

# **Biobasierte Kunststoffe mit Cellulosefaserverstärkung**

–

## **Zusammenhänge zwischen Struktur, Haftung und mechanischen Eigenschaften**

### **DISSERTATION**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät I – Biowissenschaften –

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Dipl.-Ing. Jens Erdmann,

geb. am 18.07.1980 in Görlitz

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Radosch  
Prof. Dr.-Ing. Andrzej K. Bledzki  
Prof. Dr. Markus Pietzsch

Tag der Verteidigung: 24.05.2017

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Werkstoffgruppe der kurzfaserverstärkten Kunststoffe, speziell mit vollständig biobasierten Materialkombinationen, bestehend aus einer thermoplastischen Kunststoffmatrix und einer cellulosischen Verstärkungsfasern (*Rayon Reifencord* Garn). Ziel war es, Struktur-Eigenschafts-Abhängigkeiten aufzuklären, aus den Erkenntnissen vorteilhaft wirkende Strukturen zu identifizieren und diese in neue Verbundmaterialien zu integrieren und zu kombinieren. Dem liegt die Absicht zugrunde, biobasierte Verbundmaterialsysteme zu entwickeln, die sich durch deutlich verbesserte mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften auszeichnen.

Die Herstellung der Verbunde erfolgte durch Compoundierung in einem Innenmischer im 500 g-Maßstab. Für die aussichtsreichsten Materialsysteme wurde der Herstellungsprozess darüber hinaus im skalierbaren Extrudermaßstab durchgeführt, wobei Durchsatzmengen von bis zu 10 kg/h realisiert wurden. Dieses prozesstechnische Scale-up bedingt ein kontinuierliches Verfahren (Extrusion), für dessen Umsetzung ein zweistufiges Pultrusionsverfahren Anwendung fand. Die Prüfkörperherstellung erfolgte im Spritzgießverfahren.

Die erzeugten Verbundmaterialien sowie deren unverstärkte Pendanten wurden hinsichtlich der physikalischen und chemischen Struktur mittels REM, Lichtmikroskopie, WAXS bzw. NMR, EDX, GPC und DSC charakterisiert. Zur Bestimmung der zugehörigen mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften wurden unter Berücksichtigung der entsprechenden DIN-Normen der Zug-, der Biege-, der Schlag-, der Durchstoß- und der Reboundversuch sowie DMA-Messungen durchgeführt. Im Fokus standen die Materialkennwerte der Zugfestigkeit, des E-Moduls, der Charpy-Schlag- bzw. der Kerbschlagzähigkeit sowie der Wärmeformbeständigkeit. Ausgehend vom Modellsystem, bestehend aus Polylactid (PLA) und *Rayon*, wurden die Strukturparameter des Faseranteils, des Faserdurchmessers, der Faserlänge, der Faserzähigkeit, der Matrix-Kristallinität und der Faser-Matrix-Haftung systematisch und unabhängig voneinander untersucht. In diesem Kontext stellt die Variation der Faser-Matrix-Haftung eine Besonderheit und etwas gänzlich Neues dar, da diese bisher weder realisiert noch analysiert werden konnte. Die verfahrenstechnische Umsetzung gelang durch die Verwendung zweier spezieller Additive bei der reaktiven Compoundierung. Auf diese Weise ließ sich die Grenzfläche zwischen der PLA-Matrix und der Rayonfaser derart modifizieren, dass daraus sowohl eine starke wie auch eine reduzierte Haftung resultierten. Es konnte gezeigt werden, dass durch die gezielte Veränderung der Faser-Matrix-Haftung die Eigenschaften von PLA-Rayon-Verbunden in weiten Grenzen einstellbar sind, insbesondere die Schlagzähigkeits- und Festigkeitskennwerte betreffend. Im Vergleich dazu sind durch Variation des Faseranteils, des Faserdurchmessers und der Faserlänge die Grenzen des resultierenden Spektrums an Verbundeigenschaften deutlich enger.

In einem weiteren Schritt wurden verschiedene vorteilhaft wirkende Strukturparameter in einem einzigen Verbundmaterial kombiniert. Insbesondere für die grenzflächenmodifizierten Verbunde ergaben sich bei Erhöhung des Faseranteils bzw. auch der Faserlänge synergistische Effekte hinsichtlich der Schlagzähigkeitseigenschaften. Auch ließen sich alle Verbunde zusätzlich mit dem Merkmal der erhöhten Matrix-Kristallinität ausrüsten, wodurch deren Eigenschaftsprofil um eine deutlich erhöhte Wärmeformbeständigkeit ( $HDT_B$ ) ergänzt werden konnte.

In Abhängigkeit davon, welche vorteilhaften Strukturparameter miteinander kombiniert wurden, zeigten die neuen PLA-Rayon-Verbundmaterialien Festigkeiten von bis zu 120 MPa, E-Modul-Werte von bis zu 6,5 GPa, Charpy-Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten von bis zu 120 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 35 kJ/m<sup>2</sup> und eine  $HDT_B$  von 170 °C. Die am PLA-basierten Verbundmaterialsystem als Schlüssel-Strukturparameter identifizierte starke bzw. reduzierte Haftung der Rayonfaser, wurde auf weitere biobasierte Matrixmaterialien angewendet. Die Prinzipien ließen sich nahezu vollständig auf den Polyester PHB und die Co-Polyester PBS, PBSA, PBAT übertragen, während dies für die biobasierten Polyamide (PA6.10, PA10.10, PA10.12) nur teilweise möglich war.

Aus der Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Eigenschaftskennwerte von insgesamt neun verschiedenen Matrixsystemen jeweils mit und ohne Faserverstärkung sowie mit starker und reduzierter Haftung, konnten matrixübergreifende und damit generelle Aussagen zur Verstärkungswirkung der Rayonfaser abgeleitet werden.

## Abstract

The present work is concerned in general with short fiber reinforced plastics and in particular with fully bio-based composites consisting of a thermoplastic matrix and a cellulosic reinforcing fiber (rayon tire cord yarn). The aim was to clarify structure-property relationships, to identify advantageous structures and integrating and combining them into new composite materials. The intention behind this approach is the development of bio-based composite materials, which are characterized by significantly improved mechanical and thermo-mechanical properties.

A 500 g scale preparation of the composites was carried out by compounding in an internal mixer. For the most promising material systems, the manufacturing process was also performed on a larger scale. For this purpose a more industry-relevant processing technology, i.e. a two-stage pultrusion technique was applied and continuous compounding (extrusion) with a throughput of up to 10 kg/h was realized. Standard test specimens were prepared using an injection molding machine.

The composite materials and their unreinforced counterparts were characterized for their physical and chemical structure by means of SEM, light microscopy, WAXS and NMR, EDX, GPC and DSC. To determine the corresponding mechanical and thermo-mechanical properties, tensile, bending, impact and rebound test as well as DMA measurements were carried out in accordance with DIN-standards. The most important material characteristics obtained from these methods are tensile strength, E-modulus, Charpy impact and notched impact strengths and heat distortion temperature (HDT).

Starting from the model composite consisting of polylactide (PLA) and rayon fibers the structural parameters fiber content, fiber diameter, fiber length, fiber toughness, matrix crystallinity, and, in particular, fiber-matrix adhesion were studied systematically and independently from each other. In this context, the variation of the fiber-matrix adhesion is a special feature, since this issue has never been fully realized and analyzed for this system. The challenge was solved by reactive compounding using two different additives. Thus the interface between the PLA matrix and rayon fibers could be modified in such a way that both a strong as well as a reduced adhesion was obtained. It could be shown that by changing and tailoring the fiber-matrix adhesion the properties of PLA-Rayon composites can be adjusted in a wide range, in particular the impact and tensile strength. In comparison, by varying the fiber content, fiber diameter, fiber length and fiber toughness the range of the resulting composite properties is much smaller.

In a further step, composites materials were made in which various advantageous structural parameters were combined. Especially for surface-modified composites in combination with an increased fiber content and increased fiber length synergistic effects in terms of impact properties were observed. Moreover it has been demonstrated that all composites could be additionally equipped with the feature of increased matrix crystallinity, whereby the property profile was complemented by a significantly higher heat deflection temperature.

Depending on which structural parameters were combined, the new PLA-rayon composites showed strengths of up to 120 MPa, E-modulus values of up to 6.5 GPa, Charpy impact and notched impact strengths of up to 120 and 35 kJ/m<sup>2</sup> and HDT of 170°C.

For the PLA-based model system the strong or reduced fiber adhesion has been identified as the key structure parameter and was applied to other bio-based matrix materials. The principles could be almost completely transferred to the polyester PHB and to the Co-polyesters PBS, PBSA, PBAT, whereas for bio-based polyamides (PA6.10, PA10.10, PA10.12) it was only partially successful.

Finally material characteristics from nine matrix systems with and without fiber reinforcement and with strong and reduced adhesion were investigated. From that some general conclusions could be drawn regarding the reinforcing effect of the rayon fiber.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Faserverstärkte Kunststoffe</b>	<b>3</b>
2.1.1	Struktur und Einteilung	3
2.1.2	Das Prinzip der Verstärkung	4
2.1.3	Vielfalt der Materialkombinationen	4
2.1.4	Bedeutung und historische Entwicklung der faserverstärkten Kunststoffe	5
2.1.5	Technisch und wirtschaftlich relevante Materialkombinationen	6
	Glasfaserverstärkte Kunststoffe	6
	Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe	7
	Naturfaserverstärkte Kunststoffe	8
<b>2.2</b>	<b>Kurzfaserverstärkte Kunststoffe</b>	<b>10</b>
2.2.1	Abgrenzung gegenüber endlosfaserverstärkten Kunststoffen	10
2.2.2	Eigenschaftsbestimmende Einflussfaktoren	11
2.2.3	Faseranteil	11
2.2.4	Faserlänge	13
2.2.5	Qualität der Haftung	16
2.2.6	Schädigungsmechanismen und Energieabsorption	17
<b>2.3</b>	<b>Biobasierte Kunststoffe</b>	<b>19</b>
2.3.1	Einteilung und Definition	19
2.3.2	Entwicklungstrends und derzeitige Marktsituation	21
2.3.3	Polylactid	23
	Bedeutung und Anwendung	23
	Herstellung	24
	Chemische Struktur und Eigenschaften	25
	Abbaumechanismen während der Verarbeitung	26
<b>2.4</b>	<b>Die Celluloseregeneratfaser</b>	<b>27</b>
2.4.1	Einteilung, Eigenschaften, Verwendung und Markt	27
2.4.2	Herstellung	28
2.4.3	Struktur	28
<b>2.5</b>	<b>Celluloseregeneratfaserverstärkte Kunststoffe</b>	<b>30</b>
2.5.1	Vor- und Nachteile der Celluloseregeneratfaser gegenüber den konventionellen Verstärkungsfasern	30
2.5.2	Rayon und Lyocell kurzfaserverstärkte Thermoplaste	32
2.5.3	Haftvermittler für cellulosefaserverstärkte Kunststoffe	34

<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>38</b>
<b>3.1</b>	<b>Verwendete Materialien</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Compoundierung und Spritzgießen</b>	<b>39</b>
3.2.1	Trocknung der Ausgangsmaterialien	39
3.2.2	Labormaßstab (Verfahren A)	39
3.2.3	Technikumsmaßstab (Verfahren B)	40
<b>3.3</b>	<b>Charakterisierung der Materialien</b>	<b>42</b>
3.3.1	Physikalische Struktur	42
	Kristallinität, Kristallitorientierung und Kristallmodifikation (WAXS)	42
	Tempern von PLA-Proben und Kristallinitätsgrad (DSC)	42
	Faserlänge und Kennwertermittlung	43
	Faserverteilung und Bruchmorphologie	46
	Dichte	46
3.3.2	Chemische Struktur	47
	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	47
	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	47
	REM-EDX	47
	Farbmessungen	48
3.3.3	Mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften	49
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Eigenschaften der verwendeten Celluloseregeneratfasern</b>	<b>50</b>
4.1.1	Fasertyp	50
4.1.2	Physikalische Struktur	51
4.1.3	Einfluss der thermischen Alterung	53
<b>4.2</b>	<b>Celluloseregeneratfasern in PLA-basierter Matrix</b>	<b>55</b>
4.2.1	Fasertyp – Rayon- vs. Glas- vs. Kohlenstofffaserverstärkung	55
4.2.2	Faseranteil	57
4.2.3	Faserlänge	61
4.2.4	Faserdurchmesser	63
4.2.5	Grenzflächenmodifizierung – starke Haftung	67
	Mechanismus an der Grenzfläche	67
	Einfluss der Konzentration des Haftvermittler	69
	Struktur der Verbundmaterialien	70
	Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien	72
4.2.6	Grenzflächenmodifizierung – reduzierte Haftung	73
	Mechanismus an der Grenzfläche	74
	Einfluss der Konzentration des Haftreduzierers	76
	Struktur der Verbundmaterialien	77
	Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien	79

4.2.7	Variation der Haftung .....	81
	Struktur der Verbundmaterialien .....	81
	Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien.....	82
4.2.8	Faserstruktur.....	84
4.2.9	Kristallinität der Matrix .....	85
4.2.10	Kombination vorteilhafter Strukturmerkmale.....	90
	Faserlänge und Grenzflächenmodifizierung .....	90
	Faseranteil und Grenzflächenmodifizierung .....	92
	Kristallinität und Grenzflächenmodifizierung .....	94
<b>4.3</b>	<b>Cellulosefaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung in weiteren biobasierten Matrices .....</b>	<b>97</b>
4.3.1	Hintergrund und strukturelle Voraussetzungen .....	97
4.3.2	Polyamide.....	98
4.3.3	Polyester.....	103
	PHB.....	104
	PBS .....	105
	PBSA.....	106
	PBAT.....	107
<b>4.4</b>	<b>Cellulosefaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung – Vergleich der verschiedenen Matrices .....</b>	<b>109</b>
4.4.1	Steifigkeit .....	110
4.4.2	Festigkeit .....	111
4.4.3	Kerbschlagzähigkeit .....	112
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>X</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>XI</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>XII</b>

# 1 Einleitung

Aus dem Blickwinkel der Werkstoffe und ihrer Geschichte kann zweifelsfrei geschlussfolgert werden, dass wir gegenwärtig im Kunststoffzeitalter leben. Kein anderer Werkstoff hat in den letzten 40 Jahren mehr an Bedeutung gewonnen. In diesem Zeitraum stieg die globale Kunststoffproduktion von 25 auf 300 Mio. t pro Jahr um mehr als das Zehnfache an, während es bei z.B. der Stahl- oder Aluminiumproduktion nur die drei- bzw. vierfache Menge war [1]. Kunststoffe bzw. Polymerwerkstoffe prägen mittlerweile den Alltag der Menschen und sind darüber hinaus aus Wirtschaft und Technik nicht mehr wegzudenken. Der Aufstieg der Polymerwerkstoffe liegt begründet in den herausragenden Vorteilen gegenüber den Keramiken und in besonderem Maße gegenüber den Metallen. Hierzu zählen der deutlich geringere energetische und technische Aufwand für ihre Herstellung, Verarbeitung und Umformung, eine deutlich geringere Dichte, die sehr gute Korrosionsbeständigkeit sowie das breite Spektrum an möglichen Eigenschaften. Darüber hinaus lassen sich die Eigenschaften von Polymerwerkstoffen mit sehr geringem Aufwand den Erfordernissen des jeweils angestrebten Anwendungsbereiches anpassen. In den letzten Jahren sind nur noch vereinzelt neue Polymere bzw. Kunststoffe mit neuen Eigenschaften entwickelt worden. Der Trend geht dahin, bestehende bekannte Polymere miteinander zu vermischen oder gar andere Werkstoffe wie z.B. Glas, Keramik oder Metall in diese zu integrieren. Auf diese Weise lassen sich deren Eigenschaften kombinieren und sehr leicht neue und herausragende Eigenschaftsprofile erreichen.

Als ein Resultat aus diesem kombinatorischen Ansatz ist die Werkstoffgruppe der faserverstärkten Kunststoffe (FVK) hervorgegangen. Diese bestehen aus einer polymeren Kunststoffmatrix, deren spezifische Vorteile die geringe Dichte und die leichte Verarbeitbarkeit sind, und Fasern (i.d.R. Glas-, Natur- oder Kohlenstofffasern), die durch hohe Festigkeiten und Steifigkeiten charakterisiert sind. Durch geschickte Auswahl von Kunststoff- bzw. Fasertyp sowie deren Anordnung im Verbund entstehen Hochleistungs-FVK mit bis zu 5-mal höheren spezifischen Steifigkeiten und 7-mal höheren spezifischen Festigkeiten gegenüber Stahl oder Titanlegierungen. Derartige Hochleistungswerkstoffe sind im Leichtbau, insbesondere beim Flugzeug- und Fahrzeugbau, sowie in Windkraftanlagen unverzichtbar geworden.

Eine besondere Form der FVK sind die kurzfaserverstärkten Kunststoffe (KFVK) die dadurch gekennzeichnet sind, dass die im Verbund vorliegenden Fasern eine begrenzte Länge ( $l < 5 \text{ mm}$ ) aufweisen und die Kunststoffmatrix i.d.R. thermoplastisch verarbeitbar ist. Die kurzfaserverstärkten Thermoplaste zeigten in jüngster Vergangenheit, mit durchschnittlich mehr als 10 %, die höchsten jährlichen Wachstumsraten unter den FVK [1]. Der Grund für den positiven Trend beruht einerseits auf der Innovationsfreudigkeit der Branche und andererseits auf der Spritzgießfähigkeit dieser Materialien, bei deren Fertigung und Konfektionierung ein hoher Grad der Automatisierung möglich und das werkstoff- und verfahrenstechnische Entwicklungspotential noch nicht ausgeschöpft ist. Die europaweite Produktionsmenge dieser sehr interessanten Werkstoffgruppe betrug im Jahr 2014 ca. 1,2 Mio. t, die jedoch fast ausschließlich durch glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) repräsentiert ist [2].

Ein ebenfalls außerordentlich hohes Entwicklungspotential wird der Werkstoffgruppe der biobasierten Kunststoffe zugesprochen. Deren Alleinstellungsmerkmal bezieht sich auf die Rohstoffbasis, aus der sie erzeugt werden, die entweder partiell oder vollständig aus nachwachsender Biomasse besteht. Angesichts der bevorstehenden erdölbasierten Ressourcenverknappung und dem weiter andauernden Ausstoß klimaschädlicher Gase kann die stoffliche Verwertung von Biomasse für die bevorstehenden umweltrelevanten und wirtschaftspolitischen Probleme der Zukunft ein Teil einer dauerhaften und sinnvollen Lösung darstellen. Biobasierte Kunststoffe weisen nach ihrer Verbrennung gegenüber den erdölbasierten Pendanten eine deutlich bessere und z.T. sogar eine neutrale CO<sub>2</sub>-Bilanz auf. Darüber hinaus sind die Kosten für Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe deutlich unabhängiger vom Erdölpreis. Hauptsächlich das wachsende Bewusstsein der Gesellschaft für Umwelt und Nachhaltigkeit hat dazu geführt, dass sich der Markt für biobasierte Kunststoffe mit jährlichen Wachstumsraten von ca. 20 % derzeit so hochgradig dynamisch entwickelt. Die weltweiten Produktionskapazitäten dieser speziellen Polymerwerkstoffgruppe bezifferte sich im Jahr 2013 auf insgesamt 1,6 Mio. t [3].

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen die mit Cellulose regeneratfasern verstärkten, biobasierten und thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffe. Diese Verbundmaterialien können als die Schnittmenge sowohl der kurzfaserverstärkten Kunststoffe als auch der biobasierten Kunststoffe angesehen werden, wobei, wie bereits erörtert, jeweils beide Werkstoffgruppen als sehr zukunftssträftig gelten. Eine Besonderheit der hergestellten und untersuchten Materialien ergibt sich aus der vollständigen Biobasiertheit, da sowohl die Kunststoffmatrix als auch die Faserkomponente biogenen Ursprungs sind. Bei der eingesetzten Faserkomponente handelt es sich um eine hochfeste sowie hochsteife Cellulose regeneratfaser (CRF), die auch als *Rayon* bzw. *Rayon Reifencord* bekannt ist. Seit den 60er Jahren wird *Rayon* in Form von Endlosfasern ausschließlich als Verstärkungskomponente in mechanisch und thermisch stark beanspruchten Gummierzeugnissen eingesetzt, wie z.B. in der Radialkarkasse von Hochgeschwindigkeits- und *RunFlat*-Reifen sowie als Gewebe in Schläuchen und Förderbändern. Dem gegenüber stellt die Verwendung von *Rayon* als Kurzfaser in thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen ein vollständig neues Einsatzgebiet dar. Für die sich daraus ergebenden neuen Verbundmaterialien mit entsprechend neuen Eigenschaften eröffnen sich damit auch Chancen und Potentiale, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Gegenüber den klassisch zur Verstärkung eingesetzten Glas- und Naturfasern weisen Rayonfasern eine Reihe von Vorteilen auf und besitzen darüber hinaus das Potential, die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix hinsichtlich der Steifigkeit, der Festigkeit und in besonders hohem Maße der Schlagzähigkeit zu verbessern. Die simultane sowie signifikante Verbesserung der drei Eigenschaften gilt im Bereich der Kurzfaserverstärkung als eine Besonderheit, wodurch die Rayonfaser ein Alleinstellungsmerkmal erlangt hat.

Im Fokus der Untersuchungen steht der biobasierte Kunststoff Polylactid (PLA). PLA gilt als der *Commodity*-Biokunststoff, dessen weitverbreitetem Einsatz die größten Chancen eingeräumt werden. Dem entgegen stehen jedoch noch die für viele technische Anwendungen unzureichenden mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften des PLA, wie eine geringe Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit. Durch Rayonfaserverstärkung allein können diese werkstofflichen Defizite nur bedingt kompensiert werden. Ein tieferes Verständnis über die Zusammenhänge von Materialstruktur und den resultierenden mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften in PLA-Rayon-Verbundmaterialien ist nötig, um weitere Verbesserungen generieren zu können.

Dazu sollen zunächst die wesentlichen eigenschaftsbestimmenden Strukturparameter, die allgemein für kurzfaserverstärkte Kunststoffe bekannt sind, auf das neue PLA-Rayon-Verbundmaterialsystem übertragen und in diesem systematisch untersucht werden. Dazu zählen u.a. die Strukturparameter des Faseranteils, des Faserdurchmessers, der Faserlänge, der Faser-Matrix-Haftung und der Matrix-Kristallinität. Der Schwerpunkt der Untersuchungen soll jedoch auf den Strukturparameter der Faser-Matrix-Haftung ausgerichtet sein, da dieser für das System PLA-Rayon noch nicht systematisch untersucht wurde. Gelingt die Erzeugung derartiger Materialien, sind neue Erkenntnisse zu erwarten, die es u.a. ermöglichen, das Potential hinsichtlich möglicher Eigenschaftsverbesserungen zu evaluieren.

Die einzelnen Untersuchungsreihen umfassen die Herstellung der Verbundmaterialien, die Einstellung der gewünschten Strukturen, die Charakterisierung der entsprechenden Materialien und abschließend die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Abhängigkeiten. Daraus wiederum lassen sich hinsichtlich der mechanischen und thermo-mechanischen Verbundeigenschaften, insbesondere was die Zielkenngrößen Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit betrifft, vorteilhaft wirkende Strukturparameter identifizieren. Diese gilt es in weiteren Verbundmaterialien sinnvoll miteinander zu vereinen. Ziel ist es, Strukturkombinationen zu finden, bei denen bezüglich der resultierenden mechanischen Eigenschaften synergistische Effekte auftreten. Die im PLA-Rayon-Modellsystem positiv wirkenden Strukturparameter sowie die verarbeitungstechnischen Prinzipien, durch die diese einstellbar sind, sollen auf weitere biobasierte Kunststoffsysteme übertragen und damit deren Allgemeingültigkeit gezeigt werden.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Faserverstärkte Kunststoffe

#### 2.1.1 Struktur und Einteilung

In einem faserverstärkten Kunststoff (FVK) werden mindestens zwei unterschiedliche, nicht ineinander lösliche Materialien miteinander kombiniert und stoffschlüssig verbunden. In der Regel bestehen faserverstärkte Kunststoffe aus extrem dünnen und flexiblen Verstärkungsfasern, die durch eine Kunststoff-Matrix umgeben sind und dadurch zusammengehalten, in ihrer Ausrichtung fixiert und vor Umgebungseinflüssen geschützt werden.

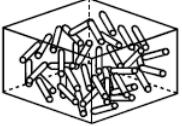


Je nachdem, wie die Faserkomponente im Werkstoff verteilt vorliegt, unterscheidet man zwischen einem Verbundwerkstoff bzw. einem Werkstoffverbund. In einem Verbundwerkstoff ist die Faserkomponente auf makroskopischer Strukturebene quasihomogen, in einem Werkstoffverbund hingegen inhomogen verteilt [4].

Damit gilt für einen Werkstoffverbund, dass es Bereiche hoher, niedriger oder keiner Faserkonzentration gibt, wie es z.B. bei Schicht- oder Mehrschichtverbunden oder in der klassischen Sandwichbauweise der Fall ist [1]. Dies gilt ebenfalls für das Beispiel des Autoreifens, der vollständig aus einer Elastomer-Matrix besteht, aber nur im Bereich der Karkasse und der Lauffläche mit Fasern verstärkt ist. Produkte aus Werkstoffverbunden lassen sich in der Regel nur durch mehrere Herstellungsschritte erzeugen.

Ein klassisches Beispiel für einen Verbundwerkstoff ist z.B. ein Bauteil aus kurzglasfaserverstärktem Polypropylen, in welchem an jeder beliebigen Stelle nahezu die gleiche Faserkonzentration vorliegt. Die Formgebung einiger Verbundwerkstoffe kann im Gegensatz zu Werkstoffverbunden in einem einzigen Verarbeitungsschritt z.B. durch Spritzgießen erfolgen.

Eine weitere strukturbezogene Einteilung der FVK erfolgt nach der Länge der eingesetzten Fasern. So kann man entsprechend Tabelle 2.1 zwischen kurz-, lang- und endlosfaserverstärkten Kunststoffen unterscheiden [1, 5].

**Tabelle 2.1** Einteilung der FVK nach der Länge der darin enthaltenen Fasern und entsprechenden Anwendungsbeispielen nach Brast [6]

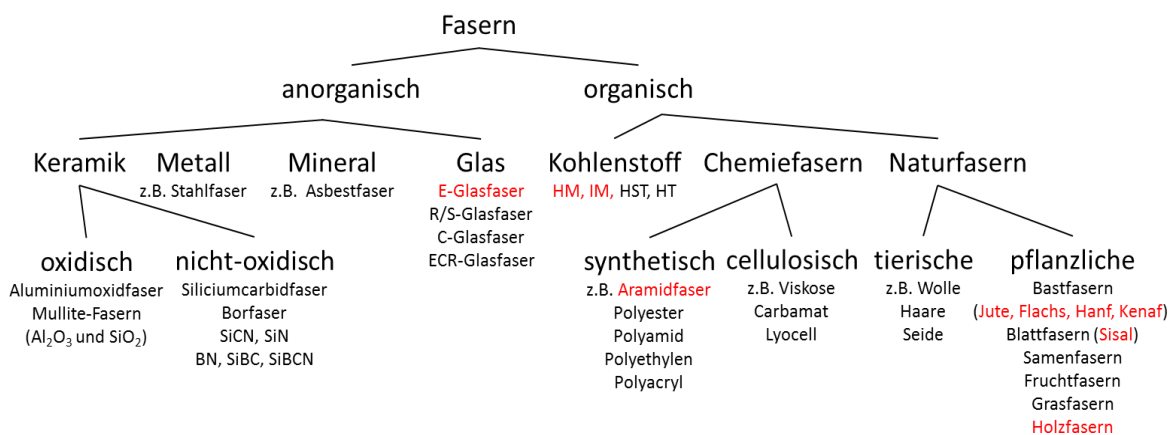
Einteilung	Faserlänge	Beispiele	Einsatz in:	Struktur des FVK
Kurzfasern	0,1 – 5,0 mm	Schnittfasern bzw. Stapelfasern	Thermoplasten	
Langfasern	5,0 – 50,0 mm	Stapelfasern, Vliese, Schnittmatten	Thermoplasten, Duromeren	
Endlosfasern	> 50,0 mm (~ Bauteillänge)	Gewebe, Gelege, Geflechte, Gewirke	Duromeren, Elastomeren	

### 2.1.2 Das Prinzip der Verstärkung

Das zugrunde liegende Prinzip, die positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten in dem neuen Verbund zu kombinieren, um verbesserte Eigenschaften und Synergieeffekte zu erzielen, wurde, wie auch in anderen technischen Bereichen, aus der vorbildgebenden Natur übernommen (z.B. Pracortex-Zelle von Merinowolle oder Bambusstab) [1]. In der Regel ist die Faserkomponente im Vergleich zur Matrix durch eine um ein Vielfaches höhere Festigkeit und Steifigkeit gekennzeichnet. Der Verbundwerkstoff kann somit als Ganzes mechanische Spannungen aufnehmen, bei der die schwächere Matrix-Komponente versagen würde. Nach *Slyter* [7] und dem 4. Paradoxon der Verbundwerkstoffe (gilt für Zugbeanspruchung) kann darüber hinaus von der Faserkomponente im Verbund ein höherer Anteil ihrer theoretischen Festigkeit übernommen werden, als wenn sie allein belastet würde [1]. Die Entwicklung von faserverstärkten Materialien beruht fast ausschließlich darauf, die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit und die Steifigkeit der Matrix zu erhöhen. Prinzipiell müssen für eine erfolgreiche Verstärkung, das heißt Einbetten einer Verstärkungsfaser in eine Matrix, die folgenden drei Bedingungen erfüllt sein. Die Festigkeit und Steifigkeit der Verstärkungsfaser müssen größer als jene der Matrix sein und umgekehrt muss die Bruchdehnung der Matrix größer als jene der Verstärkungsfaser sein [8]. Darüber hinaus ist für eine möglichst effiziente Verstärkung ein Faseranteil größer als der kritische Faseranteil, eine hinreichend gute Anbindung zwischen Faser und Matrix sowie eine vorzugsweise Ausrichtung der Fasern in Richtung der größtmöglichen Belastung von Vorteil [4, 9]. Neben der primär wichtigen Verbundfestigkeit und -steifigkeit werden in Abhängigkeit des Fasertyps auch deutlich verbesserte thermo-mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Wärmeformbeständigkeit, erreicht.

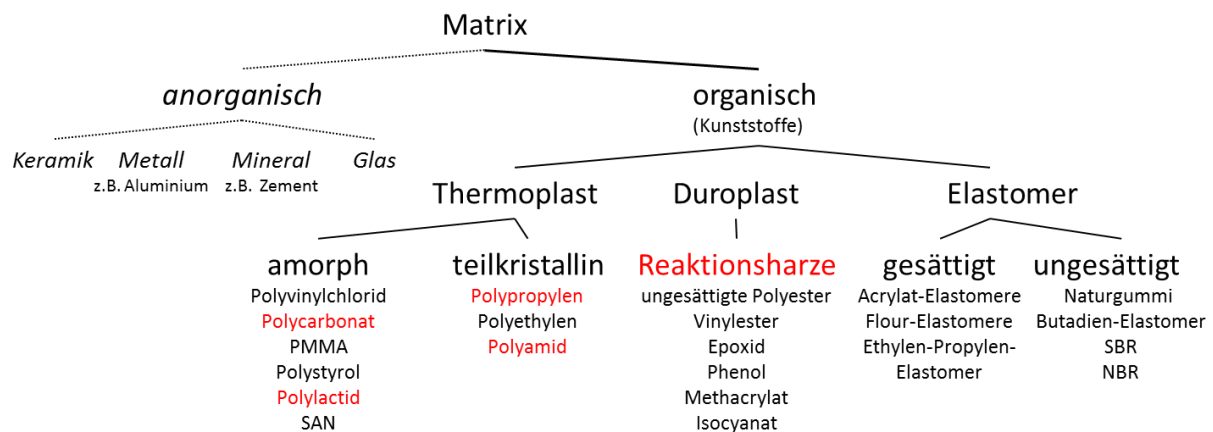
### 2.1.3 Vielfalt der Materialkombinationen

Die Definition eines faserverstärkten Kunststoffes kann aus materialwissenschaftlicher Perspektive denkbar einfach formuliert werden und beschreibt die Kombination eines Kunststoffes (organisch) mit einer anorganischen oder organischen Verstärkungsfaser. Lässt man ökonomische und verarbeitungsrelevante Faktoren außer Betracht, ergibt sich die Vielfalt der faserverstärkten Kunststoffe daraus, dass sich praktisch jeder Kunststoff mit jeder Verstärkungsfaser kombinieren lässt. Mit dem Bewusstsein, dass jede Faser bzw. Matrix ein ganz spezifisches Eigenschaftsprofil aufweist, kann durch deren geschickte Kombination in gewissen theoretischen Grenzen so gut wie jedes Eigenschaftsprofil eingestellt werden. Die gebräuchlichsten Verstärkungsfasertypen mit ihrer Zuordnung nach anorganischem bzw. organischem Ursprung sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Die jeweils rot markierten Fasertypen sind in Bezug auf ihre Anwendung in faserverstärkten Kunststoffen von größter wirtschaftlicher und technischer Bedeutung und haben den Markt bereits durchdrungen.



**Abbildung 2.1** Mögliche Einteilung technisch relevanter Verstärkungsfasern (rot) nach anorganischem bzw. organischem Ursprung [10, 11] – überarbeitete und aktualisierte Darstellung

In Bezug auf die Matrixkomponente ist eine analoge Zuordnung möglich, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Als anorganische Matrixsysteme sind Metalle, Keramiken, Glas, Zement und Kohlenstoff gebräuchlich. Im Bereich der faserverstärkten Kunststoffe werden jedoch nur synthetische Polymere (organischer Natur) verwendet, die sich bezüglich ihrer molekularen Struktur in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere einteilen lassen [4]. Die jeweils rot markierten Matrixmaterialien sind von großer technischer Bedeutung und am Markt etabliert.



**Abbildung 2.2** Mögliche Einteilung der Matrices nach anorganischem und organischem Ursprung [4] – überarbeitete und aktualisierte Darstellung

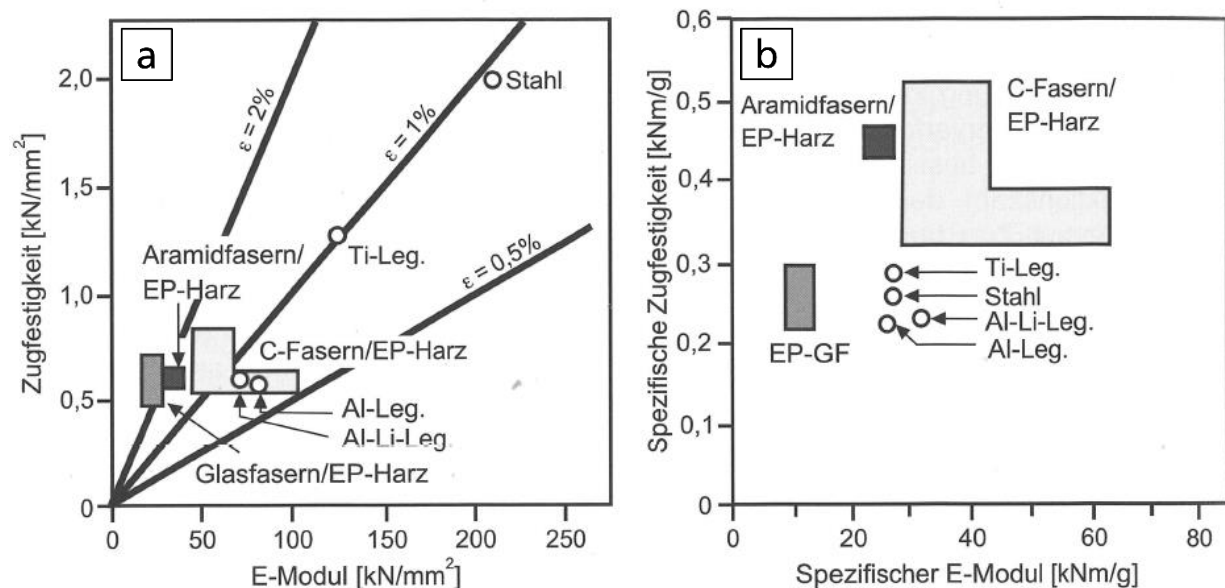
### 2.1.4 Bedeutung und historische Entwicklung der faserverstärkten Kunststoffe

Faserverstärkte Kunststoffe zeichnen sich gegenüber Metallen, Metalllegierungen oder Keramiken durch eine sehr viel geringere Dichte aus. Zwar sind die absoluten Festigkeiten und Steifigkeiten von FVK z.T. geringer, berücksichtigt man allerdings die Dichte, verschiebt sich die Relationen deutlich zu Gunsten der FVK. Diese gewichtsbezogenen oder spezifischen Festigkeiten und Steifigkeiten von FVK liegen um den Faktor zwei bis drei über denen von z.B. Metallen oder Metalllegierungen (Abbildung 2.3). Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass Bauteile von vergleichbarer mechanischer Stabilität, im Falle von FVK drei- bis viermal weniger Gewicht aufweisen. Weitere vorteilhafte Eigenschaften von FVK sind die geringe Wärmeausdehnung, hohe Korrosionsbeständigkeit, hohe Schwingfestigkeit und günstiges Schlagzähverhalten. Diese Vorteile in Kombination mit dem enormen Leichtbaupotential haben folglich dazu geführt, dass derartige Materialien zunehmend in den Bereichen Luftfahrt, Sport und Freizeit, Fahrzeugbau, Energietechnik und Maschinen- und Anlagenbau eingesetzt wurden und dort mittlerweile nicht mehr weg zu denken sind.

Das enorme Leichtbaupotential der FVK erkannte *Kemp* [12] schon 1916 und meldete ein Patent an, welches die Herstellung eines gänzlich aus faserverstärkten Kunststoffen bestehenden Flugzeuges beanspruchte. Doch mit der Idee der luftfahrttechnischen Nutzung dieser Hochleistungsverbundwerkstoffe war *Kemp* seiner Zeit voraus, da die entsprechenden Technologien zur großtechnischen Herstellung von Fasern und auch Matrices noch nicht entwickelt waren. Erst 1935, mit dem Beginn der großtechnischen Herstellung von Glasfasern durch die *Owen-Corning Fiberglas Corporation* und der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen und Epoxidharzen im Jahr 1938, wurde die Entwicklung richtig angeschoben, so dass schon 1942 die ersten Polyesterharz-Lamine für den Flugzeug-, Transport- und Automobilbau eingesetzt werden konnten [1].

Weitere Impulse für die Entwicklung von Hochleistungs-FVK waren eng mit dem Produktionsbeginn neuer Hochleistungsfasern verknüpft. So wurde 1959 mit der Produktion von cellulosebasierten Kohlenstofffasern und 1971 von Aramidfasern durch *Union Carbide™* bzw. *DuPont™* begonnen. 1985 wurden erstmalig kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) für den Mittelkasten und das Seitenleitwerk des *Airbus A310 - 300* im kommerziellen Flugzeugbau eingesetzt. Im aktuellen *Airbus A350* sind mehr als 50 Masse-% der Strukturen aus diesem Material gefertigt, mit steigender Tendenz [1].

Gegenwärtig sind glasfaserverstärkte (GFK), kohlenstofffaserverstärkte (CFK) und naturfaser- verstärkte (NFK) Kunststoffe in Bezug auf den mengenmäßigen Einsatz bzw. den damit erzielten Umsatz von größter Bedeutung.



**Abbildung 2.3** Absolute (a) und gewichtsbezogene bzw. spezifische (b) Zugfestigkeiten und -steifigkeiten (spezifischer E-Modul) von quasiisotropen Hochleistungs-FVK im Vergleich zu Metallen und Metalllegierungen [1]

## 2.1.5 Technisch und wirtschaftlich relevante Materialkombinationen

### 2.1.5.1 Glasfaserverstärkte Kunststoffe

#### Marktsituation

Betrachtet man den Markt der FVK in Europa, machen die glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) mit 95 % den mit Abstand größten Anteil an der produzierten Gesamtmenge aus [13, 14]. Gegenüber dem Jahr 2013 konnte im Folgejahr ein Wachstum von 2 % auf geschätzte 2,20 Mio.t verzeichnet werden [13], wobei gegenüber dem Stand von vor 10 Jahren kein Anstieg zu verzeichnen ist. Dabei entfallen jeweils ein Drittel der gesamten Produktionsmenge für GFK-Bauteilanwendungen auf den Transportbereich (in Nutzfahrzeugen, Zügen, Caravans und Bussen) und den Baubereich (z.B. Fassaden). Weitere Absatzmärkte sind der Elektro- und Elektronikbereich sowie das Segment Sport und Freizeit [13].

#### Glasfasertypen

Die wichtigsten Glasfasertypen, die für die genannten Absatzmärkte zum Einsatz kommen, mit den für die Verstärkung relevanten Eigenschaften, sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Wichtigstes Alleinstellungsmerkmal für alle Glasfasertypen ist die strukturelle Isotropie. Sowohl in Faserlängs- als auch in Faserquerrichtung resultieren identische mechanische Eigenschaften, wie

am Beispiel des E-Moduls ( $E_{||}/E_{\perp}$ ) dargestellt ist. Das *E-Glas* (*electrical*) ist der gebräuchlichste Glasfasertyp und durch hohe Festigkeiten und darüber hinaus gute Isolationseigenschaften gekennzeichnet. Die weniger gebräuchlichen Typen, das *R-* oder *S-Glas* (*resistance* bzw. *strength*), zeichnen sich durch besonders hohe Festigkeiten und E-Modul-Werte aus, während *C-Glas* (*chemical*) durch seine gute chemische Beständigkeit charakterisiert ist. *ECR-Glas* kombiniert gute elektrische Eigenschaften mit hoher chemischer Beständigkeit und mittleren Festigkeiten.

Die Glasfaser ist die am häufigsten eingesetzte Verstärkungsfasern, weist gegenüber Stahl deutlich höhere spezifische Festigkeiten bei vergleichbaren spezifischen E-Modul-Werten auf und ist mit 1,5 – 3,5 €/kg die mit Abstand preisgünstigste der Hochleistungsfasern [15].

**Tabelle 2.2** Die wichtigsten Glasfasertypen mit den für die Verstärkung relevanten Eigenschaften [1]

Fasertyp	E-Modul	Zugfestigkeit	Dichte	spezifischer E-Modul	spezifische Festigkeit	$E_{  } / E_{\perp}$
	[GPa]	[MPa]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[GPa/cm <sup>3</sup> /g]	[MPa/cm <sup>3</sup> /g]	
E-Glas	73	3400	2,60	28	1300	1
R- o. S-Glas	86	4400	2,53	34	1050	1
C-Glas	70	2400	2,52	28	950	1
ECR-Glas	73	3400	2,72	27	1250	1

### **Polymere Matrixmaterialien**

Im Bereich der duroplastischen Matrixmaterialien, das sind Reaktionsharze auf Basis der in Abbildung 2.2 aufgelisteten Stoffgruppen, werden überwiegend Endlosfasern in Form von Geweben, Gelegen, Geflechten, Gewirken bzw. unidirektional verlegte *Rovings* zur Verstärkung verwendet (Tabelle 2.1). Die Tonnage dieser Materialgruppe betrug im Jahr 2014 ca. 1,04 Mio. Tonnen und liegt somit auf dem Niveau von vor 10 Jahren [13].

Wesentlich stärkere Wachstumsimpulse mit durchschnittlich 5 % pro Jahr und einer Produktionsmenge von 1,16 Mio.t im Jahr 2014, verzeichnete das Segment der kurzfaserverstärkten Thermoplaste. Der Grund für diesen positiven Trend beruht auf der Spritzgießfähigkeit entsprechender Materialien, wodurch bei der Fertigung und Konfektionierung ein hoher Grad der Automatisierung möglich ist. Den mit Abstand größten Marktanteil der thermoplastischen Matrixmaterialien besetzt dabei Polypropylen (PP), gefolgt von Polyamid (PA), während alle anderen thermoplastischen Werkstoffe bisher keine nennenswerte Bedeutung erlangt haben [2].

### **2.1.5.2 Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe**

#### **Marktsituation**

Einer aktuellen Marktstudie des *Carbon Composite e.V.* und des *AVK e.V.* zu Folge, betragen im Jahr 2014 die weltweiten Produktionskapazitäten für Kohlenstofffasern (CF) ca. 105.000 t [16], wovon 25 % der installierten Kapazität auf Europa entfallen. Dem gegenüber steht zwar für das Jahr 2014 ein deutlich geringerer Verbrauch (ca. 51.000 t), berücksichtigt man jedoch eine prognostizierte jährliche Steigerung des Bedarfes von 10 % [13, 17], wären schon 2020 die installierten Produktionskapazitäten voll ausgelastet.

Der Hauptanteil mit über 97 % der produzierten Menge an Kohlenstofffasern wird zu kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) aller Art verarbeitet. Die im Jahr 2014 verbrauchte Menge von 80.000 t CFK wurde überwiegend, d.h. zu 30 %, für die Luft- und Raumfahrttechnik verwendet. Es folgen die Segmente Sport und Freizeit (u.a. Schläger, Fahrradkomponenten, Ski)

sowie Windenergieanlagenbau mit jeweils 14 % und Fahrzeugbau mit 11 %. Die größten Wachstumsraten werden für die Luftfahrttechnik, den Windenergieanlagenbau, das Bauwesen und den Automobilbau prognostiziert.

### **Kohlenstofffasertypen**

Die wichtigsten Kohlenstofffasertypen, die in den oben genannten Anwendungssegmenten zum Einsatz kommen, sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die wichtigsten Alleinstellungsmerkmale der Kohlenstofffaser sind die herausragend hohen spezifischen Festigkeiten und E-Modul-Werte, welche mit keinem anderen bekannten Material erreicht werden können. CFK sind Hochleistungsmaterialien mit dem höchsten Potential hinsichtlich Leichtbauanwendungen. Die Eigenschaften in Faserlängs- und Faserquerrichtung können sich, bedingt durch die stark anisotrope Struktur, bis zu Faktor 90 voneinander unterscheiden. Mit 20 bis 100 €/kg für Standardtypen, bzw. 100 bis 1000 €/kg für Spezialtypen, liegen Kohlenstofffasern im Hochpreissegment und werden daher nur dort eingesetzt, wo die Kosten der Ausgangsmaterialien nicht mit dem Verkaufspreis der Produkte in denen sie eingesetzt werden, korrelieren, oder wo es keine werkstofflichen Alternativen gibt.

**Tabelle 2.3** Die wichtigsten Kohlenstofffasertypen und deren verstärkungsrelevante Eigenschaften [1]

Fasertyp	E-Modul	Zugfestigkeit	Dichte	spezifischer E-Modul	spezifische Festigkeit	$E_{II} / E_{\perp}$
	[GPa]	[MPa]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[GPa/cm <sup>3</sup> /g]	[MPa/cm <sup>3</sup> /g]	
HM – hochsteif	500	1750	1,96	255	890	88
IM – mittelsteif	300	4700	1,77	170	2650	
HST – hochfest	240	5000	1,75	137	2850	
HT – hochzäh	240	3600	1,78	137	2050	16

### **Polymere Matrixmaterialien**

Neben Kohlenstoff-, Keramik- und Metallmatrixen finden Kohlenstofffasern hauptsächlich in Kunststoffmatrixen Verwendung. Davon wiederum basieren drei Viertel auf duroplastischen und ein Viertel auf thermoplastischen Kunststoffen [13]. Während als duroplastische Matrixen ausschließlich Reaktionsharze auf Basis der in Abbildung 2.2 aufgelisteten Stoffgruppen eingesetzt werden, finden hochtemperaturbeständige Kunststoffe wie Polyetheretherketon (PEEK), Polyphenylsulfid (PPS), Polyetherimid (PEI) aber auch Polyamide als thermoplastische Pendant Verwendung. Die Produktionszahlen für kurzfaserverstärkte Thermoplaste wurden bisher nicht separat ausgewiesen, aber eine grobe Abschätzung kann wie folgt vorgenommen werden. Es ist bekannt, dass ca. 12 % der produzierten Kohlenstofffasern als Kurzschnitt in dem Bereich *Mouldings and Compounds* verarbeitet werden [17]. Legt man zugrunde, dass davon 50 % auf die thermoplastischen Matrixen entfallen und durchschnittlich ein Fasergehalt von 25 Masse-% eingearbeitet wird, beträgt die Tonnage für das Segment kurzfaserverstärkte Thermoplaste ca. 10.000 t.

#### **2.1.5.3 Naturfaserverstärkte Kunststoffe**

##### **Marktsituation**

Die jährlich weltweit bzw. europaweit produzierte Menge an naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) wurde in einer Studie von 2012 auf 170.000 t bzw. 90.000 t beziffert (exklusive WPC) und beschränkt sich fast ausschließlich auf Bauteil-Anwendungen für die Automobilindustrie, die auch wichtigster Motor für die jährliche Wachstumsrate von 11 % ist [18 – 20]. Aufgrund der vielen

Vorteile gegenüber GFK und CFK, wie z.B. hervorragende akustische Eigenschaften (Dämpfung), geringere Materialkosten und Dichte, sowie verminderte Splitterneigung im Versagensfall und einer unproblematischen Entsorgung und nicht zuletzt wegen des z.T. erheblichen biobasierten Werkstoffanteils, sind die Automobilhersteller bzw. deren Zulieferer bestrebt, zunehmend mehr NFK im Automobil einzusetzen. Gegenwärtig werden pro Neufahrzeug durchschnittlich 3,5 kg Naturfasern eingesetzt [19]. Typische NFK-Bauteile für den Fahrzeuginnenbereich von Mittel- und Oberklassefahrzeugen sind Sitzschalen und Sitzlehnen, Tür- und Kofferrauminnenverkleidungen, Scheinwerferverkleidungen, Hutablagen, Reserveradmulden, Lüftungsgitter, Handschuhfächer, Säulenverkleidungen und Armaturen Bretter. Vereinzelt werden auch Bauteile wie Stoßbügel oder Unterböden für den Fahrzeugaußenbereich verwendet.

### Naturfaserarten

Naturfasern können entsprechend Abbildung 2.1 in pflanzliche, tierische und mineralische Fasern eingeteilt, wobei für die Verstärkung von Kunststoffen nur pflanzliche, d.h. im Wesentlichen aus Cellulose aufgebaute, Fasern eingesetzt werden. Es ist eine Vielzahl von pflanzlichen Fasern bekannt und verfügbar, wovon allerdings nur die in Tabelle 2.4 aufgeführten Typen für die Kunststoffverstärkung von technischer Bedeutung sind [18, 21]. Für NFK-Bauteile im Automobil werden überwiegend, d.h. zu über 65 %, Flachsfasern eingesetzt. Es folgen mit großem Abstand Jutefasern mit 11,2%, Hanffasern mit 9,5 % und Sisalfasern mit 7,3 % [21]. Flachs-, Jute-, und Hanffasern werden den Bastfasern zugeordnet, d.h. sie wurden aus den Stängeln der entsprechenden Pflanzen gewonnen. Sisalfasern hingegen werden aus den Blättern einiger Agaven gewonnen und zählen somit zu den Blattfasern. Insbesondere die geringe Dichte sowie der geringe Preis von 0,50 – 0,70 €/kg für Flachs-, Jute-, Hanf- und Sisalfasern sind im Bereich der technischen Verstärkungsfasern unerreicht und rechtfertigen den Einsatz in Bauteilen für Automobilanwendungen [21].

**Tabelle 2.4** Technisch bedeutende Naturfasern mit den für die Verstärkung relevanten Eigenschaften und Weltjahresproduktion – Daten entnommen aus [18, 21]

Naturfaserarten	E-Modul*	Zugfestigkeit*	Dichte	spezifischer E-Modul	spezifische Festigkeit	Produktion weltweit
	[GPa]	[MPa]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[GPa/cm <sup>3</sup> /g]	[MPa/cm <sup>3</sup> /g]	Mio.t/a
Flachs	18,9	790	1,47	12,8	540	2,0
Jute	17,3	571	1,42	12,2	400	2,7
Nutzhanf	12,9	830	1,5	8,6	550	0,1
Sisal	4,5	430	1,3	3,5	330	0,43

\*Mittelwerte, die Streuung der Eigenschaftswerte ist zum Teil erheblich (hier nicht angegeben) und liegt in den natürlichen und durch Verarbeitungsverfahren aufgeprägten Defekten, sowie in den natürlichen Schwankungen, begründet [21]

### Polymere Matrixmaterialien

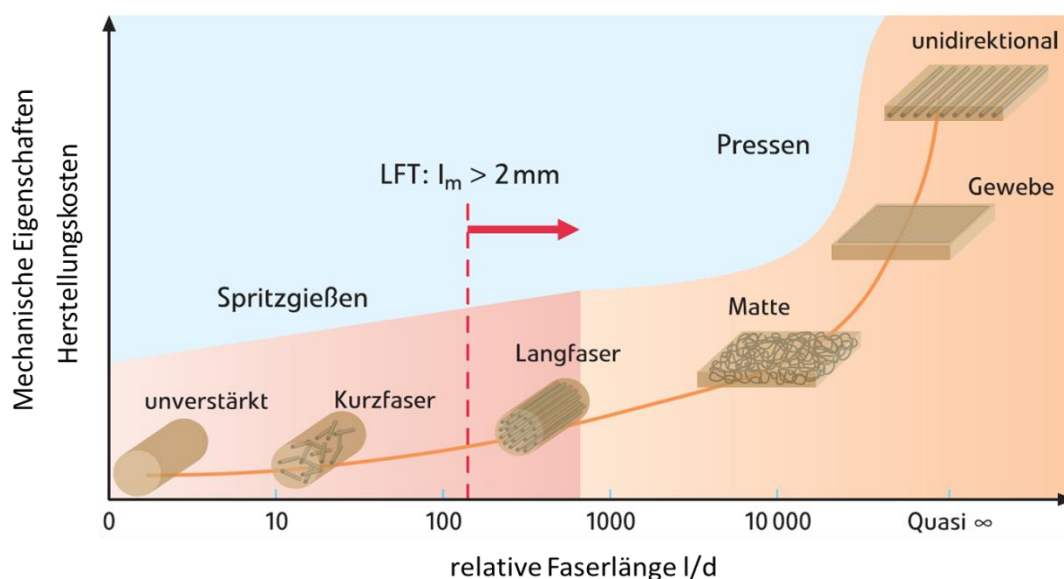
NFK-Bauteile werden zu 90 % im Formpressverfahren hergestellt, wobei hierfür zu 35 % die in Abbildung 2.2 aufgelisteten duroplastischen Stoffgruppen und zu 65 % thermoplastische Matrixmaterialien, d.h. fast ausschließlich Polypropylen eingesetzt werden [21]. Das größte Entwicklungspotential in den nächsten fünf Jahren wird den spritzgießfähigen kurzfaserverstärkten Thermoplastmaterialien zugeschrieben. Von derzeit 2000 t/a soll die Produktionsmenge an NFK-Granulaten in 2020 auf ca. 20.000 t pro Jahr ansteigen [20].

## 2.2 Kurzfaserverstärkte Kunststoffe

### 2.2.1 Abgrenzung gegenüber endlosfaserverstärkten Kunststoffen

Das entscheidende Abgrenzungsmerkmal der kurzfaserverstärkten Kunststoffe (KFVK) ist durch die tatsächliche Faserlänge im Verbund gegeben. Bei Faserlängen von unter 5 mm handelt es sich um Kurzfasern, bzw. in Kombination mit einer Matrix, i.d.R. Thermoplasten, um kurzfaserverstärkte Kunststoffe [6]. Jede einzelne Faser im Verbund hat eine begrenzte Länge und ist vollständig von der Matrix umgeben und in dieser quasihomogen verteilt. Da die Matrix die kontinuierliche Phase im System ist, bestimmt diese maßgeblich die makroskopischen Eigenschaften des Gesamtverbundes, sowie die zugehörigen maximal erreichbaren Grenzen.

Wie aus Abbildung 2.4 entnommen werden kann, korreliert das maximal erreichbare mechanische Eigenschaftsniveau des Verbundes mit der Länge der darin enthaltenen Fasern (Aspektverhältnis). Allgemein gilt, je länger die Fasern werden, desto höher sind die mechanischen Eigenschaften des Verbundes. Erst wenn die eingebetteten Fasern eine quasi endlose Länge annehmen, dominieren die Eigenschaften der „starken“ Faser gegenüber denen der „schwachen“ Matrix, was zu einem sprunghaften Anstieg der Verbundeigenschaften führt. Sind die Fasern zudem noch unidirektional entlang der Belastungsrichtung angeordnet, werden die absolut höchsten Verbundeigenschaften erzielt. Mit diesen Hochleistungs-FVK (z.B. Kohlenstofffaser/EP-Harz-Systeme) können gegenüber Stahl oder Titanlegierungen bis zu 5-mal höhere spezifische Steifigkeiten und 7-mal höhere Festigkeiten erreicht werden (Abbildung 2.3) [1]. Jedoch nehmen mit steigendem Eigenschaftsniveau die Designfreiheit ab und die Herstellungskosten zu, weil höherpreisige Ausgangsmaterialien zum Einsatz kommen und prozesstechnisch aufwendigere Herstellungsverfahren notwendig sind.



**Abbildung 2.4** Korrelation zwischen der Faserlänge und den mechanischen Eigenschaften sowie den Herstellungskosten [22]

Kurzfaserverstärkte und z.T. auch langfaserverstärkte Kunststoffe werden fast ausschließlich über das Extrusionsverfahren hergestellt und können anschließend über einen Spritzgießprozess in jede beliebige Form (gebrauchsfertige Bauteile) gebracht werden. Durch die hohe Designfreiheit und den mittlerweile sehr hohen Automatisierungsgrad des Spritzgießprozesses ergeben sich für die kurzfaserverstärkten Kunststoffe sehr geringe Herstellungskosten. Nicht zuletzt aus diesem Grund gelten die KFVK als interessante Werkstoffgruppe mit riesigem Entwicklungspotenzial, was sich in den hohen Wachstumsraten von durchschnittlich mehr als 10 % in den letzten 10 Jahren widerspiegelt [2].



## 2.2.2 Eigenschaftsbestimmende Einflussfaktoren

Die Eigenschaften von KFKV werden im Wesentlichen von den Eigenschaften der zugrunde liegenden Matrix sowie von den Eigenschaften der darin enthaltenen Faser bestimmt. Hinzu kommt, in welchem volumetrischen Verhältnis beide Komponenten zu einander vorliegen und wie „stark“ bzw. „schwach“ sie miteinander verbunden sind (Haftung).

Stellt man sich ein bezüglich dieser drei primären Faktoren unverändertes Materialsystem vor, werden darüber hinaus die folgenden auf die Faser bezogenen Strukturparameter eigenschaftsbestimmend (sekundäre Faktoren). Hierzu zählt zunächst die Faserverteilung, also inwieweit liegt die Verstärkungsfaser homogen in der Matrix verteilt vor. Ein optimaler Verstärkungseffekt wird bei maximaler Homogenität erreicht. Das trifft zu, wenn der Abstand zwischen benachbarten Fasern immer gleich ist. In einem homogenen System ist darüber hinaus die Faserorientierung ein eigenschaftsbestimmender Strukturparameter. Da die Faser selbst nur entlang ihrer Achse die maximalen Eigenschaften aufweist (Anisotropie), muss diese im Verbund entsprechend ausgerichtet sein. Der maximale Verstärkungseffekt tritt ein, wenn alle Fasern in der Richtung orientiert sind, in der auch der Verbund belastet wird. In einem homogenen und anisotropen System, das gilt insbesondere für die KFKV, ist das Faser-Aspektverhältnis (Faserlänge zu Faserdurchmesser) ebenfalls entscheidend für die resultierenden Verbundeigenschaften. Je höher das Aspektverhältnis ist, d.h. je länger bzw. je dünner die Fasern werden, desto effizienter können Kräfte von der Matrix auf das verstärkende Faservolumen übertragen werden. Für einen maximalen Verstärkungseffekt ist ein möglichst hohes Aspektverhältnis anzustreben.

Die Einstellung der Struktur von KFKV geschieht durch die thermoplastische Verarbeitung. Meist wird versucht die verfahrenstechnischen Schritte so zu gestalten, dass man dem Optimum bezüglich der eigenschaftsbestimmenden sekundären Faktoren sehr nahe kommt, um einen größtmöglichen Verstärkungseffekt zu erreichen.

## 2.2.3 Faseranteil

Für jedes kurzfaserverstärkte Material existiert ein unter- und ein überkritischer Faseranteil. Innerhalb dieser Grenzen gilt ganz allgemein, dass mit zunehmendem Faseranteil die Verbundeigenschaften gesteigert werden können. Außerhalb dieser Grenzen fallen die Eigenschaften hingegen wieder ab. Im Zusammenhang mit kritischen Fasergehalten muss jedoch zwischen verarbeitungs- und strukturelevanten Faktoren differenziert werden.

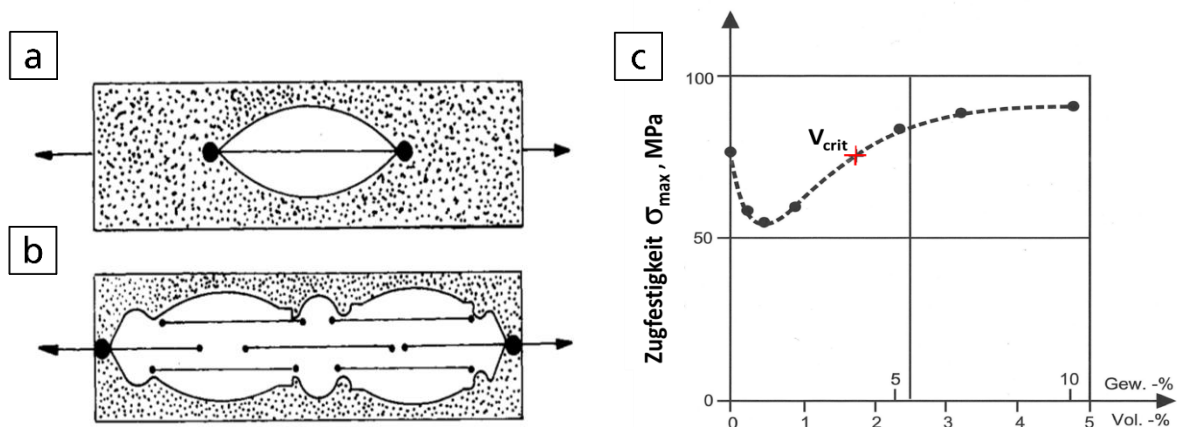
### **Verarbeitung**

Bei der thermoplastischen Verarbeitung von kurzfaserverstärkten Kunststoffen, wobei diese den Homogenisierungsschritt während der Compoundierung sowie den formgebenden Spritzgießprozess umfasst, liegt der überkritische bzw. maximale Fasergehalt bei ca. 35 Volumen-% [1]. Oberhalb dieses Wertes ist eine Verarbeitung bedingt durch die hohen Viskositäten nicht mehr möglich und darüber hinaus eine vollständige Umhüllung der Faser durch die Matrix nicht mehr gewährleistet. Ist eine vorteilhafte, d.h. homogene und quasiisotrope Materialstruktur das Kriterium, so liegt der maximale Fasergehalt deutlich unter einem Volumenanteil von 35 %. Denn bei der Verarbeitung von KFKV gilt, dass mit zunehmendem Faseranteil die Verteilung der Faserkomponente uneinheitlicher wird, die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Bereichen unbenetzter Faseroberflächen steigt, die Hohlraumbildung begünstigt ist und die Faserorientierung abnimmt [23]. Zurückzuführen sind diese Effekte auf die Strukturbildung im Verarbeitungsprozess, wobei mit steigender Faseranzahl auch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich Fasern gegenseitig berühren und damit deren Verteilung und Ausrichtung behindert ist. Der zunehmende Faser-Faser-Kontakt führt darüber hinaus zu einer stärkeren Faserlängeneinkürzung mit den in Kapitel 2.2.4 beschriebenen negativen Auswirkungen. Einen für die Verarbeitungstechnik unterkritischen Faseranteil gibt es praktisch nicht. Zieht man allerdings die zusätzlichen Kosten in Betracht, die durch den Verarbeitungsschritt mit Einarbeitung und Verteilung der Fasern entstehen, muss aus ökonomischer Sicht eine

eindeutige Verstärkungswirkung durch die Faserkomponente erzielt werden. Dieser unterkritische Fasergehalt hängt jedoch stark von den Kosten und Eigenschaften der Faser- und Matrixkomponente ab. Für den Fall von handelsüblichem glasfaserverstärktem Polypropylen oder Polyamid beträgt dieser ca. 15 Masse-% [1].

**Struktur**

Ein bezüglich der Struktur unterkritischer Faseranteil  $v_{crit}$  ergibt sich aus den Überlegungen von Kelly [9] und Schuster et al. [24], nach dem eine einzelne in eine Matrix eingebettete Faser einen geringen Verstärkungseffekt, aber eine deutliche Kerbspannungskonzentration an den Faserenden hervorruft. Solange sich der Fasergehalt unterhalb einer kritischen Größe befindet, überwiegt, besonders bei spröder Matrix, die Kerbwirkung, und die Matrix wird geschwächt (Abbildung 2.5a).



**Abbildung 2.5** Vereinfachte Darstellung des Schubspannungsfeldes um eine Einzelfaser (a) bzw. die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Fasern (b) nach Schuster et al. [24]. Die schwarzen Punkte an den Faserenden stellen Bereiche erhöhter Spannungskonzentration dar, während die weißen Flächen Bereiche darstellen, die die Spannungskonzentrationen vermindern. Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  von glasfaserverstärktem Polyamid 6 (c) unter- und oberhalb des unterkritischen Faservolumens  $v_{crit}$  [1].

Dieses Phänomen führt wie in Abbildung 2.5c dargestellt dazu, dass bei einer geringen Anzahl von Fasern bzw. geringem Faseranteil zunächst die Festigkeit des faserverstärkten Materials gegenüber dem unverstärkten abfällt. Erst wenn die Faseranzahl deutlich zunimmt und sich die Bereiche der Spannungsmaxima (schwarze Punkte) mit denen der Spannungsminima (weiße Flächen) vereinen, werden Spannungskonzentrationen vermindert bzw. abgebaut. Dadurch ist die Kerbwirkung deutlich reduziert und ein Verstärkungseffekt wird erzielt. Der minimale Fasergehalt  $v_{crit}$ , der notwendig ist um einen Verstärkungseffekt zu erreichen, kann für unidirektional ausgerichtete und endlose Fasern nach Kelly [9] näherungsweise mit Gleichung 2.1 bestimmt werden, wobei  $\sigma_{BM}$  die Spannung beim Bruch der Matrix und  $\sigma_{BF}$  die der Faser ist.  $\sigma_M^*$  entspricht dem Spannungswert der Matrix bei einer Dehnung, die die einzelne Faser bis zu ihrem Bruch erreicht.

$$v_{crit} = \frac{\sigma_{BM} - \sigma_M^*}{\sigma_{BF} + \sigma_{BM} - \sigma_M^*} \tag{2.1}$$

Ein überkritischer Faseranteil, d.h. der Faseranteil bei dessen Überschreitung eine Abnahme der Festigkeit des faserverstärkten Materials resultiert, wird ausführlich von Thomason [23, 25] diskutiert. Die abnehmende Verstärkungseffizienz mit steigendem Fasergehalt wird mit einer abnehmenden Grenzflächenschubfestigkeit erklärt. Die Grenzflächenschubfestigkeit ist u.a. von den auf den Fasern lastenden radialen Druckspannungen (indirekt auch Reibungskoeffizient) abhängig, die jedoch proportional zum steigenden Fasergehalt abnehmen [25 – 27]. Dies wird damit begründet, dass sich der beim Abkühlungsvorgang auf die Faser aufschumpfende

Matrixanteil immer weiter reduziert [22]. Die diskutierten radialen Druckspannungen, die auf den Fasern lasten, können für den Fall einer thermoplastischen Matrix beim Abkühlprozess durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix entstehen, oder aber für den Fall einer duromeren Matrix durch deren Schwund beim Aushärtprozess. Die zweite Erklärung für einen überkritischen Faseranteil stützt sich auf ein dehnungsbasiertes Fehlerkriterium. Da mit steigendem Faseranteil die Bruchdehnung des Verbundes sinkt, versagt dieser, bevor die maximal möglichen Spannungen auf die Faser übertragen werden, wodurch das volle Verstärkungspotential der Fasern nicht abgerufen werden kann [23, 25].

Die für die Verbundfestigkeit eingehend diskutierten strukturbezogenen ober- und unterkritischen Fasergehalte gelten für die Verbundsteifigkeiten jedoch nicht. Für die Bestimmung dieser Materialeigenschaft werden im linear-elastischen Bereich nur geringste Dehnungen abgerufen und praktisch keine plastischen Deformationen induziert. Damit entstehen weder bruchauslösende Spannungskonzentrationen noch das Problem der reduzierten Spannungsübertragungen. Unter der Bedingung gleicher Faserorientierung, ergibt sich zwischen dem Fasergehalt und der Materialsteifigkeit ein streng linearer Zusammenhang, theoretisch bis hin zu einem Anteil, der sich aus der dichtesten Packung des Fasermaterials ableitet [23, 28].

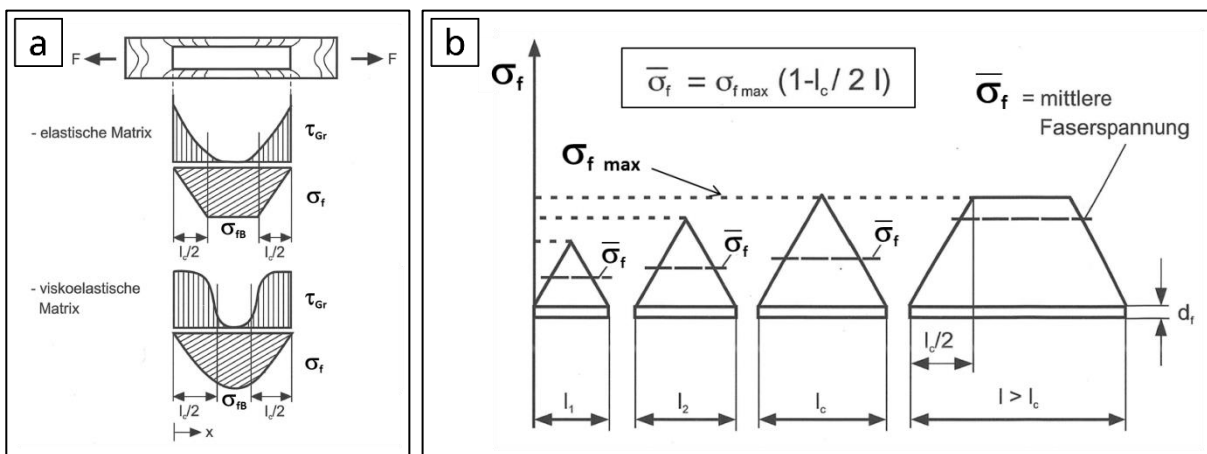
Für die Schlagzähigkeitseigenschaften müssen analog zu den Festigkeiten dieselben strukturbezogenen limitierenden Faktoren in Betracht gezogen werden. Hierbei sollte zusätzlich berücksichtigt werden, dass Schlagzähigkeitseigenschaften deutlich sensitiver auf diese Faktoren reagieren, da eine schlagartig beanspruchte mit einer sprödbrechenden Matrix vergleichbar ist, in der Relaxationsprozesse minimal sind.

### 2.2.4 Faserlänge

#### Kritische Faserlänge

In KFKV wird eine Verstärkungswirkung nur erzielt, wenn eine Krafteinleitung von der Matrix in die Faser erfolgt. Es gilt als bewiesen, dass die Krafteinleitung fast ausschließlich über die Mantelfläche der Faser stattfindet und nur zu einem vernachlässigbaren Anteil über deren Stirnflächen, wodurch sich das Strukturmerkmal der Faserlänge als entscheidend darstellt. Dies wird auch im folgenden grundlegenden Modell verdeutlicht [1].

Für den Fall einer im Verbund auf Zug beanspruchten Kurzfasern und idealer Haftung zwischen Faser und Matrix, treten die in Abbildung 2.6a dargestellten Spannungsverteilungen auf. Diese entstehen aufgrund der höheren Steifigkeit und damit geringeren Dehnungsvermögens der Faser gegenüber der Matrix. Daher kommt es ausgehend von der Fasermittle in Richtung der Faserenden zu einer zunehmenden Verschiebung zwischen Faseroberfläche und Matrix und einem Anstieg der Schubspannungen  $\tau_{Gr}$  an der Grenzfläche.



**Abbildung 2.6** Schub- ( $\tau_{Gr}$ ) und Zugspannungsverteilung  $\sigma_f$  an der Grenzfläche bzw. in der Faser in KFKV für eine elastische und eine viskoelastische Matrix (a) sowie Zusammenhang zwischen Faserlänge  $l$ , kritischer Faserlänge  $l_c$  und daraus resultierender mittlerer Faserspannung  $\sigma_f$  (b) [1]

Die Schubspannungen in der Nähe der Faserenden betragen bei elastischem Verformungsverhalten der Matrix das Mehrfache der mittleren Grenzflächenschubspannungen, hingegen werden für eine viskoelastische Matrix Spannungsspitzen abgebaut. Erreicht die Grenzflächenschubspannung  $\tau_{Gr}$  so hohe Werte, dass die Schubfestigkeit der Matrix erreicht wird, kommt es zum Fließen des Materials und zu einem reibungsintensiven Gleiten bis hin zum Faser-*Pull-out*. Dieses Phänomen kommt bevorzugt an den Faserenden vor, dort wo die höchsten Schubspannungen auftreten. Über die Schubspannungen werden letztendlich die Kräfte in die Faser geleitet, und in Abhängigkeit des Faserquerschnittes resultiert die Faserspannung  $\sigma_f$ . Je länger die Krafteinleitungsstrecke bzw. die Faserlänge ist, desto höher sind die Spannungen in der Faser, wodurch die Faserfestigkeit effizienter ausgenutzt wird.

Diejenige Faserlänge, die notwendig ist, um so viel Kraft von beiden Seiten der Faser über die Grenzfläche einzuleiten, dass die Faserfestigkeit  $\sigma_{fB}$  erreicht wird, nennt man die kritische Faserlänge  $l_c$  [1, 29]. Diese kann, vorausgesetzt es liegt ideale Haftung vor, näherungsweise nach Gleichung 2.2 berechnet werden, wobei die Parameter bzw. die Kennwerte des Faserdurchmessers  $D$ , der Faserfestigkeit  $\sigma_{fB}$  und der Matrixschubfestigkeit  $\tau_{mB}$  einfließen [29, 30]. Die Matrixschubfestigkeit wiederum ist entsprechend der *von-Mises*-Gestaltänderungshypothese [31] mit der Matrixzugfestigkeit  $\sigma_{mB}$  über die Beziehung aus Gleichung 2.3 verknüpft. Letzterer Kennwert lässt sich im Vergleich zu  $\tau_{mB}$  durch den Zugversuch experimentell bedeutend einfacher und zuverlässiger ermitteln.

$$l_c = \frac{\sigma_{fB} D}{2\tau_{mB}} \quad (2.2)$$

$$\tau_{mB} = \frac{\sigma_{mB}}{\sqrt{3}} \quad (2.3)$$

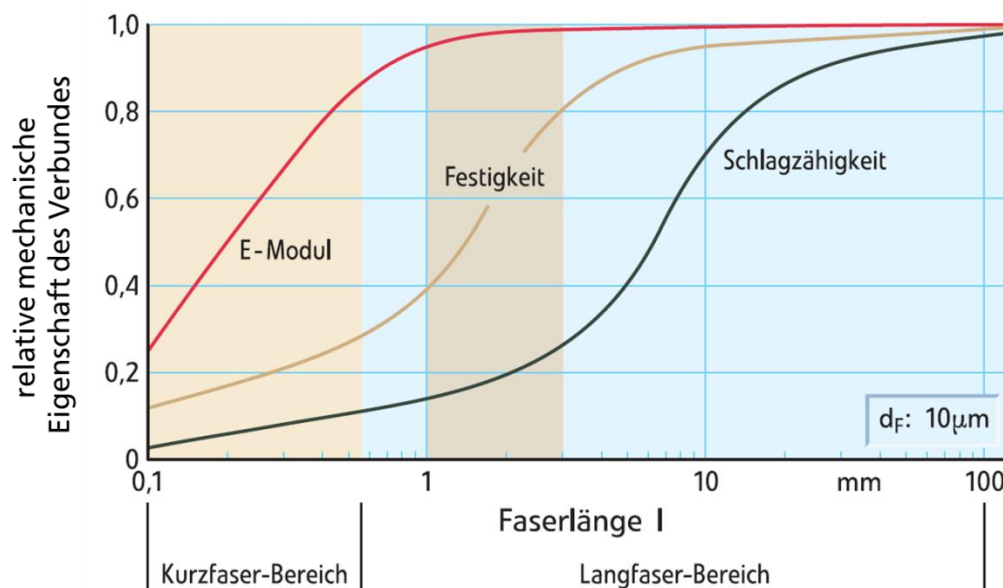
Legt man den in Gleichung 2.2 dargestellten Zusammenhang zugrunde, wirken sich ein feinerer Faserdurchmesser und eine höhere Matrixfestigkeit positiv auf den Verstärkungseffekt aus, da für diesen Fall die kritische Faserlänge kleine Werte annimmt. In diesem Kontext ebenso von Vorteil, sind Fasern deren Länge deutlich die kritische Länge überschreiten. In diesem Szenario resultiert eine höhere mittlere Spannung  $\sigma_f$  in der Faser (Abbildung 2.6b), wodurch deren Verstärkungspotential besser abgerufen und die Matrix entlastet wird.

