



# BREPLA

Biobased fibre REinforced PLAstics

## D2.3 Biogebaseerde thermohardende prepregs

---

*Frederik Goethals*

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK), supported by VLAIO

**VLAIO**  Vlaanderen  
is ondernemen

1 January 2021 – 31 December 2023

## Samenvatting

Prepregs zijn vooraf geïmpregneerde textielversterkingen die reeds de juiste verhouding vezel/hars bevatten. Ze moeten enkel nog tot de gewenste dikte gestapeld worden en uitgehard.

Deze deliverable beschrijft hoe thermohardende prepregs in het algemeen worden gemaakt en nadien worden omgevormd tot composietmateriaal. Vervolgens wordt dieper ingegaan op beschikbare biobased prepregs waarbij ofwel de vezel, ofwel het hars ofwel een combinatie van beide van (gedeeltelijke) natuurlijke oorsprong is en welke biogebaseerde prepregs er momenteel beschikbaar zijn.

## Inhoudstabel

Samenvatting.....	2
Prepregs .....	4
Aanmaak prepregs .....	5
Prepregs via hotmeltcoating.....	5
Prepregs via solvent dipping-methode.....	5
Biogebaseerde prepregs.....	7
Bio-epoxy voor het maken van prepregs (Cardolite).....	7
Polyfurfuryl alcohol hars voor het maken van prepregs (TFC) .....	7
FIRE-BARRIER PREPREG (Basaltex).....	8
Evopreg (Composites Evolution).....	8
MTB350 (SHD).....	8
FR308 (SHD) .....	9
PS200 (SHD) .....	9
Bio resin (FIBERPREG) .....	9
Coral Prepreg (ELMIRA INDUSTRIAL SUPPLIES) .....	9
FLAXPREG-T-UD (Ecotechnilin) .....	10
Bio-benzoxazine prepreg (Bitrez).....	11
Overzichtstabel aanbod prepregs .....	12
Bronnen.....	13

## Prepregs

"Prepreg" is de gebruikelijke term voor een versterkend textiel dat vooraf is geïmpregneerd met een harssysteem. Dit harssysteem (meestal epoxy) bevat al de juiste verharder. Hierdoor is de prepreg klaar om in de mal te leggen zonder toevoeging van extra hars. Om het laminaat uit te harden, is het noodzakelijk een combinatie van druk en warmte te gebruiken.

De voordelen van het gebruiken van prepregs t.o.v. traditionele hand lay-up <sup>1</sup>zijn:

- **Maximale mechanische eigenschappen:** met hand lay-up is het moeilijk om een vezelvolumefractie van 50% te bekomen. Extra hars is nodig om een goed laminaat te verkrijgen. Extra hars leidt echter tot mindere mechanische eigenschappen. Prepregs bevatten wel de optimale vezel-hars verhouding en resulteren na uitharden tot de beste mechanische eigenschappen van het composietmateriaal.
- **Verbeterde uniformiteit en herhaalbaarheid:** het hars is overal evenveel aangebracht en ook de laagdikte is overal gelijk zodat het eenvoudiger is om steeds dezelfde kwaliteit te bereiken van het composietmateriaal dan wanneer het via hand lay-up gemaakt wordt.
- **Minder morsen en minder afval:** prepregs zullen overtollig hars laten uitbloeden tijdens het uithardingsproces, maar alle overtollige handlay-up attributen zoals bekens met hars, vuile rollers die spatten, zijn niet langer een probleem.
- **Kortere uithardingstijd:** nadat de uithardingscyclus is voltooid, is het composiet klaar voor gebruik. Er hoeft geen standaard 48 uur gewacht worden om een volledige uitharding mogelijk te maken, zoals bij een typische handlaminering.

Prepregs hebben echter ook enkele nadelen:

- **Een hogere kostprijs:** prepregs zijn duurder, zelfs als je rekening houdt dat je in het ander geval nog de impregnatie zelf moet doen en daar de nodige materialen voor moet aankopen.
- **Bewaartijd:** omdat de verharder reeds toegevoegd is, zijn prepregs slechts beperkt houdbaar. Door ze op koudere temperatuur te bewaren (typisch -18°C) kan men de meeste prepregs wel een jaar stockeren.
- **Uitharden bij hogere druk en temperatuur:** zonder deze 2 condities kunnen geen hoogwaardige composieten bekomen worden.

