

Die thermoplastischen Verbundwerkstoffe

Definition

Definitionsgemäß ist ein Thermoplast (*englisch: thermoplast*) ein Material auf Polymerbasis (makromolekulare Verbindung), das verformbar ist, im flüssigen Zustand (zähflüssig) bei einer Temperatur, die über ihrer Glasübergangstemperatur (T_g) (amorphe Thermoplaste) bzw. über ihrem Schmelzpunkt (T_m) (teilkristalline Thermoplaste) liegt. Die Mikrostruktur besteht aus langen, linearen oder auch verzweigten Molekülen, die aber chemisch voneinander getrennt sind.

Im Gegensatz dazu ist ein Duroplast (*englisch: thermoset*) ein Polymermaterial auf Kunstharzbasis, das im Prinzip nur ein einziges Mal, bei der Synthese, verformt werden kann. Die Mikrostruktur besteht aus einer kontinuierlichen Vernetzung von Atomen, die chemisch miteinander durch starke (kovalente) Bindungen verbunden sind. Er kann betrachtet werden als bestünde er nur aus einer einzigen riesigen makromolekularen Verbindung. So wird verständlich, dass er nur einmal verformt werden kann, nämlich bei der Synthese. Unter der T_g ist er hart und im Allgemeinen brüchig (fragil). Über der T_g ist er, je nach Vernetzungsgrad, hart und resistent (starke Vernetzung) oder sehr nachgiebig (lose Vernetzung), in dem Fall spricht man von Elastomer oder Kautschuk (Abb. 1).


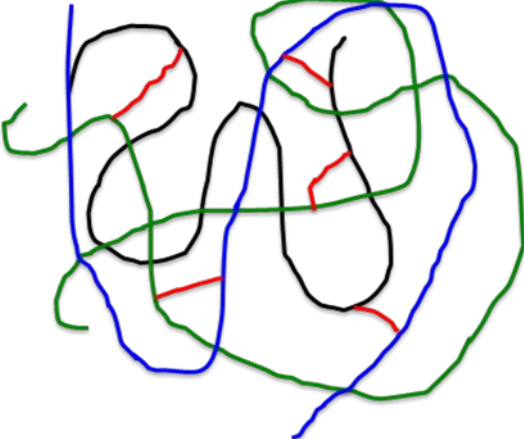


 <p>Thermoplast: unabhängige Ketten</p>	 <p>Duroplast: Vernetzung (rot: Brücken zwischen den Ketten)</p>
 <p>Zum Beispiel: Polyethylenbeutel</p>	 <p>Zum Beispiel: Gummireifen</p>

Abb. 1: Mikrostrukturen von Thermoplasten und Duroplasten

Funktionelle Eigenschaften

Die (theoretische) Anwendungsgrenztemperatur beim Thermoplast ist folglich T_g -bei einem amorphen Thermoplasten- oder T_m -bei einem teilkristallinen Thermoplast. Allerdings ist das nur ein theoretischer Grenzwert, denn das Elastizitätsmodul E (die Rigidität) eines teilkristallinen Thermoplasts verringert sich beträchtlich, wenn seine Temperatur über T_g hinausgeht, d.h. beträchtlich unter der T_m liegt. Die Abb. 2 zeigt die Veränderung bei Modul E eines amorphen Thermoplasts und eines teilkristallinen Thermoplasts unter Einwirkung der Temperatur.

