigere Materialien bei gleichzeitig erhöhter Gestaltungsfreiheit möglich sind.



Mit Kopplungsmitteln lassen sich u. a. die mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen für Windkraftanlagen verbessern © BYK-Chemie

In den vergangenen Jahrzehnten sind Verbundwerkstoffe zu einem essenziellen Teil des täglichen Lebens geworden. Sie ermöglichen in vielen Bereichen erst den Technologiewandel, beispielsweise als wesentlicher Bestandteil von Windkraftanlagen und elektrischen Fahrzeugen. In vielen Fällen liegen Composites als Kombination von vernetzten organischen Polymeren, der Matrix, und anorganischen Komponenten wie Füllstoffen und Fasern vor. Auch wenn diese anorganischen Materialien in einigen Bereichen die Funktion eines kostengünstigen Füllstoffs übernehmen, führen sie doch zu einem verbesserten Eigenschaftsprofil des

Gesamtbauteils. Das äußert sich etwa durch eine verbesserte Oberflächenqualität, Flammwidrigkeit oder Abriebfestigkeit. Fasermaterialien wie Glas- und Carbonfasern tragen maßgeblich dazu bei, die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs zu verbessern und gleichzeitig das Gewicht des Bauteils zu reduzieren. Ohne diese anorganische Verstärkung wären die für Emissionsreduzierung, eine höhere Kraftstoffeffizienz und erneuerbare Energien erforderlichen Leichtbaumaterialien nicht umsetzbar.

Trotz des vorteilhaften Einflusses der anorganischen Komponenten auf den Verbundwerkstoff kann sich die Grenzflä-

che zwischen der Matrix und dem anorganischen Bestandteil als das schwächste Glied im Gesamtsystem erweisen und dessen maximale Leistung begrenzen. Eine verbesserte Anbindung zwischen der Harzmatrix und der dispergierten Phase kann deshalb zu noch weiter verbesserten mechanischen Eigenschaften führen. Eine einfache Möglichkeit, die gewünschte Anbindung zu optimieren, stellen Additive dar, die mit dem Harz vernetzen und gleichzeitig eine stabile Bindung mit dem Füllstoff oder der Faser eingehen können. Diese Additive werden als Kopplungsmittel oder im Englischen als Coupling Agents bezeichnet.

Kopplungsmittel erzeugen eine Brücke zwischen der organischen Harzmatrix und den partikulären Füllstoffen bzw. Fasermaterialien, indem sie starke Bindungen zur Oberfläche des Füllstoffs bzw. der Faser aufbauen und während des Thermoset-Härtungsprozesses mit der Matrix vernetzen (**Bild 1**). Diese starke Verbindung zwischen den organischen und den anorganischen Komponenten der Formulierung führt zu erhöhten mechanischen Eigenschaften des hergestellten Verbundwerkstoffs. Allgemein enthält ein Kopplungsmittel mindestens zwei Arten von funktionellen Gruppen: erstens eine reaktive Gruppe, die mit der Matrix während des Härtingsprozesses copolymerisiert, und zweitens eine oberflächenaffine Gruppe, die zur Anhaftung an der Oberfläche des Partikels oder der Faser fähig ist. In einem radikalisch härtenden System, beispielsweise einem ungesättigten Polyester- oder Acrylatharz, verfügt das Kopplungsmittel beispielsweise über polymerisierbare Doppelbindungen. Wird das Duomer über einen Zweikomponentenmechanismus gehärtet – sogenannte 2K-Systeme, wie die meisten Epoxid- oder Polyurethanharze – kann das Kopplungsmittel gegenüber dem Harz oder aber dem Härter reaktiv sein.

Matrix und Füllstoffe miteinander vernetzen

Da das Kopplungsmittel als Brückenbildner zwischen Matrix und dispergierter Phase fungiert, muss das Additiv zwangsläufig für eine bestimmte Kombination von Matrix und anorganischer Phase konzipiert sein. Es gibt daher kein universelles, für alle Konstellationen geeignetes Kopplungsmittel. Jedoch steht mittlerweile eine große Anzahl an Kopplungsmitteln für die verschiedenen Kombinationen von Matrix und Verstärkung zur Verfügung. Einige Beispiele für Anwendungen, bei denen sich der Einsatz von Kopplungsmitteln lohnt, werden im Folgenden vorgestellt.