---

<sup>1</sup> Hand lay-up: de textielversterking wordt met de hand geïmpregneerd met een hars. Dit wordt meestal gedaan door gebruik te maken van rollen of borstels. Laminaten worden standaard uitgehard onder atmosferische omstandigheden.

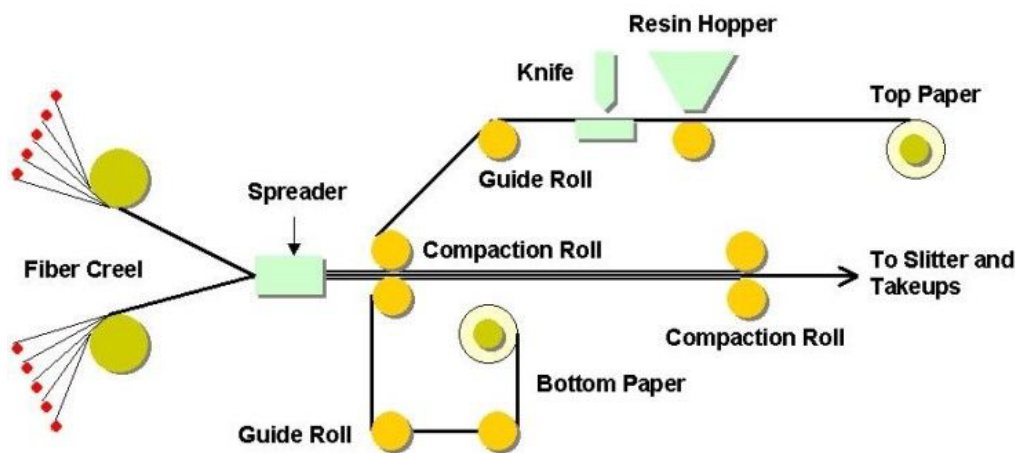
## Aanmaak prepregs

Prepregs kunnen op verschillende manieren gemaakt worden. Hieronder beschrijven we de twee belangrijkste methodes, namelijk de **hotmeltmethode** en **dippingmethode**.

### Prepregs via hotmeltcoating

Dit proces bestaat uit 2 fases. De eerste fase bestaat uit het coaten van een dunne harsfilm op releasepapier. In de tweede fase wordt de textielversterking op de film gerold en door druk en temperatuur wordt de versterking geïmpregneerd en opgewikkeld. Het opwickelen gebeurt samen met een releasefolie om te vermijden dat alles aan elkaar kleeft op de rol.

Een schematische voorstelling wordt getoond in figuur 1.