Der vereinfachte Ansatz aus Gleichung 2.2 ist jedoch für die Beschreibung des realen Belastungsfalls unzureichend, da nicht die Schubfestigkeit der Matrix  $\tau_{mB}$  die Höhe der übertragbaren Kräfte bestimmt, sondern die reale Schubspannungsverteilung entlang der Faseroberfläche [31]. Zudem ist die reale kritische Faserlänge abhängig von der Haftung zwischen Faser und Matrix. Je niedriger diese ist, desto geringer wird die mögliche Krafteinleitung. Um in einem System, welches bezüglich der Haftung vom Idealzustand abweicht (z.B. durch reduzierte Haftung) den gleichen Verstärkungseffekt zu erzielen, müssten zur Kompensation längere Fasern eingesetzt werden. Bei zunehmender Belastung eines Verbundes und der damit einhergehenden fortschreitenden Deformation, ändern sich an der Grenzfläche Belastungszustände, Kraftübertragungsmechanismen und auch die Haftung (verminderter Anpressdruck durch Querkontraktion der Faser) [29]. Somit ist die kritische Faserlänge, die von diesen Faktoren abhängt, eine sich mit der Deformation des Verbundes verändernde Größe und damit auch der darauf beruhende Faserverstärkungseffekt. Die rein rechnerische Ermittlung der kritischen Faserlänge nach Gleichung 2.2 vernachlässigt all diese Faktoren und ist daher mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Eine hinreichend genaue Bestimmung der kritischen Faserlänge liefert hingegen die in Kapitel 3.3.1.3 beschriebene experimentelle Methode, bei der auch die realen Verhältnisse im Verbund Berücksichtigung finden.

## Eigenschaften

Wie sich der Strukturparameter der realen Faserlänge im Verbund auf die drei verstärkungsrelevanten Verbundeigenschaften Festigkeit, E-Modul und Schlagzähigkeit auswirkt, ist anhand der Prinzipdarstellung in Abbildung 2.7 verdeutlicht. Ausgehend von sehr kurzen Fasern, steigen mit zunehmender Faserlänge die relativen Verbundeigenschaften erst moderat und dann sprunghaft an. Überschreiten die Fasern eine bestimmte Länge, ist der maximale Verstärkungseffekt erreicht und kein weiterer Eigenschaftszugewinn mehr zu erwarten. Die qualitativen Verläufe der drei Eigenschaftskennwerte sind zwar nahezu identisch, jedoch in Bezug zur absoluten Faserlänge deutlich gegeneinander verschoben. Zur Erzielung der maximalen relativen Eigenschaften sind für den Fall des E-Moduls schon sehr kurze Fasern ausreichend. Im Vergleich dazu lassen sich die Festigkeits- bzw. die Schlagzähigkeitsmaxima nur mit 10- bzw. sogar nur mit 100-mal längeren Fasern erreichen. Die stark unterschiedlich ausgeprägte Sensitivität der drei diskutierten Verbundeigenschaften gegenüber der Faserlänge lässt sich ebenfalls auf den Strukturparameter der kritischen Faserlänge  $l_c$  zurückführen. Sie ist, wie bereits erwähnt, von der Beanspruchungshöhe, der Beanspruchungsgeschwindigkeit und dem Grad der Zerstörung abhängig, d.h., für die Steifigkeitsbestimmung sehr viel niedriger als bei der Messung der Festigkeit und diese wiederum noch einmal niedriger als bei der Schlagzähigkeitsprüfung [29]. Je niedriger die kritische Faserlänge ist, desto länger müssen die Fasern sein, um den gleichen Verstärkungseffekt zu erzielen.

Die hier stark verallgemeinerten Zusammenhänge wurden über Jahrzehnte hinweg in zahlreichen praktischen Arbeiten bestätigt und sind mittlerweile durch physikalisch-mathematisch basierende Modellsysteme sehr gut beschreibbar und verstanden [23, 25, 28 – 34].



**Abbildung 2.7** Prinzipieller Zusammenhang zwischen der Faserlänge und den resultierenden relativen mechanischen Eigenschaften des Verbundes [32]

## Verarbeitung

Bei der thermoplastischen Verarbeitung von KFKV wird angestrebt, die verfahrenstechnischen Schritte so zu gestalten, dass die größtmögliche Faserlänge im Bauteil resultiert, um das Verstärkungspotential der Faser voll auszuschöpfen. Sowohl der Homogenisierungsschritt im Extruder, als auch der Spritzgießprozess, führen, für z.B. Glasfasern, in der Summe zu einer Faserlängenkürzung um das 10- bis 50-Fache [2]. Ansätze zur Minimierung dieser unerwünschten Abbauprozesse sind z.B. eine hinreichend gute Homogenisierung bei möglichst geringem Scherenergieeintrag zu realisieren, die Anzahl der Verarbeitungsschritte minimal zu gestalten, einen möglichst geringen Fasergehalt einzusetzen, um die Faser-Faser-Wechselwirkung zu reduzieren, oder die Reibung zwischen Faseroberfläche und der Schmelze zu minimieren.

## 2.2.5 Qualität der Haftung

Die Höhe des Verstärkungseffektes in einem Verbund hängt u.a. davon ab, wie effizient Kräfte bei einer äußeren mechanischen Beanspruchung des Materials von der Matrix über den Fasermantel in das Faserinnere übertragen werden. In diesem Kontext wirken sich eine möglichst starke Haftung bzw. eine hohe Bindungskraft zwischen Faser und Matrix günstig aus. Diese Bindungskräfte können auf physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkungen beruhen.

### **Physikalische Wechselwirkung**

In einem Faser-Matrix-System ist die Haftung u.a. durch physikalischen Formschluss gegeben, der durch das Aufschumpfen der Matrix auf die Faser beim Abkühlprozess nach der thermoplastischen Verarbeitung entsteht [35]. Die daraus resultierenden auf den Fasern lastenden radialen Druckspannungen erhöhen den Reibungskoeffizient und damit die physikalische Haftung [36, 37]. Die radiale Druckspannung hängt hauptsächlich ab vom Faseranteil, den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix sowie von einer Temperaturdifferenz, die sich ergibt aus der Temperatur, bei der sich das betrachtete System in einem spannungsfreien Zustand (i.d.R. Schmelze) befindet und der Temperatur bei der das System beansprucht wird (i.d.R. Raumtemperatur) [25]. *Duigou et al.* [38] zeigen, dass hinsichtlich der entstehenden radialen Druckspannungen auch die Poissonzahlen und die E-Modul-Werte beider Komponenten, sowohl in transversaler als auch in longitudinaler Richtung, berücksichtigt werden müssen. Es kann angenommen werden, dass die Einflussgrößen Zeit und/oder Temperatur (durch z.B. Temperung) Relaxationsprozesse in der Matrix in Gang setzen, die den Abbau der radialen Druckspannungen zur Folge haben.

Einen großen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten, und damit ebenfalls haftbestimmend, hat die Oberflächenrauigkeit der Faser, die durch verschiedene Faserbehandlungsmethoden entweder erhöht oder abgesenkt werden kann [39].

### **Chemische Wechselwirkung**

Von entscheidender Bedeutung insbesondere dann, wenn der Verbund über den elastischen Bereich hinaus beansprucht wird, sind die chemischen Wechselwirkungen zwischen Faser und Matrix. Es sind die Oberflächenenergien und die Polarität beider Komponenten maßgebend, sowie die Bindungstypen, die sich zwischen ihnen ausbilden bzw. ausbilden lassen. Bei den Bindungstypen wird zwischen Haupt- und Nebervalenzbindungen unterschieden. Unter Hauptvalenzen versteht man kovalente Bindungen, deren Bindungsenergien deutlich über denen von Nebervalenzen liegen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Bindungen oder *Van-der-Waals*-Kräfte.

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen Faser und Matrix sind, bedingt durch deren meist ungleiche chemische Struktur, unzureichend. Zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung wurden Haftvermittler entwickelt, die das Zustandekommen von kovalenten Bindungen bewirken. Diese meist sehr reaktionsfreudigen Spezies müssen bezüglich ihrer funktionellen Gruppen jedoch so ausgerüstet sein, dass sie einerseits mit der Faseroberfläche und andererseits mit der Matrix reagieren können. Die bekanntesten und vielseitigsten Haftvermittler, die das leisten, sind die Organosilane, die in Form von Amino-, Vinyl-, Epoxy- oder Methacryloxysilanen in fast allen Matrices eingesetzt werden können [1]. Eine zweite Gruppe von Haftvermittlern, die Maleinsäureanhydrid (MA)-gepfropften Polymere, haben sich ebenfalls bewährt und kommen überwiegend in polyolefinischen Matrices zum Einsatz [1]. Beide Haftvermittlergruppen sind speziell für polare Faseroberflächen geeignet, die eine Vielzahl von freien Hydroxylgruppen aufweisen, wie es z.B. bei Glas-, Natur- oder Cellulose regeneratfasern der Fall ist.

Das Modifizieren der Verstärkungsfaseroberfläche mit Schichten ist ein ebenfalls oft praktizierter Lösungsansatz, um eine chemische Kompatibilisierung zur umgebenden Matrix zu erreichen. Meist basieren die chemischen Wechselwirkungen allerdings auf Nebervalenzbindungen, so dass die positiven Effekte gegenüber den beschriebenen Silan- und insbesondere MA-basierten Haftvermittlern geringer ausfallen.

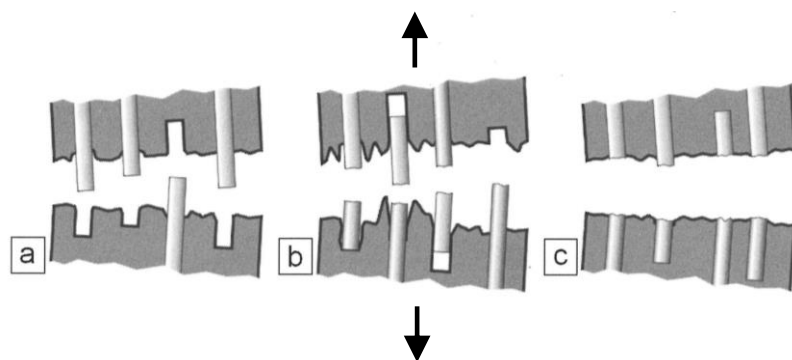
### Eigenschaften

Die Eigenschaften von faserverstärkten Materialien hängen ganz entscheidend von der Qualität der Haftung ab. Durch sie wird bestimmt, welche Schädigungsmechanismen (Abbildung 2.8) im Belastungsfall auftreten und welche Energiebeiträge (Abbildung 2.9) dabei absorbiert werden. Generell gilt, dass mit zunehmender Haftung die Fasereigenschaften mehr zum Tragen kommen und dadurch die Festigkeit des Verbundes gesteigert wird. Hingegen werden mit abnehmender Haftung die energieintensiven Prozesse des *Debondings*, des Gleitens und des Faser-*Pull-outs* aktiviert, wodurch insbesondere die Schlagzähigkeitseigenschaften ansteigen.

Dass sich durch Variation des Strukturparameters der Haftung, z.B. im Bereich zwischen vollständig fehlend und vollständig vorhanden, die resultierenden Verbundeigenschaften in unvergleichbar weiten Grenzen verschieben bzw. beeinflussen lassen, zeigt das folgende Beispiel. Die Forderung nach leichten, steifen und temperaturbeständigen Materialien für die Luft- und Raumfahrttechnik sowie für den Motoren- und Turbinenbau hat zur Entwicklung von keramikfaserverstärkten Verbundwerkstoffen (CMC) geführt [40]. Lange Zeit war der entscheidende Nachteil der CMC's das ausgeprägte Spröbruchverhalten. Erst durch Endlosfaserverstärkung in Kombination mit einer gezielten Herabsetzung der Faser-Matrix-Haftung, konnte die Spröbruchneigung überwunden und somit der Materialklasse der CMC's zum wirtschaftlich-technischen Durchbruch verholfen werden [41]. Die „neuen“ schadenstoleranten Keramiken und deren Quasiduktilität beruhen darauf, dass bei der Einwirkung von hohen Lasten die entstehenden Risse durch die Faser überbrückt und dadurch gestoppt werden. Möglich ist das, weil ein Gleiten der Fasern an der Grenzfläche gewährleistet ist. Die gezielte Herabsetzung der Haftung mit dem Effekt des Fasergleitens wird durch eine dünne Beschichtung der Verstärkungsfasern mit Kohlenstoff oder Bornitrid realisiert [42].

### 2.2.6 Schädigungsmechanismen und Energieabsorption

Welche Schädigungsmechanismen in einem faserverstärkten Verbund auftreten können bzw. zu welchen Anteilen sie zum Versagen des Verbundes beitragen, hängt von den werkstoffspezifischen Kennwerten der Einzelkomponenten, des Spannungszustandes (z.B. Zug-Biege-, Druckbelastung), der Belastungsart (z.B. schlagartig, quasistatisch, zyklisch-dynamisch), der Faseranordnung in Bezug zur Belastungsrichtung, der Faserlänge und der Qualität der Haftung ab. Die typischen Schädigungsmechanismen sind Matrixbruch, Faserbruch und Hohlraumbildung durch z.B. Grenzflächenablösung (*Debonding*) oder Matrixdeformation [29, 43].



**Abbildung 2.8** Schematische Illustration der möglichen Schädigungsprozesse in faserverstärkten Kunststoffen während der Deformation bei in Belastungsrichtung parallel angeordneten Fasern für fehlende Haftung (a) partielle Haftung (b) und vollständige Haftung (c) [44]

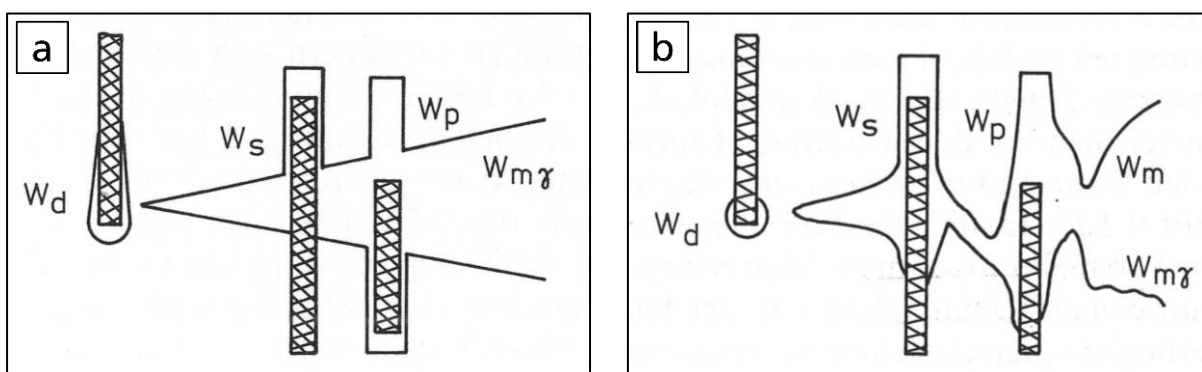
Am Beispiel von Abbildung 2.8 wird gezeigt, wie signifikant sich die Schädigungsprozesse in faserverstärkten Kunststoffen in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung ändern. Im System (a) mit vollständig fehlender Haftung beginnt die Schädigung an der Grenzfläche durch Ablösen der Matrix von der Faser. Die Fasern selbst gleiten aus der Matrix heraus (*Pull-out*) ohne dabei zu

brechen, was sowohl bei fortschreitender makroskopischer Deformation der Matrix wie auch für den Fall des vollständigen Matrixtrennbruches gilt. Im System mit partieller Haftung (b) verschieben sich die Anteile der Schädigungsmechanismen dahingehend, dass der Mechanismus des *Debondings* reduziert, dafür jedoch die Wahrscheinlichkeit für Faserbruch erhöht ist. Liegt eine vollständige Haftung zwischen Faser und Matrix vor (c), tritt weder *Debonding* noch Faser-*Pull-out* auf – es dominieren dann die Schädigungsprozesse Faserbruch und Matrixbruch [44].

Für den Fall eines Materialsystems, welches identisch in Zusammensetzung und Struktur ist, dissipieren die skizzierten Schädigungsprozesse wie z.B. Faserbruch oder Faser-*Pull-out* einen jeweils unterschiedlich hohen Beitrag an Energie. Es ist bekannt, dass der Mechanismus des Faser-*Pull-outs*, wenn er denn aktiviert ist, am effizientesten Energie absorbiert [9, 45 – 47]. Dies gilt in besonderem Maße, wenn es sich um eine sprödbrechende Matrix handelt. Hingegen wird für den Faserbruchmechanismus abgeschätzt, das geringste Potential zur Energieabsorption zu haben [9, 47, 48]. Aus diesen Erkenntnissen kann geschlossen werden, dass in einem System mit variiertter Haftung (siehe Abbildung 2.8), bei der jeweils unterschiedliche Schädigungsmechanismen dominieren, ein stark unterschiedliches Gesamtenergieabsorptionsvermögen bzw. Zähigkeitsniveau des Verbundes zu erwarten ist.

Neben der Haftung hat auch die Eigenschaft des Matrixmaterials einen entscheidenden Einfluss auf das Gesamtenergieabsorptionsvermögen eines faserverstärkten Verbundes. In Abbildung 2.9 ist verdeutlicht, dass die energiedissipierenden Mechanismen, die aus der Matrixdeformation resultieren, mit berücksichtigt werden müssen.

In einer spröden Matrix wie auch in einer sprödbrechenden Matrix (Abbildung 2.9a), induziert durch z.B. hohe Belastungsgeschwindigkeiten oder niedrige Temperaturen, ist die erste Stufe des Versagens das Aufreißen der Matrix an den Faserenden und im folgenden deren fortschreitende Ablösung entlang der Grenzfläche ( $W_d$ ). Der Energiebetrag dieses *Debonding*-Prozesses geht einher mit der Erzeugung neuer Oberfläche und ist proportional zur Ablöselänge und zur Adhäsionskraft zwischen Faser und Matrix. In der zweiten Stufe des Versagens kommt es zum Gleiten der Faser ( $W_s$ ) entlang der Grenzfläche und zum Herausziehen bzw. *Pull-out* selbiger aus der Matrix ( $W_p$ ). Der Matrixsprödbbruch führt zur Bildung neuer Oberfläche, für die ebenfalls Energie ( $W_{m\gamma}$ ) aufgewendet werden muss und ist abhängig von der Bruchweglänge und der spezifischen Oberflächenenergie des entsprechenden Matrixmaterials [44].



**Abbildung 2.9** Schädigungsprozesse im Risspitzengebiet mit energiedissipierender Wirkung in einer sprödartigen (a) und duktilen (b) Matrix: Aufreißen bzw. *Debonding* ( $W_d$ ), Gleiten ( $W_s$ ) und Herausziehen der Faser bzw. *Pull-out* ( $W_p$ ), Matrix-Sprödbrechung ( $W_{m\gamma}$ ) sowie plastische Deformation der Matrixbrücken ( $W_m$ ) und Matrixbruch ( $W_{m\gamma}$ ) [43]

Im Falle einer duktil brechenden Matrix, wie in Abbildung 2.9b gezeigt, erfolgen die ersten beiden Stufen des Versagens mit den Prozessen *Debonding* ( $W_d$ ), Gleiten ( $W_s$ ) und partiellem Faser-*Pull-out* ( $W_p$ ) analog zum spröden System. Die sich daran anschließenden Fließprozesse in den Matrixbrücken zwischen den Fasern ( $W_m$ ) treten ausschließlich nur im duktilen System auf. Diese plastische Deformation der Matrix liefert den Hauptanteil zur Gesamtenergie und gilt als der dominierende energieabsorbierende Mechanismus. Die letzte Stufe des Versagens ist

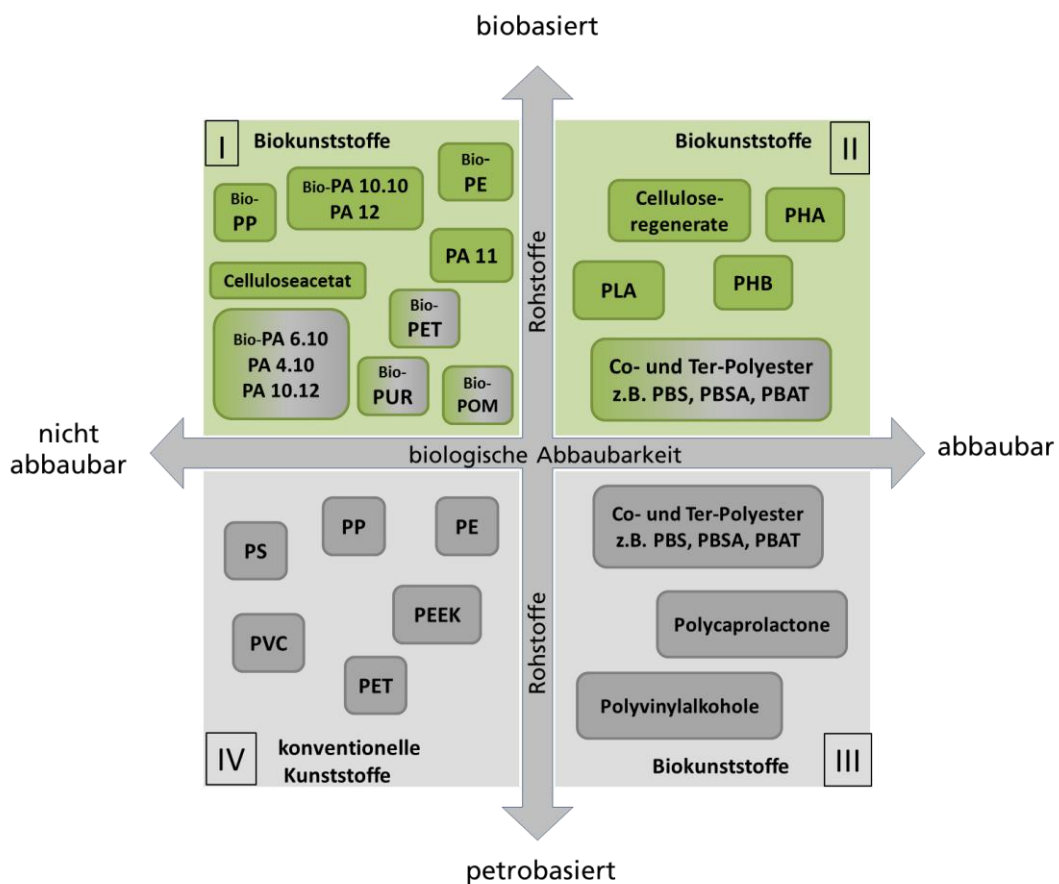


gekennzeichnet durch Bruch des bereits plastisch verformten Matrixmaterials direkt vor der Rissspitze ( $W_{m\gamma}$ ). Die Energie, die für den Bruch der eingeschnürten Matrixbrücken aufgewendet werden muss, ist im allgemeinen kleiner als die für den Matrixsprödbbruch ( $W_{m\gamma, \text{duktil}} < W_{m\gamma, \text{spröd}}$ ) [43]. Es kann darüber hinaus angenommen werden, dass der absolute Energiebeitrag für Fasergleiten und *Pull-out* ( $W_s + W_p$ ) im duktilen System kleiner ist als der im sprödartigen System. Hintergrund ist die reduzierte Kontaktfläche zwischen Faser und Matrix im duktilen System als Folge der plastischen Deformation mit Bildung eingeschnürter Matrixbereiche. Eine quantitative Abschätzung zu den Energiebeiträgen, die hier nur qualitativ beschrieben sind, haben u.a. *Lauke et al.* [46, 49] und *Gupta et al.* [50] durchgeführt.

## 2.3 Biobasierte Kunststoffe

### 2.3.1 Einteilung und Definition

Bei der Verwendung der Begrifflichkeiten „Bio“ und „Kunststoff“ haben sich im Zusammenhang mit Werkstoffen bzw. Materialien in jüngster Zeit viele Wortkombinationen wie z.B. „Biopolymer“, „Biokunststoff“, „biologisch abbaubarer Kunststoff“, „biobasierter Kunststoff“ etc. eingebürgert. Hilfreich ist es in diesem Kontext, eine Abgrenzung des zu klassifizierenden Kunststoffes nach Rohstoffherkunft und Abbaubarkeit, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, vorzunehmen [51]. So werden als „biobasierte Kunststoffe“, diejenigen Kunststoffe verstanden, die partiell oder vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, wobei die biologische Abbaubarkeit bei der Begriffsbegrenzung keine Rolle spielt. Somit sind alle Kunststoffe des ersten und zweiten Quadranten, auch die nicht biologisch abbaubaren *Drop-In*-Lösungen, wie z.B. *Bio-PE* oder *Bio-PA* zu den „biobasierten Kunststoffen“ zu zählen.

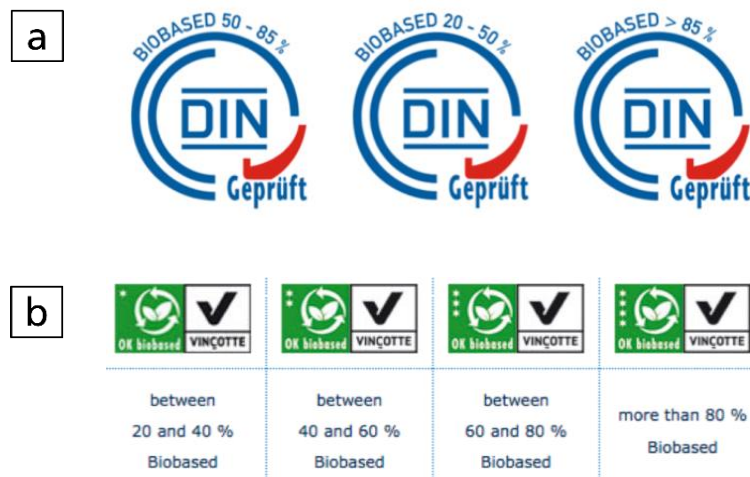


**Abbildung 2.10** Abgrenzung der Kunststoffe nach Rohstoffherkunft und biologischer Abbaubarkeit [51] – überarbeitete und aktualisierte Darstellung, Legende siehe Abbildung 2.12

Der Begriff „*Biokunststoff*“ ist etwas umfassender definiert und schließt alle Kunststoffe des ersten, zweiten und dritten Quadranten ein, d.h. diejenigen, die entweder biobasiert oder biologisch abbaubar sind. Auch biologisch abbaubare Kunststoffe, die aus rein petrochemischen Rohstoffen erzeugt wurden, sind somit als „*Biokunststoff*“ zu verstehen.

Die Erteilung des Prädikats „*biologisch abbaubar*“ bzw. „*kompostierbar*“ erfolgt nach der europäischen Norm EN 13432, wobei nicht der Kunststoff bzw. Werkstoff als solches geprüft wird, sondern das aus ihm gefertigte Produkt (z.B. Folie, Becher etc.). Eine biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit wird bescheinigt, wenn das Produkt innerhalb von 12 Wochen in einer Industriekompostierung zu mindestens 90 % (Masse-%) abgebaut wurde [52]. Hingegen fordert die amerikanische ASTM D-6400 eine Abbaubarkeit von 60 % innerhalb von 180 Tagen [53].

Wie bereits erörtert, ist die Bezeichnung „*biobasierter Kunststoff*“ bzw. „*biobasierter Werkstoff*“ zutreffend, wenn dieser aus nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. aus Zucker, Stärke, Pflanzenöl, Lignin oder Cellulose hergestellt wird. In diesem Zusammenhang unberücksichtigt bleibt hingegen der jeweils eingesetzte Massenanteil des biogenen Rohstoffs. Es wurde bisher noch kein erforderlicher Mindestanteil definiert, der für die Verwendung des Prädikats „*biobasierter Werkstoff*“ erforderlich wäre. So wird im globalen Umfeld der Begriff „*biobasierter Werkstoff*“ ganz unterschiedlich ausgelegt. Während beispielsweise in den USA ein biobasierter Anteil von 4 % genügt, sind es hingegen in Japan 25 % [54]. Die europäischen Kunststoffverbände arbeiten derzeit an der Entwicklung eines Zertifizierungssystems zum Nachweis und zur Kennzeichnung des biobasierten Werkstoff- bzw. Kohlenstoffanteils. Gegenwärtig gibt es mit *DIN CERTCO* aus Deutschland und *Vincotte* aus Belgien zwei Zertifizierungsstellen. Die Zertifizierung erfolgt unter Anwendung der gängigen ASTM-D6866 Methode, wobei der biobasierte Kohlenstoffanteil mit entsprechenden Zertifizierungszeichen ausgewiesen wird [19].



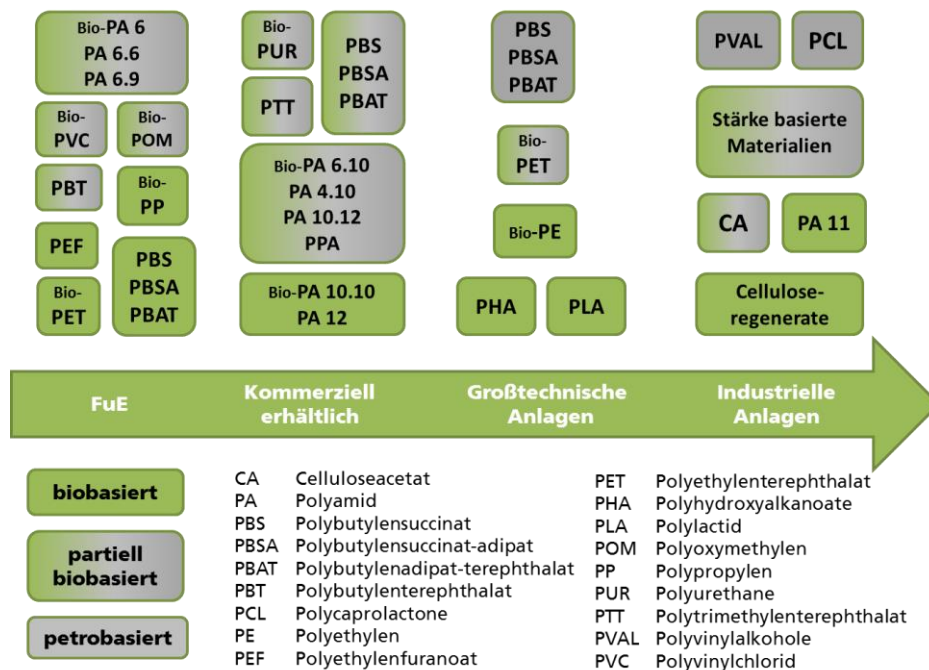
**Abbildung 2.11** Zertifizierung biobasierter Werkstoffe nach DIN CERTCO (a) und Vincotte (b) [55]

Die Zertifizierungsstelle *DIN CERTCO* vergibt das Qualitätszeichen „*biobasiertes Produkt*“ in den Abstufungen 20 – 50 %, 50 – 85 % bzw. > 85%, je nach Anteil des biobasierten Kohlenstoffes im Material (Abbildung 2.11a). Der zweite europäische Zertifizierer *Vincotte*, vergibt ein Logo, aus dem der biobasierte Kohlenstoffanteil direkt hervorgeht. So weist die Anzahl der Sterne am linken Rand des Logos den biogenen Anteil aus (Abbildung 2.11b).

Gegenwärtig steht es jedem Hersteller von „*biobasierten Kunststoffen*“ bzw. „*biobasierten Werkstoffen*“ frei, ob er seine Produkte nach den oben genannten Systemen zertifizieren lässt oder nicht.

### 2.3.2 Entwicklungstrends und derzeitige Marktsituation

Vor ca. 25 Jahren begann die Ära der Biokunststoffe mit ausgeprägten FuE-Aktivitäten in Hinblick auf eine biobasierte Rohstoffbasis und insbesondere auf die biologische Abbaubarkeit als neue Entsorgungsoption für Kunststoffe. In dieser Entwicklungsepoche sind z.T. völlig neue Kunststoffe mit neuen Eigenschaften entstanden. Zu dieser inzwischen weit entwickelten ersten Generation von Biokunststoffen, die hinsichtlich ihrer Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften mit konventionellen Massenkunststoffen weitgehend vergleichbar sind und in großtechnischen und z.T. in industriellen Anlagen hergestellt werden (Abbildung 2.12), zählen die biologisch abbaubaren Polyester wie z.B. Polybutylensuccinat (PBS), Polybutylensuccinat-Adipat (PBSA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), z.T. die Polyhydroxyalkanoate (PHA), Polyvinylalkohol (PVAL), die thermoplastisch verarbeitbaren stärkebasierten Materialien und, als prominentester Vertreter, die Polymilchsäure (PLA). Aktuell bestehen jedoch noch ökonomische Nachteile, die dem weitverbreiteten Einsatz dieser Materialien entgegenstehen. Sie kommen als Basis für biologisch abbaubare und kompostierbare Werkstoffe vorwiegend im Verpackungs-, Agrar- oder Gartenbereich zum Einsatz.

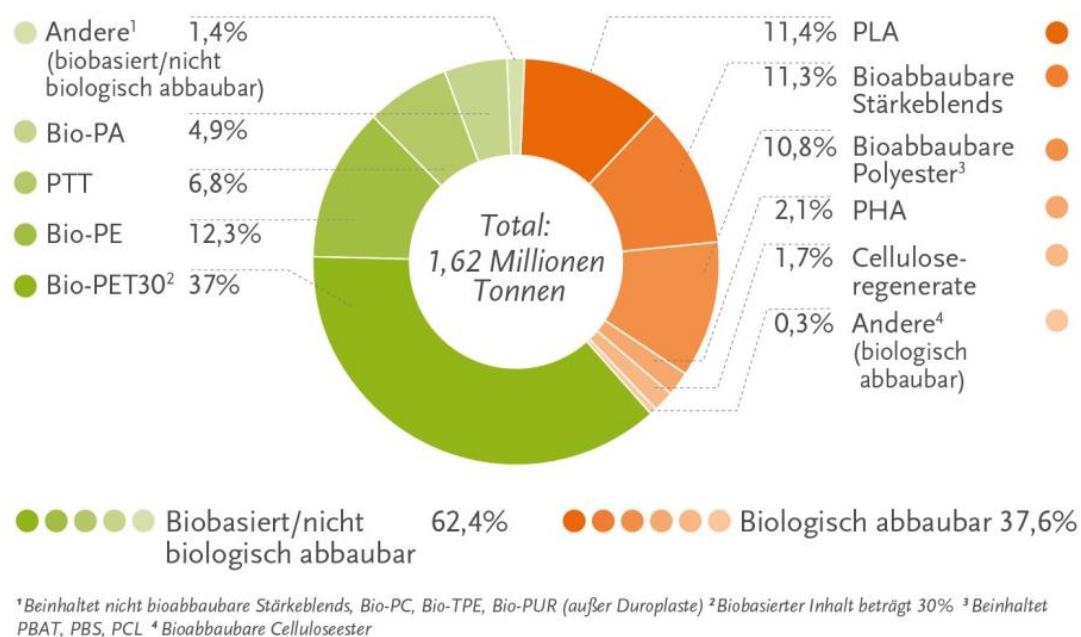


**Abbildung 2.12** Gegenwärtig erreichter Produktionsmaßstab der wichtigsten Biokunststoffe [19, 51] – überarbeitete und aktualisierte Darstellung

Die nachrückende Generation von Biokunststoffen ist maßgeblich durch die biogene Rohstoffbasis bei zugleich biologischer Beständigkeit charakterisiert. Damit rücken verstärkt auch technische Anwendungen wie z.B. im Bereich der Automobil- oder Textilindustrie in den Vordergrund. Diese beständigen Biokunststoffe werden aufgrund der „einfach“ ausgetauschten Rohstoff-Basis, d.h. petrochemisch vs. biobasiert, auch als sogenannte *Drop-In-Lösung* bezeichnet. Am Beispiel des konventionellen petrobasierten Massenkunststoffes Polyethylen (PE) und dessen biobasiertem Pendant (Bio-PE), wird die *Drop-in-Lösung* näher erläutert. Bei der Herstellung von konventionellem Polyethylen wird der für die Synthese notwendige Monomerbaustein Ethen auf petrochemischem Weg durch thermisches Cracken von langkettigen Erdölfraktionen gewonnen. Auch für die Synthese von Bio-PE wird Ethen als Monomerbaustein verwendet, mit dem Unterschied, dass dieses durch eine katalytisch getriggerte Dehydrationsreaktion aus Ethanol und dieses wiederum fermentativ aus Zuckerrohr und damit aus einem biogenen Rohstoff gewonnen wird [56].

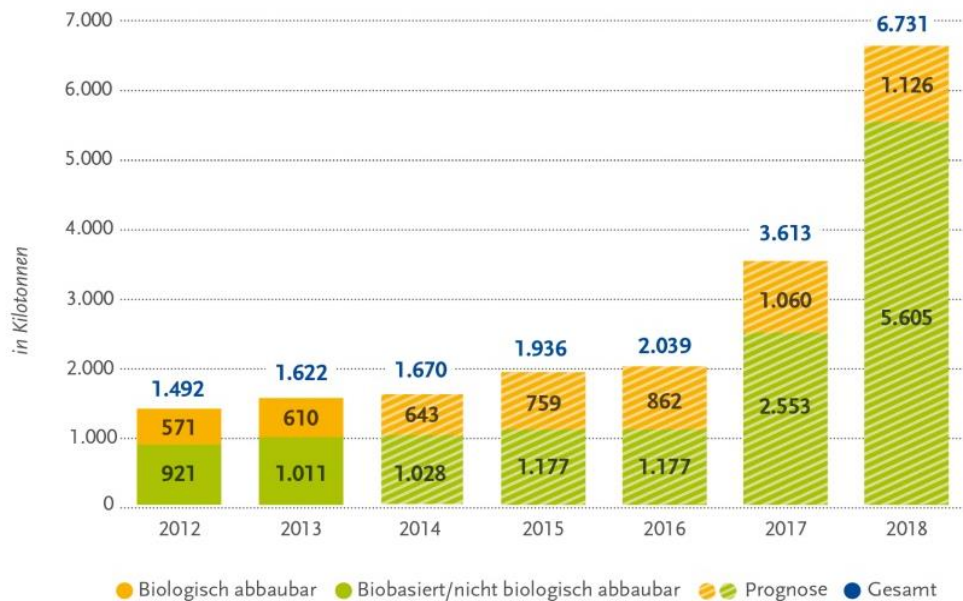
Im Gegensatz zu den Biokunststoffen der ersten Generation sind die *Drop-In*-Biokunststoffe nicht durch neue Eigenschaften charakterisiert. Aufgrund der ähnlichen oder oftmals identischen chemischen Struktur weisen sie, verglichen mit ihren petrochemischen Pendanten, auch ähnliche Verarbeitungs-, Gebrauchs- und Entsorgungseigenschaften auf [19]. Zu den beständigen Biokunststoffen der neuen Generation zählen neben Bio-PE auch Polyvinylchlorid (Bio-PVC), Polypropylen (Bio-PP), partiell und auch vollständig biobasiertes Polyethylenterephthalat (Bio-PET), sowie viele Polyamid- (Bio-PA) und Polyurethantypen (Bio-PUR), die aus biogenen Alkoholen bzw. Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind.

Im Vergleich zu den biologisch abbaubaren Biokunststoffen schreitet die Entwicklung der biologisch beständigen Biokunststoffe deutlich rasanter voran. Bereits im Jahr 2013 betrug der Anteil der *Drop-In*-Biokunststoffe an der Gesamt-Biokunststoff-Produktionskapazität ca. 62 % (Abbildung 2.13), für 2018 wird sogar ein Anteil von 85 % erwartet (Abbildung 2.14.). Diesem Trend liegen zwei Ursachen zugrunde. Vor dem Hintergrund sich verändernden Rahmenbedingungen (z.T. politisch) verlagert sich der Schwerpunkt der Biokunststoffentwicklung von der Kompostierbarkeit als Entsorgungsoption hin zum Einsatz biogener Rohstoffe, d.h. langfristig verfügbarer Ressourcen. Zum anderen können für die Herstellung der *Drop-In*-Biokunststoffe die über Jahrzehnte etablierten Synthese-, Verfahrens-, Verarbeitungs- und Aufbereitungswege der petrochemisch erzeugten Kunststoffe genutzt und beibehalten werden. Dies trifft in gleicher Weise auch auf Vertriebswege, Absatzmärkte und mögliche Anwendungsbereiche zu. Die neuen *Drop-In*-Biokunststoffe könnten überall dort Verwendung finden, wo derzeit noch ihre petrochemischen Pendanten eingesetzt werden. Diesem Substitutionsszenario stehen jedoch noch deutliche ökonomische Nachteile entgegen, die in Zukunft durch Optimierung der Verfahren zur Erzeugung der biogenen Monomerbausteine partiell kompensiert werden könnten.



**Abbildung 2.13** Weltweite Produktionskapazitäten für Biokunststoffe im Jahr 2013, aufgeteilt nach biologisch abbaubar (rot) und biologisch beständig (grün) [3]

Im Jahr 2013 beliefen sich die weltweiten Produktionskapazitäten von Biokunststoffen aller Art entsprechend Abbildung 2.13 auf insgesamt 1,6 Mio.t [3]. Nach Ansicht des *nova*-Instituts und dem *European Bioplastics* Netzwerk entwickelt sich der Markt für Biokunststoffe hochgradig dynamisch. Legt man die vorsichtig geschätzten durchschnittlichen jährlichen Wachstumsraten von ca. 20 % zugrunde, würden die Produktionskapazitäten im Jahr 2018 etwa 6,7 Mio.t betragen (Abbildung 2.14) [3, 57, 58]. Dies entspräche einer Steigerung des Anteils von Biokunststoffen an der Gesamt-Kunststoffproduktion von gegenwärtig 0,6 % auf 1,75 %.



**Abbildung 2.14** Prognose zur Entwicklung der Produktionskapazitäten für Biokunststoffe bis 2013, aufgeteilt nach biologisch abbaubar (orange) und biologisch beständig (grün) [3]

## 2.3.3 Polylactid

### 2.3.3.1 Bedeutung und Anwendung

Poly lactid (PLA) bzw. Polymilchsäure gilt schon seit längerer Zeit als der *Commodity*-Kunststoff unter den Biokunststoffen der ersten Generation. Neben dem vollständig biobasierten Ursprung und der biologischen Abbaubarkeit besitzt PLA hinsichtlich der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften ein technisch ausgereiftes Eigenschaftsprofil. Seit fast 10 Jahren wird PLA auf großtechnischen Anlagen produziert, und die gesamte Wertschöpfungskette, die Vertriebswege und Absatzmärkte sind gut ergründet. Durch Optimierung der Prozesstechnik, Steigerung der Ausbeute durch Skalierungseffekte und schrittweisen Ausbau der Produktionskapazitäten, die auf stetig wachsender Nachfrage beruhen, konnten die Produktionskosten kontinuierlich gesenkt werden. So kam es in den letzten 15 Jahren zu einem kontinuierlichen Rückgang des Marktpreises von ursprünglich weit über 10 €/kg auf derzeit unter 2,0 €/kg und führte zu einer stetigen Preisannäherung im Vergleich zu den konventionellen Massenkunststoffen wie PS, PE oder PP (1,0 – 1,2 €/kg) [59]. Damit ist PLA neben den stärke- und cellulosebasierten Werkstoffen ein Biokunststoff, der inzwischen zu konkurrenzfähigen Preisen auf dem Weltmarkt zur Verfügung steht [19, 60].

Der führende PLA-Hersteller *NatureWorks LLC<sup>TM</sup>* hat derzeit eine Produktionskapazität von 140.000 t/Jahr installiert, mit großem Abstand folgen 25 weitere Unternehmen, die in Summe über eine Kapazität von 50.000 t/Jahr verfügen [58]. Eine aktuelle Befragung der wichtigsten PLA-Hersteller durch das *nova*-Institut ergab, dass ein Ausbau der Kapazitäten auf insgesamt 800.000 t/Jahr bis zum Jahr 2020 geplant ist [58].

*NatureWorks LLC<sup>TM</sup>* bietet derzeit mehr als 25 verschiedene PLA-Typen an, die bezüglich der Verarbeitungseigenschaften speziell auf die Prozesse Spritzgießen, Extrusion, Flachfolien-, Blasfolien- sowie Faserherstellung zugeschnitten sind [61].

Hauptanwendung für PLA bzw. PLA-basierte Blendmaterialien sind einerseits Verpackungsmittel für z.B. Lebensmittel und Kosmetika in Form von Folien, Schalen, Tüten, Bechern, Dosen und andererseits Einweggeschirr in Form von Tellern, Bechern, Tassen oder Besteck. Vereinzelt werden auch die Gehäuse elektronischer Geräte (Handys und Laptops) oder Artikel des Bürobedarfs und Schreibwaren (Stiften, Locher, Tacker etc.) aus PLA gefertigt. Ein ebenfalls vergleichsweise kleines

Marksegment machen textile PLA-Erzeugnisse aus, die bisher z.B. in Kleidungsstücken, Kinderschuhsohlen oder Autositzüberzügen zum Einsatz kommen [62]. Im medizinischen Bereich werden in geringem Umfang spezielle PLA-Typen aufgrund ihrer Bioresorbierbarkeit als Implantat- oder Nahtmaterial eingesetzt.

Anwendungen in technischen Bereichen fehlen derzeit vollständig. Limitierend wirkt sich insbesondere das noch unzureichende mechanische und thermo-mechanische Eigenschaftsniveau von PLA aus.

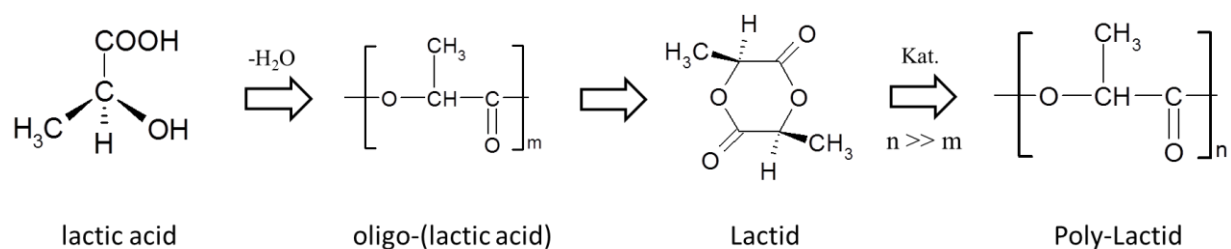
### 2.3.3.2 Herstellung

Ausgangspunkt für die Synthese von PLA ist der Monomerbaustein Milchsäure (lactic acid), welcher im industriellen Maßstab fast ausschließlich durch biotechnologische Verfahren gewonnen wird. Dabei setzen hocheffiziente homofermentative Milchsäurebakterien Zucker bzw. Glukose zu Natriumlactat um, welches dann zu Milchsäure aufgereinigt wird [63]. Dieser fermentative Prozess ist mittlerweile so weit entwickelt, dass Umsatzraten von mehr als 95 % in Bezug auf den eingebrachten Kohlenstoffanteil realisiert werden [64]. Der Rohstoff Glukose wiederum kann z.B. aus einem breiten Spektrum von biogenen Quellen wie Stärke, Melasse, Molke, Cellulose, Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen werden, wobei der größte Teil des weltweit produzierten PLA auf Stärke, genauer Maisstärke, basiert.



**Abbildung 2.15** Vom Rohstoff bis hin zum Produkt: Verfahrensschritte und Zwischenstufen bei der Herstellung von PLA-Materialien

Ausgehend von der Milchsäure bzw. *lactic acid* wird entsprechend Abbildung 2.16 über drei Stufen das Polymer PLA aufgebaut. In einer ersten Stufe wird durch Polykondensation das niedermolekulare *oligo-(lactic acid)* erzeugt, welches in einer weiteren Reaktion zum zyklischen *Lactid* depolymerisiert. In der dritten und letzten Stufe werden die zyklischen *Lactide* durch eine mit Zink-, Zinn-, Aluminium- oder Antimonverbindungen katalysierte Ringöffnungspolymerisation zum hochmolekularen *Poly-Lactid* aufgebaut [62, 65 – 67]. Die Ringöffnungspolymerisation kann sowohl nach diskontinuierlichen Batch- wie auch kontinuierlichen Reaktorverfahren durchgeführt werden.

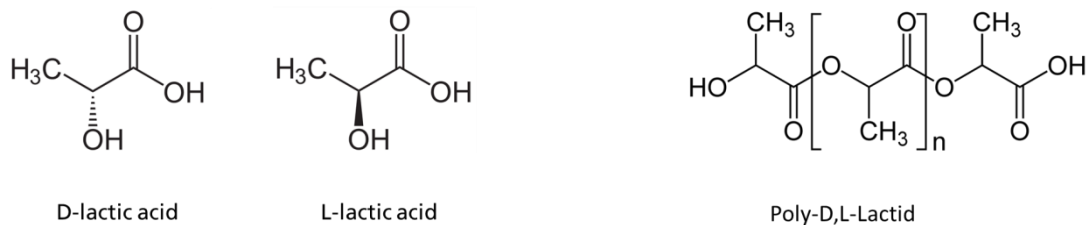


**Abbildung 2.16** Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte bei der Synthese von Polylactid (PLA)

Um ein hochreines und thermisch stabiles Endprodukt zu erhalten, müssen Katalysatorreste und Monomerrückstände z.B. mittels eines Dünnschichtverdampfers entfernt und in einem anschließenden Extrusionsprozess Stabilisatoren und ggf. andere Additive eingemischt werden [63]. Das erhaltene Granulat wird in der Regel noch einem Kristallisator zugeführt und bei Temperaturen zwischen 110 und 130 °C getrocknet und partiell nachkristallisiert. Damit wird das Problem des Erweichens bzw. Verklebens von PLA-Granulatkörnern bei Temperaturen zwischen 50 und 60 °C ( $T_g$ ) umgangen [68]. Entsprechende Temperaturen können auf den Transportwegen und bei der Verarbeitung durchaus auftreten.

### 2.3.3.3 Chemische Struktur und Eigenschaften

Das Polymer Polylactid zählt zur Gruppe der aliphatischen Polyester und ist aus linearen, unverzweigten Makromolekülen aufgebaut. Die Wiederholungszahl  $n$  kann bis zu 35.000 betragen, und aus dem in Abbildung 2.17 dargestellten chemischen Aufbau ergeben sich pro Makromolekül jeweils eine endständige Hydroxyl- (links) bzw. Carboxylgruppe (rechts), die in Hinblick auf eine chemische Modifizierung von großer Bedeutung sind.



**Abbildung 2.17** Konfigurationsisomerie der Monomere D- und L-lactic acid sowie die chemische Struktur des Polymers Polylactid

Die chemische Struktur des Polymers offenbart eine hohe Konzentration von Sauerstoffatomen, die in der Hauptkette (a) und in den benachbarten Carbonylgruppen (b) (a und b = Estergruppe) sowie in den endständigen Hydroxyl- und Carboxylgruppen lokalisiert sind. In den entsprechenden Gruppen induziert das partiell negativ geladene Sauerstoffatom eine Ladungsverschiebung bzw. -trennung. Aus dieser Polarität resultieren die hydrophilen Eigenschaften des PLA [69]. Ein weiteres eigenschaftsbestimmendes chemisches Strukturmerkmal von PLA ist dessen Konfiguration, d.h. die relative Lage der Methylgruppe um das tertiäre Kohlenstoffatom. Diese wird schon durch das Ausgangsmonomer *lactic acid* vorgegeben und bestimmt ganz wesentlich die Kristallisationsfreudigkeit des Polymers. Das Monomer *lactic acid* kann in Form von zwei unterschiedlich optisch aktiven Enantiomeren vorliegen, die als D- und L-*lactic acid* bzw. aufgrund der optischen Aktivität als links- bzw. rechtsdrehende Milchsäure bezeichnet werden. Je nachdem, ob reines L-*lactic acid* oder eine Mischung aus D- und L-*lactic acid* bei der Synthese eingesetzt wird, erhält man über die entsprechende *Lactid*-Zwischenstufe (DD, LL, DL) letztendlich reines Poly-L-Lactid (PLLA) oder in den häufigsten Fällen die Mischform Poly-DL-Lactid (PDLA).

**Tabelle 2.5** Kristallisationsgeschwindigkeit von PLA in Abhängigkeit des D-Lactid-Anteils und der Molmasse,  $G_{\max}$  = Sphärolith-Wachstumsgeschwindigkeit,  $t_{c1/2}$  = Halbwertszeit der Kristallisation

D-Lactid-Anteil	$G_{\max}$	Quelle	$M_n$	$t_{c1/2}$	Quelle
mol-%	$\mu\text{m}/\text{min}$		g/mol	min	
0,4	4,5	[72]	114.000	10,8	[71]
2,1	1,9	[72]	88.000	6,0	[71]
3,4	0,8	[72]	58.000	4,0	[71]
6,6	0,07	[72]			

PLA ist ein partiell kristallisierbares Polymer, dessen mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften ganz wesentlich vom Kristallinitätsgrad abhängen. In diesem Zusammenhang von Nachteil ist die sehr geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, die um zwei Größenordnungen unter der von z.B. PE oder PP liegt. Dabei ist der D-Lactid-Anteil im Polymer der bestimmende Parameter für die Kinetik des Kristallisationsprozesses. Wie in Tabelle 2.5 aufgezeigt, kristallisiert ein PLA mit einem D-Anteil von 0,4 mol-% 60-mal schneller als eines mit einem D-Anteil von 6,6 mol-%. Ab einem D-Lactid-Anteil von 15 mol-% sind die Makromoleküle nicht mehr kristallisationsfähig [70]. Auch die PLA-Molmasse  $M_n$  (bei einem konstanten D-Lactid-Anteil von 2,1 mol-%) wirkt sich auf die Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Mit zunehmender Kettenlänge

von 58.000 auf 114.000 g/mol halbiert sich diese bzw. es verdoppelt sich die Zeit, die notwendig ist, um 50 % des Materials zu kristallisieren ( $t_{c1/2}$ ) [71].

Polylactid, sowohl PLLA als auch PDLA, kann drei kristalline Modifikationen ausbilden, die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form [73]. Die  $\alpha$ -Form kommt am häufigsten vor und kann kristallographisch durch eine orthorhombische Einheitszelle beschrieben werden. Kristallite der  $\alpha$ -Modifikation entstehen u.a. beim langsamen Abkühlen der Polymerschmelze. Ist die Abkühlgeschwindigkeit jedoch genügend hoch, können sich neben der  $\alpha$ -Form auch noch Kristallite der  $\alpha'$ -Form bilden [74]. Diese „ungeordnete“ Variante der  $\alpha$ -Form ist durch eine weniger dicht gepackte Einheitszelle, d.h. um etwa 1 % größere Einheitsvektoren charakterisiert [75]. Durch Wärmebehandlung (Tempern) bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und unterhalb des Schmelzpunktes  $T_m$  von PLA (Kaltkristallisation), kann sowohl auf den Kristallinitätsgrad als auch auf die Kristallmodifikation Einfluss genommen werden. Erfolgt die Temperung des PLA-Festkörpers bei Temperaturen  $T$  oberhalb von 120 °C wird einerseits die Phasenumwandlung  $\alpha' \rightarrow \alpha$  induziert und andererseits  $\alpha$ -Kristallite neu gebildet, während bei  $T < 120$  °C überwiegend nur  $\alpha'$ -Kristallite entstehen [76]. Der maximal erreichbare Kristallinitätsgrad für PLLA wurde von *Kalb* und *Pennings* [77] bestimmt und beträgt ca. 60 %, bei einer Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^0$  von 215 °C und einer  $T_g$  von 55 °C.

Durch Erhöhung des Kristallinitätsgrades im Festkörper werden mehrere nachteilige Eigenschaften des PLA, wie z.B. die geringe Wärmeformbeständigkeit (HDT), die geringe Barriere gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf, sowie die geringe Schlagzähigkeit simultan verbessert.

*Harris et al.* [78] und *Tsuji* [79] zeigten, dass durch Erhöhung des Kristallinitätsgrades von 0 auf 40 % nicht nur die Festigkeit und der E-Modul um jeweils 20 % ansteigen, sondern auch die HDT-Werte von 57 °C auf 95 °C erhöht werden. Darüber hinaus wurde für PLA mit entsprechend hoch eingestelltem Kristallinitätsgrad eine um 20 % verbesserte Kerbschlagzähigkeit (*notched Izod*) sowie verdoppelte Zähigkeitskennwerte ( $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$ ) gefunden [80, 81]. *Bartel* [82] zeigte, dass sich mit zunehmendem kristallinen Anteil die Wasserdampf- und die Sauerstoffdurchlässigkeit von PLA-Folien verringert und diese 60 – 80 % niedrigere Werte gegenüber den amorphen Varianten annehmen.

In diesem Zusammenhang erscheint der Lösungsansatz der PLA-Stereokomplexbildung, die dann eintritt, wenn ein reines PLLA und ein reines PDLA miteinander gemischt vorliegen, sehr vielversprechend [83]. Derartige PLA-Spezies kristallisieren im Vergleich zu PLLA um zwei bis drei Größenordnungen schneller, zudem lassen sich Kristallinitätsgrade von deutlich mehr als 60 % realisieren. Die theoretisch ermittelte Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^0$  liegt bei 279 °C und impliziert erheblich verbesserte thermo-mechanische Eigenschaften [84].

#### 2.3.3.4 Abbaumechanismen während der Verarbeitung

Die Mechanismen der thermooxidativen und thermohydrolytischen Kettenspaltung sowie der inter- und intramolekularen Umesterung (*Backbiting*), sind im Wesentlichen die Ursache für einen verarbeitungsbedingten Molmassenabbau von PLA [85]. Diese Abbauprozesse gefährden die Stabilität des Verarbeitungsprozesses und beeinträchtigen die finalen Eigenschaften des PLA. Beim Mechanismus des *Backbiting* interagiert zunächst die endständige Hydroxylgruppe mit einer beliebigen Carbonylgruppe des selben PLA-Moleküls [86]. An dieser Position erfolgt dann die Umesterung, wodurch sich die Kette spaltet und als Reaktionsprodukte ein zyklisches Oligomer und ein verkürztes PLA-Molekül verbleiben. Der Mechanismus der thermohydrolytischen Kettenspaltung tritt auf, wenn während der Verarbeitung von PLA Wassermoleküle vorhanden sind. Diese Wassermoleküle sind befähigt, die in der PLA-Hauptkette befindlichen Esterbindungen (Hydrolyse) zu spalten. Um dem thermohydrolytischen Abbau weitgehend zu minimieren, wird vom PLA-Hersteller eine Wasserkonzentration von unter 250 ppm für das zu verarbeitende Granulat vorgeschlagen [68]. Durch den Einsatz von Antioxidantien bzw. Hydrolysestabilisatoren kann dem thermooxidativen bzw. auch dem thermohydrolytischen Abbau entgegengewirkt werden [86, 87]. Ohne entsprechende Additivierung würde sich die Molmasse des PLA bei Verarbeitungstemperaturen von z.B. 160 bzw. 190 °C (30 min) um 25 % bzw. 50 % reduzieren



[88]. Der Molmassenabbau durch inter- und intramolekulare Umesterung bzw. auch Lactid-Rückbildung bei  $T \geq 200$  °C kann hingegen nicht wirkungsvoll inhibiert werden.

Es empfiehlt sich daher, das zu verarbeitende PLA zu trocknen, die Verarbeitungszeit möglichst kurz und die Schmelzetemperatur möglichst unter 200 °C zu halten.

## 2.4 Die Celluloseregeneratfaser

### 2.4.1 Einteilung, Eigenschaften, Verwendung und Markt

Celluloseregeneratfasern (CRF) sind halbsynthetische Chemiefasern (Kunstfasern), d.h. sie basieren auf dem Naturstoff Cellulose, werden aber durch einen „künstlichen“ bzw. technischen Prozess erzeugt. Im Speziellen sind alle Celluloseregeneratfasern dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein industrielles Nassspinnverfahren, i.d.R. das *Lyocell*- oder *Viskose*-Verfahren, aus einer verspinnbaren Cellulose- oder Cellulosederivatlösung regeneriert wurden. Eine interessante Alternative zu diesen beiden Verfahren stellt das von *Fink et al.* [89] beschriebene umweltfreundlichere *Carbacell*-Verfahren dar. Eine Einteilung der CRF kann, wie in Tabelle 2.6 gezeigt, nach dem Herstellungsverfahren erfolgen. Je nach Anwendung und Einsatz können CRF endlos als Multifilamentgarn, als Stapelfasern mit in der Regel 30 bis 70 mm Länge oder als Vlies hergestellt werden. Zusammengenommen wurden im Jahr 2014 weltweit ca. 6,2 Mio. t Celluloseregeneratfasern produziert, davon 6 Mio. t durch das *Viskose*- und 0,23 Mio. t durch das *Lyocell*-Verfahren [90]. In den letzten 10 Jahren stieg die jährliche Produktion um jeweils 6 %. Für die kommenden 10 Jahre werden weitere Steigerungen erwartet und ein jährliches Wachstum von ca. 9 % prognostiziert [91].

Viskose- und Lyocellfasern finden im Bekleidungs- und Heimtextilsektor Verwendung, in reiner Form oder in Kombination mit anderen Fasern als Stoff für Oberbekleidung (Kleider, Blusen, Hemden, Anzüge, Mäntel), Unterbekleidungsartikel sowie Bett- und Tischwäsche. Beispiele für die Anwendung als Medizin- und Hygieneprodukt sind Verbands- und Kompressionsmaterialien, Krankenhaustextilien, Reinigungstücher oder Wattestäbchen [92, 93].

*Rayon* bzw. der sogenannte *Rayon Reifencord* ist eine Sonderform der Celluloseregeneratfaser und kommt als Verstärkungskomponente in Elastomeren für technische Anwendungen zum Einsatz. Diese durch ein *Viskose*-Spezialspinnverfahren erzeugte hochfeste und hochsteife Faser wird in Gewebeform vorwiegend in der Radialkarkasse von Hochgeschwindigkeits- und *RunFlat*-Reifen eingesetzt sowie in mechanisch und thermisch stark beanspruchten Schläuchen und Förderbändern. Die *Cordenka™ GmbH* (Oberburg, Deutschland) und *Glanzstoff Industries (Lovosice, Tschechei)* sind weltweit die zwei führenden Hersteller dieses Fasertyps mit einer jährlichen Produktion von 30,5 bzw. 10,5 kt/a [94, 95].

**Tabelle 2.6** Einteilung verschiedener Celluloseregeneratfasertypen nach dem Herstellungsverfahren mit den für die Verstärkung relevanten mechanischen Eigenschaften [96]

Handelsname	Herstellungsverfahren	Anwendung	Festigkeit	E-Modul	Bruchdehnung
			MPa	GPa	%
Cordenka®RT700 ( <b>Rayon</b> )	Viskose	Verstärkung	833	20	13
NewCell®	Lyocell	Textilien	603	31	9
Tencel® sliver	Lyocell	Textilien	552	23	11
Viscose sliver	Viskose	Textilien	338	11	12
Enka viscose®	Viskose	Textilien	308	11	24
Carbamate	Carbacell		366	22	8

## 2.4.2 Herstellung

Ausgangsstoff für die Herstellung von Cellulose regeneratfasern ist der aus Holz (z.B. Buche, Eiche, Esche, Fichte, Kiefer) gewonnene Chemiezellstoff, der im Vergleich zum Papierzellstoff, einen deutlich höheren  $\alpha$ -Cellulosegehalt ( $> 90\%$ ) sowie einen niedrigeren Hemicellulosegehalt (Verunreinigung) aufweist und durch eine höhere Reaktivität sowie molekulare Einheitlichkeit charakterisiert ist. Bei der Herstellung von Chemiezellstoff erfolgt der chemische Holzaufschluss durch das Sulfit-Verfahren. Dabei wird die Cellulose, welche bis zu 50 % im Holz enthalten ist, durch Kochung und Einsatz von Natriumhydroxid sowie Schwefeldioxid von Hemicellulose, Lignin und anderen Pflanzenbestandteilen befreit.

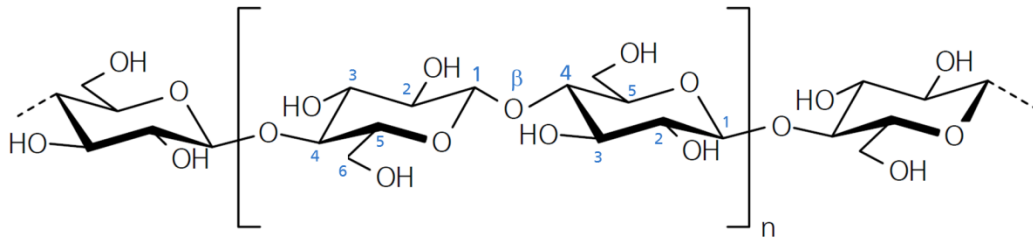
Ausgehend vom Chemiezellstoff können Regeneratfasern prinzipiell durch das *Viskose*-, das *Lyocell*-, das *Carbacell*- (*Carbamate*), das Kupferammoniakverfahren, sowie aus ionischen Flüssigkeiten oder Phosphorsäure versponnen werden. Von industrieller Bedeutung sind jedoch ausschließlich das *Lyocell*- und das *Viskose*-Verfahren, wobei letzteres zur Herstellung des in dieser Arbeit eingesetzten *Rayon Reifencord* Garns angewendet wird.

Beim *Viskose*-Verfahren wird der Chemiezellstoff in einer ersten Alkalisierungsstufe mit Natronlauge (NaOH / Wasser) vorbehandelt. Bereits in diesem frühen Prozessschritt ändert sich die Kristallmodifikation der Cellulose bzw. der Alkalicellulose von Cellulose I zu Cellulose II, deren Übergang irreversibel ist [97]. Während einer gewissen Reifezeit erfolgt die Verringerung des Polymerisationsgrades der Alkalicellulose auf circa 500 – 250. Im Anschluss wird die Cellulose mit Schwefelkohlenstoff ( $CS_2$ ) zu Cellulosexanthogenat umgesetzt, welches sich schließlich in verdünnter Natronlauge auflösen lässt. Aus der so erhaltenen Spinnlösung bzw. *Viskose* entsteht nach Filterung und Entlüftung sowie einem weiteren Reifeprozess eine verspinnbare Masse mit geeigneter Viskosität. Diese wird anschließend mittels einer Spinnpumpe durch eine im Spinnbad positionierte Düsenplatte (enthält eine Vielzahl von runden Löchern) gefördert. Im Spinnbad, welches Salze und Säuren (z.B.  $ZnSO_4$  und  $H_2SO_4$ ) enthält, erfolgt die Koagulation (Fällung) und damit die Regenerierung der Cellulose und der erhaltene Faden kann abgezogen werden. Sowohl die Koagulation als auch das anschließende Verstrecken der Faser sind die entscheidenden strukturbildenden Prozesse und bestimmen maßgeblich das finale Eigenschaftsprofil. Die erhaltenen Fasern werden abschließend intensiv gewaschen, d.h. von den prozessbedingten Begleitsubstanzen befreit, getrocknet und mit einer Avivage beaufschlagt [98].

Die für den Gesamtprozess entscheidende Derivatisierungsreaktion der Cellulose mit  $CS_2$  (Xanthogenierung) bzw. das Verfahren dazu wurde bereits im Jahr 1893 entwickelt und zum Patent angemeldet. Die erste Pilotanlage (100 kg/Tag, *Prince Donnersmarck*), mit der Viskosefasern auf Grundlage dieses Patentbeschlusses hergestellt wurden, ging bereits 1902 in Betrieb. Seitdem hat sich an den grundlegenden Prinzipien des *Viskose*-Prozesses nichts geändert.

## 2.4.3 Struktur

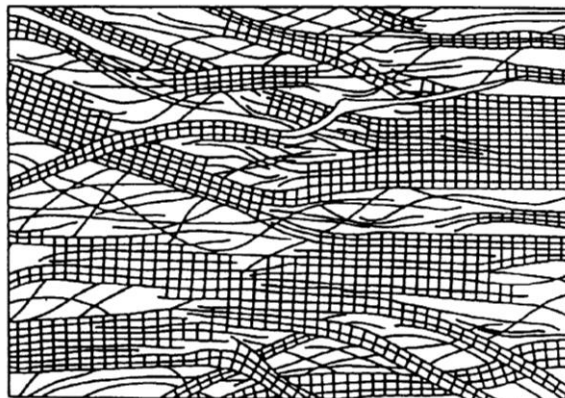
Die chemische und physikalische Struktur der Cellulose regeneratfaser auf molekularer wie auch auf übermolekularer Ebene ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und dementsprechend gut aufgeklärt und grundlegend verstanden. Cellulose regeneratfasern bestehen nahezu vollständig, d.h. zu über 99,5 % aus unverzweigten Cellulosemolekülen, deren chemische Struktur in Abbildung 2.18 dargestellt ist. Die sich wiederholende Grundmonomereinheit dieses Polysaccharids wird als Cellulosedimer oder Cellobiose-Einheit bezeichnet und besteht aus zwei  $\beta$ -D-Glukoseringen welche über eine  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind und dabei die energiearme  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation einnehmen. Der Polymerisationsgrad *DP* der Cellulosemoleküle, wie sie in Regeneratfasern vorliegen, beträgt 250 bis 500 [98]. Hingegen ist die in natürlichen Quellen vorkommende Cellulose durch deutlich längere Molekülketten gekennzeichnet. Der Cellulose *DP* kann zwischen 2500 (Tanne) und 14.000 (Baumwolle) variieren [99].



**Abbildung 2.18** Chemische Struktur des Cellulosemoleküls [100]

Von besonderer Bedeutung sind die drei Hydroxylgruppen pro  $\beta$ -D-Glukosering, da diese sowohl inter- als auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Intramolekulare Wechselwirkungen bestehen zwischen dem Ringsauerstoffatom und der gegenüberliegenden Hydroxylgruppe des C(3)-Kohlenstoffatoms sowie zwischen den sich ebenfalls gegenüberliegenden Hydroxylgruppen der C(6)- und C(2)-Kohlenstoffatome [98]. Diese Wechselwirkungen sind maßgeblich verantwortlich für die geringe Beweglichkeit und die lineare Steifigkeit des Cellulosemoleküls, wodurch Kettenfaltungen und Verschlaufungen nahezu ausgeschlossen sind. Der starke Zusammenhalt zwischen benachbarten Cellulosemolekülen wird auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt, welche sich unter anderem zwischen den Hydroxylgruppen der C(6)-, der C(3)- und zum Teil der C(2)-Kohlenstoffatome ausbilden [98, 101]. Diese Wechselwirkungen begünstigen die regelmäßige Anordnung von Cellulosemolekülen zu Ebenen bzw. zu kristallinen Bereichen. Die kristalline Struktur in Cellulose regeneratfasern wird als Cellulose II bezeichnet. Sie ist im Vergleich zu der natürlich vorkommenden Cellulose I thermodynamisch stabiler und lässt sich kristallographisch durch eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:  $a = 0,801 \text{ nm}$ ,  $b = 0,904 \text{ nm}$ ,  $c = 1,036 \text{ nm}$  und  $\gamma = 117,1^\circ$  beschreiben [97, 102, 103].

Die übermolekulare Struktur von Cellulose regeneratfasern kann durch das Fransenfibrillarmodell dargestellt werden (Abbildung 2.19). Erstmals 1958 von *Hearle* [104] vorgeschlagen, hat es bis heute Bestand und gilt als das Standardmodell, um Vorgänge in cellulosischen Fasern zu beschreiben und zu erklären. Hierbei handelt es sich um ein Zwei-Phasen-Modell, bei dem sich hoch geordnete (kristallin) mit weniger geordneten Bereichen (amorph) abwechseln bzw. nebeneinander vorliegen. Beide Phasen haben eine deutliche Vorzugsrichtung und sind entlang der makroskopischen Faserlängsachse orientiert. Der kristalline Anteil in Cellulose regeneratfasern kann zwischen 10 und 40 % betragen [96].



**Abbildung 2.19** Übermolekulare Struktur der Cellulose regeneratfaser – Fransenfibrillarmodell [105]

Aus dem Fransenfibrillarmodell lässt sich noch ein weiterer morphologischer Strukturparameter ableiten. Die weniger geordneten bzw. weniger dicht gepackten amorphen Bereiche beinhalten Hohlräume bzw. Poren, die entweder isoliert vorliegen oder durch Zusammenschluss ein Tunnel- bzw. Porensystem bilden. *Lenz et al.* [106] und *Schurz et al.* [107] ermittelten für diese Hohlräume Volumenanteile von 0,01 bis 0,46 % sowie Porendurchschusslängen von 3,6 bis 7,8 nm.

## 2.5 Celluloseregeneratfaserverstärkte Kunststoffe

### 2.5.1 Vor- und Nachteile der Celluloseregeneratfaser gegenüber den konventionellen Verstärkungsfasern

Viele Vorteile von Celluloseregeneratfasern (CRF) z.B. gegenüber den technisch bedeutenden Naturfasern wie Flachs, Jute, Hanf und Sisal ergeben sich aus dem „künstlichen“ bzw. technischen Herstellungsprozess (Chemiefaser). Einerseits können definierte Faserdurchmesser, definierte Faserlängen (Stapelfasern), Endlosfasern oder Gewebe erzeugt werden. Andererseits ist deren Verfügbarkeit gut kalkulierbar und frei von saisonalen Schwankungen. Naturfasern bestehen im Allgemeinen aus einer Mischung von Cellulose, Hemicellulosen, Lignin und weiteren natürlichen Begleitsubstanzen und neigen schon bei geringer Temperaturbeanspruchung (50 – 150 °C) dazu, flüchtige organische Verbindungen (VOC) freizusetzen. Diese sind in der Regel unerwünscht und schränken die Anwendungsbereiche von Naturfasern sowie Verbundmaterialien, die Naturfasern beinhalten, deutlich ein. Diese nachteilige Eigenschaft gilt nicht für CRF, da sie, anders als Naturfasern, ausschließlich nur aus Cellulose bestehen und darüber hinaus keine niedermolekularen bzw. leicht flüchtigen Verbindungen enthalten [18].

Für die Verstärkungfasertypen unter den CRF, das betrifft insbesondere Rayonfasern und z.T. auch Lyocellfasern, ergeben sich weitere Vorteile. Die mechanischen Fasereigenschaften, insbesondere Festigkeit und Zähigkeit, übertreffen jene der Naturfasern z.T. deutlich (Tabelle 2.4 und 2.6) und weisen darüber hinaus nur geringste Eigenschaftsschwankungen auf, wodurch höchste Qualitätsstandards erfüllt werden können [96, 108]. Im Vergleich zu Naturfasern, deren Durchmesser im Bereich zwischen 10 – 450 µm schwankt [21], sind Rayonfasern durch einen deutlich feineren sowie einheitlicheren Faserdurchmesser von z.B.  $12 \pm 1,0 \mu\text{m}$  gekennzeichnet (Vermessung mittels REM, Kapitel 3.3.1.4). Aus diesem vorteilhaften Geometriemerkmal, in Kombination mit dem höheren Widerstand gegenüber dem verarbeitungsbedingten Faserbruch, ergibt sich für z.B. *Rayon* im Verbund ein deutlich höheres Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser) und damit ein höheres Verstärkungspotential. Dies trifft in besonderem Maße auf die Verbundfestigkeiten und -schlagzähigkeiten zu, die, wie in Tabelle 2.7 gezeigt, für celluloseregeneratfaserverstärkte Kunststoffe (CRFK) deutlich über dem Niveau von naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) liegen.

Kritisch zu betrachten sind in Bezug auf CRF die Faktoren der geringeren spezifischen Fasersteifigkeiten und damit geringeren CRFK-Steifigkeiten sowie der höhere Kilopreis. Was die Menge des weltweit zur Verfügung stehenden Fasermaterials betrifft, liegen die CRF und die technisch relevanten Naturfasern (NF) auf etwa dem gleichen Niveau. Für das Jahr 2013 bezifferte sich die Weltjahresproduktion für CRF und NF auf 6,2 bzw. 5,2 Mio t [18].

Die entscheidenden Vorteile von CRF gegenüber Glasfasern (GF) sind die geringe Dichte (1,5 gegenüber 2,5 g/cm<sup>3</sup>), der biogene Ursprung sowie die vollständig biologische Abbaubarkeit. Daraus ergibt sich ein hohes Leichtbaupotential für CRF verstärkte Verbundmaterialien, die zudem partiell oder bei Auswahl geeigneter Matrices sogar vollständig biobasiert und/oder biologisch abbaubar sein können. Ferner wäre eine problemlose Entsorgung dieser Materialien möglich, die sowohl eine Kompostierung als auch eine rückstandslose Verbrennung mit einschließt. Bei der Compoundierung, der Granulierung und dem Spritzgießen von GFK tritt durch Abrasion ein enormer Verschleiß der Verarbeitungsmaschinen auf. Dies ist für die deutlich weniger harten CRF nicht der Fall und stellt einen Vorteil in Bezug auf die Herstellungskosten von CRFK dar [96]. Celluloseregeneratfaserverstärkte Kunststoffe weisen darüber hinaus gegenüber den glasfaserverstärkten Pendanten bessere akustische Eigenschaften (Dämpfung) sowie eine verminderte Splitterneigung im Versagensfall auf [21].

Unter den CRF hebt sich der Verstärkungfasertyp *Rayon* in Bezug auf die Eigenschaftskombination von hoher Festigkeit und hoher Bruchdehnung bzw. Zähigkeit im Besonderen ab (Tabelle 2.6). Verglichen mit anderen Fasertypen, insbesondere jedoch mit der GF, erfahren Rayonfasern während des Verarbeitungsprozesses eine deutlich geringere

Längeneinkürzung [109], wodurch sich für die daraus hergestellten Verbundmaterialien ein hohes Recyclingpotential offenbart. Das heißt, trotz mehrerer Verarbeitungszyklen würden die mechanischen Eigenschaften von rayonfaserverstärkten Verbundmaterialien auf hohem Niveau erhalten bleiben, während dies für GFK nach einem einzigen Verarbeitungszyklus schon nicht mehr der Fall ist. Weiterhin zeichnen sich Rayonfasern durch eine deutlich engere Festigkeitsverteilung aus, was im Vergleich zu Glasfasern einerseits die Verstärkungseffizienz erhöht und andererseits geringere Eigenschaftsschwankungen der damit verstärkten Verbundmaterialien zur Folge hat [110].

Faktoren, die beim Einsatz von *Rayon* als Verstärkungskomponente nachteilig zu bewerten sind (im Vgl. zu GF), betreffen den höheren Kilopreis, den geringeren E-Modul (20 GPa vs. 70 GPa), die begrenzte thermische Stabilität bei der Verarbeitung (max. 220 °C) sowie im Dauereinsatz (max. 120 °C), die geringere chemische Stabilität gegenüber stark sauer und/oder basisch wirkenden Substanzen sowie die höhere Feuchtigkeitsaufnahme [111, 112].