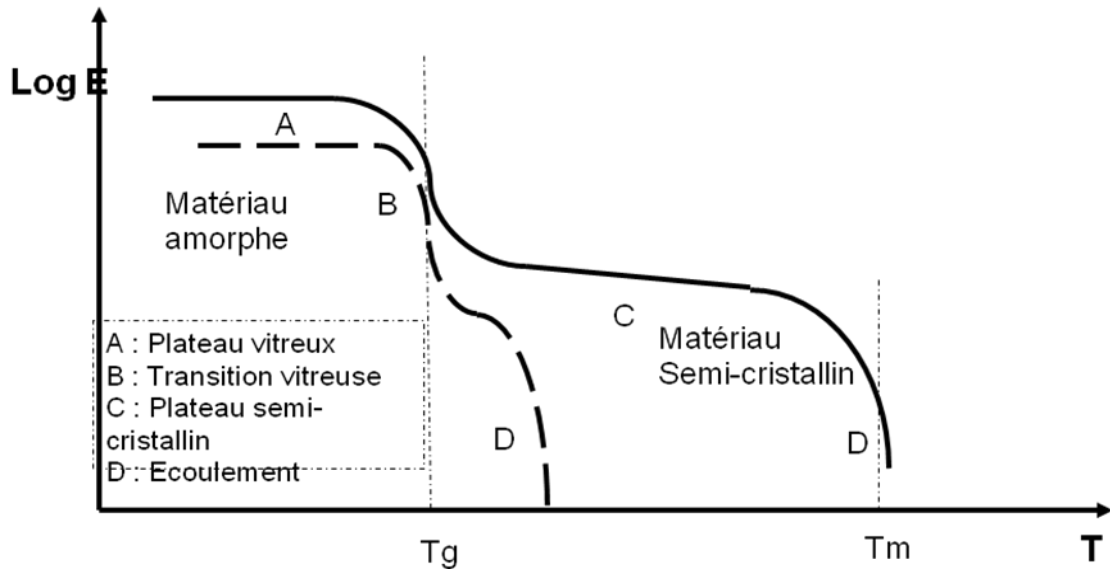


Abb. 2. Kurve $\log E / (T)$ von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten. Besonders interessant ist es, einen teilkristallinen thermoplastischen Werkstoff durch (beispielsweise) Fasern zu verstärken, d.h. einen Verbundwerkstoff zu erzeugen, denn dadurch kann E erheblich über die T_g erhöht werden, d.h. er kann unter interessanten Belastungsbedingungen (als rigides Material) bei höherer Temperatur verwendet werden. (Abb. 3)

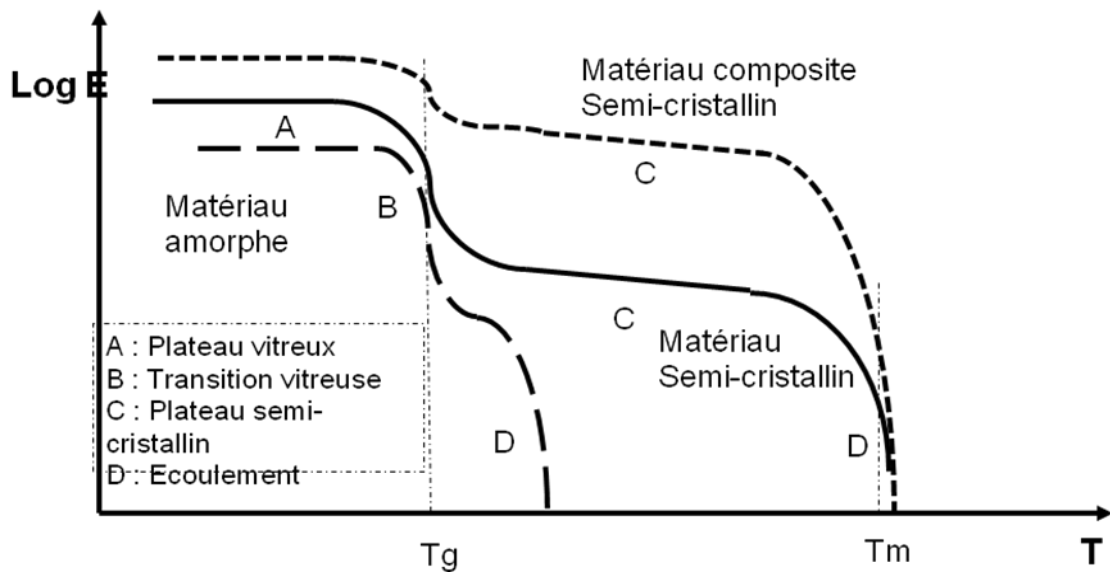


Abb. 3. Kurve $\log E / (T)$ von teilkristallinem faserverstärktem Thermoplast.

Vorteile

Der Hauptvorteil der thermoplastischen Verbundwerkstoffe im Vergleich zu den Duroplasten besteht darin, dass sie im geschmolzenen Zustand verarbeitet (und wiederverarbeitet oder recycelt) werden können. Jedoch ist ihre Viskosität im geschmolzenen Zustand um mehrere Größenordnungen höher (500 bis 1000 Mal) als bei wärmehärtenden Harzen.

