

KURZVERÖFFENTLICHUNG

FAST-Epoxy - Neue Einkomponenten-Epoxidsysteme zur Steigerung der Produktivität im Faserverbund-Leichtbau

Autoren: Dr. Mark Steinmann
Martin-Uwe Witt
Lena Müller

Forschungsstelle 1: DITF - Institut für Textil- und Verfahrenstechnik
Forschungsstelle 2: DITF - Institut für Textilchemie und Chemiefasern
Erschienen: 15.06.2020
Bearbeitungszeitraum: 01.06.2017 - 30.11.2019

Zusammenfassung

Die Kosten für FVK-Bauteile mit 2K-Epoxysystemen sind verfahrensbedingt oft höher als metallische Bauteile. Ein zentrales Problem ergibt sich daraus, dass für eine schnellere Härtung und damit kostengünstigere Produktion den Epoxiden in vielen Fällen Reaktionsbeschleuniger beigemischt werden. Damit sind die Harze bereits unter Umgebungstemperatur sehr reaktiv. Die hohe Reaktivität der angemischten Harzsysteme und die damit einhergehende kurze Verarbeitungszeit – Topfzeit — bedingen einen hohen Überwachungsaufwand in der Produktion und Logistik. Ein weiteres Problem ist der schnelle Anstieg der Viskosität bei der Verarbeitung/Infiltration. Hier besteht die Gefahr, dass durch eine Vorvernetzung während der Injektion die textilen Lagen nicht mehr vollständig vom Harz durchdrungen werden. Ein weiterer Aspekt ist, dass bei einem Produktionsstillstand eine kurze Topfzeit mehr Ausschussteile erzeugt und ein höherer Reinigungsaufwand als bei Systemen mit längerer Topfzeit erfordert.

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene N-Heterocyclische Carbene (NHC) als potentielle Beschleuniger für warmhärtende Epoxidharzsysteme vergleichend untersucht. Diese haben den Vorteil, dass sie erst ab einer bestimmten Temperatur aktiv werden. Diese Eigenschaft wurde genutzt, um die klassischen Epoxidharze hinsichtlich ihres Prozessspektrums zu optimieren. Hierbei ging es darum eine möglichst lange Topfzeit aber auch eine kurze Aushärtedauer des Harzes zu erreichen, welche bisher gegenläufige Effekte waren. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei diesem latenten 1K-Epoxidsystem die

hochreaktiven Einzelkomponenten bereits gemischt vorliegen und lagerfähig sind, da der Beschleuniger bei niedrigen Temperaturen chemisch geschützt ist. Nach erfolgreicher Synthese des Beschleunigers wurden verschiedene Harzsysteme mit und ohne Additivierung in unterschiedlichen Produktionsverfahren für Faserverbundwerkstoffe getestet. Hierbei wurden Probekörper mittels Vakuuminfusion, Pultrusion, Nasspressen und RTM hergestellt und mit bildgebenden Verfahren und mechanischen Prüfungen untersucht.

Ergebnisse

Das Projektziel war die Entwicklung von latenten Einkomponenten-Epoxidharzsystemen, um die Produktivität in der Großserienfertigung im Faserverbund-Leichtbau zu erhöhen. Dafür konnte ein latenter Beschleuniger kostengünstig im Kilogramm-Maßstab hergestellt werden. Eine großtechnische Synthese ist machbar und erlaubt damit die Anwendung in der Faserverbundindustrie.

Im Unterschied zu anderen geschützten *N*-heterocyclischen-Carbenen ist 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat, als der hier favorisierte Beschleuniger, in Anwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, stabil und kann über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert werden. Im Folgenden wird der Beschleuniger mit NHC bezeichnet. Mit der höheren Stabilität geht aber auch eine geringere Reaktivität einher. Hochreaktive Epoxidsysteme können aber dennoch mit dem Beschleuniger bedient werden.

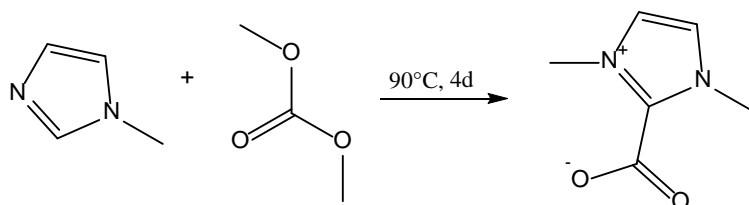


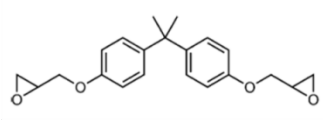
Abb. 1: Synthese des Beschleunigers¹

Nach Adjustierung der Bedingungen auf einen 5 L-Glasreaktor konnten bis zu einem Kilogramm in einem Ansatz hergestellt werden (Abb. 1). Durch Protonen- und Kohlenstoff-Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen konnte sichergestellt werden, das richtige Produkt in einer ausreichenden Reinheit erhalten zu haben.

