

# **Masterarbeit**

**zum Thema**

## **„Herstellung und Bewertung von Wood Plastic Composites aus biobasierten Polyamiden und Buchenholzfasern“**

Verfasser: Sergei Wittchen

Studiengang: MCUIK 2012 (Immatrikulations-Nr: 19777)

Eingereicht am: 13. Oktober, 2014

Betreuer 1 Prof. Dr.-Ing. Peter Michel  
Hochschule Merseburg  
Geusaer Straße , 06217 Merseburg

Betreuer 2: Prof. Dr. Mario Beiner  
Hochschule Merseburg  
Geusaer Straße , 06217 Merseburg

Mentor: Dipl.- Wirt.- Ing. Patrick Zierdt  
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle  
Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>8</b>
<b>2. Stand der Technik .....</b>	<b>9</b>
2.1. Herstellung, Verarbeitung und Eigenschaften von Polyamiden auf Basis regenerativer Rohstoffe .....	9
2.1.1. Bio-Polyamide als Technische Kunststoffe .....	9
2.1.2. Polyamid 6.10 .....	17
2.1.3. Polyamid 10.10 .....	18
2.1.4. Polyamid 11 .....	19
2.1.4.1. Allgemeine Darstellungen des Materials .....	19
2.1.4.2. Herstellung .....	20
2.1.4.3. Chemische Eigenschaften .....	22
2.1.4.4. Physikalische Eigenschaften .....	22
2.2. Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe .....	24
2.2.1. Waldumbau und Rohstoffzugänglichkeit .....	24
2.2.2. Aufbau der Holzfasern aus Weich- bzw. Harthölzern .....	26
2.2.3. WPC auf Basis von Weichholzfasern .....	32
2.2.4. WPC auf Basis von Hartholzfasern .....	33
<b>3. Material und Methoden .....</b>	<b>37</b>
3.1. Versuchsmaterialien .....	37
3.1.1. Polyamid 11 .....	37
3.1.2. Buchenholzfasern .....	37
3.2. Versuchsdurchführung .....	39
3.2.1. Versuchsmatrix .....	39
3.2.2. Verarbeitungsparameter .....	39
3.3. Untersuchungsmethoden .....	41
3.3.1. Rheologische Charakterisierung .....	41
3.3.2. Thermische Charakterisierung .....	43
3.3.3. Mechanische Charakterisierung .....	44
3.3.4. Thermomechanische Charakterisierung .....	47
3.3.5. Morphologische Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie .....	47
3.3.6. Bestimmung der Faserlänge und Faserdicke .....	48
3.3.7. Prüfkörperkonditionierung und Dichtebestimmung .....	49

<b>4. Auswertung und Ergebnisse .....</b>	<b>50</b>
4.1.Rheologische Untersuchungen .....	50
4.2.Thermische Untersuchungen .....	53
4.3.Mechanische Untersuchungen .....	56
4.4.Thermomechanische Untersuchungen .....	69
4.5.Morphologische Untersuchungen.....	70
4.6.Bestimmung der Faserlänge und Faserdicke .....	73
4.7.Bestimmung der Dichte der Compounds und der Feuchte nach Konditionierung.....	75
<b>5. Diskussion .....</b>	<b>77</b>
<b>6. Zusammenfassung .....</b>	<b>89</b>
<b>7. Literatur .....</b>	<b>91</b>

## Abbildungverzeichnis

Abb. 1. Bildung von Amiden aus einer Carbonsäure und einem Amin durch Wasserabspaltung, sogenannte Kondensationsreaktion [10].	9
Abb. 2. Anwendungsbeispiele von partiell bio-basiertem PA 4.10: mit PA 4.10 pulverbeschichtete Aluminium-Fensterprofile (links); PA 4.10-Folien für flexible Lebensmittelverpackungen (rechts) [13].	11
Abb. 3. Früchte des Wunderbaums ( <i>Ricinus communis</i> ) (links) und Samen des Wunderbaums (rechts).	11
Abb. 4. Fermentative Umwandlung von der D-Glukose zur Adipinsäure [5].	12
Abb. 5. Biotechnologische Produktion von bio-Caprolactam und PA 6 durch Ringsöffnungspolymerisation [7].	13
Abb. 6. Reaktionsverhalten von Polyamiden mit konzentrierten Säuren [23].	15
Abb. 7. Die Stabilisierung der Peptidgruppe von Polyamiden [23].	15
Abb. 8. $sp^2$ und $sp^3$ -hybridisierte Orbitale von C, O und N-Atomen einer Peptidgruppe (Carbonamidgruppe).	16
Abb. 9. Chemischer Aufbau von PA 6.10 [17].	17
Abb. 10. Vergleiche von $CO_2$ -Footprint bei der Produktion von PA 6.10 und andere Polyamide [17].	17
Abb. 11. Umsetzung von Triglycerid der Rizinolsäure zu Methylricinolat.	20
Abb. 12. Umsetzung von Methylricinolat zu Methylundecenoat.	20
Abb. 13. Umsetzung von Methylundecenoats zu 10-Undecensäure.	21
Abb. 14. Umsetzung von 10-Undecensäure zur 11-Bromundecansäure.	21
Abb. 15. Umsetzung von 11-Bromundecansäure zur 11-Aminoundecansäure.	21
Abb. 16. Polykondensation von 11-Aminoundecansäure zu PA 11.	21
Abb. 17. Aufbau des Holzgewebes [35].	26
Abb. 18. Hydroxyphenylpropen-Moleküle: p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol [36].	27
Abb. 19. Strukturen von Buchenlignin [32].	27
Abb. 20. Thermische Zersetzung von Holzbestandteilen der Laubhölzer anhand einer thermogravimetrischen Analyse [41].	28
Abb. 21. Cellulose-Molekül - Strukturformel [39].	29
Abb. 22. Struktur von Xylan [38].	30
Abb. 23. Struktur von Mannane [38].	30
Abb. 24. Verfahren und Apparate zur mechanischen Herstellung von Holzfasern [40].	30
Abb. 25. Mechanische Zerfaserung von Hackschnitzeln zu Holzstoff mittels eines Scheibenrefiners [45].	31
Abb. 26. Wirkprinzip der Haftvermittler: a) komplett verestert, b) teilweise verestert [40].	33
Abb. 27. Quellen von Holz [42].	35
Abb. 28. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Celluloseketten bei Cellulose I und II [49].	36
Abb. 29. Darstellung von Buchenholzfasern unterschiedlicher Morphologie. Buchenholz-Refinerfasern (links); Buchenholzspäne (rechts).	38
Abb. 30. Gebleichte Buchenholz-Refinerfasern (links) und Buchenholzspäne (rechts).	38
Abb. 31. Aufbau des Labormesskneters. Vordere und mittlere Sektionen des Mischkammers (links). Hintere Sektion des Mischkammers mit Walzenrotoren (rechts).	40
Abb. 32. Entfernung des Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffes aus der Mischkammer.	40