Von bestimmten Fällen abgesehen (Ringöffnungspolymerisation bzw. ROP für "Ring Opening Polymerisation" wie im Fall RRIM bei Polyamid 6¹, oder c-BT oder auch APLC-12² ...) erfolgt die Polymerisation bei der Verarbeitung nicht in der Form, sondern in einer vorherigen Synthesestufe. Die Verarbeitungstechniken bei thermoplastischen Verbundwerkstoffen unterscheiden sich demnach erheblich von den Techniken, die bei Duroplasten angewandt werden.

Zum Verarbeiten der thermoplastischen Verbundwerkstoffe müssen diese daher meistens zuvor weichgemacht und/oder in einer Verarbeitungsmaschine z.B. einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine geschmolzen werden. Da das Material mit diesen Maschinen großen Scherkräften ausgesetzt ist, können mit diesen Verfahren keine (langen) Endlosfasern in die Polymer-Matrix verarbeitet werden. Sie werden in (sehr) kurze Fasern geschnitten oder sogar gemahlen.

Insofern muss unterschieden werden zwischen langfaserigen thermoplastischen Verbundwerkstoffen, die mit besonderen Verfahren verarbeitet werden müssen und für begrenzte Produktionen vorbehalten sind (± 1000 Stück jährlich) und kurzfaserigen thermoplastischen Verbundwerkstoffen, die mit den herkömmlichen Verfahren für große Produktionen ($>\pm 10000$ Stück jährlich) (Extrusion, Spritzgießen usw.), die für thermoplastische Werkstoffe geeignet sind, verarbeitet werden können.

Langfaserige thermoplastische Verbundwerkstoffe

Zum Verarbeiten der langfaserigen thermoplastischen Verbundwerkstoffe werden meistens Streifen oder Lamine (bzw. Prepregs) aus mit Polymer beschichteten Fasern hergestellt. Danach werden die "Prepregs" mit unterschiedlichen Mustern in Form von unidirektionaler Schicht oder Gewebe als Rohlinge verwendet (Abb. 2). Die Rohlinge werden bei entsprechender Temperatur (durch Komprimierung) pressgeformt, um dem Polymer zu ermöglichen, alle Leerräume zu füllen. Auf diese Weise erhält man Fertigfabrikate bzw. Folien, die weiterhin thermogeformt werden können.

¹ Mazumdar S.: Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering (2001), Brown M.W.R, Johnson A. F., Coates P. D. Reactive Processing of Polymers (1994)