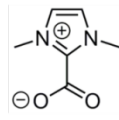
Es wurden zwei Harzsysteme — eine eigene Formulierung und ein handelsübliches Harzsystem (Biresin® CR201 von Sika) — jeweils mit einem gewöhnlichen Imidazolbeschleuniger und dem latenten Beschleuniger gemischt und vergleichend

¹ Latent catalyst systems and processes for the production of polyamides; H. Altmann, M. Benedikter, S. Naumann, I. Elser, M. R. Buchmeiser (Universität Stuttgart), 20 168 531.0, patents pending (2020)

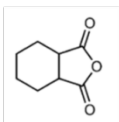
untersucht. Ein geeignetes Epoxidharzsystem für eine eigene Formulierung, das allen Ansprüchen eines vergleichbaren Epoxidharzes von namhaften Anbietern besitzt, besteht aus den technisch relevanten Monomeren Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) als Epoxidkomponente und Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) als Vernetzer bzw. Härter (Abb. 2). Im Folgenden wird dieses Harzsystem als FEP bezeichnet. In Vorarbeiten konnte außerdem gezeigt werden, dass der NHC Beschleuniger für dieses Epoxidharzgemisch in kleinem Maßstab eingesetzt und als geeignet befunden wurde.



BADGE (Bisphenol-A-diglycidylether)



5-Me-Co₂ (1,3-Dimethylimidazolium-2-Carboxylat)



HHPA
(Hexahydrophthalsäureanhydrid)

Abb. 2: Harzsystemkomponenten der eigenen Formulierung für FEP

Das eigene Harzsystem zeichnet sich durch eine geringe Viskosität aus, so dass der feste NHC-Beschleuniger gut eingearbeitet werden kann. Vorversuche ergaben, dass unterhalb von 60 °C eine ausreichende Latenz besteht, um lagerfähig zu sein.

Die chemischen Unterschiede der beiden Harzsysteme liegen bei den Harz- und Härterkomponenten nicht in der Funktionalität, sondern in der Konstitution der Moleküle, während bei den Beschleunigerkomponenten auch funktionelle Unterschiede bestehen. So ist der latente NHC-Beschleuniger nach Decarboxylierung eine starke Lewis-Base und damit extrem basisch. Dies erklärt die starke Katalysatorwirkung und weshalb bereits geringe Mengen ausreichen, um die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen.

Beim FEP und dem Vergleichsharzsystem Biresin® CR201 von Sika wurde anschließend die Lagerstabilität bzw. Latenz untersucht (Abb. 3 und 4). Das Vergleichsharzsystem war eine Mischvariante beider Harzsysteme, bestehend aus Sika Biresin® Harz + Härter mit dem NHC.