Typische Anwendungen für quarzgefüllte ungesättigte Polyestersysteme sind Polymerbeton, künstlicher Marmor und Kunststein. Bei diesen ist es wünschenswert, die mechanische Leistungsfähigkeit für ein bestimmtes Teil zu erhöhen oder die Dicke des Bauteils bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften zu re-

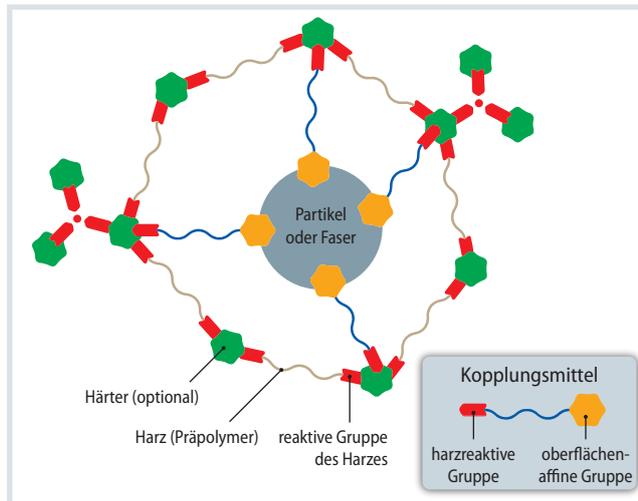


Bild 1. Thermoset-System, anorganisches Verstärkungsmaterial und Kopplungsmittel nach Aushärtung des Composites: Das Kopplungsmittel geht eine Bindung mit der reaktiven Gruppe des Harzes und der Oberfläche des Füllstoffs oder der Fasern ein

Quelle: BYK-Chemie; Grafik: © Hanser

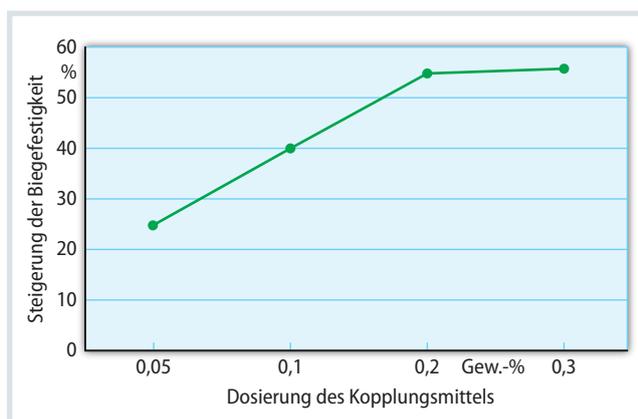


Bild 2. Bereits bei geringer Zugabe des Kopplungsmittels BYK-C 8000 steigt die Biegefestigkeit des quarzgefüllten ungesättigten Polyesterharzsystems deutlich an

Quelle: BYK-Chemie; Grafik: © Hanser

duzieren, um dadurch Kosten zu verringern und Material einzusparen. Beides kann durch den Einsatz eines Kopplungsmittels erreicht werden. Beispielsweise erhöht sich die Biegefestigkeit bereits bei einer Dosierung von 0,2 Gew.-% des Additivs (bezogen auf den Füllstoff) signifikant (**Bild 2**). Unter dem Elektronenmikroskop zeigt sich, dass in Gegenwart des Kopplungsmittels Kavitäten minimiert und Harz und Füllstoff fest miteinander verbunden werden (**Bild 3**). Sobald die größtmögliche Anzahl an Verknüpfungsstellen durch das Kopplungsmittel ausgebildet wurde, kann eine weitere Erhöhung der Dosierung jedoch nicht zu noch besseren mechanischen Eigenschaften führen.

Neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können die mit dem Kopplungsmittel optimierten Systeme zusätzliche Vorteile bieten. Beispiele dafür sind etwa eine erhöhte Heißwasser- und Chemikalienbeständigkeit. Das verlängert die Lebensdauer eines Bauteils und minimiert Blasenbildung bei Feuchtigkeits- und Temperatureinwirkung.

Kopplungsmittel für CFK

Carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) werden eingesetzt, wenn hohe Materialfestigkeit und niedriges Gewicht von Verbundteilen in Einklang gebracht werden sollen. Das ist u.a. in der Luft- und Raumfahrt, der Automobilindustrie sowie bei Windenergieanwendungen der Fall [1]. In diesen Branchen erfolgt die Herstellung von Verbundwerkstoffen häufig mittels RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding), über Prepregs, via Pultrusion oder über SMC-Technologie (Sheet Molding Compound), jeweils in Kombination mit verschiedenen Harzmatrixsystemen. Geeignete Kopplungsmittel können sowohl bei geschnittenen Fasern als auch bei Geweben und Gelegen Vorteile für die Biege- und Zugfestigkeit bringen (**Bild 4**).