² www.eirecomposites.com

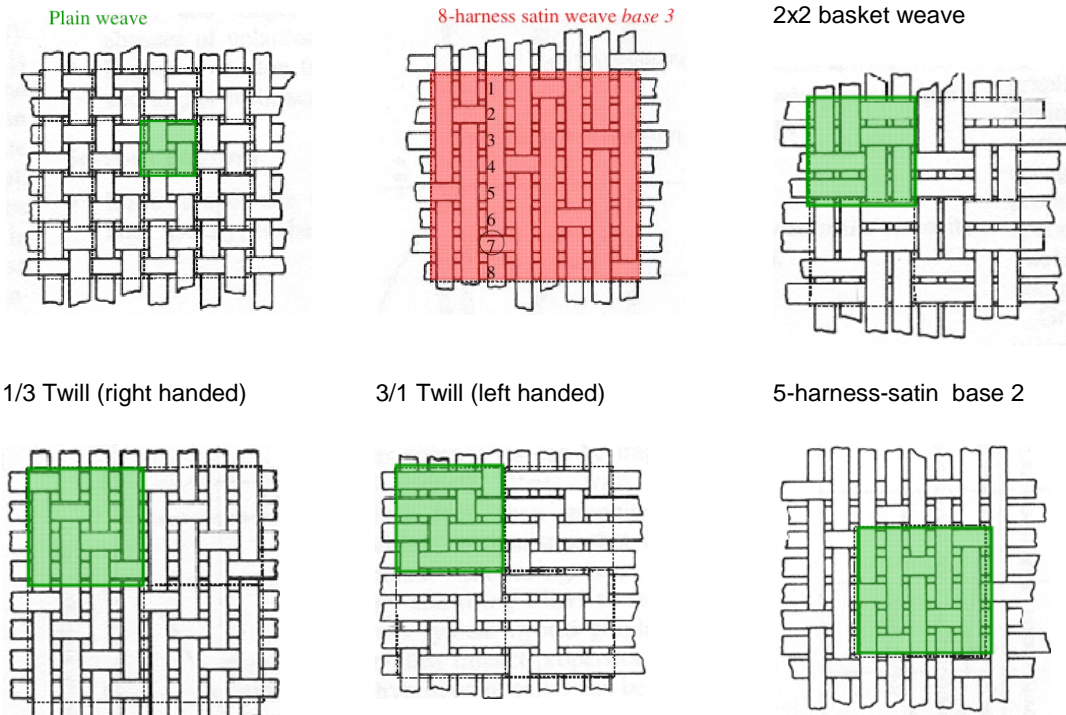


Abbildung 4: Gewebebeispiele von Preregs

Beim Verarbeiten der thermoplastischen Verbundwerkstoffe muss hoher Druck eingesetzt werden, wofür robustere, kompliziertere Werkzeuge als bei den Duroplasten gefordert sind. Da die thermoplastischen Kunststoffe bei hoher Temperatur bearbeitet werden müssen, entstehen bei der Verarbeitung höhere Energiekosten. Die maximalen Anwendungstemperaturen der thermoplastischen Verbundwerkstoffe unterscheiden sich von denen der Duroplaste, meist sind sie niedriger.

Neben der Verarbeitung der thermoplastischen Verbundwerkstoffe in Form von "Preregs" muss auch das "Verschlingungs"-Verfahren erwähnt werden, das darin besteht, Fäden aus Verstärkungsfasern und thermoplastischen Polymerfasern herzustellen (Abb. 5). Rohlinge, die mit diesen Fäden hergestellt sind, können bei den Schmelztemperaturen der Thermoplaste in Form von langfaserigen thermoplastischen Verbundwerkstoffen verformt werden.

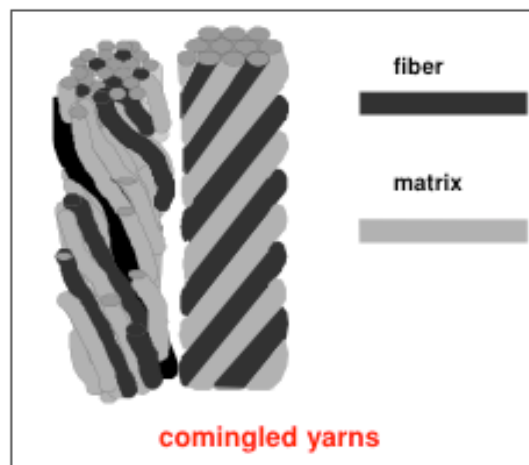


Abbildung 5: "Verschlungene" Fasern

In der Tabelle 1 sind die Tg, Tm und Verarbeitungstemperaturen von einigen Thermoplasten angeführt, die gewöhnlich als Matrix-Verbundwerkstoff verwendet werden.

Matrix	Morphologie	Tg (°C)	Tm (°C)	T° process(°C)
PBT	Teilkristallin	56	223	250
PA-6	Teilkristallin	48	219	245
PA-12	Teilkristallin	52	176	224
PP	Teilkristallin	-20	176	190
PEEK	Teilkristallin	143	343	390
PEI	amorph	217	/	330
PPS	Teilkristallin	89	307	327
PEKK	Teilkristallin	156	306	340

Tabelle 1: Thermoplasten, die als Matrizen-Verbundwerkstoffe verwendet werden
 Ein großer Vorteil der thermoplastischen Matrizen ist ihre größere Flexibilität als bei den duroplastischen Matrizen. Im Vergleich zu den duroplastischen Verbundwerkstoffen sind die thermoplastischen Verbundwerkstoffe aufgrund der größeren Flexibilität stoßfester und widerstandsfähiger. Daher werden Thermoplasten mittlerweile unter bestimmten Bedingungen in die Formulierung von duroplastischen Verbundwerkstoffen eingearbeitet³, doch nur in begrenztem Umfang, wodurch sie aber nicht in thermoplastische Verbundwerkstoffe umgewandelt werden. Die thermoplastischen "Prepregs" können auch durch bestimmte Verfahren verarbeitet werden, die den "Prepregs" auf Duroplastbasis entsprechen, wie z.B. Wickelverfahren, Kalandrieren oder Pultrusionsverfahren.