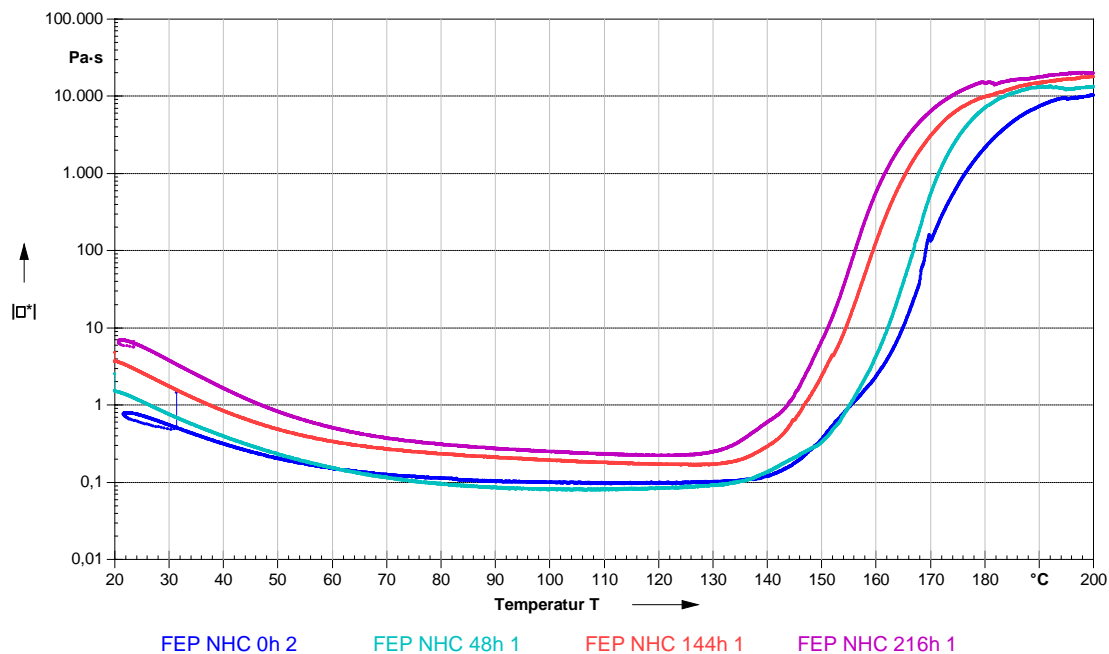


Abb. 3: Rheologische Messungen verschiedener Lagerzeiten von FEP mit NHC

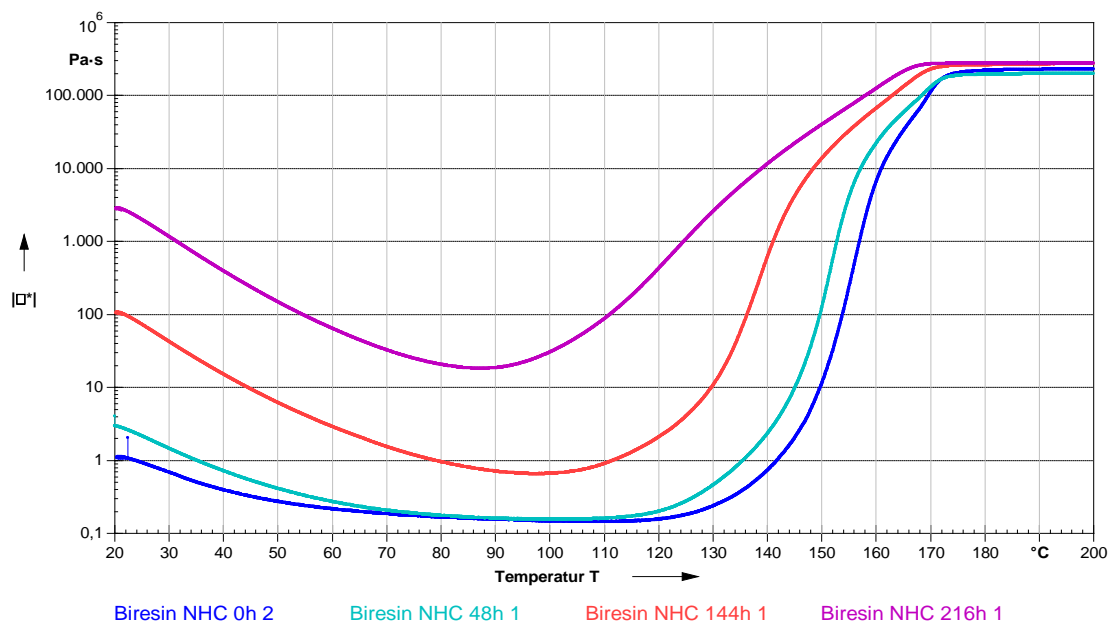


Abb. 4: Rheologische Messungen verschiedener Lagerzeiten von Biresin® CR201 mit NHC

In Abb. 3 und 4 ist die komplexe Viskosität gegen die Temperatur aufgetragen. Nach 0 h, 48 h, 144 h, und 216 h wurden Proben aus einer zuvor angesetzten Harzmischung