Abb. 33. Laborspritzgießmaschine „Haake MiniJet“ (links), die Formteile (mitte) und die Prüfkörper (rechts).....	41
Abb. 34. Typische Fließkurve einer strukturviskosen Polymerschmelze [58]. .....	42
Abb. 35. Grundprinzip der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie [52]. .....	43
Abb. 36. Spannung-Dehnungsdiagramm für a – spröde Polymere, b und c - zähe Polymere, sowie d und e – gummiähnliche Polymere, die erst bei hohen Dehnungswerten brechen [63]. .....	45
Abb. 37. Kleiner Probekörper 1BA [54]. .....	45
Abb. 38. Typische Kurvenverläufe von Biegespannung-Randfaserdehnungs-Diagrammen [55]. .....	46
Abb. 39. Prinzipieller Aufbau eines Lichtmikroskops [72]. .....	48
Abb. 40. Fließkurven von PA 11 bei 230°C, 250°C und 280°C. ....	50
Abb. 41. Drehmomentkurve beim Compoundierung von PA 11 mit 30% Buchenholzspänen. ....	51
Abb. 42. Anpassung von Fließkurven mittels Carreau-Yasuda-Modell. ....	52
Abb. 43. Heizlauf und Kühllauf von PA 11 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min. Spülgas: Stickstoff. Temperaturbereich: 23°C – 280°C. ....	53
Abb. 44. Thermogravimetrische Untersuchung von Refinerfaser: grün – unbehandelt (mechanisch aufgeschlossen); rot – gewaschen (nach dem Seuch-Verfahren), blau – gebleicht. ....	54
Abb. 45. TGA von Buchenholzspänen (Sp.): rot – unbehandelte Späne, schwarz – gewaschene Späne, blau – gebleichte Späne. ....	55
Abb. 46. Zug-E-Modul von PA 11, sowie seiner Compounds mit unterschiedlichen Füllgraden. ....	57
Abb. 47. Zug-E-Modul von PA 11, sowie seiner Compounds mit unterschiedlichen Füllgraden. ....	57
Abb. 48. Zugfestigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	58
Abb. 49. Zugfestigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	59
Abb. 50. Bruchdehnung von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	60
Abb. 51. Bruchdehnung von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	60
Abb. 52. Biege-E-Modul von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	62
Abb. 53. Biege-E-Modul von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	62
Abb. 54. Biegefestigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	64
Abb. 55. Biegefestigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	64
Abb. 56. Bruchdehnung von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	66
Abb. 57. Bruchdehnung von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	66
Abb. 58. Charpy-Schlagzähigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	68
Abb. 59. Charpy-Schlagzähigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	68
Abb. 60. Wärmeformbeständigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	69

Abb. 61. Wärmeformbeständigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.....	70
Abb. 62. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 30% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 30% ungebleichten Späneanteil (rechts). .....	71
Abb. 63. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 40% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 40% ungebleichten Späneanteil (rechts). .....	71
Abb. 64. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 50% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 50% ungebleichten Späneanteil (rechts). .....	71
Abb. 65. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 30% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 30% gebleichten Späneanteil (rechts). .....	72
Abb. 66. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 40% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 40% gebleichten Späneanteil (rechts). .....	72
Abb. 67. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 50% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 50% gebleichten Späneanteil (rechts). .....	72
Abb. 68. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei ungebleichten Refinerfasern.....	73
Abb. 69. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei ungebleichten Spänen. ....	74
Abb. 70. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei gebleichten Refinerfasern.....	74
Abb. 71. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei gebleichten Spänen. ....	75
Abb. 72. Vergleich der relativen Steigerung der Zug-E-Modul-Werte von WPC mit unterschiedlichen Fasertypen in Abhängigkeit vom Füllgrad. ....	77
Abb. 73. Vergleich der relativen Steigerung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.....	79
Abb. 74. Vergleich des relativen Abfalls der Bruchdehnung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.....	80
Abb. 75. Vergleich der relativen Steigerung des Biege-E-Moduls in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.....	81
Abb. 76. Vergleich der relativen Steigerung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.....	82
Abb. 77. Vergleich des relativen Abfalls der Bruchdehnung (Biegeversuch) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad. ....	83
Abb. 78. Vergleich des relativen Abfalls der Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.....	84
Abb. 79. Vergleich der relativen Steigerung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT A) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad. ....	85
Abb. 80. Vergleich des Zug-E-Moduls der verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds. ....	86
Abb. 81. Vergleich der Zugfestigkeit der verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds. ....	86
Abb. 82. Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeit von verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds. ....	87

## **Tabellenverzeichnis**

<i>Tabelle 1. Wichtige Anwendungsbereiche von Polyamiden in Europa (2006) [5].</i>	10
<i>Tabelle 2. Wichtige Materialeigenschaften von ausgewählten Polyamiden [5].</i>	14
<i>Tabelle 3. Übersicht der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von bio-PA 10.10, sowie anderen (partiell- biobasierten) Polyamiden [17].</i>	19
<i>Tabelle 4. Übersicht der wichtigen physikalischen Eigenschaften von PA 11, sowie anderen Polyamiden [3, 22].</i>	23
<i>Tabelle 5. Wichtige Materialeigenschaften von PA11 im Vergleich zu anderen Polyamiden [5].</i>	23
<i>Tabelle 6. Wichtige technische Eigenschaften der Buche im Vergleich zur Eiche [28].</i>	25
<i>Tabelle 7. Chemische Zusammensetzung von ausgewählter Hart- und Weichhölzer [31].</i>	26
<i>Tabelle 8. Daten von Polyamid 11(Rilsan BESNO TL) [44].</i>	37
<i>Tabelle 9. Versuchsmatrix: Überblick über die hergestellten Verbundwerkstoffe und Prüfkörper.</i>	39
<i>Tabelle 10. Ergebnisse der Carreau-Yasuda-Modellierung.</i>	52
<i>Tabelle 11. Dichte der hergestellten Holz-Polymer-Verbundwerkstoffe.</i>	75
<i>Tabelle 12. Feuchtegehalt von konditionierten Prüfkörpern.</i>	76

## 1. Einleitung

Als „Wood-Plastic-Composites“ (WPC) werden thermoplastisch verarbeitbare Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe bezeichnet, die aus unterschiedlichen Anteilen von Holz, Kunststoffen und Additiven bestehen und durch thermoplastische Formgebungsverfahren, wie z.B. Extrusion oder Spritzguß verarbeitet werden. Die resultierenden Eigenschaften werden dabei maßgeblich durch die Kennwerte der Polymermatrix, den Typ und die Morphologie der Holzfaser, sowie die eingesetzten Additive bestimmt.