Abgesehen von der Komprimierung können die vorgefertigten Verbundfolien mit Verfahren verarbeitet werden, die dem Thermoformen der Thermoplaste entsprechen, wie z.B. Membrangießen, Hydroforming bzw. Verformen durch Gummikissen. Alle drei können wie in der Abb. 5 schematisiert werden.

³ Dumont D., Thermoplastic as nanofiller carrier into epoxy resin:: Application to delivery of carbon nanotubes or layered clay in composites processed by RTM. Dissertation, Louvain-la-Neuve, 2012

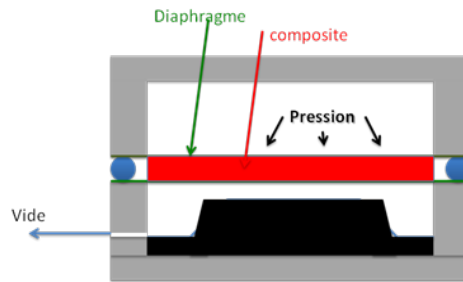


Abb. 5: Verformen von thermoplastischen Verbundfolien⁴ mit Membran. Beim Hydroforming wird der Druck durch ein Hydraulikfluid zugeführt, bei dem Gummikissenverfahren wird der gesamte obere Bereich durch ein Gummikissen ersetzt.

Wie bei allen Verbundwerkstoffen, mit duroplastischen oder thermoplastischen Matrizen, können die mechanischen Eigenschaften der Verstärkung (der Faser) nur genutzt werden, wenn eine effiziente Übertragung der Kräfte (der Beanspruchung) zwischen der Matrix (hier dem Polymermaterial) und der Verstärkung vorliegt. Dazu ist unbedingt eine gute Haftfestigkeit zwischen der Matrix (dem Polymer) und der Verstärkung (der Faser) vonnöten. Diese Haftfestigkeit kann physikalisch-chemischer Natur sein (Adsorption der Polymermoleküle [oder Teile der Moleküle] durch elektrostatische Anziehungswechselwirkung zwischen Dipolen usw.) oder, wie das meistens der Fall ist, kann sie chemischer Natur sein (chemische Verbindungen). Zu diesem Zweck werden die Fasern (bzw. das Verstärkungsmaterial) mit verschiedenen Zusatzstoffen behandelt, um eine chemische Reaktion zwischen der Polymermatrix und der festen Oberfläche der Verstärkung auszulösen. Diese reaktiven Zusatzstoffe werden in die Faserbehandlung einbezogen, man bezeichnet das als "Schlichte" (im Fr. "ensimage", auf englisch "sizing") (Abb. 4).

⁴ Kausch H.H. Advanced Thermoplastic Composites, Hanser, 1992

Fabrication de la fibre d'isolation par le procédé Owens.

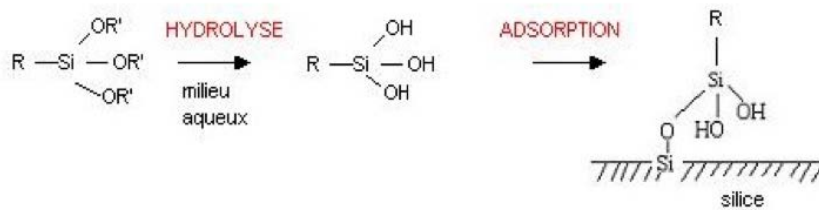
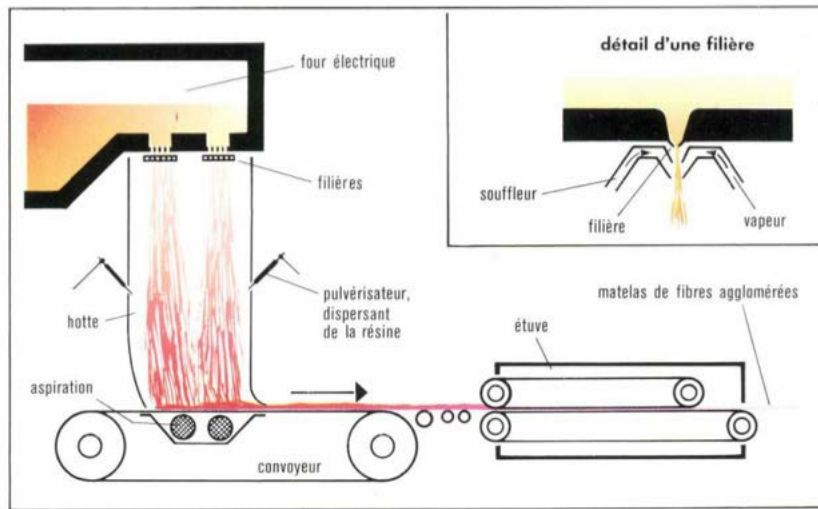