entnommen und untersucht. Hier kann beim Biresin® CR201 bei 48 h noch von Latenz gesprochen werden, aber schon bei 144 h steigt die Viskosität deutlich an, wobei bei Temperaturerhöhung das Harz noch gut verarbeitbar ist. Nach 216 h also 9 Tagen ist die Latenzeigenschaft nicht mehr vorhanden. Das FEP-System ist im Gegensatz dazu nach 9 Tagen noch gut verarbeitbar. Hier ist zu erkennen, dass sich die beiden Harzsysteme unterschiedlich verhalten. Der Onset beim Biresin® CR201-System setzt schon ca. 20 °C früher ein als bei der eigenen Harzformulierung (siehe Abschlussbericht), was bedeutet, dass das Biresin® CR201-System ein deutlich reaktiveres Harzsystem ist als das FEP-System. Daher muss bei jedem neuen Harzsystem die NHC Menge angepasst werden, um ausreichend lange Topfzeiten und gute Verarbeitungseigenschaften zu erreichen. Weiterhin wurde der Einfluss von Additiven auf die Harzsysteme untersucht. Ebenfalls konnten mit ausgewählten Additiven gebrauchsfertige und haltbare Harzmischungen hergestellt werden.

Die Verarbeitbarkeit der Harzmischungen mit NHC Beschleuniger wurde in unterschiedlichen Produktionsverfahren getestet.

In den VAP-Versuchen (Vakuumsackverfahren) wurde als Formwerkzeug eine Glasplatte verwendet und der Aufbau umgedreht (Abb. 5), um die Infiltration und den Fließfrontenverlauf während der Infusion beobachten zu können.



Abb. 5: VAP-Aufbau auf Glasplatte - Ansicht Unterseite

Beide Harzsysteme zeigten aufgrund ihrer niedrigen Viskosität eine gute Fließfähigkeit und konnten problemlos mehrlagige Aufbauten durchdringen und imprägnieren. Diese Eigenschaften wurden ebenfalls beim Nasspressen und RTM-Verfahren anhand von REM-Aufnahmen bestätigt.

Pultrusionsversuche wurden an der bestehenden Pultrusionsanlage im Faserverbundtechnikum des ITV Denkendorf (Abb. 6) durchgeführt.

Pultrusion – Anlagentechnik

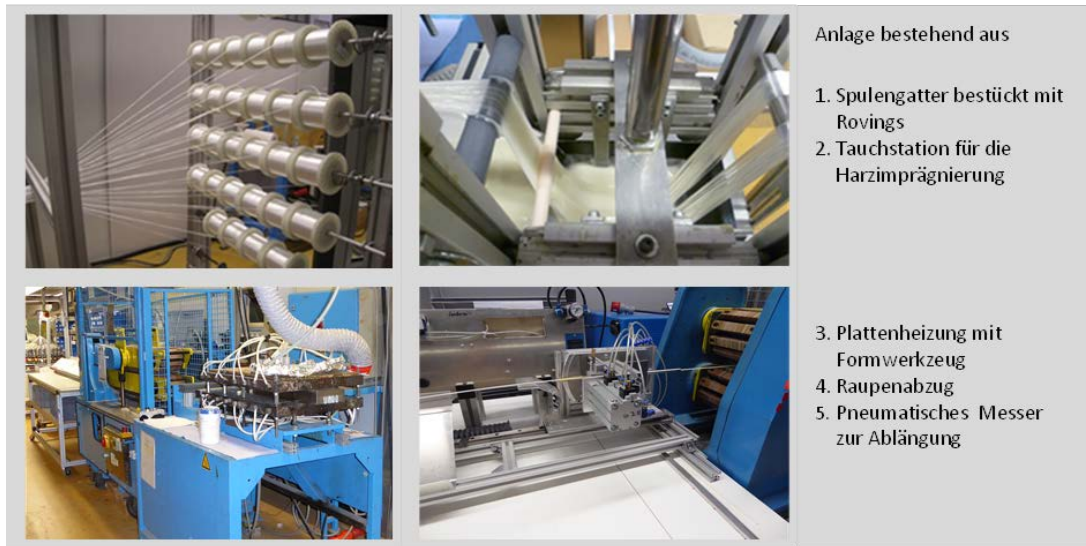


Abb. 6: Pultrusionsanlage für Kleinserienproduktion

Die lineare Pultrusion ist ein wirtschaftliches Direktverfahren zur Herstellung von Faserverbundprofilen und damit optimal für den Einsatz in der Großserie geeignet. Hierbei werden mit Harz getränkte Fasern durch ein beheiztes Werkzeug gezogen. Beim Austritt aus dem Werkzeug ist das Profil bereits ausgehärtet und wird durch eine Abzugseinheit geklemmt, gezogen und anschließend auf gewünschte Länge geschnitten.