Analog zu partikulären Füllstoffen zeigt sich die mechanische Verbesserung auch bei faserverstärkten Systemen unter dem Elektronenmikroskop (**Bild 5**). In Abwesenheit eines Kopplungsmittels sind nach Materialversagen nur wenige Harzreste auf der Faseroberfläche nach- ➤

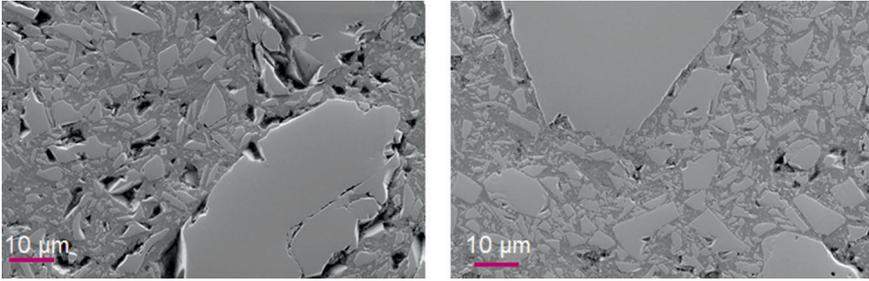


Bild 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines quarzgefüllten ungesättigten Polyesterharzes: Die Probe ohne Kopplungsmittel (links) weist deutlich mehr Kavitäten auf, als die Probe mit Kopplungsmittel (rechts) © BYK-Chemie

weisbar. Das unterstreicht die unzureichende Adhäsion zwischen Faser und Matrix. Im Gegensatz dazu sind in Gegenwart eines geeigneten Kopplungsmittels erhebliche Mengen an Harzresten auf der Faseroberfläche zu erkennen. In einigen Fällen ist die Haftung zwischen Carbonfaser und Matrix sogar so stark, dass es zu einem Faserbruch kommt.

Qualität von gealterten Glasfasern erhöhen

Das am häufigsten verwendete Fasermaterial zur Verstärkung von Composites sind Glasfasern. Beispiele für solche glas-

faserverstärkten Systeme finden sich in den Bereichen Windenergie, Schiffsbau, Sport, Sanitär und Bauwesen. Bei diesen kann die Querkzugfestigkeit durch Zugabe eines geeigneten Kopplungsmittels deutlich erhöht werden.

Die Qualität der Faserschicht reduziert sich unter bestimmten Lagerbedingungen, weshalb gealterte Fasern zu einer schlechteren Leistung des endgültigen Systems führen können. Kopplungsmittel können diesen Alterungsprozess kompensieren, wodurch Verbundwerkstoffe mit ähnlichen Eigenschaften wie mit frischem Fasermaterial möglich sind. Dieser Effekt hilft, den Herstellprozess

durch höhere Zuverlässigkeit und geringere Chargenschwankungen zu verbessern.

Kopplungsmittel können auch für höhere mechanische Eigenschaften bei radikalisch härtenden Systemen sorgen. Dadurch kann das System entsprechend den Leistungsanforderungen eingestellt werden, auch wenn diese über die typischen Eigenschaften des Materials an sich hinausgehen (**Bild 6**).

Fazit

Der Optimierung mechanischer Kennwerte kommt eine Schlüsselrolle bei der Konzeptionierung und Herstellung von Composites zu. Auch wenn die Möglichkeit besteht, Einzelkomponenten wie Harze, Füllstoffe oder Fasern weiter zu verbessern, sind dem Einfluss dieser Komponenten auf die Eigenschaften des Gesamtbauteils Grenzen gesetzt. Ein alternativer Ansatz besteht darin, die Verbindung zwischen der Harzmatrix und der darin dispergierten, verstärkenden Phase zu optimieren. Eine einfache Möglichkeit dafür ist die Verwendung von Additiven, die mit dem Harz vernetzen und gleichzeitig eine stabile Bindung zum Füllstoff

Die Autoren

Dipl.-Ing. Lee Gunning studierte Maschinenbau mit Schwerpunkt Kunststofftechnik an der Universität Stuttgart. Seit 2014 ist sie bei BYK-Chemie in Wesel tätig, derzeit als Laborleiterin Advanced Composites im Thermoset End Use; thermosets.byk@altana.com

Dr. René Nagelsdiel studierte Chemie an der RWTH Aachen und promovierte am dortigen Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie. Er arbeitet seit 2005 bei BYK-Chemie und leitet gegenwärtig die weltweiten F&E-Gruppen für organische Rheologieadditive sowie Coupling Agents.