Der Schwerpunkt der aktuellen Entwicklung zu diesen Materialsystem besteht darin, Holz-Polymer-Verbundwerkstoffe, die bis jetzt hauptsächlich aus Polymermaterialien auf Mineralölbasis produziert worden sind, komplett aus regenerativen Rohstoffen herzustellen. D.h. sowohl die Polymermatrix als auch die Verstärkungsfasern, zu generieren. Die Tendenz zur Nutzung von Materialien auf Basis regenerativer Rohstoffquellen steigt. Das hat vor allem den Vorteil der Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen und einer verbesserten CO<sub>2</sub>-Bilanz, denn die Menge an Kohlenstoffdioxid, die der Produktionsprozess generiert, wird durch die Wachstumsphase der Pflanze teilweise oder ganz kompensiert. Als Matrix für diese biogenen Verbundwerkstoffe eignen sich insbesondere bio-basierte Polyamide, welche aus Rizinusölderivaten hergestellt werden. Hierbei handelt es sich vor allem um Polyamid 11, Polyamid 10.10 und Polyamid 6.10. Neben hervorragenden technischen Eigenschaften, haben diese Polyamide eine Schmelztemperatur von teilweise unter 200°C, was eine Verarbeitung mit Holzfasern ermöglicht, sowie eine geringere Feuchteaufnahme als traditionelle Polyamide wie Polyamid 6 oder Polyamid 6.6. Auf der Basis dieser Matrixpolymere wird angestrebt, ein Werkstoffkomposit mit deutlich verbesserten Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Holz-Polymer-Werkstoffen (WPC) für konstruktive Anwendungen zu generieren, z.B. für den automobilen Innenraum, oder für verschiedene Konstruktionsprofile im Bauwesen und Maschinenbau. Einen weiteren Schwerpunkt der aktuellen Entwicklung bildet die Untersuchung und Bewertung von physikalisch-chemisch aufgeschlossenen Buchenholzfasern als Verstärkungskomponente für thermoplastische WPC. Derzeit werden WPC hauptsächlich mit Hilfe von Weichholzfasern, vor allem aus Kiefern- oder Fichtenholz, hergestellt und verarbeitet. Durch den beabsichtigten Waldumbau zu beständigeren Misch- und Laubwäldern werden in Zukunft aber auch verstärkt Holzfasern aus Buchen- oder Eichenholz in den industriellen Fokus rücken. Die Grundlage für den industriellen Einsatz dieser neuen WPC ist die systematische Untersuchung und Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Faser, sowie die Bewertung der resultierenden mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Bewertung von Holz-Faser-Verbundwerkstoffen aus biobasiertem Polyamid 11 (PA 11) und unbehandelten, sowie chemisch modifizierten Buchenholzfasern. Dafür erfolgt die Compoundierung von bio-basiertem PA 11 mit Buchenholzfasern unterschiedlicher Morphologie mit anschließender Spritzgussverarbeitung zu Prüfstäben im Labormaßstab. Neben der mechanischen Bewertung der hergestellten Verbundwerkstoffe mittels Zug-, Biege-, und Kerbschlagbiegeversuch erfolgt auch die mikroskopische Analyse der Komposit-Morphologie zur Erarbeitung von Optimierungsansätzen für die Verarbeitungsparameter. Anschließend folgt die Bewertung des thermo-mechanischen Verhaltens mithilfe der Wärmeformbeständigkeitsanalyse (HDT). Die Arbeit soll damit einen Beitrag zur Einführung und Etablierung biogener WPC leisten.

## 2. Stand der Technik

### 2.1. Herstellung, Verarbeitung und Eigenschaften von Polyamiden auf Basis regenerativer Rohstoffe

#### 2.1.1. Bio-Polyamide als Technische Kunststoffe

##### Nomenklatur

Polyamide spielen eine große Rolle in vielen technischen Bereichen, wie z.B. Maschinenbau, Fahrzeugbau, Textilien und Bauwesen. Sie werden als Konstruktionswerkstoffe bezeichnet, da sie ausgezeichnete technische Eigenschaften besitzen, wie gute Festigkeit bei höher Zähigkeit und Schlagzähigkeit, gute Gleiteigenschaften und einen guten Verschleißwiderstand.

Polyamide sind auf synthetischem Weg hergestellte makromolekulare Verbindungen, die als Wiederholungseinheit eine Säureamidgruppe -CONH- mit einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffgerüst haben. In der Natur vorkommende Polyamide werden Proteine oder Polypeptide genannt. Sie sind aus unterschiedlichen Variationen von insgesamt 20 Aminocarbonsäuren aufgebaut. Der Strukturaufbau der Polyamide geht auf eine Peptid-Bindung (Amid-Bindung) zurück und kann folgendermaßen dargestellt werden:

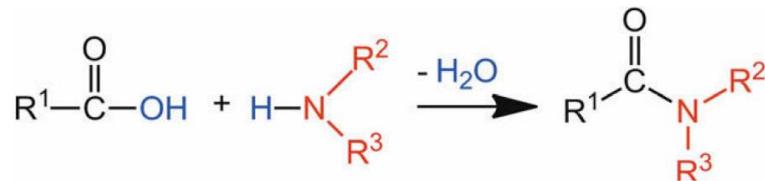


Abb. 1. Bildung von Amiden aus einer Carbonsäure und einem Amin durch Wasserabspaltung, sogenannte Kondensationsreaktion [10].