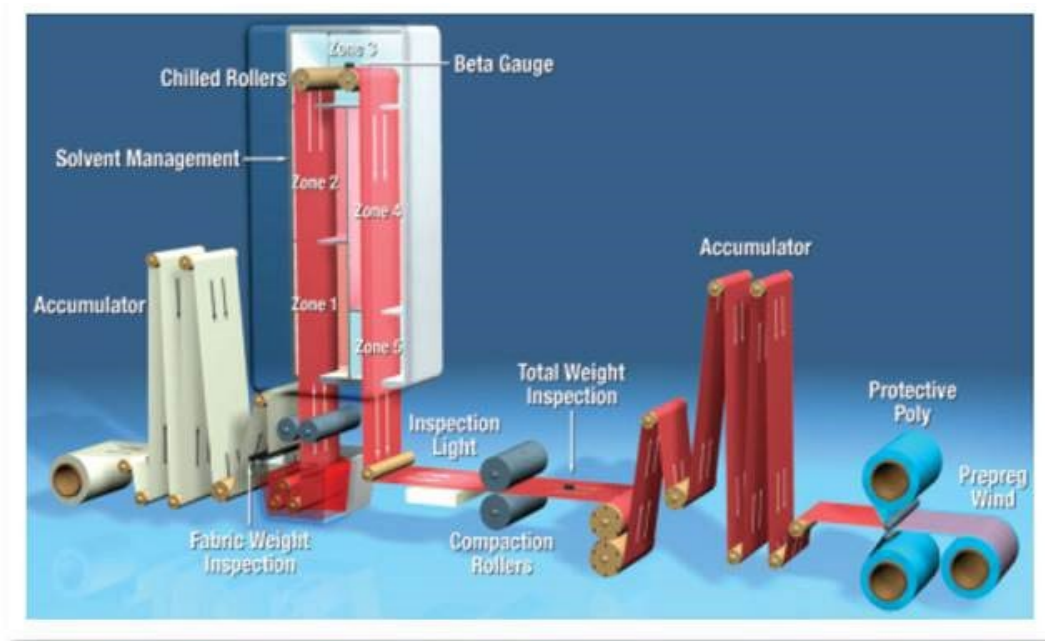


Figuur 1: aanmaak prepregs via hotmeltmethode<sup>2</sup>

### Prepregs via solvent dippingmethode

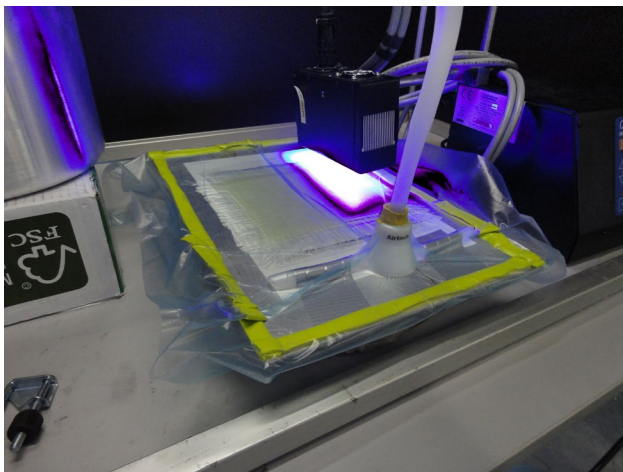
De solvent-dip-systemen gebruiken een oplosmiddel om het hars op te lossen, waardoor de viscositeit wordt verlaagd en de bevochtigingseigenschappen worden verbeterd. Nadat de vezel is doordrenkt met de oplossing, wordt het oplosmiddel verdampt en wordt het hars gedeeltelijk gepolymeriseerd (B-fase), waardoor alleen hars en vezels overblijven. De gedeeltelijke polymerisatie zorgt ervoor dat het hars niet uitloopt, maar toch nog voldoende kleverig is om verschillende lagen op elkaar te stapelen waarbij een goede laminatie en hechting mogelijk blijft. Een schematische voorstelling wordt hieronder weergegeven.

<sup>2</sup> <https://www.pinterest.it/pin/384213411943555296/>



Figuur 2: aanmaak prepregs via solvent-dip-methode<sup>3</sup>

Naast thermisch uithardbare prepregs is er ook de mogelijkheid om UV uithardbare prepregs te maken. Het voordeel van deze prepregs is dat ze kunnen bewaard worden op kamertemperatuur voor een quasi onbepaalde tijd mits ze worden afgeschermd van licht. Een nadeel is echter dat ze enkel kunnen worden gecombineerd met UV (semi) transparante vezels zoals glasvezel omdat UV-licht nodig is voor een goede uitharding. In het Cornetproject 'Ledcure' heeft Centexbel enkele van zulke prepregs aangemaakt op basis van een epoxy-acrylaathars. Via een foulardproces werd de optimale harsconcentratie aangebracht en curing van het composiet gebeurde via 'vacuum bagging' onder een LED UV-lamp.



Figuur 3: uitharden door middel van UV-LED licht (Centexbel).

<sup>3</sup> <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-6-practical-considerations-gelation/>

## Biogebaseerde prepregs

Bij prepregs wordt vooral gedacht aan hoogwaardige carbon epoxy combinaties, maar ook voor het maken van biocomposieten zijn er mogelijkheden met prepregs. Eerst zullen 2 mogelijke biogebaseerde harssystemen worden belicht die het mogelijk maken om zelf prepregs aan te maken. Als textielversterking kan bijvoorbeeld een versterking op basis van basalt of plantaardige vezel gekozen worden zoals besproken in D2.1. Ten tweede worden enkele commercieel beschikbare biogebaseerde prepregs besproken.