**Tabelle 2.7** Gegenüberstellung der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Polypropylen (PP) basierten Verbunden mit Celluloseregeneratfaser- (CRFK), Naturfaser- (NFK) und Glasfaserverstärkung (GFK), alle Systeme enthalten den Haftvermittler MA-PP

Matrix	Faser	Verbund	Festigkeit	E-Modul	$a_c$	$a_{cN}$	Quelle
			MPa	GPa	kJ/m <sup>2</sup>	kJ/m <sup>2</sup>	
PP	25% Rayon	CRFK	72	2,7	n.b.*	14	[113]
PP	25% Lyocell	CRFK	65	3,5	38	7,0	
PP	25% Viskose	CRFK	55	2,5	40	5,5	
PP	25% Jute	NFK	41	3,3	21	5,5	
PP	30% Rayon	CRFK	80	3,8	-	15	[54]
PP	30% GF	GFK	85	6,5	-	8	
PP	30% Abaca	NFK	42	4,9	-	4	

\* n.b. = kein Bruchereignis im Charpy-Schlagversuch,  $a_c > 85$  kJ/m<sup>2</sup>

Den bisher belastbarsten und umfassendsten Vergleich von cellulosegeneratfaser-, naturfaser- und glasfaserverstärkten Kunststoffen und deren mechanische Eigenschaften, liefern die Arbeiten von *Fink* und *Ganster* [113] und *Jaszkiwicz* [54], die in Tabelle 2.7 zusammengefasst sind. Die für die Gegenüberstellung herangezogenen Verbundmaterialien wurden unter nahezu identischen Bedingungen hergestellt und charakterisiert. Durch Polypropylen als Matrixmaterial, welches einerseits eine relativ niedrige Verarbeitungstemperatur ermöglicht und andererseits eine hohe chemische Inertheit aufweist, sind mögliche thermisch und chemisch induzierte Abbaumechanismen sowohl der Matrix als auch der organischen Verstärkungsfasern (Abaca, Jute, Rayon) weitgehend ausgeschlossen. Alle Verbunde enthalten den Haftvermittler MA-PP, wodurch sichergestellt ist, dass die unterschiedlichen Fasertypen gleichwohl ob Glas-, Natur- oder Celluloseregeneratfaser in gleicher Qualität an die Polypropylen-Matrix angebunden sind und damit deren Verstärkungspotential in vergleichbarer Weise abgerufen wird.

In Hinblick auf den E-Modul der Verbunde erweist sich der Einsatz von GF als deutlich vorteilhaft gegenüber den Naturfasern Abaca und Jute und deren Einsatz wiederum als vorteilhaft im Vergleich zu *Rayon* (Tabelle 2.7). Der Grund hierfür ergibt sich aus den unterschiedlichen E-Modul-Werten der Fasern. Bezüglich der Festigkeiten liegen die Rayonfaser- und Glasfaser-Verbunde auf gleichem Niveau was in Anbetracht der dreimal niedrigeren Faserfestigkeit von *Rayon* gegenüber Glas durchaus überraschend ist. Dieser in Bezug auf *Rayon* positive Effekt beruht hauptsächlich auf der deutlich höheren Restfaserlänge (Aspektverhältnis) im Verbund. Der überwiegende Anteil der Rayonfasern liegt bezüglich der Faserlänge über der „kritischen“ Länge und wirkt somit verstärkend, was gegenüber der Glasfaser die signifikant höhere Verstärkungseffizienz

erklärt [109, 110]. CRFK und GFK wiederum erbringen gegenüber NFK doppelte Festigkeiten. Die positiven Effekte werden ausgelöst durch das für CRF und GF höhere Faser-Aspektverhältnis sowie durch die höhere Einheitlichkeit der Faser in Bezug auf die Geometrie und die Eigenschaften.

Die rayonfaserverstärkten Verbunde erreichen im Vergleich aus Tabelle 2.7 das höchste Schlag- ( $a_c$ ) und Kerbschlagzähigkeitsniveau  $a_{cN}$ , welches in grober Näherung gegenüber GFK verdoppelt und gegenüber NFK sogar vervierfacht ist. Das in Bezug auf die Schlagzähigkeiten bestimmende Strukturmerkmal ist wiederum die im Verbund vorliegende Faserlänge bzw. das Aspektverhältnis, welches für CRFK gegenüber GFK und NFK deutlich erhöht ist.

## 2.5.2 Rayon und Lyocell kurzfaserverstärkte Thermoplaste

Aus der Gruppe der Celluloseregeneratfasern sind Rayon- und Lyocellfasern aufgrund ihrer Fasereigenschaften in besonderer Weise für die Verstärkung von Kunststoffen geeignet. Neben einer hohen Zähigkeit (Bruchdehnung  $\geq 10\%$ ) sind sie darüber hinaus durch hohe Festigkeiten und Steifigkeiten gekennzeichnet und grenzen sich in dieser Hinsicht deutlich von den textilen Viskosefasertypen ab (Tabelle 2.6). Aus den in Tabelle 2.7 zusammengefassten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass zwischen den Eigenschaften der Einzelfasern und den Eigenschaften der entsprechenden Verbunde die folgenden Korrelationen bestehen. Demnach werden mit den steifsten Fasern (*Lyocell*) die steifsten Verbunde, mit den festesten Fasern (*Rayon*) die festesten Verbunde und mit den zähesten Fasern (*Rayon*) die höchsten Verbundschlagzähigkeiten erzeugt. In diesem Zusammenhang kann die Faserzähigkeit jedoch nicht allein mit der Bruchdehnung der Faser beschrieben werden. Zwar fanden *Ganster et al.* [110] für verschiedene Typen von Rayonfasern den empirischen Zusammenhang, dass mit steigender Bruchdehnung der Faser die Verbundbruchdehnung und damit die Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten ansteigen. Jedoch gilt dies nicht für den Vergleich von verschiedenen CRF-Typen untereinander. Denn die Verstärkung mit der duktilsten CRF-Variante, der Viskosefaser (*Enka viscose*<sup>®</sup>), die durch die höchsten Bruchdehnungen (ca. 24 %) gekennzeichnet ist, ergab, dass der resultierende Verbund das niedrigste Schlagzähigkeitsniveau aufwies. Eine hohe Faserzähigkeit bzw. der Widerstand gegenüber Faserbruch ist erst durch die Kombination von hoher Bruchdehnung und hoher Festigkeit gegeben. Unter allen CRF-Typen sind diese Eigenschaftsmerkmale im höchsten Maße in der Rayonfaser vereint und scheinen in engem Zusammenhang mit dem außergewöhnlich hohen Schlagzähniveau von rayonfaserverstärkten Kunststoffen zu stehen.

Erste Versuche an Modellsystemen zur Verstärkungswirkung von Rayonfasern wurden bereits 1998 von *Amash* und *Zugenmaier* [114, 115] unternommen. Weiterführende und wegweisende Arbeiten wurden ab 2002 von der Arbeitsgruppe um *Weigel*, *Ganster* und *Fink* durchgeführt, die kurzfaserverstärkte spritzgießfähige Polypropylen-Rayon-Verbunde im Kilogramm-Maßstab herstellten und den dafür notwendigen kontinuierlichen Prozess zur Fasereinarbeitung und Compoundierung entwickelten [116]. Aus einer bezüglich der Rezeptur optimierten Variante dieses Materials wurden in Zusammenarbeit mit dem Automobilzulieferer *Faurecia* prototypische Bauteile (Autotürinnenverkleidung und Armaturen) hergestellt. In weiteren Forschungsarbeiten standen die Zusammenhänge zwischen Faser- und Verbundeigenschaften sowie die Verstärkungswirkung von *Rayon* in den unterschiedlichsten Matrixmaterialien im Fokus [110, 113, 117]. Den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die resultierenden Eigenschaften von rayonfaserverstärktem PP, PLA, und PA studierte ab 2007 die Arbeitsgruppe um *Bledzki*, *Jaszkiewicz* und *Feldmann*. Die Forscher optimierten in diesem Zusammenhang den kontinuierlichen Compoundierprozess, wobei es gelang, das konventionell angewandte zweistufige Verfahren erfolgreich in ein einstufiges Verfahren zu überführen [18, 109, 111]. Ab 2008 wurden durch *Müssig* [118, 119], *Bax* [120] und *Graupner* [121 – 123] an PLA-Rayon- und PLA-Lyocell-Verbundmaterialien tiefgreifende Strukturuntersuchungen vorangetrieben, in denen die Aspekte der Faser-Matrix-Haftung, der Fasergeometrie, der Faserverteilung und der Faserorientierung Berücksichtigung fanden.

Bisher wurden Rayonfasern in eine Vielzahl von unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoffen eingearbeitet und die Verstärkungswirkung untersucht. Als Matrixmaterialien dienten bisher die klassischen erdölbasierten Kunststoffe wie Polypropylen, Polyethylen, hochschlagzähes Polystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polybuten, thermoplastische Elastomere (TPE), Polyamid 12 [96, 117] und Polyamid 6 [124] sowie die biobasierten bzw. partiell biobasierten Kunststoffe Polylactid [54], Polyhydroxybutyrat, Polyhydroxybutyrat-co-valerat und Polybutylen-Adipat-Terephthalat [18, 125] oder Polyamid 6.10 und Polyamid 10.10 [111]. In allen zitierten Arbeiten wurden für die rayonfaserverstärkten Verbunde im Vergleich zu den unverstärkten Pendants deutlich und simultan erhöhte Steifigkeiten, Festigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten gefunden. Aus der Vielzahl von Untersuchungen können zusammenfassend die folgenden empirischen Befunde abgeleitet werden. Die Verstärkung mit Rayonfasern führt erst dann zu einer Steigerung der Kerbschlagzähigkeit, wenn das Ausgangsniveau der zugrunde liegenden Matrix  $< 10 \text{ kJ/m}^2$  beträgt. Andernfalls ist ein Abfall des entsprechenden Kennwertes die Folge. Die Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten werden für spröde Matrices wie z.B. PLA besonders effizient gesteigert. In diesen Fällen sind die Kennwerte des faserverstärkten Materials gegenüber der Matrix um den Faktor drei bis fünf erhöht. Die festigkeits- und steifigkeitssteigernde Wirkung von *Rayon* kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn die korrespondierenden Eigenschaften der zugrunde liegenden Matrix ein niedriges Ausgangsniveau aufweisen, wie es für z.B. PP, PE, TPE, Polybuten oder PA12 der Fall ist. Bei einem Faseranteil von 25 Masse-% steigt der Kennwerte der Festigkeit und der E-Modul für PE um jeweils den Faktor 3 für Polybuten um den Faktor 4.

Systematische Untersuchungen bezüglich der Verbundstruktur wurden vornehmlich an PLA-, PP-, und PA-basierten Systemen vorgenommen und bislang die folgenden eigenschaftsbestimmenden Materialstrukturparameter identifiziert. Eine Erhöhung des Faseranteils bis hin zu 40 Masse-% in PP [96] und bis hin zu 30 Masse-% in PLA [54, 122] und PA [111] ergibt zunächst einen linearen Anstieg der Verbundeigenschaften. Bei weiterer Erhöhung des Fasergehaltes kommt es hingegen zum Abflachen und z.T. sogar zu einer Abnahme der Verbundeigenschaften, darüber hinaus gestaltet sich der kontinuierliche Compoundierprozess und das Spritzgießen als technisch schwierig. Insbesondere bei hohen Fasergehalten nehmen die Homogenität und die Faserorientierung im Material ab, es werden deutlich mehr Fehlstellen (Löcher) erzeugt und die mittlere Restfaserlänge reduziert [121]. Ein weiterer eigenschaftsbestimmender Strukturparameter ist der Faserdurchmesser, dessen Einfluss auf die resultierenden Verbundeigenschaften in einer aktuellen Veröffentlichung von *Graupner et al.* [122] beleuchtet wurde. Die systematischen Untersuchungen erfolgten am System PLA-Lyocell, wobei Verstärkungsfasern mit Durchmessern von 10, 17, 24, 32 und 36  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurden. Im Bereich der äußeren Grenzen des Variationsbereiches ergaben sich mit abnehmendem Faserdurchmesser Verbesserungen der Verbundfestigkeit und -schlagzähigkeit um jeweils 50 %. Dieser positive Effekt beruht im Sinne des Verstärkungskonzeptes auf dem höheren Aspektverhältnis der feineren Fasern. Ebenfalls von hoher Relevanz ist der Strukturparameter der realen Faserlänge im Verbund, mit deren Erhöhung auch unmittelbar die Kerbschlagzähigkeit des Verbundes steigt. Wie sich trotz eines kontinuierlichen Compoundierprozesses bei der CRFK-Herstellung, eine möglichst hohe Restfaserlänge realisieren lässt, um letztendlich maximale Kerbschlagzähigkeiten zu generieren, wird in einer Vielzahl von publizierten Arbeiten zu diesem Thema aufgezeigt. In besonderer Weise zielführend ist ein, auf die Faserkomponente ausgerichteter, schonender Verarbeitungsprozess, bei dem möglichst wenig Scherenergie eingetragen wird, sowohl bei der Compoundierung (Homogenisierung) wie auch beim Spritzgießen. Die effizienteste Methode zur Faserschonung lässt sich durch den vollständigen Verzicht des scherintensiven Homogenisierungsschrittes im Extruder darstellen. Stattdessen wird das Fasermaterial in Form eines endlosen Multifilamentgarns durch eine spezielle Ummantelungsdüse gefördert und dabei mit dem gewünschten Matrixmaterial imprägniert [111]. Nach dem Erkalten und Erstarren lässt sich das von Matrixmaterial durchdrungene Multifilamentgarn leicht granulieren. So wird ein „Stäbchengranulat“ erhalten, das direkt der Spritzgießmaschine zugeführt und zu Prüfkörpern oder Bauteilen weiterverarbeitet werden kann. Mit diesem Verfahren lassen sich gegenwärtig die höchsten Faserlängen im Material und damit die höchsten Kerbschlagzähigkeiten realisieren. Für einen Rayon-Faseranteil von 30 Masse-% wird ein Kennwert von  $33,4 \text{ kJ/m}^2$  für PLA- [126] und

von 12 bzw. 20 kJ/m<sup>2</sup> für PA6.10- bzw. PA10.10-basierte Verbundmaterialien angegeben [111]. Der positive Effekt, den lange Fasern hervorrufen, kann jedoch nicht in beliebig hohem Maße ausgenutzt werden. Denn je länger die Fasern werden, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese während des Verarbeitungsprozesses über Verschlaufungen und Verhakungen miteinander interagieren. Zum einen hätte das wiederum eine verstärkte Fasereinkürzung zur Folge. Zum anderen wäre die Dispergierbarkeit bzw. Vereinzelung der Fasern erschwert, was deren Orientierbarkeit beeinträchtigt und zu Inhomogenitäten führt. Damit würde der Lösungsansatz der „langen Fasern“ zwar Verbunde mit einem außerordentlich hohen Kerbschlagzähigkeitsniveau liefern, jedoch wären die mechanischen Kennwerte Festigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit negativ beeinflusst.

Unter dem Aspekt der Herstellung und Verarbeitung von rayonfaserverstärkten Kunststoffen hat ein weiterer Parameter entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften des Verbundes – die Temperatur, bei der die Verarbeitung erfolgt. Je niedriger diese ist, desto geringer wird der thermisch induzierte Eigenschaftsverlust der Faserkomponente sein, was insbesondere die Kennwerte der Festigkeit und Bruchdehnung (Zähigkeit) betrifft. Die besseren Fasereigenschaften führen direkt, bzw. eine damit einhergehende geringere Faserlängeneinkürzung indirekt, zu verbesserten Verbundeigenschaften. Ein Teil dieser Erkenntnisse wurde von *Feldmann* für das System PP-Rayon [127] und für PA-Rayon [111] publiziert, wobei sich für letztere Materialkombination eine Temperaturabsenkung besonders vorteilhaft auswirkt.

### 2.5.3 Haftvermittler für cellulosefaserverstärkte Kunststoffe

Im Kontext der CRFK wird in der bereits zitierten wissenschaftlichen Literatur zur Ausschöpfung des vollen Verstärkungspotentials von insbesondere Rayon- und Lyocellfasern eine möglichst feste Anbindung bzw. Adhäsion zwischen Faseroberfläche und der umgebenden Matrix vorgeschlagen. Die Adhäsion zwischen CRF und Matrix wird umso entscheidender, je unverträglicher beide Komponenten miteinander sind bzw. je hydrophober die Matrix ist. Gelöst wird das Problem der Unverträglichkeit dadurch, dass eine dritte Komponente in das Materialsystem integriert wird, die speziell an der Grenzfläche ihre Wirkung entfaltet – die sogenannten Haftvermittler oder Verträglichkeitsvermittler. Ein geeigneter Haftvermittler muss in Hinblick auf seine chemische Struktur befähigt sein, einerseits an die Faseroberfläche anzukoppeln, und andererseits möglichst intensiv mit der Matrix zu interagieren. Haftvermittler die diesen Anforderungen in hohem Maße entsprechen sind z.B. die Maleinsäure-Anhydrid (MA)-funktionalisierten Polymere. Dieser in den letzten Jahren vielseitig erprobten Klasse von Haftvermittlern wird eine sehr hohe Wirksamkeit bescheinigt. Sie bestehen aus einem langkettigen linearen polymeren Rückgrat, an welchem die MA-Funktionalitäten gepfropft (z.B. MA-PP) oder als Cokomponente einpolymerisiert sind (z.B. MA-co-HIPS). Aus der Klasse der MA-funktionalisierten Haftvermittler sind mittlerweile z.B. über die Hersteller *DuPont™* oder *ExxonMobile™* eine Vielzahl von Varianten kommerziell erhältlich. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der chemischen Struktur, in der Art und der Länge des polymeren Rückgrates (z.B. PP, PE) sowie dem Anteil an MA-Funktionalitäten (0,4 - 1,5 mol-%) [117, 128].

Entsprechend des von *Felix* und *Gatenholm* [129] vorgeschlagenen Mechanismus an der Grenzfläche (Abbildung 4.24), ist die chemische Struktur der beschriebenen Haftvermittler in besonderem Maße geeignet, um eine optimale Wirkung zu erzielen. Zum einen können die MA-Funktionalitäten des Haftvermittlers mit den freien Hydroxylgruppen der CRF-Oberflächen kovalente Bindungen ausbilden. Zum anderen ist das lineare polymere Rückgrat dazu befähigt, mit den Molekülen der Matrix zu verschlaufen. Aus der cellulosischen Struktur mit ihrer Vielzahl von freien Hydroxylgruppen bzw. Funktionalitäten ergibt sich für die CRF eine geradezu hochreaktive Oberfläche, die prädestiniert ist für die Anbindung der entsprechenden Haftvermittler. Das polymere Rückgrat des Haftvermittlers sollte, um eine optimale Wirkung hinsichtlich der Adhäsion erzielen zu können, mit dem entsprechenden Matrixmaterial nahezu chemisch identisch, d.h. thermodynamisch verträglich sein. Der Haftvermittler MA-PP ist in diesem



Zusammenhang für PP-basierte Verbunde ideal geeignet, während er z.B. in PE-, PA- oder PLA-basierten Matrices seine Funktion nicht erfüllen kann. Ein entscheidender prozesstechnischer Vorteil bei der Verwendung von MA-funktionalisierten Haftvermittlern ergibt sich daraus, dass diese zu Beginn des Compoundierprozesses als Granulat zugegeben werden können. Die gewünschte Grenzflächenreaktion bzw. die Haftvermittlung findet dann im weiteren Verlauf des Mischprozesses statt. Damit kann der separate und i.d.R. auch kostenintensivere Faservorbehandlungsprozess eingespart werden. Darüber hinaus wird die während des scherintensiven Mischprozesses neu entstehende Faseroberfläche, durch z.B. Faserbruch oder Zerkleinerung, ebenfalls mit Haftvermittler substituiert und damit an die Matrix gebunden.

Die MA-funktionalisierten Haftvermittler gehören seit gut 20 Jahren zum Stand der Technik und sind fester Bestandteil aller Polypropylen- und Polyethylen-Formulierungen, die hydrophile Füll- oder Verstärkungstoffe wie z.B. Holz, Glas, Stärke, Talkum oder Lignin enthalten.

### **Polyolefin und Polyamid Matrices**

Das Problem der unvollständigen Haftung zwischen *Rayon* und den Matrices Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Ethylvinylacetat (EVA), Polybuten (PB) sowie *High Impact* Polystyrol (HIPS) ist als gelöst anzusehen [96]. Eine nahezu vollständige Haftung wurde in den entsprechenden Verbundmaterialien durch die Zugabe der oben erwähnten und chemisch passenden Haftvermittler MA-PP, MA-PE, MA-EVA, MA-PB erreicht. Eine Variation der Haftvermittlerkonzentration ergab, dass bereits mit 1 Masse-% der größte Effekt erzielt wird, wobei die chemische Struktur des Haftvermittlers hinsichtlich des MA-Pfropfgrades und der Kettenlänge des polymeren Rückgrates einen vernachlässigbaren Einfluss hat [117]. Im HIPS-Rayon-Verbundsystem hingegen erwies sich der Haftvermittler MA-co-HIPS mit einem niedrigen Co-Monomeranteil von 7 mol-% als günstiger gegenüber jenem mit 25 mol-% [113]. Es kann angenommen werden, dass das polymere Rückgrat des Haftvermittlers mit zunehmendem Co-Monomeranteil weniger verträglich mit dem Matrixmaterial ist und damit die Bildung topologischer Verhakungen (*Entanglements*) an der Grenzfläche gestört ist.

In den beschriebenen Systemen wirkt sich die verbesserte Haftung zwischen *Rayon* und der Matrix in hohem Maße positiv auf die mechanischen Verbundeigenschaften aus. Im System mit einer PP-Matrix steigt die Festigkeit von 35 auf 70 MPa auf das Doppelte, im System mit einer TPE-Matrix (PP-basiert) sogar von 4 auf 20 MPa um den Faktor 5. Für HIPS-Rayon resultiert aus der verbesserten Haftung eine Festigkeits- sowie eine Schlagzähigkeitssteigerung um 85 % bzw. 50 % [117].

Für die Materialkombination Polyamid-Rayon hingegen konnten bisher noch keine Additive identifiziert werden, welche sich problemlos einmischen lassen und während der Compoundierung durch Reaktion an der Grenzfläche ihre haftvermittelnde Wirkung entfalten. Mit hoher Wahrscheinlichkeit könnten MA-funktionalisierte Polyamide diese Anforderungen erfüllen und ähnlich effizient wirken wie ein MA-funktionalisiertes PP in einem PP-basierten Verbund. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind jedoch keine MA-funktionalisierten Polyamide bekannt bzw. kommerziell verfügbar. Eine Alternative, wenn auch kosten- und zeitintensiv, stellt ein der Compoundierung vorgeschalteter separater Faserbehandlungsprozess dar. In einer von *Paunikallia et al.* [130] vorgestellten Untersuchungsreihe konnte gezeigt werden, dass eine 18-stündige Aminosilan-Gasphasenbehandlung zu CRF führt, an deren Oberfläche reaktive Aminogruppen kovalent gebunden sind. Entsprechend Amino-funktionalisierte Celluloseregeneratfasern wurden in PA12 eingearbeitet und führten zu einer signifikanten Verbesserung der Haftung sowie zu einem Anstieg der Verbundfestigkeit von 49 auf 87 MPa.

### **PLA und Polyester Matrices**

Im Gegensatz zu der Kombination von polyolefinischer oder polyamidischer Matrix mit CRF konnte eine vollständige Haftung zwischen einer Polyestermatrix und CRF bisher noch nicht dargestellt werden. Das bevorzugte Untersuchungsobjekt innerhalb der Gruppe der Polyester ist der *Commodity*-Biokunststoff Polylactid, insbesondere dann, wenn es um den Einsatz von

cellulosischen Verstärkungskomponenten geht. Das große Interesse an dieser Werkstoffkombination spiegelt sich in der überproportional starken Anzahl von Publikationen und Patentanmeldungen zu diesem Thema wieder.

Um das Potential der cellulosischen Verstärkungsfaser möglichst effizient auszuschöpfen, ist der allgemein bevorzugte Lösungseinsatz, MA-funktionalisiertes PLA (MA-PLA) als Haftvermittler einzusetzen. Die Herstellung von MA-PLA über eine radikalische Reaktion, bei der die Edukte PLA, ein Peroxid und Maleinsäure-Anhydrid in einem bestimmten Verhältnis zueinander vorliegen müssen, gilt als prinzipiell möglich. Nach dem von *Jun et al.* [131] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus abstrahiert ein thermisch aktiviertes Peroxid das Wasserstoffatom des tertiären Kohlenstoffatoms in der PLA-Hauptkette. Die dadurch initiierten freien Radikale stellen potentielle Bindungs- bzw. Pflöpfungsstellen für das MA dar. Die Synthese von MA-PLA kann prinzipiell in Lösung nach dem Verfahren von *Plackett* [132] bzw. *Mani et al.* [133] oder in der Schmelze nach dem Verfahren von *Avella* [134], *Huneault et al.* [135] bzw. *Carlson et al.* [136] erfolgen. Ein zuverlässiger Nachweis bezüglich des erreichten MA-Pflöpfgrades über  $^{13}\text{C}$ -NMR konnte jedoch in keiner der zitierten Veröffentlichungen geführt werden. Zwar wird ein über Titration ermittelter und dadurch mit einer hohen Unsicherheit behafteter Pflöpfgrad von  $< 0,6$  Masse-% MA von *Mani et al.* [133] angegeben, jedoch konnte mit keinem der MA-PLA-Versuchsprodukte in PLA-basierten Verbunden ein Effekt hinsichtlich verbesserter Haftung gefunden werden. Dies gilt auch für die oben zitierten Druckschriften von *Plackett* [132], *Avella* [134] usw. Warum die in diesem Zusammenhang skizzierten Lösungsansätze und Bemühungen bisher erfolglos blieben, kann im Wesentlichen auf zwei mögliche Ursachen eingegrenzt werden:

Bei der Herstellung von MA-PLA verläuft die Reaktion nicht nach dem postulierten Mechanismus und liefert letztendlich Produkte, die aufgrund ihrer abweichenden chemischen Struktur die Funktion als Haftvermittler nicht mehr erfüllen können. Beispielsweise könnte bei den getesteten Synthesebedingungen die Pflöpfung von MA durch sterische Effekte so stark behindert sein, dass diese nicht stattfindet oder aber eine unerwünschte radikalisch induzierte PLA-Kettenspaltung ist gegenüber der gewünschten Pflöpfungreaktion dominierend [133]. Die zweite Ursache könnte eine zu geringe thermische Stabilität des MA-PLA sein. Vorausgesetzt, es läge ein funktionsfähiges MA-PLA vor und es würde bei der Compoundierung eingesetzt, dann wäre es Temperaturen von mindestens  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt. In einem solchen Szenario ist eine Rückreaktion und damit Abspaltung der MA-Funktionalitäten möglich. Der wahrscheinlichere Fall wäre jedoch eine Interaktion der MA-Funktionalitäten mit dem PLA-Rückgrat, sowohl intra- als auch intermolekular, mit der Folge der PLA-Kettenspaltung. Das Resultat wäre ein MA-PLA mit stark reduzierter Kettenlänge, welches als Haftvermittler bzw. für den von *Felix* und *Gatenholm* [129] beschriebenen Kopplungsmechanismus ebenfalls nicht geeignet wäre. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass analog zum oben beschriebenen Prozess nach *Mani et al.* [133], die in Lösung durchgeführten MA-Pflöpf-Synthesen auf Basis der Biopolyester PHB, PBS und PBSA deutlich effizienter verlaufen und hohe MA-Pflöpfgrade von  $0,9$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR),  $1,5$  und  $1,9$  Masse-% erreicht werden konnten [133, 137, 138].

Weitere Additive, deren kompatibilisierende Wirkung in PLA-CRF-Verbunden untersucht wurde, sind epoxidierte multifunktionelle Styrol-Acryl-Kettenverlängerer (*CESA* und *Joncryl*) [54] oder auch Lignin [123]. Zwar wurden jeweils Veränderungen gegenüber dem unmodifizierten Referenzsystemen gefunden, jedoch stehen diese nicht im Zusammenhang mit einer Verbesserung der Haftung zwischen PLA und CRF.

Den bisher vielversprechendsten Lösungsansatz zur Haftverbesserung offenbaren Untersuchungen an chemisch verwandten Systemen wie PLA-Stärke oder PLA-Bambusfaser, in denen die bifunktionalen Diisocyanate LDI, TDI, MDI oder HMDI eingesetzt wurden [139 – 142]. Diisocyanate können nach dem Vorbild der MA-funktionalisierten Haftvermittler zu Beginn oder während des Compoundierprozesses zugegeben werden. Die gewünschte Reaktion an der Grenzfläche, d.h. die kovalente Anbindung der PLA-Moleküle an die Oberfläche des Füllstoffes, findet während des Mischprozesses statt. Der in den zitierten Publikationen postulierte Kopplungsmechanismus gilt allgemein für Polyester matrices in Kombination mit hydrophilen Füll- bzw. Verstärkungstoffen und ist in Abbildung 4.17 dargestellt sowie in Kapitel 4.2.5.1

ausführlich beschrieben. Für den Nachweis, ob die Grenzflächenreaktion tatsächlich nach dem vorgeschlagenen Mechanismus stattgefunden hat, wurden Ergebnisse aus spektroskopischen Untersuchungen (IR und  $^{13}\text{C}$ -NMR) herangezogen sowie die Bruchflächen der finalen Produkte analysiert [139, 141]. Hinsichtlich der resultierenden mechanischen Eigenschaften ergaben sich in den durch Lysindiisocyanat (LDI) haftvermittelten PLA-Bambusfaser-Verbunden Verbesserungen der Festigkeiten um 50 % und des E-Moduls um 10 % [139]. In den PLA-Stärke-Systemen wurden je nach verwendetem Diisocyanat-Typ bis zu doppelte Festigkeiten und um bis zu 70 % höher Bruchdehnungen gefunden [140, 141].

Dass bifunktionale Diisocyanate die Haftung zwischen z.B. PLA-Stärke bzw. PLA-Bambusfaser signifikant verbessern, beruht im Wesentlichen auf der Kombination zweier chemischer Strukturmerkmale im System. Die Matrix ist ein Polyester und der darin enthaltene Füllstoff oder Verstärkungsstoff weist an seiner Oberfläche zugängliche Hydroxyl-Funktionalitäten auf. Diese Voraussetzungen sind für das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem PLA-Rayon ebenfalls gegeben und lassen erwarten, dass durch den Einsatz von Diisocyanaten eine starke Haftung erzielt werden kann.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Verwendete Materialien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Dabei handelt es sich mit Ausnahme von StPrAcLau und B-HMDI um kommerziell erhältliche Produkte.

Die Matrixmaterialien wurden hinsichtlich ihrer physikalischen, mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften charakterisiert und darüber hinaus die chemische Zusammensetzung (<sup>13</sup>C-NMR) bestimmt. Für die verschiedenen PLA-Typen wurde ergänzend die stereochemische Zusammensetzung (D-Isomer-Anteil), die mittlere Molmasse und Molmassenverteilung (GPC) sowie der Kristallinitätsgrad (DSC, WAXS) ermittelt.

An den verwendeten Cellulosefasern erfolgte eine Bestimmung der Anteile von kristalliner und amorpher Phase, sowie deren Orientierung in Richtung der Faserlängsachse (WAXS).

**Tabelle 3.1** Verwendete Materialien unterteilt nach Matrices, Verstärkungsfasern und Additive, mit dem bei der Herstellung verwendeten Anteil nachwachsender Rohstoffe (NaWaRo) bzw. biogenem Kohlenstoff

Kürzel	Material	Handelsname	Hersteller	Anteil „NaWaRo“
<b>Matrices</b>				
PLA	Polylactid	PLA Polymer 6252D PLA Polymer 4042D PLA Polymer 3251D PLA Polymer 7000D	NatureWorks	≈ 100 %
PA6.10	Polyamid 6.10	Vestamid Terra HS16	Evonik	≈ 62 %
PA10.10	Polyamid 10.10	Vestamid Terra DS16	Evonik	≈ 100 %
PA10.12	Polyamid 10.12	Vestamid Terra DD16	Evonik	≈ 45 %
PHB	Poly(3-hydroxybutyrat)	Biomer P226	Biomer	≈ 100 %
PBS	Poly(butylene succinate)	Biocosafe 1903	XINFUPHARM	≈ 50 %
PBSA	Poly(butylene succinat adipat)	Biocosafe 1803	XINFUPHARM	≈ 31 %
PBAT	Poly(butylene adipat terephthalat)	Biocosafe 2003	XINFUPHARM	≈ 22 %
StPrAcLau	Stärkederivat, Stärke-Propionat-Acetat-Laurat	-	IAP-eigene Entwicklung [143]	≈ 40 %
<b>Fasern</b>				
Rayon	Celluloseregeneratfaser	Cordenka®RT700 Cordenka®610f Cordenka®CR	Cordenka GmbH	≈ 100 %
GF	Glasfaser	CS 7952 (28/779)	Lanxess	≈ 0 %
CF	Kohlenstofffaser	HT 600	TohoTenax	≈ 0 %
<b>Additive</b>				
HMDI	Hexamethylendiisocyanat	HMDI	MERCK Schuchardt	≈ 0 %
B-HMDI	Hexamethylendiisocyanat mit Imidazol als Schutzgruppe	-	IAP-eigene Entwicklung [144]	≈ 0 %
MA-PP	Maleiertes Polypropylen	Fusabond® MD353D	DuPont™	≈ 0 %
MA-PE	Maleiertes Polyethylen	Fusabond E-MB-100D	DuPont™	≈ 0 %
E-n-BA-GMA	Ethylen-n-Butylacrylate-Glycidyl Methacrylate	Evaloy PTW	DuPont™	≈ 0 %
EA-MAME	Ethylene-Acrylate-MAME	Fusabond A560	DuPont™	≈ 0 %

## 3.2 Compoundierung und Spritzgießen

### 3.2.1 Trocknung der Ausgangsmaterialien

Die für die Verbundherstellung verwendeten Polyamid- und Polyester-Matrixmaterialien sind durch eine ausgeprägte Hydrophilie gekennzeichnet. Derartige Polymere absorbieren Wassermoleküle aus der Umgebungsluft, wobei, je nach Expositionszeitraum, Gleichgewichtswassergehalte zwischen 1,0 und 3,5 Masse% resultieren. Diese Werte liegen deutlich über den Grenzwerten von 250 ppm, die vom Hersteller für eine problemlose Verarbeitung in der Schmelze empfohlen werden [68]. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden die verwendeten Polyamid- und Polyestermaterialien bei 80 °C bzw. 55 °C unter Vakuum für 20 Stunden im Beisein des Trocknungsmittels Diphosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ) getrocknet. Nach der Trocknung wiesen die entsprechend vorbehandelten Polymermaterialien einen Restwassergehalt von unter 0,025 Masse-% bzw. 250 ppm auf. Die Bestimmung des Restwassergehaltes erfolgte gravimetrisch mit einem Feuchtemessgerät (*HB 43 Halogen*) der Firma *Mettler Toledo*.

Die verwendeten cellulosischen Verstärkungsfasern (*Rayon*) weisen im Vergleich zu den eingesetzten Matrixmaterialien, bedingt durch die höhere Anzahl polarer Gruppen, eine deutlich höherer Affinität zu Wasser auf. Deren Gleichgewichtswassergehalt liegt im Bereich zwischen 10,5 und 13,0 Masse-% [145]. Durch Trocknung im Vakuum bei 100 °C für 20 Stunden und in Anwesenheit von Diphosphorpentoxid konnte der Restwassergehalt auf unter 0,9 Masse-% reduziert werden. Der Restwassergehalt der getrockneten Fasern wurde nach einer manometrischen Methode an einem *Aquatrac* der Firma *Brabender* bei 190 °C gemessen.

Die verwendeten Additive wurden ohne vorherige Trocknung eingesetzt.

Für alle Compoundierversuche wurde in Bezug auf die eingesetzten Ausgangsmaterialien ein möglichst geringer Wassergehalt angestrebt, um einerseits die thermo-hydrolytische Spaltung der Matrixmoleküle und andererseits die Deaktivierung der eingesetzten funktionellen Additive zu unterbinden.

### 3.2.2 Labormaßstab (Verfahren A)

Die Compoundierung der Polymer-Faser-Verbunde im Labormaßstab erfolgte diskontinuierlich mit einem Messknetter (Innenmischer) *W350* der Firma *Brabender*. Dieser war ausgestattet mit zwei gegenläufig rotierenden Mischwerkzeugen (Walzenschaufeln) bei einem freien Mischvolumen von 350 cm<sup>3</sup>. Für alle Compoundierversuche betrug der Füllgrad des Kneters 70 % bzw. 240 cm<sup>3</sup>, was in Abhängigkeit der Stoffdichte der eingesetzten Materialien einer Probeneinwaage von 270 bis 310 g entsprach.

Die getrockneten Ausgangskomponenten wurden in einer genau festgelegten Reihenfolge in den Innenmischer eingefüllt. Begonnen wurde stets mit der Dosierung des Matrixpolymers. War dieses vollständig aufgeschmolzen, erfolgte die Zugabe der Faserkomponente (Kurzschnittfasern). Der Zeitpunkt der Additivzugabe richtete sich nach dem jeweilig angestrebten Wirkmechanismus. Additive mit matrixspezifischer Wirkung wurden vor, die mit grenzflächenspezifischer Wirkung nach der Faserdosierung zugegeben. Bei einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von 50 U/min betrug die Mischzeit stets 5 min, beginnend ab dem Zeitpunkt der vollständigen Befüllung des Kneters mit allen Ausgangskomponenten. Während des Mischprozesses wurde das Mischgut kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Voruntersuchungen hatten ergeben, dass bei diesen Verarbeitungsparametern die Faserkomponente im Matrixmaterial vollständig vereinzelt und nur soweit eingekürzt vorliegt, dass mehr als 99 % des Faservolumens verstärkend wirkt (siehe Kapitel 4.2.3). Die angewandten Verarbeitungstemperaturen richteten sich nach dem Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten des jeweils eingesetzten Matrixmaterials und sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Nach der Compoundierung konnte das noch heiße Mischgut aus dem Innenmischer entnommen und in ca. 10 g schwere Stücke zerteilt werden. Anschließend erfolgte die Feingranulierung dieses

noch groben Mischgutes in einer *Alpine* Kunststoffmühle (*Loher und Söhne*) bei Verwendung eines Lochsiebes mit einer Maschenweite von 1 cm.

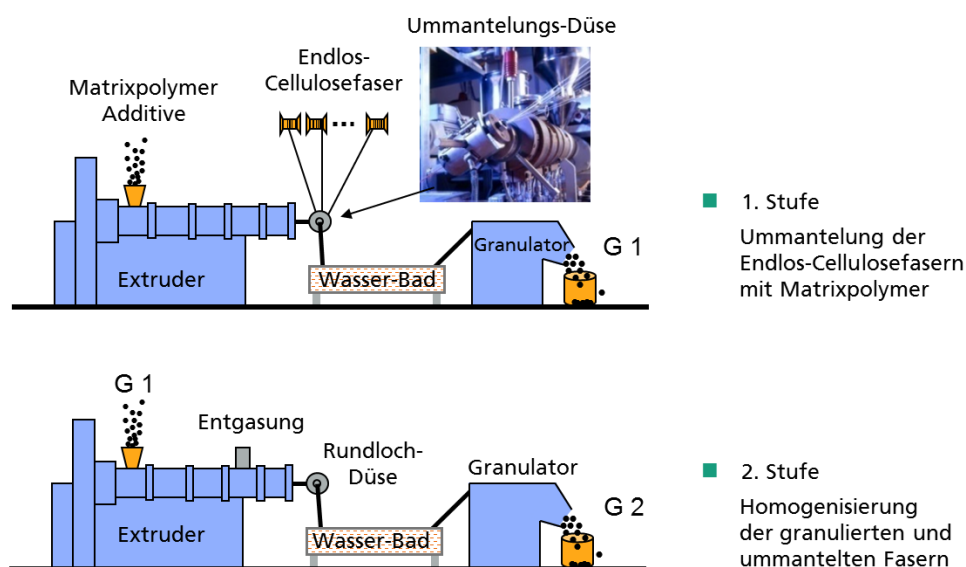
Das resultierende Splittergranulat wurde mit einer *HAAKE MiniJet* Kolbenspritzgießmaschine entsprechend den in Tabelle 3.2 aufgeführten Parametern: Zylindertemperatur  $T_z$ , Werkzeugtemperatur  $T_w$ , Einspritzdruck  $p_e$  und Nachdruck  $p_n$  zu Normprüfkörpern verarbeitet.

**Tabelle 3.2** *Verarbeitungsbedingungen während der Compoundierung und bei der anschließenden Formgebung mittels Spritzgießen in Abhängigkeit des verwendeten Matrixpolymers*

Verarbeitungsparameter	Compoundierung		Spritzgießen			
	Knetertemperatur	Schmelztemperatur	$T_z$ , für 3 min	$T_w$	$p_e$ , für 7sec	$p_n$ , für 7sec
Matrixpolymer	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[bar]
PLA	170	185-190	190	55	900-1100	700-800
PHB	165	175-180	175	55	900	700
PBS	120	140-145	130	45	850	700
PBSA	120	145-150	130	45	800	700
PBAT	120	150-155	130	45	800	500
StPrpAcLau	170	200-205	200	100	1100	900
TPU	220	225-230	230	30	1000	800
PA6.10	240	250-255	250	50	800	600
PA10.10	220	245-250	250	50	800-1000	600-800
PA10.12	210	240-245	220	50	1000	800

### 3.2.3 Technikumsmaßstab (Verfahren B)

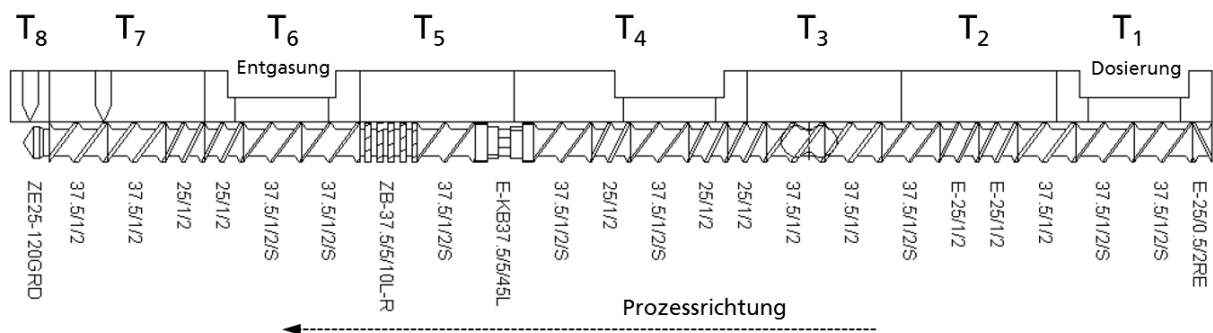
Die Überführung der Compoundierung in den kleintechnischen Maßstab bedingt einen kontinuierlichen Prozess hinsichtlich des Dosierens von Endlos-Cellulosefaserregeneratfasern und des Matrixpolymers sowie des Mischens beider Komponenten. Mit einem eigens für diesen Zweck entwickelten zweistufigen Doppelpultrusionsverfahren (Abbildung 3.1) war dies problemlos möglich, wobei Durchsatzmengen von bis zu 10 kg/h realisiert werden konnten [116].



**Abbildung 3.1** *Herstellung der Polymer-Faser-Verbunde nach dem zweistufigen Pultrusionsverfahren*

Dabei wird in einem ersten Verfahrensschritt (1. Stufe) das Fasermaterial (z.B. *Rayon*) von drehbar gelagerten Garnspulen abgezogen und durch eine Ummantelungsdüse geführt. Zeitgleich wird das im Extruder aufgeschmolzene Matrixpolymer ggf. in Kombination mit Additiven in diese Düse geleitet, wodurch der Faserstrang vollständig ummantelt wird. Das Verhältnis von Durchsatz des Matrixpolymers zu Masse des abgezogenen Fasermaterials pro Zeiteinheit bestimmt den Fasergehalt im resultierenden Verbundmaterial. Der mögliche prozessierbare Variationsraum bezüglich des Faseranteils betrug 10 bis 45 Masse-%. Anschließend wird der Endlosstrang bestehend aus Fasern im Kern und Polymer in der Hülle in einem Wasserbad abgekühlt und auf eine Länge von ca. 7 mm zum Zwischenprodukt G1 (Granulator *CSG 171, Collin*) granuliert. Nach der Trocknung des Granulates G 1 für 16 h bei 55 °C (PLA) bzw. 85 °C (PA) schließt sich der zweite Verfahrensschritt (2. Stufe) an.

Das getrocknete rieselfähige Granulat G 1 wird dem Extruder erneut zugeführt und aufgeschmolzen, entlang der Extruderschnecke homogenisiert und nach dem Austritt aus der Düse granuliert. Das so entstandene Endprodukt G 2 ist nach erneuter Trocknung für die Weiterverarbeitung mittels Spritzgießen (*Boy 22A, Dr. Boy GmbH*) gebrauchsfertig.



**Abbildung 3.2** Aufbau und Schneckenkonfiguration des verwendeten Extruders (ohne Düse) für die zwei Verfahrensschritte Ummantelung und Homogenisierung

Für beide Verfahrensschritte, d.h. Ummantelung und Homogenisierung, wurde ein gegenläufiger Doppelschneckenextruder *Rheocord 9000 PTW 25* der Firma *Haake* mit der in Abbildung 3.2 dargestellten Schneckenkonfiguration und dem Temperaturprofil  $T_2$  bis  $T_8$  aus Tabelle 3.3 verwendet. Die eingestellten Verarbeitungstemperaturen bzw. die daraus resultierenden Schmelzetemperaturen  $T_5$  während des Compoundierens bzw. Spritzgießens richteten sich nach dem Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten des jeweils eingesetzten Matrixmaterials und sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3** *Verarbeitungsbedingungen während der Compoundierung und bei der anschließenden Formgebung mittels Spritzgießen in Abhängigkeit des verwendeten Matrixpolymers*

Parameter Verarbeitung	Compoundierung					Spritzgießen				
	1. Stufe		2. Stufe			T <sub>1</sub> -T <sub>3</sub>	T <sub>Düse</sub>	T <sub>w</sub>	p <sub>e</sub>	p <sub>n</sub>
	T <sub>2</sub> -T <sub>8</sub>	T <sub>Düse</sub>	T <sub>2</sub> -T <sub>8</sub>	T <sub>5</sub>	n	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[bar]
<b>Matrix</b>	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	U/min	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[bar]
PLA	170	170	170	190	100	170-175	180	40	1000	800
PHB	175-165	165	175-170	190	100	165	160	50	500	300
PA6	230	240	220-210	235	80	200-220	230	50	1200	800
PA6.10	240-230	230	220-230	250	100	200-240	245	50	1200	800
PP	185	170	195	210	100	175-185	185	40	900	850

### 3.3 Charakterisierung der Materialien

#### 3.3.1 Physikalische Struktur

##### 3.3.1.1 Kristallinität, Kristallorientierung und Kristallmodifikation (WAXS)

###### **Planfilm zur qualitativen Charakterisierung**

Die Röntgenplanfilmaufnahmen erfolgten an orientierten Cellulosefaserpräparaten mit einem *Kristalloflex 760* Röntgengenerator der Firma *Bruker-AXS* bei einem Röhrenstrom von 40 mA bzw. einer Spannung von 40 kV in senkrechter Transmissionstechnik. Verwendet wurde eine durch einen Nickel-Filter monochromatisierte Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0,15418$  nm. Der Probe-Film-Abstand betrug 55 mm. Zur Registrierung der Beugungsintensitäten wurde ein Röntgenflachfilm (*Biomax, Kodak*) verwendet. Die Messzeit betrug für alle Proben 1,5 h.

###### **Diffraktometermessung zur quantitativen Charakterisierung**

Die Messungen erfolgten an orientierten Cellulosefaserpräparaten mit einem D5000-Zweikreis-Diffraktometer der Firma *Bruker-AXS* in symmetrischer Transmission unter Verwendung monochromatischer (Ge(111)-Primärmonochromator) Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,15406$  nm) bei einem Röhrenstrom von 40 mA bzw. einer Spannung von 40 kV. Zunächst wurde die exakte Winkellage des Maximums des (004)-Netzebenenreflexes (Kettenrichtungsreflex der Cellulose II-Struktur) bei  $2\theta \sim 34,6^\circ$  mit einem  $\theta/2\theta$  Scan ermittelt und anschließend bei konstantem  $\theta$  und  $2\theta$  die Verteilung der (004)-Netzebenen durch einen  $\phi$ -Spinner-Scan im  $\phi$ -Winkelbereich von  $60^\circ - 120^\circ$  aufgenommen. Die Schrittweite  $\Delta\phi$  betrug  $0,2^\circ$ , die Messzeit  $180 \text{ s}/\Delta\phi$ .

Aus den Diffraktometermesskurven wurden der Kristallinitätsgrad  $x_c$  nach *Ruland* [146] und *Vonk* [147] und der *Hermans'sche* Orientierungsfaktor  $f_c$  (Kristallorientierung) ermittelt. Die Gesamtorientierung  $f_G$  ist nach Gleichung 3.1 über den Doppelbrechungsindex  $\Delta_n$  der Faser berechenbar, welcher mittels Lichtmikroskopie bestimmt werden konnte. Die Kettensegmentorientierung der nichtkristallinen (amorphen) Bereiche  $f_a$  ergibt sich aus Gleichung 3.2. Eine detailliertere Beschreibung der Methoden, die den aufgezählten Strukturkennwerten zugrunde liegen, ist in der Veröffentlichung von *Fink et al.* [105] gegeben.

$$f_G = \frac{\Delta_n}{\Delta_{n,\max}} = \frac{\Delta_n}{0,062} \quad f_a = \frac{(f_t - x_c \cdot f_c)}{(1 - x_c) \cdot 0,91} \quad (3.1) \text{ und } (3.2)$$

Zur Bestimmung des PLA-Kristallinitätsgrades bzw. der Kristallmodifikation wurden getemperte Spritzgießprüfkörper (Typ 5A, mittlerer Teil des schmalen Steges) aus PLA bzw. PLA-Rayon-Verbundmaterialien verwendet. Die Messungen erfolgten an einem *Bruker-AXS D5000*-Texturgoniometer mit Eulerwiege in Reflexionstechnik unter Verwendung monochromatischer (Nickel-Filter) Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bei einem Röhrenstrom von 40 mA bzw. einer Spannung von 40 kV. Aufgezeichnet wurde eine  $2\theta$ -Bereich von  $5^\circ$  bis  $35^\circ$  bei einer Scangeschwindigkeit von 5 s/Schritt und einer Schrittweite von  $2\theta = 0,05^\circ$ .

##### 3.3.1.2 Tempern von PLA-Proben und Kristallinitätsgrad (DSC)

Das Tempern von PLA-Proben erfolgte in einem Umluftofen an bereits erkalteten spritzgegossenen Prüfkörpern (Typ 5A) bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur von PLA. Dazu wurden die Prüfkörper zwischen zwei vorgewärmte Metallplatten positioniert und mit einem Druck von ca. 9 kPa beaufschlagt, um einen effektiven Wärmeübergang auf das Probenmaterial zu gewährleisten.



Für die Kristallinitätsgradbestimmung wurde jeweils Probenmaterial aus der Mitte der unbehandelten und getemperten Spritzgießprüfkörper verwendet (gesamter Querschnitt). Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an einer *Perkin Elmer DSC7* erfolgte ein erster Heizlauf von Raumtemperatur bis 200 °C bei einer Heizrate von 10 K/min und einem Stickstoffstrom von 20 ml/min. Die resultierenden Thermogramme liefern Enthalpiewerte für das Kristallisieren  $\Delta H_c$  und das Schmelzen  $\Delta H_m$  von Kristalliten, die nach Gleichung 3.3 den Kristallinitätsgrad  $X_c$  ergeben, der vor dem ersten DSC-Heizlauf im Prüfkörper vorhanden war.

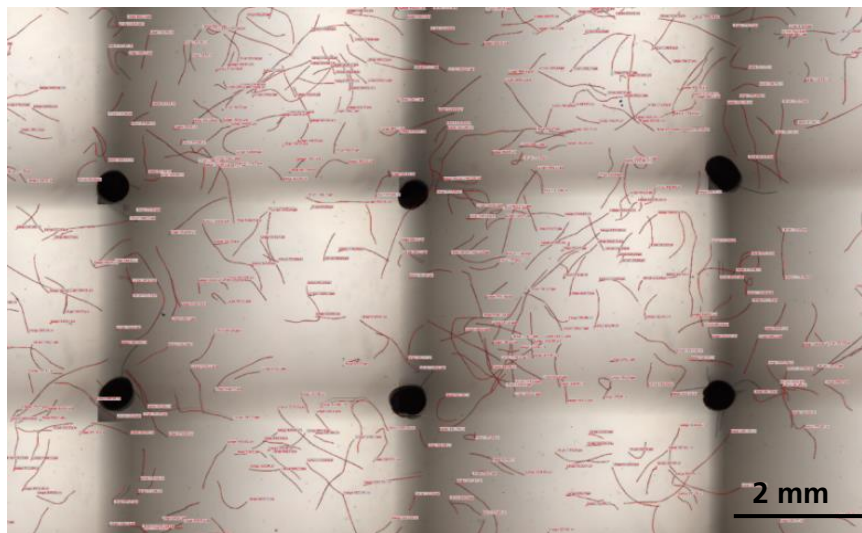
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{100}{w} \quad (3.3)$$

$\Delta H_m^0$  entspricht der Schmelzenthalpie eines zu 100 % kristallinen PLA-Materials und wurde mit 93 J/g angenommen [148]. Der prozentuale Anteil von PLA in der Probe  $w$  wird im Nenner berücksichtigt.

### 3.3.1.3 Faserlänge und Kennwertermittlung

#### **Ermittlung der Restfaserlänge im Verbund**

Das Herauspräparieren der Cellulose regeneratfasern aus den PLA- bzw. PA-basierten Verbundmaterialien erfolgte nach dem Soxhlet-Extraktions-Verfahren unter Verwendung von Trichlormethan  $\text{CHCl}_3$  bzw. eines Gemisches (50/50 Vol.-%) von Methansäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Matrix-Lösemittel. Nach 16-stündiger Extraktionszeit bei 60 °C lagen die Fasern zwar in stark agglomerierter Form, aber vollständig von der Matrix isoliert vor.



**Abbildung 3.3** Beispiel für ein aus mehreren Lichtmikroskopie-Aufnahmen zusammengesetztes Bild an welchem die Längenmessung der vereinzelt vorliegenden Faser vorgenommen wurde, Bildbreite = 20 mm

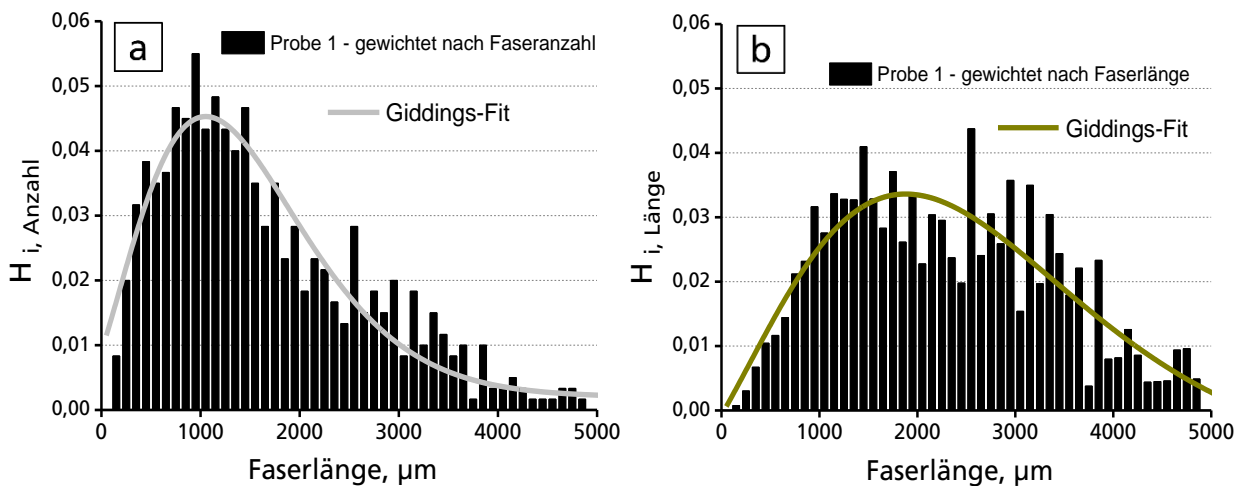
Die Dispergierung bzw. Vereinzelung der Faseragglomerate konnte in einem Wasserbad durch ständiges Rühren in Kombination mit einem Ultraschallgerät (*Ultra-Turrax*) realisiert werden. Eine in diesem Zusammenhang vermutete methodenbedingte Faserlängeneinkürzung fand keine Bestätigung. Aus der resultierenden Suspension von Wasser und darin vollständig vereinzelt vorliegenden Fasern wurde mit einer Pipette eine repräsentative Menge entnommen und auf ein Objektträgergläschen aufgetragen. Nach der Trocknung der Probe wurden die Fasern mit einem *JenaLab* Polarisationsmikroskop bei 5-facher Vergrößerung aufgenommen und anschließend mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware *Analysis 3.2*, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, vermessen.

### Grafische Darstellung der Faserlängenverteilung

Die Erstellung der anzahl- ( $H_{i, Anzahl}$ ) bzw. längenbezogenen ( $H_{i, Länge}$ ) Häufigkeitsverteilungskurven entsprechend Abbildung 3.4 erfolgte durch Einteilung von 600 vermessenen Fasern bezüglich ihrer Anzahl bzw. Länge in Klassen von je 100  $\mu\text{m}$  nach Gleichung 3.4 und 3.5.

$$H_{i, Anzahl} = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad H_{i, Länge} = \frac{n_i \cdot \bar{l}_i}{\sum (n_i \cdot \bar{l}_i)} \qquad (3.4) \text{ und } (3.5)$$

Hierbei ist  $n_i$  die Anzahl der Fasern einer Klasse  $i$  und  $\bar{l}_i$  die mittlere Faserlänge aller Fasern, die einer Klasse  $i$  zugeordnet sind. Während  $H_{i, Anzahl}$  das Verhältnis von Faseranzahl einer Klasse  $i$  zu der Gesamtfaseranzahl ist, beschreibt  $H_{i, Länge}$  das Verhältnis von Faserlänge einer Klasse  $i$  zur Gesamtfaserlänge.

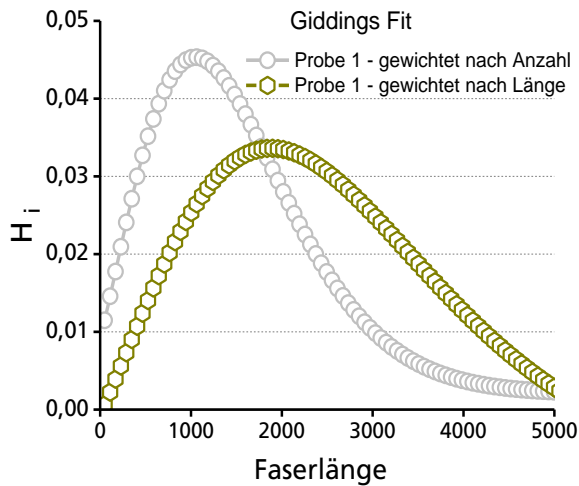


**Abbildung 3.4** 600 Werte für Faserlängen dargestellt in einer anzahlbezogenen (a) und längenbezogenen Häufigkeitsverteilung (b) jeweils mit der nach Giddings gefitteten Peak-Funktion

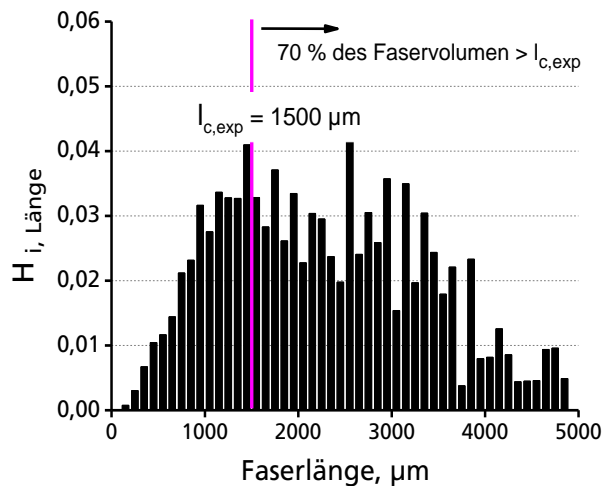
Die Häufigkeitsverteilungen lassen sich mit guter Übereinstimmung auch als *Peak-Funktion* darstellen. Für diese Kurvenanpassung erwies sich der *Giddings-Fit* (in der Datenverarbeitungssoftware *Origin Pro 9.1.0G* enthalten) nach Gleichung 3.6 mit den Fit-Parametern  $A$ ,  $w$ ,  $l_1$ ,  $x_c$  als geeignet und wurde auf alle Häufigkeitsverteilungen angewendet.

$$y = y_0 + \frac{A}{w} \sqrt{\frac{x_c}{x}} I_1 \left( \frac{2\sqrt{x_c x}}{w} \right) e^{-\frac{x-x_c}{w}} \qquad (3.6)$$

Durch Verwendung der angepassten Peakfunktion nach *Giddings* anstelle der Histogramm-Darstellung ist es möglich, wie das Beispiel in Abbildung 3.5 zeigt, gleich mehrere Häufigkeitsverteilungen in ein und demselben Diagramm vergleichend gegenüber zu stellen.



**Abbildung 3.5** Vergleichende Gegenüberstellung der zwei Häufigkeitsverteilungen aus Abbildung 3.4 durch Kurvenanpassung nach Giddings



**Abbildung 3.6** Beispiel für die Ermittlung des verstärkenden Faservolumens unter Berücksichtigung der kritischen Faserlänge

**Kennwertermittlung für das verstärkend wirkende Faservolumen, die kritische Faserlänge und die Pull-out-Faserlänge**

Der Anteil des im Verbund verstärkend (Festigkeit) wirkenden Faservolumens  $\phi_V$  wird nach Gleichung 3.7 aus den längenbezogenen Häufigkeitsverteilungskurven, wie beispielhaft in Abbildung 3.6 gezeigt, erhalten. Das verstärkend wirkende Faservolumen  $\phi_V$  ist dabei die Summe der Häufigkeiten aller Klassen  $i$ , für die die mittlere Faserlänge  $\bar{l}_i$  größer als die experimentell bestimmte kritische Faserlänge  $l_{c,exp}$  ist. Die Ermittlung eines volumenspezifischen Kennwertes aus der längenbezogenen Häufigkeitsverteilung  $H_{i, Länge}$  ist zulässig, da alle betrachteten Fasern den gleichen Faserdurchmesser aufweisen.

$$\phi_c = \sum_i H_{i, Länge} \cdot 100 \%, \quad \text{für } \bar{l}_i \geq l_{c,exp} \tag{3.7}$$

Die im Ergebnisteil diskutierten mittleren Faserlängen  $\bar{x}_A$  und  $\bar{x}_L$  sowie der Median  $x_{50}$  sind repräsentative Kennwerte aus der anzahl- bzw. längenbezogenen Verteilungskurve und wurden nach Gleichung 3.8 und 3.9 entsprechend der DIN ISO 9276-1 und -2 berechnet [149, 150].

$$\bar{x}_A = \frac{\sum_i (n_i \cdot \bar{l}_i)}{\sum_i n_i} \qquad \bar{x}_L = \frac{\sum_i (n_i \cdot \bar{l}_i^2)}{\sum_i (n_i \cdot \bar{l}_i)} \tag{3.8) und (3.9)}$$

Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der kritischen Faserlänge  $l_{c,exp}$  wird z.B. von Ehrenstein [1] vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass die kritische Faserlänge für den reinen Versagensfall von gebrochenen, in Zugspannungsrichtung verstärkten Proben, der maximal auftretenden Länge der Auszugsfasern bzw. der Pull-out-Faserlänge entspricht. Darüber hinaus kann auch die mittlere Pull-out-Faserlänge  $\bar{l}_{Pull-out}$  bestimmt werden, die nach dem Zusammen-

hang in Gleichung 3.10 ebenfalls zu der kritische Faserlänge  $l_{c,exp}$  führt [1, 118]. Da sich für letzteren Ansatz eine deutlich höhere statistische Sicherheit ergab, wurde die kritische Faserlänge aus der mittleren und nicht aus der maximalen *Pull-out*-Faserlänge ermittelt.

$$l_{c,exp} = 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \bar{l}_{Pull-out} \quad (3.10)$$

Die Bestimmung der mittleren *Pull-out*-Faserlänge  $\bar{l}_{Pull-out}$  erfolgte an Bruchflächen von im Zugversuch gebrochenen Zugprüfkörpern, im Bereich der höchsten Faserorientierung, d.h. am Prüfkörperend, durch Vermessen der Länge von 100 *Pull-out*- Fasern mittels REM.

### 3.3.1.4 Faserverteilung und Bruchmorphologie

Die Bruchmorphologie eines Verbundmaterials liefert hinreichend genaue Informationen, die eine qualitative Beurteilung der Qualität der Faser-Matrix-Haftung zulassen. Durch gewaltsamen Bruch von in flüssigem Stickstoff gekühlten Spritzgießprüfkörpern (Typ 1A und 5A) konnten die für die Analysen notwendigen Bruchflächen erzeugt werden.

Die Untersuchungen zur Faserverteilung erfolgten ebenfalls an den Querschnitten von Spritzgießprüfkörpern. In diesem Fall wurden die Prüfkörper mittig zersägt, die freigelegte Oberfläche mit Hilfe eines Mikrotoms geglättet (Anschnitt) und anschließend mit Chloroform geätzt. Durch letzteren Präparationsschritt wird die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix partiell entfernt und damit der Kontrast zwischen beiden Phasen erhöht.

Die nach den beiden oben beschriebenen Methoden erzeugten Oberflächen wurden mit einer 4 nm dünnen Platinschicht besputtert, die Proben mittels eines leitfähigen Klebstoffes auf einen Objektträger fixiert und anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Joel JSM 6330 bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht.

### 3.3.1.5 Dichte

Das reale Volumen der verwendeten Fasern sowie der Matrixpolymere (Granulat), d.h. exklusive offener bzw. zugänglicher Poren, wurde mit einem Heliumgas-Pyknometer (*Pycnomatic ATC*) der Firma *Porotec* bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben bei Normklima für 24 h konditioniert (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) und anschließend deren Masse bestimmt. Das Verhältnis von Probenmasse und realem Volumen ergibt den Dichtewert, der für die durchgeführten Untersuchungen einen maximalen relativen Fehler von 0,05 % aufwies.

### 3.3.2 Chemische Struktur

#### 3.3.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

##### ***In Lösung***

Die Charakterisierung der verwendeten Bio-Polyester sowie der Biokunststoff-Formulierungen hinsichtlich der molaren Comonomer-Zusammensetzung bzw. der Additive, die darin enthalten sind, gelang mittels Kernspinresonanzspektroskopie ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Die Messungen wurden an einem NMR-Spektrometer *Inova 500* der Firma *Varian Inc* bei einer  $^{13}\text{C}$ -Messfrequenz von 125,7 MHz und einer  $^1\text{H}$ -Entkopplungsfrequenz von 499,8 MHz durchgeführt (*inverse-gated-decoupling-technique*). Dazu wurden jeweils 100 mg der Proben in 1 ml deuteriertem Chloroform gelöst und bei einer Temperatur von 40 °C gemessen. Um ein hinreichend gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurden zwischen 12.000 und 20.000 Scans akkumuliert, was einer Messzeit von 21 bis 35 h pro Spektrum entsprach.

##### ***Am Festkörper***

Zur Ermittlung des MA-Pfropfgrades wurden  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen an einem *Inova 400* Spektrometer bei einer  $^{13}\text{C}$ -Messfrequenz von 100,6 MHz und einer  $^1\text{H}$ -Entkopplungsfrequenz von 399,9 MHz durchgeführt. Der NMR-Rotor (5 mm im Durchmesser) wurde jeweils mit ca. 500 mg der Festkörper-Probe gefüllt. Gemessen wurde bei Raumtemperatur und einer Probenrotation von 6 kHz. Pro Messung wurden ca. 17.000 Scans akkumuliert was einer Messzeit von 24 Stunden pro Spektrum entsprach.

Die Verarbeitung und Auswertung der Spektren, sowie die Integration der Signale, erfolgte mit der spektrometerinternen *VNMR*-Software. Die Nachweisgrenze für Pfropfstellen, Comonomeranteile und Additive liegt bei den verwendeten Messparametern bei etwa 0,5 mol%.

#### 3.3.2.2 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Das Matrixpolymer, i.d.R. PLA, wurde mittels Dichlormethan aus den Verbundmaterialien extrahiert (Probenkonzentration 1 Vol%). 100  $\mu\text{l}$  dieser Lösung wurden mit einer HPLC-Pumpe der Firma *Waters* bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min der Phenogelsäule der GPC-Messapparatur zugeführt, die mit einem Polystyrol-Standard kalibriert wurde. Als Konzentrationsdetektor diente ein RI-Detektor der Firma *Shodex*. Die Auswertung erfolgte mit der *PL Caliber GPC*-Software und lieferte neben der Molmassenverteilung die folgenden Kennwerte: das Zahlenmittel der Molmasse  $\bar{M}_N$ , das Gewichtsmittel der Molmasse  $\bar{M}_W$  und die Polydispersität *PD* bzw. die Uneinheitlichkeit der Moleküle.

#### 3.3.2.3 REM-EDX

Die zu untersuchenden Faseroberflächen wurden mit einer 4 nm dünnen Platinschicht besputtert und mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) *Joel JSM 6330* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht. Die Identifizierung der Elemente bzw. die Elementarzusammensetzung erfolgte mit Hilfe eines stickstoffgekühlten Silizium-Lithium-Detektors der Firma *Noran Instruments*.

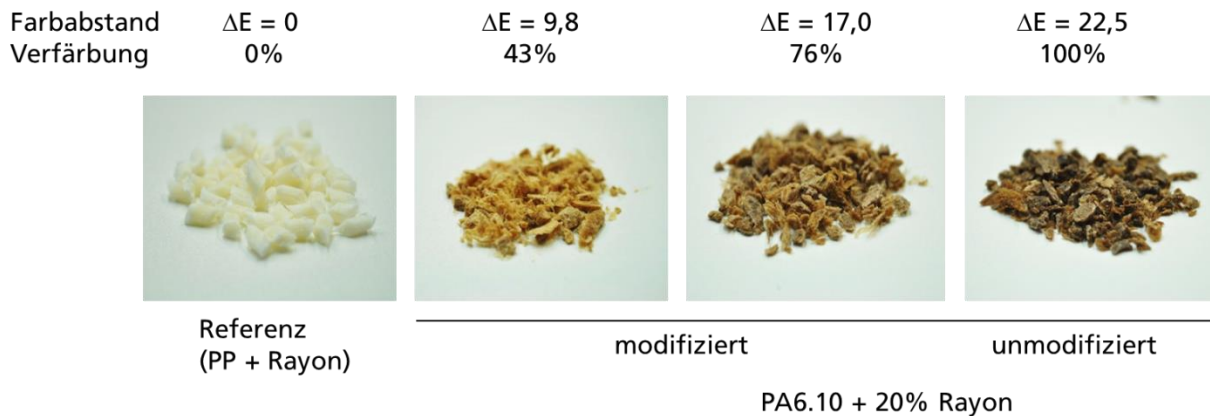
### 3.3.2.4 Farbmessungen

Zur Quantifizierung der Verfärbung von sowohl den hergestellten Verbundmaterialien (Granulat) als auch den thermisch gealterten Fasern wurden Farbmessungen basierend auf dem CIELAB-Farbraum durchgeführt. Der  $L^*a^*b^*$ -Farbraum (DIN EN ISO 11664-4) wird durch ein dreidimensionales Koordinatensystem beschrieben und orientiert sich an den physiologischen Eigenschaften der menschlichen Wahrnehmung. Die  $a^*$ -Achse beschreibt den Grün- oder Rotanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Grün und positive Werte für Rot stehen (Skala von -150 bis +100). Die  $b^*$ -Achse beschreibt den Blau- oder Gelbanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Blau und positive Werte für Gelb stehen (-100 bis +150). Die  $L^*$ -Achse beschreibt die Helligkeit bzw. die Luminanz der Farbe im Skalenbereich von 0 bis 100.

Aus fünf Messwerten für jeweils die  $a^*$ ,  $b^*$  und  $L^*$  Farbkordinaten wurden die Mittelwerte bestimmt. Der Farbabstand  $\Delta E$  bzw. die Verfärbung des zu untersuchenden Probenmaterialien im Vergleich zum Referenzmaterial ergibt sich nach Gleichung 3.11 aus der Summe des Quadrats der Änderung der drei Farbkordinaten  $a^*$ ,  $b^*$  und  $L^*$ . Als Referenzmaterial diente ein Verbund bestehend aus Polypropylen und 25 Masse% Rayon CR, welches *per se* die geringstmögliche Verfärbung in der Klasse der rayonfaserverstärkten Materialien aufweist.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3.11)$$

Für eine bessere Veranschaulichung wurden die Werte für  $\Delta E$  auf 100 % normiert, wobei 0 % dem Referenzmaterial mit der geringstmöglichen Verfärbung und 100 % der maximalen Verfärbung, d.h. einem unmodifizierten faserverstärkten PA6.10, entsprechen (Abbildung 3.7).



**Abbildung 3.7** Beispiele für Verbundmaterialien basierend auf PA6.10 mit unterschiedlicher Verfärbung

### 3.3.3 Mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften

Die angewandten mechanischen und thermo-mechanischen Charakterisierungsmethoden sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst und wurden entsprechend der zitierten DIN-Normen durchgeführt. Für den Zugversuch wurden spritzgegossene Probekörper (Schulterstäbe) vom Typ 5A (bei Compoundierung im Labormaßstab) bzw. vom Typ 1A (Compoundierung im Technikumsmaßstab) verwendet. Für die Durchführung des Biege-, Schlag- und Kerbschlagversuches sowie für die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit dienten Vielzweckprobekörper vom Typ 1A, deren Schultern durch spanende Bearbeitung entfernt wurden. Das Einbringen von Kerben (Typ eA) erfolgte schmalseitig an Typ 1A Probekörpern mit einer Tischkreissäge und normkonformem Sägeblatt (für Charpy-Kerbschlagversuch). Der Kerbgrundradius betrug 0,25 mm, die Kerbtiefe 2 mm. Für die Durchstoß- und Rebound-Versuche wurden spritzgegossene quadratische Probekörperplatten mit einer Kantenlänge von 40 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet.

Die Kennwerte aus dem Schlag-, Durchstoß-, Zug-, Biege-, und HDT-Versuch basieren auf den gemittelten Werten von sechs, fünf, fünf, drei bzw. einer Einzelprüfung(en).

Alle Probekörper sowie Fasern wurden 24 h vor der Prüfung in einem klimatisierten Prüflabor bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert. Dieser Standardkonditionierung schloss sich eine Lagerung der Probekörper für weitere 24 h in einem Tiefkühler an, für den Falle der Schlagprüfung bei -18 °C ( $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ).

Die Zugeigenschaften der verwendeten und behandelten Fasern wurden an Einzelfilamenten bei einer Einspannlänge von 20 mm entsprechend DIN EN ISO 5079 bestimmt. Die ermittelten Kennwerte entsprechen dem Mittelwert aus 30 Einzelprüfungen und sind auf die textiltechnische Größe des Titers  $f$  normiert, dem 25 Einzelprüfungen an einem Vibroskop zugrunde liegen.

**Tabelle 3.4** Auflistung der angewandten mechanischen und thermo-mechanischen Charakterisierungsmethoden, die daraus ermittelten Kennwerte und die berücksichtigten DIN-Normen

Charakterisierungsmethode	Gerät	Kennwert	Symbol	DIN EN ISO
Zugversuch <i>an Schulterstäben</i> <i>an Fasern</i>	Zugprüfmaschine	Festigkeit	$\sigma_{\max}$	
	<i>Zwick 1445</i>	Zugmodul	$E_{\text{Zug}}$	527-1,2
		Bruchdehnung	$\epsilon_b$	5079
Biegeversuch	Zugprüfmaschine	Biegefestigkeit	$\sigma_{f,\max}$	178
	<i>Zwick 1445</i>	Biegemodul	$E_{\text{Biege}}$	
		Biegespannung bei 3,5% Randfaserdehnung	$\sigma_{f,3.5\%}$	
Schlagversuch <i>Charpy-Anordnung</i>	Pendelschlagwerk	Schlagzähigkeit	$a_c$	179/1eU
	<i>Ohst</i>	Kerbschlagzähigkeit	$a_{cN}$	179/1eA
Durchstoßversuch	Fallwerk	Durchstoßenergie	$E_p$	6603-1,2
	<i>Fractoris</i>	Höchstkraft	$F_M$	
Reboundversuch		Dämpfung: Verlust-/ Speicherarbeit	$\Delta$	
Faserprüfung	Vibroskop 400 <i>Lenzing Instruments</i>	Titer/Feinheit	$f$	53812
Wärmeform- beständigkeits- temperatur	DMA 29280 3-Punkt Biege- Anordnung <i>TA Instruments</i>	HDT bei 1,8 MPa Randfaserspannung	$HDT_A$	75-1,2
		HDT bei 0,45 MPa Randfaserspannung	$HDT_B$	

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Eigenschaften der verwendeten Celluloseregeneratfasern

#### 4.1.1 Fasertyp

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Typen von *Rayon Reifencord* Garn des Herstellers *Cordenka GmbH* für die Verstärkung von PLA, bzw. weiteren Matrices, verwendet. Entsprechende Multifilamentgarne wurden vom Hersteller entweder als Endlosfaser oder in Form von 4 mm Kurzschnitt (KS) bereitgestellt. Der Fasertyp *Cordenka®610f* konnte durch Variation des Herstellungsprozesses in drei unterschiedlichen Feinheiten bzw. Durchmessern  $D$  geliefert werden. In nachfolgender Tabelle 4.1 sind die insgesamt fünf Fasertypen mit den für die Verstärkung relevanten mechanischen Eigenschaften zusammengefasst. Bei einer Faserfeinheit von 1,8 dtex sind für den Vergleich der drei Fasertypen *Cordenka®RT700*, *Cordenka®CR* und *Cordenka®610f* bezüglich der mechanischen Kennwerte E-Modul, Festigkeit  $\sigma_{max}$  und Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  keine Unterschiede mit statistischer Signifikanz gefunden worden. Es ist nicht zu erwarten, dass sich die im Bereich der Standardabweichung liegenden Unterschiede in den Verbundeigenschaften widerspiegeln. Bei der Gegenüberstellung der drei unterschiedlichen Faserfeinheiten 0,9 und 1,8 bzw. 3,4 dtex vom Fasertyp *Cordenka®610f* konnte mit wachsendem Durchmesser bzw. Titer eine leichte Zunahme des E-Moduls sowie der Bruchdehnung festgestellt werden. Dieser Befund widerspricht jedoch dem für Fasermaterialien allgemeingültigen Zusammenhang, wonach die Kennwerte E-Modul und Bruchdehnung gegenläufig sind. Ebenfalls entgegen den Erwartungen wurde kein Anstieg der Faserfestigkeit gefunden. Das von *Griffith* [151] formulierte „2. Paradoxon der Faserform“ welches besagt, dass je dünner eine Faser wird, desto größer ihre Festigkeit, trifft für die verwendeten Fasern nicht zu [1]. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin begründet, dass neben den unterschiedlichen Geometrien der Fasern auch die cellulosische Überstruktur, wie Anteil und Orientierung der amorphen bzw. kristallinen Phase, eine andere ist, die z.B. aus einer abweichenden Prozessführung (unterschiedliche Verstreckung oder Relaxierung) bei deren Herstellung resultieren könnte.