Nach ihrem chemischen Aufbau lassen sich Polyamide in zwei Typen unterteilen: Homopolyamide (Typ I) und Copolyamide (Typ II). Beim Typ I sitzen die Aminogruppe A und Carboxylgruppe (Säuregruppe) B an einem Molekül A-B. Zur Bildung des Polymers wird nur eine monomere Grundkomponente benötigt, entweder eine Aminocarbonsäure oder ein entsprechendes Lactam. Beim Typ II sitzen die beiden funktionellen Gruppen an verschiedenen Molekülen. Man braucht zwei Monomere, nämlich ein Diamin A-A und eine Dicarbonsäure B-B. Beim ersten Typ hat die Polymerkette eine stetig gleiche Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den Amidgruppen, beim zweiten Typ kann die Anzahl unterschiedlich sein, wie z.B. PA 4.6, oder PA 6.10. Um sie zu kennzeichnen wird entsprechend ISO 1874-1 die Abkürzung PA verwendet und dahinter die Zahl der C-Atome des Monomers, z.B. PA 6, PA 11 geschrieben. Für die Kennzeichnung der zweiten Gruppe benötigt man zwei Zahlen. Die erste ist gleich der Anzahl der C-Atome der Diaminkomponente, die zweite ist gleich der Anzahl der C-Atome der Dicarbonsäurekomponente, z.B. PA 6.6, PA 6.10 [3].

## Einsatzbereiche

Die Einsatzbereiche von Polyamiden als technische Kunststoffe sind sehr unterschiedlich. In Europa kommen sie zum größten Teil im Automobilbaubereich zum Einsatz. Zwischen dem Jahr 2000 und 2006 stieg der Verbrauch von PA in diesem Sektor um 4% und lag im Jahr 2006 bei 41% des technischen Einsatzes von Polyamiden [11].

In Tabelle 1 sind die Hauptanwendungsbereiche der Polyamide als technische Kunststoffe in Europa im Jahr 2006 zusammengefasst.

Tabelle 1. Wichtige Anwendungsbereiche von Polyamiden in Europa (2006) [5].

Anwendungsgebiet	Verbrauch in Europa [kt]	Marktanteil	
		Technische Kunststoffe	Insgesamt
<b>Technische Kunststoffe</b>	<b>1040</b>	<b>100%</b>	<b>62%</b>
Automobilbereich	426	41%	25%
Elektrotechnik und Elektronik	260	25%	15%
Verpackungen	145	14%	9%
Konstruktionsanwendungen	83	8%	5%
Andere	156	12%	7%
<b>Faserproduktion</b>	<b>650</b>	-	<b>38%</b>
<b>Insgesamt</b>	<b>1690</b>		<b>100%</b>

Bio-basierte Polyamide haben ein hundertprozentiges Substitutionspotential zu Ihren petrochemischen Äquivalenten. Als Beispiel für den Einsatz von bio-basierten Polyamiden dient PA 11, welches viele Anwendungsbereiche findet, wie Rohrleitungen in Ölbohrung, Rohrleitungen für KFZ und LKW, Isolationen für elektrische Kabel, Injektionspritzen in der Medizin, Lebensmittelverpackungen, Sportwaren, etc. [12].

Als weiteres Beispiel dient partial bio-basierte PA 6.10, das über eine geringere Dichte und ein geringeres Wasseraufnahmevermögen, sowie bessere Dimensionsstabilität gegenüber PA 6 verfügt. Das Material hat ziemlich gute Schlagzähigkeitswerte bei niedrigen Temperaturen und kann in klassischen PA 6 Einsatzgebieten verwendet werden [5].

Ein weiteres bio-basiertes Polyamid, nämlich PA 4.10 wird wegen der guten thermischen Stabilität, sowie Hydrolysebeständigkeit, Dimensionsstabilität und extrem hohen Steifigkeit (3,1GPa im spritzfrischen Zustand) bei Fahrzeugbauteilen im Motorraum verwendet. Seine Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 70°C, die Schmelztemperatur bei 250°C und die Wärmeformbeständigkeit (DTUL) unter Belastung von 0,45 MPa bei 175°C. Es vereint in sich die besten Eigenschaften von Polyamiden 6 und 6.6 und langkettigen Polyamiden wie PA 11 oder PA 10.10. Wegen seines hohen Schmelzpunkts wird das PA 4.10 für die Pulverbeschichtung von Fensterrahmen zwecks Verbesserung der Energieeffizienz des Gebäudes verwendet, auch wird es für Sport- und Freizeitartikel, sowie zur Herstellung von PA-Folien eingesetzt [13].

Bio-basierte Polyamide finden ihre Anwendung als Konstruktionswerkstoffe in vielen technischen Bereichen. Nicht nur Verpackungen und Beschichtungen, sondern auch anspruchsvolle Bauteile im Automobil- und Baubereich sind typische Beispiele für diese

Materialen. Wegen ihrer guten technologischen Eigenschaften sind sie in erster Linie für die Automobilbranche interessant, denn für den Automobilbau sind Eigenschaften wie eine geringere Dichte (PA 6.10, PA 10.10, PA 11), gute Chemikalienbeständigkeit, Dimensionsstabilität und gute Temperaturbeständigkeit, sowie gute Festigkeit und Schlagzähigkeit von großer Bedeutung.



Abb. 2. Anwendungsbeispiele von partiell bio-basiertem PA 4.10: mit PA 4.10 pulverbeschichtete Aluminium-Fensterprofile (links); PA 4.10-Folien für flexible Lebensmittelverpackungen (rechts) [13].

## Herstellung

Zu den bio-basierten Polyamiden zählen die Polyamide, die zum Teil oder ganz aus Naturprodukten hergestellt werden. Zu dieser Reihe gehören Polyamide wie PA 6.10, PA 10.10, PA 11 und andere. Als Ausgangsstoff für diese Produkte dient Rizinusöl. Das Öl wird aus den Samen des tropischen Wunderbaums (*Ricinus communis*) gewonnen und enthält bis zu 85% Triglycerid der Rizinolsäure (Triricinolein) [2], das entspricht einem Gehalt von Rizinolsäure von 77 bis 83% [6]. Die erzeugten Rizinolsäurederivate werden dann als Bausteine für die Erzeugung von bio-basierten Polyamiden eingesetzt.



Abb. 3. Früchte des Wunderbaums (*Ricinus communis*) (links) und Samen des Wunderbaums (rechts).

Durch die Behandlung mit Natronlauge erhält man Sebacinsäure ( $C_{10}H_{18}O_4$ ), die weiter als Ausgangsstoff für die Produktion von partiell biogenem PA 6.10 und biogenem PA 10.10

dient. Bei der Veresterung von Triricinoleins mit Methanol zu Methyltrizinolat und der weiteren Spaltung mit nachfolgender Hydrierung, Bromierung und Umsetzung mit Ammoniak bekommt man letztlich die 11-Aminoundecansäure ( $C_{11}H_{23}NO_2$ ), welche durch eine Polykondensationsreaktion in PA 11 umgewandelt wird.