### Bio-epoxy voor het maken van prepregs (Cardolite)

Cardolite biedt cashew nutshell liquid (CNSL) gebaseerde Novolacverharders aan die kunnen worden gecombineerd met epoxyharsen voor het maken van prepregs.

CNSL gebaseerde Novolacharsen (NX-4000-serie) zijn een nieuwe familie van fenolharsen met een hoog biogehalte die kunnen worden geformuleerd als epoxyverharders voor door warmte uitgeharde systemen met een lange verwerkingstijd. Deze producten bieden uitstekende vocht- en chemische weerstand, verbeterde bevochtigingseigenschappen, interlaminaire afschuifsterkte en hechting aan composietonderdelen.

CNSL Novolacs hebben een zeer goede mengbaarheid met epoxyharsen en kunnen, afhankelijk van het systeem, alternatieven zijn voor, of gebruikt worden in combinatie met, op petroleum gebaseerde fenolharsen. Ze zijn geschikt als vervanging van latente amines en anhydride verharders. CNSL Novolacs reageren niet met epoxy bij kamertemperatuur, maar reageren bij gematigde temperaturen (80-120°C) in aanwezigheid van een katalysator zoals imidazool, uron of Lewiszuren. Tot de voorgestelde katalysators behoren 2-ethyl, 4-methylimidazool, 2-methylimidazool, geblokkeerd imidazool en boortrifluoridecomplexsystemen. De keuze van de katalysator bepaalt de verwerkingstijd van de formulering en de uithardingstijd bij verschillende temperaturen. Deze Novolacs kunnen worden gebruikt in één- of tweecomponent epoxyformuleringen.

### Polyfurfurylalcohol hars voor het maken van prepregs (TFC)

Furolite PFA resins van TFC zijn geschikt voor het maken van prepregs. Deze harsen zijn bestand tegen hoge temperaturen en hebben goede brandvertragende eigenschappen. Bij uitharding komt waterdamp vrij en dit moet kunnen worden afgevoerd om tot goede composieten te komen. Onderstaande figuur toont een voorbeeld van een vlas/PFA composiet verkregen door verpersen van een vlas/PFA prepreg .



Figuur 4: Vlas/PFA composiet bekomen door verpersen van een vlas/PFA prepreg

### **FIRE-BARRIER PREPREG (Basaltex)**

Dit is een basaltweefsel met natuurlijke brandwerende eigenschappen, geïmpregneerd met een biogebaseerd en zelfdovend thermohardend hars.

Toepassingen zijn onder meer transport, maritiem, lucht, automobiel en bouw.

Typische kenmerken zijn:

- Zelfdovend met lage warmte en rookafgifte
- Uitharden tussen 120 en 150°C via thermopersen, vacuüm bagging of autoclaaf
- Korte uithardingscyclus en hoge productiviteit
- Hoge stijfheid en sterkte
- $T_g > 200^\circ\text{C}$
- Beschikbaar als weefsel en non-crimp fabric

### **Evopreg (Composites Evolution)**

Evopreg® PFC polyfurfuryl alcohol (PFA) prepregs zijn een 100% bio-alternatief voor fenolharsen voor toepassingen waar brandnormen belangrijk zijn. Eigenschappen zijn: uitstekende brandwerende eigenschappen, lage toxiciteit en een lage milieu-impact.

Beschikbare textielversterkingen zijn carbon, glas, vlas, aramide en basalt

### **MTB350 (SHD)**

Om te helpen in de strijd tegen stijgende energie- en transportkosten, kan het nieuwe MTB350 epoxy prepreg-systeem van SHD maximaal 6 maanden worden bewaard bij een typische kamertemperatuur van 20°C/68°F en toch de levensduur van het product behouden. Door de noodzaak van invriezen tijdens transport en opslag weg te nemen, biedt de MTB350 daarom potentieel voor aanzienlijke bijbehorende kostenbesparingen.