Service

Literatur & Digitalversion

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

Bild 4. Kopplungsmittel verbessern u. a. die Biege- und Zugfestigkeit von Vinylestersystemen mit geschnittenen Carbonfasern

Quelle: BYK-Chemie;

Grafik: © Hanser

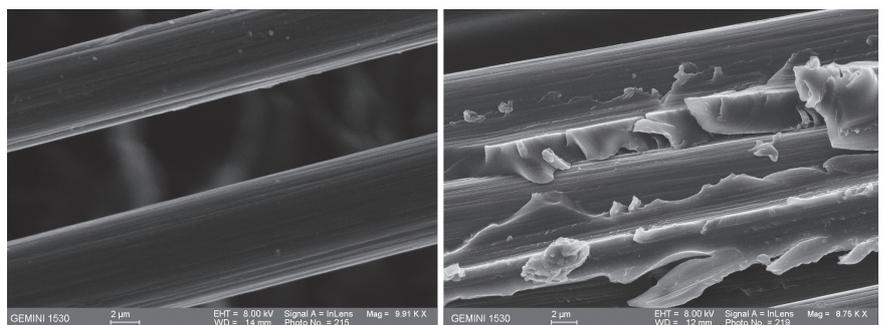
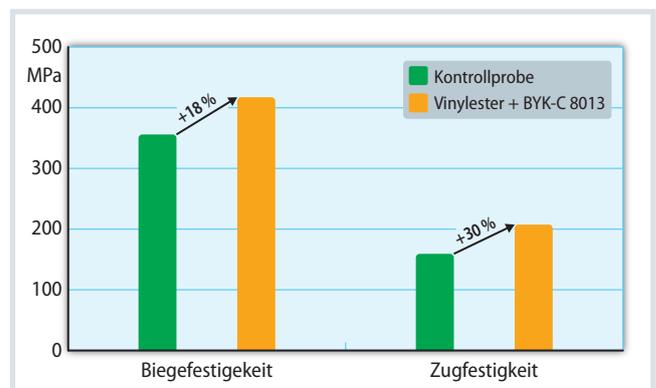


Bild 5. Oberfläche einer Carbonfaser nach Materialversagen: In Abwesenheit eines Kopplungsmittels ist eine glatte Oberfläche zu beobachten (links), bei Verwendung eines geeigneten Kopplers finden sich hingegen deutliche Harzreste auf der Faseroberfläche (rechts) © BYK-Chemie

oder zur Faser ausbilden. Die Struktur dieser Kopplungsmittel muss auf die Chemie von Matrix und dispergierter Phase angepasst sein.

Kosten und Leistung in den gewünschten Bereich bringen

Ein Beispiel dafür sind die Kopplungsmittel der Produktfamilie BYK-C 8000 von BYK-Chemie. Sie bilden eine starke Verbindung zwischen Harz und Verstärkungsmaterial, wodurch belastbarere und haltbarere Materialien möglich sind. Außerdem ergibt sich dadurch ein größerer Freiraum für das Materialdesign. Die verbesserten Eigenschaften der Composites können ausschlaggebend dafür sein, das Verhältnis von Kosten und Leistung von Systemen in den gewünschten Bereich zu bringen. Der Einsatz von Kopplungsmitteln bietet somit sowohl Zugang zu neuartigen technischen Problemlösungen als auch zu Kosteneinsparungen.

Kopplungsmittel sind für eine große Bandbreite an Systemen einsetzbar, darunter beispielsweise Epoxid-, ungesättigte Polyester-, Vinylester- und Acrylat-harze. Sie sind außerdem mit unterschiedlichen anorganischen Verstär-