Der Prozess zur Produktion von 11-Aminoundecansäure aus Rizinusöl wurde in den fünfziger Jahren in Frankreich entwickelt. Bei der Gewinnung von Heptaldehyd aus Rizinusöl für die Parfümindustrie fiel als Nebenprodukt die 10-Undecensäure an. Im Verlauf der Forschungen wurde entdeckt, dass diese Säure als Ausgangsstoff für ein langkettiges Polyamid genutzt werden kann. Im Jahr 1955 liefen schon die ersten Anlagen und lieferten bis zu 3000 t/a Aminoundecansäure (PA 11) [3]. Heutzutage hat die Produktion von PA 11 eine Kapazität von 22000 t/a und wird nicht nur in Frankreich (Marseille Saint Menet), sondern auch in China (Changshu) und in den USA (Birdsboro, PA) durchgeführt [5].

Neben der Gewinnung von Säurekomponenten aus Rizinusöl besteht auch die Möglichkeit der Herstellung von Adipinsäure ( $C_6H_{10}O_4$ ), die zusammen mit Hexamethyldiamin durch fermentative Aufspaltung des Biopolymers Lignin für die Synthese von PA 6.6 benutzt wird [4]. Lignine bestehen aus aromatischen Grundbausteinen, die eine dreidimensionale Struktur bilden. Sie werden in die Zellwand von Pflanzen eingelagert und erhöhen die Festigkeit des pflanzlichen Gewebes. Das Lignin wird in einem Bioreaktor zu einem Vorprodukt der Adipinsäure umgewandelt und durch die nachfolgende Hydrierung zur Adipinsäure umgesetzt. Der Prozess muss aber noch weiter optimiert werden um die Ausbeute am gewünschten Produkt zu verbessern [4].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Adipinsäure besteht darin, die Glukose mittels einer fermentativen Umsetzung durch *Escherichia coli*-Bakterien zur cis,cis-Muconsäure zu verarbeiten, und weiter durch die katalytische Hydrierung zur einer Adipinsäure zu überführen. Diese wird als Teil-Edukt für die Produktion von partiell biogenem PA 6.6 verwendet [5].

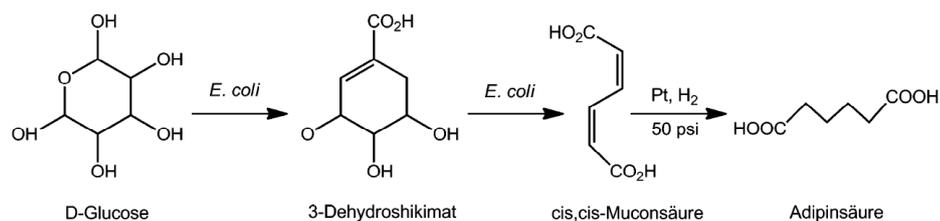


Abb. 4. Fermentative Umwandlung von der D-Glukose zur Adipinsäure [5].

Des Weiteren ist PA 6 aus regenerativen Rohstoffquellen erhältlich, nämlich durch die Ringsöffnungspolymerisation von bio- $\epsilon$ -Caprolactam. Der Prozess geht wiederum auf die Fermentation der Glucose zurück. Es besteht ein Patent der Michigan University [7], das die Erzeugung des Caprolactams aus Lysin beschreibt. Schematisch dargestellt sieht das Verfahren folgendermaßen aus:

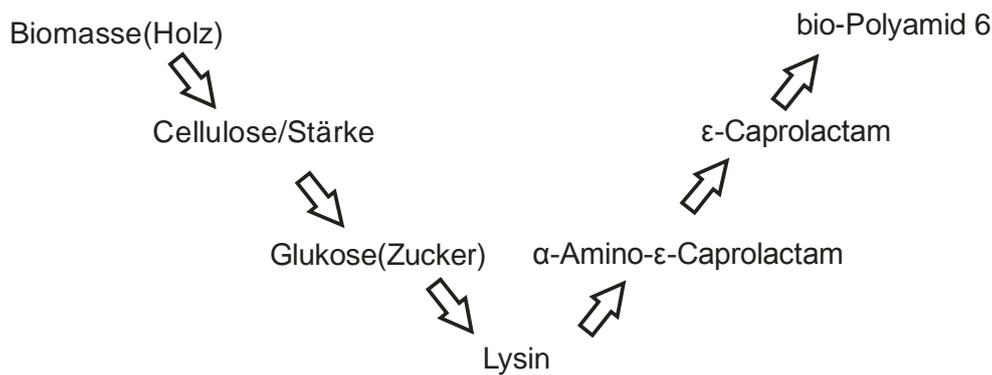


Abb. 5. Biotechnologische Produktion von bio-Caprolactam und PA 6 durch Ringsöffnungspolymerisation [7].

### Ökonomische Aspekte

Rizinuspflanzen werden in tropischen Ländern wie Indien, Brasilien, aber auch in China und den USA angebaut. Etwa 75% des Rizinusöls wird in Indien produziert, der Rest zu gleichen Teilen in China, Brasilien und anderen Ländern [13]. Der Ertrag an Samen in Indien pro Hektar und Öl pro Hektar ist 1250 kg/ha bzw. 550 l/ha, d.h. der Ölanteil beträgt 46–55 %. Da die Ernte zwei Mal im Jahr möglich ist, ergibt sich ein jährlicher Ertrag an Rizinusöl von ca. 1100 l/ha. Bei 700.000 ha Anbaufläche (Indien) ergibt sich 770.000 t Öl pro Jahr nur in Indien und ca. 950.000 bis 1000.000 t/a weltweit [14]. Der Preis von Rizinusöl in Indien (Rupie/kg, 2011) beträgt 32,3 INR/kg, d.h. etwa 2,5 kg Öl kostet etwa 1€ (ein Euro entspricht ca. 80,7 indischer Rupie (INR) 28.07.2014) [14].

Der Preis für biogene Polyamide ist derzeit dennoch relativ hoch. Die Kaufpreise für Granulate beginnt ab 9,82-11,30 €/kg für PA 11 (Juli 2008) und ab 4,32-4,73 €/kg für PA 6.10, wobei der Preis für petrochemisches PA 6 bei etwa 2,10-2,40 €/kg liegt [5].

Laut einer aktuellen Studie liegt der Preis für langkettige bio-basierte PA bei 10-13 €/kg [15]. Die Ursachen für höhere Materialpreise sind nicht nur die Rohstoffpreise, sondern auch die geringere Anzahl von Angeboten auf dem Markt. Vermutlich wird sich die Situation im Laufe der Zeit verändern, wegen der Vergrößerung der Produktionskapazitäten und der steigenden Problematik mit fossilen Rohstoffen auf Grund stetig steigender Ölpreise.