Für die Pultrusion von Rundstäben wurde ein 3 Lochwerkzeug aus Stahl mit Profil- $\varnothing = 3$ mm und einer Länge von 480 mm verwendet. Als zu untersuchendes Additiv wurde ein Internes Trennmittel verwendet. In den Pultrusionsversuchen konnte ein Prozessfenster mit Abziehggeschwindigkeiten von 34-73 cm/min ermittelt werden, was einer Härtungsdauer von 85-39 s entspricht und somit eine Eignung für kontinuierliche Verfahren attestiert.

Als weitere Verfahren wurden das Nasspressen an der Lauffer Heißpresse am ITV Denkendorf und das RTM-Verfahren bei Sika in Bad Urach untersucht. Das Vorgehen beim Nasspressen war wie folgt: Ein Halbzeugzuschnitt wurde in eine Werkzeughälfte eingebracht. Anschließend wurde das Harz aufgebracht und das Werkzeug durch die Presse mit Druck geschlossen. Nachdem das Werkzeug geschlossen wurde, wurde die Presse innerhalb von 1500 Sekunden auf 190 °C aufgeheizt, für 180 Sekunden gehalten

und anschließend wieder auf 30 °C abgekühlt. Ein Presszyklus dauerte ca. 44 Minuten. Diese Zeiten könnten reduziert werden, indem das Werkzeug bei einer höheren Temperatur eingebracht werden würde und nach dem Aushärten nicht wieder auf 30 °C abgekühlt wird. Dies entspräche dem Vorgehen bei einer industriellen Produktion. Da eine Veränderung der Formfüllung auf Grund der Konstruktion des Werkzeugs nur durch Varianz der Lagenanzahl erreicht werden kann, wurde in den Versuchen die Lagenanzahl verändert. Bei 6 Lagen zeigte sich eine noch sehr unregelmäßige, porige Oberfläche. Mit 8 Lagen wurde die Oberfläche deutlich besser, jedoch weiterhin waren kleine Poren vorhanden. Mehr als 8 Lagen brachten keine Qualitätsverbesserung mehr. Um die Oberflächenqualität zu verbessern, wurden weitere Möglichkeiten getestet: Thixotropiermittel, Vakuum beim Pressen, Harzbenetzung der Werkzeugoberfläche (Angelieren/Entgasen) und Herstellung von Platten bei geringerem Schließdruck. Insgesamt zeigte sich aber, dass das Nasspressverfahren für die eigene Harzformulierung nicht geeignet war und auch die Kohlendioxidfreisetzung des NHC-Beschleunigers selbst war nicht unproblematisch, daher kann das Nasspressen keine Anwendungsempfehlung sein.

Bei der Firma Sika Deutschland GmbH wurden gemeinsame Harzinjektionsversuche mittels Resin transfer moulding (RTM) durchgeführt. Für die Versuche wurde das Harz auf 60 °C vorgewärmt, um die Viskosität zu erniedrigen. Das Werkzeug mit dem Gewebezuschnitt wurde auf 90 °C vorgewärmt. Das Harz wurde mittels eines Drucktopfes bei ca. 5 bar in das Werkzeug gepresst und anschließend bei 120 °C für ca. 40 min ausgehärtet.

Es wurden dabei 7 und 8 Lagen Textil verwendet um zu prüfen, ob eine Formfüllung möglich ist. Zusätzlich wurde je eine Platte mit einem Schlagzähigkeitsverbesserer und mit Flammenschutz hergestellt. Hierzu wurden zu den fertig hergestellten Harzmischungen jeweils 5 % DOPO als Flammenschutz bzw. 15 % Albidur (40 %ige Dispersion eines Elastomers) als Schlagzähigkeitsmodifizier, das entspricht 6 % Elastomergehalt im fertigen Harzsystem, zugemischt und 15 Minuten mit einem Magnetrührer verrührt. Alle RTM-Platten hatten eine porenfreie und glatte Oberfläche.

Im Vergleich der Harzsysteme konnte in rheologischen Messungen festgestellt werden, dass mit dem latenten Beschleuniger eine längere Verarbeitung möglich ist als mit herkömmlichen Beschleunigern. Dadurch wird eine zeitliche Entkopplung der Infiltration von der Aushärtung im Bauteil völlig unproblematisch. Dies ist technisch bei großen Bauteilen

oder komplexen Textillagenaufbau von Interesse und ermöglicht außerdem Zugänge zu Prepregtechnologien.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19587 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16, 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 des Forschungsvorhabens ist an den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Mark Steinmann, mark.steinmann@ditf.de und Prof. Dr. Markus Milwich, markus.milwich@ditf.de