Abb. 4: Schema der Produktion von mit Kunstharz beschichteten Glasfasern und chemische Verknüpfung infolge der Schlichte.

Kurzfaserige thermoplastische Verbundwerkstoffe

Die kurzfaserigen Verbundwerkstoffe haben den Vorteil, mit Verfahren verarbeitet werden zu können, die für Thermoplaste geeignet sind, wie Extrusion, Spritzgießen usw.

Aufgrund des zugeführten Materials durch diese Maschinen werden allerdings die Fasern meistens auf kleine Stücke reduziert, man spricht hier oft von verstärkten polymeren Werkstoffen als von Verbundwerkstoffen. Tatsächlich handelt es sich aber um Verbundwerkstoffe. Um jedoch eine effiziente Verstärkung in Längsrichtung der Faser zu erhalten, muss die Faser eine Mindestlänge aufweisen, andernfalls kann sie keine effiziente Verstärkung mehr bieten. In diesem Sinne definiert man die "kritische Länge", sie stellt die erforderliche Mindestlänge dar, um auf eine Faser die Belastung übertragen zu können, der der Verbundwerkstoff in der Längsachse der Faser ausgesetzt wird. Die Fasern, die länger als diese kritische Länge sind, tragen tatsächlich zur Festigkeit des Verbundwerkstoffes bei. Das lässt sich mit der Formel ausdrücken:

$$l_c = \sigma_f d / 2\tau$$

wobei l_c die kritische Länge ist, d der Durchmesser der Faser, σ_f ist die Zugfestigkeit der Faser und τ die Scherbeständigkeit der Matrix. Im Allgemeinen erhält man kritische Längen in Millimetergröße oder sogar darunter. Insofern ist es absolut von Vorteil, thermoplastische Matrizen mit geschnittenen Fasern zu verstärken, soweit ihre Längen bei der Verarbeitung nicht zu sehr reduziert werden und sich dem Bereich der kritischen Größe nähern. Aber die kritische Länge ist direkt proportional zum Durchmesser der Faser, daher sollte man eigentlich von einem Faktor der kritischen Form (l_c/d "aspect ratio") sprechen. Der Formfaktor l_c/d , unter dem die Verstärkung einen beträchtlichen Teil an Effizienz verliert, liegt im Allgemeinen zwischen 10 und 100.

Der Lebenszyklus von thermoplastischen Verbundwerkstoffen

Einer der großen Vorteile bei den thermoplastischen Verbundwerkstoffen, der mittlerweile immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Recyclierbarkeit. Die kurzfaserigen thermoplastischen Verbundwerkstoffe können beispielsweise mehrere Verarbeitungszyklen durchstehen, bevor die kritische Länge der Fasern zu sehr reduziert ist. Diese Verbundwerkstoffe verhalten sich eher wie "normale" thermoplastische Materialien als wie Verbundwerkstoffe. Selbst langfaserige thermoplastische Verbundwerkstoffe können nach dem Zerkleinern wie Materialien mit kurzfasriger Verstärkung verwendet werden.

Die Recyclierbarkeit ist von besonderer Wichtigkeit, wenn, wie im Automobilbereich, strenge Normen bezüglich der Recyclierbarkeit der verwendeten Werkstoffe gefordert werden.

Dieser Artikel ist Teil einer Serie von technischen Beiträgen für Unternehmen, die ihre Kenntnisse auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe erweitern möchten. Er wurde im Rahmen des +Composites-Projekts (www.pluscomposites.eu) produziert.

Copyright bei den Partnern des +Composites Projekts