### Eigenschaften

Polyamide sind teilkristalline Thermoplaste, sie sind meistens opak, besitzen gute technologische Eigenschaften, wie z.B. hohe dynamische Belastbarkeit, Abrieb- und Verschleißfestigkeit, Steifigkeit und Härte, sowie Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit [3].

Eine entscheidende Rolle bei der Charakterisierung der technischen Eigenschaften der Polyamide spielt die sogenannte Amidgruppendichte. Polyamidketten haben vorwiegend eine lineare Struktur und bestehen aus aufeinanderfolgenden Methylengruppen, welche in regelmäßigen Abständen durch die Amidgruppen unterbrochen sind. Je größer der

Abstand zwischen einzelnen Amidgruppen ist, desto mehr aliphatisches Eigenschaftsprofil haben sie. Langkettige Polyamide wie PA 10.10, PA 11 oder PA 12 haben im Vergleich zu kurzkettigen wie PA 4.6 bzw. PA 6 eine niedrigere Schmelztemperatur und Festigkeit, aber auch geringere Wasseraufnahme, bessere Dimensionsstabilität und Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Im Gegensatz dazu, zeigen die PA 6.6 eine höhere Temperaturbeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften, aber auch ein höheres Wasseraufnahmevermögen und geringere Dimensionsstabilität [5].

*Tabelle 2. Wichtige Materialeigenschaften von ausgewählten Polyamiden [5].*

<b>Eigenschaft</b>	<b>Einheit</b>	<b>PA6</b>	<b>PA66</b>	<b>PA610</b>	<b>PA11</b>	<b>PA12</b>
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,14	1,14	1,08	1,05	1,02
Zugfestigkeit	MPa	81	83	55	57	49
Bruchdehnung	%	200	60	<50	120	150
Biege-E-Modul	MPa	2700	2830	2000	1170	1410
Wasseraufnahme	%	1,6	1,5	0,3	0,25	0,25
T <sub>g</sub>	°C	65-75	65-85	-	45	40
T <sub>m</sub>	°C	228	269	225	185	170-179

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Polyamiden ist die Fähigkeit der Amidgruppen zur Wasserstoffbrückenbildung, sowohl mit anderen Amidgruppen als auch mit stark polaren Molekülen wie Wasser oder Fasern (z.B. Holzfasern). Die Wasserstoffbrücken bewirken eine strukturelle Anordnung und einen Zusammenschluss der Polymerketten in den kristallinen Bereichen, was direkt Eigenschaften wie die Schmelztemperatur beeinflusst. Da die Polymerketten stark miteinander verwickelt sind und unterschiedliche Längen haben, können die kristallinen Bereiche nur eine bestimmte Größe erreichen, welche zudem durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst wird. Der Rest der Polymerkette bildet einen ungeordneten, knäuel-artigen Zustand, welcher sich zum Teil durch die Entstehung von weiteren Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen in ein Gleichgewicht bringt. Dieses kann aber durch das Eindringen von Wassermolekülen gestört werden und es können Umorientierungen im festen Zustand stattfinden. Das würde zur Einlagerung von Wasser führen und infolgedessen zu einer Beeinträchtigung der technologischen Eigenschaften, vor allem zur Abnahme der Festigkeit und zu einer geringeren Dimensionsstabilität [8].

Die morphologische Struktur ist auch von großer Bedeutung. Wenn das Material eine gleichmäßige feinkristalline Struktur mit Sphäroliten von einheitlicher Größe hat, besitzt es im Vergleich zu einem Material mit uneinheitlicher Struktur mit Sphäroliten unterschiedlicher Größe bessere mechanische Eigenschaften, sowohl trocken als auch nach einer Konditionierung (Lagerung bei einer definierten Temperatur und Feuchte innerhalb von definierter Zeit). Durch die Verarbeitungsparameter, wie die Formtemperatur kann das Sphärolitwachstum gesteuert werden. Bei der langsamen Abkühlung der Form bilden sich einheitliche feinkristalline Strukturen. Dagegen wird bei rascher Abkühlung das Wachsen von Kristallen gehemmt. Man bekommt eine uneinheitliche Struktur mit Kristallen unterschiedlicher Größe [9].

So haben die Verarbeitungsparameter einen direkten Einfluss auf den Kristallinitätsgrad der Polyamide, was eine Auswirkung auf die technischen Eigenschaften hat. Je größer der Kristallinitätsgrad ist, desto größer sind die Streckgrenze, das Elastizitätsmodul und die Härte und desto kleiner sind die Schlagzähigkeit und die Bruchdehnung.

Die chemischen Eigenschaften von Polyamiden gehen auf die Struktur des Polymergerüsts zurück und werden definiert durch die Länge der Kohlenwasserstoffkette und die Reaktionsfähigkeit der Carbonamidgruppen (-CONH-). Die Länge der Kohlenwasserstoffkette bedingt die Dichte der Peptidgruppen im Makromolekül und demzufolge die Chemikalienbeständigkeit des Polymers. Allgemein gilt, je mehr Peptidbindungen vorliegen, desto reaktionsfähiger (löslicher in organischem Lösungsmittel) ist das Polymermolekül. Im Vergleich zu kurzkettigen Polyamiden wie PA 6 und PA 6.6 hat das Polyamid 11 eine höhere Beständigkeit gegen organische Säuren, mineralische Säuren und Basen und eine hohe Hydrolysebeständigkeit. Sogar mit Phenol lässt sich das Makromolekül nicht vollständig auflösen, was bei der Dichtebestimmung zu erheblichen Problemen führt.

In Anwesenheit von Säuren verhalten sich Polyamide als äußerst schwache Basen, die wegen dem am Stickstoffatom geringen Elektronendichte nur am Sauerstoff protoniert werden können. Sie bilden nur mit konzentrierten mineralischen Säuren Salze und können durch weitere Hydrolyse gespalten werden. Die Spaltung erfolgt an der C-N-Bindung, infolge des Einflusses der benachbarten C=O Gruppe [23].

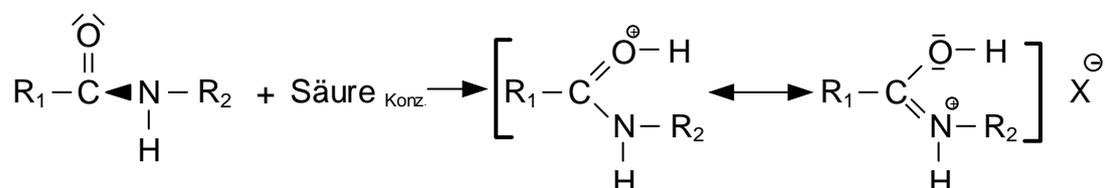


Abb. 6. Reaktionsverhalten von Polyamiden mit konzentrierten Säuren [23].