**Tabelle 4.1** Die verwendeten Fasertypen mit den für die Verstärkung relevanten physikalischen und mechanischen Eigenschaften

Fasertyp	Geometrie			Eigenschaften					
	Titer	D*	Länge	E-Modul		$\sigma_{max}$		$\varepsilon_b$	Dichte
<b>Cordenka®</b>	dtex	$\mu\text{m}^*$		cN/tex	GPa*	cN/tex	MPa*	%	$\text{g/cm}^3$
<b>RT700</b>	<b>1,8</b>	12,4	endlos & 4 mm KS	<b>1240</b> $\pm 50$	18,5	<b>52,5</b> $\pm 2,0$	790	<b>12,3</b> $\pm 2,1$	1,501 $\pm 0,005$
<b>CR</b>	<b>1,8</b>	12,4	endlos & 4 mm KS	<b>1280</b> $\pm 70$	19,2	<b>53,8</b> $\pm 1,9$	760	<b>11,8</b> $\pm 1,4$	1,502 $\pm 0,004$
<b>610f</b>	<b>0,9</b>	8,7	endlos	<b>1270</b> $\pm 80$	19,1	<b>51,0</b> $\pm 2,5$	765	<b>10,1</b> $\pm 0,9$	1,499 $\pm 0,002$
	<b>1,8</b>	12,4	endlos	<b>1320</b> $\pm 105$	19,8	<b>52,0</b> $\pm 3,1$	780	<b>12,9</b> $\pm 1,5$	1,498 $\pm 0,002$
	<b>3,4</b>	16,9	endlos	<b>1340</b> $\pm 82$	20,1	<b>52,1</b> $\pm 3,4$	780	<b>14,5</b> $\pm 1,4$	1,500 $\pm 0,003$

\* berechnete Werte, auf Grundlage der ermittelten Dichtewerte und der Annahme eines kreisrunden Faserquerschnittes



### 4.1.2 Physikalische Struktur

Mit den Methoden der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) und Polarisations-Lichtmikroskopie konnten die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Strukturparameter und Orientierungsfaktoren bestimmt werden, welche die übermolekulare Struktur der hauptsächlich verwendeten Celluloseregeneratfaser (Cordenka® RT700) beschreiben. Die WAXS-Planfilmaufnahme der unbehandelten Referenzfaser Cordenka® RT700, lässt in senkrechter Transmission die für Cellulose II typische Reflexlagen sowie die für cellulose Fasern typische Faserorientierung der kristallinen Bereiche erkennen (Abbildung 4.2). Durch Auswertung von Röntgendiffraktogrammen nach der von Fink *et al.* [105] beschriebenen Methode konnte der Anteil der kristallinen Phase auf 25 % beziffert bzw. ein darauf bezogener Hermans'scher Orientierungsfaktor von 0,86 ermittelt werden (Tabelle 4.2). Über die Bestimmung des Doppelbrechungsindex der Fasern mittels Polarisations-Lichtmikroskopie wird ein Faktor für die Gesamtorientierung  $f_G$  der cellulose Struktur zugänglich, der sich auf 0,53 beziffert. Der Gesamtorientierungsfaktor wiederum setzt sich aus dem amorphen  $f_a$  bzw. kristallinen  $f_c$  Orientierungsfaktor unter Berücksichtigung der jeweiligen Volumenanteile entsprechend den Gleichungen 3.1 und 3.2 zusammen. Da sowohl die Anteile der amorphen bzw. der kristallinen Phase als auch die Orientierungsfaktoren  $f_G$  und  $f_c$  bekannt sind, konnte der Wert für die Amorphorientierung  $f_a$  errechnet werden. Dieser beträgt 0,41 und beschreibt die Kettensegmentorientierung nicht kristalliner Bereiche. Kleinste Änderungen von  $f_a$  wirken sich jedoch stark auf die Gesamtorientierung des Systems aus, da über 70 % des Faservolumens aus dieser amorphen Phase besteht.

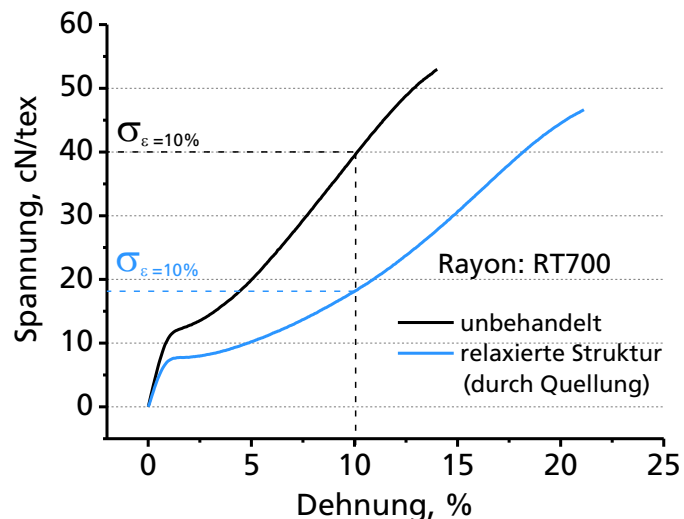
**Tabelle 4.2** Parameter zur Beschreibung der übermolekularen Struktur der hauptsächlich zur Verstärkung eingesetzten Celluloseregeneratfaser Cordenka® RT700, unbehandelt und nach Relaxierung in Wasser

Faser	Strukturparameter				Geometrie	
	$X_c$	$f_c$	$f_a$	$f_G$	D*	Länge
Cordenka® RT700	[%]				[ $\mu$ m]	[cm]
unbehandelt	25	0,860	0,41	0,53	13,7	100
nach Quellung in Wasser	25	0,854	0,39	0,48	14,2	98
Fehler des ermittelten Kennwertes in %	$\pm 2$	$\pm 0,001$			$\pm 1,0$	

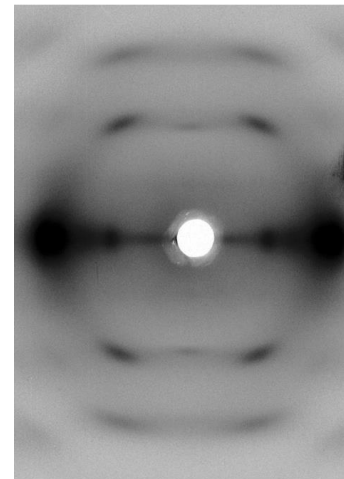
- \* Faserdurchmesser wurde mittels REM bestimmt  
 $X_c$  Kristallinitätsgrad (0...100 %)  
 $f_c$  Hermans'scher Orientierungsfaktor für kristalline Phase (0...1)  
 $f_a$  Orientierungsfaktor für amorphe Phase (0...1)  
 $f_G$  Gesamtorientierung (0...1)

Im Gegensatz zur Glasfaser, bzw. im Besonderen zur Kohlenstofffaser, ist die im Herstellungsprozess aufgezwungene orientierte Struktur der Celluloseregeneratfaser nicht permanent fixiert. Dies belegen die Ergebnisse aus Tabelle 4.2, wonach eine kurzzeitige Lagerung der Fasern in Wasser (Quellung) zu einer Relaxation der gesamten cellulose Überstruktur führt. Sowohl die Amorphorientierung  $f_a$  als auch die Kristallorientierung  $f_c$  ist gegenüber der unbehandelten Referenz signifikant reduziert. Als mögliche Ursache kommen in die Amorph-Phase eingedrungene Wassermoleküle in Betracht, die die starken intermolekularen Wechselwirkungen benachbarter Cellulosekettensegmente partiell aufheben können. Folglich würden die Ketten beweglicher werden und dadurch befähigt, aus ihrer aufgezwungenen und energetisch ungünstigen Lage bzw. aus der Faserachse heraus zu relaxieren. Gleiches gilt für die Kristallite, die in der „erweichten“ amorphen Phase eingebettet sind und damit als Ganzes ebenfalls gewisse Bewegungsfreiheitsgrade erlangen. Jedoch bleibt der Anteil der kristallinen Phase durch das Quellen in Wasser unverändert, da die Wassermoleküle in die dichtgepackten

Kristallite nicht eindringen können. Mit der Strukturänderung auf mikroskopischer Ebene geht eine Geometrieänderung auf makroskopischer Ebene einher, denn es wurde ein Schrumpf in Faserlängsrichtung um 2 % und eine Zunahme des Faserdurchmessers um 3,6 % ermittelt (Tabelle 4.2). Damit würde sich für die relaxierte Faser eine strukturbedingte Volumenzunahme ergeben, die vermutlich auf einer Dichteabnahme beruht. In Anbetracht der Vorstellung von „aufgelockerten“ amorphen Bereichen erscheint dies denkbar.



**Abbildung 4.1** Spannungs-Dehnungs-Kurve einer unbehandelten Rayonfaser und einer mit relaxierter Struktur



**Abbildung 4.2** WAXS-Planfilmaufnahme einer unbehandelten Rayonfaser (RT700)

Die Abnahme der Amorph- und Kristallitorientierung wirkt sich gravierend auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern aus. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Faser mit relaxierter Struktur signifikant flacher und leistet gegenüber der aufgetragenen Deformation einen deutlich geringeren mechanischen Widerstand. Kennzeichnend dafür ist der Kennwert der Spannung bei einer vorgegebenen Dehnung von 10 % ( $\sigma_{\varepsilon=10\%}$ ), der von 40,0 auf 18,0 cN/tex abfällt (Tabelle 4.3). Während der E-Modul der Faser nur geringfügig sinkt, nimmt die Duktilität, d.h. die Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  sowie die Brucharbeit  $W_B$ , deutlich um 50 % bzw. 20 % zu.

**Tabelle 4.3** Mechanische Kennwerte einer unbehandelten Rayonfaser und einer mit relaxierter Struktur

Faser	E-Modul	$\sigma_{\varepsilon=10\%}$	$\sigma_{\max}$	$\varepsilon_b$	$W_B$
Cordenka® RT700	[cN/tex]	[cN/tex]	[cN/tex]	[%]	[mJ]
unbehandelt	1240	40,0	52,5	12,3	0,14
relaxierte Struktur (Quellung in Wasser)	1110	18,0	48,2	20,0	0,17
<b>Änderung</b>	<b>-10%</b>	<b>-55%</b>	<b>-10%</b>	<b>+50%</b>	<b>+20%</b>

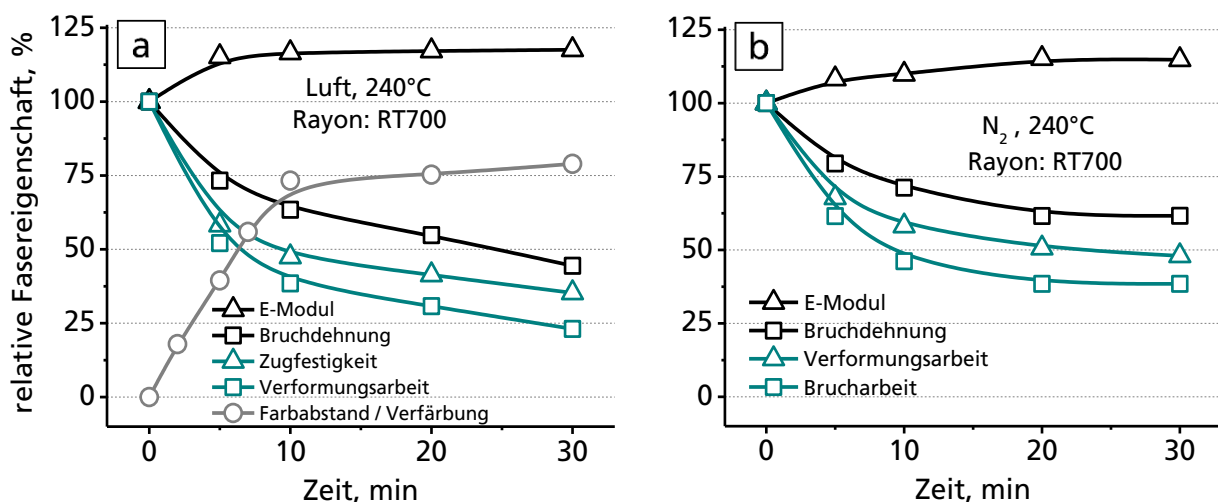
Derartig zäh-modifizierte Rayonfasern erfahren eine deutlich reduzierte Längeneinkürzung bei der Compoundierung und bewirken infolge dessen, und aufgrund der „neuen“ Fasereigenschaften, verbesserte Verbundeigenschaften, wie in Kapitel 4.2.8 gezeigt wird.

Neben der Quellung in Wasser kann die Relaxierung der übermolekularen Struktur und die damit einhergehende Zäh-Modifizierung der Celluloseregeneratfaser auch durch Wärme getriggert werden. Dies konnte von *Rihm* [99] gezeigt werden, der die Struktur von Celluloseregeneratfasern in Abhängigkeit der Wärmebehandlung untersuchte und feststellte, dass sich nach 5 min bei 180 °C die Orientierung der kristallinen Bereiche  $f_c$  von 0,943 auf 0,873 reduziert hatte.

### 4.1.3 Einfluss der thermischen Alterung

Celluloseregeneratfasern besitzen im Vergleich zu den konventionell zur Verstärkung eingesetzten Glas- bzw. Kohlenstofffasern keine stabile übermolekulare physikalische Struktur. Diese kann sich, wie im vorangestellten Kapitel gezeigt, durch z.B. einfachste Quellmittel (Wasser) oder Anwendung von Temperaturen über 150 °C stark verändern, mit z.T. gravierenden Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Auch die chemische Struktur der Celluloseregeneratfaser ist wenig stabil, insbesondere gegenüber thermischen Einflüssen, chemischen Verbindungen mit saurer oder basischer Wirkung oder Ionen (Metalle, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle). Schon bei der Einwirkung einer dieser Faktoren und im Besonderen wenn sie kombiniert auftreten, nimmt der Polymerisationsgrad der Cellulose ab, mit negativen Auswirkungen auf die mechanischen Fasereigenschaften. Schon bei Temperaturen von 220 °C für 12 min in Luft sind diese Auswirkungen signifikant, d.h. die Zugfestigkeit nimmt um mehr als 5 % ab [111]. Bei der Herstellung bzw. Compoundierung von PLA- oder PA-basierten Verbundmaterialien treten jedoch deutlich höhere Temperaturen von bis zu 250 °C auf, zudem in Anwesenheit von sauer bzw. basisch wirkenden Verbindungen (Carbonyl-, Carboxyl-, Amidgruppen). Eine verarbeitungsbedingte thermische Alterung der Fasern ist aus diesem Grund als sehr wahrscheinlich einzustufen.

In Abbildung 4.3 ist der Einfluss von Zeit und Temperatur auf die mechanischen Fasereigenschaften dargestellt, sowohl in sauerstoffhaltiger (Luft) als auch in inerter Atmosphäre (Stickstoff). Dafür wurden Faserproben in Reagenzgläser eingebracht, diese mit Stickstoff bzw. Luft befüllt, anschließend versiegelt und bei 240 °C für verschiedene Zeiten in einem Ofen gelagert. An den thermisch gealterten Faserproben wurden anschließend die mechanischen Eigenschaften bestimmt.



**Abbildung 4.3** Mechanische Fasereigenschaften und Faser Verfärbung in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 240 °C in Luft- (a) bzw. Stickstoff-Atmosphäre (b) jeweils relativ zur ungealterten Referenzfaser

Mit zunehmender Verweilzeit bei 240 °C nehmen die Kennwerte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung im Vergleich zur ungealterten Referenzfaser kontinuierlich ab, während der E-Modul bzw. die Verfärbung (Farbabstand  $\Delta E$ ) ansteigt. Der prozentual größte Einbruch der Fasereigenschaften erfolgt innerhalb der ersten 10 min, danach ist ein deutlich flacher werdender Verlauf zu beobachten. Über das gesamte Verweilzeitpektrum sind die Restfasereigenschaften für in Luftatmosphäre gealterte Proben deutlich geringer im Vergleich zu denen, die unter inerten Bedingungen (N<sub>2</sub>) gelagert wurden. Berücksichtigt man Verweilzeiten von ca. 5 min, wie sie für die Verfahrensschritte Compoundierung und Spritzgießen typisch sind, wären entsprechend Abbildung 4.3 Restzugfestigkeiten zwischen 60 und 65 % für im Bauteil befindliche Fasern zu erwarten, je nachdem wie effektiv Sauerstoff während des Verarbeitungsprozesses fern gehalten

werden kann. Unberücksichtigt bleiben hingegen die auf die Fasern einwirkenden hohen mechanischen Spannungen während der Compoundierung, sowie die chemischen Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Matrixmaterial und den darin enthaltenen Additiven, die sowohl eine nachteilige physikalische wie auch eine chemische Strukturveränderung hervorrufen können. Die tatsächlichen Restzugfestigkeiten wären dann noch deutlich geringer als die oben angegebenen 60 bis 65%.

Die thermisch induzierte Reduktion der mechanischen Kennwerte Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Brucharbeit, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, beruht sehr wahrscheinlich auf der Abnahme des Polymerisationsgrades (DP) der Cellulosemoleküle [152, 153]. Die niedermolekularen Cellulosemolekülfragmente können weniger intermolekulare Bindungskräfte (Wasserstoffbrückenbindungen) zu ihren nächsten Nachbarmolekülen aufbauen, gleiten bei einer mechanischen Belastung leichter voneinander ab und wirken bruchauslösend [152]. Man unterscheidet den alkalischen Abbau der Cellulosemoleküle vom Kettenende beginnend (*Peeling*) und die Spaltung der  $\beta$ -1,4-glykosidischen Bindung, welche an jeder Position in der Molekülkette stattfinden kann [98]. Letzterer Mechanismus ist wahrscheinlich der dominierende bei der Abnahme des DP der Cellulose und wird durch Anwesenheit von Wasser (hydrolytische Spaltung) sowie sauren Verbindungen katalysiert [98]. Der Katalysator Wasser liegt in physikalisch und chemisch gebundener Form in der Cellulosestruktur selbst vor. Eine stark physikalisch gebundene Form des Wassers, welches sich nicht durch Trocknung (bis 120 °C) entfernen lässt, ist zu 3 bis 4 Masse-% in der Cellulosestruktur enthalten. Chemisch gebundenes Wasser entsteht bei Temperaturen zwischen 150 bis 230 °C als Produkt der Dehydratisierungsreaktion [145]. Das heißt mit anderen Worten: Bei entsprechenden Temperaturen katalysiert die Cellulosestruktur ihren eigenen Abbau. Des Weiteren unterliegt die Cellulose in sauerstoffhaltiger Atmosphäre einer Autoxidation, wodurch der molekulare Abbau gegenüber inerten Bedingungen deutlich beschleunigt ist [154]. Der Mechanismus der Autoxidation, des alkalischen Abbaus (*Peeling*) und auch der glykosidischen Bindungsspaltung wird darüber hinaus von zweiwertigen Schwermetallionen katalysiert, die in Form von  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  durchaus in den verwendeten Cellulose regeneratfaser, bedingt durch den Viskoseherstellungsprozess, vorliegen können [98, 155, 156].

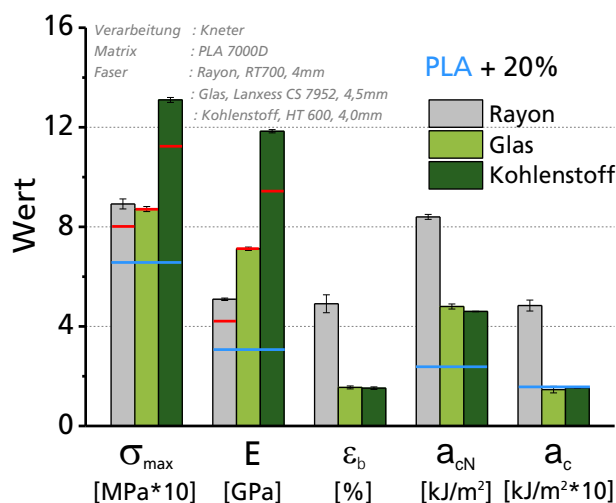
Der Anstieg des E-Moduls mit zunehmender Verweilzeit bei 240 °C um bis zu 20 %, sowohl in Luft als auch unter inerten Bedingungen, ist auf die Mechanismen der Nachkristallisation und Vernetzung zurückzuführen. Diese thermisch induzierten strukturellen Veränderungen der Cellulose wurden u.a. durch *Rihm* [99] bzw. *Scheirs et al.* [145] vorgeschlagen und auch experimentell bestätigt.

Die thermisch induzierte Verfärbung oder Vergilbung (Farbabstand  $\Delta E$ ) der Faserproben beruht auf der Bildung von Hydroxyaromaten und Furanen, die durch einen rein pyrolytischen Abbaumechanismus entstehen. Solche Verbindungen dienen als Farbzentren, die in Abhängigkeit der Konzentration eine Gelb- bis Braunfärbung in der Cellulosefaser hervorrufen [145].

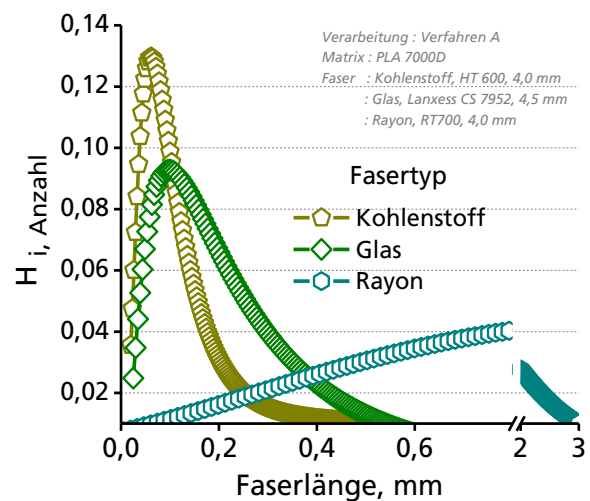
## 4.2 Celluloseregneratfasern in PLA-basierter Matrix

### 4.2.1 Fasertyp – Rayon- vs. Glas- vs. Kohlenstofffaserverstärkung

Die Verstärkungswirkung von Rayonfasern im Vergleich zu den konventionell zur Kunststoffverstärkung eingesetzten Glas- und Kohlenstofffasern ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Für den Vergleich wurde PLA mit jeweils 20 Masse-% Rayon-, Glas- bzw. Kohlenstofffasern kombiniert, wobei zur Herstellung der entsprechenden Verbundmaterialien alle Verarbeitungsparameter entlang der Prozessstufen Vorbehandlung, Compoundierung, Granulierung und Spritzgießen exakt beibehalten wurden. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass aufgrund der unterschiedlichen Dichten der drei eingesetzten Fasermaterialien (1,5 vs. 2,5 vs. 1,8 g/cm<sup>3</sup>) bei gleichen Fasergewichtsanteilen im Verbund, abweichende Faservolumenanteile resultieren (17 vs. 10 vs. 14 Vol.-%), die in Hinblick auf die Verstärkungswirkung jedoch von zentraler Bedeutung sind. Um einen exakteren Vergleich zum System PLA-Glas abzubilden, wurden die verstärkungsrelevanten Kennwerte Festigkeit und E-Modul für das System PLA-Rayon und PLA-Kohlenstoff für einen Faservolumenanteil von 10 % berechnet (rote Linien) und in Abbildung 4.4 den massenbezogenen Kennwerten gegenübergestellt. Die Berechnung der Kennwerte war durch einfache Interpolation möglich, da für beide Systeme, zwischen dem Faseranteil (0, 10 und 20 Masse-%) und dem E-Modul sowie der Festigkeit der Verbunde, ein streng linearer Zusammenhang gefunden wurden. Für die drei Systeme wurden handelsübliche und für die Herstellung von Kurzfaserverbundmaterialien geeignete Fasertypen mit vergleichbarer Ausgangslänge eingesetzt, die sich lediglich im Faserdurchmesser (12,5 vs. 14,0 vs. 7,5 µm) unterschieden. Es wurden weder Prozesshilfsmittel noch Haftvermittler eingesetzt. Darüber hinaus war eine auf allen Fasern befindliche Avivage mit dem Matrixmaterial PLA nicht kompatibel, so dass für die drei Materialkombinationen eine vergleichbare Faser-Matrix-Haftung resultierte.



**Abbildung 4.4** Zug- und Schlagzähigkeitseigenschaften von PLA-basierten Verbunden mit jeweils 20 Masse-% Rayon-, Glas- bzw. Kohlenstofffasern, rote Striche symbolisieren die Kennwerte für einen auf 10 Volumen-% normierten Faseranteil, blaue Striche symbolisieren das Niveau der unverstärkten PLA-Matrix



**Abbildung 4.5** Vergleichende Darstellung der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung (Giddings-Fit) von Restfaserlängen nach Compoundierung und Spritzgießverarbeitung für Rayon-, Glas- bzw. Kohlenstofffasern

In Bezug auf die Verbundsteifigkeiten (E-Modul) und den absoluten Verstärkungseffekt erweisen sich Kohlenstofffasern als am wirkungsvollsten, gefolgt von Glasfasern und Rayon. Der E-Modul der PLA-Matrix (3,0 GPa) wird für einen massenbezogenen Faseranteil von 20 % für Kohlenstoff vervierfacht, für Glas verdoppelt bzw. für Rayon um 50 % gesteigert. Bei einem Faservolumenanteil von 10 % ergibt sich gegenüber PLA eine Verdreifachung des E-Moduls für Kohlenstoff, eine Verdopplung für Glas und eine Steigerung um 20 % für Rayon. In diesem

Zusammenhang und für das untersuchte System scheint die Glasfaser jedoch am effizientesten zu verstärken. Zu dieser Schlussfolgerung gelangt man, wenn man den E-Modul des Verbundes im Verhältnis zum E-Modul der eingesetzten Faser betrachtet (Tabelle 4.4). Dieser Befund lässt sich wahrscheinlich auf die isotropen Eigenschaften der Glasfaser zurückführen. Das heißt, die Glasfaser würde, wenn sie denn nicht vollständig in Belastungsrichtung des Verbundes ausgerichtet ist, in viel höherem Maße zur Verstärkung beitragen können, als das es für die anisotropen Kohlenstoff- und Rayonfaser der Fall wäre. Gerade bei der hier vorliegenden Materialklasse der spritzgegossenen kurzfaserverstärkten Verbundmaterialien, sind nicht vollständig orientierte bzw. ausgerichtete Fasern sehr häufig zu finden.

Hinsichtlich der Verbundfestigkeiten wird der höchste relative Zuwachs mit 100 % durch Kohlenstofffasern erreicht, es folgen Glas- und Rayonfasern mit jeweils 20 %. Überraschend ist in diesem Zusammenhang, dass trotz der deutlich niedrigeren Faserfestigkeit von *Rayon* gegenüber Glas (780 vs. 3000 MPa), das Festigkeitsniveau der zugehörigen Verbundmaterialien auf annähernd demselben hohen Niveau liegt, was sowohl für einen massenbezogenen Faseranteil von 20 % wie auch für einen volumenbezogenen Faseranteil von 10 % gilt. Eine Ursache für die unerwartet niedrige Verstärkungswirkung von Glas- im Vergleich zu Rayon- und Kohlenstofffasern wurde auf mikrometerskaliger Verbundstrukturebene gefunden. Die Ergebnisse hierfür sind in Abbildung 4.5 und Tabelle 4.4 zusammengefasst. Daraus geht deutlich hervor, dass nach den Verarbeitungsschritten Compoundierung, Granulierung und Spritzgießen, in Abhängigkeit des eingesetzten Verstärkungsfasertyps, signifikant unterschiedliche Restfaserlängen im finalen Verbundmaterial vorliegen. Rayonfasern werden im Mittel lediglich um den Faktor 4 von 4,0 auf ca. 1,0 mm eingekürzt, während für Glas- und auch Kohlenstofffasern mittlere Faserlängen von lediglich 0,2 mm verbleiben, was einer Einkürzung um den Faktor 20 entspricht. Die vergleichsweise hohe Restfaserlänge für *Rayon* lässt sich auf deren Eigenschaften, d.h. insbesondere die außerordentlich hohe Zähigkeit ( $\varepsilon_b = 13\%$ ), zurückführen. Dieses besondere Eigenschaftsmerkmal führt dazu, dass die Fasern trotz der hohen dynamischen Belastungsfälle Zug, Biegung und Scherung, wie sie bei der Verarbeitung auftreten, nicht so häufig brechen. Deutlich weniger widerstandsfähig gegenüber diesen Belastungsfällen sind hingegen Glas- und insbesondere auch Kohlenstofffasern, die mit Bruchdehnungen  $\varepsilon_b$  von 4,0 bzw. 1,5 % einen eher spröden Charakter aufweisen.

**Tabelle 4.4** Mittlere Restfaserlänge  $\bar{x}_A$  im Verbund von Rayon-, Glas- bzw. Kohlenstofffasern sowie deren mechanische Eigenschaften E-Modul, Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  und Bruchdehnung  $\varepsilon_b$ , die errechnete kritische Faserlänge  $l_c$  und das sich daraus ergebende verstärkend wirkende Faservolumen

Fasertyp	Faserlänge in [ $\mu\text{m}$ ]				Verstärkendes Faservolumen		Fasereigenschaften		
	Vor*	Nach der Verarbeitung			$l_c^{**}$	[%]***	E-Modul	$\sigma_{max}$	$\varepsilon_b$
	$\bar{x}_A$	$l/d$	$x_{50}$	[GPa]			[MPa]	[%]	
Rayon	4000	1320	530	1060	130	<b>99</b>	20	780	13
Glas	4500	210	15	180	560	<b>10</b>	73	3000	4
Kohlenstoff	4000	160	21	110	360	<b>32</b>	240	3600	1,5

\* Herstellerangaben

\*\* errechnet nach Gleichung 2.2

\*\*\* nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode bestimmt

Wendet man die nach Gleichung 2.2 errechnete kritische Faserlänge  $l_c$  auf die Häufigkeitsverteilungen von Restfaserlängen an (siehe Kapitel 3.3.1.3), ergibt sich, dass lediglich 10 % bzw. 32 % des eingesetzten Glas- bzw. Kohlenstofffaservolumens festigkeitssteigernd wirken. Beim Einsatz von *Rayon* hingegen beträgt der wirksame Faseranteil 99 Volumen-%, was deutlich effizienter ist.

Aus den in Abbildung 4.4 gegenübergestellten Verbundschlagzähigkeiten geht hervor, dass im direkten Vergleich der drei Verstärkungsfasertypen die Rayonfaser als effizientester PLA-Schlagzähmodifikator wirkt. Gegenüber der unverstärkten PLA-Matrix wird mit *Rayon* die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  verdreifacht und die Schlagzähigkeit  $a_c$  um 150 % gesteigert. Bei der Glas- und Kohlenstofffaserverstärkung konnte lediglich eine Verdopplung der Kerbschlagzähigkeit ermittelt werden, während die Schlagzähigkeit auf unverändert niedrigem Niveau verbleibt. Für die drei betrachteten Verstärkungsfasertypen besteht ein empirischer Zusammenhang zwischen Faserbruchdehnung, der Restfaserlänge im Verbund sowie den resultierenden Verbundschlagzähigkeiten. Für z.B. Rayonfasern, die im Vergleich die höchsten Faserbruchdehnungen aufweisen, ergeben sich die höchsten Restfaserlängen im Verbund. Mit diesen wiederum werden die höchsten Verbundschlagzähigkeiten erhalten. Das steht in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus Kapitel 2.2.4, wonach die Verbundschlagzähigkeiten sehr sensitiv auf Strukturdefekte, Veränderung der Haftungsqualität und insbesondere auf Änderung der Faserlänge reagieren.

## 4.2.2 Faseranteil

Ein naheliegender Lösungsansatz zur Verbesserung der Eigenschaften der biobasierten Matrix ist es, den Anteil der Verstärkungsfaser im Verbund zu erhöhen. Wie aus der Fachliteratur zu diesem Thema entnommen werden kann (siehe Kapitel 2.2.3), ist mit steigendem Faseranteil jedoch keinesfalls ein linearer Anstieg der Verbundeigenschaften zu erwarten. Ganz im Gegenteil – überschreitet der Fasergehalt einen bestimmten Wert, kann das einen Abfall der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit und Schlagzähigkeit, zur Folge haben. Wird ein bestimmter minimaler Fasergehalt unterschritten, führt dies sogar zu einer Schwächung der Matrix. Berücksichtigt man zudem noch ökonomische Gesichtspunkte, wie z.B. die Kosten für Verarbeitung, die Faserkomponente und Additive, oder das Leichtbaupotential (resultierende Dichte), ist ein Optimum zwischen Faseranteil und resultierender Verstärkungswirkung anzustreben, was gewissermaßen der Verstärkungseffizienz entspricht.

Der Faseranteil wurde in 10 % Intervallen im Bereich von 0 bis 40 Masse-% variiert und die mechanischen Kennwerte aus dem Zug-, dem Biege- und dem Schlagversuch bestimmt. Bis zu einem Faseranteil von 30 Masse-% war die Prozessstabilität während der Verarbeitung für die einzelnen Herstellungsschritte Vorbehandlung, Compoundierung, Granulierung und Spritzgießen stets gewährleistet. Ein Faseranteil von 40 Masse-% (~ 35 Vol.-%) stellte die obere Grenze bezüglich der Verarbeitbarkeit nach Verfahren A und B dar.

### **Struktur der Verbundmaterialien**

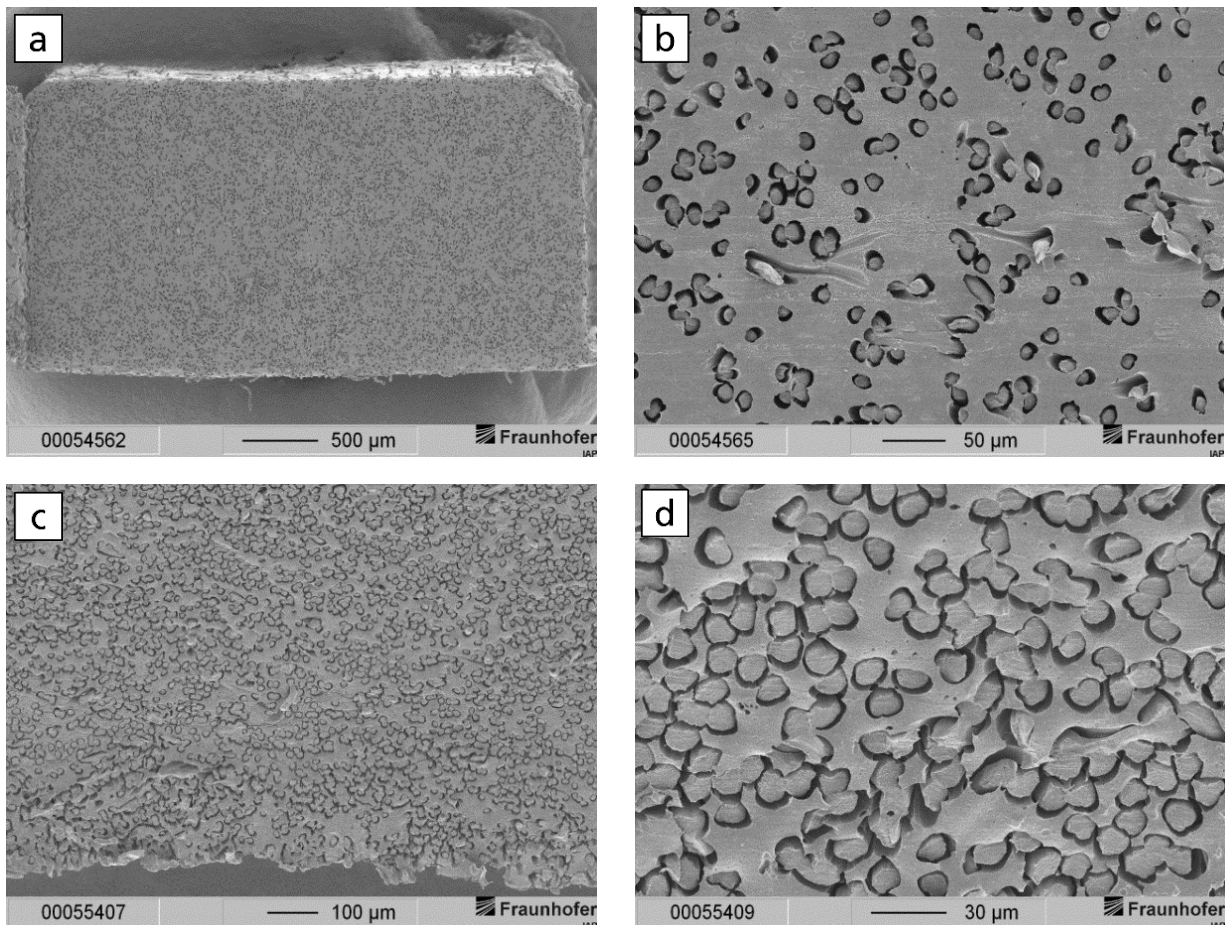
Für alle Faseranteile konnten mittels der bildgebenden Verfahren der Licht- (LiMi) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) keine makroskopischen Defekte, d.h. Inhomogenitäten, in der Verbundstruktur identifiziert werden. In Abbildung 4.6 sind entsprechende REM-Aufnahmen für Verbunde mit einem Fasergehalt von 20 wie auch für 40 Masse-% gegenübergestellt. Hierzu sei ergänzend erwähnt, dass zur besseren Visualisierung der Faserkomponente die Probenoberflächen vor der Untersuchung mit Chloroform geätzt wurden. Dadurch löst sich das direkt um die Faser befindliche Matrixmaterial auf, es entsteht ein Spalt um die Faser, wodurch diese erst als solche erkennbar wird (siehe Kapitel 3.3.1.4). Beide Verbunde zeigen auf makro- und mikroskopischer Skala eine hinreichend gute, d.h. homogene Verteilung der Faserkomponente. Es wurden weder Faseragglomerate noch Bereiche hoher bzw. niedriger Faserkonzentration gefunden.

Weitere wichtige und eigenschaftsbestimmende Strukturparameter sind die Restfaserlänge sowie die Faserorientierung. Die Restfaserlängen-Analyse nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode an einem Verbund mit 20 bzw. 40 Masse-% Faseranteil ergab nahezu identische mittlere Faserlängen  $\bar{x}_A$  von 1,32 mm bzw. 1,33 mm, was einem Aspektverhältnis von ca. 100 entspricht. Auskunft über die Faserorientierung erhält man indirekt über den Zusammenhang

zwischen Fasergehalt und E-Modul, der in Abbildung 4.7a dargestellt ist. Der lineare Verlauf weist auf eine mit steigendem Faseranteil gleichbleibende Faserorientierung hin.

Das allgemein für kurzfaserverstärkte Materialien bekannte Problem, dass mit steigendem Fasergehalt Restfaserlänge und Faserorientierung kontinuierlich abnehmen, trifft für das untersuchte PLA-Rayon-System nicht zu, denn beide Parameter bleiben über den gesamten Variationsbereich des Faseranteils nahezu konstant.

Ebenfalls unbeeinflusst von der Faserkomponente bzw. von deren Konzentration im Verbund ist der Strukturparameter der Matrix-Kristallinität. Gleichwohl, ob Fasern vorhanden sind oder nicht, die PLA-Matrix bleibt aufgrund des schnellen Abkühlens während des Spritzgießprozesses vollständig amorph. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 4.2.9 aufgeführt.



**Abbildung 4.6** REM-Aufnahmen des Querschnitts von Zugprüfstäben aus PLA-Rayon-Verbunden mit 20 Masse-% (a, b) und 40 Masse-% (c, d) jeweils eine Übersichtsaufnahme und Zoom in

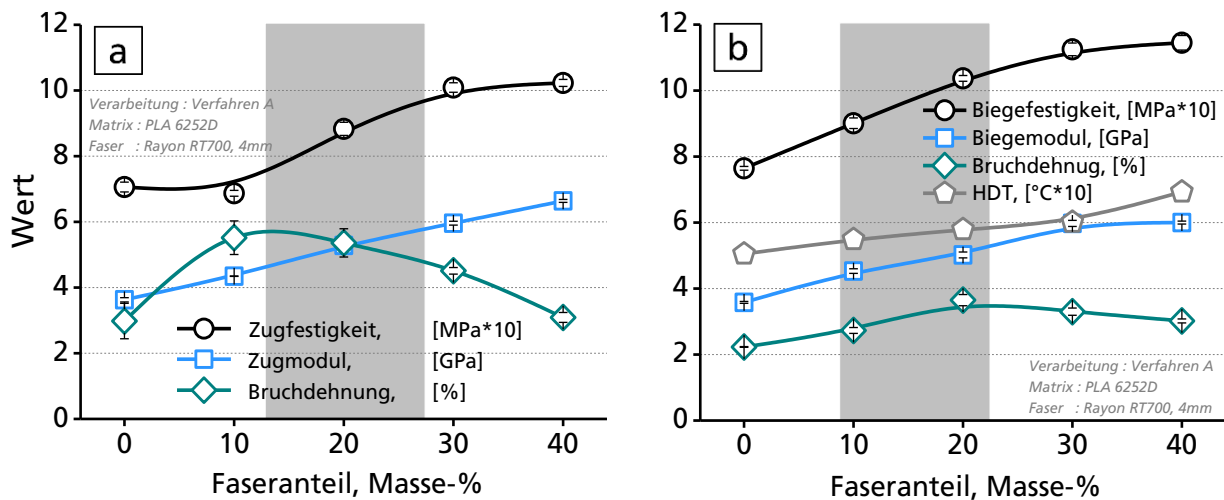
### **Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien**

In Abbildung 4.7 sind für alle Verbunde die Zug- und Biegemodul-Werte zusammengefasst. Sie zeigen in Abhängigkeit des Fasergehaltes einen linearen Anstieg und verhalten sich entsprechend dem erwartenden Verlauf (Kapitel 2.2.3). Nach der Theorie gilt: Je höher der Faseranteil, desto höher die resultierenden Modul-Werte. Mit 40 % Faseranteil werden Zug- bzw. Biegemodul-Werte von 6,6 bzw. 6,0 GPa erreicht, was gegenüber unverstärktem PLA mit 3,6 GPa, einem Zuwachs von 80 % bzw. 70 % entspricht. Pro 10 % Faseranteil werden 0,75 bzw. 0,6 GPa hinzugewonnen.

Die Zug- und Biegefestigkeiten der Verbunde steigen bis zu einem Fasergehalt von 30 % nahezu linear und erreichen Werte von 102 bzw. 114 MPa (~ 10 MPa pro 10 % Faseranteil), was gegenüber den unverstärkten Pendanten einem relativen Zuwachs von 45 bzw. 50 % entspricht. Bis zu einem Faseranteil von 30 % ist die Verstärkung am effizientesten, hervorgehoben durch



die grau hinterlegten Bereiche in den Grafiken aus Abbildung 4.7. Hingegen wird für Faseranteile zwischen 30 und 40 % ein Festigkeitsplateau erreicht, welches den Beginn einer abnehmenden Verstärkungseffizienz kennzeichnet. Materialien mit höheren Fasergehalten waren bedingt durch die hohen Viskositäten nicht mehr spritzgießfähig und konnten daher nicht erprobt werden. Es ist jedoch mit einem deutlichen Abfall der Festigkeiten zu rechnen, so wie dies vielfach für vergleichbare faserverstärkte Materialsysteme gefunden wurde [23, 25, 34].

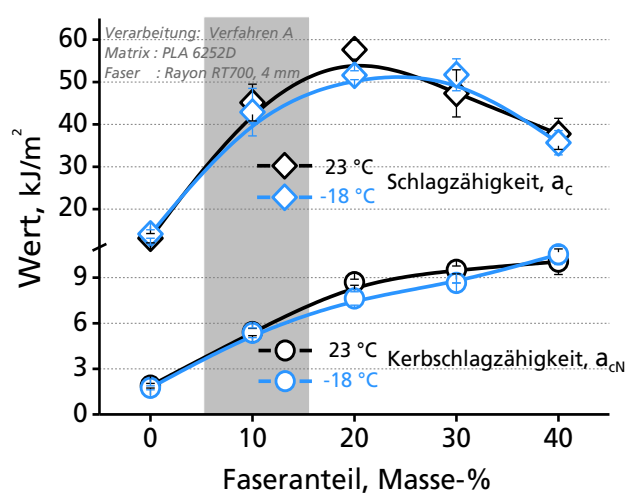


**Abbildung 4.7** Mechanische Kennwerte aus dem Zug- (a) und Biegeversuch (b) bzw. Wärmeformbeständigkeit (HDT<sub>B</sub>) von PLA-basierten Verbunden in Abhängigkeit des Rayonfaseranteils

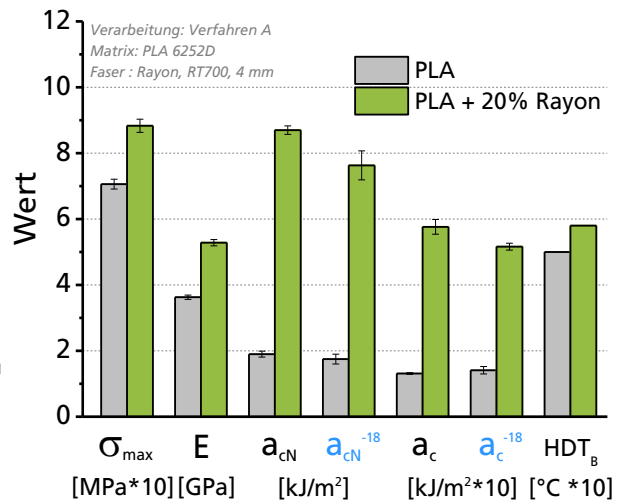
Die abnehmende Verstärkungseffizienz mit steigendem Fasergehalt kann durch eine abnehmende Grenzflächenschubfestigkeit begründet werden. Die Grenzflächenschubfestigkeit ist u.a. von den radialen Druckspannungen abhängig, die im erstarrten Festkörper auf den Fasern lasten [26, 27]. Diese nehmen proportional zum steigenden Fasergehalt ab, da auch der Anteil der aufschumpfenden Matrix (durch Abkühlung) reduziert ist [25]. Ein zweiter Erklärungsansatz für die abnehmende Verstärkungseffizienz, insbesondere bei hohen Fasergehalten, bezieht sich auf ein dehnungsbasiertes Fehlerkriterium [25]. Da mit steigendem Faseranteil die Verbundbruchdehnung sinkt, versagt der Gesamtverbund, bevor die maximal möglichen Spannungen auf die Fasern übertragen werden. Das Verstärkungspotential der Fasern wird somit nicht voll abgerufen. Das scheint auf das untersuchte System aus PLA und Rayon ebenfalls zuzutreffen, denn mit sinkender Verbundbruchdehnung (für Faseranteile > 20 %) nimmt auch die Verstärkungseffizienz (Festigkeit) ab. Nichtsdestotrotz sind die Verbundbruchdehnungen mit ca. 5 %, bei einem Faseranteil von 10 und 20 %, vergleichsweise hoch und übertreffen sogar jene der unverstärkten PLA-Matrix. Dieser Effekt ist für die klassischen kurzfaserverstärkten Materialsysteme (NFK, GFK, CFK) nicht bekannt, lässt sich wahrscheinlich jedoch auf die untypische Materialkombination von hochdehnbarer Verstärkungsfaser (Rayon:  $\varepsilon_b = 12,3\%$ ) und spröder Matrix (PLA:  $\varepsilon_b = 2,5\%$ ) zurückführen.

Für die Verbundschlagzähigkeit  $a_c$  bei Raumtemperatur und in der Kälte wurde ein ausgeprägtes Optimum für einen Faseranteil von 20 % gefunden, wobei die höchste Verstärkungseffizienz im Bereich zwischen 5 und 15 % Faseranteil liegt (Abbildung 4.8). Entsprechende Verbunde erreichen je nach Prüftemperatur Kennwerte von 50 bis 60 kJ/m<sup>2</sup>, was gegenüber unverstärktem PLA mit 14 kJ/m<sup>2</sup> nahezu einer Vervielfachung entspricht. Die enorme Verstärkungswirkung durch Rayon bei vergleichsweise geringem Faseranteil ist im Bereich der Kurzfaserverstärkung bisher unübertroffen und rechtfertigt damit die Bezeichnung „hocheffizienter Schlagzähmodifikator für spröde Matrices“. Für höhere Fasergehalte nimmt die Schlagzähigkeit der Verbunde wieder ab. Das abfallende Eigenschaftsniveau ist zum Teil auf eine abnehmende Grenzflächenschubfestigkeit mit reduzierter Faser-Matrix-Haftung als Folge sowie auf eine abnehmende Deformationsfähigkeit zurückzuführen. Des Weiteren ist bekannt, dass die Eigenschaft der Schlagzähigkeit sehr sensitiv auf Strukturdefekte wie Hohlräume, unzureichend benetzte Faseroberflächen, Faserenden, Bereiche hoher und niedriger Faserkonzentration oder

Faseragglomerate u.ä. reagiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass derartige bruchauslösende Störstellen in der Materialstruktur vorhanden sind, erhöht sich deutlich mit zunehmendem Faseranteil.



**Abbildung 4.8** Kennwerte aus dem Charpy-Schlagversuch von PLA-basierten Verbunden in Abhängigkeit des Rayonfaseranteils, gemessen bei Raumtemperatur (schwarz) bzw. in der Kälte (blau)



**Abbildung 4.9** Zusammenfassende Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch von PLA und PLA-Rayon-Verbunden bei einem Fasergehalt von 20 Masse%

Die Verbundkerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  bei Raumtemperatur und in der Kälte steigt bis zu einem Fasergehalt von 20 % nahezu linear ( $\sim 3,5$  kJ/m<sup>2</sup> pro 10 % Faseranteil), während für höhere Fasergehalte der Anstieg des Kennwertes langsam verflacht. Dies kennzeichnet den Beginn einer abnehmenden Verstärkungseffizienz. Für den maximal erreichten Faseranteil von 40 % wurde eine Verfünffachung der Kennwerte von 2 auf 10 kJ/m<sup>2</sup> gefunden.

Eine Absenkung der Prüftemperatur von 23 °C (RT) auf -18 °C führt nicht zu einer Versprödung der Verbunde, d.h. die Schlagzähigkeiten bleiben weitgehend unverändert. Dies ist zurückzuführen auf die für den Verbund eigenschaftsbestimmende PLA-Matrix, welche, solange sie sich im glasartigen bzw. eingefrorenen Zustand befindet (bei  $T < 50$  °C), keine temperaturbedingte Zustandsänderung erfährt und damit keine sprunghaften Eigenschaftsänderungen ausgelöst werden.

Die Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$ , die eng mit der Glasübergangstemperatur bzw. der Erweichungstemperatur  $T_g$  der PLA-Matrix verknüpft ist, wird durch Erhöhung des Faseranteils nicht wesentlich verbessert. Der geringe Anstieg der  $HDT_B$ -Kennwerte von 50 auf maximal 68 °C beruht weniger auf einer veränderten, d.h. kristallisierten Matrix als vielmehr auf der Wechselwirkung zwischen der Matrix und der Faseroberfläche. Bei makroskopischer Deformation des Prüfkörpers tritt im Erweichungsbereich der PLA-Matrix Energiedissipation auf, die durch Abgleitprozesse zwischen den beweglichen PLA-Molekülen und den starren Fasern verursacht wird. Diese Grenzflächenreibung erhöht sich proportional zur Faseroberfläche und damit zum Faseranteil im System. Ein erhöhter Kristallinitätsgrad im Bereich der Faseroberfläche (Nukleierungseffekt) kann als Ursache für die leicht erhöhten  $HDT_B$ -Werte ausgeschlossen werden. Der Vergleich aus Kapitel 4.2.9 zeigt, dass Spritzgießprüfkörper (schnelle Abkühlung) aus dem Verbundmaterial bzw. aus unverstärktem PLA jeweils keine Kristallinität aufweisen. Ebenso wenig können Nachkristallisationsprozesse während der HDT-Prüfung das Ergebnis verfälschen, da diese für das untersuchte System erst bei Temperaturen  $> 80$  °C starten.

Eine signifikante Erhöhung der  $HDT_B$ -Werte ist im Wesentlichen nur für Kristallinitätsgrade der PLA-Matrix größer als 35 % möglich, wobei eine feine und homogene Verteilung der kristallinen Strukturen Grundvoraussetzung ist [68]. Derartige Strukturen lassen sich für die „kristallisationsunfreudige“ PLA-Matrix jedoch nur durch langsames Abkühlen aus der Schmelze oder Tempern einstellen (Kapitel 4.2.9).

In Bezug auf die Verstärkungseffizienz erwies sich für die vier getesteten Faserkonzentrationen ein Anteil von 20 Masse-% als optimal. Für diesen Verbund sind die getesteten und verstärkungsrelevanten Eigenschaften in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Alle Eigenschaften sind im Vergleich zur Referenz signifikant verbessert, wobei sich die höchsten relativen Zuwächse für die Kennwerte Kerbschlagzähigkeit  $a_{cV}$  (+ 300 %) und Schlagzähigkeit  $a_c$  (+ 200 %) ergeben, gefolgt vom E-Modul (+ 50 %), der Festigkeit  $\sigma_{max}$  (+ 25 %) und der Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$  (+ 15 %). Damit stellen Verbunde mit einem Faseranteil von 20 Masse-% einen sinnvollen Ausgangspunkt dar, um an diesem „Standardmodellverbund“ weitere Strukturparameter wie z.B. die Fasergeometrie, die Faserlänge und die Haftvermittlung untersuchen zu können.

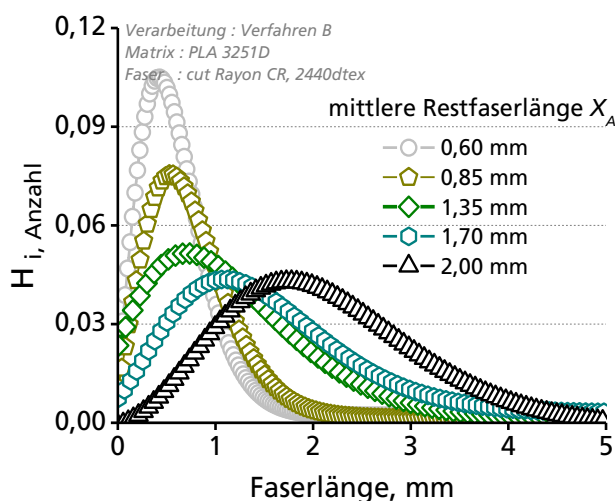
### 4.2.3 Faserlänge

In Hinblick auf mögliche weitere mechanische Eigenschaftsverbesserungen von PLA-Rayon-Verbunden bei einem gegebenen Faseranteil von 20 Masse-%, ist die im Verbund vorliegende Restfaserlänge ein entscheidender Strukturparameter. Dabei gilt für kurzfaserverstärkte Materialien im Allgemeinen die Regel, dass je länger die Fasern sind, desto vorteilhafter die mechanischen Verbundeigenschaften (Kapitel 2.2.4). In welchem Maße und in welchem Faserlängenbereich dies auf das vorliegende System zutreffend ist, wurde untersucht und ist im Folgenden beschrieben.

#### Struktur und Eigenschaften der Verbundmaterialien

Mit einem Stapelschneider (*2.0 series tow cutter*) der Firma *DM&E Corporation* wurden aus einem endlosen Multifilamentgarn Kurzschnittfasern mit mittleren Faserlängen von ~ 1,5 mm, ~ 3,0 mm, ~ 6,0 mm und ~ 12 mm erzeugt und als Ausgangsmaterial für die Compoundierung eingesetzt. Für die vier Compoundierversuche wurden identische Prozessparameter angewendet, wobei der Compound mit 1,5 mm langen Ausgangsfasern in den zwei Varianten „Standard“ und „Kurz“ granuliert wurde. Aus diesen Verarbeitungsversuchen resultierten letztendlich fünf Verbundmaterialien, die mittels Spritzgießen zu Normprüfkörpern verarbeitet wurden.

Wie aus Abbildung 4.10 hervorgeht, unterscheiden sich die fünf Verbundmaterialien dadurch, dass die darin vorliegende Faserkomponente durch eine deutlich unterschiedliche Verteilung von Restfaserlängen charakterisiert ist. Ausgehend von der ganz linken Kurve (grau) verschiebt sich das lokale Maximum systematisch zu höheren Werten. Die Verteilung wird breiter und der Anteil kürzerer Fasern sinkt, während der Anteil längerer Fasern steigt.



vor der Verarbeitung [mm]	nach $\bar{x}_A$ in [mm]	Verstärkendes Faservolumen [%]
1,5	0,6*	96
1,5	0,85	98
3,0	1,35	98
6,0	1,7	100
12,0	2,0	100

\*eingestellt durch veränderte Granulierung des extrudierten Stranges („Kurz“)

**Abbildung 4.10** PLA-Rayon-Verbunde mit unterschiedlicher mittlerer Restfaserlänge, vergleichende Darstellung der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung (Giddings-Fit)

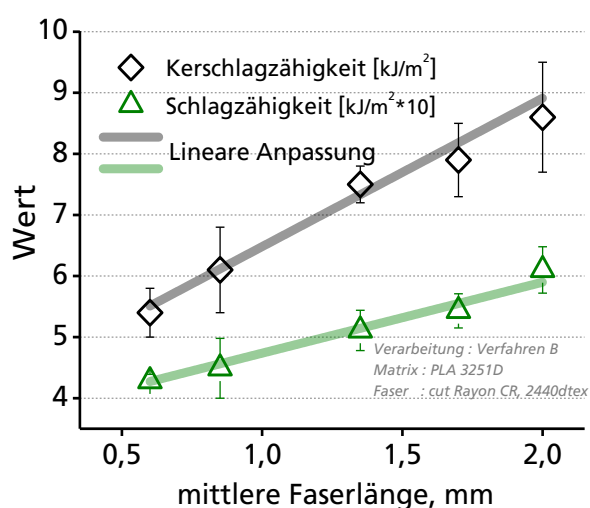
**Tabelle 4.5** Mittlere Faserlängen vor und nach der Verarbeitung (Compoundierung, Granulierung, Spritzgießen) sowie Anteil des verstärkenden Faservolumens im Verbund

Die aus den fünf Verteilungen berechneten Kennwerte sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Trotz unterschiedlichster mittlerer Faserlängen  $x_A$  von 0,6 mm, 0,85 mm, 1,35 mm, 1,7 mm und 2,0 mm ist das zur Verstärkung (Festigkeiten) beitragende Faservolumen für alle Systeme annähernd gleich. Selbst im System mit der größten Fraktion kürzerer Fasern ( $x_A = 0,6$  mm) liegen 96 % des Faservolumens über der kritischen Faserlänge und wirken verstärkend (Tabelle 4.5). Damit ist eine gute Vergleichbarkeit der fünf Verbunde gegeben, da die Eigenschaften weitgehend nur durch den Strukturparameter der Faserlänge bestimmt werden und nicht durch Nebeneffekte verfälscht sind.

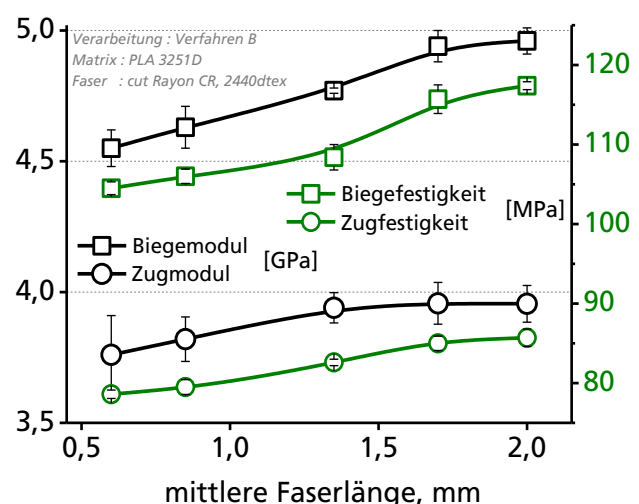
Wie aus Abbildung 4.11 und 4.12 eindeutig zu entnehmen ist, entsprechen PLA-Rayon-Verbunde dem allgemeinen Trend, dass mit zunehmender Faserlänge die mechanischen Eigenschaften ansteigen. Bei differenzierter Analyse wird deutlich, dass zwischen den äußeren Grenzen des Variationsbereiches der Kennwert der Verbundkerbschlagzähigkeit am deutlichsten ansteigt (+ 60 %), gefolgt von der Schlagzähigkeit mit 40 % relativem Zuwachs. Weniger sensitiv reagieren die Kennwerte der Biege- und Zugfestigkeit mit 12 % bzw. 10 % sowie die Biege- und Zugmodul-Werte mit nur 10 % bzw. 5 % relativem Zuwachs.

Dem Verlauf der Zugfestigkeit und des Zugmoduls aus Abbildung 4.12 ist zu entnehmen, dass das Maximum der Kennwerte (*Level off*) bereits bei mittleren Faserlängen von 1,7 mm erreicht ist. Ein ähnliches Verhalten gilt für die ermittelten Biegeeigenschaften, nur dass die entsprechenden mittleren Faserlängen für die das Maximum erreicht wird, mit 1,7 bis 2,0 mm etwas zu höheren Werten verschoben sind. Sowohl für die Biege- als auch Zugeigenschaften werden nach Erreichen des Plateaus keine weiteren Steigerungen erwartet (Kapitel 2.2.4).

Hingegen lässt der lineare Zusammenhang von Schlagzähigkeitskennwerten und mittlerer Faserlänge aus Abbildung 4.11 erwarten, dass eine weitere Erhöhung der Faserlänge über den untersuchten Variationsraum hinaus zusätzliche Kennwertsteigerungen erbringen könnte. Diese Vermutung wird u.a. durch die Versuche von *Einsiedel et al.* [126] bestätigt. An den dort beschriebenen PLA-Rayon-Verbundmaterialien (Faseranteil 30 Masse-%) mit mittleren Faserlängen von sogar 3,0 mm wurden mit 76,6 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 33,4 kJ/m<sup>2</sup> Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeiten ermittelt, die deutlich über den hier dargestellten Werten liegen. In diesem Zusammenhang scheinen endlosfaserverstärkte PLA-Rayon-Verbunde hinsichtlich des resultierenden Schlagzähniveaus das größte Potential zu haben, jedoch finden sich in der wissenschaftlichen Literatur für derartige Materialien keine entsprechenden Schlagzähigkeitskennwerte.



**Abbildung 4.11** Mechanische Kennwerte aus dem Schlagversuch von PLA-basierten Verbunden mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der mittleren Faserlänge



**Abbildung 4.12** Mechanische Kennwerte aus dem Zug- und Biegeversuch von PLA-basierten Verbunden mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der mittleren Faserlänge

Eine effiziente Erhöhung der Faserlängen im finalen Verbundmaterial erfolgt praktischerweise nicht durch eine höhere Ausgangsfaserlänge, sondern vielmehr durch eine Reduzierung der verarbeitungsbedingten Faserlängeneinkürzung. Dies kann durch Anwendung von faserschonenden Compoundierverfahren realisiert werden. Ein solches Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass während des Mischens einerseits niedrige Scherraten sowie Scherkräfte auftreten und andererseits möglichst geringe Temperaturen sowie kurze Materialverweilzeiten eingestellt werden. Das führt zu dem Ergebnis, dass der Faserbruch minimiert und der thermisch induzierte molekulare Abbau der Cellulose weitgehend unterbunden ist (Kapitel 4.1.3). Die technische Umsetzung kann durch den Einsatz von geeigneten Mischelementen (Geometrien) bzw. deren Anordnung entlang der Extruderschnecke erfolgen. Dies stellt jedoch einen verfahrenstechnischen Optimierungsschritt dar, der anders als die materialspezifischen Lösungsansätze, nicht Bestandteil dieser Arbeit war und damit in den Untersuchungsreihen nicht berücksichtigt wurde.

Vielversprechende material- bzw. strukturspezifische Lösungsansätze, die zu einer Reduzierung der verarbeitungsbedingten Faserlängeneinkürzung beitragen, sind im Folgenden aufgelistet. Beispielweise führt eine Erhöhung der Polarität der Faseroberfläche gegenüber der Matrix zu dem Effekt einer weniger intensiven Benetzung der Faser durch die Schmelze und damit zu einer geringeren mechanischen Beanspruchung derselben (Kapitel 4.2.7). Weiterhin kann durch den Einsatz von Fasern mit größerem Querschnitt, deren Widerstand gegenüber Bruch erhöht werden (Kapitel 4.2.4). Ähnlich positive Effekte werden in Kapitel 4.1.2 für Fasern mit relaxierter Struktur beschrieben. Alle drei Lösungsansätze funktionieren unabhängig vom angewandten Compoundierverfahren, lassen sich einfach umsetzen und führen zu deutlichen Steigerungen der Restfaserlängen im finalen Verbund.

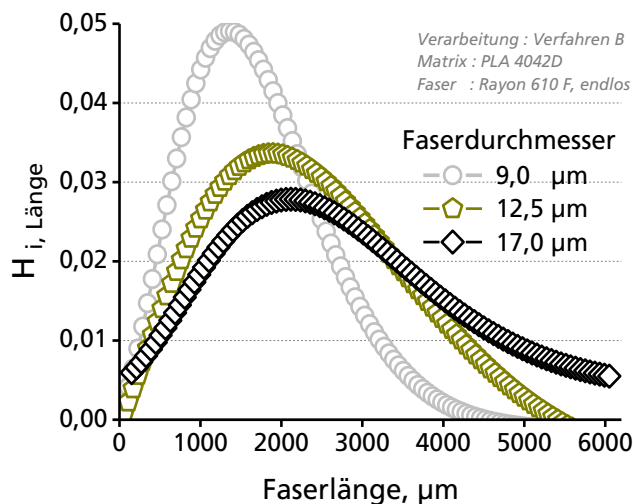
#### 4.2.4 Faserdurchmesser

Ein weiterer Lösungsansatz zur Verbesserung der Verbundeigenschaften bei einem gegebenen Faseranteil von 20 % ist der Einsatz von Fasern mit einem feineren Durchmesser bzw. höherem Aspektverhältnis. Das große Potential dieses Ansatzes ist für vergleichbare faserverstärkte Materialsysteme durch theoretische Modelle sowie praktische Experimente vorhergesagt bzw. bestätigt worden [118, 122]. Mit feinerem Durchmesser nimmt die Faseroberfläche zu und damit die Wechselwirkungsfläche mit der umgebenden Matrix, wodurch Kräfte effizienter von der Matrix auf die Verstärkungskomponente übertragen werden. Den Effekt, dass die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigenschaften eine immer größere Rolle spielen je kleiner die zu betrachtenden Teilchen werden, nutzt auf einer 1000-fach kleineren Größenordnung auch die Nanotechnologie. Bei den durchgeführten Versuchen wurden Rayonfasern mit annähernd gleichen mechanischen Eigenschaften (Tabelle 4.1) jedoch unterschiedlichen Faserdurchmessern, d.h.  $\sim 9 \mu\text{m}$ ,  $\sim 12,5$  und  $\sim 17 \mu\text{m}$ , zur Verstärkung von PLA eingesetzt.

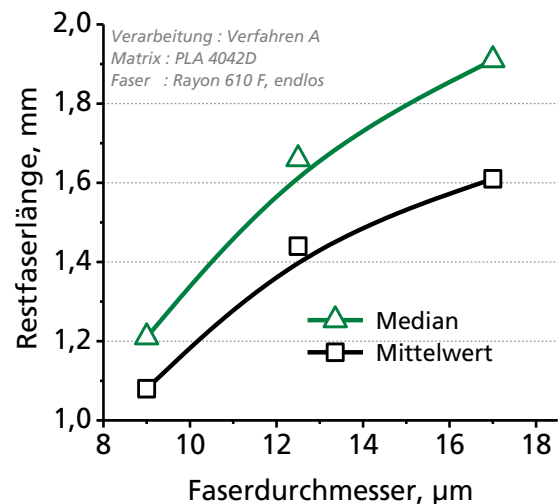
##### **Struktur der Verbundmaterialien**

In welchem Maße die Fasern im Verbund verstärkend wirken, hängt, wie im vorangestellten Kapitel gezeigt, u.a. von den im Verbund vorliegenden Restfaserlängen ab. Für das untersuchte System gilt, dass je länger die Fasern werden, desto vorteilhafter die Verbundeigenschaften. In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, dass bei der Verbundherstellung, d.h. insbesondere bei der Compoundierung und dem Spritzgießprozess, Fasern unterschiedlichen Durchmessers verschieden stark eingekürzt werden. Dies ergab die Analyse der drei Verbundmaterialien hinsichtlich der Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen bzw. den daraus ermittelten Kennwerten Mittelwert  $x_A$  und Median  $x_{50}$ , die in Abbildung 4.13 und 4.14 sowie Tabelle 4.6 dargestellt sind. Daraus geht deutlich hervor, dass mit zunehmendem Faserdurchmesser die Restfaserlängen im Verbund stark ansteigen und deren Verteilung um das lokale Maximum breiter wird. Darüber hinaus verschiebt sich das Maximum der Verteilung hin zu höheren Werten, d.h. der Anteil kurzer Fasern sinkt, während der Anteil längerer Fasern steigt. Während der

größte Anteil der z.B. 17- $\mu\text{m}$ -dicken Fasern Längen von 1,5 bis 3,5 mm aufweist, liegt die Mehrheit der 9- $\mu\text{m}$ -dünnen Pendants hingegen im Bereich von nur 0,5 bis 2,0 mm Länge. Dass Fasern dünneren Durchmessers während des Compoundierprozesses häufiger brechen, ist im Wesentlichen auf zwei Ursachen zurück zu führen. Zum einen leisten diese einen geringeren mechanischen Bruchwiderstand gegenüber einwirkenden Kräften (9,0  $\mu\text{m}$  = 4,6 cN vs. 17,0  $\mu\text{m}$  = 17,6 cN), zum anderen ist die unerwünschte Krafteinleitung (Scherung) durch deren höhere Wechselwirkungsfläche zur umgebenden Schmelze intensiviert. Was im Festkörper von deutlichem Vorteil ist, erweist sich während der Verarbeitung als Handicap.



**Abbildung 4.13** Vergleichende Darstellung der längenbezogenen Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen (Giddings-Fit) für Verbunde mit Rayonfasern unterschiedlichen Durchmessers nach Compoundierung und Spritzgießverarbeitung



**Abbildung 4.14** Mittelwert und Median aus der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser

Ein ausreichender Spannungstransfer von der Matrix auf die Faser bzw. ein Verstärkungseffekt ist nur dann gewährleistet, wenn die im Verbund vorliegenden Fasern die kritische Faserlänge  $l_c$  überschreiten. Die kritische Faserlänge kann nach Gleichung 2.2 aus der Schubfestigkeit der PLA-Matrix ( $\tau_m = 70 \text{ MPa}$ ) und der Festigkeit  $\sigma_{f, \text{max}}$  (Tabelle 4.1) sowie dem Durchmesser  $D$  der verwendeten Faser berechnet werden. Die experimentelle Bestimmung der kritischen Faserlänge wurde an Bruchflächen von im Zugversuch gebrochenen Prüfkörpern, im Bereich der höchsten Faserorientierung nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode durchgeführt. In Tabelle 4.6 ist für jeden Faserdurchmesser die berechnete ( $l_c$ ) der experimentell bestimmten ( $l_{c, \text{exp}}$ ) kritischen Faserlänge gegenübergestellt. Für beide Varianten offenbart sich der gleiche Trend, dass mit abnehmendem Faserdurchmesser die kritische Faserlänge ansteigt. Dass die Absolutwerte für  $l_c$  und  $l_{c, \text{exp}}$  voneinander abweichen, liegt darin begründet, dass bei der Berechnung von  $l_c$  von einer ideal zylindrischen Fasergeometrie und einer idealen Faser-Matrix-Haftung ausgegangen wird. Beide Bedingungen sind für das real untersuchte Materialsystem jedoch nicht voll zutreffend. Für den Fall der experimentell bestimmten kritischen Faserlänge  $l_{c, \text{exp}}$  werden solche auf das Ergebnis verfälschend wirkende Faktoren nicht einbezogen und daher realistischere Werte erhalten. Wendet man  $l_{c, \text{exp}}$  auf die längenbezogene Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen an, wird ein quantitativer Kennwert für das im Verbund verstärkend wirkende Faservolumen erhalten. Dieser ist, wie in Tabelle 4.6 gezeigt, unabhängig vom verwendeten Faserdurchmesser und beträgt für die drei untersuchten Verbunde annähernd 100 %. Dieser Befund war nicht unbedingt zu erwarten, bedenkt man, dass mit zunehmendem Faserdurchmesser die kritische Faserlänge steigt und damit die Verstärkungseffizienz abnimmt. Jedoch wird dieser negative Effekt überraschend dadurch kompensiert, dass gerade die dickeren Fasern eine geringere verarbeitungsbedingte Faserlängeneinkürzung erfahren.

**Tabelle 4.6** Mittelwert  $x_A$  und Median  $x_{50}$  aus der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen vor und nach der Verarbeitung, die errechnete ( $l_c$ ) und experimentell bestimmte kritische Faserlänge  $l_{c,exp}$  mit dem sich daraus ergebenden verstärkenden Faservolumen jeweils in Abhängigkeit des Durchmessers  $D$  der eingesetzten Fasern

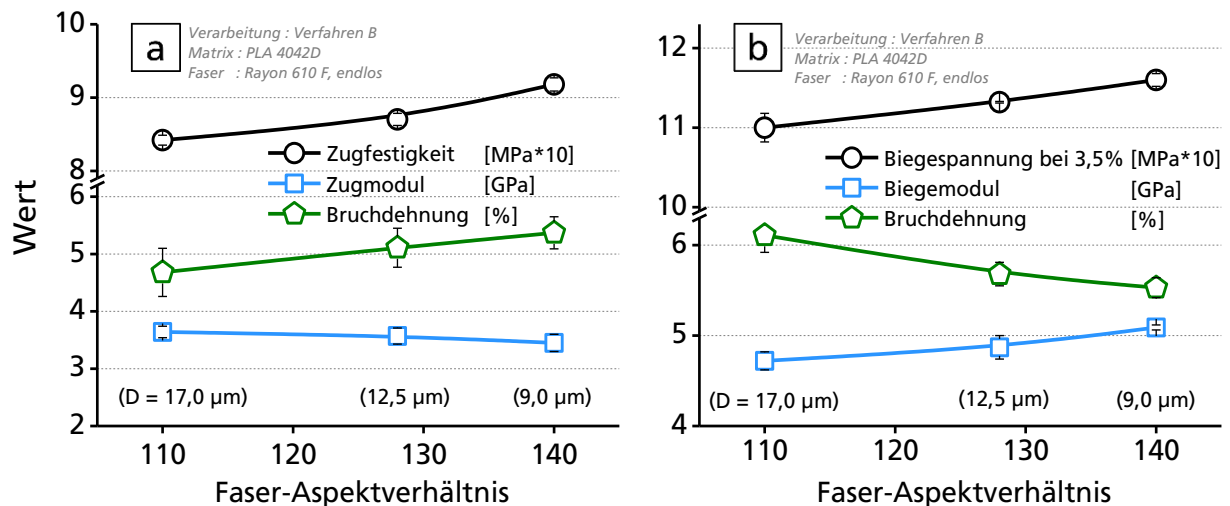
Faserdurchmesser $D$ [ $\mu\text{m}$ ]	Faserlänge in [mm]			verstärkendes Faservolumen		
	vor	nach der Verarbeitung		$l_c$	$l_{c,exp}$	[%]
		$\bar{x}_A$	$x_{50}$			
9,0	~ 7,0	1,21	1,08	0,08	0,32	<b>97,5</b>
12,5	~ 7,0	1,60	1,44	0,12	0,38	<b>99,0</b>
17,0	~ 7,0	1,91	1,61	0,16	0,44	<b>99,4</b>

### **Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien**

Die drei Verbunde für deren Verstärkung Fasern unterschiedlichen Durchmessers  $D$  eingesetzt wurden, weisen zwar einen vergleichbaren Anteil von verstärkend wirkenden Faservolumen auf, jedoch wurden erheblich voneinander abweichende mittlere Restfaserlängen  $x_A$  (1,2 – 1,9 mm) gefunden (Tabelle 4.6). Da sowohl der Faserdurchmesser wie auch die Faserlänge die Verbundeigenschaften entscheidend beeinflussen, müssen sie bei der Interpretation der Ergebnisse auch berücksichtigt werden. In diesem Kontext ist es hilfreich, beide Fasergeometrieparameter zusammenzufassen und durch das Faser-Aspektverhältnis auszudrücken. Dazu wurde für die drei Verbunde jeweils die mittlere Restfaserlänge  $x_A$  aus Tabelle 4.6 mit dem zugehörigen Faserdurchmesser (9,0  $\mu\text{m}$ , 12,5  $\mu\text{m}$ , 17,0  $\mu\text{m}$ ) ins Verhältnis gesetzt. Das Aspektverhältnis ist damit der bestimmende Strukturparameter in den hergestellten Verbunden, dessen Einfluss auf die Zug- und Biegeeigenschaften in Abbildung 4.15 dargestellt ist.

