

## KURZVERÖFFENTLICHUNG

Selbsteheilende glasfaserverstärkte Faserverbundwerkstoffe  
(19165 N1/N2)

Autoren:	Dr. rer. nat. Frank Gähr Dipl.-Ing. (FH) Thomas Lehr Dr.-Ing. habil. Thomas Stegmaier Andreas Kunze
Forschungsstellen:	Institut für Textilchemie und Chemiefasern der DITF Institut für Textil- und Verfahrenstechnik der DITF
Erschienen:	Oktober 2019
Bearbeitungszeitraum:	01.01.2017-30.04.2019

**Kurzzusammenfassung**

Faserverbundwerkstoffe (FVK) bestehen üblicherweise aus einer Polymermatrix bestehend zumeist aus einem Harz, in das zur Verstärkung der mechanischen Eigenschaften Hochfest-/Hochmodul-Fasern eingebettet sind. Große Probleme bereitet die durch mechanischen Stress, klimatisch oder andersartig gelagerte Faktoren bedingte Entstehung von Mikrorissen in der Polymermatrix. Weiten sich diese Strukturdefekte zu einem makroskopischen Riss aus, werden entweder die Fasern beim Bruch der Matrix abgeschert oder es kommt zu einer Delamination zwischen zwei Faserlagen. Diese führen im Ernstfall zum Totalversagen entsprechender Bauteile. Häufig tritt solch ein Versagen spontan und ohne vorher visuell erkennbares Schadensbild auf. Daher werden die Bauteile meist sehr konservativ ausgelegt und damit überdimensioniert.

Es ist hinreichend bekannt und belegt, dass Mikrorisse in Polymermatrices durch inkorporierte, aushärtbare Monomersysteme wieder verschlossen werden können. Eine selbsteheilende Wirkung wird erzielt, indem ein vernetzbares Monomer geschützt und möglichst homogen verteilt in das Verbundmaterial eingebracht wird. In der Regel werden als Depot hierzu bisher Mikrokapseln oder Hohlfasern verwendet, die mit reaktiven Monomersystemen gefüllt sind. Bei Auftreten der Mikrorisse werden diese lokal durch die austretende Monomerflüssigkeit, v.a. aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte befüllt, und durch einen in der Matrix verteilten speziellen Katalysator wird die Aushärtung ausgelöst. Ein Zusammenwachsen der Mikrorisse hin zum Makroriss und zur Delamination von Faser und Matrix kann so verhindert oder zumindest deutlich hinausgezögert werden.

In der US 2011/0118385 A1 werden Glashohlfasern (GHF) als Speichermedium für polymerisierbare Substanzen verwendet. Die GHF werden dabei als Komposit aus vorimprägnierten E-Glas-Lagen und Epoxid mit zusätzlichen Selbstheilungsschichten aus Glashohlfaser-Lagen an kritischen Schnittstellen eingesetzt. Die GHF erfüllen durch diese Aufmachung gleichzeitig die Speicher-Funktion für die Selbstheilungsmittel sowie die Verstärkungsfunktion. Der Epoxidmatrix ist ein Hoveyda-Grubbs-Katalysator der zweiten Generation homogen verteilt zugemischt. Vorteilhaft ist, dass durch die faserförmige Geometrie der GHF das Aufbrechen im Scherungsfall und damit die Freisetzung der Füllung aufgrund des hohen Aspektverhältnisses sehr viel wahrscheinlicher ist, als bei den sphärischen Mikrokapseln. Beim Einsatz von Hohlfasern ist aufgrund der Geometrie außerdem ein geringerer Füllgrad ausreichend. Matrix-reiche Bereiche sind bei gewebeverstärkten Kompositen durch die Ondulation der Garne in allen Garnzwischenräumen gegeben. Matrix-reiche Bereiche dominieren außerdem beim Fügen von FVW an den Verbindungsflächen, sodass bei dieser Konstellation die Heilungsfunktion durch die glashohlfasergefüllte Matrix insbesondere auch an den kritischen Verbindungsflächen wirksam wird. Daraus ergaben sich nach einer anfänglichen Verringerung der Festigkeit um 16% des GFK bzw. um 8% des CFK durch die Einbindung der Glashohlfasern nach Belastung eine 100%ige (GFK) bzw. 97%ige (CFK) Wiederherstellung der Ausgangsfestigkeit. In beiden Fällen mussten die Verbundwerkstoffe dafür jedoch einer Wärmebehandlung unterzogen werden, die den Transport des Heilungsmittels zum beschädigten Bereich sowie dessen Aushärtung unterstützt und somit keine wirklich autonome Selbstheilung darstellt.

Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren sind

- Die hohe Viskosität der verwendeten Edukte macht für die Herstellung aufwändige Befüllungsmaßnahmen der Glaskapillaren notwendig wie etwa das Anlegen von Druck oder Vakuum.
- Glaskapillaren mit engem Kapillarquerschnitt stehen nicht zur Verfügung
- Der Katalysator wird in die Matrix eingemischt, was sehr hohe Mengen an teurem und meist toxischem Katalysator erforderlich macht
- Die Verkapselung der Monomere erfolgt händisch; ein technische gewünschter Automatisierungsprozess ist nicht realisierbar
- Um eine nachweisbare Selbstheilung auszulösen, sind bezogen auf den gesamten Faserverbundkörper inakzeptabel hohe Mengen an aushärtenden Substanzen nötig
- Zur Selbstheilung werden Systeme eingesetzt, deren Wirksamkeit entweder über UV- Bestrahlung oder Wärme (zum Beispiel Diels-Alder-Reaktion) ausgelöst werden muss, was zu einer signifikanten Einschränkung des jeweiligen Anwendungsbereichs führt.

Im Vorhaben wurde, basierend auf der Reaktion von Makrodiol und Diisocyanat, ein neues System entwickelt, welches, unterstützt durch einen passenden Zinnkatalysator, zur Auslösung einer Selbstheilung in GFK-Bauteilen geeignet ist. Entscheidend ist zum einen

eine geringe Viskosität des Diols, um die Befüllung der Hohlfasern unter realistischen Bedingungen zu erlauben und zum anderen eine moderate Reaktivität des Diisocyanats. Als geeignete Komponenten haben sich Polyethylenglykol 200 (PEG 200), Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und ein spezieller Zinnkatalysator erwiesen. Die räumliche Trennung der Reaktivkomponenten wird realisiert, indem ein Gewebe aus Glashohlfasern in Kette und Schuss mit Diol bzw. Diisocyanat getrennt befüllt werden.

Die Vorteile der hier vorgestellten Vorgehensweise sind:

- Die Befüllung von Glashohlfilamenten mit flüssigen Monomeren kann recht schnell mit der entwickelten Methode durchgeführt werden. In Frage kommen Endlos-Glashohlfilamente, deren Befüllung mit Druck (Kapillaröffnung) und Vakuum (Kapillarausgang) erfolgt.
- Wichtig ist, dass das verwendete Diol bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch niederviskos ist. Deshalb fiel die Wahl auf PEG 200. Des Weiteren erstarrt PEG 200 erst bei  $-25^{\circ}\text{C}$ . Das heißt, dass selbst bei Temperaturen unter  $20^{\circ}\text{C}$  eine Selbstheilung in FVK stattfinden kann. HDI wurde als Isocyanatkomponente ausgewählt. Der Vorteil liegt im verzögerten Reaktionsstart bei der Polymerisierung. Damit ist eine Rissfüllung durch Einströmen des HDI gegeben, bevor die Polymerisation stattfindet und gegebenenfalls eine unerwünschte Pfropfbildung sich einstellt.
- Die Monomere PEG 200 und HDI müssen getrennt voneinander in Glashohl-filamente eingefüllt werden, da sich die beiden Monomere ansonsten aufgrund ihrer Dichteunterschiede binnen weniger Augenblicke entmischen. Das heißt, das Ansetzen einer Mischung ist zwar technisch durchführbar, sofort nach Überführen in eine Hohlkapillare setzt jedoch aufgrund der dann fehlenden Mechanik die Entmischung ein. Zudem reagieren PEG 200 und HDI auch ohne Katalysator miteinander zu einem PU-Polymer; dies allerdings sehr langsam. Die Rissfüllung mit den flüssigen Monomeren wäre somit überhaupt nicht mehr gegeben.
- Der Zinnkatalysator kann dem PEG 200 in geringer Menge beigemischt werden. Da die beiden Komponenten nicht miteinander reagieren, können Kapillaren mit dieser Mischung befüllt werden; die Lagerstabilität ist gewährleistet.
- Die beiden Monomersysteme PEG 200/Katalysator und HDI sind aufgrund der getrennten Depots langfristig stabil und die gefüllten Hohlfasern sowohl als Rovings, Prepregs wie auch in fertigen Bauteilen einsetzbar. An besonders empfindlichen oder zerstörungsanfälligen Positionen können die jeweiligen Monomere mit Farbstoffen versetzt werden, um Beschädigungen eines Bauteils optisch sichtbar zu machen.
- Dadurch, dass sowohl der Katalysator nicht in die Epoxidmatrix eingemischt wird als auch Kurzhohlfasern als Monomerspeicher in der Matrix ausscheiden, behält die Matrix ihre ursprünglich vom Hersteller garantierte Eigenschaft. Das ist für die technische Anwendung ein großer Vorteil, da die Hersteller von FVK zum einen keine Änderungen in deren Produktionsabläufen haben. Zum anderen behalten die FVK durch die unveränderten Epoxidmatrizes ihre je nach Anwendung optimalen Eigenschaften.

- Durch eine spezielle Befüllungstechnik der GHF-Rovings bzw. GHF-Gewebe sowie die Nutzung eines Lasers zum Abschmelzen der Kapillaren war die Herstellung von mit Reaktivsubstanzen gefüllten GHF-Gebilden möglich. Diese wurden zusammen mit Normalglasgeweben zu mehrlagigen Verbunden verarbeitet, in Epoxidmatrices eingegossen und nach VAP- und VARI-Verfahren GFKs hergestellt. Bei der Bauteilgestaltung ist man mit ausschließlich befüllten Glashohlfasergeweben flexibel.
- Sobald ein Matrix-Riss oder eine Delamination im fertigen Bauteil auftritt und durch den so ausgelösten Filamentbruch Diisocyanat mit Makrodiol/Katalystor durch Auslaufen in Kontakt kommen, tritt eine spontane PU-Polymerisation ein, die zum Verkleben der Risse führt.
- Bezogen auf den FVK sind im Gesamten ca. 0,26 % Selbstheilungssubstanz für eine funktionierende Selbstreparatur notwendig. Diese Menge liegt um ein Mehrfaches unter dem Wert, der nach dem Stand der Technik für selbstheilende FVK angegeben ist. Diese Minimierung hat eine immens verbesserte Wirtschaftlichkeit hinsichtlich der Einsatzstoffe bei gleichzeitig größtmöglichem Erhalt der mechanischen Bulk-Eigenschaften der FVK zur Folge.
- Anhand von 3-Punkt-Biegemessungen ließ sich nachweisen, dass ca. 50% des durch Impakteinwirkung ausgelösten Festigkeitsverlusts wieder repariert werden.
- Vorteilhafte Einsatzbereiche des entwickelten selbstheilenden Systems sind der Leichtbau im Allgemeinen, Fahrzeuge, die Luft- und Raumfahrt, der Schiffsbau, Architektur, die Energiegewinnung durch Windkraft oder Sportartikel in Bezug auf Gewichtsreduktion + CO<sub>2</sub>-Einsparung (ca. 10-30%).

#### Danksagung:

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19165 N1/N2 der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Der Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 19165 N1/N2 ist an den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner: Dr. Frank Gähr [frank.gaehr@ditf.de](mailto:frank.gaehr@ditf.de) 0711/9340-132