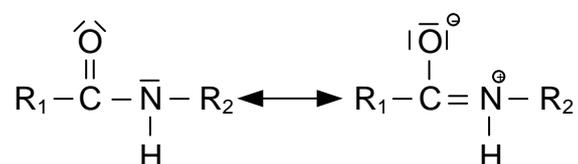


Abb. 7. Die Stabilisierung der Peptidgruppe von Polyamiden [23].

Bei Polyamiden erfolgt die Stabilisierung der Peptidbindung durch die benachbarten Kohlenwasserstoffgerüste (siehe Abb. 7). Das Molekül ist sehr stabil und die Aufspaltung der Peptid-Bindung ist wesentlich komplizierter. Es ist eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich um die Polyamide hydrolysieren zu können [23].

Polyamid 11 fängt erst unter Anwesenheit von konzentrierter Lauge oder Säure in einer wässrigen Lösung und bei Temperaturen ab ca. 100°C innerhalb von 24 Stunden an sich hydrolytisch zu zersetzen. Bis zu einer Temperatur von 95°C in heißem Wasser ist das Material gut bis sehr gut beständig [22].

Diese besonderen Eigenschaften gehen auf die Struktur des Molekülgerüsts zurück. Die in der Peptidbindung beteiligten Atome C, O und N sind alle sp<sup>2</sup>-hybridisiert, d.h. alle besitzen einen Bindewinkel von 120°. Die Carbonamidgruppe ist planar, d.h. alle Atome liegen in einer Ebene, was diese mesomeriestabil macht. Die C-N-Bindung weist infolge der benachbarten Carbonylgruppe einen gewissen Doppelbindungscharakter auf und ist daher nicht frei drehbar. Sie bildet eine starre Struktureinheit und deswegen sind die Drehungen nur an den beiden benachbarten sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen möglich [23].

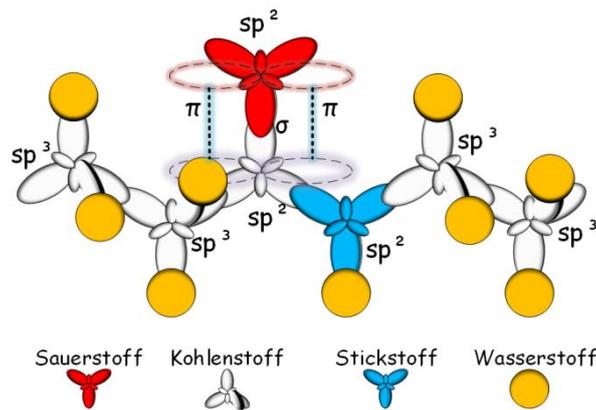


Abb. 8.  $sp^2$  und  $sp^3$ -hybridisierte Orbitale von C, O und N-Atomen einer Peptidgruppe (Carbonamidgruppe).

Wegen des schwachen basischen Verhaltens der Peptid-Gruppe, nämlich des N-Atoms, baut Wasserstoff eine Brücke zu benachbarten Gruppen auf, vor allem zu den Carbonyl-Gruppen, was zur Ausbildung von kristallinen Bereichen und im Fall von Proteinen zu Helix-Strukturen führt [10].

Die chemischen Eigenschaften von Polyamiden werden im Wesentlichen durch die Carbonimidgruppe, sowie durch das  $-CH_2/-CONH-$  Verhältnis geprägt. Eine wesentliche Rolle spielt zudem der Kristallinitätsgrad bei der Chemikalienbeständigkeit von Polyamiden. Je höher der kristalline Anteil des Polymers, desto schwieriger lässt es sich auflösen.

## Verarbeitung

Polyamide zählen zu den thermoplastischen Werkstoffen, die sich beim Erreichen einer bestimmten Temperatur verformen lassen. Wegen ihrer strukturviskosen Eigenschaften sind sie mittels Extrusion und Spritzgießen leicht zu verarbeiten. Bei steigender Scherbeanspruchung sinkt die Viskosität der Polymerschmelze.

Den größten Einfluss auf die Verarbeitung von Polyamiden übt der Feuchtegehalt des Granulates aus, deshalb muss das Material vor jedem Produktionszyklus getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt meist in einem Umlufttrockner bei einer Temperatur von 80 bis 100°C innerhalb von 2 bis 10 Stunden [16].

Durch die Formgebung mittels Spritzgießen werden Teile beliebiger Form hergestellt. Dabei spielen die Spritzgußparameter wie Verarbeitungs- und Werkzeugtemperatur eine entscheidende Rolle für die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Teile. Durch die Verarbeitungstemperatur wird das gleichmäßige Aufschmelzen des Materials sichergestellt und es muss beachtet werden, dass das Material durch die erhöhte Schmelztemperatur nicht beschädigt wird.

Durch die Werkzeugtemperatur wird die Abkühlphase des Formlings gesteuert. Bei einer niedrigen Temperatur der Form findet eine rasche Abkühlung der Polymerschmelze statt, was die gleichmäßige Kristallisation hindert und die Bildung von Kristallen uneinheitlicher Größe fördert. Dies hat einen negativen Einfluss auf mechanische Eigenschaften wie

Steifigkeit und Härte. Die Zähigkeit dagegen wird nicht beeinträchtigt. Bei höheren Formtemperaturen dagegen wird das Kristallwachstum begünstigt. Es bilden sich feinere Kristalle, die gleichmäßig im Material verteilt sind. Die Steifigkeit und Härte, sowie Wärmeformbeständigkeit nehmen zu. Zudem muss beachtet werden, dass die Verarbeitung der Polyamide möglichst unter Sauerstoffausschluss stattfindet, um die thermische Oxidation des Materials und unerwünschte Eigenschaftsänderungen, sowie Farbänderungen zu verhindern.

### 2.1.2. Polyamid 6.10

Das partiell biogene Polyamid 6.10 wird zu bis zu 62% aus bio-Sebacinsäure hergestellt, die durch alkalische Spaltung von Rizinolsäure gewonnen wird. Es ist ein Produkt aus 1,6-Hexamethylendiamin und 1,10-Decandisäure (Sebacinsäure). Der Strukturformel einer Wiederholungseinheit von PA 6.10 ist in Abb. 9 dargestellt:

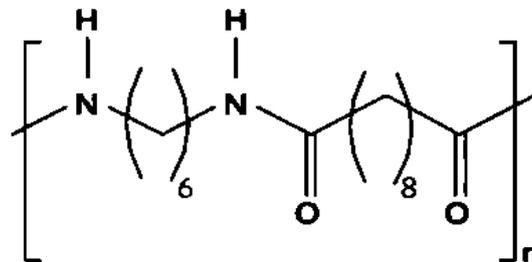


Abb. 9. Chemischer Aufbau von PA 6.10 [17].