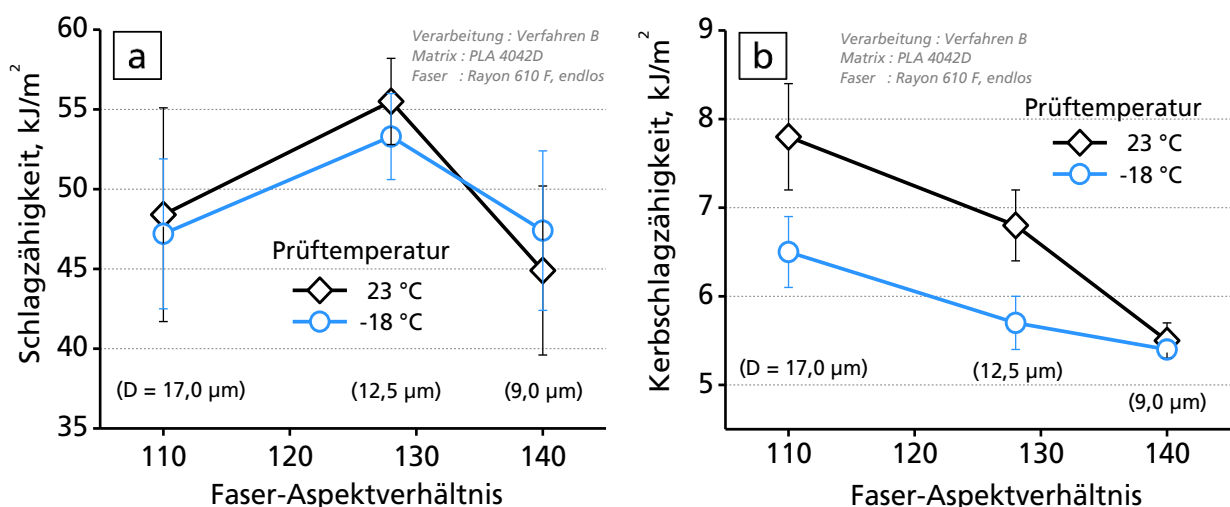
Mit zunehmendem Aspektverhältnis bzw. abnehmendem Faserdurchmesser, steigt die Verbundzugfestigkeit von 84 MPa auf 92 MPa (+ 10 %), die Biegespannung bei einer Randfaserdehnung von 3,5 % von 110 MPa auf 116 MPa (+ 5 %) und der Biegemodul von 4,7 auf 5,1 GPa (+ 10 %) nahezu linear. Der Eigenschaftszugewinn beim Einsatz dünnerer Fasern beruht auf der höheren Faser-Matrix-Wechselwirkungsfläche, wodurch ein effektiverer Spannungs-transfer gewährleistet ist und das Verstärkungspotential der Faser besser abgerufen wird. Entgegen diesem generellen Trend, fällt der Zugmodul von 3,6 auf 3,45 GPa jedoch leicht ab. Diesem Phänomen könnte eine von der Fasergeometrie abhängige verarbeitungsbedingte Verbundstrukturänderung zugrunde liegen. Möglicherweise ist für insbesondere die dünneren und damit flexibleren Fasern die Orientierung und Ausrichtung (in Belastungsrichtung) im Verbund geringer oder deren Verteilung in höherem Maße ungleich über den Prüfkörperquerschnitt verteilt. In beiden Fällen würde in Abhängigkeit, ob Biege- oder Zugbeanspruchung vorliegt, eine andere Verstärkungswirkung erzielt. Es wurden jedoch keine Strukturuntersuchungen durchgeführt, die diese Vermutung belegen würden. Der abnehmende Zugmodul der Verbunde könnte jedoch auch auf die Eigenschaften der eingesetzten Fasern zurückzuführen sein. Das scheint konsistent in Anbetracht der Ergebnisse aus Tabelle 4.1, worin belegt ist, dass gerade die 9- $\mu\text{m}$ -dünnen verglichen mit den 17- $\mu\text{m}$ -dicken Fasern einen geringeren Zugmodul aufweisen (19 GPa vs. 20 GPa).

Für den bei schlagartiger Beanspruchung ermittelten Kennwert der Verbundschlagzähigkeit wurde entsprechend Abbildung 4.16a in Abhängigkeit des Faser-Aspektverhältnis ein Maximum von 55 kJ/m<sup>2</sup> für „mitteldicke“ Fasern (12,5  $\mu\text{m}$ ) gefunden. In Anbetracht der hohen Varianz der einzelnen Kennwerte und dem begrenzten Variationsraum kann jedoch kein Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis bzw. dem Faserdurchmesser und den resultierenden Verbundeigenschaften abgeleitet werden.



**Abbildung 4.15** Mechanische Kennwerte aus dem Zug- (a) und Biegeversuch (b) von PLA-basierten Verbunden mit 20 Masse-% Rayonfaser in Abhängigkeit des Faser-Aspektverhältnisses

Eine deutlich klarere Abhängigkeit zwischen der Verbundstruktur und den resultierenden Eigenschaften wurde für den Verlauf der Kerbschlagzähigkeiten aus Abbildung 4.16b gefunden. Anders als bei den Zug- und Biegeeigenschaften wirkt sich im untersuchten System ein hohes Faser-Aspektverhältnis negativ auf die Kerbschlagzähigkeiten aus. Im positiven Sinne heißt das: Je dicker der Durchmesser der eingesetzten Faser, desto höher der Kennwert der Kerbschlagzähigkeit. Bei einer Verdopplung des Faserdurchmessers von 9 auf 17 µm wurde eine Kennwertsteigerung von 5,5 auf 8 kJ/m<sup>2</sup> um 50 % ermittelt. Dieser Eigenschaftszugewinn beruht zum einen darauf, dass dickere Fasern bzw. im Extremfall Faserbündel ein höheres Arbeitsvermögen bis zum Bruch aufweisen und damit einen durch das Verbundmaterial laufenden Riss, effizienter entgegen wirken oder z.T. sogar stoppen können [157, 158]. Darüber hinaus gilt für das betrachtete System, dass dickere Fasern im Mittel deutlich länger sind ( $\chi_A = 1,2$  vs.  $1,9$  mm) und damit, durch intensiveren *Pull-out* sowie durch das Vermögen, makroskopische Risse im Verbund besser überbrücken zu können, einen zusätzlichen Beitrag zur Kerbschlagzähigkeit leisten. Für den Kennwert der Kerbschlagzähigkeit ist somit nicht das Aspektverhältnis der Faser eigenschaftsbestimmend, sondern, jeweils für sich, der Faserdurchmesser und die Faserlänge.

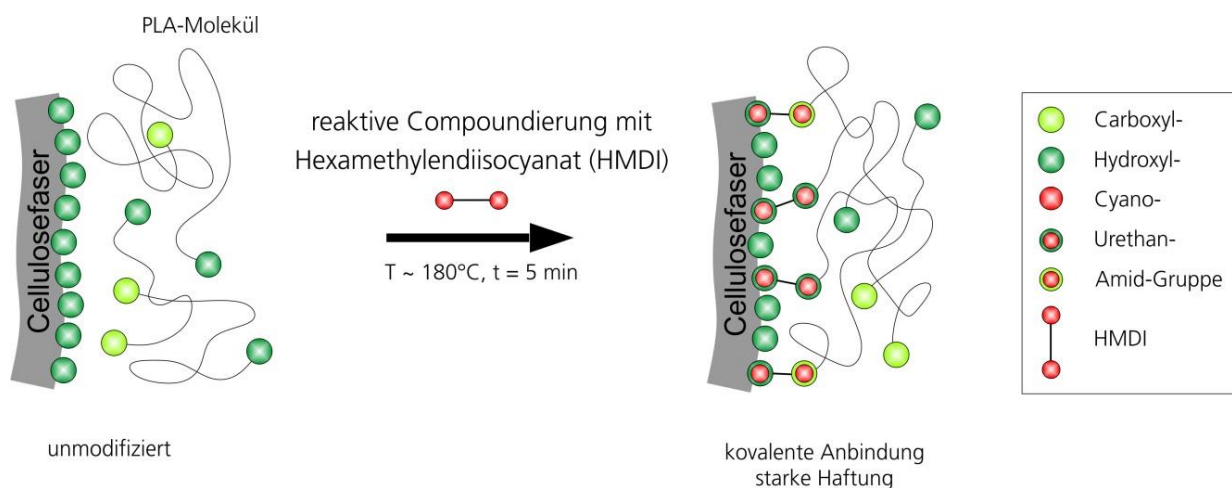


**Abbildung 4.16** Kennwerte aus dem Charpy-Schlagversuch (a) und Charpy-Kerbschlagversuch (b) von PLA-basierten Verbunden mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit vom Faser-Aspektverhältnis, gemessen bei Raumtemperatur (schwarz) bzw. in der Kälte (blau)



## 4.2.5 Grenzflächenmodifizierung – starke Haftung

Ein weiterer Lösungsansatz zur Optimierung der Verbundeigenschaften bei einem gegebenen Faseranteil von 20 % und einem gegebenen Faserdurchmesser von 12,5  $\mu\text{m}$  ist die Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung. Dadurch können auf den Verbund einwirkende Kräfte effizienter von der Matrix auf die Faserkomponente übertragen und damit deren Verstärkungspotential besser abgerufen werden. Im Rahmen eines Screenings konnte Hexamethylendiisocyanat (HMDI) als wirkungsvollster Haftvermittler identifiziert werden. Diese lineare, aliphatische und sehr reaktionsfreudige Spezies aus der großen Gruppe der Diisocyanate wird im industriellen Maßstab ebenfalls bei der Polyurethanherstellung eingesetzt. Der Mechanismus der Haftvermittlung beruht auf dem Aufbau von kovalenten Bindungen zwischen den PLA-Matrixmolekülen und der Faseroberfläche. Diese *in situ* Grenzflächenreaktion, wie sie in Abbildung 4.17 vorgeschlagen ist, erfolgt direkt während der Compoundierung, so dass es sich terminologisch um ein reaktives Verarbeitungsverfahren handelt. Gegenüber dem Standard-Herstellungsverfahren für z.B. das unmodifizierte faserverstärkte Referenzmaterial sind keine zusätzlichen Prozessschritte notwendig. Die Verarbeitungsparameter entlang der gesamten Herstellungskette wurden beibehalten, nur dass der Haftvermittler HMDI über eine Flüssigdosierung in verschiedenen Konzentrationen zugegeben wurde.



**Abbildung 4.17** Vorgeschlagener Mechanismus an der Faser-Matrix-Grenzfläche zum Aufbau von kovalenten Bindungen zwischen der PLA-Matrix und der Rayonfaser durch den Verknüpfungsbaustein HMDI

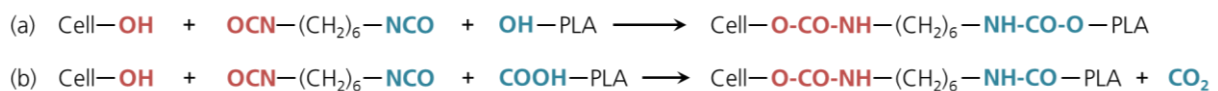
### 4.2.5.1 Mechanismus an der Grenzfläche

Der Haftvermittler HMDI wird während des Compoundierens idealerweise zu einem Zeitpunkt zugegeben, bei dem eine hinreichend gute Verteilung der Fasern in der PLA-Schmelze bereits erfolgt ist. Die Einmischung, sowie die molekulare Verteilung des HMDI, werden durch das Compoundieren selbst realisiert. Jedes HMDI-Molekül verweilt dann solange aktiv im Compound, bis sich ein geeigneter Reaktionspartner in dessen Nähe befindet. Geeignete Reaktionspartner sind zum einen die Hydroxylgruppen an der Cellulosefaseroberfläche oder die endständigen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen eines jeden PLA-Moleküls (Abbildung 2.17). Bis auf eventuell vorhandene Wassermoleküle, die allerdings durch die intensive Vortrocknung der Ausgangsprodukte nur in Spuren vorhanden sein sollten (Kapitel 3.2.1), gibt es darüber hinaus keine weiteren potentiellen Reaktionspartner.

Entsprechend Abbildung 4.18 ergeben sich die zwei Haupt- bzw. Primärreaktionen (a) und (b), welche jeweils eine kovalente Anbindung der PLA-Moleküle auf die Cellulosefaser zur Folge haben. In einem ersten Schritt reagiert eine der beiden endständigen Isocyanatgruppen des HMDI mit der endständigen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppe des PLA-Moleküls zu einer Urethan- bzw. unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu einer Amidgruppe. Das PLA-Molekül wird dadurch um ein Stück verlängert bzw. um eine reaktive Isocyanatgruppe erweitert. Dieses endständig „aktivierte“ PLA-Molekül reagiert dann in einem zweiten Schritt mit einer beliebigen Hydroxylgruppe der Cellulosefaseroberfläche, ebenfalls unter Ausbildung einer kovalenten Urethanbindung. Beide Reaktionsschritte können auch in umgekehrter Reihenfolge oder zeitgleich ablaufen. Durch den im Verlauf der Compoundierung zunehmenden Grad der PLA-Anbindung werden mehr und mehr Hydroxylfunktionalitäten der Cellulosefaser substituiert und damit deren Oberfläche unpolarer. Dass derart hydrophobierte Oberflächen viel intensiver durch das Matrixmaterial benetzbar sind, wurde bereits belegt [159, 160]. Dieser Effekt begünstigt die Bildung von physikalischen Verschlaufungen (Interdiffusion) an der Grenzfläche zwischen einerseits den kovalent an die Faser gebundenen PLA-Molekülen und andererseits den Matrixmolekülen, die diese umgeben. So entsteht eine makroskopisch starke Anbindung zwischen Faser und Matrix, die im abgekühlten Festkörper bei mechanischer Beanspruchung zu einer intensiveren Spannungsübertragung beiträgt.

Mit Verweis auf Abbildung 4.18 (c) bis (e) ist die einzig denkbare Neben- bzw. Sekundärreaktion, die nicht zur Grenzflächenreaktion beiträgt, die Kombination von einem HMDI-aktivierten mit einem „unaktivierten“ PLA-Molekül mit freier endständiger Hydroxyl- oder Carboxylfunktionalität. Dies hätte eine Molekülkettenverlängerung zur Folge mit dem Effekt, dass mit zunehmender Mischzeit die PLA-Molmasse deutlich ansteigen würde.

#### Primär-Reaktionen (Grenzfläche)



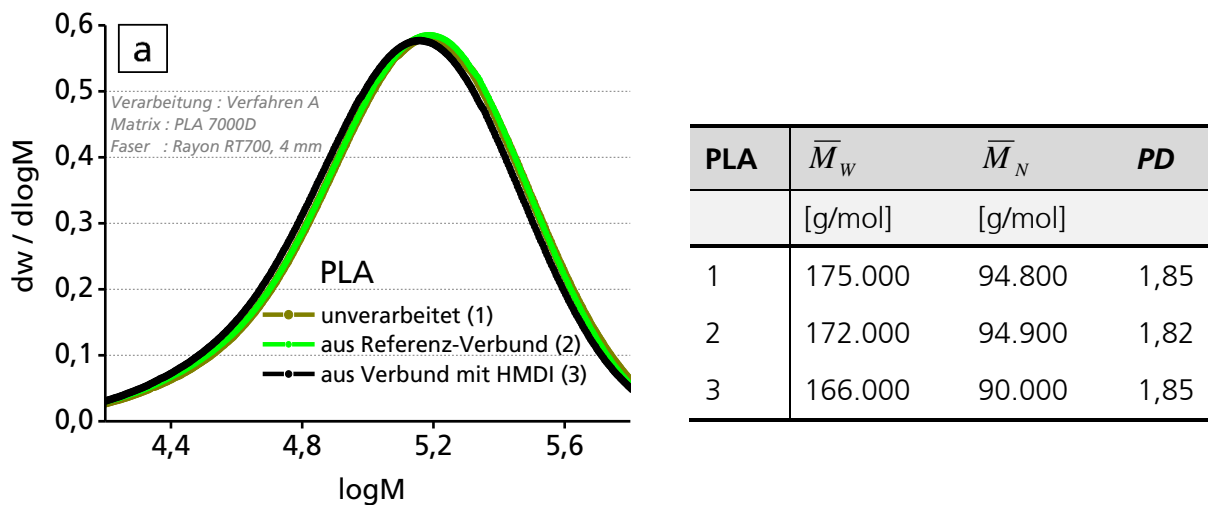
#### Sekundär-Reaktionen (PLA-Kettenverlängerung & Cellulosevernetzung)



NCO = Isocyanat- (HMDI)      NH-CO-O = Urethan-      COOH = Carboxyl-      NH-CO = Amid-      OH = Hydroxyl-Gruppe

**Abbildung 4.18** Mögliche Reaktionen bei der reaktiven Compoundierung von PLA, Cellulosefasern und Haftvermittler Hexamethylendiisocyanat (HMDI)

Dass dem nicht so ist, belegen die Ergebnisse der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Untersuchung, welche in Abbildung 4.19 dargestellt sind. Sowohl unverarbeitetes PLA wie auch jenes das aus dem Referenzverbund sowie aus dem HMDI-modifizierten Verbund extrahiert wurde, unterscheiden sich bezüglich der Molmasse nicht. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die unerwünschten Nebenreaktionen (c) bis (e) nicht stattgefunden haben oder zumindest um Größenordnungen unwahrscheinlicher sind als die gewünschten Reaktionen (a) und (b) an der Grenzfläche. Unaufgeklärt bleibt, ob und inwieweit HMDI in die Struktur der Cellulosefaser eindringt und dort inter- und intramolekulare Vernetzung auslöst (Abbildung 4.18, f).



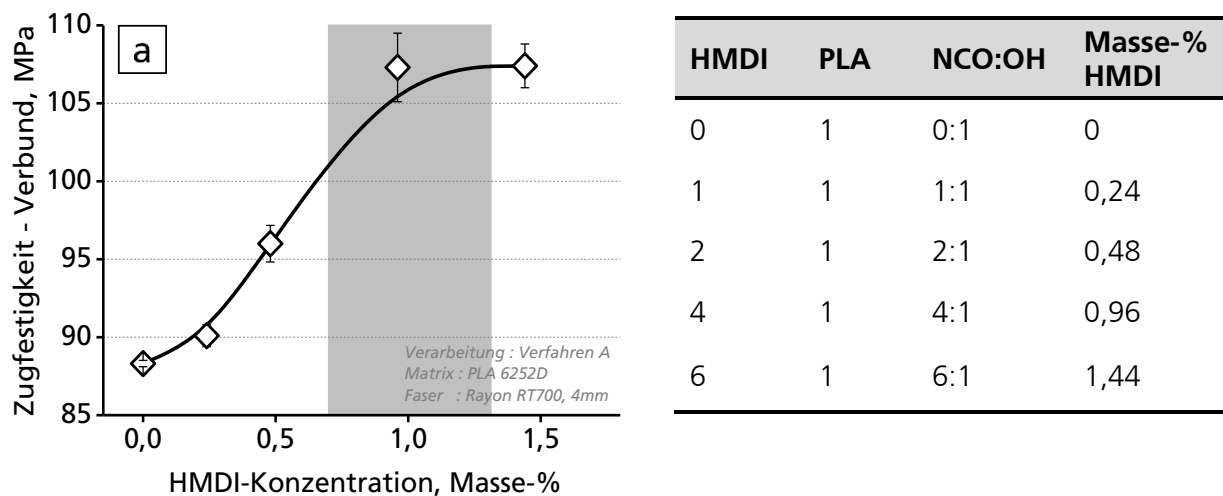
**Abbildung 4.19** Molmassenverteilungskurven (a) und die daraus ermittelten Kennwerte (Tabelle): Massenmittel der Molmasse  $\bar{M}_w$ , Zahlenmittel der Molmasse  $\bar{M}_n$  und Polydispersität PD von unverarbeitetem PLA, jenem aus dem Referenzverbund, sowie aus dem HMDI-modifizierten Verbund

#### 4.2.5.2 Einfluss der Konzentration des Haftvermittler

Die Konzentration des Haftvermittler HMDI oder genauer das Verhältnis zwischen Isocyanatfunktionalitäten (NCO) des HMDI und den endständigen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen des PLA, die sich unter Ausbildung chemischer Bindungen miteinander verknüpfen lassen, ist der bestimmende Parameter um die gewünschte Optimierung der Faser-Matrix-Haftung nach dem in Kapitel 4.2.5.1 beschriebenen Mechanismus zu realisieren.

Die Tabelle in Abbildung 4.20 gibt Auskunft darüber, welche molaren Verhältnisse von HMDI zu PLA bei der Compoundierung der Verbundmaterialien eingestellt und untersucht wurden. Dabei repräsentiert Zeile 1 den unmodifizierten Referenzverbund, welcher kein HMDI enthält. Bei einer 1:1 Zusammensetzung (Zeile 2) entfällt auf jedes PLA-Molekül nur ein einziges HMDI-Molekül, was im Idealfall ausreicht, um alle Moleküle einseitig zu aktivieren. Für diesen Szenario ergibt sich unter Berücksichtigung der massengemittelten Molmassen von 70.000 g/mol und 168 g/mol für PLA 6252D bzw. HMDI eine Konzentration von 0,24 Masse-% HMDI in Bezug auf PLA. Ausgehend von dieser Zusammensetzung wurde die HMDI-Konzentration jeweils verdoppelt bis hin zu einem Verbund, bei dem auf jedes PLA-Molekül sechs HMDI-Moleküle entfallen.

Als Indikator für die Qualität der Haftung zwischen Faser und Matrix wurde als makroskopische und einfach zu bestimmende Kenngröße die Verbundzugfestigkeit  $\sigma_{max}$  herangezogen. Dieser mechanische Kennwert, der an Zugprüfkörpern bestimmt wird, reagiert am sensitivsten und zuverlässigsten auf Veränderungen der Faser-Matrix-Haftung. Dabei gilt unter der Voraussetzung, dass alle anderen Strukturparameter unverändert bleiben, dass je höher die Verbundfestigkeit ist, desto intensiver die Interaktion zwischen Faser und Matrix bzw. desto besser die Haftung.



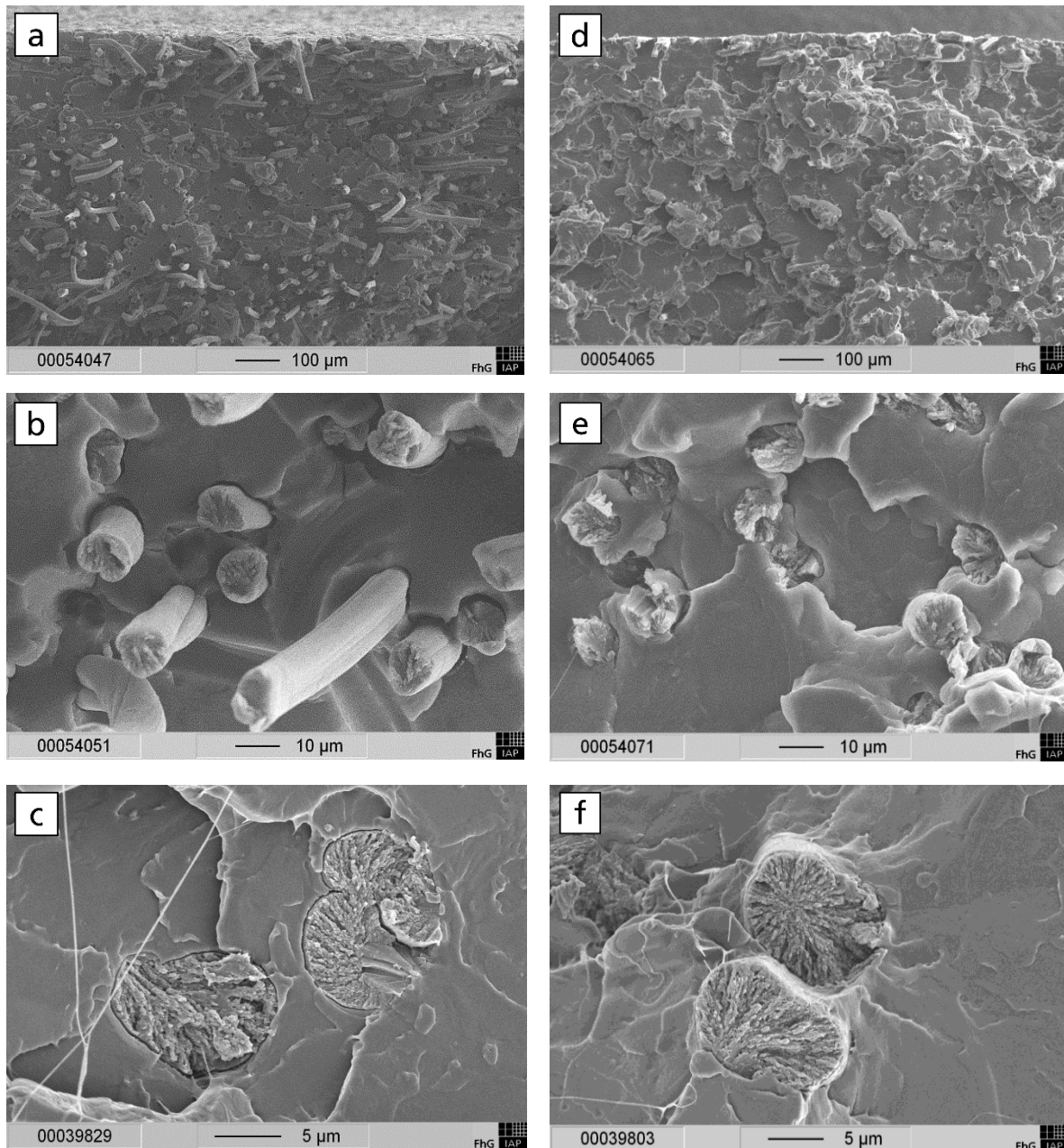
**Abbildung 4.20** Zugfestigkeit eines PLA-basierten Verbundes mit einem Rayonfaseranteil von 20 Masse-% in Abhängigkeit der HMDI- bzw. Haftvermittlerkonzentration (a) und der Bereich der optimalen HMDI-Konzentration (grau) sowie das entsprechende molare Verhältnis von HMDI und PLA (Tabelle)

Wie in Abbildung 4.20 gezeigt, hängt die Zugfestigkeit der Verbunde in hohem Maße vom Anteil des eingesetzten Haftvermittlers HMDI ab. Ab einer HMDI-Konzentration von 0,48 % wird eine deutliche, ab 0,96 % die maximale Wirkung erzielt. Dabei entspricht letztere Konzentration einer molaren HMDI-PLA-Zusammensetzung von 4:1. Das ist weit mehr als nach dem vorgeschlagenen Mechanismus notwendig wäre bzw. für die angestrebte Primärreaktion an der Grenzfläche verbraucht werden würde. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass der überwiegende Anteil des eingesetzten HMDI für die Grenzflächenreaktion unwirksam ist. Die folgenden vier Ursachen bzw. deren Kombinationen, könnten dieses Phänomen erklären. Zum einen liegen die Siedetemperatur des HMDI und die bei der Compoundierung auftretende Schmelzetemperatur sehr nahe beieinander, so dass ein gewisser Anteil des eingesetzten HMDI verdampft und an die Umgebung abgegeben und damit unwirksam wird. Weiterhin könnten HMDI-Moleküle in der Nebenreaktion (e), d.h. durch inter- und intramolekulare Vernetzung der Cellulose, verbraucht werden, oder die zahlreichen Hydroxylgruppen an der Cellulosefaseroberfläche werden zwar durch HMDI aktiviert, finden jedoch keinen geeigneten Reaktionspartner („unaktivierte“ PLA-Moleküle). Möglicherweise verbleiben auch einige HMDI-Moleküle „ungenutzt“ in der PLA-Matrix, da das Zeitfenster der fünfminütigen Compoundierung im Knetter nicht ausreicht, um einen potentiellen Reaktionspartner zur Aktivierung zu finden.

#### 4.2.5.3 Struktur der Verbundmaterialien

##### Bruchmorphologie

Die Bruchmorphologie des unmodifizierten Referenzverbundes aus Abbildung 4.21a-c ist in allen drei Vergrößerungsstufen durch eine Vielzahl von Auszugsfasern bzw. den daraus resultierenden zylindrischen Hohlräumen gekennzeichnet. Eine mittels REM durchgeführte Vermessung der mittleren Auszugsfaserlänge  $l_{\text{Pull-out}}$  nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode ergab einen Wert von 90  $\mu\text{m}$ . Bei der höchsten Vergrößerungsstufe (unterste Bildreihe) sind schmale Lücken zwischen Faser und Matrix erkennbar, die sich infolge des gewaltsam herbeigeführten Bruchereignisses (Kryobrush) und insbesondere aufgrund der unzureichenden Haftung gebildet haben. Die dominierenden Schädigungsmechanismen im Referenzsystem sind Grenzflächenablösung (*Debonding*) mit anschließendem Faserauszug (*Pull-out*) sowie Faserbruch.

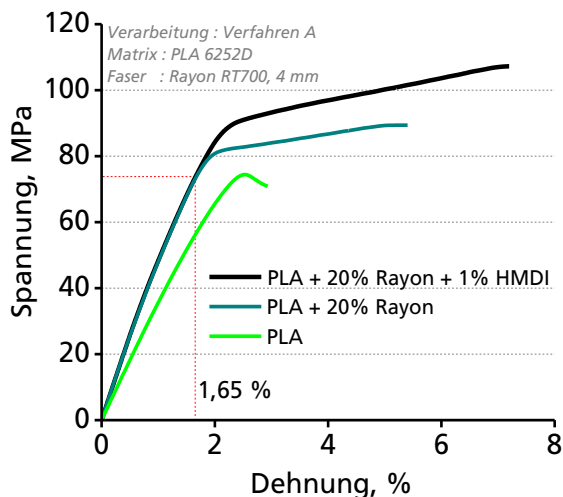


**Abbildung 4.21** REM-Aufnahmen der Bruchflächen von PLA-Rayon-Verbunden zur qualitativen Beurteilung der Faser-Matrix-Haftung: unmodifizierter Verbund (a-c) und mit 1 Masse-% Haftvermittler HMDI (d-f) jeweils in drei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen

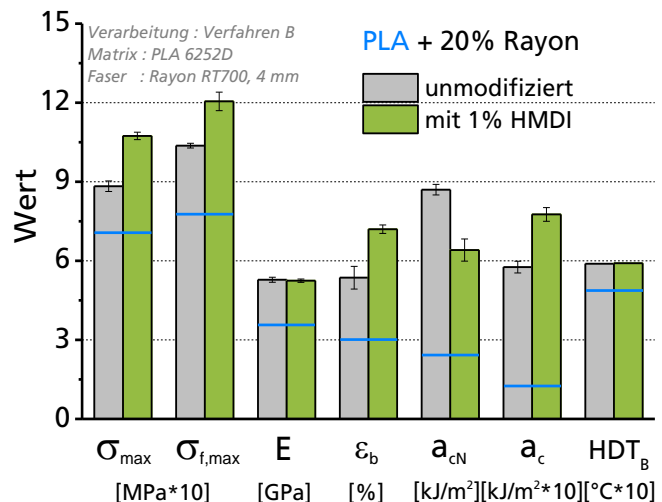
Ein deutlich anderes Bruchbild liefert der HMDI-modifizierte Verbund, welcher in Abbildung 4.21d-f dem Referenzverbund gegenübergestellt ist. Trotz des gewaltsam herbeigeführten Bruches (Kryobrush bei Biegebeanspruchung) sind die Fasern noch fest und lückenlos mit der Matrix verbunden. Die Bruchfläche der Matrix wie auch die aller Fasern liegen in der gleichen Ebene, d.h. es gibt im untersuchten Bereich weder längere Auszugsfasern noch zylindrische Hohlräume. Eine exakte Vermessung der mittleren *Pull-out*-Faserlänge  $I_{\text{Pull-out}}$  mittels REM an im Zugversuch erzeugten Bruchflächen ergab mit 10 μm einen Wert, der gegenüber dem Referenzverbund um Faktor 9 geringer ist. Der dominierende Schädigungsmechanismus im HMDI-modifizierten System ist, vom Matrixbruch abgesehen, ausschließlich nur der Faserbruch. Es wurden keine Delaminationerscheinungen an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix identifiziert (*Debonding*). Die charakteristische Bruchmorphologie und im Besonderen die geringe *Pull-out*-Faserlänge sind äußerst stichhaltige Indizien dafür, dass durch den Zusatz von HMDI bei der Compounding die Qualität der Faser-Matrix-Haftung deutlich verbessert bzw. eine starke Grenzfläche erzeugt wird.

#### 4.2.5.4 Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien

Im Folgenden sind der Referenzverbund und der erfolgreich modifizierte Verbund mit starker Haftung gegenübergestellt. Die deutlich unterschiedlich ausgeprägte Qualität der Faser-Matrix-Haftung beruht auf verschiedenen Adhäsionsmechanismen. Während im Referenzverbund hauptsächlich nebenvalente Bindungen (u.a. Wasserstoffbrücken) und radiale Druckspannungen wirken, beruht die Faser-Matrix-Haftung im modifizierten System zusätzlich auf kovalent an die Faser angebondenen Molekülen, die durch Interdiffusion bzw. topologische Verhakungen mit der umgebenden Matrix interagieren.



**Abbildung 4.22** Gemittelter Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch von PLA-Rayon-Verbunden mit und ohne Haftvermittler HMDI



**Abbildung 4.23** Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug-, Biege- und Schlagversuch von PLA (blau) sowie PLA-Rayon-Verbunden mit und ohne HMDI bei einem Fasergehalt von 20 Masse-%

Die gemessenen Unterschiede in den mechanischen Eigenschaftskennwerten aus Abbildung 4.22 und 4.23 werden allein durch das Strukturmerkmal der unterschiedlichen Qualität der Faser-Matrix-Haftung hervorgerufen, da, wie in Tabelle 4.7 gezeigt, die ebenfalls eigenschaftsbestimmenden Strukturparameter der mittleren Faserlänge und des verstärkend wirkenden Faservolumens für die zwei gegenübergestellten Verbundmaterialien nahezu identisch sind.

Die unterschiedliche Qualität der Faser-Matrix-Haftung wirkt sich weder auf den Zug- noch auf den Biegemodul der Verbunde aus. Die entsprechenden Materialkennwerte erreichen in beiden Systemen das exakt gleiche Niveau. Die Moduli werden im linear-elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei Dehnungen kleiner als 0,25 % ermittelt und beschreiben den Widerstand des Materials gegenüber der aufgetragenen Deformation (Steifigkeit). Im Bereich dieser geringen Deformation wird die Grenzfläche mechanisch kaum beansprucht, da es praktisch zu keiner Verschiebung zwischen Faser und Matrix kommt. Die über die Grenzfläche eingeleiteten Kräfte werden weitgehend verlustfrei von der Matrix auf die Verstärkungskomponente übertragen. Das Potential der zusätzlichen kovalenten Bindungen im System mit starker Haftung wird in diesem Experiment nicht abgerufen und wirkt sich somit auch nicht positiv auf den E-Modul aus.

Dies ändert sich für den Fall, dass der Verbund über den elastischen Bereich hinaus deformiert wird. Zunächst verlaufen die Spannungs-Dehnungs-Kurven beider Systeme bis zu einer makroskopischen Dehnung von 1,65 % absolut deckungsgleich (Abbildung 4.22). Erst bei weiterer Deformation verflacht das Spannungsniveau deutlich, was einer irreversiblen plastischen Deformation entspricht. Dieser Schädigungsmechanismus setzt zunächst im Referenzsystem und erst deutlich später im HMDI-modifizierten Verbund ein und ist u.a. davon gekennzeichnet, dass

Matrixgleiten an der Grenzfläche in Folge der hohen Scherbeanspruchung auftritt. Diesem Prozess wird durch die zusätzlichen kovalenten Bindungen im System mit starker Haftung ein höherer Widerstand entgegen gesetzt, wodurch höhere Kräfte auf die Faser übertragen werden. Dieser zusätzliche Beitrag an mechanischer Spannung, den die stärker angebundene Faser aufnimmt, spiegelt sich letztendlich u.a. in den Zug- und Biegefestigkeiten  $\sigma_{max}$  der entsprechenden Verbundmaterialien wieder, die im System mit starker Haftung um jeweils 25 % ansteigen und Werte von 108 MPa bzw. 120 MPa erreichen.

Die Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  steigt für das System mit starker Haftung ebenfalls (+ 40 %), da bruchauslösende Fehlstellen, meist hervorgerufen durch das Versagen der Grenzschicht, erst bei höheren Deformationen auftreten.

Die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  des Verbundes mit starker Haftung ist jedoch gegenüber dem Referenzsystem um 30 % reduziert. Das geringere Energieabsorptionsvermögen bzw. die Kerbempfindlichkeit hängt mit den im Versagensfall auftretenden Schädigungsmechanismen zusammen. Im System mit starker Haftung wirkt lediglich nur der Mechanismus des Faserbruchs. Die dominierenden und intensiv energieabsorbierenden Mechanismen des Faser-Pull-outs und des *Debondings* treten hingegen explizit nur im Referenzsystem auf. Die Gegenüberstellung der Bruchmorphologie beider Systeme in Abbildung 4.21 liefert die experimentelle Bestätigung dafür.

Die Verbundschlagzähigkeit  $a_c$  hingegen verbessert sich mit starker Haftung von 57 auf 77 kJ/m<sup>2</sup>. Das heißt mindestens 35 % mehr Schlagenergie muss aufgewendet werden, um die modifizierte und damit festere und widerstandsfähigere Grenzfläche so zu schädigen, dass ein „katastrophaler“ bzw. bruchauslösender Riss initiiert wird.

Wie zu erwarten war, ändert sich die Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$  des Verbundes durch die Grenzflächenmodifikation nicht. Durch die kovalente Anbindung der PLA-Matrixmoleküle an die Faser wird zwar die Glasübergangstemperatur der PLA-Matrix geringfügig von 59 °C auf 62 °C verschoben (DSC), jedoch wirkt sich dieser Effekt nicht auf die makroskopische Erweichung des gesamten Verbundes aus. Es ist bekannt, dass an eine starre Oberfläche gebundene PLA-Moleküle durch eine eingeschränkte molekulare Beweglichkeit und damit höhere Glasübergangstemperatur gekennzeichnet sind. Jedoch ist das ein auf die Grenzfläche beschränkter und damit lokaler Effekt, der – im Vergleich zur dominierenden restlichen PLA-Matrix mit uneingeschränkter Beweglichkeit – keine Wirkung auf das betrachtete Gesamtsystem hat.

#### 4.2.6 Grenzflächenmodifizierung – reduzierte Haftung

Die Erzeugung einer starken Haftung zwischen Faser und Matrix ist eines der etabliertesten und schlüssigsten Konzepte, um die Eigenschaften faserverstärkter Materialien zu verbessern. Entsprechend zahlreiche Lösungsansätze, Verfahren und Additive sind erfolgreich erprobt, entwickelt und verfeinert worden.

Hingegen ist die Verfolgung des komplementären Konzeptes – die Reduzierung der Haftung – ein eher selten untersuchtes Phänomen. Dabei lässt sich, wie in Kapitel 2.2.5 ausführlich beschrieben, für eine reduzierte Haftung ein mindestens ebenso großes Potential im Hinblick auf Eigenschaftsverbesserungen von Verbundmaterialien ableiten. In einem System mit reduzierter Haftung werden, bei einer plastischen Deformation durch eine von außen wirkende mechanische Beanspruchung, bevorzugt die Mechanismen Grenzflächenablösung mit der damit verbundenen Erzeugung neuer Oberfläche sowie Faserauszug aktiviert. Im Versagensfall absorbieren diese beiden Mechanismen deutlich mehr Energie, als der reine Faserbruch, der im System mit starker Haftung dominierend ist (Kapitel 4.2.5). Als Schlussfolgerung aus diesen Vorbetrachtungen werden für die Verbundsysteme mit reduzierter Haftung insbesondere Verbesserungen der Schlagzähigkeitskennwerte erwartet.

Das einzige Beispiel aus dem Stand der Technik bei dem im Kontext einer Materialentwicklung gezielt eine reduzierte Haftung erzeugt wurde, sind die faserverstärkten Keramiken. Erst durch Anwendung einer speziellen Grenzflächenmodifikation, die ein Abgleiten zwischen Faser und

Matrix zulässt, konnte die extreme Sprödigkeit dieser keramischen Verbundwerkstoffe überwunden werden. Heute haben sich diese risswiderstandsfähigen oder auch bruchzähen Keramiken in vielen technischen Anwendungen durchgesetzt [40 – 42]. Da in diesen Systemen sowohl die Faser- als auch die Matrixkomponente anorganischen Ursprungs ist, kann eine Übertragung der Erkenntnisse auf das in dieser Arbeit untersuchte vollständig organisch basierte PLA-Cellulose-Verbundsystem nicht erfolgen.

Es wurde daher ein völlig neuer Lösungsansatz erarbeitet, getestet und den Erfordernissen eines kontinuierlichen Verbundherstellungsprozesses angepasst, mit dem Ziel, die Oberflächen von Cellulosefasern nach dem in Abbildung 4.24 und 4.25 vorgeschlagenen Mechanismus derart zu hydrophobieren, dass eine chemische Wechselwirkung zur umgebenden PLA-Matrix nicht mehr möglich ist. Für die Umsetzung der gewünschten Reaktion an der Grenzfläche bedarf es der Zugabe einer grenzflächenaktiven Substanz während der Compoundierung. In Vorversuchen am PLA-Rayon-Verbundsystem wurden verschiedenste Additive auf ihre haftreduzierende Wirkung getestet, wobei sich maleiertes Polypropylen (MA-PP) als am geeignetsten erwies. Genau jenes Additiv, welches in PP-basierten Verbundmaterialien als Haftvermittler wirkt [96, 129, 160, 161]. Auf Basis von PLA-Verbunden mit einem Fasergehalt von 20 % wurden unterschiedliche Konzentrationen von MA-PP zugesetzt und die mechanischen wie auch strukturellen Eigenschaften der Verbunde bestimmt. Im Vergleich zum unmodifizierten Referenzmaterial sind bei der Herstellung weder zusätzliche Prozessschritte noch abweichende Verarbeitungsparameter notwendig.

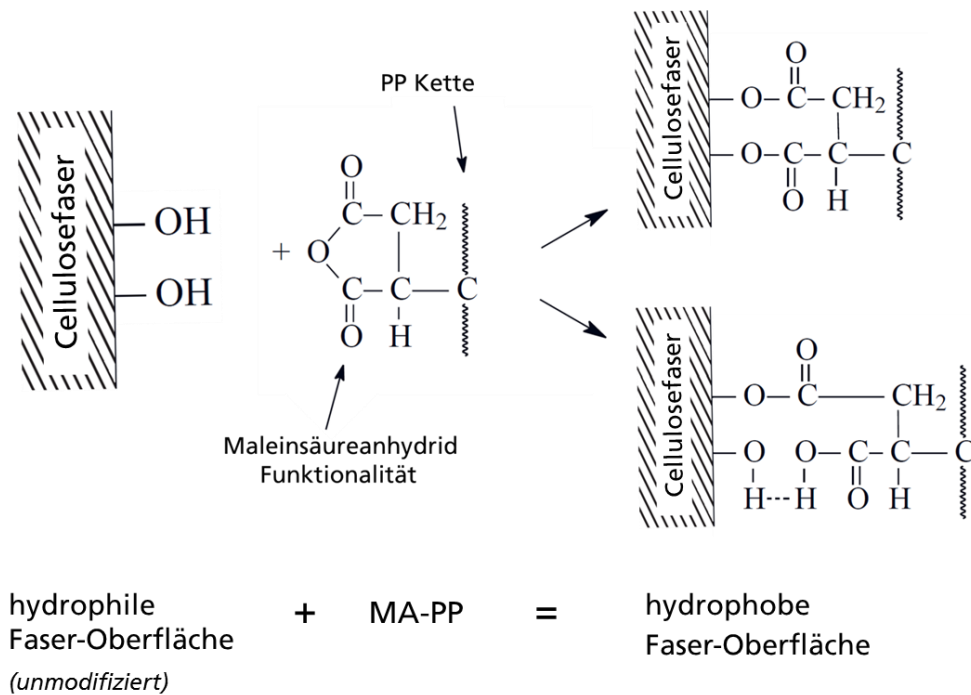
#### 4.2.6.1 Mechanismus an der Grenzfläche

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Grenzflächenmodifizierung während der Compoundierung sind die Anwesenheit der drei Komponenten PLA, Rayonfasern und MA-PP sowie deren intensive Durchmischung für eine bestimmte Zeit bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von PLA. Dabei ist es irrelevant, ob das als „Haftreduzierer“ wirkende MA-PP im PLA vordispersiert (Verfahren A) oder zu einem späteren Zeitpunkt, d.h. während des Mischens von PLA und Rayonfasern, zugegeben wird (Verfahren B). Beide Verfahren wurden erprobt und führten zu vergleichbaren Resultaten.

Das Additiv MA-PP basiert auf einem kurzkettigen linearen Polypropylen, welches mit Maleinsäureanhydrid (MA)-Funktionalitäten chemisch modifiziert ist. Für das verwendete MA-PP konnte mittels  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR ein MA-Pfropfgrad von ca. 1 mol-% nachgewiesen werden (Kapitel 3.3.2.1). Diese kovalent an die PP-Kette gebundenen MA-Funktionalitäten besitzen eine hohe Affinität zu polaren Oberflächen und den zugehörigen Hydroxylgruppen. Entsprechend dem in Abbildung 4.24 dargestellten Mechanismus erfolgt nach der MA-Ringöffnung die Veresterung mit den Hydroxylgruppen der Faseroberfläche unter Ausbildung von kovalenten Bindungen. Ebenso möglich ist die Entstehung von nebervalenten Wechselwirkungen bzw. Bindungen zwischen dem MA-Ring und den Hydroxylfunktionalitäten der Faser [129].

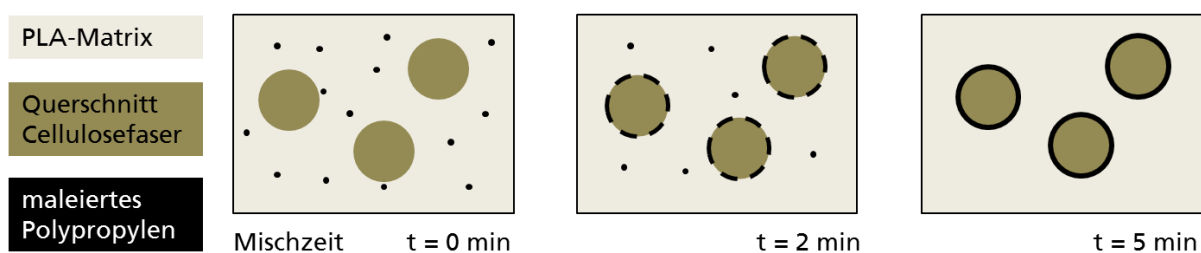
Von einer vollständigen molekularen Verteilung des MA-PP in der PLA-Matrix kann nicht ausgegangen werden, da beide Komponenten miteinander thermodynamisch unverträglich sind. Wahrscheinlicher ist es, dass MA-PP in der PLA-Matrix als zweite Phase in Form von kleinen Tröpfchen vorliegt, so wie schematisch in Abbildung 4.25a dargestellt. Diese Vermutung stützt sich auf die Resultate der REM-basierten Morphologie-Analyse, die an den entsprechenden Blends durchgeführt wurde (Abbildung 4.30d) Nach diesem Zwei-Phasen-Modell werden die MA-PP-Tröpfchen durch den Mischprozess so lange zerteilt und verteilt, bis diese auf einen geeigneten Reaktionspartner, d.h. die Hydroxylfunktionalitäten der Cellulosefaser, treffen. In diesem Fall erfolgt die Anbindung der MA-PP-Moleküle an die Faseroberfläche entsprechend dem Mechanismus in Abbildung 4.24.





**Abbildung 4.24** Mögliche Kopplungsreaktion an der Grenzfläche zwischen Cellulosefasern und maleiertem Polypropylen (MA-PP) während der Compoundierung [129] – überarbeitete Darstellung

Damit sind die Vorgänge an der Grenzfläche jedoch noch nicht abgeschlossen. Zusätzlich zur ersten Monoschicht aus MA-PP, lagern sich im Verlauf der Compoundierung bzw. mit zunehmender Mischzeit weitere dieser Moleküle darauf an. Während die Haftung der ersten Monoschicht über die Bildung chemischer Bindungen erfolgt, sind alle darüber liegenden Schichten aus MA-PP-Molekülen über physikalische Verschlaufungen angebonden. Je höher der Anteil des MA-PP im Compound und je länger die Mischzeit ist, desto dicker wird die hydrophobe MA-PP-Schicht um die Faser, wie in Abbildung 4.25 schematisch verdeutlicht ist.

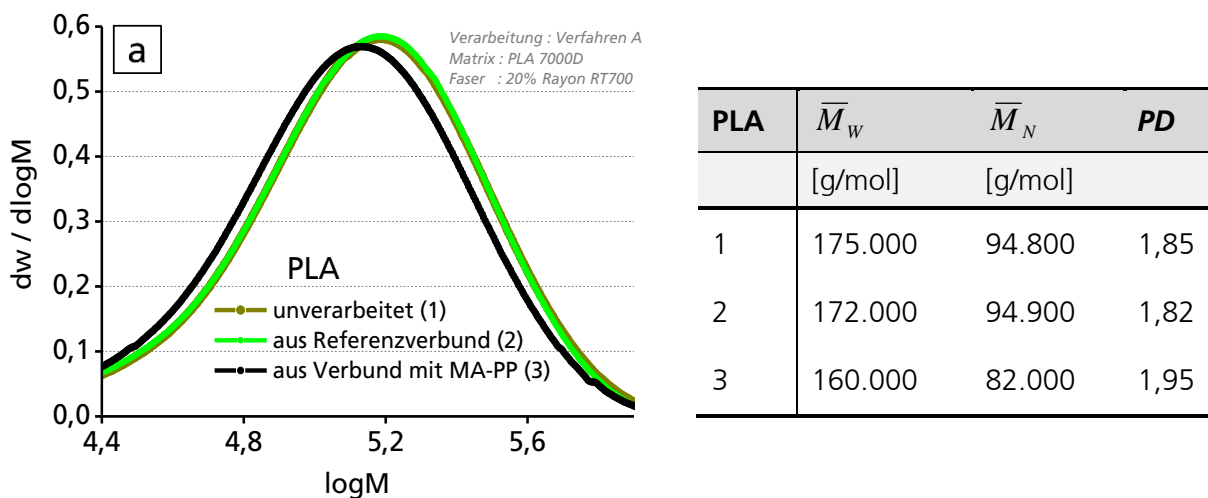


**Abbildung 4.25** Schematische Darstellung vom Prozess zur Entstehung einer hydrophoben Grenzschicht um die Faser während der Compoundierung von PLA, Cellulosefasern und MA-PP

Die einzigen Nebenreaktionen, die bei der Compoundierung auftreten könnten und damit nicht zur Grenzflächenmodifizierung beitragen würden, sind in einer Interaktion der MA-Funktionalitäten (insbesondere nach Ringöffnung) des Haftreduzierers mit den PLA-Molekülen zu sehen. In diesem Zusammenhang gibt es zwei denkbare Szenarien. Einerseits ist die Verknüpfung einer endständigen Hydroxylgruppe des PLA-Moleküls mit einer MA-Funktionalität des maleierten Polypropylens vorstellbar (PLA-co-MA-PP), was eine signifikante PLA-Kettenverlängerung zur Folge hätte. Die zweite mögliche Reaktion betrifft eine intermolekulare Interaktion des geöffneten MA-Ringes (Carbonyl- und Säuregruppe) mit den weniger stabilen Esterbindungen

des PLA. Das Resultat wäre eine Umesterung mit Kettenspaltung, die an jeder beliebigen Position des PLA-Rückgrates stattfinden könnte und aus der zwei deutlich niedermolekulare PLA-Moleküle hervorgehen würden.

Tatsächlich ergaben GPC-Untersuchungen an PLA, welches aus dem MA-PP-modifizierten Verbund heraus extrahiert wurde, eine deutlich geringere mittlere Molmasse  $\bar{M}_w$  von 160.000 g/mol gegenüber 172.000 g/mol für jenes PLA aus dem unmodifizierten Referenzverbund. Zudem ist die Molmassenverteilungskurve aus Abbildung 4.26a für das PLA aus dem MA-PP-modifizierten Verbund gegenüber der Referenz erkennbar nach links, d.h. zu geringeren Werten, verschoben. Daraus kann geschlossen werden, dass durch Anwesenheit von MA-PP während der Compoundierung die PLA-Ketten partiell abgebaut werden und die im vorangestellten Absatz erwähnte zweite Reaktion wahrscheinlicher ist.



**Abbildung 4.26** Molmassenverteilungskurven (a) und die daraus ermittelten Kennwerte (Tabelle): Massenmittel der Molmasse  $\bar{M}_w$ , Zahlenmittel der Molmasse  $\bar{M}_N$  und Polydispersität PD von unverarbeitetem PLA, jenem aus dem Referenzverbund, sowie aus dem MA-PP-modifizierten Verbund

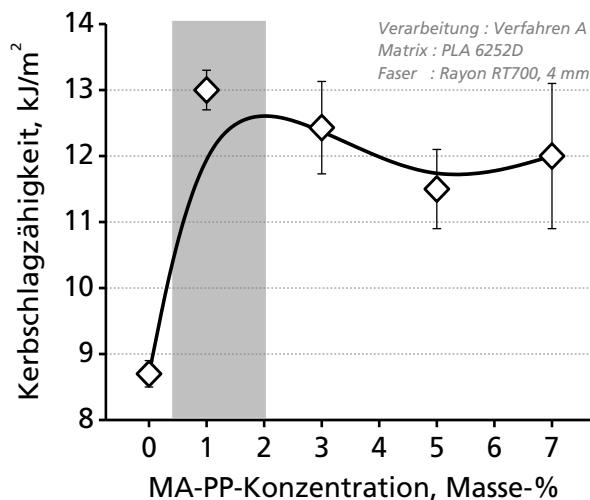
#### 4.2.6.2 Einfluss der Konzentration des Haftreduziers

Neben der Mischzeit ist die Konzentration des Haftreduziers (MA-PP) der bestimmende Parameter, um die gewünschte Grenzflächenmodifizierung nach dem in Kapitel 4.2.6.1 beschriebenen Mechanismus zu realisieren. Für die systematischen Untersuchungen dieses Parameters wurden PLA-basierte Verbunde mit einem festen Fasergehalt von 20 % hergestellt und der darin enthaltene Anteil von MA-PP im Bereich von 0 bis 7 Masse-% variiert.

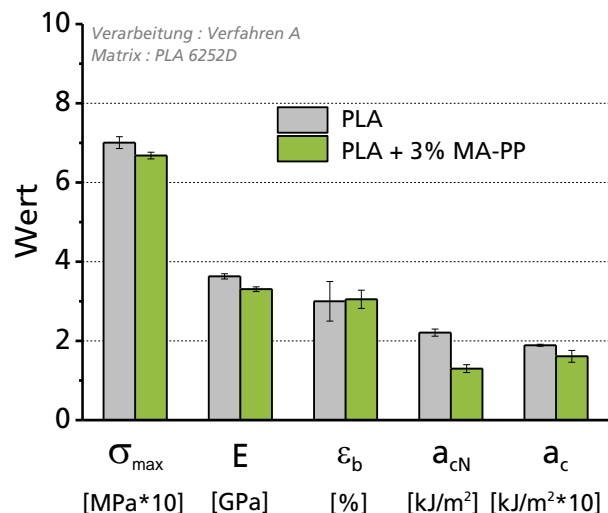
Als Indikator für eine erfolgreiche Grenzflächenmodifizierung wurde als makroskopische und einfach zu bestimmende Kenngröße die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  des Verbundes herangezogen. Dieser mechanische Kennwert beziffert die Schlagenergie, die das Material während der Rissausbreitung (bis zum Bruch) aufnimmt und berücksichtigt im Besonderen den Anteil der Schlagenergie, der durch Faser-Pull-out und *Debonding* absorbiert wird. Diese zwei Prozesse werden für das untersuchte System umso intensiver bzw. dominanter, je schwächer die Haftung zwischen Faser und Matrix ist und tragen dann zur absorbierten Gesamtschlagenergie des Verbundes den überwiegenden Anteil bei [9, 30, 46, 47]. Damit ist für das untersuchte System aus PLA und Rayonfasern der Kennwert der Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  ein indirektes Maß für die Qualität der Haftung. Dieser Zusammenhang ist in Kapitel 4.2.7.2 ausführlich beschrieben und mit den experimentellen Daten aus Abbildung 4.35 belegt.

Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf der Kerbschlagzähigkeit der Verbunde in Abhängigkeit der Konzentration des zugesetzten Haftreduziers MA-PP. Im Variationsbereich liegt das Maximum

der Kerbschlagzähigkeit von  $13 \text{ kJ/m}^2$  bei einer MA-PP-Konzentration von nur 1 Masse-%. Die optimale Konzentration kann auf 0,5 – 2,0 Masse-% eingegrenzt werden (graue Fläche). Wird der MA-PP-Anteil darüber hinaus erhöht, nimmt die Kerbschlagzähigkeit wieder ab und erreicht ab 5 Masse-% ein Plateau. Schon sehr geringe Mengen von MA-PP, das sind 0,5 – 2,0 Masse-% in Bezug zum gesamten Verbund, bzw. 2,5 – 10 Masse-% in Bezug zum eingesetzten Fasermaterial, sind ausreichend um den maximalen Effekt zu erzielen. In diesem Fall bildet sich eine ausreichend dicke MA-PP-Schicht um die Faseroberfläche (Abbildung 4.30c), die dadurch hydrophobiert wird und die polar-polar-Wechselwirkungskräfte zur umgebenden PLA-Matrix aufhebt. Der gewünschte Effekt der Haftreduzierung tritt auf.



**Abbildung 4.27** Kerbschlagzähigkeit eines PLA-basierten Verbundes mit einem Rayonfaseranteil von 20 Masse-% in Abhängigkeit der Konzentration des Haftreduzierers MA-PP sowie der Bereich der optimalen Konzentration (grau)



**Abbildung 4.28** Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch vom Referenz-PLA und einem Blend aus PLA und 3 Masse-% MA-PP

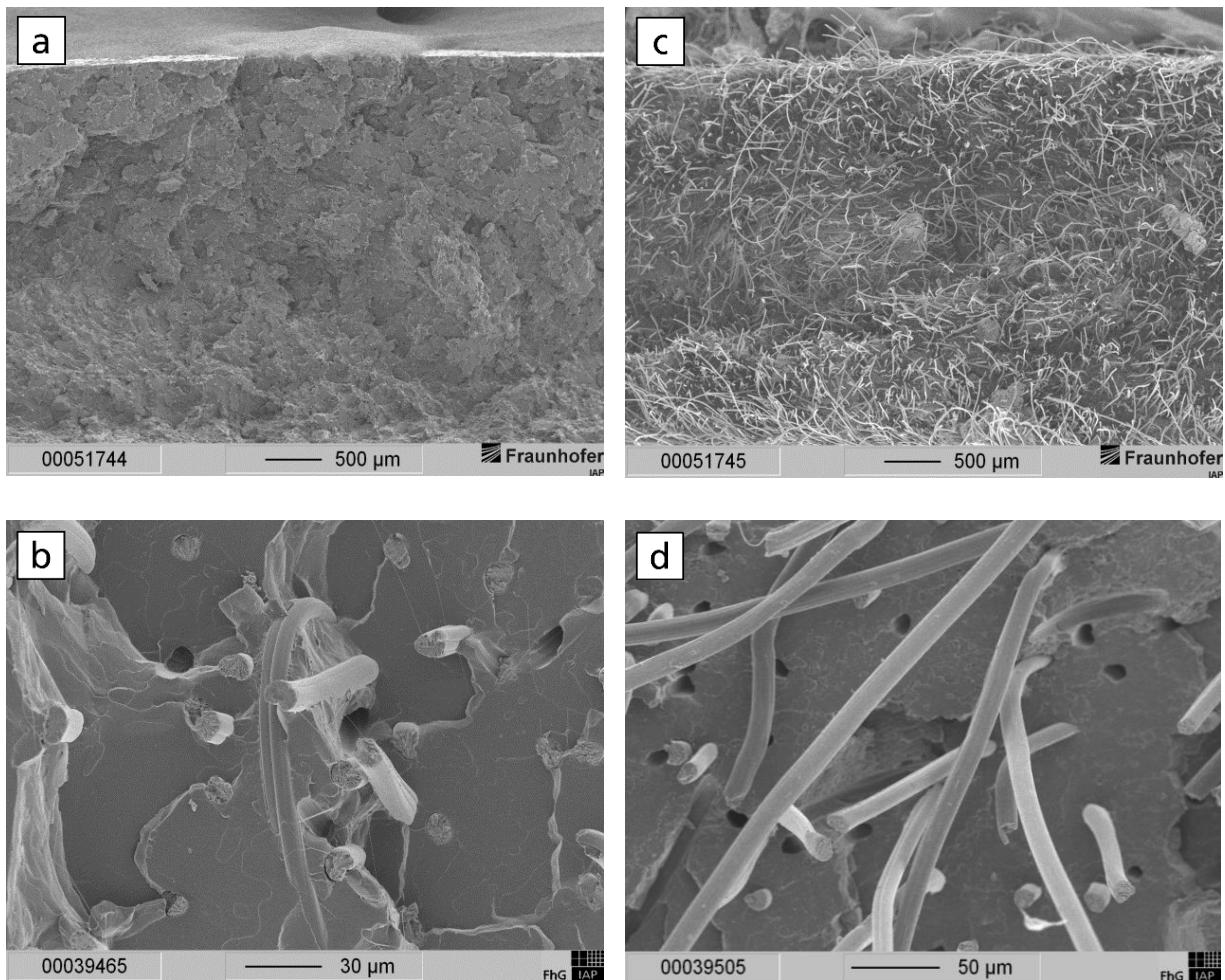
Ist die eingesetzte Konzentration zu hoch ( $> 3$  Masse-%), kann MA-PP, zum Beispiel aufgrund von zu geringer Mischzeit, nicht vollständig an die Grenzfläche gelangen und dort die Faseroberfläche substituieren. Folglich verbleibt überschüssiges MA-PP als fein verteilte, disperse Phase in der PLA-Matrix (Abbildung 4.30d). Welche Auswirkungen dies hat, verdeutlicht das Experiment aus Abbildung 4.28. Dort gegenübergestellt sind die mechanischen Eigenschaften eines Blends, bestehend aus PLA und 3 % MA-PP, und das unmodifizierte PLA-Referenzmaterial. Die Anwesenheit der fein verteilten MA-PP-Phase im PLA wirkt als Störstelle und führt zu dessen Versprödung – die Festigkeit  $\sigma_{max}$  sowie die Schlag- ( $a_c$ ) und Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  nehmen ab. Die Schwächung der PLA-Matrix durch ungebundenes, überschüssiges MA-PP würde auch eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit des darauf basierenden Verbundes zur Folge haben und erklärt das Verhalten, wie es in Abbildung 4.27 gefunden wurden.

#### 4.2.6.3 Struktur der Verbundmaterialien

##### Bruchmorphologie

Abbildung 4.29 und 4.30 zeigen die Bruchmorphologie und Oberflächenbeschaffenheit von Auszugsfasern eines MA-PP-modifizierten Verbundes (c,d) und des unmodifizierten Referenzmaterials (a,b) jeweils in unterschiedlichen Vergrößerungen. Daraus lassen sich qualitative Aussagen zur Faser-Matrix-Haftung bzw. zur Fasermodifikation ableiten. Wie die Übersichtsaufnahme aus Abbildung 4.29c verdeutlicht, werden im Verbund mit MA-PP infolge des gewaltsam herbeigeführten Bruchs nahezu alle Fasern aus der Matrix herausgezogen. Dies

tritt nur dann ein, wenn die Haftung zwischen Faser und Matrix signifikant reduziert ist. Eine Vermessung der mittleren Auszugsfaserlänge  $I_{\text{Pull-out}}$  nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode ergab einen Wert von 1080  $\mu\text{m}$ , mit maximalen Auszugslängen von bis zu 3000  $\mu\text{m}$ . Der exzessive Faserauszug erzeugt dabei ein makroskopisches Bruchbild, das bei Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge, der Form eines Pinsels gleicht. Ein vollständig konträres Bild ergibt sich für den unmodifizierte Referenzverbund, in dem Auszugsfasern in deutlich geringerer Anzahl vorhanden sind und deren mittlere Länge  $I_{\text{Pull-out}}$  mit 85  $\mu\text{m}$  um mehr als den Faktor 10 geringer ist (Abbildung 4.29a).

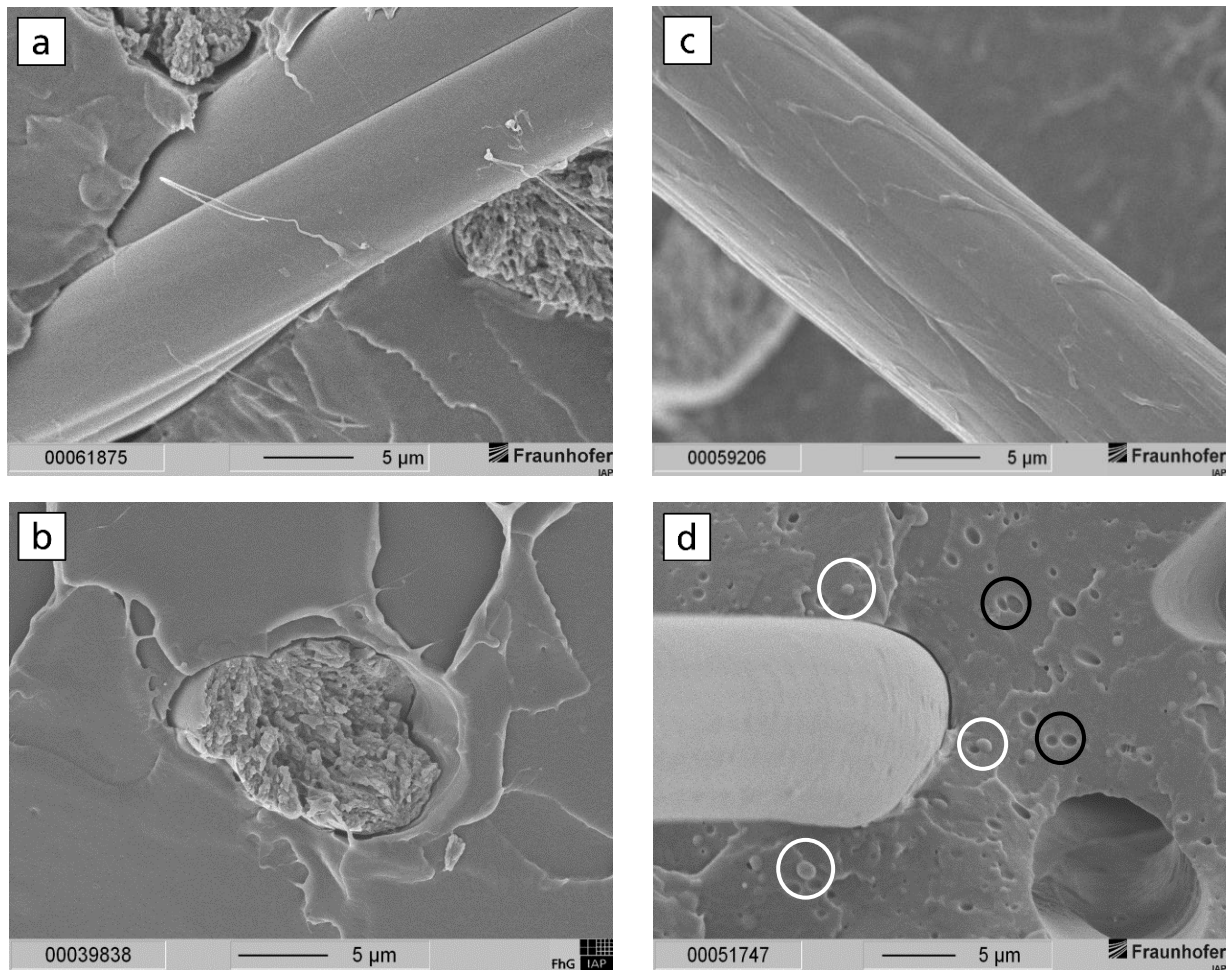


**Abbildung 4.29** REM-Aufnahmen der Bruchmorphologie von PLA-Rayon-Verbunden zur qualitativen Analyse der Faser-Matrix-Haftung: unmodifizierter Verbund (a, b) und mit 3 % Haftreduzierer MA-PP (c, d) jeweils in zwei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen

Darüber hinaus wurde die Oberflächenbeschaffenheit der Auszugsfasern untersucht. In Abbildung 4.30c ist der Fokus auf die Oberfläche einer aus dem MA-PP-modifizierten Verbund herausgezogenen Faser ausgerichtet, die erkennbar von einem homogenen und lückenlosen Polymerfilm (MA-PP) überzogen ist. Die Oberfläche der Faser aus dem Referenzverbund (a) weist hingegen keinerlei Spuren von anhaftendem Polymer auf. Damit bestätigt sich der bislang angenommene Mechanismus (Kapitel 4.2.6.1), dass sich MA-PP während der Compounding an der Faseroberfläche anlagert und dort verbleibt. Gestützt wird dieser Befund durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung der ummantelten Faseroberflächen. Der mittels REM-EDX identifizierte Sauerstoffanteil reduziert sich durch die hydrophobe MA-PP-Schicht von 20 mol-% (Referenzfaser) auf 10 mol-%. Dass hier nicht die exakte chemische Zusammensetzung von reinem MA-PP (Sauerstoffanteil < 0,5 mol%) wiedergefunden wurde, erklärt sich durch die Messmethode selbst. REM-EDX erfasst neben der Faseroberfläche ebenso das darunterliegende

hydrophile cellulosische Fasermaterial, und damit verschieben sich die ermittelten Werte hin zu höheren Sauerstoffanteilen.

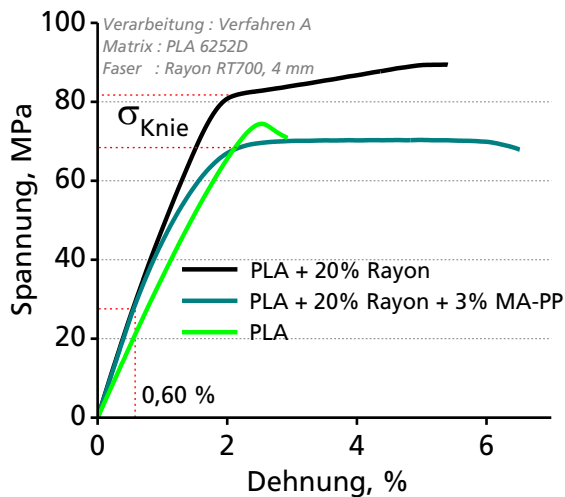
Als ebenso interessant erweist sich der hochaufgelöste Blick auf das fasernumgebende Matrixmaterial, welches für den modifizierten Verbund eine Vielzahl von sphärischen MA-PP-Partikel beinhaltet, die in Abbildung 4.30d weiß eingekreist sind. Diese Partikel entstehen dann, wenn bei einer Überdosierung (z.B. 3 Masse-%) nicht alles MA-PP an die Faseroberfläche gebunden wird. In weit größerer Anzahl wurden Hohlräume identifiziert (schwarz eingekreist), die durch das Herauslösen der MA-PP-Partikel infolge der fehlenden Anbindung zur Matrix entstanden sind. Die Matrixbruchfläche des unmodifizierten Referenzverbundes (b) hingegen ist vollständig frei von derartigen Artefakten.



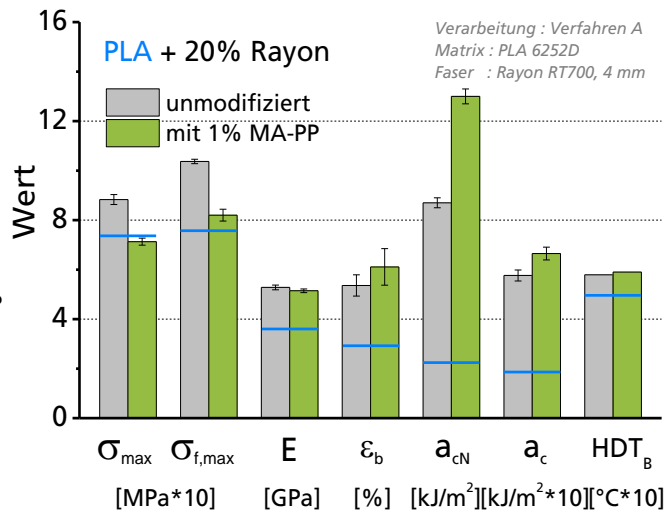
**Abbildung 4.30** REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer Auszugsfaser (oben) bzw. der Matrixbruchfläche (unten) eines unmodifizierten Verbundes (a, b) und mit 3 % Haftreduzierer MA-PP (c, d)

#### 4.2.6.4 Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien

In diesem Kapitel ist dargestellt, wie und in welchem Maße sich die mechanischen Verbundeigenschaften bei reduzierter Haftung gegenüber dem Referenzsystem mit unmodifizierter Grenzfläche verändern (Abbildung 4.32). Die deutlich unterschiedlich ausgeprägte Qualität der Faser-Matrix-Haftung beruht auf verschiedenen Adhäsionsmechanismen. Während im System mit reduzierter Haftung hauptsächlich die radialen Druckspannungen auf die Faser wirken, leisten im Referenzverbund zusätzlich noch nebensvalente Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen der polaren Faseroberfläche und den PLA-Molekülen aufbauen können, einen Beitrag zur Faser-Matrix-Haftung.



**Abbildung 4.31** Gemittelter Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch von PLA-Rayon-Verbunden mit und ohne Haftreduzierer MA-PP



**Abbildung 4.32** Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug-, Biege- und Schlagversuch von PLA (blau) sowie PLA-Rayon-Verbunden mit und ohne MA-PP bei einem Fasergehalt von 20 Masse-%

Die Zug- ( $\sigma_{max}$ ) und Biegefestigkeiten  $\sigma_{f,max}$  der Verbunde mit dem grenzflächenaktiven Additiv MA-PP fallen gegenüber der Referenz um 15 % bzw. 20 % ab. Dieses Phänomen ist das Resultat aus einerseits der reduzierten Haftung, wodurch bei insbesondere plastischer Deformation nur noch eine minimale Kraftübertragung auf die Verstärkungsfasern gewährleistet ist. Andererseits, und das ergibt sich aus der Strukturanalyse aus Tabelle 4.7, ist die kritische Faserlänge erheblich erhöht, wodurch nicht wie im Referenzsystem 100 %, sondern lediglich nur 23 % des Faservolumens verstärkend wirken.

Der Zug- und Biegemodul (Steifigkeiten) hingegen erreicht in beiden Systemen das exakt gleiche Niveau. Da die Steifigkeiten bei geringster Deformation bestimmt werden und es in diesem linear-elastischen Bereich praktisch zu keiner Verschiebung zwischen Faser und Matrix kommt, ist auch die Grenzfläche nur minimal auf Scherung beansprucht. Die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophobierten Faserflächen und der PLA-Matrix im System mit reduzierter Haftung wirken sich daher nicht eigenschaftsmindernd aus.

Deformiert man jedoch den Verbund über den linear-elastischen Bereich hinaus, wie im Spannungs-Dehnungs-Versuch aus Abbildung 4.31 geschehen, wirken sich sowohl das deutlich geringere verstärkende Faservolumen von nur 23 % (Tabelle 4.7) wie auch die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen negativ aus. Gegenüber der Referenz verflacht das Spannungsniveau bereits ab einer makroskopischen Dehnung von 0,60 %, und auch das Matrixgleiten an der Grenzfläche (Grenzflächenversagen) setzt bei deutlich geringerer mechanischer Beanspruchung ein ( $\sigma_{Knie}$ ).

Wie bereits im vorangestellten Kapitel diskutiert, steigt bei reduzierter Haftung das Kerbschlagzähigkeitsniveau  $a_{cN}$ . Das um 45 % gesteigerte Energieabsorptionsvermögen wird durch die Aktivierung der Schädigungsmechanismen der Grenzflächenablösung und des Faser-Pull-outs hervorgerufen. Die Bruchmorphologie des entsprechenden Verbundes aus Abbildung 4.29c belegt das eindrucksvoll.

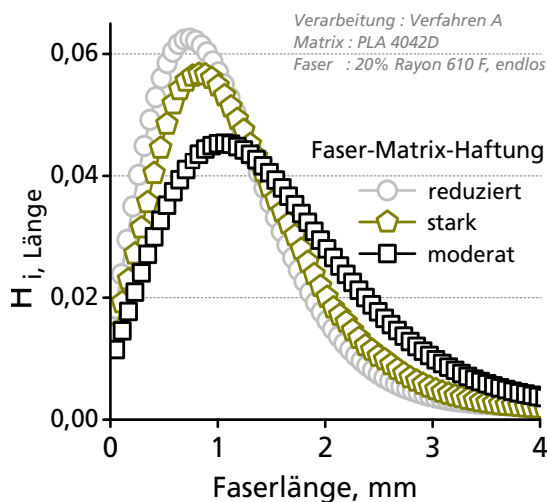
Auch der Kennwert der Schlagzähigkeit  $a_c$  ist im Verbund mit reduzierter Haftung erhöht. Aus der Analyse der Bruchmorphologie geht hervor, dass in beiden Systemen unterschiedliche Schädigungsmechanismen auftreten. Während im Referenzsystem die Mechanismen Rissentstehung und Faserbruch dominieren, sind es im Verbund mit reduzierter Haftung Grenzflächenablösung und Faser-Pull-out. Da die Messmethodik beim Schlagversuch nur einen integralen Energiewert liefert und keine Zuordnung von Energiebeiträgen zu den einzelnen Mechanismen erfolgt, kann lediglich geschlussfolgert werden, dass durch Grenzflächenablösung und massiven Faser-Pull-out mehr Schlagenergie absorbiert wird, als durch Rissentstehung und Faserbruch.