Dit epoxysysteem wordt momenteel geleverd vanuit de Britse productielocatie van SHD en biedt niet alleen een duidelijke financiële besparing, maar ook een bijkomend voordeel voor het milieu. De verminderde CO<sub>2</sub>-voetafdruk die wordt bereikt door het vermijden van bevroren verzending en opslag wordt gekoppeld aan een harsstelsel dat is geformuleerd om 30% biogebaseerd te zijn. Als aanvulling op de verlengde levensduur van het product bij kamertemperatuur, is de MTB350 een veelzijdig componentensysteem met uitstekende mechanische eigenschappen, bestand tegen temperaturen tot 140°C en hardt snel uit bij verhoogde temperaturen.

MTB350 is ook geoptimaliseerd om goed te werken in combinatie met natuurlijke vezelversterkingen zoals vlas. Enkele kenmerken:

- Bewaartijd op kamertemperatuur: 90 dagen
- Uithardingstemperatuur: 80-140°C
- Uithardingstijd: 16 -15 min
- Post cure: ja
- Max Tg onset: 171°C
- Max Tg piek: 190°C
- Standaardproces: autoclaaf



### **FR308 (SHD)**

R308 is een biogebaseerde en volledig REACH-conforme prepreg voor interieurs voor openbaar vervoer. Na curing behaalt het composiet een volledige reeks HL3-beoordelingen bij testen volgens de veeleisende EN 45545-norm. Dankzij deze resultaten kan de FR308 worden gebruikt in alle spoorweginterieurmarkten, inclusief de meest veeleisende ondergrondse toepassingen. Enkele kenmerken:

- Bewaartijd op kamertemperatuur: 21 dagen
- Uithardingstemperatuur: 100-130°C
- Uithardingstijd: 3-1 uur
- Post cure: ja
- Max Tg onset: 142
- Max Tg piek: 181
- Standaardproces: autoclaaf of pers

### **PS200 (SHD)**

PS200 prepreg is een vlamvertragend harssysteem met een hoge gebruikstemperatuur, ontworpen voor brandwerendheid. Het kan in combinatie met verschillende textielmaterialen worden geleverd om aan uw kosten- en productievereisten te voldoen. Na postcuring kan het tot 300°C gebruikt worden. Het harssysteem kleur is donkerbruin/zwart.

Enkele kenmerken:

- Bewaartijd op kamertemperatuur: 21 dagen
- Uithardingstemperatuur: 100-130°C
- Uithardingstijd: 3-1 uur
- Post cure: ja
- Max Tg onset: 280
- Max Tg piek: 330
- Standaardproces: autoclaaf of pers

### **Bio resin (FIBERPREG)**

Fiberpreg heeft een nieuwe biogebaseerde versie van epoxyharsen gelanceerd. Onze bioharsen met bijna 30% biologisch afbreekbare inhoud worden gebruikt voor zowel autoclaaf- als snel uithardende processen. In combinatie met natuurlijke vezels kan de resulterende prepreg tot 70% biologisch aandeel hebben.

### **Coral Prepreg (ELMIRA INDUSTRIAL SUPPLIES)**

Coral is een lijn van biogebaseerd, hoogsmeltend epoxyhars die een verbeterde waterabsorptie en hoge slagvastheid biedt en geschikt is voor snelle verwerking zoals persen.

Prepregs zijn verkrijgbaar met koolstof-, glas-, cellulose- en vlastextiel (UD of geweven) met eenzijdige impregnering, differentiële tack of volledige tweezijdige impregnering.

Coral Epoxy PrePrep is geschikt voor semi-structurele componenten, schokabsorberende of esthetische onderdelen in de maritieme, transport-, sport- en architectuurindustrie. De lage dichtheid van het hars van ongeveer 1,1 soortelijk gewicht zorgt voor een lager gewicht van de onderdelen in

### Leverbaarheid 2.3

vergelijking met traditionele epoxyharsen. Coral biedt een sterke weerstand tegen zout water of vergelijkbare harde condities.

Mogelijke toepassingen zijn exterieurs van sportvoertuigen, sportuitrusting, beschermende panelen voor auto-interieurs en scheepsrompen of rubberboten.