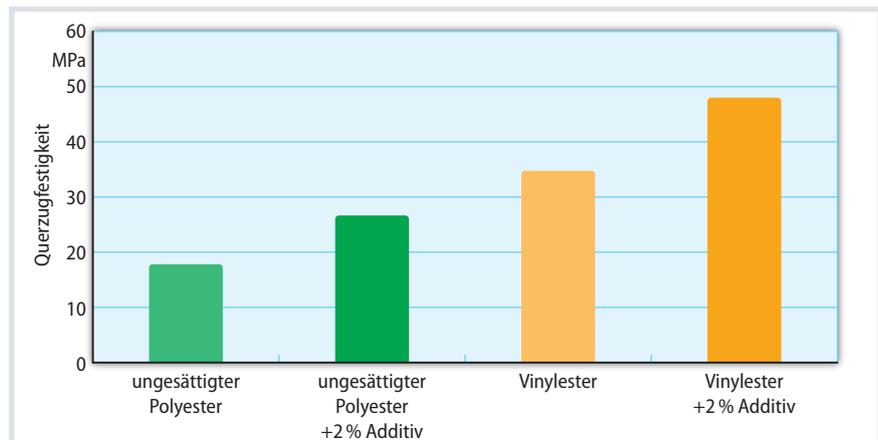


Bild 6. Querzugfestigkeit verschiedener radikalisch härtender Systeme in Gegenwart und Abwesenheit eines Kopplungsmittels: Die Materialeigenschaften von UP-Systemen werden durch das Additiv in Richtung der Leistungsfähigkeit von VE-Systemen verschoben. Die mechanischen Eigenschaften von VE-Systemen können weiter optimiert werden. Quelle: BYK-Chemie; Grafik: © Hanser

kungsmaterialien kombinierbar, wie beispielsweise Quarz, Aluminiumhydroxid sowie Glas- und Carbonfasern. Außerdem können sie in verschiedenen Stadien der Verarbeitung angewandt werden, beispielsweise bei der Herstellung von Verstärkungsmaterialien (Oberflächenbehandlung von Füllstoffen und Fasern), als Teil der Harzformulierung (Verwendung als Additiv im Harz) und bei der Composite-Herstellung selbst (beispiels-

weise als Second Sizing oder direkt vor oder während der Applikation). Kopplungsmittel lassen sich somit an verschiedenen Stellen der Wertschöpfungskette einsetzen. Das schließt so unterschiedliche Marktteilnehmer wie Hersteller von Füllstoffen und Fasern, Harzhäuser und Composite-Hersteller ein. Unternehmen können mit den Additiven Wettbewerbsvorteile gegenüber marktüblichen Systemen erzielen. ■

Additive für Polyolefine

Qualitätsprobleme bei Rezyklaten beheben

Eine wesentliche Herausforderung beim mechanischen Recycling von Kunststoffen ist die Behebung von Defiziten in der Qualität der Polymere. Diese entstehen u.a. durch thermische und mechanische Beanspruchung während des Recyclingprozesses. Für Recycler und Kunststoffverarbeiter ergeben sich daraus Probleme bei der Weiterverarbeitung des Rezyklats.

BASF hat nun eine Reihe an Additiven zur Verbesserung von mechanisch recycelten Kunststoffen vorgestellt. Die IrgaCycle genannte Serie soll u.a. für Verpackungen, Bauteile in der Automobilindustrie und Baumaterialien zum Einsatz kommen. Mit den Zusatzstoffen können sich BASF zufolge verschiedene Qualitätsprobleme von recycelten Kunststoffen beheben lassen. Darunter fällt beispielsweise eine eingeschränkte Verarbeitbarkeit, verminderte thermische Langzeitsta-

bilität und unzureichende Witterungsbeständigkeit. Neben den bei der Markteinführung vorgestellten Varianten der Produktreihen befinden sich noch weitere in der Entwicklung.

Mit IrgaCycle PS 030 G soll sich die thermische Langzeitstabilität von aufbereitetem PE-HD und anderen Polyolefinen oder Mischpolymeren erhöhen lassen. Das Additiv ist vor allem für formstabile Anwendungen gedacht. IrgaCycle PS 031 G verbessert BASF zufolge die Verarbeitungs- und thermische Langzeitstabilität von recyceltem PE-LD und PE-LLD für Folien und weitere flexible Verpackungsanwendungen. IrgaCycle PS 032 G sorgt laut dem Unternehmen für Verarbeitungsstabilität und langfristigen Hitzeschutz bei recyceltem PP und Polyolefinmischungen, die Verunreinigungen enthalten. IrgaCycle UV 033 DD soll gleichzeitig die Witterungs-



Mit den Additiven sollen sich übliche Probleme bei Rezyklaten wie die thermische Langzeitstabilität und die Verarbeitbarkeit in den Griff bekommen lassen. © BASF

beständigkeit und die Hitze- und Verarbeitungsstabilität von rezyklierten PE-HD- und PP-Blends erhöhen. Das ist etwa für Outdoor-Produkte mit Rezyklatanteil interessant. Mit IrgaCycle XT 034 DD kann die Verarbeitungs-, sowie die langfristige Hitzestabilität der Rezyklate erneuert werden. Das Additiv hilft auch beim Ausgleich von Verunreinigungen und verbessert dadurch die mechanischen Eigenschaften. Entwickelt wurde es für Polyolefin-Rezyklate.