## 4.2.7 Variation der Haftung

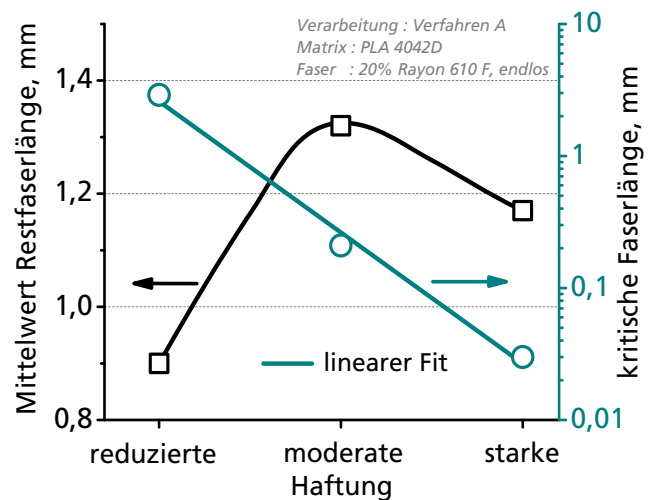
In diesem Abschnitt werden die strukturellen wie auch mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der eingestellten Haftung zwischen Faser und Matrix betrachtet. Dazu sind die Ergebnisse für die Systeme mit reduzierter, moderater (unmodifiziert) und starker Haftung aus Kapitel 4.2.5 bzw. 4.2.6 zusammengeführt. Ein struktureller Parameter, der mit der Qualität der Haftung korreliert und diese damit quantitativ hinreichend gut beschreibt, ist die mittlere *Pull-out*-Faserlänge  $l_{\text{Pull-out}}$  [118]. Dieser Strukturparameter wurde nach der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebenen Methode bestimmt und ist in Tabelle 4.7 den drei untersuchten Systemen zugeordnet. Ausgehend vom System mit starker Haftung über jenes mit moderater Haftung bis hin zum System mit reduzierter Haftung verzehnfacht sich die mittlere *Pull-out*-Faserlänge jeweils, so dass eine systematische Variation gegeben ist.

### 4.2.7.1 Struktur der Verbundmaterialien

Für die drei betrachteten Systeme wurden signifikant unterschiedliche Verteilungen von Restfaserlängen (Abbildung 4.33) im Verbund nachgewiesen. Ausgehend von einer konstanten Faserlänge von 4 mm erfahren die unmodifizierten Fasern im System mit moderater Haftung die geringste Einkürzung auf eine Faserlänge von im Mittel 1,32 mm, gefolgt von den mit HMDI-modifizierten Fasern im System mit starker Haftung auf im Mittel 1,17 mm. Die stärkste Einkürzung während der Compoundierung auf eine mittlere Restfaserlänge von 0,9 mm erfahren die mit MA-PP-modifizierten Fasern im System mit reduzierter Haftung.



**Abbildung 4.33** Vergleichende Darstellung der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung von Restfaserlängen (Giddings-Fit) in Verbunden mit unterschiedlicher Grenzflächenmodifikation



**Abbildung 4.34** Mittlere Restfaserlänge im Verbund und experimentell bestimmte kritische Faserlänge in Abhängigkeit der unterschiedlichen Grenzflächenmodifikation

Die Resultate sind von statistischer Signifikanz und beruhen auf dem Phänomen, dass sich durch die *in situ* Grenzflächenmodifizierung (während der Verarbeitung) die Oberflächenenergieverhältnisse von Cellulosefaser zu PLA verändern. Sowohl durch die kovalente Anbindung von HMDI wie auch von MA-PP wird der polare (nicht disperse) Anteil der Oberflächenenergie der Cellulosefaser  $\gamma^{P,Faser}$  dramatisch reduziert. Für letzteren Fall findet sich sogar ein Beispiel in der Literatur, wonach  $\gamma^{P,Faser}$  von  $43,2 \text{ mJ/m}^2$  für die unmodifizierte Faseroberfläche auf  $4,9 \text{ mJ/m}^2$  für das MA-PP-modifizierte Pendant sinkt [160]. Nach dem Konzept von *Wu et al.* [159] hängt der Grad der Faserbenetzung vom Verhältnis  $\gamma^{P,Faser} / \gamma^{P,Matrix}$  ab, wobei für einen Wert gegen 1 die Benetzbarkeit der Faser maximal wird. Legt man für die PLA-Matrix den Wert von  $\gamma^{P,Matrix} = 4,2 \text{ mJ/m}^2$  zugrunde [69], so kann man schlussfolgern, dass im untersuchten Variationsraum die Benetzung durch die PLA-Schmelze für MA-PP-modifizierte Fasern maximal

und für unmodifizierte Fasern minimal ist. Das Benetzungsverhalten für HMDI-modifizierte Fasern, für die kein  $\gamma^{P,Faser}$  Wert bekannt ist, liegt zwischen diesen Grenzen. Analog zum Grad der Faserbenetzung durch die PLA-Schmelze nehmen die auf die Fasern einwirkenden Kräfte während der Compoundierung zu. Folglich brechen intensiv benetzte Fasern häufiger und die mittlere Faserlänge nimmt ab (Tabelle 4.7).

Die mittlere *Pull-out*-Faserlänge  $l_{Pull-out}$  als ein quantitatives Maß für die Qualität der Haftung verzehnfacht sich jeweils ausgehend vom System mit starker zu moderater bzw. zu reduzierter Haftung. Während im System mit starker Haftung nur minimaler Faser-*Pull-out* auftritt mit mittleren Auszugsfaserlängen von gerade einmal  $10 \mu\text{m}$ , sind es im System mit reduzierter Haftung 100-fach höhere Werte (Tabelle 4.7). Die aus der mittleren *Pull-out*-Faserlängen berechneten kritischen Faserlängen  $l_{c,exp}$  zeigen einen identischen Trend und betragen 20 bzw.  $2900 \mu\text{m}$ . Im System mit reduzierter Haftung wirken sich die identifizierten Effekte der verstärkten Faserlängeneinkürzung sowie der hohen kritischen Faserlänge deutlich negativ auf die Verstärkungseffizienz aus. Nur 23 % des eingesetzten Faservolumens wirken verstärkend, während es für die Systeme mit moderater bzw. starker Haftung nahezu 100 % sind.

**Tabelle 4.7** Qualitative und quantitative Beurteilung der Faserbenetzung während der Compoundierung und faserspezifische Strukturparameter in Abhängigkeit der Fasermodifikation bzw. Qualität der Haftung

Haftung	Modifikator	Benetzung der Faser in der Schmelze		mittlere Faserlänge in [mm]				verstärkendes Faservolumen
qualitativ		$\frac{\gamma^{P,Faser}}{\gamma^{P,Matrix}}$	qualitativ	vor Verarbeitung	nach Verarbeitung	$\bar{l}_{Pull-out}$	$l_{c,exp}$	[%]
Moderat	keiner	10	Minimal	~ 4,0	1,32	0,085	0,21	<b>99,5</b>
Stark	HMDI	$1,2 < x < 10$	Moderat	~ 4,0	1,17	0,01	0,03	<b>100,0</b>
Reduziert	MA-PP	1,2	Maximal	~ 4,0	0,90	1,08	2,90	<b>23,0</b>

#### 4.2.7.2 Mechanische Eigenschaften der Verbundmaterialien

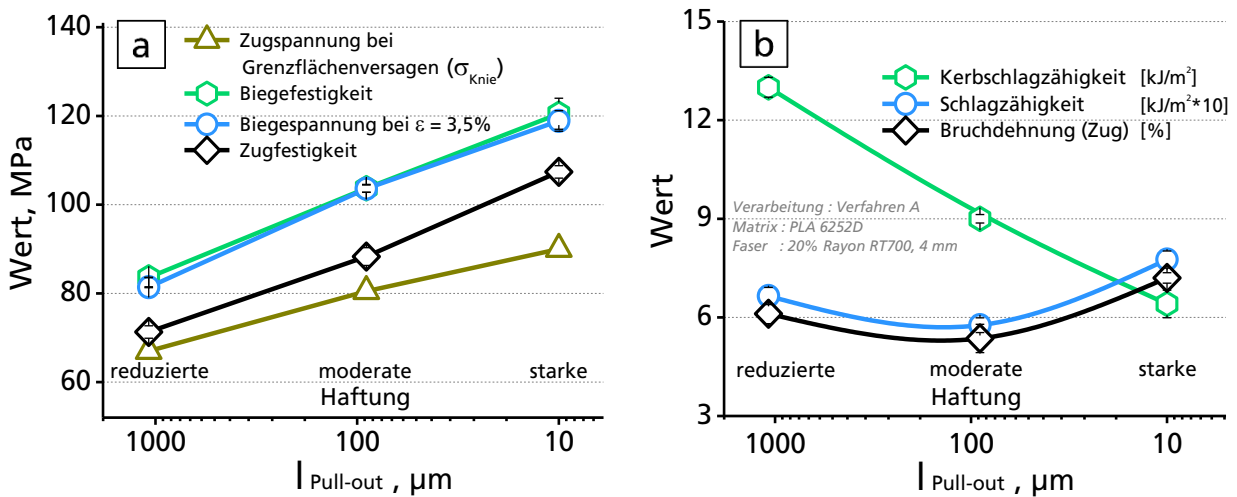
Nachfolgend ist der Zusammenhang zwischen dem Strukturparameter der mittleren *Pull-out*-Faserlänge  $l_{Pull-out}$ , der die Faser-Matrix-Haftung quantitativ beschreibt, und den mechanischen Eigenschaftskennwerten aus dem Zug-, Biege- und Charpy-Schlagversuch dargestellt. Es wurde eine Aufteilung in zwei Kategorien vorgenommen, wonach erstere in Abbildung 4.35 diejenigen Kennwerte aufzeigt, welche eine starke Abhängigkeit von der Qualität der Haftung zeigen. Eigenschaftskennwerte, die dieser Abhängigkeit nicht unterliegen, wie der Zug- und Biegemodul sowie die Wärmeformbeständigkeit ( $HDT_B$ ), sind in Abbildung 4.36 zusammengefasst.

Eine zunehmende Haftung, bzw. abnehmende *Pull-out*-Faserlänge, wirkt sich über den gesamten Variationsbereich positiv auf die Zug- und Biegefestigkeiten sowie auf den mechanischen Widerstand des Verbundes gegenüber einer vorgegebenen Randfaserdehnung von 3,5 % ( $\sigma_\varepsilon = 3,5\%$ ) aus. Der Zusammenhang zwischen den entsprechenden mechanischen Kennwerten und  $l_{Pull-out}$  verläuft, wie in Abbildung 4.35 gezeigt, logarithmisch. Der zunehmende Verstärkungseffekt beruht allein auf einem effizienteren Spannungstransfer von der Matrix auf die Faser. In welchem Maße die Grenzfläche einer mechanischen Beanspruchung (Scherung) standhält, kann aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven der Verbunde in Abbildung 4.37 abgeleitet werden. Ein Grenzflächenversagen bzw. ein verstärktes Matrixgleiten an der Grenzfläche tritt auf, wenn der Spannungsanstieg minimal wird. Dieses Phänomen wird als „Knie“ der Spannungs-Dehnungs-Kurve bezeichnet [1] und tritt in allen drei Systemen bei einer makroskopischen Deformation im Bereich zwischen 2,0 und 2,5 % auf. Die dabei erreichte Spannung ( $\sigma_{Knie}$ ) ist ein Maß für die Grenzflächenschubfestigkeit, welche mit zunehmender Haftung ansteigt.

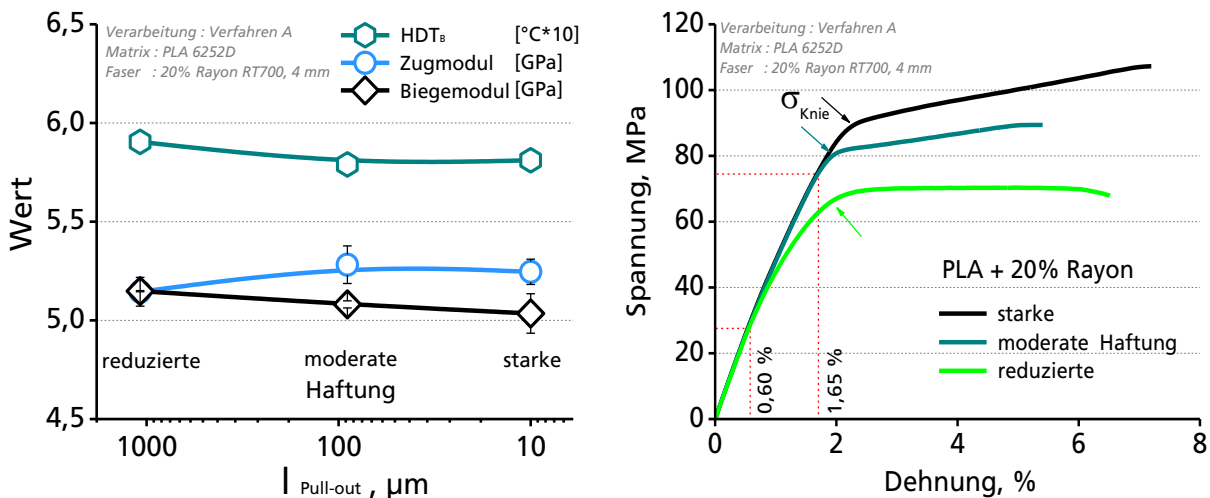


Die Kerbschlagzähigkeit erhöht sich mit abnehmender Haftung und verdoppelt sich innerhalb des Variationsbereiches, wobei zwischen dem Logarithmus der mittleren *Pull-out*-Faserlänge und der Kerbschlagzähigkeit des Verbundes ein linearer Zusammenhang besteht (Abbildung 4.35b). Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass der reibungsintensive Faserauszug als energieabsorbierender Mechanismus die Verbundkerbschlagzähigkeit maßgeblich bestimmt.

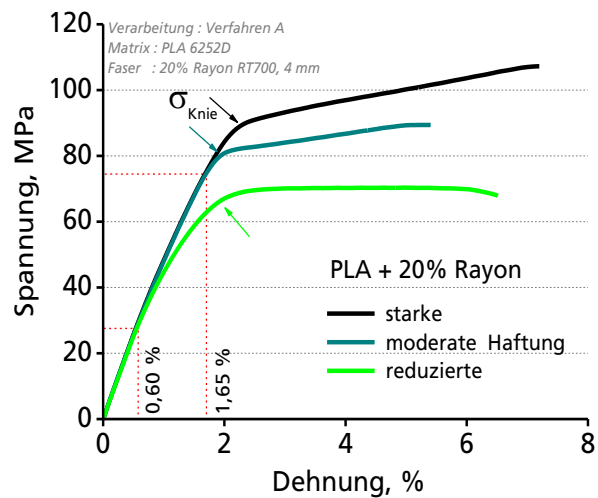
Die Schlagzähigkeit der Verbunde wird minimal für das unmodifizierte System mit moderater Haftung. Sowohl eine sehr schwache Grenzschicht mit Aktivierung der Schädigungsmechanismen des *Debondings* und des Faser-*Pull-outs*, wie auch eine sehr starke Grenzschicht mit erschwelter Rissinitiierung und Faserbruch, wirken sich gegenüber der Referenz positiv auf das Energieabsorptionsvermögen des Verbundes aus. Der für viele faserverstärkte Materialsysteme bekannte und rein empirische Befund, dass die Schlagzähigkeit und die Bruchdehnung miteinander korrelieren, trifft auch auf das hier untersuchte Materialsystem zu (Abbildung 4.35b). Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher noch nicht gefunden werden, zumal sich die Prüfbedingungen für die Ermittlung dieser Kennwerte in Beanspruchungsgeschwindigkeit und Belastungszustand gravierend voneinander unterscheiden.



**Abbildung 4.35** Kennwerte aus dem Zug- und Biegeversuch (a) sowie Charpy-Schlagversuch (b) in Abhängigkeit der mittleren Pull-out-Faserlänge (Qualität der Haftung) für PLA-basierte Verbunde mit jeweils 20 Masse-% Rayonfasern



**Abbildung 4.36** Zug- und Biegemodul sowie HDT<sub>B</sub>-Werte in Abhängigkeit der mittleren Pull-out-Faserlänge für PLA-basierte Verbunde mit jeweils 20 Masse-% Rayonfasern



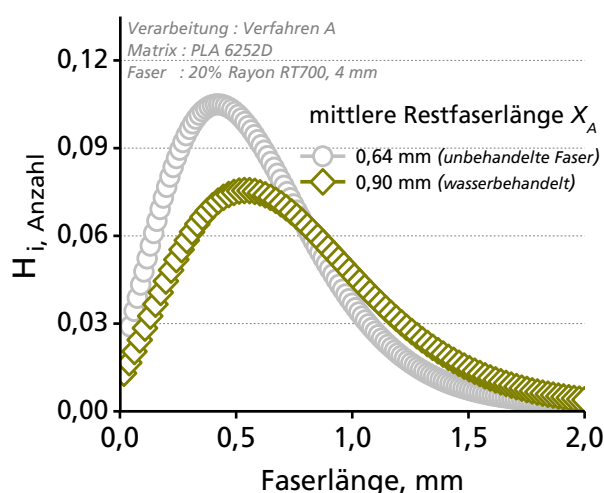
**Abbildung 4.37** Gemittelter Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch von PLA-Rayon-Verbunden mit unterschiedlicher Faser-Matrix-Haftung,  $\sigma_{\text{Knie}}$  – Spannung bei Grenzflächenversagen

Wie bereits in Kapitel 4.2.5 und 4.2.6 ausführlich beschrieben, hat die Qualität der Haftung einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf den Zug- und Biegemodul der Verbundmaterialien. Ebenfalls nahezu unverändert bleibt die Wärmeformbeständigkeit ( $HDT_B$ ) der Verbundsysteme (Abbildung 4.36). Durch die unterschiedlichen Modifizierungen an der Grenzfläche wird zwar eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur des PLA im Bereich von 58 °C auf 62 °C beobachtet. Dies sind jedoch auf die Grenzfläche beschränkte und damit lokale Effekte, die im Vergleich zur dominierenden und eigenschaftsbestimmenden restlichen PLA-Matrix mit uneingeschränkter Beweglichkeit, ohne Wirkung auf das betrachtete Gesamtsystem bleiben.

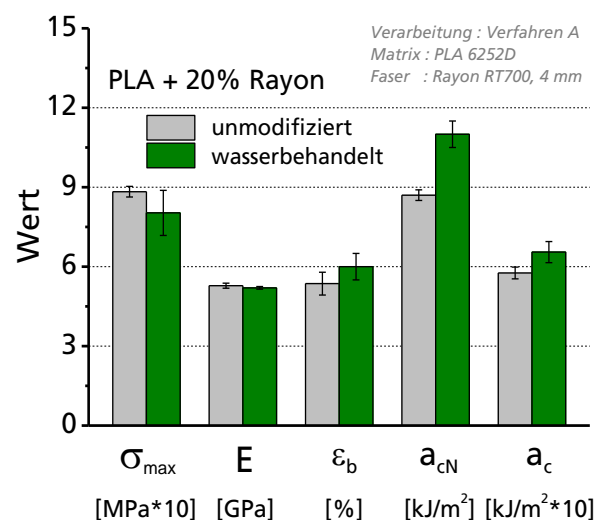
#### 4.2.8 Faserstruktur

Die für die PLA-Verstärkung eingesetzte Rayonfaser ist charakterisiert durch eine hochorientierte celluloseische Struktur, die jedoch nicht permanent fixiert ist. Um eine Strukturänderung herbeizuführen, wurden 4 mm lange Kurzschnittfasern für ca. 1 min spannungsfrei in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gelagert und anschließend wieder getrocknet. Die kurze Zeitspanne von 1 min genügt den Wassermolekülen, um die Faser vollständig zu durchdringen und in der amorphen Phase die starken intermolekularen Wechselwirkungen von benachbarten Cellulosekettensegmenten partiell aufzuheben. Entsprechend behandelte Fasern weisen gegenüber den Referenzfasern eine um 10 % reduzierte Gesamtorientierung  $f_G$  auf (Tabelle 4.2). Diese „neue“ Struktur bewirkt zum Teil gravierende Änderungen der mechanischen Fasereigenschaften, die detailliert in Kapitel 4.1.2 beschrieben sind. Beispielsweise sind die Bruchdehnung um 50 % und die Brucharbeit um 20 % erhöht, was einer deutlichen Steigerung der Zähigkeit entspricht.

Die wasserbehandelten bzw. zäh-modifizierten Fasern wurden anschließend nach dem Standardverfahren A in PLA eingearbeitet. Die Analyse von Restfaserlängen aus Abbildung 4.38 belegt, dass die durch Wasser zäh-modifizierten Fasern während der Compoundierung eine deutlich geringere Einkürzung erfahren. Im Vergleich zur Referenzfaser ist der Anteil kürzerer Fasern kleiner, der Anteil längerer Fasern größer, was in der Summe einer Steigerung der mittleren Restfaserlänge  $x_A$  von 0,64 auf 0,90 mm entspricht. Analog zu den Befunden aus Kapitel 4.2.3 wirken sich die längeren Fasern positiv auf die Verbundeigenschaften, insbesondere die Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten aus (Abbildung 4.39). Die durch die Wasserbehandlung reduzierte Faserfestigkeit und der reduzierte E-Modul haben nur eine minimal negative Auswirkung auf die resultierenden Verbundeigenschaften.



**Abbildung 4.38** Einfluss der Faserstrukturänderung auf die verarbeitungsbedingte Faserlängeneinkürzung – vergleichende Darstellung der anzahlbezogenen Häufigkeitsverteilung (Giddings-Fit)



**Abbildung 4.39** Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch von PLA-Rayon-Verbunden mit 20 Masse-% Rayonfasern unterschiedlicher Struktur

Der positive Effekt des erhöhten Widerstandes gegenüber Faserbruch wirkt umso deutlicher, je stärker die Faser während des Verarbeitungsprozesses belastet wird. Dies belegt ein Compoundierversuch von Polypropylen mit Rayonfasern und dem Haftvermittler MA-PP. Nach dem bekannten Muster (Kapitel 4.2.6.1) hydrophobiert der Haftvermittler während des Mischens die Faseroberfläche, wodurch deren Benetzung durch die PP-Schmelze intensiviert ist und letztendlich die Faser mechanisch stärker beansprucht wird. Die Faserlängenanalyse an diesem System ergab eine Verdopplung der mittleren Restfaserlänge von 0,45 mm (Referenzfaser) auf 0,89 mm für die zäh-modifizierte Fasern. Die zugehörigen Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeiten der Verbunde stiegen ausgehend von ca. 60 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 13 kJ/m<sup>2</sup> auf 90 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 19 kJ/m<sup>2</sup> um jeweils 50 %.

Die Zäh-Modifizierung der Faser ist ein materialspezifischer Lösungsansatz, der es ermöglicht, die Restfaserlänge im finalen Verbund und damit dessen Schlagzähigkeit effizient zu steigern.

#### 4.2.9 Kristallinität der Matrix

Es ist bekannt, dass durch eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades von PLA gleich mehrere nachteilige Eigenschaften, wie z.B. die geringe Wärmeformbeständigkeit oder die geringe Schlagzähigkeit, simultan verbessert werden können (Kapitel 2.3.3.3). Ob und inwieweit sich hingegen erhöhte PLA-Kristallinitätsgrade in rayonfaserverstärkten Verbundmaterialien vorteilhaft auswirken, wurde untersucht und ist im Folgenden beschrieben.

Als Matrixmaterial diente eine kristallisationsfreudige PLA-Variante (*PLA 6252D*) deren chemische Struktur durch einen geringen D-Lactid Anteil von nur 1,4 % und eine geringe massengemittelte Molmasse von 70.000 g/mol (GPC) gekennzeichnet ist.

Die Induzierung der Kristallisation erfolgte an bereits erkalteten spritzgegossenen Prüfkörpern, die in einem Ofen bei Temperaturen oberhalb der PLA-Glasübergangstemperatur für definierte Zeiten getempert wurden. Diese Form des Kristallisationsprozesses wird als Kaltkristallisation bezeichnet und bietet gegenüber der Kristallisation aus der Schmelze, bei der sich riesige und langsam wachsende Sphärolithstrukturen bilden, die folgenden Vorteile. Die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Kristallinitätsgrades ist deutlich kürzer und die dabei gebildete kristalline Überstruktur feiner und homogener. Beide Phänomene basieren darauf, dass in der Struktur des abgeschreckten spritzgegossenen Materials deutlich mehr Kristallisationskeime vorhanden sind. Beispielweise können eingefrorene Materialspannungen aber auch die höhere räumliche Nähe benachbarter Molekülketten als Keimzellen für die Kristallisation wirken. Je mehr Kristallisationskeime vorhanden sind, desto höher die Anzahl von Punkten, an denen der Kristallisationsprozess parallel startet und voranschreitet, wodurch das potentiell kristallisierbare Material im System deutlich schneller umgesetzt wird. Die durch diesen Prozess gebildeten Kristallite sind zwar sehr klein – schließlich ist ihre sphärische Ausdehnung durch die vielen in nächster Nähe liegenden Nachbarkristallite eingeschränkt – dafür ist ihre Verteilung deutlich homogener, was sich wiederum günstig auf die thermo-mechanischen Eigenschaften auswirkt.

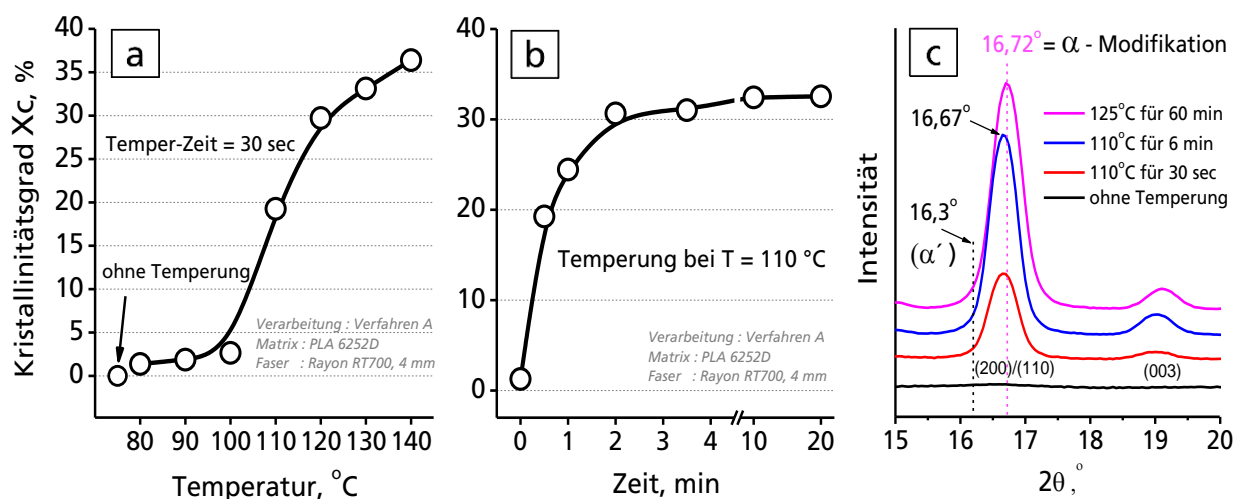
#### **Struktur der Verbundmaterialien**

Die Herausforderung bestand zunächst darin, gezielt verschiedene PLA-Kristallinitätsgrade im Bereich der minimal und maximal möglichen Grenzen reproduzierbar einstellen zu können, um deren Einfluss auf die resultierenden Verbundeigenschaften systematisch untersuchen zu können. Hierfür waren Untersuchungen zur Kinetik des Kaltkristallisationsprozesses notwendig, die an spritzgegossenen Prüfkörpern aus PLA-Rayon-Verbunden durchgeführt wurden. Die entsprechenden Materialien wurden in einem vorgeheizten Ofen verschiedenen Zeit-Temperatur-Kombinationen ausgesetzt und im Anschluss der Kristallinitätsgrad mittels DSC (Thermogramme) und WAXS nach den in Kapitel 3.3.1.1 und 3.3.1.2 beschriebenen Methoden ermittelt.

Abbildung 4.40a zeigt den Verlauf des Kristallinitätsgrades der PLA-Matrix über die Temperatur bei einer konstanten Temper-Zeit von 30 Sekunden. Aus zwei Gründen erwies sich eine Temperatur von 110 °C als besonders günstig. Einerseits ist der Kristallisationsprozess ausreichend langsam, so dass sich, wie in Abbildung 4.40b gezeigt, durch Variation der Temper-

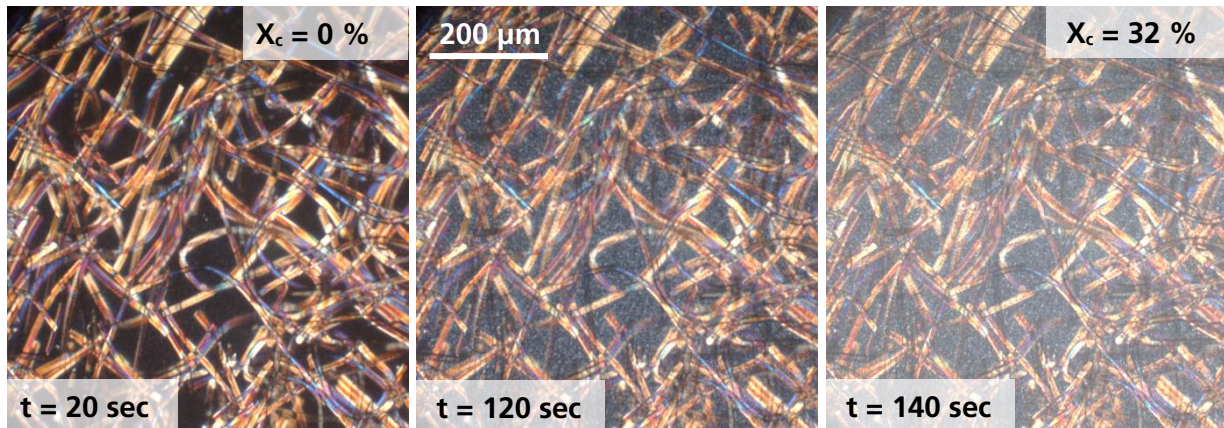
Zeit gleich drei verschiedene Kristallinitätsgrade (19, 25, 30 %) im Bereich der minimal und maximal möglichen Grenzen einstellen ließen. Genau dies ist für höhere Temperaturen wie z.B. 120 °C nicht mehr der Fall, da aufgrund der enormen Kristallisationsgeschwindigkeit des PLA bereits nach 30 sec annähernd der maximale Kristallinitätsgrad von 38 % (WAXS) erreicht ist. Eine Temper-Temperatur von 110 °C bietet darüber hinaus den Vorteil, dass eine einheitliche kristalline Struktur erzeugt wird. Die WAXS-Strukturanalyse an entsprechend getemperten Proben ergab, dass bei 110 °C sowohl nach 30 sec als auch nach 6 min fast ausschließlich PLA-Kristallite der  $\alpha$ -Modifikation entstehen (Abbildung 4.40c). Die zwei möglichen Kristallmodifikationen  $\alpha'$  und  $\alpha$  sind in ihrer reinen Form in entsprechenden Röntgendiffraktogrammen durch einen Reflex ((200)/(110) Netzebene) an der Position  $2\theta = 16,3^\circ$  bzw.  $16,7^\circ$  charakterisiert [73, 76]. Liegt im PLA eine Mischung beider Kristallmodifikationen vor, verschiebt sich in Abhängigkeit von deren Anteilen, die Position des kristallinen Reflexes zwischen den oben genannten Grenzen [73]. Für die bei 110 °C getemperten Proben liegt der kristalline Reflex im Röntgendiffraktogramm aus Abbildung 4.40c bei  $2\theta = 16,67^\circ$  und damit sehr nahe an dem des Referenzmaterials (125 °C, 60 min,  $2\theta = 16,72^\circ$ ), welches ausschließlich PLA-Kristallite der  $\alpha$ -Modifikation enthält. Kristallite der  $\alpha'$ -Modifikation entstehen im betrachteten System erst bei Temper-Temperaturen unterhalb von 110 °C. In diesem Fall bestünde die kristalline PLA-Phase aus Kristalliten der  $\alpha'$ - wie auch der  $\alpha$ -Modifikation.

Kristallite der  $\alpha$ -Modifikation sind gegenüber der  $\alpha'$ -Modifikation durch eine dichter gepackte Einheitszelle, d.h. um etwa 1 % kleinere Einheitsvektoren und eine höhere thermische Stabilität charakterisiert [75].



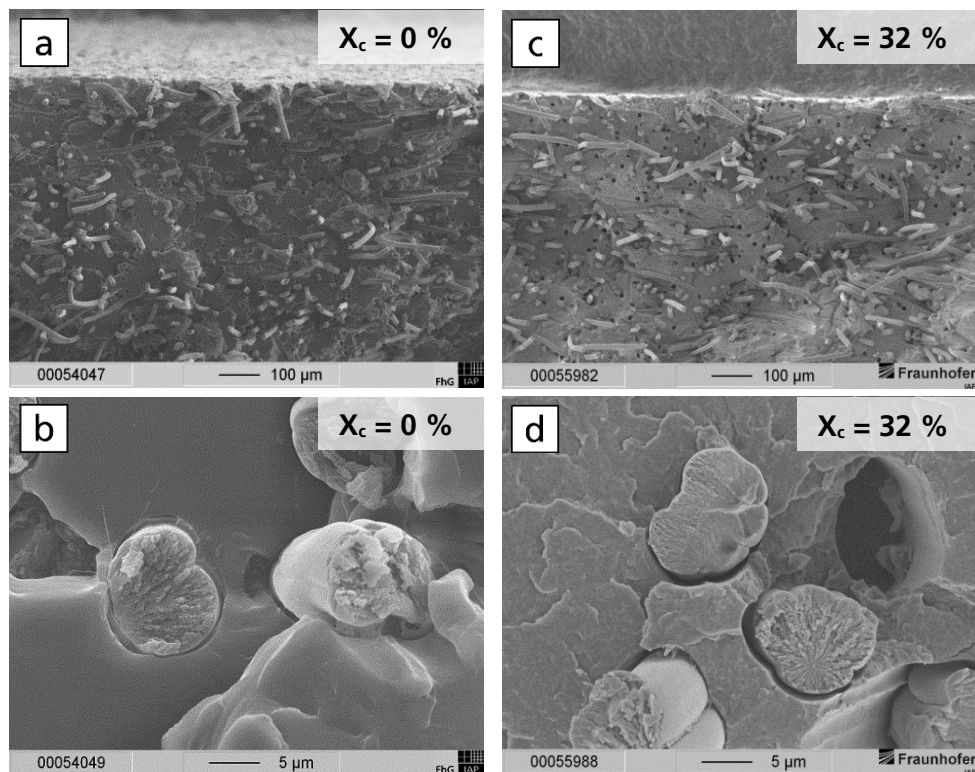
**Abbildung 4.40** Kristallisationskinetik der PLA-Matrix in PLA-Rayon-Verbunden mit 20 Masse% Faseranteil: PLA-Kristallinitätsgrad (Bestimmung via DSC) in Abhängigkeit der Temperatur bei gegebener Temper-Zeit (a), PLA-Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit der Temper-Zeit bei gegebener Temperatur (b) und WAXS-Diffraktogramm zur qualitativen Beurteilung des Kristallinitätsgrades und der Kristallmodifikation (c)

Zusätzlich zu den Untersuchungen zur Kristallisationskinetik von PLA-Rayon-Verbunden wurde dies analog für unverstärktes PLA durchgeführt. Um mögliche, durch den Verarbeitungsprozess induzierte Nukleierungseffekte auszuschließen, wurde das native PLA ebenfalls compounding und zu Spritzgießprüfkörpern verarbeitet. Der Vergleich beider Systeme ergab eine identische Kaltkristallisationstemperatur und eine um wenige Sekunden beschleunigte Kristallisation des Verbundes gegenüber der unverstärkten PLA-Referenz. Berücksichtigt man jedoch die zugehörigen Messunsicherheiten, kann in Anbetracht der nur minimalen zeitlichen Verschiebungen in der Kristallisationskinetik geschlussfolgert werden, dass die Cellulosefasern keine eindeutig nachweisbare Nukleierungswirkung haben. Die zeitaufgelöste Entstehung der kristallinen Phase im Verbund bei Bedingungen, die auch im Temperprozess angewendet wurden, konnte in einem Mikroskop-Heiztisch nachgestellt und verfolgt werden (Abbildung 4.41).



**Abbildung 4.41** Nachstellung des Prozesses der Kaltkristallisation bei einer Temper-Temperatur von 110 °C an PLA-Rayon-Spritzgießprüfkörpern (Dünnschnitt) im Mikroskop-Heiztisch unter polarisiertem Licht. Von links nach rechts: Zunahme der Temper-Zeit. Rayonfasern: gelb/violett. Amorphes PLA: schwarz. Kristallines PLA: milchig weiß. Bildabmessungen entsprechen 700 x 820 µm

Die entstandene kristalline Überstruktur weicht deutlich von der Sphärolithstruktur ab, die für PLA typisch ist und unter polarisiertem Licht das typische Muster eines Malteserkreuzes zeigen würde. Die in den PLA-Rayon-Verbunden durch Kaltkristallisation erzeugten Kristallite liegen bezüglich ihrer sphärischen Ausdehnung anscheinend unter der für Sphärolithe nachweisbaren Grenze von 1 µm, streuen jedoch noch das Licht. Daher erscheinen die unter dem Mikroskop-Heiztisch kristallisierten Dünnschnitte milchig trüb. Die kristalline Überstruktur zeichnet sich einerseits durch eine extreme Feinheit und andererseits durch eine außerordentlich hohe Homogenität aus. Beobachtungen am Mikroskop-Heiztisch, die hier nicht bildlich dokumentiert sind, belegen, dass die Kristallisation der Matrix nicht von der Faseroberfläche aus startet, sondern an unzähligen Punkten (zeitgleich) in der PLA-Phase selbst beginnt.



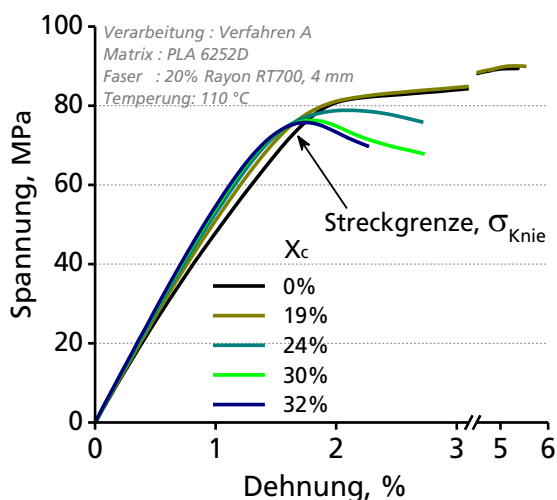
**Abbildung 4.42** REM-Aufnahmen der Bruchmorphologie von PLA-Rayon-Verbunden zur qualitativen Analyse der Faser-Matrix-Haftung in Abhängigkeit des PLA-Kristallinitätsgrades  $X_c$ : ohne Temperung (a, b) und getempert bei  $T = 110$  °C für 10 min (c, d) jeweils in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen

### Mechanische Eigenschaften der Verbunde

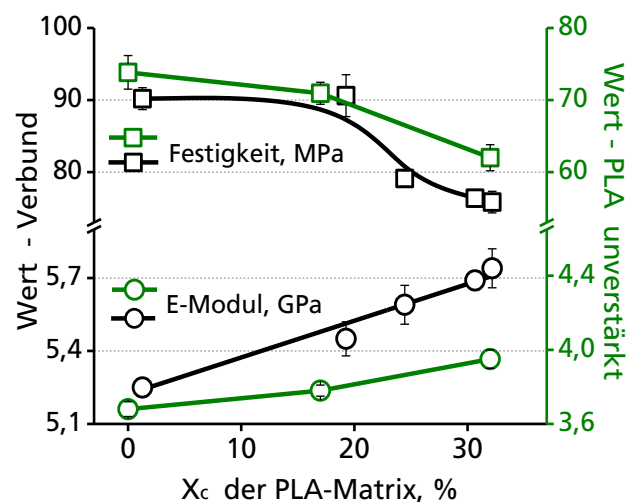
Sowohl die bei 110 °C getemperten Verbunde als auch das analog getemperte unverstärkte PLA wurden bezüglich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die ermittelten Kennwerte sind Abhängigkeit des erzielten Kristallinitätsgrades in Abbildung 4.44 bis 4.46 dargestellt. Bei gleichen Temper-Bedingungen weichen die ermittelten Kristallinitätsgrade in Zugprüfkörpern (Festigkeit, E-Modul, HDT) und Charpy-Prüfkörpern (Schlag- und Kerbschlagzähigkeit) voneinander ab, was auf deren unterschiedliche Geometrie zurückzuführen ist. Insbesondere bei den Charpy-Prüfkörpern resultiert aus dem geringeren Oberfläche-Volumen-Verhältnis ein verzögerter Wärmetransport durch das Material, wodurch sich ein langsamerer Anstieg des Kristallinitätsgrades ergibt.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass mit zunehmendem Kristallinitätsgrad  $X_c$  des PLA der E-Modul (Abbildung 4.44) sowie die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit (Abbildung 4.45) ansteigen. Dies gilt sowohl für den Verbund wie auch für das unverstärkte Referenzmaterial. Für das Verbundmaterial mit dem maximal erreichten Kristallinitätsgrad von ca. 32 % sind der E-Modul und die Schlagzähigkeit um jeweils ca. 10 % und die Kerbschlagzähigkeit um 25 % gegenüber dem Verbund mit amorpher Matrix erhöht. Für das unverstärkte Referenzmaterial ergibt sich für vergleichbare Kristallinitätsgrade eine Steigerung des E-Moduls um 10 %, der Kerbschlagzähigkeit um 30 % und eine Verdopplung der Schlagzähigkeit.

Etwas anders verhält es sich mit dem Kennwert der Zugfestigkeit, der sowohl für den Verbund wie auch für das unverstärkte Referenzmaterial mit zunehmendem Kristallinitätsgrad  $X_c$  des PLA abnimmt (Abbildung 4.44). Ist der kristalline Anteil größer als 20 %, fällt die Zugfestigkeit des Verbundes gegenüber der Zugfestigkeit der unverstärkten Referenz sogar überproportional stark ab. Dieses zunächst untypisch erscheinende Verhalten beruht wahrscheinlich auf einer Änderung der Wechselwirkungen zwischen einer zunehmend kristallinen Matrix und der Faser. Überschreitet der Matrix-Kristallinitätsgrad einen bestimmten Wert, schrumpft die Matrix und die auf den Fasern lastenden radialen Druckspannungen nehmen ab. Dies würde einer Reduzierung der Faser-Matrix-Haftung entsprechen. Dass dem tatsächlich so ist, kann u.a. aus den Verläufen der Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.43 entnommen werden. Die systematische Abnahme der Streckgrenze ( $\sigma_{Knie}$ ) mit zunehmendem Kristallinitätsgrad  $X_c$  weist darauf hin, dass ein frühzeitiges Grenzflächenversagen auftritt. Ebenso offenbart das System mit 32 % kristallinem Anteil Bruchmorphologie-Strukturmerkmale, wie sie für einen Verbund mit reduzierter Haftung typisch sind (Abbildung 4.42). Dies sind eine erhöhte Anzahl von Auszugsfasern, Hohlrumbildung sowie erkennbar breitere Lücken zwischen der kristallisierten Matrix und der Faser.



**Abbildung 4.43** Gemittelter Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch von PLA-Rayon-Verbunden in Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades der Matrix



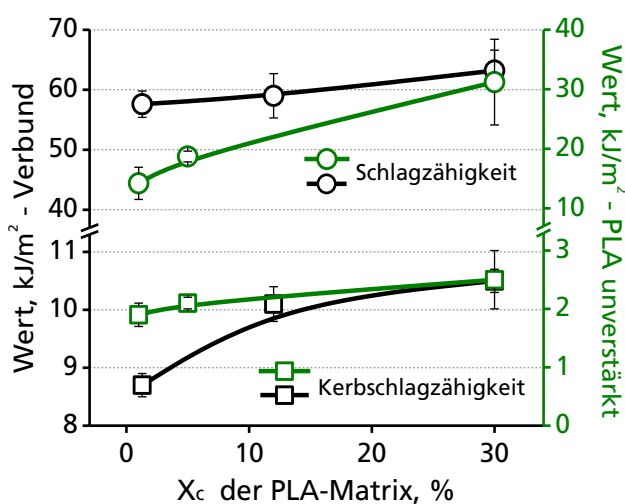
**Abbildung 4.44** Mechanische Kennwerte aus dem Zugversuch in Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades der Matrix mit (grün) und ohne (schwarz) 20 Masse-% Rayonfasern

Den Einfluss einer kristallisierten Matrix auf die resultierende Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$  der Verbunde zu untersuchen, war das übergeordnete Ziel dieser Untersuchungsreihe. Im Bereich des minimal und maximal eingestellten Matrix-Kristallinitätsgrades steigt der  $HDT_B$ -Wert der Verbunde von 60 °C auf 170 °C. Der größte relative Zuwachs wurde für einen kristallinen Anteil von 20 % bis 30 % gefunden (Abbildung 4.46). Während der  $HDT_B$ -Wert von 60 °C mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des PLA übereinstimmt, entspricht der  $HDT_B$ -Wert von 170 °C der Schmelztemperatur  $T_m$  des PLA und kennzeichnet damit auch die theoretisch maximal erreichbare Obergrenze.

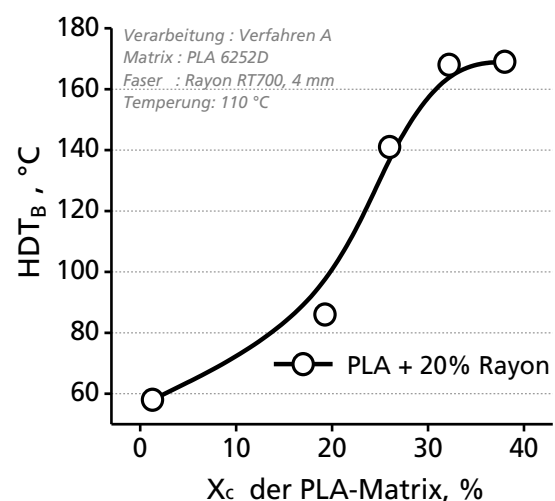
Der in Abbildung 4.46 dargestellte Zusammenhang von  $HDT_B$ -Wert und PLA-Kristallinitätsgrad verdeutlicht eindrucksvoll, dass das temperaturabhängige Verformungsverhalten des Verbundes maßgeblich von der Matrix bzw. deren Struktur bestimmt wird. Bis zu einem Kristallinitätsgrad von ca. 20 % wird das Gesamt-Verformungsverhalten eindeutig von der erweichbaren amorphen PLA-Phase dominiert, entsprechend nah liegen die  $HDT_B$ -Werte des Verbundes (85 °C) und die  $T_g$  des PLA (60 °C) beieinander. Dieses Verhalten ändert sich sprunghaft für einen Kristallinitätsgrad von ca. 25 %, denn der  $HDT_B$ -Wert des entsprechenden Verbundes ist mit 140 °C deutlich in Richtung der Schmelztemperatur von PLA (170 °C) verschoben. Ab einem Kristallinitätsgrad von ca. 30 % bestimmt ausschließlich die thermostabile kristalline Phase das Verformungsverhalten des Verbundes, obwohl diese im Vergleich zur erweichbaren PLA-Phase (70 %) deutlich im Unterschuss vorliegt.

Dass aber nicht allein der Kristallinitätsgrad das thermo-mechanische Verhalten von PLA beeinflusst, zeigt die Gegenüberstellung der bereits beschriebenen Ergebnisse mit denen von u.a. *Harris et al.* [78]. Durch Talkum als Nukleierungsmittel, Spritzgießen der Compounds und anschließendes Tempern für bis zu 60 min konnten zwar deutlich höhere PLA-Kristallinitätsgrade von bis zu 45 % erreicht werden, allerdings lagen die zugehörigen  $HDT_B$ -Werte mit nur maximal 85 °C jenseits von den theoretisch möglichen 170 °C.

Das grundlegende Unterscheidungsmerkmal zwischen dem in dieser Arbeit untersuchten System und jenem das von *Harris et al.* beschrieben wurde, ist die kristalline Überstruktur. Diese ist für das temperaturstabilere System deutlich feiner und homogener (Abbildung 4.41) und bildet somit ein „engmaschigeres“ Netzwerk von thermostabilen Kristalliten.



**Abbildung 4.45** Mechanische Kennwerte aus dem Schlagversuch in Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades der Matrix mit (grün) und ohne (schwarz) 20 Masse-% Rayonfasern



**Abbildung 4.46** Wärmeformbeständigkeit ( $HDT_B$ ) von PLA-basierten-Verbunden mit 20 Masse-% Rayonfasern in Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades der Matrix

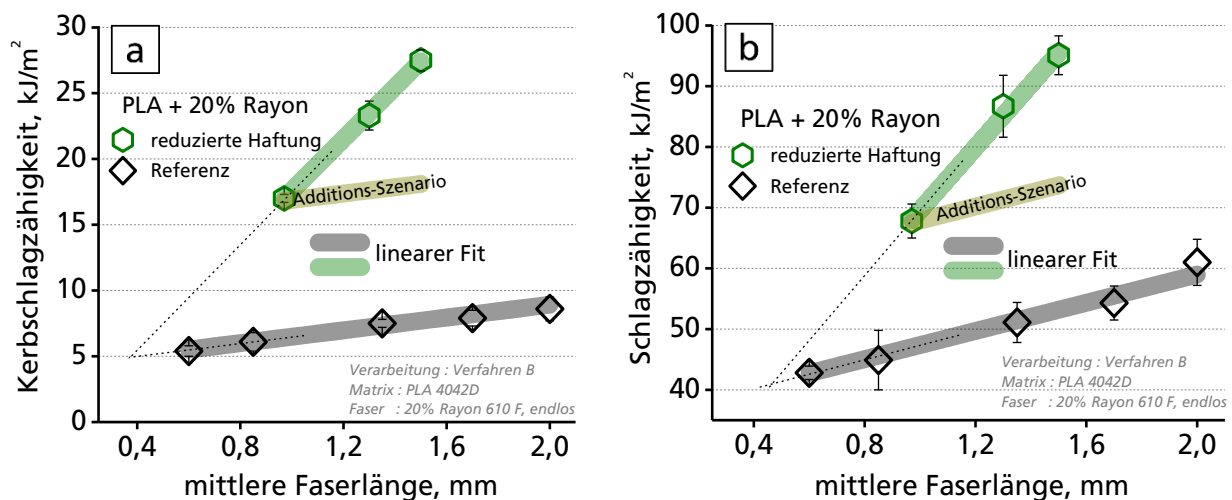
## 4.2.10 Kombination vorteilhafter Strukturmerkmale

### 4.2.10.1 Faserlänge und Grenzflächenmodifizierung

Die Strukturmerkmale der Faserlänge und der Grenzflächenmodifikation mit reduzierter Haftung ergaben unter besonderer Berücksichtigung der Schlagzähigkeitseigenschaften jeweils deutliche Verbesserungen. Die Mechanismen, die dem zugrunde liegen, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie das Verfahren zur Herstellung der entsprechenden Materialien sind in Kapitel 4.2.3 bzw. 4.2.6 detailliert beschrieben. Durch Kombination dieser zwei vorteilhaft wirkenden Strukturmerkmale in einem einzigen Verbundmaterial soll erreicht werden, dass sich die jeweils positiven Beiträge zur Schlagzähigkeit mindestens addieren (Additions-Szenario) und im besten Fall verstärken (Synergie-Szenario).

Dazu wurden Verbunde mit reduzierter Haftung nach Verfahren B (Technikumsmaßstab) hergestellt und dabei drei unterschiedliche Faserlängen eingestellt. Die resultierenden Schlagzähigkeitseigenschaften sind in der Abbildung 4.47 zusammengefasst. Dabei repräsentiert die dunkelgelbe Linie den Verlauf des Additions-Szenarios, während die graue (Referenz) und die hellgrüne Linie (mit zusätzlichem Strukturmerkmal) jeweils den Verlauf der experimentell bestimmten Kennwerte darstellen. Der berechnete Kennwertverlauf des Additions-Szenarios würde sich für den Fall ergeben, wenn sich der positive Beitrag des zusätzlichen Strukturmerkmals der reduzierten Haftung (Kapitel 4.2.6.4) lediglich additiv auf den Verbund überträgt.

Sowohl die Kerb- als auch die Schlagzähigkeiten der Verbunde mit dem zusätzlichen Strukturmerkmal der reduzierten Haftung liegen deutlich oberhalb des Additions-Szenarios. Darüber hinaus verläuft der Anstieg der Kennwerte in Abhängigkeit der Faserlänge signifikant steiler. Für die Variante der längsten Fasern steigen die Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeiten von 52 kJ/m<sup>2</sup> auf 95 kJ/m<sup>2</sup> bzw. von 8 kJ/m<sup>2</sup> auf 27 kJ/m<sup>2</sup> um 100 % bzw. 350 %. Die erzielten Eigenschaftswerte nehmen im Bereich der spritzgießfähigen kurzfaserverstärkten Verbundmaterialien mit spröder Matrix gegenüber dem Stand der Technik eine herausragende Stellung ein und sind bisher mit Abstand unerreicht.

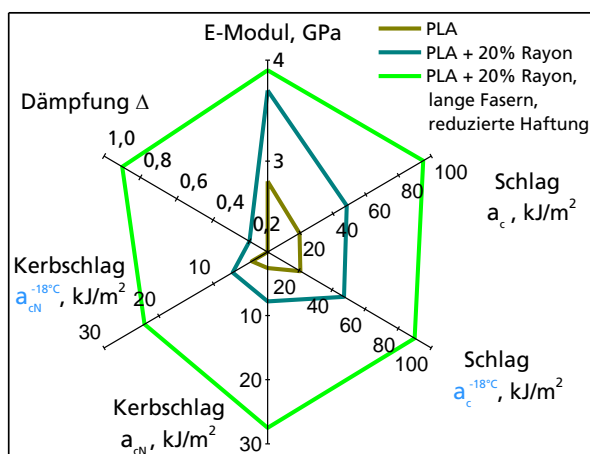


**Abbildung 4.47** Verlauf der Charpy-Schlag- (b) und Kerbschlagzähigkeitskennwerte (a) für PLA mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der Faserlänge jeweils mit moderater (Referenz, grau) und reduzierter Haftung (grün) sowie das berechnete Additions-Szenario (gelb)

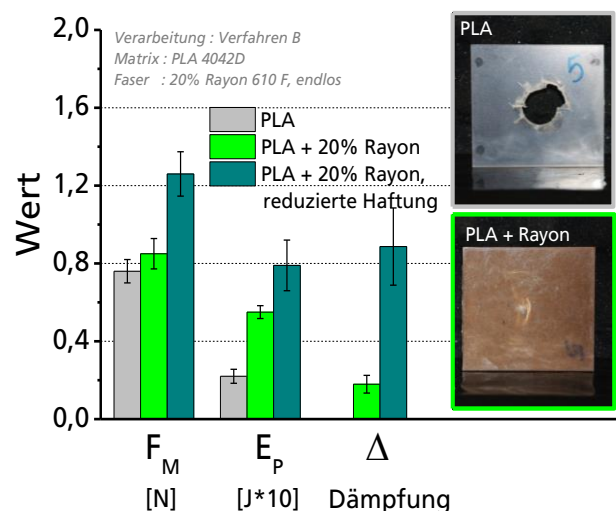
Hervorgerufen wird der starke Eigenschaftszugewinn von einem synergistischen Effekt, der auf dem energieabsorbierenden Mechanismus des reibungsintensiven Faserauszugs beruht und sich überproportional stark mit dem Anstieg der Faserlänge intensiviert. Die Ursache hierfür kann wie folgt erklärt werden: Im vorliegenden Szenario einer reduzierten Haftung werden die von außen einwirkenden mechanischen Kräfte (z.B. durch Schlagversuch) nicht ausreichend von der Matrix



auf die Faser übertragen. Da in diesem Fall die Zugfestigkeit der Faser nicht überschritten wird, bricht diese nicht, sondern wird aus dem Verbund herausgezogen (*Pull-out*). Beim Bruch des Verbundes, d.h. im eigentlichen Sinne beim Bruch der Matrix, entstehen i.d.R. zwei Bruchstücke, die bestrebt sind, sich voneinander zu trennen. Die *Pull-out*-Fasern überbrücken jedoch den entstanden makroskopischen Riss und wirken somit diesem Trennprozess entgegen. Je länger die Fasern werden, desto größer ist der Spalt, der überbrückt wird. Dadurch kann der reibungsintensive und energieabsorbierende Mechanismus des *Faser-Pull-outs* länger aufrechterhalten werden und wirksam bleiben. Da die absorbierte Gesamtenergiewerte des Verbundes hauptsächlich durch diesen Mechanismus bestimmt wird, spielen die Eigenschaften der Matrix sowie der Faser eine eher untergeordnete Rolle, was das im Folgenden beschriebene Experiment belegt. Eine Absenkung der Prüftemperatur bewirkt i.d.R. eine Versprödung sowohl der PLA-Matrix wie auch der Faser, die sich überraschenderweise nicht auf das untersuchte Verbundsystem überträgt. Wie in Abbildung 4.48 gezeigt, sind die Schlagzähigkeitskennwerte des Verbundes bei Raumtemperatur (RT) wie auch in der Kälte (-18 °C) unverändert hoch. Schlagversuche an Proben, die für eine Stunde in flüssigem Stickstoff (-196 °C) temperiert und nur 10 sec nach der Entnahme geprüft wurden, erbrachten sogar Schlagzähigkeitskennwerte die mit  $a_c = 71 \text{ kJ/m}^2$  und  $a_{cN} = 22 \text{ kJ/m}^2$  nur geringfügig unter dem Niveau lagen, welches bei -18 °C erreicht wurde. Diese Resultate belegen, dass der energieabsorbierende Mechanismus des *Faser-Pull-outs* mit Grenzflächenreibung weitgehend temperaturunabhängig funktioniert.



**Abbildung 4.48** Gegenüberstellung der Eigenschaften von PLA, PLA-Rayon und PLA-Rayon mit Kombination vorteilhafter Strukturmerkmale (lange Fasern und reduzierte Haftung)



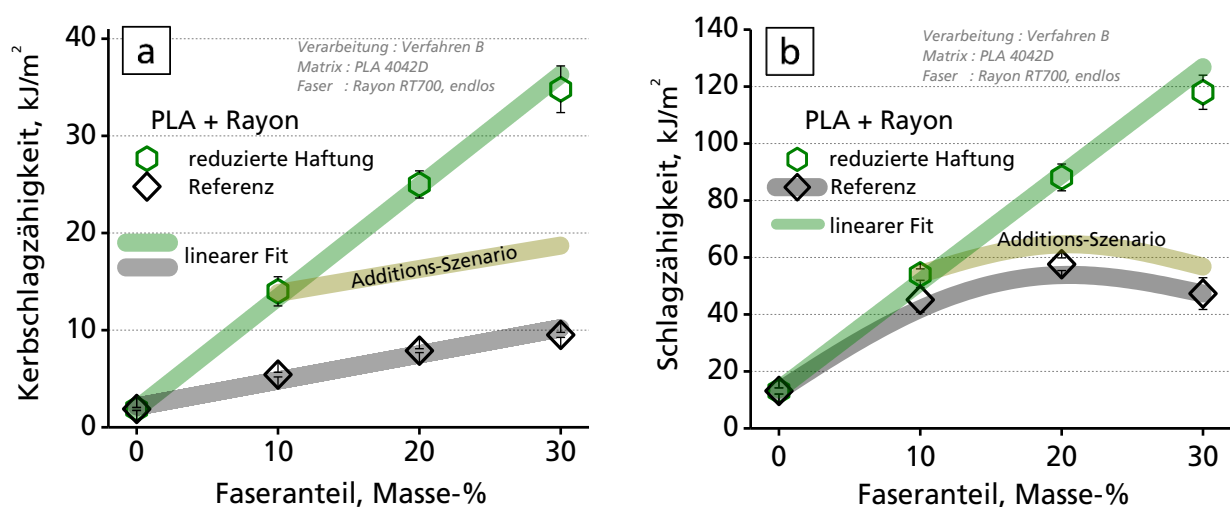
**Abbildung 4.49** Kennwerte aus dem Durchstoß- und Reboundversuch für PLA, PLA-Rayon und PLA-Rayon mit Kombination vorteilhafter Strukturmerkmale (lange Fasern und reduzierte Haftung). Rechts: getestete Prüfkörper nach Reboundversuch

An den drei Materialien PLA, PLA-Rayon und PLA-Rayon mit reduzierter Haftung wurden zusätzlich der Durchstoß- und der Reboundversuch durchgeführt (Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik – Kunststoff- und Recyclingtechnik). Beim Durchstoßversuch wird ein Fallbolzen mit einem definierten Gewicht aus einer definierten Höhe fallen gelassen, der dann auf das Probenmaterial (Plattengeometrie) auftrifft und dieses durchschlägt. Die beim Durchstoß des Fallbolzens aufgetretene maximale Kraft  $F_M$  sowie die dabei absorbierte Energie  $E_P$  werden ermittelt. Wie in Abbildung 4.49 veranschaulicht, erweist sich bei schlagartiger Beanspruchung und Crash sowohl das System PLA-Rayon wie auch PLA-Rayon mit dem Strukturmerkmal der reduzierten Haftung als deutlich vorteilhaft gegenüber unverstärktem PLA. Beim Reboundversuch wird die Energie des Fallbolzens so eingestellt, dass dieser das Material nicht durchschlägt, sondern zurückprallt. Dabei kann die Materialdämpfung  $\Delta$  bestimmt werden, die sich aus dem Quotienten von Verlust- zu Speicherarbeit ergibt. Unverstärktes PLA ist in so hohem Maße spröde, dass selbst mit der geringstmöglichen Fallbolzenenergie kein Rückprall zu realisieren war.

Die PLA-Prüfkörper wurden stets durchgeschlagen, wie das Bruchbild aus Abbildung 4.49 verdeutlicht. PLA hat demzufolge kein Vermögen, sich unter einer schlagartig einwirkenden mechanischen Kraft plastisch zu deformieren und dadurch Energie zu absorbieren. Dieses Materialverhalten ändert sich deutlich durch die Verstärkung von PLA mit Rayonfasern, denn die Dämpfung und damit der Anteil absorbiertes Energie infolge irreversibler Verformung (Verlustrarbeit) nehmen zu. Eine weitere signifikante Steigerung der Materialdämpfung auf Werte von fast 1,0, wird für das rayonfaserverstärkte Verbundmaterial mit dem Strukturmerkmal der reduzierten Haftung beobachtet. Die schlagartig aufgebrauchte Energie wird zu 50 % elastisch gespeichert und zu 50 % durch Reibung an der Grenzfläche absorbiert. Die herausragenden Dämpfungseigenschaften bzw. das hohe Vermögen, Schlagenergie in plastische Verformung und Reibungsenergie umzusetzen, lässt dieses Verbundsystem für Materialanwendungen mit hohen Anforderungen an das Crashverhalten als äußerst geeignet erscheinen.

#### 4.2.10.2 Faseranteil und Grenzflächenmodifizierung

Das Instrument der Grenzflächenmodifizierung in Richtung einer starken bzw. reduzierten Haftung erwies sich als äußerst effizient, um die Zug- und Biege- bzw. Schlagzähigkeitseigenschaften der Verbunde gegenüber dem Referenzmaterial signifikant zu erhöhen (Kapitel 4.2.7). Die positiven Effekte beruhen auf Mechanismen, die ausschließlich an der Grenzfläche wirken. Um diese noch weiter anzuregen, erscheint der Lösungsansatz, die Wechselwirkungsfläche zwischen Faser und Matrix zu erhöhen, äußerst vielversprechend. Dies kann u.a. durch eine Verjüngung des Faserdurchmessers, die Erhöhung der Faseroberflächenrauheit oder die Erhöhung des Faseranteils erreicht werden. Der erste Ansatz wurde in Kapitel 4.2.4 bereits am unmodifizierten Verbundsystem untersucht, doch die erhofften Verbesserungen blieben deutlich hinter den Erwartungen zurück, was auf eine verstärkte verarbeitungsbedingte Faserlängeneinkürzung, insbesondere der dünneren Fasern, zurückzuführen ist. Demzufolge wurde das vorteilhafte Strukturmerkmal der starken bzw. reduzierten Haftung mit dem Faseranteil kombiniert. Derartige Verbundmaterialien ließen sich nach Verfahren B herstellen, indem Fasergehalte von 10 bis 30 Masse-% eingesetzt und während der Compoundierung die Additive HMDI bzw. MA-PP zudosiert wurden, um eine starke bzw. reduzierte Haftung einzustellen. Die resultierenden Verbundeigenschaften sind in Abbildung 4.50 und 4.51 dargestellt. Dabei repräsentiert die dunkelgelbe Linie den Verlauf des Additions-Szenarios, während die graue (Referenz) und die hellgrüne Linie (mit zusätzlichem Strukturmerkmal) jeweils den Verlauf der experimentell bestimmten Kennwerte darstellen.



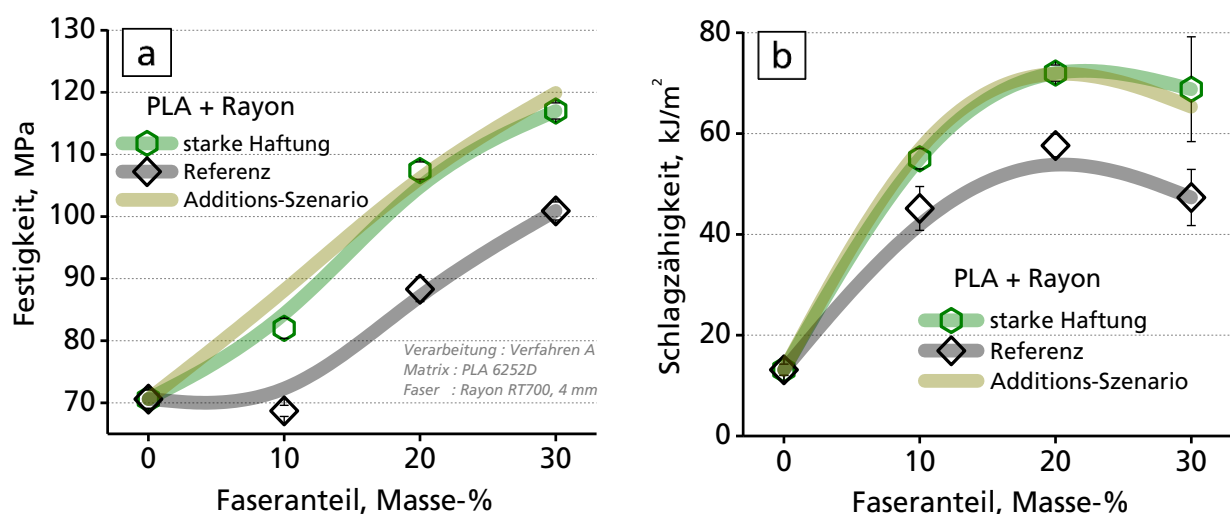
**Abbildung 4.50** Verlauf der Charpy-Schlag- (b) und Kerbschlagzähigkeitskennwerte (a) für PLA-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit des Faseranteils jeweils mit moderater (Referenz, grau) und reduzierter Haftung (grün) sowie das berechnete Additions-Szenario (gelb)

Der berechnete Kennwertverlauf für das Additions-Szenario würde sich für den Fall ergeben, wenn sich der positive Beitrag des zusätzlichen Strukturmerkmals der reduzierten (Kapitel 4.2.6.4) bzw. starken Haftung (Kapitel 4.2.5.4) lediglich additiv auf den Verbund überträgt.

Sowohl die Schlag- als auch die Kerbschlagzähigkeitskennwerte der Verbunde mit dem zusätzlichen Strukturmerkmal der reduzierten Haftung steigen mit zunehmendem Fasergehalt linear an. Die deutlich steileren Kennlinienanstiege verdeutlichen, dass die relativen Verbesserungen gegenüber dem Referenzsystem umso höher ausfallen, je höher der Faseranteil ist. Während im Referenzsystem die Schlagzähigkeit (Abbildung 4.50b, grau) mit zunehmendem Faseranteil erst ansteigt und nach Erreichen des Maximums wieder abfällt ( $45 \text{ kJ/m}^2$ ), ist im System mit reduzierter Haftung ein stetiger Anstieg zu beobachten. Für den höchsten getesteten Fasergehalt (30 Masse-%) wird ein Schlagzähigkeitskennwert von  $118 \text{ kJ/m}^2$  erhalten, der für das System PLA-Rayon (kurzfaserverstärkt) weit über jenem Niveau liegt, welches dem Stand der Technik entspricht. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass für die Schlagprüfung dieses hochschlagzähigen Materials die nach DIN-Norm höchstmögliche Hammerenergie (5 J) verwendet wurde und trotzdem nur ein partieller Bruch erzeugt werden konnte. Im Falle eines vollständigen Bruches, wäre das Material im Stande noch deutlich mehr Schlagenergie zu absorbieren, als durch den Kennwert von  $118 \text{ kJ/m}^2$  ausgedrückt wird.

Im Referenzsystem beruht die Eigenschaftsabnahme, insbesondere bei hohen Fasergehalten, wie z.B. bei 30 %, auf strukturellen Defekten (Kapitel 4.2.2), die zur frühzeitigen Entstehung eines katastrophalen Risses führen. Dieser Riss kann sich dann überwiegend ungehindert ausbreiten und den makroskopischen Bruch des Materials verursachen. Für das modifizierte System mit reduzierter Haftung gilt diese Kausalitätskette analog, jedoch mit dem Unterschied, dass der katastrophale Riss durch die *Pull-out*-Fasern überbrückt und damit dessen Aufweitung und Ausbreitung ein hoher Widerstand entgegengesetzt wird. Dieser Mechanismus in Kombination mit dem dabei auftretenden reibungsintensiven Faser-*Pull-out* an der Grenzfläche erhöht sich proportional zum Faseranteil und erklärt den synergistischen Effekt, der für die Schlagzähigkeitskennwerte gefunden wurde.

Für den Verbund, der beide vorteilhaften Strukturmerkmale vereint, d.h. höchster Faseranteil und reduzierte Haftung, wurden Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeiten von  $> 118 \text{ kJ/m}^2$  bzw.  $35 \text{ kJ/m}^2$  erreicht, was gegenüber der unverstärkten PLA-Referenz einer Steigerung um den Faktor 9 bzw. 18 entspricht. Im Vergleich zum Stand der Technik, d.h. für den Bereich der spritzgießfähigen kurzfaserverstärkten Verbundmaterialien, nehmen diese speziell strukturierten Materialien, bezüglich des außerordentlich hohen Schlagzähniveaus in Kombination mit hoher Steifigkeiten, eine herausragenden Stellung ein.



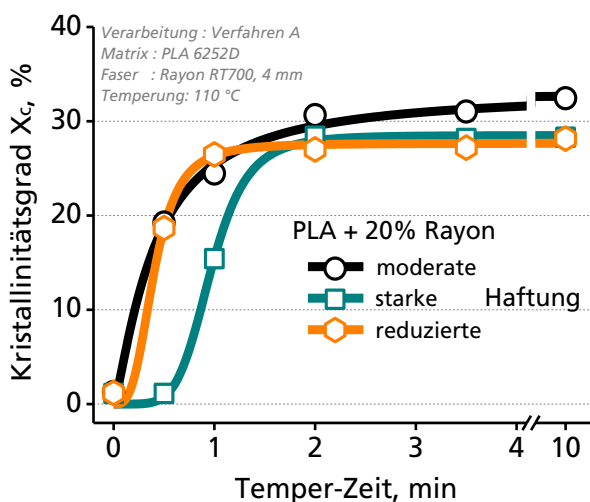
**Abbildung 4.51** Verlauf der Zugfestigkeiten (a) und Charpy-Schlagzähigkeitskennwerte (b) für PLA-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit des Faseranteils jeweils mit moderater (Referenz, grau) und starker Haftung (grün) sowie das berechnete Additions-Szenario (gelb)

Wie Abbildung 4.51 zeigt, wird durch das Strukturmerkmal der starken Haftung ein vom Faseranteil unabhängiger, nahezu konstanter Betrag an Festigkeiten (a) und Schlagzähigkeiten (b) hinzugewonnen. Aus diesem Grund verlaufen die Kennlinien des Additions-Szenarios und die der experimentell bestimmten Werte nahezu deckungsgleich. Der Kopplungsmechanismus sowie dessen Auswirkung auf die Struktur und das mechanische Verhalten der Verbunde, scheinen für alle Fasergehalte identisch zu sein. Die höchste Verbundfestigkeit mit 117 MPa bzw. die höchste Schlagzähigkeit mit 72 kJ/m<sup>2</sup> werden mit einem Fasergehalt von 30 bzw. 20 Masse-% erreicht.

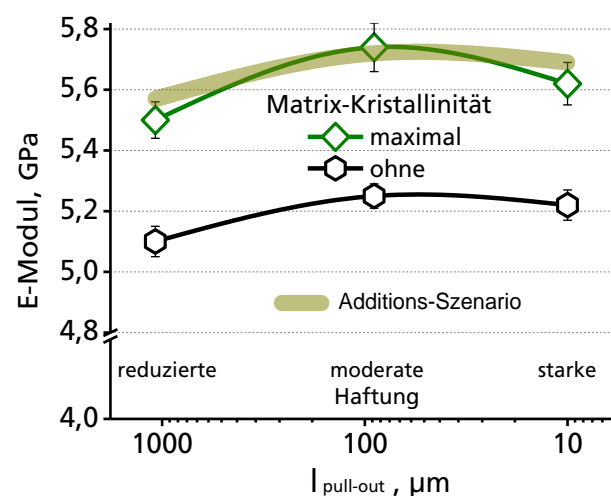
#### 4.2.10.3 Kristallinität und Grenzflächenmodifizierung

Durch die Lösungsansätze der Matrix-Kristallinität bzw. der Grenzflächenmodifikation konnten die Verbundeigenschaften hinsichtlich der Wärmeformbeständigkeit bzw. der Zug- und Schlagzähigkeitseigenschaften jeweils deutlich verbessert werden. Die Zusammenhänge zwischen den erreichten Eigenschaften und den zugehörigen Verbund-Strukturmerkmalen sind ausführlich in Kapitel 4.2.7 bzw. 4.2.9 beschrieben. Es wurde untersucht, ob und inwieweit sich die positiven Effekte, die jeweils für den einzelnen Lösungsansatz gefunden wurden, in einem einzigen Verbund miteinander kombinieren lassen. Die dafür notwendigen Hybridmaterialien ließen sich nach Verfahren B herstellen und durch Additivierung während der Compoundierung jeweils reduzierte, moderate und starke Haftung einstellen. Im Anschluss wurden die entsprechenden Verbunde bis zum Erreichen des maximalen Kristallinitätsgrades getempert.

Aus der Kristallisationskinetik in Abbildung 4.52 geht hervor, dass für die zwei modifizierten Systeme nach ca. 2 min und für das unmodifizierte System (moderate Haftung) nach 10 min der Kristallisationsprozess praktisch abgeschlossen und der maximale Kristallinitätsgrad erreicht ist. Der Anstieg der gefitteten Kurvenverläufe (*Sigmoidfunktion Hill 1, Origin Pro 9.1.0 G*) entspricht der Kristallisationsgeschwindigkeit, die im Zeitfenster von unter einer 1 min maximal ist. Aus dem direkten Vergleich der drei Systeme in Abbildung 4.52 lässt sich erkennen, dass der Kristallisationsprozess unterschiedlich verläuft. Es variieren die Kristallisationsgeschwindigkeiten, die sich umgekehrt zum maximal erreichbaren Kristallinitätsgrad verhalten. Das heißt, das unmodifizierte System kristallisiert am langsamsten, es wird hingegen mit 32 % der höchste Kristallinitätsgrad erreicht. Der Kristallisationsprozess im HMDI-modifizierten System startet zwar um etwa 30 sec verzögert, verläuft dann jedoch mit der zweithöchsten Geschwindigkeit ( $X_c = 28,5\%$ ). Am höchsten ist die Kristallisationsgeschwindigkeit im MA-PP-modifizierten System – der resultierende kristalline Anteil beträgt jedoch nur 28 %.



**Abbildung 4.52** PLA-Kristallinitätsgrad in PLA-Rayon-Verbunden mit variierter Haftung in Abhängigkeit der Temper-Zeit bei 110 °C, Fit durch Sigmoidfunktion Hill 1 erhalten



**Abbildung 4.53** Verlauf des E-Moduls für PLA mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung jeweils mit (grün) und ohne kristallisierte PLA-Matrix (schwarz)

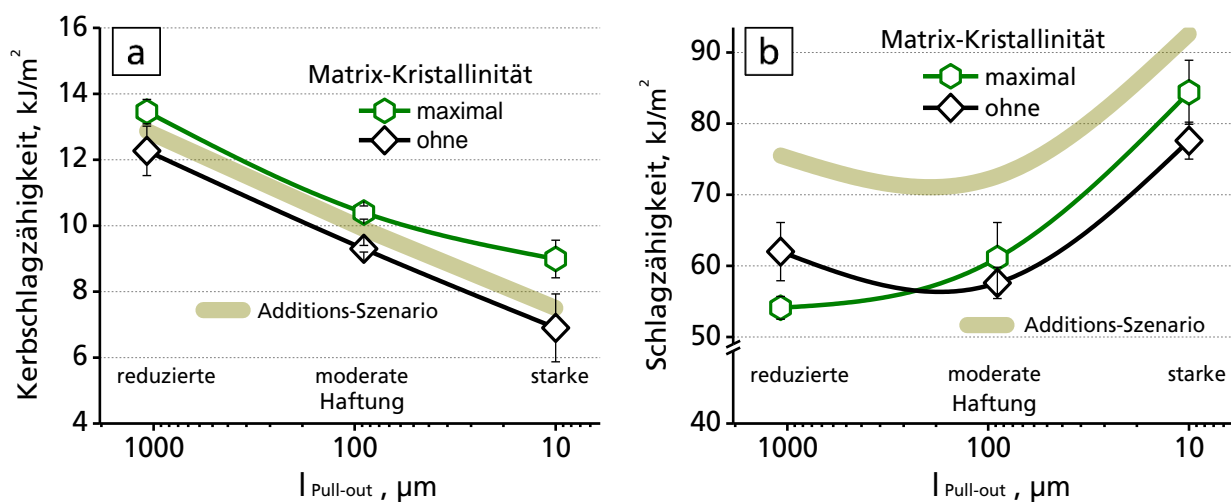
Der im Vergleich zur Referenz schneller ablaufende Kristallisationsprozess in den zwei modifizierten Systemen könnte auf einer erhöhten Nukleierungsdichte und damit Kristallinitanzahl beruhen. Dies würde auch den umgekehrten Zusammenhang zwischen der Kristallisationsgeschwindigkeit und dem maximal erreichbaren Kristallinitätsgrad erklären, da der nicht kristallisierbare Zwischenraum benachbarter Kristallite mit der Nukleierungsdichte zunimmt.