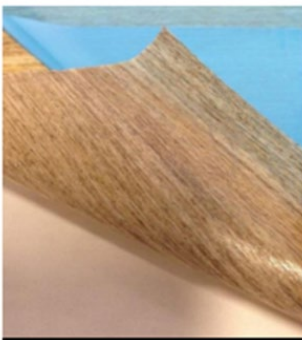
De vlas prepreg is ook bruikbaar voor esthetiek en trillingsdemping en enkele van de meest voorkomende toepassingen in dit opzicht zijn respectievelijk muziekinstrumenten, sportartikelen en auto-exterieur en interieurfineer, decoratieve panelen voor binnen, alledaagse goederen.

Coral Epoxy Prepreg kan worden uitgehard bij temperaturen variërend van 85 °C tot 150 °C, afhankelijk van de grootte en het type oven. Het typische aanbevolen schema omvat een duurtijd van 30 minuten bij 100 °C, gevolgd door nog eens 30 minuten tot 1 uur bij 120 °C, afhankelijk van de wanddikte. Een snelle uitharding in een gesloten persvorm kan echter worden bereikt met een minimum van 45 minuten bij 120 °C tot 15 minuten bij 140 °C.

De harsstroom is gemiddeld en voldoende om zware versterkingen gemakkelijk te bevochtigen en een goede consolidatie te garanderen in zeer dikke laminaten, onder slechts vacuümzakdruk. Drapering en kleverigheid maken het mogelijk om dit product ook op ronde en onregelmatige oppervlakken te gebruiken.

Coral heeft een tack life van ongeveer 28 dagen bij 23 °C, onder stabiele en droge omstandigheden. Langdurige opslag in de vriezer heeft een geschatte houdbaarheid van 1 jaar.

### FLAXPREG-T-UD (Ecotechnilin)



Figuur 5: FlaxPreg T-UD

## Leverbaarheid 2.3

### Mechanical properties:

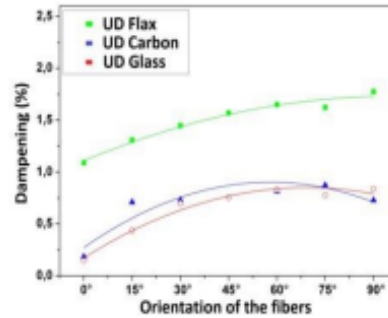
Mechanical results from a composite made with 12 layers of "FlaxPreg T-UD 110":

RATE OF FIBRES	By weight	51 %
TRACTION (ISO 527)	Tensile strength	365 MPa
	Modulus	35 GPa
	Failure strain	1.35 %
FLEXION (ISO 14 125)	Ultimate stress strength	300 MPa
	Modulus	27.5 GPa
	Elongation	2.6 %
THEORIC DENSITY		1.3 g/cm <sup>3</sup>

### Dampening properties:

Low frequency dampening (flexion / mode 2):

Product	Dampening ratio
UD Flax	1.47%
UD Carbon	0.18%
UD Glass	0.15%



### Available curing cycles:

Curing Time	Curing Temperature	Glass Transition Temperature
2 hours	110°C	113°C to 122°C
1 hour	120°C	125°C to 134°C
30 min	130°C	127°C to 136°C
1 hour		135°C to 145°C
15 min	140°C	134°C to 144°C
30 min		135°C to 145°C
1 hour		135°C to 145°C
15 min	150°C	128°C to 136°C
30 min		136°C to 146°C

### Shelf Life:

Storage Temperature	Shelf Life
< 4°C	> 1 year
23°C	6 – 8 weeks
30°C	3 – 4 weeks

Figuur 6: eigenschappen en uithardingscycli van flaxpreg

FlaxPreg T-UD is een reeks voorgeïmpregneerde materialen op basis van een thermohardend harssysteem en unidirectionele vlasvezelversterkingen (FlaxTape™). De FlaxPreg T-UD is geschikt voor vele toepassingen in de sport- en vrijetijds- en luchtvaartmarkten. FlaxPreg T-UD prepregs kunnen worden gebruikt in combinatie met glas- of koolstofpregreg om de sterkte, het comfort en de mechanische en trillingsbestendige prestaties van composietonderdelen te optimaliseren. Bijbehorende transformatiemethode(n): warmpersen, vacuümzakken, autoclaafvormen, vezelplaatsing (AFP). De eigenschappen en uithardingscycli worden in figuur 6 weergegeven.