In den Abbildungen 4.53 bis 4.55 repräsentieren die durchgehend dunkelgelb und fett dargestellten Linien den Verlauf des Eigenschaftsniveaus, welches sich bei einfacher Addition der Einzeleffekte aus Grenzflächenmodifizierung und Matrix-Kristallinität ergeben würde (Additions-Szenario). Das heißt, zu den Kennwerten der grenzflächenmodifizierten Verbunde (schwarz) wurden die absoluten Kennwert-Zunahmen bzw. Abnahmen aus dem Vergleich PLA vs. PLA mit maximalem Kristallinitätsgrad (Kapitel 4.2.9) addiert. Liegt der Kennwert des Verbundes, der die beiden positiv wirkenden Strukturmerkmale vereint (grün), unterhalb des Additions-Szenarios, kommt es zur partiellen Auslöschung der positiven Effekte. Liegt der Kennwert des Verbundes darüber, ist der günstigste Fall, eine gegenseitige Verstärkung der positiven Effekte (Synergismus), eingetreten.

Für den Verlauf des E-Moduls des Verbundes aus Abbildung 4.53 trifft das Additions-Szenario weitgehend zu. Der zusätzliche Beitrag an Steifigkeit (E-Modul) durch eine kristallisierte Matrix wird nahezu „verlustfrei“ auf den Verbund übertragen. Die geringfügigen Abweichungen für das System mit starker und reduzierter Haftung sind auf den geringeren maximal erreichten kristallinen Anteil zurückzuführen.

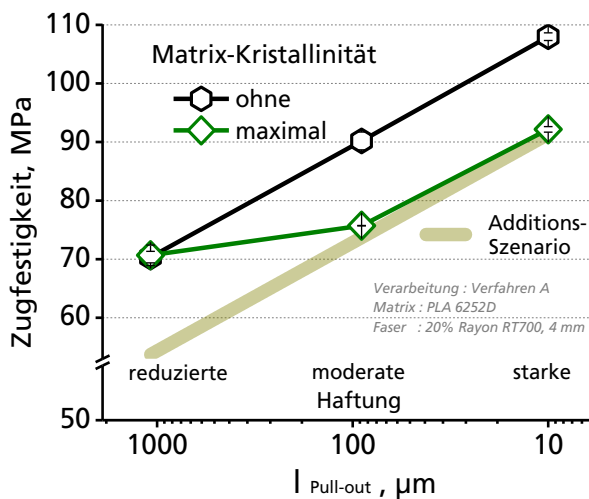
Ein synergistischer Effekt hingegen lässt sich aus dem Verlauf der ermittelten Kerbschlagzähigkeiten ableiten (Abbildung 4.54a). Die Kennwerte der Verbunde, die das positive Strukturmerkmal der maximalen Kristallinität (grün) aufweisen, liegen deutlich oberhalb des Additions-Szenarios. Der zusätzliche Beitrag an absorbierter Schlagenergie könnte durch Forcierung des reibungsintensiven Faser-Pull-out-Mechanismus erzeugt worden sein. Wie bereits in Kapitel 4.2.9 untersucht und beschrieben, wird dieser aktiviert, wenn eine durch Kristallisation geschrumpfte Matrix die Faser-Matrix-Haftung herabsetzt.

Für die gemessenen Schlagzähigkeitskennwerte (Abbildung 4.54b) wird das Additions-Szenarios nicht erreicht. Es überträgt sich nur ein Teil der schlagzäheren kristallinen Matrix auf den Verbund. Auch in diesem Fall kann als Ursache die reduzierte Faser-Matrix-Haftung diskutiert werden, da die Anzahl von bruchauslösenden Fehlstellen durch die geschwächte Grenzfläche ansteigt.

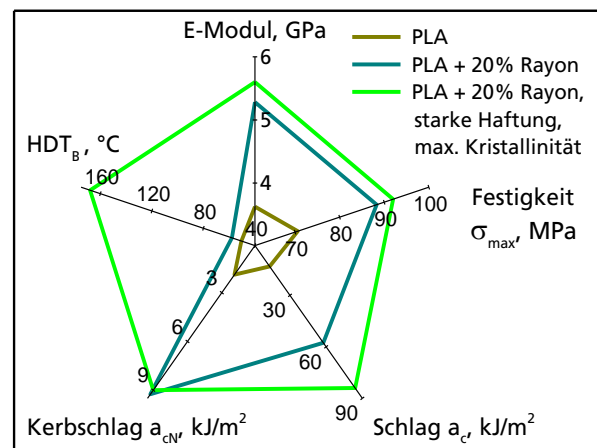


**Abbildung 4.54** Verlauf der Charpy-Schlag- (b) und Kerbschlagzähigkeitskennwerte (a) für PLA mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung jeweils mit (grün) und ohne kristallisierte PLA-Matrix (schwarz)

Der Verlauf des Additions-Szenarios für die Verbundfestigkeiten in Abbildung 4.55 liefert Kennwerte, die deutlich unter denen der unmodifizierten Referenz (grün) liegen. Dem zugrunde liegt der experimentelle Befund aus Kapitel 4.2.9, wonach ein kristalliner Anteil im PLA eine Festigkeitsabnahme bewirkt (Abbildung 4.44). Tatsächlich entspricht der Verlauf der experimentell ermittelten Verbundfestigkeiten weitgehend der einfachen Additions-Prognose. Dieser ergibt sich allerdings aus der Überlagerung zweier Effekte, die nicht offensichtlich sind. Die Abnahme der Verbundfestigkeit wird explizit nicht von der Festigkeitsabnahme der PLA-Matrix bestimmt, da diese durch die Verstärkungsfaser kompensiert wird, sondern durch die Reduzierung der Faser-Matrix-Wechselwirkung hervorgerufen (Kapitel 4.2.9). Einen Beleg dafür liefert der Verbund mit reduzierter Haftung, dessen Festigkeit mit bzw. ohne Kristallinität exakt gleiche Werte annimmt. Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn sich die reduzierte Matrixfestigkeit (durch Kristallinität) nicht auf den Verbund überträgt. Da schon im Ausgangsmaterial die Haftung minimal ist, bleibt auch die kristallisationsbedingte Reduzierung der Faser-Matrix-Haftung ohne negative Auswirkung.



**Abbildung 4.55** Verlauf der Verbundfestigkeit für PLA mit 20 Masse-% Rayon in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung jeweils mit (grün) und ohne kristallisierte PLA-Matrix (schwarz)



**Abbildung 4.56** Gegenüberstellung der Eigenschaften von PLA, PLA-Rayon und PLA-Rayon mit Kombination vorteilhafter Strukturmerkmale (starke Haftung und maximale Kristallinität)

Abbildung 4.56 verdeutlicht, dass es durch Kombination der richtigen Strukturmerkmale möglich ist, gleich fünf mechanische bzw. thermo-mechanische Materialeigenschaften simultan und in hohem Maße zu verbessern. Die Verstärkung von PLA durch Rayonfasern generiert hohe Zuwächse bezüglich der Zug- und Schlagzähigkeitskennwerte, die durch eine starke Faser-Matrix-Haftung noch einmal deutlich gesteigert werden. Eine kristallisierte Matrix ergänzt das Eigenschaftsprofil um eine außerordentlich hohe Wärmeformbeständigkeit.

## 4.3 Cellulosefaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung in weiteren biobasierten Matrices

### 4.3.1 Hintergrund und strukturelle Voraussetzungen

Die Quintessenz aus den vorangegangenen Untersuchungen am Modellsystem PLA-Rayon (Kapitel 4.2) ist, dass durch die zwei Lösungsansätze, Rayonfaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung, das Eigenschaftsprofil der resultierenden Verbundmaterialien am effizientesten gesteigert und darüber hinaus in weiten Grenzen eingestellt werden kann. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu Untersuchungen vorgestellt, die durchgeführt wurden um zu prüfen, ob und inwieweit sich die für das Modellsystem gefundenen Mechanismen, sowie die Struktur-Eigenschafts-Korrelationen, auf andere Matrixmaterialien übertragen lassen.

Dazu werden zunächst die mechanischen Verbundeigenschaften, die sich einerseits durch die Faserverstärkung und andererseits durch die Grenzflächenmodifizierung ergeben, für jede verwendete Matrixmaterialbasis separat ausgewertet und beschrieben.

Inwieweit der jeweilige Verstärkungseffekt, bzw. der absolute Eigenschaftszugewinn von den Eigenschaften der verwendeten Matrix abhängt, ist in Kapitel 4.4 dargestellt.

Als Verstärkungskomponente wurde die Standard-Celluloseregeneratfaser (*Rayon*) mit einem Durchmesser von 12,5 µm eingesetzt und in allen Verbunden ein Faseranteil von 20 Masse-% eingestellt.

Damit der Grenzflächenmodifikator HMDI nach dem in Abbildung 4.17 beschriebenen Mechanismus wirksam werden kann und sich eine starke Haftung zwischen Faser und Matrix einstellt, muss ein wesentliches chemisches Strukturmerkmal vorhanden sein. Das anzubindende Matrixmaterial bzw. die Polymerketten, aus denen es besteht, müssen über endständige Hydroxyl- oder Carboxyl-Funktionalitäten verfügen. Für die verwendeten Bio-Polyester PHB, PBS, PBAT und PBSA ist diese Voraussetzung vollständig, für die Gruppe der Polyamide hingegen nur partiell erfüllt, denn das gewünschte Funktionsmuster ist für die Polyester-Polymerkettenenden beidseitig, für die der Polyamide jedoch nur einseitig gegeben. Die Grenzflächenmodifizierung mit MA-PP zur Einstellung einer reduzierten Haftung funktioniert hingegen weitgehend matrixunabhängig. Zwischen MA-PP und dem jeweiligen Matrixpolymer muss lediglich eine thermodynamische Unverträglichkeit gegeben sein, damit ihr gegenseitiges Durchdringen und die damit verbundene Bildung von topologischen Verhakungen an der Grenzfläche ausgeschlossen ist.

Dass sich die Grenzflächenmodifizierung für alle Matrixsysteme erfolgreich durchführen ließ, belegen REM-Aufnahmen der Kryo-Bruchmorphologie der entsprechenden Verbundmaterialien. Für alle Systeme mit HMDI als Additiv (starke Haftung) wurden überwiegend die Merkmale des minimalen Faser-*Pull-outs* und des Faserbruches identifiziert, während für alle Systeme mit MA-PP als Additiv (reduzierte Haftung) überwiegend starker Faser-*Pull-out* und zylindrische Hohlräume gefunden wurden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen, die am PLA-Modellsystem ermittelt und systematisch untersucht wurden (Abbildung 4.21 und 4.29). Ein eher uneinheitliches Bild der Bruchmorphologie ergab sich für die unmodifizierten Systeme mit moderater Haftung. Dies beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass jedes Matrixmaterial eine andere Polarität aufweist und damit andere Wechselwirkungskräfte zur Faser ausbildet, wie es in Abbildung 4.58 am Beispiel von Polyamid verdeutlicht ist.

Das Verfahren zur Verbundherstellung, welches die Trocknung der Ausgangsmaterialien, den Compoundierprozess, die Granulierung sowie die Formgebung mittels Spritzgießen umfasst, wurde gegenüber dem PLA-Rayon-Modellsystem nicht verändert. Einzig die Verarbeitungstemperaturen bei der Compoundierung und dem Spritzgießen wurden an die jeweiligen Schmelztemperaturen der neuen Matrixmaterialien angepasst (Tabelle 3.2).

### 4.3.2 Polyamide

#### Chemische Struktur

Polyamide (PA) haben seit Jahrzehnten eine herausragende Bedeutung für Anwendungen in technischen Bereichen. Es gibt eine Vielzahl von PA-Typen, deren gemeinsames chemisches Strukturmerkmal die sich wiederholende Amidgruppe (CO-NH) in der polymeren Hauptkette ist. Die für die folgenden Untersuchungen ausgewählten PA-Spezies, PA6.10, PA10.10 und PA10.12, haben darüber hinaus weitere einheitliche Strukturmerkmale. Es handelt sich hierbei um aliphatische Co-Polyamide deren Polymerketten aus den zwei alternierenden Monomer-Bausteinen des Diamins und der Dicarbonsäure aufgebaut sind und mit der Strukturformel aus Abbildung 4.57a beschrieben werden können. Die drei verwendeten PA-Typen unterscheiden sich hinsichtlich der Länge des Diamins bzw. der Dicarbonsäure. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die Varietät dieser chemischen Struktur in einem Kennwert zusammenzufassen, der sich aus dem Verhältnis der unpolaren CH<sub>2</sub>-Gruppen zu den polaren Amidgruppen (CO-NH) ergibt. Je kleiner dieses Verhältnis ist, desto polarer der PA-Typ, was ebenfalls auch höhere intermolekulare Wechselwirkungen zur Folge hat. Mit zunehmender Polarität ergeben sich höhere Schmelztemperaturen, ein höheres Wasseraufnahmevermögen, sowie höhere E-Modul-Werte und Festigkeiten, allerdings auch eine geringere Zähigkeit [51]. Wie aus der Tabelle in Abbildung 4.57 ersichtlich wird, unterscheiden sich die drei verwendeten Polyamide systematisch bezüglich ihrer Polarität (CH<sub>2</sub>/CO-NH), was sich insbesondere in Hinblick auf die Verstärkungswirkung der einzubringenden Cellulosefasern auswirken könnte. Es kann angenommen werden, dass durch eine höhere Polarität des Polyamids eine bessere Kompatibilität zur polaren Cellulosefaser gegeben ist und daraus eine intensivere Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix resultiert.

PA-Typ	CH <sub>2</sub> / CO-NH	T <sub>m</sub>	Wasser	Dichte	Ref.
		[°C]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	
PA6.10	7	222	3,3	1,08 ± 0,003	[162]
PA10.10	9	200	1,8	1,04 ± 0,003	[163]
PA10.12	10	190	1,6	1,03 ± 0,002	[164]

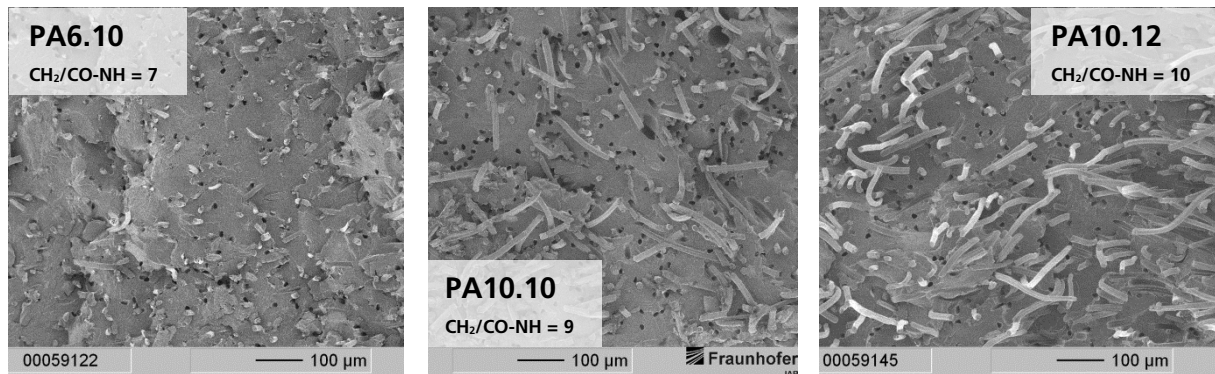
**Abbildung 4.57** Chemische Struktur (a), das Verhältnis von CH<sub>2</sub>- zu CO-NH-Gruppen und resultierende Eigenschaften (Tabelle) der verwendeten aliphatischen Co-Polyamide

Die verwendeten Polyamide zählen zu einer neueren Generation von Biokunststoffen bzw. biobasierten Kunststoffen, die als sogenannte *Drop-In-Lösung* bezeichnet werden (Kapitel 2.3.2). Der Herstellungsprozess verläuft analog zu den petrobasierten Pendanten nur dass die verwendeten Monomere, aus denen sie aufgebaut sind, vollständig oder zum Teil aus einer biogenen Rohstoff-Basis gewonnen werden. Beim verwendeten PA10.12 ist es das Diamin (Decamethyldiamin), beim PA6.10 die Dicarbonsäure (Sebacinsäure) und beim PA10.10 sowohl das Diamin als auch die Dicarbonsäure, die aus dem biogenen Rohstoff Rizinusöl gewonnen werden [165]. Damit ergibt sich für das jeweilige Polyamid ein biogener Anteil von 45 %, 62 % bzw. 100 %.



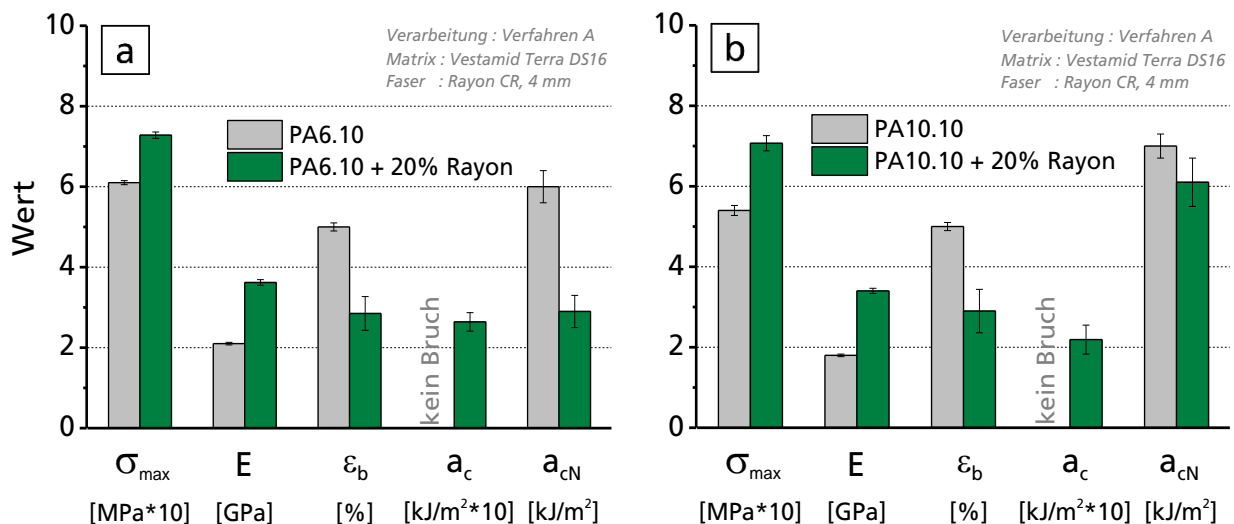
### Cellulosefaserverstärkung

Aus der Gegenüberstellung und der qualitativen Beurteilung der Bruchmorphologie von PA-Rayon-Verbunden mit variiert Matrix kann geschlussfolgert werden, dass mit abnehmender Polarität der Matrix bzw. zunehmendem  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnis, der Faser-Pull-out und auch die Pull-out-Faserlänge zunimmt. Das heißt, je mehr polare Amidgruppen das entsprechende Matrixpolymer enthält, desto intensiver die Wechselwirkung mit der Cellulosefaser.



**Abbildung 4.58** REM-Aufnahmen der Kryo-Bruchmorphologie von PA-Rayon-Verbunden zur qualitativen Analyse der Faser-Matrix-Haftung. Von links nach rechts: Abnehmende Polarität der Polyamid-Matrix.

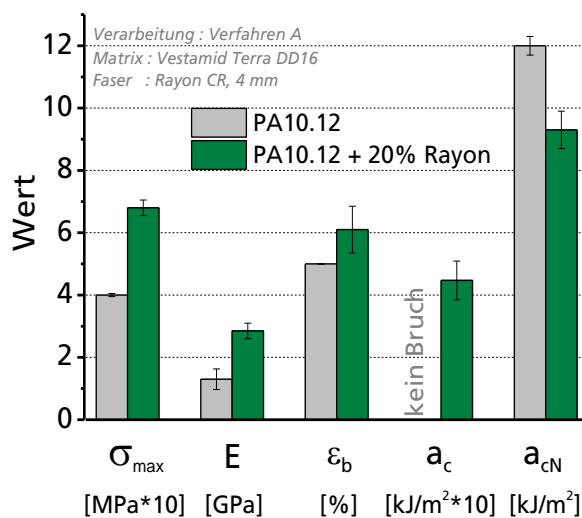
Die ermittelten mechanischen Kennwerte zu den drei Verbundmaterialien, jeweils mit und ohne Rayonfaserverstärkung, sind in den Abbildungen 4.59 und 4.60 dargestellt. Generell ist ein deutlicher Verstärkungseffekt durch die Faserkomponente zu beobachten, der in Abhängigkeit des Polyamid-Typs jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Der relative Zuwachs zur jeweilig unverstärkten PA-Referenz beträgt für die Zugfestigkeiten  $\sigma_{\max}$  zwischen 20 % (PA6.10) und 70 % (PA10.12) und für den E-Modul zwischen 80 % (PA6.10) und 120 % (PA10.12).



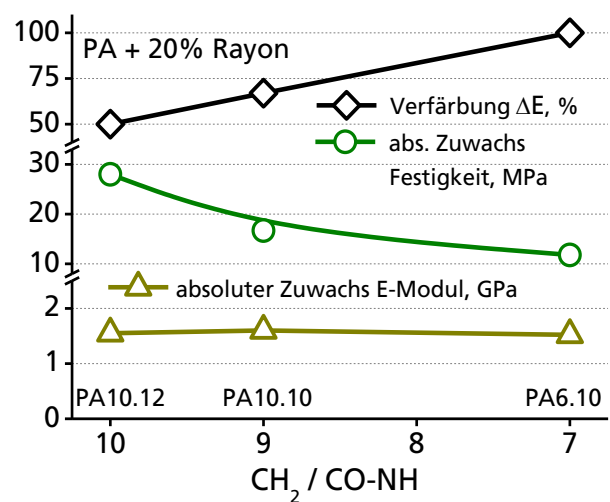
**Abbildung 4.59** Polyamid 6.10 (a) und Polyamid 10.10 (b) verstärkt mit jeweils 20 Masse-% Rayonfasern, Einfluss auf die im Zugversuch und Charpy-Schlagversuch ermittelten Kennwerte: Festigkeit  $\sigma_{\max}$ , Zugmodul (E), Bruchdehnung  $\epsilon_b$  sowie Schlagzähigkeit  $a_c$  und Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$

Um die reale Verstärkungswirkung der Faserkomponente in den drei PA-Matrices miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, den jeweiligen Eigenschaftskennwert der unverstärkten Referenz von dem des zugehörigen Verbundes abzuziehen. Somit wird ein absoluter Betrag an Festigkeit und E-Modul erhalten, der allein durch die Verstärkungsfaser hervorgerufen wird und darüber hinaus unabhängig vom Ausgangsniveau des jeweiligen Matrixmaterials ist. In

Abbildung 4.61 ist dieser absolute Betrag an Festigkeit und E-Modul in Abhängigkeit des verwendeten PA-Matrix-Typs bzw. des  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnisses aufgetragen. Dadurch wird das folgende PA-spezifische Phänomen hervorgehoben. Mit abnehmendem  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnis bzw. zunehmender Polarität der PA-Matrix, sinkt der durch die Faser hervorgerufene Festigkeitswert im Verbund und damit die Verstärkungseffizienz deutlich. Dies ist insofern überraschend, als das in den Verbunden mit der geringsten Verstärkungseffizienz, die qualitativ höchste Faser-Matrix-Haftung gegeben ist, wie die Bruchmorphologie aus Abbildung 4.58 zeigt. Die Ursache liegt in den Amidgruppen begründet, die eine depolymerisierende und destrukturierende Wirkung auf die cellulosische Faser haben [112, 124, 166]. Je höher deren Anzahl, d.h. je polarer das Polyamid, desto ausgeprägter ist die destrukturierende Wirkung auf cellulosische Faser. Hinzu kommt, dass eben diese polareren Polyamide, bedingt durch ihre höheren Schmelztemperaturen, bei entsprechend höheren Temperaturen compoundiert werden müssen (Tabelle 3.2), wodurch die Abbaureaktionen in der Cellulose zusätzlich katalysiert werden.



**Abbildung 4.60** Polyamid 10.12 verstärkt mit 20 Masse-% Rayonfasern: Einfluss auf die im Zugversuch und Charpy-Schlagversuch ermittelten Kennwerte.



**Abbildung 4.61** Einfluss der Polarität bzw. des Anteils der Amidgruppen im jeweiligen Polyamid auf die Verstärkungswirkung der Rayonfaser sowie auf die Verfärbung der Verbundmaterialien

Wie sich ein thermisch bedingter molekularer Abbau der Cellulose auf die mechanischen Fasereigenschaften auswirkt, wurde bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Sowohl die Festigkeit als auch die Verformungsarbeit (Zähigkeit) der Fasern nehmen deutlich ab, während der E-Modul auf hohem Niveau nahezu unverändert bleibt. Genau dieser Eigenschaftsverlauf wurde auch für die entsprechenden Verbundmaterialien wiedergefunden (Abbildung 4.61). Der Verbund mit der unpolarsten Matrix (PA10.12) und der geringsten Anzahl von Amidgruppen, d.h. ein  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnis von 10, zeigt mit  $\Delta E = 50\%$  die geringste Verfärbung (hell-braun), mit 30 MPa den höchsten faserspezifischen Festigkeitszuwachs, sowie mit 45 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 9 kJ/m<sup>2</sup> die höchste Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeit. Hingegen zeigt der Verbund mit der polarsten Matrix (PA6.10) und der höchsten Anzahl von Amidgruppen, d.h. ein  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnis von 7, mit  $\Delta E = 100\%$  die deutlichste Verfärbung (schwarz), mit nur 10 MPa den geringsten faserspezifischen Festigkeitszuwachs, sowie mit 25 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 3 kJ/m<sup>2</sup> das niedrigste Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeitsniveau.

Der faserspezifische Zuwachs des E-Moduls erreicht in allen drei PA-Matrices mit 1,5 GPa annähernd das gleiche Niveau. Auch dieser Befund korreliert mit den Ergebnissen aus Alterungsversuchen an Cellulosefasern, wonach im untersuchten Variationsraum trotz zunehmender thermischer Beanspruchung der Faser, kein Abfall des E-Moduls festgestellt wurde (Abbildung 4.3).

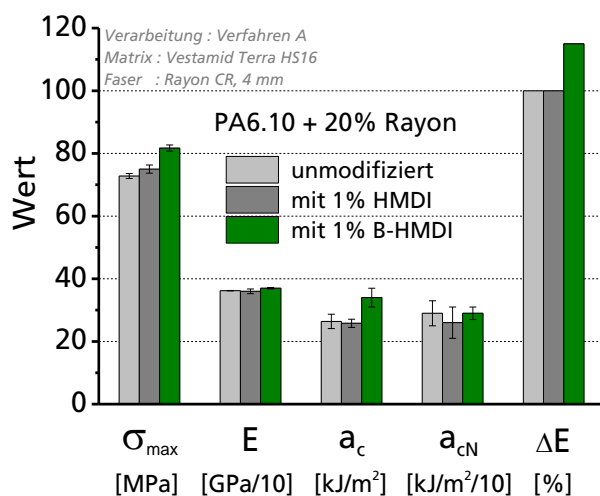
Die in diesem Abschnitt aufgezeigten Zusammenhänge zwischen dem  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnis der PA-Matrix und den resultierenden Verbundeigenschaften werden unter anderem auch durch die von *Feldmann* [111] untersuchten cellulosefaserverstärkten Polyamidsysteme auf Basis von PA6, PA6.10 und PA10.10 bestätigt. Würde man die in der Arbeit von *Feldmann* beschriebenen Verbundeigenschaften analog zu Abbildung 4.61 als Funktion des  $\text{CH}_2/\text{CO-NH}$ -Verhältnisses der Matrix darstellen, ergäben sich vergleichbare Abhängigkeiten.

### Cellulosefaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung

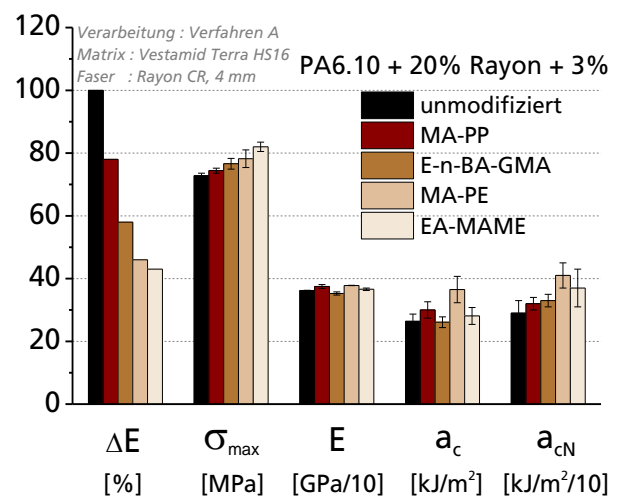
Die Übertragung der am PLA-Rayon-Modellsystem erarbeiteten Konzepte der starken und reduzierten Haftung erfolgte auf das PA6.10-basierte Verbundsystem.

Um eine starke Haftung nach dem in Kapitel 4.2.5 vorgeschlagenen Mechanismus zu realisieren, ergab sich die Notwendigkeit einer chemischen Umwandlung des Grenzflächenmodifikators Hexamethylen-diisocyanat (HMDI). Bedingt durch die deutlich höhere Schmelztemperatur des PA6.10 gegenüber PLA wurden Verarbeitungstemperaturen bei der Compoundierung von 250 – 255 °C erreicht. Bei diesen Bedingungen verdampfte das HMDI bevor es sich gleichmäßig im Compound verteilen und an der Grenzfläche wirksam werden konnte. Somit sind keine Verbesserungen der Zug- und Schlagzähigkeitseigenschaften gegenüber dem unmodifizierten Referenzmaterial erreichbar, wie in Abbildung 4.62 veranschaulicht ist.

Aus diesem Grund wurden in einem zusätzlichen Syntheseschritt die endständigen Isocyanatgruppen des HMDI durch Anbindung einer Schutzgruppe in eine „blockierte“ Form überführt (B-HMDI). Je nach chemischem Aufbau der Schutzgruppe, sind die Schmelz- und Siedetemperatur des B-HMDI sowie die Temperatur, bei der die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgen soll, in einem weiten Bereich einstellbar [167]. Durch Imidazol als Schutzgruppensubstanz konnte ein B-HMDI erzeugt werden, das hervorragend auf jene Bedingungen abgestimmt war, wie sie bei der Compoundierung von PA6.10-Rayon auftreten [144]. Das pulverförmige B-HMDI-Substrat ließ sich problemlos einmischen und die Rückreaktion vom blockierten zum aktivierten HMDI erfolgte bei Temperaturen von ca. 255 °C (Nachweis durch DSC- und TGA-Messungen). Die eingesetzte Konzentration von 1 Masse-% entsprach einem molaren Verhältnis B-HMDI zu PA6.10 von ~ 4:1. Der Verbund bei dem der Grenzflächenmodifikator B-HMDI eingesetzt wurde, zeigt die für haftvermittelte Systeme typischen Effekte, wie eine Erhöhung der Verbundfestigkeit sowie der Schlagzähigkeit, während der E-Modul unbeeinflusst bleibt. Allerdings liegen die relativen Zuwächse mit 15 % bzw. 30 % etwas hinter denen zurück, die für PLA-basierte Verbunde



**Abbildung 4.62** Gegenüberstellung der Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch sowie der Verfärbung für PA6.10-Rayon-Verbunde mit und ohne Haftvermittler B-HMDI bzw. HMDI



**Abbildung 4.63** Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch sowie der Verfärbung für PA6.10-Rayon-Verbunde mit und ohne Faserummantelung durch verschiedene Additive (reduzierte Haftung)

erreicht wurden. Dies könnte auf einen weniger effizienten Aufpfropfmechanismus zwischen den aktivierten PA-Molekülen und der Cellulosefaseroberfläche zurückzuführen sein. Während ein PLA-Molekül durch HMDI-Moleküle beidseitig aktiviert werden kann, ist dies für Polyamid nur einseitig möglich, wodurch weniger aktivierte Funktionalitäten für die Grenzflächenreaktion zur Verfügung stehen.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei der Grenzflächenmodifizierung mit B-HMDI die Verfärbung  $\Delta E$  des Verbundes gegenüber dem unmodifizierten Referenzmaterial noch weiter zunimmt. Die intensivere Benetzung der Cellulosefaser durch die Polyamid-Schmelze, insbesondere während der Compoundierung, beschleunigt sehr wahrscheinlich die bereits erwähnten Abbaureaktionen in der Cellulose.

In diesem Kontext erlangt das Konzept der reduzierten Haftung eine ganz neue Bedeutung. Da der vorgeschlagene Mechanismus aus Kapitel 4.2.6.1, Abbildung 4.25, eine Faserummantelung zur Folge hat, könnte die „schädliche“ Wechselwirkung zwischen den Amidgruppen der PA-Matrix und der Cellulosefaser weitgehend aufgehoben werden. Im Rahmen eines Screenings wurden bei der Compoundierung von PA-Rayon eine Reihe von potentiell geeigneten Additiven eingesetzt. Die Auswahl beschränkte sich auf solche Additive bzw. Polymere, die für den angestrebten Wirk- und Reaktionsmechanismus wichtige und notwendige chemische Strukturmerkmale aufweisen. Dies sind ein hydrophobes Polymerrückgrad und ein hoher Grad von Funktionalitäten, die eine chemische Kopplung zur Cellulosefaser ermöglichen. Mit in die Untersuchungen einbezogen wurde das im PLA-Rayon-Modellsystem bereits erfolgreich getestete maleierte Polypropylen (MA-PP). In Abbildung 4.63 sind die Ergebnisse des Screenings zusammengefasst, und es zeigt sich, dass je nach Additiv eine moderate bis deutliche Farbstabilisierung der Verbunde erreicht werden konnte. Im selben Maße, wie die Verfärbung der Verbunde  $\Delta E$  abnimmt, steigt die Verbundfestigkeit gegenüber dem nicht additivierten Referenzsystem. Mit hoher Gewissheit ist der vorgeschlagene Mechanismus der Faserummantelung mit dem jeweils eingesetzten Additiv die Ursache für die positiven Effekte. Durch Abschirmung der Polyamid-Matrix (Amidgruppen) werden der molekulare Abbau der Cellulose bzw. die damit verbundene Verfärbung reduziert und die mechanischen Fasereigenschaften besser konserviert.

Dass der Aufbau einer schützenden Schicht um die Cellulosefaser noch deutlich wirkungsvoller gestaltet werden kann, ergibt sich aus der Überlegung, dass in den untersuchten Verbunden die entsprechende Schicht erst allmählich und während des Compoundierprozesses aufgebaut wird, d.h. die Faser war zu Beginn des Mischprozesses der amidischen Matrix ungeschützt ausgesetzt. In diesem Zusammenhang erscheint es sinnvoll, Cellulosefasern, die für die PA-Verstärkung eingesetzt werden sollen, vor der eigentlichen Compoundierung in einem separaten Faserbehandlungsprozess mit einer Schlichte auszurüsten. Entsprechende Experimente wurden durchgeführt mit z.T. deutlichen Verbesserungen gegenüber den hier dargestellten Ergebnissen [124].

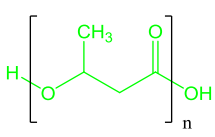
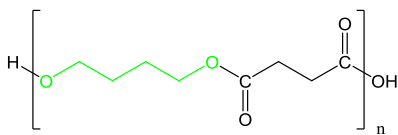
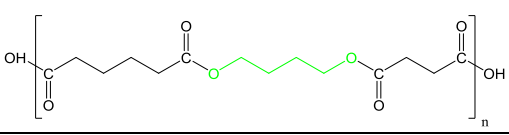
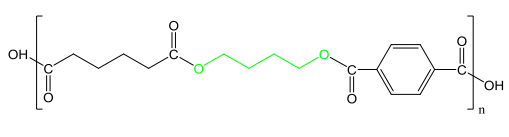
### 4.3.3 Polyester

#### Chemische Struktur

Die in Tabelle 4.8 aufgelisteten Polymere weisen als einheitliche Strukturmerkmale die Esterbindung (O=C-O-R) sowie Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen an beiden Polymerkettenden auf. Letztere sind Voraussetzung für die Einstellung einer starken Haftung an der Cellulosefaser nach dem in Abbildung 4.17 dargestellten Mechanismus.

Da die verwendeten Polyester entweder vollständig oder partiell aus biobasierten Monomeren aufgebaut sind, werden diese auch als Bio-Polyester bezeichnet. Eben wegen dieses Merkmals ist deren Bedeutung in den letzten Jahren enorm gestiegen. Der jeweils biogene Anteil dieser Polymere wird über die chemische Struktur zugänglich und ist in Tabelle 4.8 quantifiziert.

**Tabelle 4.8** Chemische Struktur der Bio-Polyester, die als Matrices für die Verbundherstellung verwendet wurden mit dem jeweils biobasierten Anteil der Wiederholungseinheit (grün)

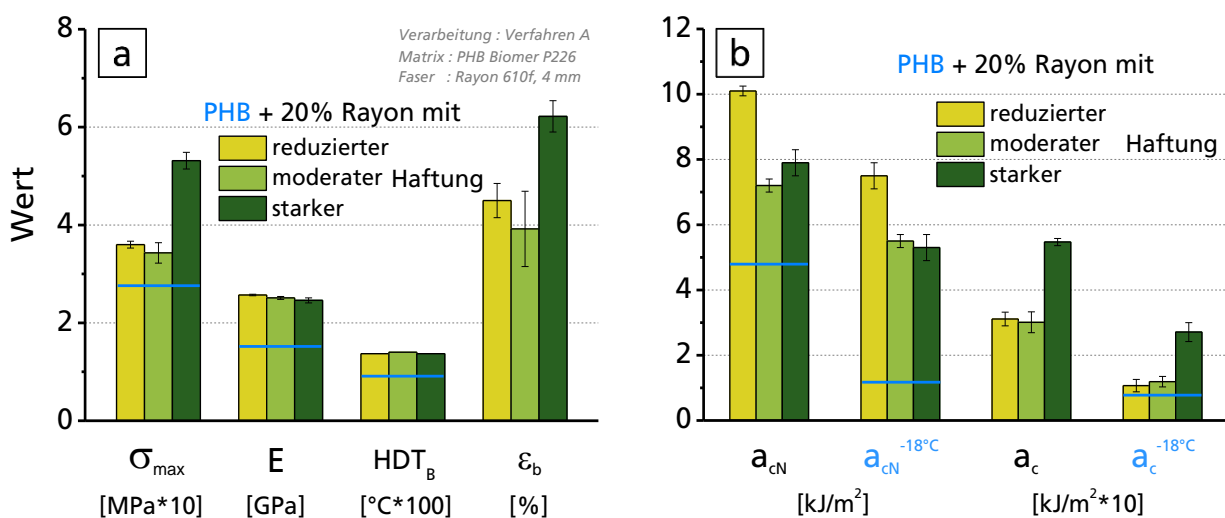
	Nomenklatur / Chemische Struktur	Klassifizierung/Aufbau	Anteile	E-Modul
			biobasiert	[GPa]
PHB	Poly(3-hydroxybutyrat) 	Aliphatischer Homo-Polyester	100 %	1,45
PBS	Poly(butylen succinate) 	Aliphatischer Co-Polyester aus: Butandiol (B) (biobasiert) + Bernsteinsäure (S)	B:S 1:1 50 %	0,74
PBSA	Poly(butylen succinat adipat) 	Aliphatischer Ter-Polyester aus: Adipinsäure (A) + Butandiol (B) (biobasiert) + Bernsteinsäure (S)	A:B:S 0,2:1:0,8 31 %	0,36
PBAT	Poly(butylen adipat terephthalat) 	Aliphatisch-aromatischer Ter-Polyester aus: Adipinsäure (A) + Butandiol (B) (biobasiert) + Terephthalsäure (T)	A:B:T 0,55:1:0,45 22 %	0,09

Der chemische Aufbau der verwendeten Polyester, d.h. die Art und die Zusammensetzung der Monomere, wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt (Kapitel 3.3.2.1). PHB welches ausschließlich aus einer Sorte Monomer aufgebaut ist, entspricht der Struktur eines klassischen Homo-Polyesters. Die verwendeten PBS, PBSA und PBAT hingegen, sind aus zwei bzw. drei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut. In diesen als Co-Polyester bezeichneten Polymeren, ergibt sich der chemische Aufbau aus der alternierenden Abfolge einer Dicarbonsäure und eines Dialkohols, wovon jeweils nur die Dialkohol-Komponente (Butandiol) biogenen Ursprungs ist. Bedenkt man, dass sowohl für den Dicarbonsäure- wie auch den Dialkohol-Baustein eine Vielzahl von polymerisationsfähigen Verbindungen zur Verfügung stehen, ist eine nahezu unbegrenzte Vielfalt von Co-Polyesterstrukturen möglich, mit einem entsprechend breiten Spektrum an Eigenschaften.

Das entscheidende Kriterium bei der Auswahl der Polyester für die Verstärkung mit Cellulosefasern ist deren Steifigkeit (E-Modul). Dabei reicht die Bandbreite von hochsteif (mit 1,45 GPa für PHB) bis hin zu sehr flexibel (mit 0,09 GPa für PBAT). In Abhängigkeit der Matrixsteifigkeit wird eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verstärkungswirkung der Cellulosefaser erwartet.

#### 4.3.3.1 PHB

Poly(3-hydroxybutyrat) bzw. PHB ist ein äußerst kristallisationsfreudiges Polymer, welches in seiner reinen Form einen sehr spröden Charakter aufweist. Ursächlich hierfür ist die grobkörnige kristalline Überstruktur, die durch z.T. mehrere 100  $\mu\text{m}$  große Sphärolithe charakterisiert ist. Um den spröden Charakter von PHB aufzuheben bzw. es technisch nutzbar zu machen, werden u.a. Nukleierungsmittel oder Weichmacher eingemischt. Auch das im Rahmen dieser Untersuchung verwendete PHB ist eine mit einem Weichmacher versetzte Formulierung (15 Masse-% Tributylcitrat). Aus diesem Grund konnte im Charpy-Schlagversuch bei Raumtemperatur kein Bruchereignis erzeugt, und damit kein Schlagzähigkeitskennwert ermittelt werden. Nichtsdestotrotz versprödet auch diese Formulierung bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur von PHB ( $T_g \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und liefert entsprechend Abbildung 4.64b Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeiten ( $a_c^{-18^\circ\text{C}}$ ,  $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ) von nur noch 10  $\text{kJ/m}^2$  bzw. 1  $\text{kJ/m}^2$ .



**Abbildung 4.64** Kennwerte aus dem Zug- (a) und Charpy-Schlagversuch (b) sowie der Wärmeformbeständigkeit ( $HDT_B$ ) für PHB (blau) und PHB-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung

Die Verstärkung mit 20 Masse-% Rayonfasern bei moderater Haftung, d.h. ohne Modifizierung der Grenzfläche, bewirkt eine deutliche und simultane Verbesserung der folgenden mechanischen Eigenschaftskennwerte. Aus Abbildung 4.64 (hellgrün) kann entnommen werden, dass die Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  um 20 %, der E-Modul um 65 %, die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  um 50 % und die Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$  von 100  $^\circ\text{C}$  auf 140  $^\circ\text{C}$  um 40 % ansteigt. Ein überproportional starker Zugewinn um den Faktor 5 von 1,2 auf 5,5  $\text{kJ/m}^2$  wurde für die Kerbschlagzähigkeit bei einer Prüftemperatur von  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  gefunden ( $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ).

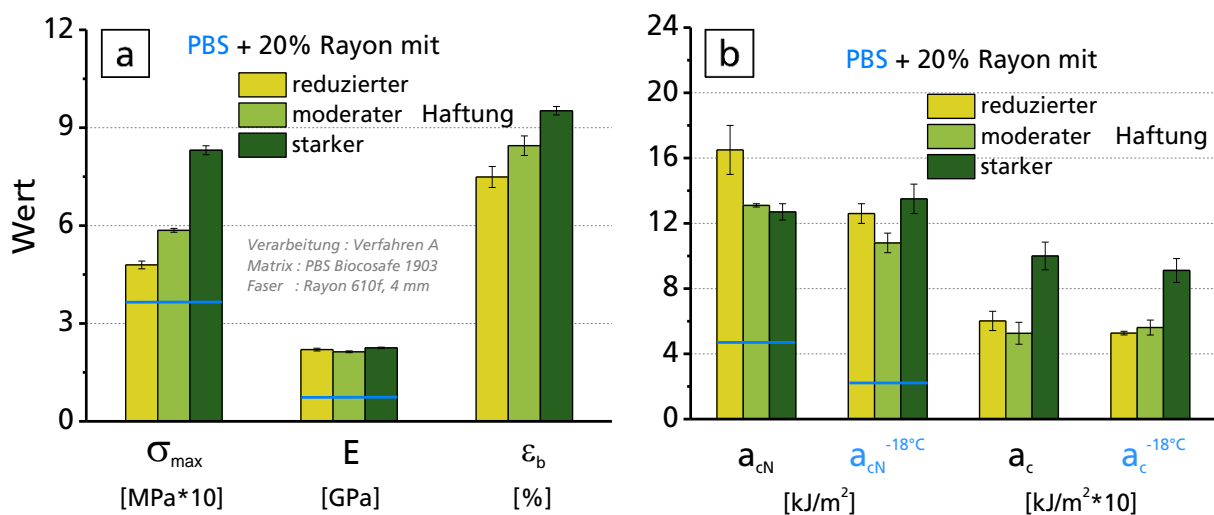
Eine starke Haftung (dunkelgrün) zwischen Faser und Matrix, d.h. eine HMDI-modifizierte Grenzfläche, führt gegenüber dem Referenzsystem mit moderater Haftung zu signifikanten Steigerungen der Zug- und Schlagzähigkeitskennwerte. Ein effizienterer Matrix-Faser-Spannungstransfer sowie die weitgehende Inhibierung des Grenzflächenversagens bewirken eine Steigerung der Zugfestigkeit von 35 auf 53 MPa (+ 50 %), der Bruchdehnung  $\epsilon_b$  von 4 auf 6 %, der Schlagzähigkeit von 30 auf 55  $\text{kJ/m}^2$  (+ 83 %) und der Schlagzähigkeit bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur von PHB ( $a_c^{-18^\circ\text{C}}$ ) von 12 auf 27  $\text{kJ/m}^2$  (+ 125 %).

Durch eine reduzierte Haftung (gelb), d.h. eine MA-PP-modifizierte Grenzfläche, und der damit einhergehenden Aktivierung des reibungsintensiven Faser-Pull-outs wird eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeiten sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Kälte um jeweils 35 % erreicht, während alle anderen Eigenschaftskennwerte im Vergleich zum Referenzsystem (hellgrün) unbeeinflusst bleiben.

Das ausgewogenste Eigenschaftsprofil konnte mit Faserverstärkung und starker Haftung erreicht werden, insbesondere auch deshalb, weil der temperaturbedingte Zäh-Spröd-Übergang der PHB-Matrix deutlich abgeschwächt wird.

#### 4.3.3.2 PBS

Poly(butylensuccinate) bzw. PBS ist ein teilkristalliner, aliphatischer Co-Polyester, dessen mechanisches Eigenschaftsprofil mit dem von HDPE vergleichbar ist. Charakteristisch ist der moderate E-Modul mit 0,75 GPa und die hohe Festigkeit bzw. Streckspannung ( $\sigma_y = 36$  MPa) bei einer sehr hohen Duktilität (Bruchdehnung  $\epsilon_b > 200$  %). Aufgrund der hohen Flexibilität des Materials rutschten die Prüfkörper bei der Schlagprüfung durch die Widerlager der Prüfvorrichtung, ohne dass ein Bruchereignis eintrat. Damit ließ sich sowohl bei Raumtemperatur wie auch in der Kälte kein Schlagzähigkeitskennwert bestimmen. Vergleichsweise niedrig sind die ermittelten Kerbschlagzähigkeiten ( $a_{cN}$ ,  $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ) mit nur 4,7 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 2,2 kJ/m<sup>2</sup>.



**Abbildung 4.65** Kennwerte aus dem Zug- (a) und Charpy-Schlagversuch (b) für PBS (blau) und PBS-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung

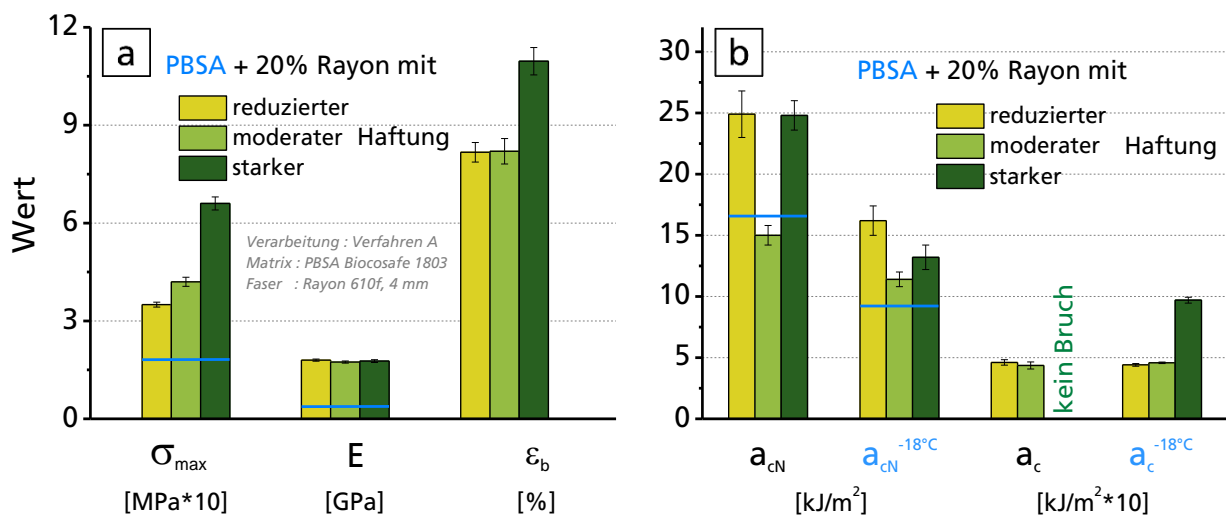
Die Verstärkung mit 20 Masse-% Rayonfasern bei moderater Haftung, d.h. ohne Modifizierung der Grenzfläche, bewirkt eine signifikante Steigerung sowohl der Zug- als auch der Schlagzähigkeitseigenschaften (Abbildung 4.65, hellgrüner Balken). Das verstärkte System ist im Vergleich zur reinen Matrix durch eine um 60 % höhere Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$ , um den Faktor 3 höheren E-Modul, sowie um den Faktor 3 ( $a_{cN}$ ) bzw. 5 ( $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ) erhöhte Kerbschlagzähigkeit charakterisiert. Die durch die Faserkomponente induzierte Materialversteifung geht mit einem geringeren Durchbiegevermögen einher, so dass im Schlagversuch das Durchrutschen der Prüfkörper in der 3-Punkt-Biegeanordnung nicht mehr auftrat. Das Bruchereignis konnte herbeigeführt werden, wofür eine Schlagenergie  $a_c$  von ca. 50 kJ/m<sup>2</sup> aufgewendet wurde.

Eine Reduzierung der Haftung (gelb) durch eine MA-PP-modifizierte Grenzfläche bewirkt gegenüber dem Referenzmaterial (hellgrün), analog wie im System mit PLA als Matrix (Abbildung 4.27), einen absoluten Beitrag zur Kerbschlagzähigkeit von ca. 4 kJ/m<sup>2</sup>. Der sich daraus ergebende relativ geringe Zuwachs von nur 20 % liegt im hohen Ausgangsniveau des Referenzmaterials begründet. In Anbetracht dieser Tatsache und der Feststellung, dass darüber

hinaus kein weiterer mechanischer Kennwert verbessert wird, erscheint der Lösungsansatz der reduzierten Haftung, im Sinne einer effizienten Eigenschaftsverbesserung, als nicht geeignet. Deutlich wirkungsvoller ist der Ansatz der Grenzflächenmodifikation mit HMDI bzw. starker Haftung (dunkelgrün), der im Vergleich zum unmodifizierten System signifikante Verbesserungen der Zug- und Schlagzähigkeitskennwerte liefert. Die Steigerung der Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  von 60 auf 85 MPa (+ 40 %), der Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  von 8,5 auf 9,5 % sowie die Verdopplung der Schlagzähigkeit  $a_c$  von 50 auf 100 kJ/m<sup>2</sup> beruht einerseits auf einem effizienteren Matrix-Faser-Spannungstransfer mit weitgehender Inhibierung des Grenzflächenversagens, sowie andererseits auf der faserschonenden Verarbeitung bei sehr moderaten Temperaturen von nur 145 °C. Aus diesem Grund bleibt die thermisch induzierte Reduktion des Polymerisationsgrades  $DP$  der Cellulose weitgehend aus und damit die Fasereigenschaft auf hohem Niveau konserviert, wodurch im Verbund deren Verstärkungspotential besser abgerufen wird [98].

#### 4.3.3.3 PBSA

Poly(butylen succinat adipat) bzw. PBSA ist ein teilkristalliner, aliphatischer Ter-Polyester, dessen mechanisches Eigenschaftsprofil mit dem von LDPE vergleichbar ist. Das verwendete PBSA ist gekennzeichnet durch eine hohe Flexibilität, d.h. geringen E-Modul ( $E = 0,35$  GPa), eine niedrige Festigkeit ( $\sigma_y = 18,5$  MPa) und eine sehr hohe Duktilität (Bruchdehnung  $\varepsilon_b \sim 250$  %). Aufgrund der geringen Materialsteifigkeit und dem damit verbundenen hohen Durchbiegevermögen kam es bei der Schlagprüfung in der 3-Punkt-Biegeanordnung zum Durchrutschen der Prüfkörper, ohne dass ein Bruchereignis initiiert werden konnte. Der Widerstand des Materials gegenüber Rissentstehung und Rissausbreitung, quantifiziert durch den Kennwert der Kerbschlagzähigkeit, liegt bei Raumtemperatur ( $a_{cN}$ ) mit 15 kJ/m<sup>2</sup> und in der Kälte ( $a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$ ) mit 8 kJ/m<sup>2</sup> auf einem sehr hohen Niveau.



**Abbildung 4.66** Kennwerte aus dem Zug- (a) und Charpy-Schlagversuch (b) für PBSA (blau) und PBSA-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung

Der Verstärkungseffekt durch 20 % Rayonfasern bei moderater Haftung, d.h. ohne Modifizierung der Grenzfläche, wirkt sich insbesondere auf die Zugeigenschaftskennwerte positiv aus, wie in Abbildung 4.66a (hellgrüner Balken) dargestellt ist. Das Verbundmaterial ist gekennzeichnet durch eine Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  von 42 MPa und einen E-Modul von 1,7 GPa, was gegenüber der unverstärkten PBSA-Matrix einer Erhöhung um den Faktor 2 bzw. 5 entspricht. Das Kerbschlagzähigkeitsniveau wird durch die Faserkomponente nicht nennenswert beeinflusst. Im Schlagversuch konnte ein Bruchereignis herbeigeführt werden, wofür eine Schlagenergie  $a_c$  von ca. 45 kJ/m<sup>2</sup> aufgewendet wurde, ähnlich wie im PBS-basierten System.

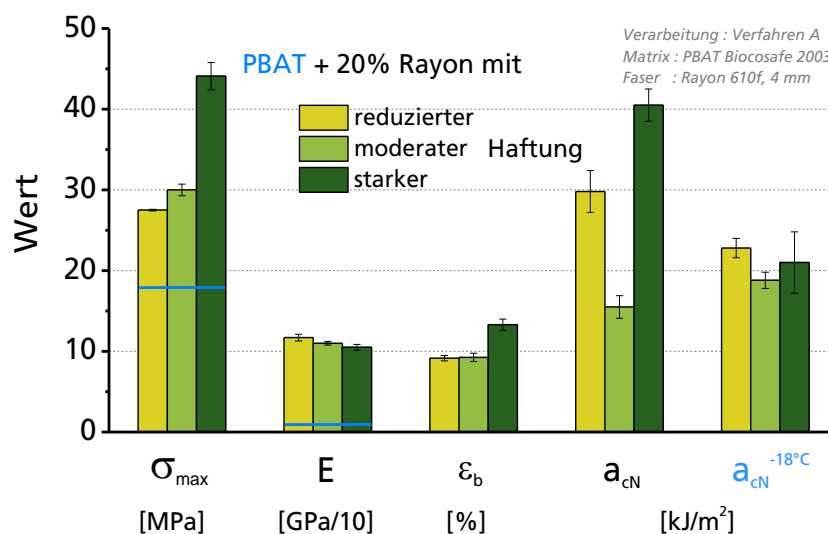


Eine reduzierte Haftung (gelb) bzw. der damit aktivierte Mechanismus des reibungsintensiven Faser-Pull-outs leistet einen absoluten Beitrag von 10 kJ/m<sup>2</sup> zur Kerbschlagzähigkeit des Gesamtsystems. Dies entspricht einem relativen Zuwachs von 65 %. Alle weiteren Eigenschaftskennwerte, mit Ausnahme der Festigkeit, bleiben im Vergleich zum Referenzsystem (hellgrün) unbeeinflusst.

Eine starke Haftung (dunkelgrün) im Verbund, d.h. eine durch HMDI-modifizierte Grenzfläche, spricht im Falle der sehr weichen und duktilen PBSA-Matrix sowohl die Zug- als auch die Schlagzähigkeitseigenschaften in hohem Maße an. Die Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  erhöht sich von 40 auf 65 MPa um 60 %, die Schlagzähigkeit  $a_c$  von 45 auf 95 kJ/m<sup>2</sup> um 100 % und die Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  von 8,0 auf 11,0 %. Interessant hierbei ist, dass für die Bruchdehnung des Verbundes und für die der Einzelfaser (12,5 %) annähernd gleiche Werte erreicht werden (Tabelle 4.1). Darüber hinaus wurden für den Verbund auch deutlich erhöhte Kerbschlagzähigkeiten (+ 65 %) gefunden. Dieses Phänomen scheint insbesondere für die sehr weichen und duktilen Matrices aufzutreten, denn Untersuchungen an deutlich steiferen Matrixmaterialien wie PLA, PHB und PBS haben gezeigt, dass der entsprechende Kennwert entweder reduziert wird oder unbeeinflusst bleibt. Auch im PBSA-basierten Verbundsystem beruhen die Eigenschaftsverbesserungen wiederum darauf, dass das Verstärkungspotential der Faser weitgehend ausgeschöpft wird. Als Hauptursachen sind eine effiziente Übertragung von mechanischen Spannungen von der Matrix auf die Verstärkungsfaser, sowie die faserschonende Verarbeitung ( $T = 150\text{ °C}$ ), bei der praktisch kein thermisch induzierter Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose stattfindet [98], zu nennen.

#### 4.3.3.4 PBAT

Poly(butylenterephthalat) bzw. PBAT ist ein amorpher, aliphatisch-aromatischer Ter-Polyester, dessen mechanisches Eigenschaftsprofil mit dem von Elastomeren vergleichbar ist. Kennzeichnend dafür sind ein äußerst geringer Widerstand des Materials gegenüber der Deformation im linear-elastischen Bereich ( $E = 0,085\text{ GPa}$ ) und ein hohes Rückstellvermögen nach einer aufgebrachten Deformation, die deutlich über diesen Bereich hinausgeht (keine Streckgrenze). Das Bruchereignis im Zugversuch tritt bei einer Bruchdehnung  $\varepsilon_b$  von 150 % und einer Festigkeit  $\sigma_{max}$  von 17,5 MPa auf. Die hohe Flexibilität ist auch der Grund dafür, dass im Charpy-Schlagversuch weder an ungekerbten noch an gekerbten Prüfkörpern ein Bruchereignis induziert werden konnte.

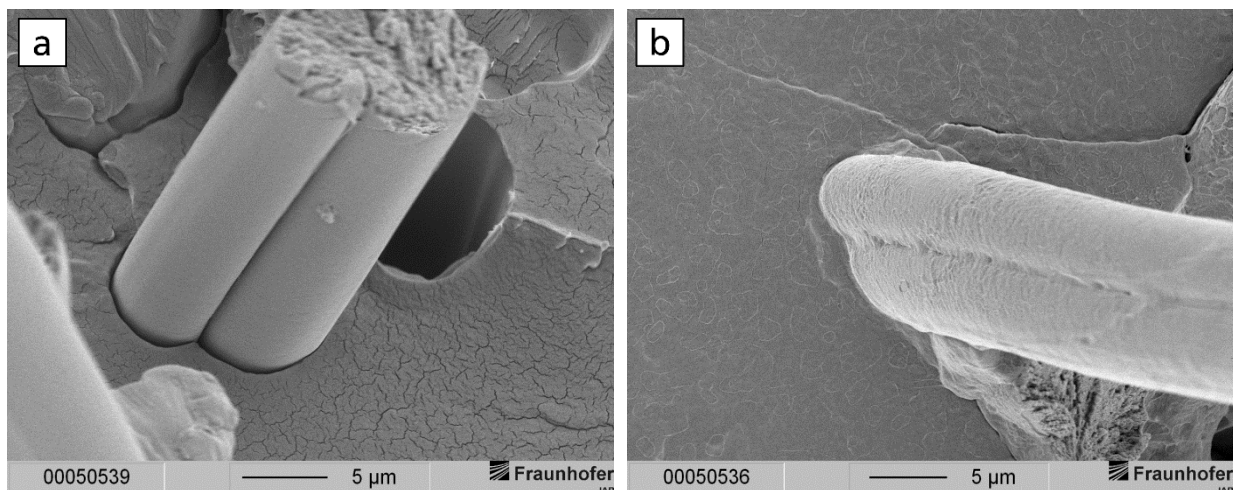


**Abbildung 4.67** Kennwerte aus dem Zug- und Schlagversuch für PBAT (blau) und PBAT-Rayon-Verbunde in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung

Die Verstärkung mit 20 % Rayonfasern bei moderater Haftung, d.h. ohne Modifizierung der Grenzfläche, bewirkt eine deutliche Steigerung der Zugeigenschaften. Aus der Ergebnisdarstellung in Abbildung 4.67 (hellgrün) kann entnommen werden, dass die Festigkeit  $\sigma_{max}$  von 17,5 auf 30 MPa um 90 % und der E-Modul von 0,085 auf 1,1 GPa um den Faktor 13 ansteigt. Im Schlagversuch brechen lediglich die gekerbten Prüfkörper und absorbieren dabei eine Energie von 15 bzw. 18 kJ/m<sup>2</sup>, je nach Prüftemperatur.

Durch Reduzierung der Haftung (gelb) bzw. mit einer MA-PP-modifizierten Grenzfläche wird gegenüber dem Referenzmaterial (grün) lediglich die Kerbschlagzähigkeit verdoppelt. Der zusätzlich gewonnene Betrag an absorbierter Schlagenergie bezieht sich auf 15 kJ/m<sup>2</sup>.

Wiederum deutlich wirkungsvoller ist der Lösungsansatz der Grenzflächenmodifikation mit HMDI bzw. der dadurch eingestellten starken Haftung (dunkelgrün) zwischen der Faser und der PBAT-Matrix. Im Vergleich zum unmodifizierten Referenzsystem (hellgrün) ergeben sich deutliche Verbesserungen sowohl der Zugeigenschaften als auch der Kerbschlagzähigkeitskennwerte. Die Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  steigt von 30 auf 45 MPa (+ 50 %) und die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cV}$  von 15 auf 40 kJ/m<sup>2</sup> um annähernd den Faktor 3. Im Kontext aller getesteten Matrixsysteme erreicht der PBAT-basierte Verbund das mit Abstand höchste Kerbschlagzähigkeitsniveau. Dieser Befund reiht sich in einen empirischen Zusammenhang ein, wonach mit abnehmender Matrixsteifigkeit (E-Modul) die resultierenden Kerbschlagzähigkeiten der Verbunde ansteigen (Kapitel 4.4). Ein weiteres Phänomen betrifft die ermittelte Verbundbruchdehnung  $\varepsilon_b$  von 13,3 %, die das maximal mögliche Dehnungsvermögen der einzelnen (isolierten) Verstärkungsfaser von 12,5 % sogar übersteigt. Dieser Befund impliziert, dass die Scherfestigkeit der Matrix nicht ausreichend hoch ist und es bei einer von außen einwirkenden Zugbeanspruchung an der Grenzfläche zum Scherversagen der Matrix kommt, bevor die Faser bricht. Die maximal mögliche Spannung, die die Faser im Stande wäre aufzunehmen, kann somit nicht übertragen und damit das Verstärkungspotential der Faser nicht voll abgerufen werden. In der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.68 ist eine Auszugsfaser (Pull-out-Faser) abgebildet, die an der Oberfläche anhaftendes bzw. abgesichertes Matrixmaterial aufweist, wodurch diese Vermutung bestätigt wird. Zudem liegt der absolute Betrag an Festigkeit, der durch Faserverstärkung und starke Haftung generiert wird, im PBSA-System mit 26 MPa pro 20 % Faseranteil deutlich unter den Werten von 34 – 37 MPa, die mit den festeren PBSA-, PBS- und PLA-Matrices erreicht werden.



**Abbildung 4.68** REM-Aufnahmen einer Auszugsfaser im PBAT-Rayon-Verbund ohne Modifizierung (a) und mit starker Haftung (b) – ohne bzw. mit anhaftendem bzw. abgesichertem Matrixmaterial

#### 4.4 Cellulosefaserverstärkung und Grenzflächenmodifizierung – Vergleich der verschiedenen Matrices

In diesem Abschnitt werden die mechanischen Eigenschaftskennwerte Steifigkeit (E-Modul), Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit aller getesteten Matrixmaterialien, der faserverstärkten Pendants und jene mit Grenzflächenmodifizierung gegenübergestellt. Aus den experimentell ermittelten Eigenschaftskennwerten können matrixübergreifende und damit generelle Aussagen zur Verstärkungswirkung der Cellulosefaser abgeleitet werden.

Alle betrachteten Verbunde enthalten den gleichen massenbezogenen Anteil (20 %) einer Rayonfaser gleichen Typs (*Rayon 610f*) und wurden nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren A hergestellt. Ein gewisser Fehler bei der Gegenüberstellung ergibt sich aus den unterschiedlichen Dichten der verwendeten Matrixmaterialien, wonach bei gleichem eingesetzten massenbezogenen Faseranteil von 20 % ein davon abweichender Faservolumenanteil (Tabelle 4.9) resultiert. Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, dass nicht für alle Verbunde identische Temperaturen bei deren Herstellung realisiert werden konnten. Die Bandbreite der Temperaturen erstreckte sich von maximal 190 °C für PLA bis minimal 145 °C für PBS (ohne Polyamid). Der Einfluss wird jedoch als vernachlässigbar eingestuft, da die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Rayonfaser bis zu einer Temperatur von 200 °C (bei 12 min, Luftatmosphäre) nahezu unverändert bleiben und erst ab 220 °C ein Abfall der Zugfestigkeit um 5 % resultiert [111]. Im Fall der PA-basierten Verbunde wurden die Ergebnisse hinsichtlich Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit nicht berücksichtigt, da bei den angewandten Verarbeitungstemperaturen von 250 °C eine Abnahme der Faserfestigkeit um bis zu 50 % (Abbildung 4.3) resultiert und damit eine Vergleichbarkeit mit den anderen Systemen nicht mehr gegeben ist.

**Tabelle 4.9** Stoffdichten der verwendeten Matrixpolymere und daraus errechnete Faservolumenanteile im Verbund bei einem konstanten Fasermassenanteil von 20 %

Eigenschaft		PBS	PLA	PBSA	PBAT	PHB	StPrAc	PA6.10	PA10.10	PA10.12
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,28	1,25	1,25	1,24	1,23	1,23	1,08	1,04	1,03
±	g/cm <sup>3</sup>	0,004	0,001	0,004	0,004	0,002	0,003	0,003	0,005	0,001
Faser-Anteil	M.-%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Vol.-%	<b>17,4</b>	<b>17,1</b>	<b>17,1</b>	<b>16,9</b>	<b>16,8</b>	<b>16,8</b>	<b>15,1</b>	<b>14,6</b>	<b>14,5</b>

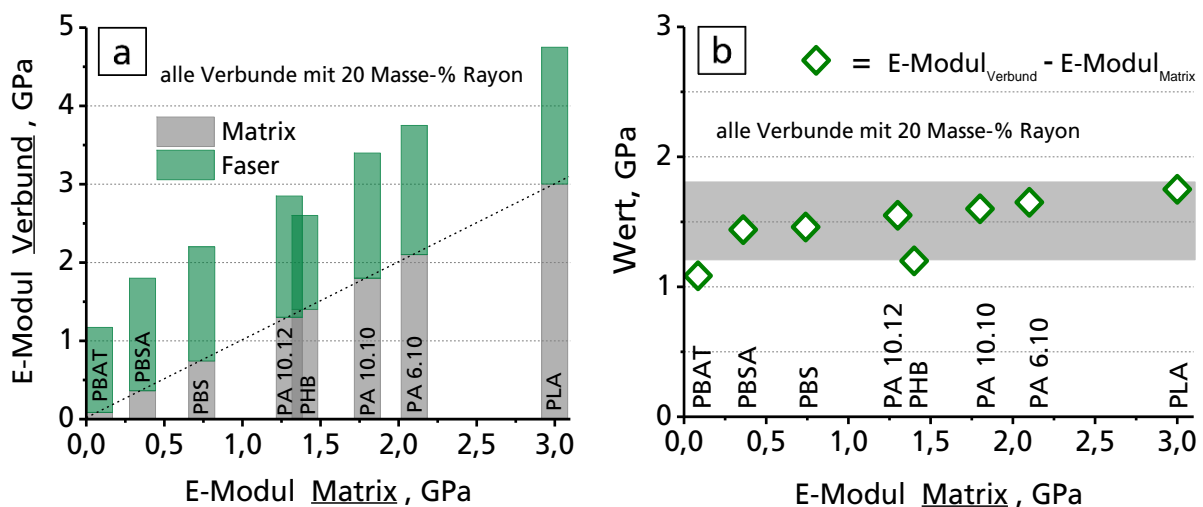
Für eine belastbare Aussage zur matrixübergreifenden Verstärkungswirkung von *Rayon* hinsichtlich Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit sollte die Intensität der Wechselwirkung zwischen der Faser und der jeweiligen Matrix in den berücksichtigten Systemen auf vergleichbarem Niveau liegen. Für die Systeme ohne Grenzflächenmodifizierung ist das nicht der Fall, da aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus und damit der Polarität des jeweiligen Matrixpolymers eine voneinander abweichende Wechselwirkung zur Faser resultiert. Im Gegensatz dazu liegt für die grenzflächenmodifizierten Systeme mit reduzierter (hydrophobe Faser Oberfläche) bzw. starker Haftung (kovalente Bindungen) eine von der Polarität des Matrixpolymers unabhängige Wechselwirkungsintensität zur Faser vor. Aus diesem Grund werden für die Gegenüberstellungen der Verbundfestigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten nur die Systeme mit entweder starker oder schwacher Haftung berücksichtigt.

#### 4.4.1 Steifigkeit

Alle Verbunde, die zum Vergleich herangezogen wurden, enthalten 3 Masse-% MA-PP und sind damit durch hydrophobierte Faseroberflächen gekennzeichnet. Dadurch ist während der Verbundherstellung bei den Verfahrensschritten der Compoundierung und des Spritzgießens ein nahezu identisches Faser-Benetzungsverhalten durch die Matrix gewährleistet, unabhängig davon, welche Polarität diese aufweist. Somit sind matrixübergreifend gleiche Bedingungen für die Dispergierung und Orientierung der Faserkomponente geschaffen, die die Steifigkeit u.a. mit beeinflussen.

Die Steifigkeiten (E-Modul) der hergestellten und untersuchten Verbunde erstrecken sich über den Bereich von 1 bis 5 GPa. Trotz eines Fasergehaltes von 20 Masse-%, bleibt die Steifigkeit der kontinuierlichen Matrix eigenschaftsbestimmend für den Verbund, so wie das für kurzfaserverstärkte Materialien bekannt ist. Im Kontext der Gegenüberstellung aus Abbildung 4.69a heißt das, die steifste Matrix ergibt den steifsten Verbund bzw. umgekehrt, die flexibelste Matrix ergibt den flexibelsten Verbund.

Im Vergleich zur Matrix wird mit Faserverstärkung der höchste relative Zuwachs mit Faktor 13 im PBAT-basierten System erreicht, während es für PLA nur 60 % sind. Je niedriger das Ausgangsniveau der Matrix ist, desto größer der Verstärkungseffekt. Dieser Befund beruht darauf, dass durch die Faserkomponente, unabhängig welche Matrix zugrunde liegt, ein nahezu konstanter Betrag an Steifigkeit (E-Modul) hinzugewonnen wird. Dieser Betrag kann aus der Differenz von E-Modul-Wert der Matrix und dem des zugehörigen Verbundes ermittelt werden und beträgt im Mittel  $1,5 \pm 0,2$  GPa pro 20 Masse-% Faseranteil. In Abbildung 4.69b lässt sich ein leichter Trend erkennen, wonach dieser Betrag mit zunehmender Matrixsteifigkeit leicht ansteigt. Nach diesem Trend ist die Verstärkungseffizienz für die steifste Matrix (PLA) am größten und die für die flexibelste Matrix (PBAT) am geringsten.



**Abbildung 4.69** Verbundsteifigkeiten (E-Modul) in Abhängigkeit der Matrixsteifigkeit (E-Modul) bei einem massenbezogenen Faseranteil von 20 %: Anteil des E-Moduls hervorgerufen durch die Matrix (grau) bzw. die Faserkomponente (grün) (a) und absoluter Zugewinn des E-Moduls durch die Faserkomponente (b)

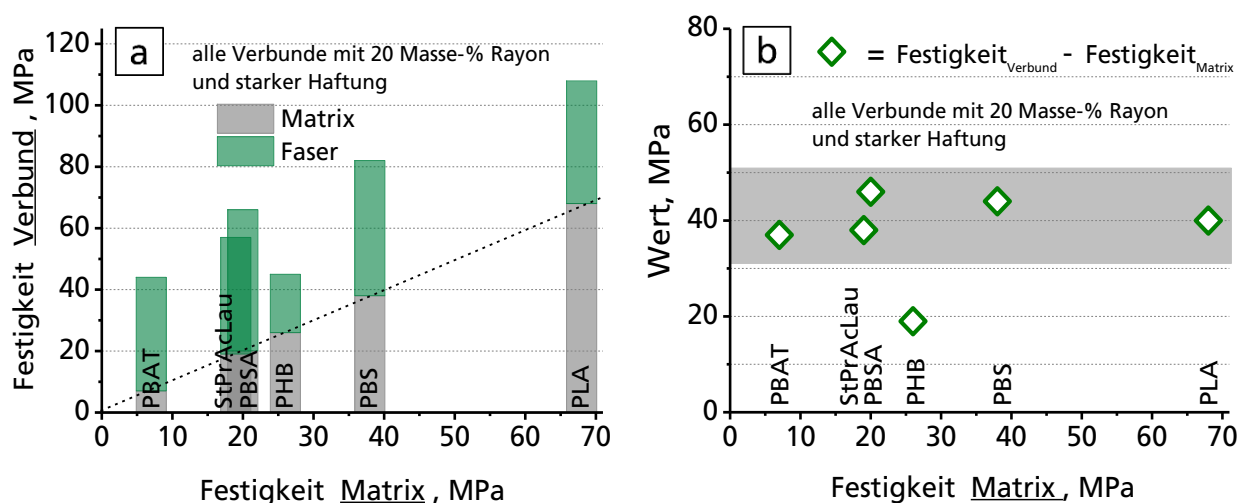
Die für den PBAT- bzw. PHB-basierten Verbund ermittelten absoluten Verstärkungswerte von 1,1 bzw. 1,2 GPa liegen deutlich unter dem matrixunabhängigen Mittelwert von 1,5 GPa. Im Fall von PHB wird als Ursache die unzureichende thermische Stabilität angenommen, die während des Compoundierprozesses zu einem molekularen Abbau der Polymermoleküle und später im Verbund zu einer Steifigkeitsabnahme führen könnte. Für PHB ist eine hohe Sensitivität gegenüber thermooxidativen Einflüssen bekannt, insbesondere dann, wenn keine Hydrolysestabilisatoren eingesetzt werden. Die Referenzwerte für den E-Modul der Matrix wurden an spritzgegossenen, nicht jedoch an compoundierten Materialien ermittelt. Es ist davon auszugehen, dass dieser zur Berechnung des absoluten Verstärkungswertes herangezogene Referenzwert in diesem Fall nicht geeignet ist.

#### 4.4.2 Festigkeit

Alle sechs Verbunde, die zum Vergleich herangezogen wurden, enthalten 1 Masse-% HMDI, d.h. sie sind durch das Strukturmerkmal der starken Haftung gekennzeichnet. Somit sind für die unterschiedlichen Matrices gleiche Voraussetzungen für eine Kraftübertragung auf die Faser geschaffen, wodurch in allen Systemen das Verstärkungspotential der Faser weitgehend vollständig abgerufen werden kann. Als Referenz dienen jeweils die unverstärkten Pendants, welche vor dem Spritzgießprozess nicht zusätzlich compounding wurden. Die daran ermittelten Festigkeitswerte sind entsprechend Abbildung 4.70a als graue Balken dargestellt und auf der X-Achse aufgetragen. Für PBS, PBSA und PBAT wurde als Festigkeitswert die Spannung an der Streckgrenze  $\sigma_y$  (bei ca. 10 % Dehnung) verwendet. So ist gewährleistet, dass sowohl für die unverstärkte Referenz wie auch für den entsprechenden Verbund, der mechanische Materialwiderstand bei vergleichbarer Dehnung gegenübergestellt ist. Die dehnungsinduzierte Festigkeitssteigerung, die insbesondere für PBS und PBSA bei Deformationen größer als 150 % auftritt, wird damit nicht berücksichtigt. Diese würde sonst den Verstärkungseffekt, den die Faserkomponente hervorruft, verfälschen.

Die erzielten Verbundfestigkeiten gemäß Abbildung 4.70a erstrecken sich über den weiten Bereich von 44 bis 108 MPa. Es lässt sich aus der Gegenüberstellung der Eigenschaftskennwerte leicht ableiten, dass das Festigkeitsniveau des Verbundes proportional mit dem Niveau der zugrunde liegenden Matrix ansteigt. Dieser Befund impliziert, dass die Festigkeit der kontinuierlichen Matrix (Referenz) das zu erreichende Verbundniveau maßgeblich mitbestimmt. Wie aus Abbildung 4.70b hervorgeht, liefert die Faserkomponente einen nahezu konstanten Betrag an Festigkeit, unabhängig davon, welche Matrix dem System zugrunde liegt. Dieser Betrag wurde ermittelt aus der Differenz von Festigkeitswert der Matrix und dem des zugehörigen Verbundes und beträgt im Mittel  $41 \pm 3,5$  MPa pro 20 Masse-% Faseranteil.

Lediglich das PHB-basierte System scheint sich dieser Regel zu entziehen, in ähnlicher Weise und Intensität, wie es für die ermittelten E-Modul-Werte entsprechend Kapitel 4.4.1 beobachtet wurde. Als Ursache wird eine unzureichende thermische Stabilität der PHB-Moleküle angenommen, die während des Compoundingprozesses zu einem überproportional starken Abbau des Polymerisationsgrades führt und damit einen Abfall der Matrixfestigkeit und schlussendlich der Verbundfestigkeit zur Folge hat. Dieses Szenario bleibt in der Auswertung nach Abbildung 4.70b jedoch unberücksichtigt und könnte die Erklärung für die deutliche Abweichung des PHB-Systems vom Mittelwert sein.

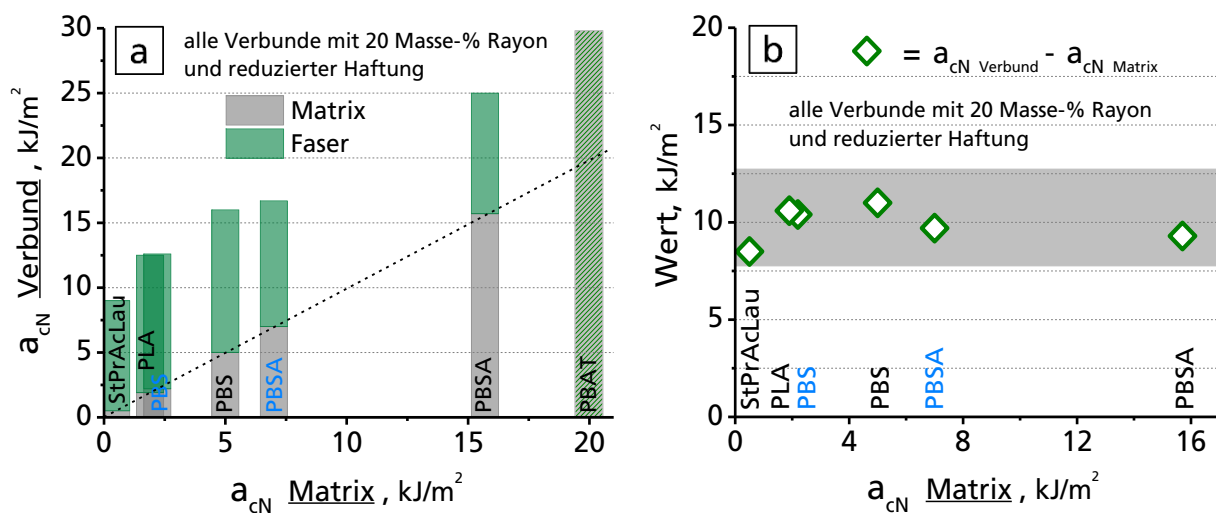


**Abbildung 4.70** Verbundfestigkeiten  $\sigma_{max}$  in Abhängigkeit der Matrixfestigkeit ( $\sigma_{max}$  bzw.  $\sigma_y$ ) bei einem massenbezogenen Faseranteil von 20 %: Anteil der Festigkeit hervorgerufen durch die Matrix (grau) bzw. die Faserkomponente (grün) (a) und absoluter Festigkeitszugewinn durch die Faserkomponente (b)

### 4.4.3 Kerbschlagzähigkeit

#### Bei reduzierter Haftung

Die fünf Verbunde, die entsprechend Abbildung 4.71 zum Vergleich herangezogen wurden, enthalten jeweils 3 Masse-% MA-PP und sind somit durch hydrophobierte Faseroberflächen bzw. durch das Strukturmerkmal der reduzierten Haftung gekennzeichnet. Dadurch sind für die unterschiedlichen Matrices annähernd gleiche chemische und strukturelle Verhältnisse an der Grenzfläche geschaffen. Bezugnehmend auf die Ergebnisse in Kapitel 4.2.10.1, Abbildung 4.47 wird das Kerbschlagzähigkeitsniveau der Verbunde maßgeblich von der Faserlänge mitbestimmt, insbesondere dann, wenn das Strukturmerkmal der reduzierten Haftung eingestellt und der Mechanismus des Faser-Pull-outs aktiviert ist. Um einen belastbaren Vergleich der Systeme zu gewährleisten, wurden die PA-basierten Verbunde nicht berücksichtigt. In diesen Systemen führt der Compoundierschritt zu einer überproportional starken thermisch induzierten Faserschädigung und damit auch Faserlängeneinkürzung. Für das PBAT-basierte System (schraffierter Balken) konnte kein Kerbschlagzähigkeitskennwert für die unverstärkte Matrix ermittelt und folglich keine Zerlegung in einen Faser- und einen Matrixanteil erfolgen.

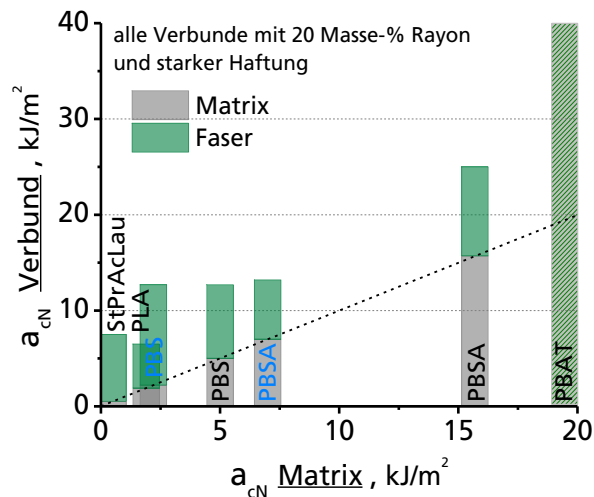


**Abbildung 4.71** Verbundkerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  in Abhängigkeit der Matrixkerbschlagzähigkeit bei einem massenbezogenen Faseranteil von 20 % und reduzierter Haftung: Anteil der Kerbschlagzähigkeit hervorgerufen durch die Matrix (grau) bzw. die Faserkomponente (grün) (a) und absoluter Kerbschlagzähigkeitszugewinn durch die Faserkomponente (b)

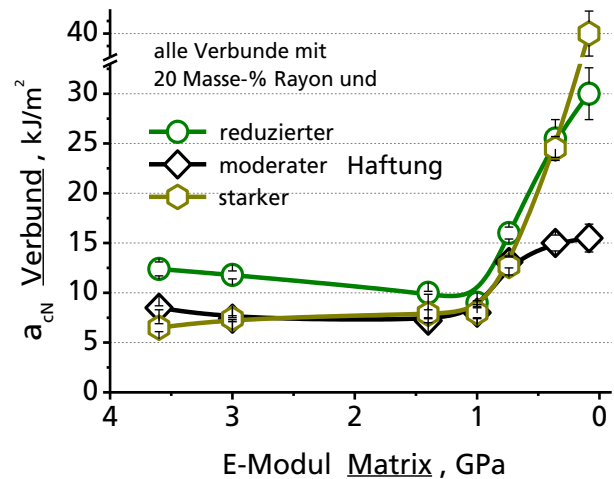
Die erzielten Verbundkerbschlagzähigkeiten gemäß Abbildung 4.71a decken einen Bereich von 9 bis 30 kJ/m<sup>2</sup> ab. Analog zu den ausgewerteten E-Modul-Werten und den Festigkeiten lässt sich auch für die Kerbschlagzähigkeitskennwerte ableiten, dass das Verbundniveau proportional mit dem Niveau der zugrunde liegenden Matrix ansteigt. Aus dieser Datenerhebung kann geschlossen werden, dass für den Fall der Faserverstärkung in Kombination mit reduzierter Haftung die kontinuierliche Matrix das zu erreichende Kerbschlagzähigkeitsniveau des Verbundes entscheidend beeinflusst. Da beim Bruch des Verbundes nur zwei dominierende Mechanismen für die Energieabsorption und damit für das Kerbschlagzähigkeitsniveau verantwortlich sind (Matrixbruch und Faser-Pull-out), kann eine Zerlegung des  $a_{cN}$  Kennwertes des Gesamtsystems in einen Matrix- und einen Faseranteil erfolgen. Aus der Differenz von Kerbschlagzähigkeit der Matrix und der des zugehörigen Verbundes ergibt sich ein durch die Faserkomponente hervorgerufener konstanter  $a_{cN}$  Betrag, der sich entsprechend Abbildung 4.71b im Mittel auf  $10 \pm 0,8$  kJ/m<sup>2</sup> pro 20 Masse-% Faseranteil bezieht. Dieser Wert an absorbiertener Schlagenergie kann hauptsächlich dem Mechanismus des Faser-Pull-outs in Kombination mit Grenzflächenreibung zugeordnet werden und ist unabhängig vom Typ der umgebenden Matrix bzw. der Temperatur.

### Bei starker Haftung

Die in Abbildung 4.72 miteinander verglichenen Verbunde enthalten jeweils 1 % HMDI und sind damit durch das gemeinsame Merkmal der starken Haftung zur Faser charakterisiert. Die Auswahl der Daten sowie die Zerlegung der Verbundkennwerte in einen Faser- und einen Matrixanteil erfolgte analog zur Methodik, wie sie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben ist.



**Abbildung 4.72** Verbundkerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  in Abhängigkeit der Matrixkerbschlagzähigkeit bei einem massenbezogenen Faseranteil von 20 % und starker Haftung



**Abbildung 4.73** Verbundkerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit des E-Moduls der zugrunde liegenden Matrix bei reduzierter, moderater (unmodifiziert) und starker Haftung zur Faser

Anders als im System mit reduzierter Haftung sind es nicht zwei, sondern vier mögliche Mechanismen, die beim Bruch des Verbundes für die Energieabsorption verantwortlich sind. Neben dem reinen Matrix- und Faserbruch kann es darüber hinaus zum Scherversagen der Matrix an der Grenzfläche und dem sich daran anschließenden Faser-Pull-out kommen. Ob und zu welchen Anteilen diese Mechanismen aktiv sind, hängt vom jeweiligen Matrixtyp und der Temperatur (blau = -18 °C) ab. Die bisher angewandte Methode zur Zerlegung des  $a_{cN}$  Kennwertes des Gesamtsystems in einen Matrix- und einen Faseranteil berücksichtigt das nicht, folglich ergibt sich über den gesamten Variationsbereich ein stark bzw. unsystematisch schwankender  $a_{cN}$  Wert (6 – 12 kJ/m<sup>2</sup>) für die Faserkomponente (Abbildung 4.72).

Ein kontinuierlicher Anstieg der Verbundkerbschlagzähigkeit wurde erst für Matrices mit einer Kerbschlagzähigkeit von größer als 5 kJ/m<sup>2</sup> gefunden. Ist das Ausgangsniveau der Matrix größer als 15 kJ/m<sup>2</sup>, steigt das Niveau des zugehörigen Verbundes sogar überproportional stark an. Insbesondere mit sehr zähen und weichen Matrices wie z.B. PBAT (schraffierter Balken), kann durch Faserverstärkung in Kombination mit einer starken Haftung ein überragend hohes Kerbschlagzähigkeitsniveau von bis zu 40 kJ/m<sup>2</sup> erreicht werden. Dieser Wert ist im Rahmen aller in dieser Arbeit getesteten Verbunde der höchste, der erreicht werden konnte.

### Variation der Haftung

Es hat sich gezeigt, dass die erzielten Verbundkerbschlagzähigkeiten nicht nur vom  $a_{cN}$  Niveau sondern auch von der Steifigkeit (E-Modul) der zugrunde liegenden Matrix abhängen und sich in dieser Weise sinnvoll darstellen lassen. Zwischen den Kennwerten E-Modul und Kerbschlagzähigkeit besteht zwar kein strukturell und physikalisch begründbarer Zusammenhang, dennoch liefert eine solche Darstellungsform eine gute Übersichtlichkeit. In Abbildung 4.73 ist die Kerbschlagzähigkeit der Verbunde auf Basis zweier PLA-Typen, PHB, PBS, StPrAcLau, PBSA und PBAT jeweils mit reduzierter, moderater (unmodifiziert) und starker Haftung in Abhängigkeit des E-Moduls der Matrix aufgetragen. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass für einen Matrix E-Modul von größer als 0,5 GPa eine Grenzflächenmodifizierung in Richtung reduzierter Haftung (MA-PP) und von kleiner als 0,5 GPa eine Grenzflächenmodifizierung in Richtung starker Haftung (HMDI) die höchsten Verbundkerbschlagzähigkeiten erbringt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Zusammenhänge zwischen den strukturellen Eigenschaften von cellulosefaserverstärkten (*Rayon*, Kurzfasern) Verbunden und den resultierenden Verbundeigenschaften aufzuklären. Dabei lag der Fokus vorrangig auf der Faserkomponente und deren Haftung zur umgebenden Kunststoffmatrix. Die dabei gewonnen Erkenntnisse wurden angewendet, um das Verstärkungspotential der Faserkomponente in einer Reihe von biobasierten Matrixmaterialien einschätzen zu können. Dadurch ist es gelungen, neue und einzigartige Eigenschaftsprofile und Verbundmaterialien darzustellen, die vollständig bzw. weitgehend auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden.

Dazu wurden zunächst in einer PLA-Matrix die Verbund-Strukturparameter Faseranteil, Faserlänge, Faserdurchmesser, die Haftung zur umgebenden Matrix sowie deren Kristallinität systematisch variiert und darüber hinaus besonders vorteilhaft wirkende Strukturmerkmale miteinander kombiniert. Bezüglich der Verbundeigenschaften standen die nach DIN-Norm ermittelten Schlagzähigkeits-, Zug-, und Biegeeigenschaften, sowie die Wärmeformbeständigkeit im Fokus. Die am PLA-basierten Verbundsystem als Schlüssel-Strukturmerkmal identifizierte Variation der Haftung wurde auf weitere biobasierte Matrixsysteme wie z.B. PA6.10, PA10.10, PA10.12, PHB, PBS, PBSA, PBAT erfolgreich übertragen.

Für alle untersuchten Verbundsysteme erfolgte die Herstellung durch Compoundierung, Granulierung und Spritzgießen. Die durchgeführten Modifikationen und Variationen wurden entweder durch den Einsatz eines anderen Fasertyps, oder durch die Zudosierung von Additiven erreicht. Die Möglichkeit der leichten Skalierbarkeit auf einen industriell relevanten Prozess wurde dabei stets berücksichtigt.

### **Zusammenfassung der Ergebnisse**

Der direkte Vergleich zwischen Rayon-, Glas- und Kohlenstofffaserverstärkung in PLA erbrachte für die Rayonfaser überragende Vorteile hinsichtlich des resultierenden Schlag- und Kerbschlagzähigkeitsniveaus der Verbunde, sowie deutliche Vorteile die Verstärkungseffizienz betreffend. Dem zugrunde liegen strukturelle Untersuchungen, die die Auswertung von Restfaserlängen im Verbund und die ermittelten kritischen Faserlängen berücksichtigen. Demnach wirken für Rayonfasern 100 %, für Kohlenstofffasern 30 % und für Glasfasern 10 % des eingesetzten Faservolumens verstärkend.

Die Ursache liegt u.a. in der enorm hohen Zähigkeit von *Rayon* begründet und dem daraus resultierenden hohen Widerstand gegenüber Faserbruch, insbesondere bei den dynamischen Belastungsfällen Biegung, Scherung und Kompression, wie sie während der Compoundierung auftreten. Der gesamte Verbund-Herstellungsprozess führt für *Rayon* lediglich zu einer Einkürzung der Faserlänge um den Faktor 4 von im Mittel 4 mm auf ca. 1 mm. Im Vergleich dazu weisen Glas- und Kohlenstofffasern im finalen Prüfkörper jeweils nur eine Länge von im Mittel 100 µm auf, was einer Einkürzung um den Faktor 20 entspricht. Damit offenbart sich für rayonfaserverstärkte Kunststoffe, im Gegensatz zu CFK und GFK, ein hohes Potential in Hinblick auf einen oder mehrere Recyclingschritte, denn ein wiederholter Verarbeitungsschritt würde nur zu einem moderaten Faserlängenabbau führen, wodurch die Verbundeigenschaften auf einem hohen Niveau konserviert bleiben.

Rayonfasern können als Verstärkungsstoff und darüber hinaus auch als Schlagzähmodifikator angesehen werden, da sie im Vergleich zur Glas- und Kohlenstofffaser nicht nur Festigkeiten und Steifigkeiten, sondern zusätzlich Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten der zugrunde liegenden PLA-Matrix verbessern.

Für das unmodifizierte Modellsystem, bestehend aus PLA und *Rayon*, wurde der Fasergehalt im Bereich von 0 bis 40 Masse-% variiert und ein optimaler Fasergehalt von 20 Masse-% ermittelt. Für diesen Fall verstärkt die Faserkomponente am effizientesten, wobei alle getesteten



mechanischen Eigenschaften simultan verbessert werden. Die höchsten relativen Zuwächse ergeben sich für die Kennwerte der Kerbschlagzähigkeit (+ 300 %) und Schlagzähigkeit (+ 200 %), gefolgt vom E-Modul (+ 50 %), Festigkeit (+ 25 %) und der Wärmeformbeständigkeit (+ 15 %).

Ausgehend von diesem bezüglich des Faseranteils optimierten Modellsystem wurde die mittlere Faserlänge im finalen Verbundmaterial im Bereich zwischen 0,6 und 2,0 mm systematisch erhöht. Innerhalb dieser Grenzen steigt der Kennwert der Kerbschlagzähigkeit mit 60 % am deutlichsten an, gefolgt von der Schlagzähigkeit mit ca. 40 % relativem Zuwachs. Gleichzeitig verbessern sich die Biege- und Zugfestigkeiten sowie die Biege- und Zugsteifigkeiten, die jedoch mit jeweils 10 % Zuwachs deutlich weniger sensitiv auf Veränderungen bzw. auf die Erhöhung der Faserlänge reagieren. Aus dem Verlauf der Verbundkennwerte in Abhängigkeit der Faserlänge ergibt sich ein *Level-off* bzw. ein Maximum der Zugeigenschaften für mittlere Faserlängen von 1,7 mm und für die Biegeeigenschaften zwischen 1,7 mm und 2,0 mm. Hingegen wurde für die Schlagzähigkeits-eigenschaften über den gesamten Variationsraum ein linearer Anstieg gefunden. Aus diesem Zusammenhang lässt sich ableiten, dass eine weitere Erhöhung der Faserlänge im Verbund auch zu weiteren Kennwertsteigerungen führen würde.

Eine effiziente Erhöhung der mittleren Faserlänge im Verbund ist über eine Reduzierung der verarbeitungsbedingten Faserlängeneinkürzung im Compoundierschritt darstellbar. Die folgenden in dieser Arbeit untersuchten materialspezifischen Lösungsansätze waren diesbezüglich erfolgreich. Zum einen führte der Einsatz von Rayonfasern mit erhöhter Bruchdehnung, die auf einer relaxierten übermolekularen Cellulosestruktur beruhen und durch eine einfache Wasserbehandlung erreicht werden konnten, zu einer Erhöhung der mittleren Faserlänge um 40 %. Zum anderen kann der Faserbruch auch durch eine weniger intensive Faserbenetzung durch die Polymerschmelze während der Compoundierung erreicht werden. Dafür muss das Verhältnis von polarer Oberflächenenergie der Faseroberfläche zu jener der Polymerschmelze möglichst hoch sein. Dieses Verhältnis wurde zwischen 1 und 10 variiert und ergab eine Erhöhung der Restfaserlänge im Verbund um 45 %. Weiterhin kann durch den Einsatz von Fasern mit größerem Durchmesser der Faserlängenabbau während des Compoundierprozesses reduziert werden. Der Durchmesser der eingesetzten Rayonfasern wurde im Bereich zwischen 9,0  $\mu\text{m}$  und 17,0  $\mu\text{m}$  variiert. Die korrespondierenden mittleren Restfaserlängen im Verbund lagen im Mittel zwischen 1,2 mm und 1,9 mm, was einer Erhöhung um 60 % entspricht.

Bei einem gegebenen Faseranteil von 20 Masse-% und einem Faserdurchmesser von 12,5  $\mu\text{m}$  wurde die Faser-Matrix-Haftung in PLA-Rayon-Verbunden variiert. Das Strukturmerkmal der starken Haftung konnte durch reaktive Compoundierung mit HMDI erzeugt werden, wodurch nachweislich eine intensivere Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix resultiert. Kovalent an die Faseroberfläche gebundene PLA-Moleküle, die durch topologische Verhakungen mit der umgebenden Matrix interagieren, werden als primäre Ursache der Adhäsionssteigerung vorgeschlagen. Im Gegensatz dazu beruht die Adhäsion im unmodifizierten Referenzsystem lediglich auf der Ausbildung nebenvalenter Bindungen. Mit nur 1 Masse-% HMDI, das entspricht einem NCO:OH-Verhältnis von 4:1, wird die größte Wirkung erzielt. Entsprechend modifizierte Verbundmaterialien zeichnen sich durch erhöhte Festigkeiten, Schlagzähigkeiten und Bruchdehnungen in Größenordnungen zwischen 25 – 35 % aus, während gleichzeitig die Kerbschlagzähigkeit abnimmt.

Das Strukturmerkmal der reduzierten Haftung konnte durch reaktive Compoundierung mit MA-PP als grenzflächenaktives Additiv erzeugt und so die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix im Verbund deutlich herabgesetzt werden. Nach der Compoundierung verbleibt ein hydrophober MA-PP-Film auf der Faseroberfläche, der diese vollständig umschließt und damit die Ausbildung von z.B. nebenvalenten Wasserstoffbrückenbindungen zur umgebenden PLA-Matrix verhindert. Eine Adhäsion zwischen Faser und Matrix ist dann u.a. noch über radiale Druckspannungen gegeben. Mit nur 1 Masse-% MA-PP wird die größte Wirkung erzielt. Bei höheren Konzentrationen verbleibt der überschüssige Anteil in der PLA-Matrix und schwächt

diese, u.a. dadurch, dass Fehlstellen entstehen und die Molmasse des PLA partiell abgebaut wird. Durch Aktivierung des energieabsorbierenden reibungsintensiven Faser-Pull-out-Mechanismus ergeben sich im Vergleich zum Referenzsystem bei einem Fasergehalt von 20 % um bis zu 45 % erhöhte Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten. Während die Zug- und Biegefestigkeiten um 20 % abnehmen, bleibt das Steifigkeitsniveau der Verbunde auf hohem Niveau unverändert.

Als struktureller Parameter, der die Qualität der Haftung quantitativ beschreibt, wurde die mittlere Pull-out-Faserlänge identifiziert. Ordnet man diesen Strukturparameter den drei untersuchten Systemen mit starker, moderater (unmodifiziert) und reduzierter Haftung zu, ergibt sich innerhalb dieser Reihe jeweils eine Verzehnfachung der mittleren Pull-out-Faserlänge. Damit ist eine systematische Variation der Haftung in PLA-Rayon-Verbunden gelungen, wobei das unmodifizierte Referenzsystem mittig zwischen beiden Extrema liegt. Mit zunehmender Haftung bzw. Abnahme der Pull-out-Faserlänge steigen die Zug- und Biegefestigkeiten, während die Kerbschlagzähigkeiten abnehmen. Zwischen den beiden Extrema der Haftung liegen bezüglich der Festigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten Kennwertsteigerungen von 50 % bzw. 100 %. Die Materialsteifigkeiten und ebenfalls die Wärmeformbeständigkeiten bleiben über den gesamten Variationsbereich unverändert.

Der Einfluss des Strukturmerkmals der PLA-Matrix-Kristallinität wurde an getemperten Spritzgießprüfkörpern untersucht. Das Tempern bei 110 °C an bereits erkalteten Prüfkörpern (Kalkristallisation) erwies sich als eine äußerst effektive Methode, um in der PLA-Matrix eine kristalline Überstruktur zu erzeugen, die durch eine außerordentlich hohe Feinheit und Homogenität gekennzeichnet ist. Dabei wird der maximale Kristallinitätsgrad in einer für PLA untypisch kurzen Zeitspanne von ca. 2 min erreicht, obwohl dem kein Nukleierungseffekt durch die Verstärkungsfasern zugrunde liegt. Ein steigender Kristallinitätsgrad im Verbund bewirkt eine simultane Zunahme der Steifigkeit, Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeit, die für den maximal erreichten kristallinen Anteil von ca. 30 % jeweils 10 % bzw. 25 % beträgt. Einzig die Verbundzugfestigkeiten sind aufgrund der Schwächung der Faser-Matrix-Grenzfläche geringfügig reduziert. Erreicht der kristalline Anteil der Matrix Werte von ca. 30 % oder mehr, bestimmt die kristalline Phase das thermo-mechanische Verhalten des gesamten Verbundes. Unter der Voraussetzung, dass eine extrem feine und sehr homogene kristalline Überstruktur vorliegt, steigt die Wärmeformbeständigkeit  $HDT_B$  des Verbundes von 60 °C auf den maximal möglichen Wert von 170 °C, welcher der Schmelztemperatur des verwendeten PLA entspricht.

Um herausragende Verbundeigenschaften zu generieren, wurden die in den Voruntersuchungen evaluierten, vorteilhaft wirkenden Strukturmerkmale in einem einzigen Material kombiniert. In Anlehnung an das allgemeine Materialmischungskonzept können auf diese Weise entweder unterschiedliche Eigenschaften miteinander kombiniert werden oder sich positive Beiträge einer Eigenschaft addieren (Additions-Szenario) und im besten Fall sogar gegenseitig verstärken (Synergie-Szenario).

Zunächst wurden die beiden positiv wirkenden Strukturmerkmale der PLA-Matrix-Kristallinität und der Grenzflächenmodifizierung miteinander kombiniert. Durch Kristallisation der Matrix kann das hohe und umfassende Eigenschaftsprofil der grenzflächenmodifizierten Verbunde noch um die Eigenschaft einer außerordentlich hohen Wärmeformbeständigkeit von 170 °C ergänzt werden. Darüber hinaus bewirkt eine kristalline Matrix eine Verbesserung der Verbundsteifigkeit (Additions-Szenario) und der Kerbschlagzähigkeit. Die Steigerung des letzteren Kennwertes beruht auf einem synergistischen Effekt, der strukturell mit einer Reduzierung der Faser-Matrix-Haftung erklärt werden kann.

Das im Hinblick auf die Schlagzähigkeitseigenschaften deutlich positiv wirkende Strukturmerkmal der reduzierten Haftung wurde jeweils mit unterschiedlichen Faseranteilen und Faserlängen kombiniert. Durch diese Strukturkombinationen entsteht bezüglich des Energieabsorptionsvermögens der resultierenden Verbunde ein Synergieeffekt, der sich jeweils durch Erhöhung der Faserlänge und/oder des Fasergehaltes intensivieren lässt und wie folgt

erklärt werden kann. Bei der Entstehung eines katastrophalen Risses wird einerseits durch die reduzierte Haftung der reibungsintensive und energieabsorbierende Mechanismus des Faser-Pull-outs aktiviert. Darüber hinaus überbrücken die Pull-out-Fasern diesen Riss und setzen dessen Aufweitung und Ausbreitung einen hohen Widerstand entgegen, der mit dem Fasergehalt bzw. der Faserlänge ansteigt. Es resultieren Materialien, die durch Kerb- bzw. Schlagzähigkeiten von bis zu 35 kJ/m<sup>2</sup> bzw. > 118 kJ/m<sup>2</sup>, in Kombination mit exzellenten Dämpfungseigenschaften und hohen Steifigkeiten, charakterisiert sind. Ein solches Eigenschaftsprofil ist für den Bereich der spritzgießfähigen kurzfaserverstärkten Verbundmaterialien im Stand der Technik bisher nicht offenbart und nimmt damit eine herausragende Stellung ein. Das hohe Vermögen, sich unter einer schlagartig einwirkenden mechanischen Kraft plastisch zu deformieren und dabei hohe Mengen an Energie zu absorbieren, lässt dieses Verbundsystem in Materialanwendungen, für die ein gutes Crashverhalten gefordert ist, als äußerst geeignet erscheinen.

Die auf Festigkeit und Schlagzähigkeit positiv wirkenden Strukturmerkmale der starken Haftung und des Faseranteils wurden ebenfalls in einem Verbund vereint. Für jeden untersuchten Fasergehalt addiert sich in etwa der gleiche Betrag an Festigkeit bzw. Schlagzähigkeit (Additions-Szenario). Die höchste Verbundfestigkeit mit 117 MPa bzw. die höchste Schlagzähigkeit mit 72 kJ/m<sup>2</sup> wurde mit einem Fasergehalt von 30 bzw. 20 Masse-% erreicht.

Am Modellsystem PLA-Rayon wurde gezeigt, dass durch die zwei Lösungsansätze Rayonfaserverstärkung und Grenzflächenmodifikation das Eigenschaftsprofil der resultierenden Verbundmaterialien am effizientesten gesteigert und darüber hinaus in weiten Grenzen eingestellt werden kann. Die zwei Konzepte wurden daher sowohl auf biobasierte Polyamide, wie auch auf Co-Polyester angewendet.

Die Polyamid-Typen PA6.10, PA10.10 und PA10.12, deren strukturelles Unterscheidungsmerkmal das Verhältnis zwischen unpolaren CH<sub>2</sub>-Gruppen zu polaren Amidgruppen ist, wurden mit 20 Masse-% Rayonfasern verstärkt. Mit zunehmender Polarität des Polyamids erhöht sich die Wechselwirkung mit der Rayonfaser, jedoch nehmen, entgegen den Erwartungen, die Verstärkungswirkung der Faser und damit die Verbundeigenschaften systematisch ab. Als Ursache wird ein durch die Amidgruppen induzierter Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose angenommen, der durch erhöhte Verarbeitungstemperaturen zusätzlich katalysiert wird. Die abnehmende Verstärkungseffizienz geht mit einer zunehmenden Verfärbung (braun bis schwarz) der Verbundmaterialien einher. Durch Grenzflächenmodifizierung, d.h. durch das Strukturmerkmal der reduzierten Haftung, kann eine deutliche Farbstabilisierung sowie Steigerung der Festigkeiten und Schlagzähigkeiten der Verbunde erreicht werden. Die dafür eingesetzten Additive bewirken den Aufbau einer schützenden Schicht um die Rayonfaser, wodurch diese gegenüber der Polyamid-Matrix abgeschirmt wird. Dadurch können der molekulare Abbau der Cellulose, sowie die damit einhergehende Verfärbung, reduziert und die mechanischen Fasereigenschaften konserviert werden. Die deutlichsten Verbesserungen wurden mit Rayonfasern erreicht, die vor der Compoundierung mit einer „abschirmenden“ Schichte ausgerüstet waren.

Die Polyester PHB, PBS, PBSA, PBAT wurden ebenfalls mit jeweils 20 Masse-% Rayon verstärkt und darüber hinaus die Haftung variiert. Sowohl das Strukturmerkmal der starken Haftung als auch das der reduzierten Haftung konnte analog zum PLA-basierten System erfolgreich eingestellt werden. Als besonders vorteilhaft erwies sich die Faserverstärkung in Kombination mit starker Haftung für das PHB-basierte System, da der temperaturbedingte Zäh-Spröd-Übergang der Matrix kompensiert werden kann.

Aus der Gegenüberstellung von experimentell ermittelten Eigenschaftskennwerten von insgesamt neun Verbundsystemen, jeweils mit und ohne Faserverstärkung, sowie mit starker und reduzierter Haftung, können die folgenden matrixübergreifenden und damit generellen Aussagen zur Verstärkungswirkung der Rayonfaser abgeleitet werden.

Durch Rayonfaserverstärkung, unabhängig welche Matrix dem System zugrunde liegt, wird ein nahezu konstanter Betrag an Steifigkeit (E-Modul) hinzugewonnen. Dieser Betrag entspricht der Differenz des E-Modul-Wertes der Matrix und dem des zugehörigen Verbundes und beträgt im Mittel  $1,5 \pm 0,2$  GPa pro 20 Masse-% Faseranteil. Die Qualität der Haftung hat auf diesen Wert keinen Einfluss.

Bei starker Haftung steigt auch das Festigkeitsniveau der Verbunde proportional mit dem Niveau der zugrunde liegenden Matrix, da die Rayonfaser in allen Systemen einen nahezu konstanten Festigkeitsbetrag liefert. Dieser Betrag ergibt sich aus der Differenz des Festigkeitswertes der Matrix und dem des zugehörigen Verbundes und beträgt im Mittel  $41 \pm 3,5$  MPa pro 20 Masse-% Faseranteil. Bei reduzierter Haftung liegt dieser Wert lediglich zwischen 0 und 10 MPa.

Auch in Bezug auf die Kerbschlagzähigkeitskennwerte konnte ein durch die Rayonfaser hervorgerufener konstanter Verstärkungswert evaluiert werden. Im System mit reduzierter Haftung beziffert sich dieser im Mittel auf  $10 \pm 0,8$  kJ/m<sup>2</sup> pro 20 Masse-% Faseranteil. Genauer handelt es sich um einen Anteil an absorbierte Schlagenergie, der durch Faser-Pull-out in Kombination mit Grenzflächenreibung auftritt und unabhängig ist vom Typ der umgebenden Matrix bzw. der Prüftemperatur. Besonders vorteilhaft wirkt sich dieser Effekt für die steifen und spröden Matrices mit E-Modul-Werten von größer als 0,5 GPa aus. Für einen E-Modul der Matrix von kleiner als 0,5 GPa ist das Strukturmerkmal der starken Haftung vorteilhafter. Dies trifft insbesondere auf das sehr zähe und weiche PBAT-Matrixsystem zu, in welchem durch Faserverstärkung in Kombination mit einer starken Haftung, ein überragend hohes Kerbschlagzähigkeitsniveau von bis zu 40 kJ/m<sup>2</sup> erreicht wird. Dieser Wert ist, im Kontext aller im Rahmen dieser Arbeit getesteten Verbunde der höchste, der erreicht werden konnte.

### **Anwendbarkeit der Ergebnisse und Ausblick**

Die in dieser Arbeit herausgestellten Zusammenhänge zwischen der Verbundstruktur und den resultierenden mechanischen Eigenschaften gelten ganz allgemein für rayonkurzfaserverstärkte thermoplastisch verarbeitbare Materialien. Hingegen ist die Realisierung der verschiedenen Qualitäten der Haftung durch die Modifikatoren HMDI bzw. MA-PP nur mit bestimmten Matrixmaterialien möglich. Für eine starke Haftung zur Rayonfaser sind Polyester, für eine schwache Haftung, polare Polymere als Matrixmaterialien am besten geeignet. In beiden Fällen spielt der Ursprung der Polymere (bio- vs. petrobasiert) keine Rolle. Ob eine starke oder schwache Haftung zu favorisieren ist, hängt vom jeweiligen Anwendungsfall und dem angestrebten Eigenschaftsprofil ab. Während für eine starke Haftung bevorzugt die Zugeigenschaften verbessert werden, sind es für eine schwache Haftung die Schlageigenschaften.

Mit Ausnahme der durch Temperung erzeugten Systeme, lassen sich alle in der Arbeit beschriebenen Verbundmaterialien mit Verarbeitungsverfahren herstellen (Extrusion, Granulierung und Spritzgießen), die in der kunststoffverarbeitenden Industrie gängig und etabliert sind. Damit ist die Möglichkeit der leichten Skalierbarkeit des Herstellungsprozesses vom Labormaßstab auf einen industriellen Maßstab grundsätzlich realisierbar. Gezeigt wurde dies bereits u.a. in bilateralen FuE-Projekten zwischen dem *Fraunhofer IAP* und *Stiebel Eltron* wie auch *Faurecia* am System PP-Rayon. Im Rahmen dieser Projekte wurden erfolgreich prototypische Bauteile hergestellt, wie z.B. Wandhalterungen für Warmwasserboiler sowie Armaturentafeln und Türverkleidungen für den Fahrzeuginnenbereich.

Potentielle Einsatzgebiete für das systematisch untersuchte und gut verstandene Materialsystem PLA-Rayon sind prinzipiell dort zu sehen, wo derzeit PP-GF oder PE-GF (kurzfaserverstärkt) eingesetzt wird und keine hohen Anforderungen an die thermische und chemische Stabilität der Verbunde bestehen. Die mechanischen Eigenschaften sind auf vergleichbarem Niveau, wobei sich für PLA-Rayon-Verbunde darüber hinaus folgende Vorteile ergeben: höhere Schlagzähigkeit, vollständig biobasiert, vollständig thermisch recycelbar, mehrmals stofflich recycelbar, keine Abrasion von Verarbeitungsmaschinen. Die neuen Materialien können als rieselfähiges Granulat hergestellt werden und lassen sich mittels Spritzguss zu Formkörpern verarbeiten. Diese könnten beispielsweise als Bauteil in Haushaltsgeräten oder Fahrzeugen eingesetzt oder als Material für Gehäuse oder Halterungen verwendet werden. Weiterhin erscheint der Einsatz des PLA-Rayon-

Materials mit reduzierter Haftung überall dort geeignet, wo eine extrem hohe Energieabsorption bei einem plötzlichen Impact (Crash) gefordert ist (z.B. Sturzhelm, Stoßfänger).

Aus den Erkenntnissen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, lässt sich ableiten, dass Rayonfasern ein enormes Potential aufweisen, die Schlagzähigkeitseigenschaften von Verbundmaterialien zu verbessern. Dieser für Rayonfasern spezifische Vorteil lässt sich sehr wahrscheinlich noch weiter ausnutzen, als bisher gezeigt. In diesem Zusammenhang werden die Lösungsansätze der Faserbündelverstärkung oder der Endlosfaserverstärkung vorgeschlagen, die jedoch erst in weiteren Untersuchungen geprüft werden müssten. Es werden andere als die in dieser Arbeit beschriebenen Bruchmechanismen auftreten und ein deutlich erhöhtes Energieabsorptionsvermögen der Verbunde erwartet.

Ein ebenfalls großes Potential wird in der Hybridfaserverstärkung mit *Rayon* gesehen. Insbesondere das vergleichsweise niedrige Schlagzähniveau der klassischen Verbundmaterialien mit Glas-, Natur- oder Kohlenstofffaserverstärkung könnte durch die zusätzliche Verstärkung mit *Rayon* deutlich verbessert werden.

Ein limitierender Faktor die Rayonfaser-Komponente betreffend, ist deren geringe thermische und chemische Stabilität. Eine Verbesserung dieser Eigenschaften würde sich auch deutlich positiv auf die resultierenden Verbundeigenschaften auswirken. Dies beträfe im Besonderen die Kombination von *Rayon* mit höher schmelzenden Polymeren oder mit Matrices, die auf Polyamid oder Polyurethan basieren. Als potentiell geeignete Lösungsansätze hierfür werden die Ausrüstung der Faser mit geeigneten Schichten oder die Erhöhung der thermischen Stabilität der cellulosischen Struktur durch z.B. Vernetzung oder Einsatz von Hydrolysestabilisatoren vorgeschlagen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Ehrenstein, G. W.; Faserverbund-Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. Auflage, ISBN 978-3-446-22716-3, 2006
- [2] AVK e.V.; Handbuch Faserverbund-Kunststoffe, Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen, Vieweg und Teubner Verlag Wiesbaden, 3., vollständig überarbeitete Auflage, ISBN 978-3-8348-0881-3, 2010
- [3] european-bioplastics.org, <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/labelling-logos-charts/>, 2014
- [4] Domininghaus, H.; Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 6., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, ISBN 3-540-21410-0, 2005
- [5] Schürmann, H.; Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Springer Verlag Berlin, 2007
- [6] Brast, K.; Verarbeitung von langfaserverstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier- und Pressverfahren, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001
- [7] Slayter, G.; Two Phase Materials, Scientific American, 206, (1962), 124-134
- [8] Puck, A.; Festigkeitsanalyse von Faser-Matrix-Laminaten, Carl Hanser Verlag München, 1996
- [9] Kelly, A.; Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite, Proc. Roy. Soc., A 319, (1970), 95-116
- [10] Clauss, B.; Fibers for Ceramic Matrix Composites in Ceramic Matrix Composites, Wiley-VCH Weinheim, 2008
- [11] Kozlowski, R.; State of the Art in the research on natural fibres and their properties used in Composites, 7th Global WPC and Natural Fibre Congress, Stuttgart/Felbach, 2010
- [12] Kemp, R.; Structural element, Patentschrift, US1435244 (A1), 1916
- [13] Witten, E.; Composites-Marktbericht 2014 - Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2014
- [14] Witten, E.; Composites-Marktbericht 2013 - Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen, AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2013
- [15] Dittenber, D. B.; GangaRao, H. V. S.; Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure, Composites: Part A, 43 (8), (2012) 1419-1429
- [16] Jahn, B.; Der globale CFK-Markt 2013, AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2013
- [17] Wohlmann, T.; Neues aus der Welt der Carbonfasern, Ehrenkolloquium zum Abschied von Prof. H.-P. Fink, Fraunhofer IAP, Potsdam-Golm, Toho Tenax Co. Ltd., 2015
- [18] Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H.-P.; Sain, M.; Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, Macromol. Mater. Eng., 299, (2014), 9-26

- [19] nova-Institut; Marktanalyse nachwachsende Rohstoffe, Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe 34, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow-Prüzen, 2014
- [20] nova-Institute; European and Global Markets - Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC), bioplastics magazine, 9, 2014
- [21] nova-Institut; Studie zur Markt- und Konkurrenzsituation bei Naturfasern und Naturfaser-Werkstoffen (Deutschland und EU), Gülzower Fachgespräche, Band 26, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow-Prüzen, 2008
- [22] Bürkle, E.; Mitzler, J.; Spritzgießverfahren gestern, heute und morgen, Kunststoffe, 56, (2005), 51-56
- [23] Thomason, J. L.; The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: Part 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content, Composites: Part A, 36, (2005), 995-1003
- [24] Schuster, D. M.; Scala, E.; Handbook of Fibreglas and Advanced Plastics Composites, Nostrand Reinhold Comp New York, 1969
- [25] Thomason, J. L.; The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: Part 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content, Composites: Part A, 38, (2007), 210-216
- [26] Nairn, J. A.; Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high performance composites, Polymer Composites, 6, (1985), 132-130
- [27] Piggott, M. R.; Load-bearing fibre composites, Pergamon Press Oxford, (1980), 203-209
- [28] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.; Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 1. Tensile and flexural modulus, Composites: Part A, 27, (1996), 477-484
- [29] Ehrenstein, G. W.; Wurmb, R.; Verstärkte Thermoplaste - Theorie und Praxis, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 851, (1977), 157-214
- [30] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.; Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 4. Impact properties, Composites: Part A, 28, (1997), 277-288,
- [31] Ehrenstein, G. W.; Polymer Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften - Anwendung, Carl Hanser Verlag München, 3. Auflage, ISBN: 978-3-446-42967-3, 2011
- [32] Bürkle, E.; Siedverding, M.; Mitzler, J.; Spritzgießverarbeitung von langglasfaserverstärktem Polypropylen, Kunststoffe, 3, (2003), 47-50
- [33] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.; Schipper, G.; Krikor, H. G. L. T.; Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure, Composites: Part A, 27, (1996), 1075-1084
- [34] Thomason, J. L.; The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: Part 5. Injection moulded long and short fibre PP, Composites: Part A, 33, (2002), 1641-1652

- [35] Parlevliet, P.; Bersee, H.; Beukers, A.; Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature – Part I: Formation of residual stresses, *Composites: Part A*, 37 (11), (2006), 1847-1857
- [36] Vollenberg, P.; Experimental Determination of Thermal and Adhesion Stress in Particle Filled Thermoplastics, *Polymer Composites*, 9 (6), (1988), 382-388
- [37] Parlevliet, P.; Bersee, H.; Beukers, A.; Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part III: effects of thermal residual stresses, *Composites: Part A*, 38 (6), (2007), 1581-1596
- [38] Duigou, A. L.; Davies, P.; Baley, C.; Interfacial bonding of Flax-PLA bio-composites, *Composites Science and Technology*, 70, (2010), 231-239
- [39] Baley, C.; Busnel, F.; Grohens, Y.; Sire, O.; Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin, *Composites: Part A*, 37 (10), (2006), 1626-1637
- [40] Schawaller, D.; Clauss, B.; Buchmeiser, M.; Ceramic Filament Fibres - A Review, *Macromolecular Materials and Engineering*, 297, (2012), 502-522
- [41] Leuchs, M.; Keramische Verbundwerkstoffe, DGM-Fortbildungsseminar, Aachen, 2007
- [42] Naslain, R.; Ceramic Matrix Composites, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2008
- [43] Michler, G. H.; Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen, Carl Hanser Verlag München Wien, ISBN: 3-446-17068-5, 1992
- [44] Michler, G. H.; Baltá-Calleja, F. J.; Nano- und Micromechanics of Polymers, Carl Hanser Verlag München, ISBN: 978-3-446-42767-9, 2012
- [45] Cooper, G.; The fracture toughness of composites reinforced with weakened fibres, *Journal of Material Science*, 5, (1970), 645-654
- [46] Lauke, B.; Pompe, W.; Fracture toughness of short-fibre reinforced thermoplastics, *Compos. Sci. Technol.*, 26, (1986), 37-57
- [47] Lhymm, C.; Schultz, J.; Fracture behaviour of collimated thermoplastic reinforced with short glass fibre, *J. Mater. Sci.*, 18, (1983), 2029-2046
- [48] Folkes, M.; Short fibre Reinforced Thermoplastics, Research Studies Press, (1985), 22-27
- [49] Lauke, B.; Schultrich, B.; Barthel, R.; Contribution to the micromechanical interpretation of fracture work of short-fibre reinforced thermoplastics, *Composites Science and Technology*, 23, (1985), 37-57
- [50] Gupta, V.; Mittal, R.; Goel, M.; Energy absorbing mechanisms in short-glass-fibre-reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology*, 37 (4), (1990), 353-369
- [51] Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A.; Technische Biopolymere - Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau, Eigenschaften, Carl Hanser Verlag München, ISBN: 978-446-41683-3, 2009
- [52] DIN EN 13432:2000-12; Verpackung - Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau - Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen, 2000



- [53] ASTM D-6400-12, Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2003
- [54] Jaszkiwicz, A.; Gegenüberstellung von biobasierten Polylactid- und Polypropylen-Compositen, Dissertation, Universität Kassel, FB Maschinenbau, 2011
- [55] european-bioplastics.org, <http://en.european-bioplastics.org/standards/labelling/bio-based-label/>, 2015
- [56] Morschbacker, A.; Basics of Bio-Polyolefines, *bioplastics magazine*, 5, (2010), 52-55
- [57] K-online.de, [http://www.k-online.de/cipp/md\\_k/custom/pub/content,oid,37277/lang,1/ticket,g\\_u\\_e\\_s\\_t/~/Mai\\_2012\\_Biobasierte\\_Kunststoffe\\_im\\_Fokus.html](http://www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,37277/lang,1/ticket,g_u_e_s_t/~/Mai_2012_Biobasierte_Kunststoffe_im_Fokus.html), 2015
- [58] nova-Institute, New market study on bio-based polymers, *bioplastics magazine*, 8, 2013
- [59] plasticker.de, [http://plasticker.de/preise/preise\\_monat\\_single.php](http://plasticker.de/preise/preise_monat_single.php), 2015
- [60] IfBB (Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe), PLA Herstellerbefragung, Hochschule Hannover, 2012
- [61] natureworkslc.com, <http://www.natureworkslc.com/Product-and-Applications/Serviceaware>, 2015
- [62] Thielen, M.; Basics of PLA, *bioplastics magazine*, 7, (2012), 54-56
- [63] Hüsing, B.; Angerer, G.; Gaisser, S.; Marscheider-Weidemann, F.; Biotechnologische Herstellung von Wertstoffen unter besonderer Berücksichtigung von Energieträgern und Biopolymeren, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 20066301, 2003
- [64] Mühlbauer, U.; Die Machbarkeit von Milchsäure- und Polylactidanlagen, Tagung Gelsenkirchen: Bio raffiniert III – Von der Vision zur Machbarkeit, 2006
- [65] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Polyactones: 19. Anionic polymerization of L-lactide in solution, *Die Makromolekulare Chemie*, 191 (5), (1990), 1057-1066
- [66] Kricheldorf, H. R.; Serra, A.; Polyactones: 6. Influence of various metal salts on the optical purity of poly(L-lactide), *Polymer Bulletin*, 14 (6), (1985), 497-502
- [67] Stevels, W. M.; Ankone, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Stereocomplex formation in ABA triblock copolymers of poly(lactide) (A) and poly(ethylene glycol) (B), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196, (1995), 3687-3694
- [68] NatureWorks LLC, Crystallizing and Drying Ingeo™ Biopolymer, Produktbroschüre, 2011
- [69] Birsaw, G.; Carriere, C. J.; Interfacial Tension of Poly(lactic acid)/Polystyrene Blends, *Journal of Polymer Science: Part B*, 40, (2002), 2248-2258
- [70] Garlotte, D.; A Review of Poly(Lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9, (2001), 63-84
- [71] Kolstad, J.; Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide-co-meso-lactide), *Journal of Applied Polymer Science*, 62, (1996), 1079-1091

- [72] Huang, J.; Lisowski, M. S.; Runt, J. P.; Hall, E. S.; Kean, R. T.; Buehler, N.; Lin, J. S.; Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers, *Macromolecules*, 31 (8), (1996), 2593-2599
- [73] Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A. J.; Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules*, 41 (4), (2008), 1352-1357
- [74] Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y.; Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide): Molecular Weight Dependence, *Macromolecules*, 40 (19), (2007), 6898-6905
- [75] Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M.; Crystallization and Melting Behavior of Poly(l-lactic acid), *Macromolecules*, 40 (26), (2007), 9463-9469
- [76] Wasanasuk, K.; Tashiro, K.; Structural Regularization in the Crystallization Process from the glass or Melt of Poly(L-Lactid), *Macromolecules*, 44, (2011), 9650-9660
- [77] Kalb, B.; Pennings, A.; General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid), *Polymer*, 21 (6), (1980), 607-612
- [78] Harris, A.; Lee, E.; Improving Mechanical Performance of Injection Moulded PLA by Controlling Crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, (2008), 2246-2255
- [79] Tsuji, H.; Properties and morphologies of PLA: 1 Annealing condition effects on properties and morphologies of PLA, *Polymer* 36 (14), (1995), 2709-2716
- [80] Yang, G.; Su, J.; Su, R.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Na, B.; Toughening of PLA by Annealing: The Effect of Crystal Morphologies and Modifications, *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 51, (2012), 184-196
- [81] Park, S.-D.; Todo, M.; Arakawa, A.; Effect of annealing on fracture toughness of PLA, *Journal of Material Science*, 39, (2004), 1113-1116
- [82] Bartel, M.; Herstellung und vergleichende Charakterisierung von PLA-Folien unter besonderer Berücksichtigung der Permeationseigenschaften, *Masterarbeit, Universität Potsdam*, 2015
- [83] Tsuji, H.; PLA Stereocomplex: Formation, Structure, Properties, Degradation and Application, *Macromol. Biosci.*, 5, (2005), 569-597
- [84] Tsuji, H.; Ikada, Y.; Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends, *Macromo. Chem. Phys*, 197, (1996), 3483-3499
- [85] Carlson, D.; Dubois, P.; Nie, L.; Free Radical Branching of Polylactide by Reactive Extrusion, *Polymer Engineering and Science*, 38, (1998), 311-321
- [86] Jamshidi, K.; Hyon, S. H.; Ikada, Y.; Thermal characterization of polylactides, *Polymer*, 29, (1988), 2229-2234
- [87] Migliaresi, C.; Cohn, D.; De Lollis, A.; Fambri, L.; Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: effect of thermal treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1), (1991), 83-95

- [88] Bigg, D. M.; Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers, Annual Technical Conference - Society of Plastic Engineers, 54 (2), (1996), 2028-2039
- [89] Voges, M.; Brueck, M.; Gensrich, J.; Fink, H.-P.; The CARBACELL process – an environmentally friendly alternative for cellulose man-made fibre production, *Das Papier*, 4, (2002), T74
- [90] faostat.fao.org, <http://faostat.fao.org/>, food and agriculture organization of the united nations - statistics division, 2014
- [91] The fiber year consulting, The Fiber Year 2013 - World Survey on Textiles & Nonwovens, 13, 2013
- [92] Loy, W.; Die Chemiefasern – ihr Leistungsprofil in Bekleidungs- und Heimtextilien, Fachverlag Schiele & Schön Berlin, 1997, 37-41
- [93] Loy, W.; Textile Produkte für Medizin, Hygiene und Wellness, Deutscher Fachverlag Frankfurt am Main, 2006
- [94] CORDENKA GmbH & Co. KG; <http://www.cordenka.com/index.php>, 2016
- [95] Glanzstoff Industries; <http://www.glanzstoff.com/de/viscord-1404042196.html>, 2016
- [96] Ganster, J.; Fink, H.-P.; The structure of man-made cellulosic fibres, Handbook of textile fibre structure, Volume 2, Boca Raton, FL, CRC, (2009), 379-411
- [97] Blackwell, J.; Kurz, D.; Mao-Yao, S.; Lee, D. M.; The Structures of Cellulose, Symposium Series 340, Washington DC, American Chemical Society, 1987
- [98] Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Wiley-VCH Weinheim, (1998), 107-109
- [99] Rihm, R.; Röntgen-Strukturuntersuchungen an Celluloseregeneratfasern, Dissertation, Technische Universität Berlin, Fakultät III, Prozesswissenschaften, 2003
- [100] Römpp Lexikon Chemie, Netzwerkversion 2.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 2000
- [101] Krässig, H. A.; Cellulose – Structure, Accessibility and Reactivity, Polymer Monographs, 11, Gordon and Breach Science Publishers, 1993
- [102] Zugenmaier, P.; Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Progress in Polymer Science*, 26 (9), (2001), 1341-1417
- [103] Ganster, J.; Fink, H.-P.; The structure of man-made cellulosic fibres, Handbook of Textile Fibre Structure, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, (2009), 201-233
- [104] Hearle, J. W. S.; A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers, *Journal of Polymer Science*, 28 (117), (1958), 432-435
- [105] Fink, H.-P.; Walenta, E.; Röntgenbeugungsuntersuchungen zur übermolekularen Struktur von Cellulose im Verarbeitungsprozess, *Das Papier*, 48, (1994), 739-748

- [106] Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; Geymayer, W.; Dimension of the crystalline regions of regenerated cellulosic fibers, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 138, (1986), 1-19
- [107] Schurz, J.; Lenz, J.; Wrentschur, E.; Inner Surface and void system of regenerated cellulose fibers, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 229, (1995), 175-184
- [108] Ganster, J.; Fink, H.-P.; Man-Made Cellulose Short Fiber Reinforced Oil and Bio-Based Thermoplastics, Chapter 18 in *Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, (2011), 479-506
- [109] Jaszkievicz, A.; Meljon, A.; Bledzki, A. K.; Radwanski, M.; Gaining knowledge on the processability of PLA-based short-fibre compounds – A comprehensive comparison with their PP counterparts, *Composites: Part A*, 83, (2016), 140-151
- [110] Ganster, J.; Fink, H.-P.; Uihlein, K.; Zimmerer, B.; Cellulose man-made fibre reinforced polypropylene - correlations between fibre and composite properties, *Cellulose*, 15 (4), (2008), 561-569
- [111] Feldmann, M. W.; Biobasierte Polyamide mit Cellulosefasern - Verfahren - Struktur - Eigenschaften, Dissertation, Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik, 2012
- [112] Moessinger, D.; Zimmerer, B.; Erhöhung der thermischen Stabilität cellulosischer Spinnfasern, Abschlussbericht zum Teilvorhaben 8B im Forschungsverbund Biopolymere, FKZ 22027108, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2014
- [113] Fink, H.-P.; Ganster, J.; Novel thermoplastic Composites from Commodity Polymers and Man-Made Fibers, *Macromol. Symp.*, 244, (2006), 107-118
- [114] Amash, A.; Zugenmaier, P.; Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites, *Polymer Bulletin*, 40, (1998), 251-258
- [115] Amash, A.; Zugenmaier, P.; Morphology and properties of isotropic and oriented sample of cellulose fibre-polypropylene composites, *Polymer*, 41(4), (2000), 1589-1596
- [116] Weigel, P.; Ganster, J.; Fink, H.-P.; Gassan, J.; Uihlein, K.; Polypropylen-cellulose compounds - high strength cellulose fibres strengthen injection moulded parts, *Kunststoffe plast europe*, 92 (5), (2002), 35-37
- [117] Ganster, J.; Fink, H.-P.; Pinnow, M.; High-tenacity man-made cellulose fibre reinforced thermoplastics - Injection moulding compounds with polypropylen and alternative matrices, *Composites: Part A*, 37, (2006), 1796-1804
- [118] Graupner, N.; Roessler, J.; Ziegmann, G.; Muessig, J.; Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results, *Composites: Part A*, 63, (2014), 133-148
- [119] Graupner, N.; Herrmann, A. S.; Muessig, J.; Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Composites: Part A*, 40 (6), (2009), 810-821
- [120] Bax, B.; Muessig, J.; Impact and tensile properties of PLA-Cordenka and PLA-flax composites, *Composites Science and Technology*, 68 (7), (2008), 1601-1607

- [121] Graupner, N.; Analyse und Optimierung der Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen von cellulosefaserverstärkten Poly(lactid-) (PLA-) Verbundwerkstoffen, Dissertation, TU Clausthal, 2013
- [122] Graupner, N.; Ziegmann, G.; Wilde, F.; Beckmann F.; Muessig, J.; Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced poly(lactide) (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids, *Composites: Part A*, 81, (2016), 158-171
- [123] Graupner, N.; Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites, *Journal of Material Science*, 43, (2008), 5222-5229
- [124] Erdmann, J.; Ganster, J.; Erhöhung der thermischen Stabilität cellulosischer Spinnfasern, Abschlussbericht zum Teilvorhaben 8A im Forschungsverbund Biopolymere, FKZ 22027008, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2014
- [125] Bledzki, A. K.; Jazzkiewicz, A.; Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP, *Composites Science and Technology*, 70, (2010), 1687-1696
- [126] Einsiedel, R.; Uihlein, K.; Ganster, J.; Rihm, R.; Cordenka reinforced PLA – Advanced bio-derived composite material, Präsentation, Annual Technical Conference, Orlando, Florida, USA, 16.-20.05. 2010
- [127] Feldmann, M.; The effects of the injection moulding temperature on the mechanical properties and morphology of polypropylene man-made cellulose fibre composites, *Composites: Part A*, 87, (2016), 146-152
- [128] DuPont - Fusabond functional polymer; <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/fusabond-functional-polymers.html>, 2016
- [129] Felix, M. J.; Gatenholm, P.; The Nature of Adhesion in Composites of modified Cellulose Fibre and Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, (1991), 609-620
- [130] Paunikallio, T.; Suvanto, M. Pakkanen, T.; Viscose Fiber-Polyamid 12 Composites: Novel Gas-Phase Method for Modification of Cellulose Fibers with an Aminosilane Coupling Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (5), (2006), 4478-4483
- [131] Jun, C.; Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch, *Journal of Polymers and the Environment*, 8 (1), (2000), 33-37
- [132] Plackett, D.; Maleated Poly(lactide) as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites, *Journal of Polymers and the Environment*, 12 (3), (2004), 131-140
- [133] Mani, R.; Bhattacharya, M.; Tang, J.; Functionalization of Polyesters with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion, *Journal of Polymer Science: Part A*, 37, (1998), 1639-1702
- [134] Avella, M.; Poly(lactic acid) based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, (2008), 3542-3551
- [135] Huneault, M.; Li, H.; Morphology and properties of compatibilized poly(lactide) thermoplastic starch blends, *Polymer*, 48, (2007), 270-280

- [136] Carlson, D.; Nie, L.; Narayan, R.; Maleation of Polylactide by Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (4), (1999), 477-485
- [137] Chen, C.; Peng, S.; Fei, B.; Zhuang, Y.; Dong, L.; Feng, Z.; Synthesis and Characterization of Maleated Poly(3-hydroxybutyrate), *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (3), (2003), 659-668
- [138] Tserki, V.; Matzinos, P.; Panayiotou, C.; Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part II, *Composites: Part A*, 37 (9), (2006), 1231-1238
- [139] Lee, S.-H.; Wang, S.; Biodegradable polymer-bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Composite: Part A*, 37, (2006), 80-91
- [140] Wang, H.; Sun, X.; Seib, P.; Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, (2001), 1761-1767
- [141] Ohkita, T.; Lee, S.-H.; Effect of aliphatic isocyanates as coupling agent on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18 (8), (2004), 905-924
- [142] Raj, R.; Kokta, B. V.; Maldas, D.; Daneault, C.; Isocyanate as a Bonding Agent for Polyethylene-Wood Fiber Composites, *Polymer Composites*, 9 (6), (1988), 404-411
- [143] Lehmann, A.; Volkert, B.; Hassan-Nejad, M.; Greco, T.; Fink, H.-P.; Synthesis of thermoplastic starch mixed esters catalyzed by the in situ generation of imidazolium salts, *Green Chemistry*, 12, (2010), 2164-2171
- [144] Kulke, T.; Yorkshire, E.; Engelmann, G.; Rafler, G.; Functionalized Particles, *Patentschrift*, US0077375 (A1), 2011
- [145] Scheirs, J.; Camino, G.; Tumiatti, W.; Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, *European Polymer Journal*, 37 (5), (2001), 933-942
- [146] Ruland, W.; X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, *Acta Cryst.*, 14, (1961), 1180-1185
- [147] Vonk, C. G.; Computerization of Rulands X-ray method for determination of crystallinity in polymers, *J. Appl. Crystallogr.*, 6, (1973), 148-152
- [148] Vasanthakumari, R.; Pennings, A.; Crystallization kinetics of poly(L-lactic acid), *Polymer*, 24, (1983), 175-178
- [149] DIN ISO 9276-1:1998; Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen - Teil 1: Grafische Darstellung, 1998
- [150] DIN ISO 9276-2:2001; Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen und -durchmessern, 2001
- [151] Griffith, A. A.; The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 221A (4), (1921), 163-198
- [152] Lawson, W.; Simmons, M.; Gale, P.; Thermal Ageing of cellulose paper insulation, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-12 (1), (1977), 61-66

- [153] Oommen, T. V.; Prevost, T. A.; Cellulose Insulation in Oil-Filled Power Transformers: Part II – Maintaining Insulation Integrity and Life, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 22 (2), (2006), 5-14
- [154] Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, Y.; Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80, (2007), 151-165
- [155] Shimada, N.; Kawamoto, H.; Saka, S.; Solid-state hydrolysis of cellulose and methyl  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-glucopyranosides in presence of magnesium chloride, *Carbohydrate Research*, 342, (2007), 1373-1377
- [156] Amarasekara, A. S.; Ebede, C. C.; Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200°C and identification of the products, *Bioresource Technology*, 100, (2009), 5301-5304
- [157] Mulligan, D. R.; Ogin, S. L.; Smith, P. A.; Wells, G. M.; Worrall, C.M.; Fibre-bundling in a short-fibre composite: 1. Review of literature and development of a method for controlling the degree of bundling, *Composites Science and Technology*, 63 (5), (2003), 715-725
- [158] Kim, J.-K.; Mai, Y.-W.; Fracture of CFRP Containing impregnated fibre bundles, *Composites Science and Technology*, 49, (1992), 51-60
- [159] Wu, S.; Polar and non-polar Interactions in Adhesion, *J. Adhesion*, 5, (1973), 39-55
- [160] Felix, M. J.; Gatenholm, P.; Formation of Entanglements at Brushlike Interfaces in Cellulose-Polymer Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (4), (1993), 699-708
- [161] DuPont - Fusabond functional polymer; <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/fusabond-functional-polymers.html>, 2016
- [162] Evonik Degussa GmbH, Evonik Industries Germany; Produktdatenblatt, VESTAMID® Terra HS16, 2010
- [163] Evonik Degussa GmbH, Evonik Industries Germany; Produktdatenblatt, VESTAMID® Terra DS16 natural color, 2010
- [164] Evonik Degussa GmbH, Evonik Industries Germany; Produktdatenblatt, VESTAMID® Terra DD16, 2010
- [165] Evonik Degussa GmbH, Evonik Industries Germany; Flyer Produktfamilie VESTAMID® Terra, 2008
- [166] Zarges, J.-C.; Heim, H.-P.; Energieeffiziente Verarbeitung von innovativen Konstruktionswerkstoffen auf Basis von Cellulosefaser verstärktem biobasiertem Polyamid, Abschlussbericht zum Teilvorhaben 3B im Forschungsverbund Biopolymere, FKZ 22026108, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2014
- [167] Wicks, D. A.; Wicks Jr., Z. W.; Review Blocked isocyanates III Part B: Uses and applications of blocked isocyanates, *Progress in Organic Coatings*, 41, (2001), 1-83

## 7 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

$a_c$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Charpy-Schlagzähigkeit, bei 23 °C bestimmt (Schlagversuch)
$a_c^{-18^\circ\text{C}}$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Charpy-Schlagzähigkeit, bei -18 °C bestimmt (Schlagversuch)
$a_{cN}$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Charpy-Kerbschlagzähigkeit, bei 23 °C bestimmt (Schlagversuch)
$a_{cN}^{-18^\circ\text{C}}$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Charpy-Kerbschlagzähigkeit, bei -18 °C bestimmt (Schlagversuch)
$D$	[µm]	Faserdurchmesser
$\Delta$		Dämpfung bzw. Verhältnis von Verlust- zu Speicherarbeit (Rebound)
$\Delta E$		Farbabstand bzw. Verfärbung einer Probe gegenüber der Referenz
$E_{\text{Biege}}$	[GPa]	Biegemodul, Biegesteifigkeit (Biegeversuch)
$E_P$	[J]	Durchstoßenergie (Durchstoßversuch)
$E_{\text{Zug}}$	[GPa]	Zugmodul, Zugsteifigkeit (Zugversuch)
$\varepsilon_b$	[%]	Bruchdehnung (Zugversuch)
$\varepsilon_Y$	[%]	Dehnung bei Streckgrenze (Zugversuch)
$f$	[tex]	Titer bzw. Feinheit einer Einzelfaser
$f_a$		Orientierungsfaktor Celluloseregeneratfaser, amorphe Phase
$f_c$		Orientierungsfaktor Celluloseregeneratfaser, kristalline Phase
$f_G$		Gesamtorientierung Celluloseregeneratfaser
$F_M$	[kN]	Höchstkraft (Durchstoßversuch)
$\phi_V$	[%]	Faseranteil, der im Verbund vollständig verstärkend wirkt (Festigkeit)
$G_{IC}$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	kritische Energiefreisetzungsrate, Mode 1
$\gamma^{P,\text{Faser}}$	[mJ/m <sup>2</sup> ]	polarer Anteil der Oberflächenenergie der Faser
$\gamma^{P,\text{Matrix}}$	[mJ/m <sup>2</sup> ]	polarer Anteil der Oberflächenenergie der Matrix
$HDT_A$	[°C]	Wärmeformbeständigkeitstemperatur bei 1,8 MPa Randfaserspannung
$HDT_B$	[°C]	Wärmeformbeständigkeitstemperatur bei 0,45 MPa Randfaserspannung
$H_{i, \text{Anzahl}}$		Verhältnis von Faseranzahl einer Klasse $i$ zu der Gesamtfaseranzahl
$H_{i, \text{Länge}}$		Verhältnis von Faserlänge einer Klasse $i$ zur Gesamtfaserlänge bzw. bei gleichem Durchmesser das Verhältnis von Faservolumen einer Klasse $i$ zum Gesamtfaservolumen
$i$		eine bestimmte Klasse einer Häufigkeitsverteilung
$K_{IC}$	[MPa*m <sup>1/2</sup> ]	kritischer Spannungsintensitätsfaktor, Mode 1
$l$	[µm]	Faserlänge
$l_c$	[µm]	kritische Faserlänge, berechnet
$l_{c, \text{exp}}$	[µm]	kritische Faserlänge, experimentell bestimmt
$\bar{l}_i$	[µm]	mittlere Faserlänge einer Klasse $i$
$\bar{l}_{\text{Pull-out}}$	[µm]	mittlere Auszugs- bzw. Pull-out-Faserlänge, experimentell bestimmt



$\bar{M}_N$	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
$\bar{M}_W$	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
$n$	[U/min]	Drehzahl des Mischwerkzeuges, Wiederholungseinheit
$n_i$		Anzahl der Fasern einer Klasse $i$
$PD$		Polydispersität der Molmassenverteilung
$p_e$	[bar]	Einspritzdruck während des Spritzgießprozesses
$p_n$	[bar]	Nachdruck während des Spritzgießprozesses
$\sigma_{f,max}$	[MPa]	Biegefestigkeit (Biegeversuch)
$\sigma_{f,3.5\%}$	[MPa]	Biegespannung bei 3,5% Randfaserdehnung (Biegeversuch)
$\sigma_{max}$	[MPa]	Zugfestigkeit (Zugversuch)
$\sigma_Y$	[MPa]	Spannung bei Streckgrenze (Zugversuch)
$T_1 - T_8$	[°C]	Temperatur der Zonen 1 bis 8 des Extruders bzw. der Spritzgießmaschine
$T_{Düse}$	[°C]	Temperatur an der Düse des Extruders bzw. der Spritzgießmaschine
$T_S$	[°C]	Massetemperatur des Polymers bzw. des Compounds während der Verarbeitung (auch Schmelztemperatur)
$T_m$	[°C]	Schmelztemperatur eines teilkristallinen Polymers
$T_m^0$	[°C]	Gleichgewichtsschmelztemperatur eines teilkristallinen Polymers
$\tau_m$	[MPa]	Matrixschubfestigkeit
$T_W$	[°C]	Werkzeugtemperatur der Spritzgießmaschine
$T_Z$	[°C]	Zylindertemperatur der Kolbenspritzgießmaschine <i>HAAKE MiniJet</i>
$x_{50}$	[µm]	Median einer Häufigkeitsverteilung
$\bar{x}_A$	[µm]	mittlere anzahlbezogene Faserlänge einer Häufigkeitsverteilung
$X_c$	[%]	Kristallinitätsgrad
$\bar{x}_L$	[µm]	mittlere längenbezogene Faserlänge einer Häufigkeitsverteilung

---

AF	Aramidfaser
AFK	aramidfaserverstärkter Kunststoff
B-HMDI	blockiertes Hexamethylen-diisocyanat
CF	Kohlenstofffaser
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CRF	Celluloseregeneratfaser
CRFK	celluloseregeneratfaserverstärkter Kunststoff
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> / Dynamische Differenzkalorimetrie
E-n-BA-GMA	Ethylen-n-Butylacrylate-Glycidylmethacrylate
EA-MAME	Ethylene-Acrylate-Copolymer

---

FuE	Forschung und Entwicklung
FVK	faserverstärkter Kunststoff
GF	Glasfaser
GFK	glasfaserverstärkter Kunststoff
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HIPS	High Impact Polystyrol
HM	hochsteife Kohlenstofffaser ( <i>high modulus</i> )
HMDI	Hexamethyldiisocyanat
HST	hochfeste Kohlenstofffaser ( <i>high strength</i> )
HT	hochzähe Kohlenstofffaser ( <i>high tenacity</i> )
KFVK	kurzfaserverstärkter Kunststoff
KS	Kurzschnitt
LDI	Lysin-Diisocyanat
MA	Maleinsäureanhydrid
MA-PP	maleiertes Polypropylen
MDI	Methyldiphenyl-Diisocyanat
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
PA	Polyamid
PA6.10	Polyamid 6.10
PA10.10	Polyamid 10.10
PA10.12	Polyamid 10.12
PBS	Polybutylensuccinat
PBSA	Polybutylensuccinat-Adipat
PBAT	Polybutylen-Adipat-Terephthalat
PE	Polyethylen
PHB	Polyhydroxybutyrat
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
StPrpAcLau	Stärke-Propionat-Acetat-Laurat
TDI	Toluoldiisocyanat
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPU	thermoplastisch verarbeitbares Polyurethan
WAXS	<i>wide-angle X-Ray scattering</i> , Röntgenweitwinkelstreuung
WPC	<i>wood plastic composites</i> , holzfaserverstärkter Kunststoff

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2010 bis 2016 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Materialentwicklung und Strukturcharakterisierung des Forschungsbereiches Biopolymere am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP in Potsdam-Golm.

Bei Herrn Dr. J. Ganster, Leiter des Forschungsbereiches Biopolymere am IAP, bedanke ich mich für die Möglichkeit, das interessante Thema bearbeiten zu können, und für die Bereitstellung aller Ressourcen, die dafür notwendig waren, für die uneingeschränkte und stetige Unterstützung sowie die intensive fachliche Betreuung während dieser Zeit, für die vielen Anregungen und wissenschaftlichen Diskussionen, für den notwendigen Freiraum um mich wissenschaftlich entfalten zu können, für die stets offene Tür und das stets offene Ohr sowie für das sehr vertrauensvolle Verhältnis.

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch, Leiter des Lehrstuhls für Kunststofftechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, möchte ich mich bedanken für die langjährige Betreuung sowohl während seiner aktiven Zeit wie auch nach seiner Emeritierung, für die vielen wertvollen Hinweise beim Anfertigen der Dissertation und für die Unterstützung bei der Durchführung des Promotionsverfahrens. Darüber hinaus hat er mich während der gesamten Zeit der Diplomingenieurausbildung begleitet, dabei stets gefördert und gefordert und damit maßgeblich zu meiner Entwicklung beigetragen. Vielen Dank dafür.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Fink, Institutsleiter des IAP bis 2015, und Prof. Dr. A. Böker, Institutsleiter des IAP ab 2015, danke ich für das herausragende Forschungsumfeld und die außerordentlich guten Rahmenbedingungen, die ich am Institut vorgefunden habe.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. A. K. Bledzki und Herrn Prof. Dr. M. Pietzsch für die Bereitschaft zur Übernahme der Gutachtertätigkeit danken.

Mein Dank gilt weiterhin allen Kollegen, die ihre Erfahrungen mit mir geteilt, Anregungen gegeben haben und stets einem wissenschaftlichen Austausch aufgeschlossen waren, insbesondere Herrn Dr. A. Bohn, Herrn Dr. A. Ebert, Herrn Dr. G. Engelmann, Herrn Dr. R. Rihm, Herrn Dr. M. Pinnow, Herrn Dr. A. Lehmann und Herrn H. Remde.

Mein Dank gilt ebenso allen Kollegen, die dabei behilflich waren, die Vielzahl von Experimenten durchzuführen und die analytischen Aufgaben zu bewältigen, insbesondere Herrn W. Fehrle<sup>†</sup>, Frau N. Fischer, Frau S. Grunst, Frau M. Heigel, Herrn D. Mehte, Herrn D. Mujkic, Herrn M. Pradel, Frau M. Schlawne, Herrn T. Skörde, Frau M. Walter und Frau H. Zhang.

Weiterhin sei allen Kollegen für das wundervolle und freundliche Arbeitsklima gedankt.

Bei der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR) bedanke ich mich für die Finanzierung des Forschungsverbundes Biopolymere in dessen Rahmen Teile dieser Arbeit entstanden sind. Der Cordenka GmbH sei gedankt für gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Cellulosefasern.

Frau A. Löber, Frau Dr. S. Erdmann, Frau Dr. J. Löber und Herrn M. Werner danke ich für die Ausdauer und das wache Auge beim Korrekturlesen der Dissertation.

Meiner Familie möchte ich ganz lieb dafür danken, dass sie mich stets in meinem Vorhaben ermutigt und für die vielen entbehrten Stunden Verständnis gezeigt hat.

Mein ganz besonderer und tiefer Dank gilt meiner wundervollen Partnerin Andrea. Sie hat mich in dieser langen Zeit uneingeschränkt und bedingungslos unterstützt, mir immer Verständnis und Vertrauen entgegengebracht und mir in einer bewundernswerten Art den Rücken freigehalten und gestärkt. Sie und unser Sohn Jannek haben mir trotz der vielen entbehrten gemeinsamen Stunden, so unglaublich viel Kraft, Zuversicht und Sicherheit gegeben. Vielen herzlichen Dank.

**Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach gedruckten oder anderweitig veröffentlichten Werken entnommen sind, habe ich durch genaue Quellenangaben kenntlich gemacht. Diese Dissertation wurde keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Jens Erdmann

Potsdam-Golm, den 08.08.2017

## Persönliche Daten

Dipl.-Ing. Jens Erdmann  
geb. am 18.07.1980



## Berufserfahrung

seit 09/2009

**Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)**,  
Potsdam-Golm  
*Wissenschaftlicher Mitarbeiter*  
Verantwortung für diverse FuE-Projekte:  
Entwicklung von (biobasierten) Faserverbund-Kunststoffen  
Entwicklung von Kohlenstofffasern aus PAN-basierten Precursoren  
Entwicklung von Kohlenstofffasern aus lignocellulosischen Precursoren

## Praktische Erfahrung

10/2008 - 06/2009

**Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**, Merseburg  
*Diplomarbeit*

Herstellung und Charakterisierung von Polymerblends aus PC/ABS mit Ruß  
und Carbon Nanotubes als Füllstoffe

02/2008 - 09/2008

**Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung**, Potsdam-Golm  
*Studienarbeit II*

Synthese und Charakterisierung von Haftvermittlern für Verbundmaterialien

11/2007 - 01/2008

**OSRAM GmbH**, Berlin

*Praktikum – Verantwortung für FuE-Projekt:*

Entwicklung von thermisch leitfähigen Hochtemperatur-Zementmischungen

06/2006 - 09/2007

**Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWMH)**, Halle-Saale  
*Wissenschaftliche Hilfskraft*

Herstellung und Charakterisierung von Faserverbund-Kunststoffen

04/2007 - 11/2007

**Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**, Merseburg  
*Studienarbeit I*

Untersuchungen zum Deformationsverhalten von Formgedächtnismaterialien

## Bildungsweg

seit 09/2010

**Promotionsstudium**

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Saale

09/2003 - 08/2009

**Hochschulstudium** der Werkstoffwissenschaften, Vertiefung  
Kunststofftechnik

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Saale

Abschluss: Dipl.-Ing. mit Auszeichnung

08/2000 - 07/2003

**Berufsausbildung** zum Energieelektroniker

Energieversorgung Sachsen Ost AG (ESAG), Dresden

Abschluss: Facharbeiter

09/1999 – 07/2000

**Grundwehrdienst**, Ausbildung zum Kraftfahrer und Fernmelder

bis 08/1999

**Abitur**, Annen-Gymnasium, Görlitz