### Bio-benzoxazine prepeg (Bitrez)

Deze prepeg is een combinatie van glasweefsel met een benzoxazinehars met een biogehalte van 45%.

## Overzichtstabel aanbod prepregs

De tabel hieronder geeft een samenvatting van welke biogebaseerde prepregs er momenteel beschikbaar zijn.

**Tabel 1: overzicht van bioharsen geschikt voor het maken van prepregs en commercieel beschikbare biogebaseerde prepregs**

name	supplier	fibres	matrix	link
FIRE-BARRIER PREPREG	Basaltex	Basalt	PFA	<a href="https://www.basaltex.com/products/firebarrier-prepreg">https://www.basaltex.com/products/firebarrier-prepreg</a>
Evopreg	Composite Evolution	carbon, glass, basalt, aramid, flax	PFA	<a href="https://compositesevolution.com/products/fire-resistant-pfa-prepregs/">https://compositesevolution.com/products/fire-resistant-pfa-prepregs/</a>
MTB350	SHD	Various	bio-epoxy	<a href="https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf">https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf</a>
FR308	SHD	carbon, glass	PFA	<a href="https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf">https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf</a>
PS 200	SHD	carbon, glass	PFA	<a href="https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf">https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf</a>
Furolite	TFC	/	PFA	<a href="https://www.transfurans.be/products">https://www.transfurans.be/products</a>
BioRez	TFC	/	PFA	<a href="https://www.transfurans.be/products">https://www.transfurans.be/products</a>
Bio resin	Fiberpreg	basalt, flax	bio-epoxy	<a href="http://www.fiberpreg.com/news/bio-resin/">http://www.fiberpreg.com/news/bio-resin/</a>
Basalt Epoxy prepreg	Basaltex	Basalt	epoxy	<a href="https://www.basaltex.com/products/epoxy-prepreg">https://www.basaltex.com/products/epoxy-prepreg</a>
Coral prepreg	Elmira industrial supplies	carbon, glass, flax	bio-epoxy	<a href="https://elmira.co.uk/coral-prepreg">https://elmira.co.uk/coral-prepreg</a>
FLAXPREG-T-UD	EcoTechnilin	flax	epoxy	<a href="https://eco-technilin.com/fr/16-flaxpreg-t-ud">https://eco-technilin.com/fr/16-flaxpreg-t-ud</a>
NX-4000 series	Cardolite	/	bio-content phenolic resins	<a href="https://www.cardolite.com/markets/1k-epoxy-composites/">https://www.cardolite.com/markets/1k-epoxy-composites/</a>
Bio Benzoxazine	Bitrez	glass	bio-benzoxazine	<a href="https://www.bitrez.com/">https://www.bitrez.com/</a>

## Bronnen

[https://www.fibreglast.com/product/about-prepregs/Learning\\_Center](https://www.fibreglast.com/product/about-prepregs/Learning_Center)

<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8353>

<https://www.pinterest.it/pin/384213411943555296/>

<https://www.calitzler.com/prepreg-systems/thermoset-prepreg-systems/>

<https://www.cardolite.com/markets/1k-epoxy-composites/>

<https://www.transfurans.be/fire-resistant-composites>

<https://www.basaltex.com/products/firebarrier-prepreg>

<https://compositesevolution.com/products/fire-resistant-pfa-prepregs/>

<https://shdcomposites.com/news/shd-composites-group-target-increased-sustainability-with-new-mtb350-bio-epoxy-system>

<https://shdcomposites.com/admin/resources/ps200-tds-1.pdf>

<https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf>

<https://shdcomposites.com/admin/resources/shdbrochureoct22.pdf>

<https://www.transfurans.be/products>

<https://www.transfurans.be/products>

<http://www.fiberpreg.com/news/bio-resin/>

<https://www.basaltex.com/products/epoxy-prepreg>

<https://elmira.co.uk/coral-prepreg>

<https://eco-technilin.com/fr/16-flaxpreg-t-ud>

<https://eco-technilin.com/img/cms/2019%20-%20TDS%20FlaxPreg%20T-UD.pdf>

<https://www.bitrez.com/>