Zwar wird das Polymer nur zum Teil aus nachwachsenden Rohstoffen produziert, jedoch hat es einen deutlich geringeren „Carbon Footprint“ als konventionelle Polyamide wie PA 6 und PA 6.6. Als „**Carbon Footprint**“ oder „**CO<sub>2</sub>-Fußabdruck**“ wird die Bilanz der Treibhausgas-Emissionen entlang des gesamten Lebenszyklus eines Produkts in einer definierten Anwendung und bezogen auf eine definierte Nutzeinheit bezeichnet [73]. Bei der Produktion von 1 kg PA 6.10 wird ca. 4,8 kg CO<sub>2</sub>eq erzeugt, bei PA 6 dagegen etwa 9 kg CO<sub>2</sub>eq [17]. Einen Überblick über den „Carbon Footprint“ verschiedener erdölbasierten Polyamide und Biopolyamide ist in Abb.10 dargestellt:

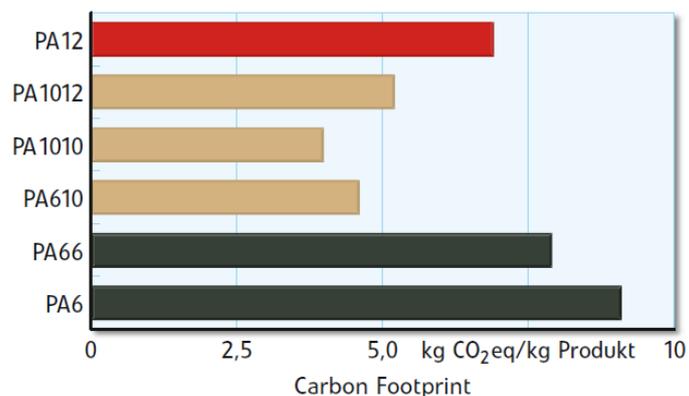


Abb. 10. Vergleiche von CO<sub>2</sub>-Footprint bei der Produktion von PA 6.10 und andere Polyamide [17].

PA 6.10 besitzt eine Position zwischen den hochleistungsfähigen Polyamiden wie PA 6.12 und den Standard-Polyamiden wie PA 6 bzw. PA 6.6. Es hat eine geringere Feuchtigkeitsaufnahme (3,3% bei Sättigung [3]) gegenüber PA 6 und PA 6.6 (10 bzw. 8,5% bei Sättigung [3]) und ist deshalb durch eine hohe Maßhaltigkeit gekennzeichnet. Es weist daher auch geringere Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften im trocknen bzw. konditionierten Zustand auf. Im Vergleich zu PA 11 hat PA 6.10 eine höhere Wärmeformbeständigkeit, größere mechanische Festigkeitswerte, höhere Biegefestigkeit, bessere Abriebbeständigkeit gegen Stahl und geringere Gaspermeabilität [3].

Aufgrund seines chemischen Aufbaus besitzt Polyamid 6.10 eine gute chemische Beständigkeit und hohe Hydrolysebeständigkeit, was das Material wettbewerbsfähig zu anderen langkettigen Hochleistungspolyamiden wie PA 6.12 und PA 12 macht [18]. Zu seinen Vorteilen zählen auch die geringere Dichte ( $1,08 \text{ g/cm}^3$ ) und hohe Schmelztemperatur ( $T_M$  liegt bei etwa  $222^\circ\text{C}$ ). Infolgedessen wird das PA 6.10 gern in der Herstellung von Automobilbauteilen eingesetzt, wie etwa Motorabdeckungen [18]. Wegen seiner Spannungsrissbeständigkeit unter dem Einfluss aggressiver Chemikalien, wie etwa Calciumchlorid, welches in Asien und Russland als Streusalz verwendet wird, findet es ebenso seine Anwendung bei der Produktion von hydraulischen Kupplungsleitungen von Kraftfahrzeugen [17].

Des Weiteren wird PA 6.10 für die Ummantelung von Metalloberflächen und Elektronikbauteilen eingesetzt, die in Kontakt mit aggressiven Medien kommen. Dazu zählen Rohre, Behälter in Kühlkreisläufen, Raddrehzahlsensoren und weitere Anwendungen mit hohen Anforderungen an Hydrolyse- und Chemikalienbeständigkeit [18].

### **2.1.3. Polyamid 10.10**

Polyamid 10.10 geht auf 100% pflanzliche Rohstoffquellen zurück und wird aus 1,10-Decamethyldiamin und Sebacinsäure synthetisiert. Die Sebacinsäure erhält man durch die chemische Umwandlung von Rizinusöl und sie wird weiter mittels Reaktion mit Ammoniaklösung zu einer 1,10-Decamethyldiamin umgesetzt.

Mit seinem Eigenschaftsprofil bildet PA 10.10 eine Brücke zwischen kurzkettigen Standardpolyamiden wie P 6 und PA 6.6 und langkettigen Hochleistungspolyamiden wie PA 11, PA 12 bzw. PA 12.12. Es ist ein teilkristallines Polymer und hat eine hohe mechanische Festigkeit und Chemikalienbeständigkeit. Als Einsatzbeispiele für PA 10.10 gelten in erster Linie wegen seiner sehr guten Temperatur- und Abriebbeständigkeit, sowie guten Zug-E-Modul Werte ( $1,7 \text{ GPa}$ ) Automobilbauteile wie Motorabdeckungen und Druckluftbremsleitungen [17]. Des Weiteren wird es als faserverstärkte Variante für stark beanspruchte Gehäuse und Ähnliches verwendet [19]. In Tabelle 3 sind einige technische Eigenschaften von PA 10.10, sowie andere ausgewählte zum Teil biobasierte Polyamiden dargestellt.

Tabelle 3. Übersicht der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von bio-PA 10.10, sowie anderen (partiell- biobasierten) Polyamiden [17].

Eigenschaft	PA 6.10	PA 10.10	PA 10.12	PA 12
Biogehalt, %	63	100	45	0
Dichte, g/cm <sup>3</sup>	1,08	1,05	1,04	1,01
Schmelztemperatur, °C	222	198	181	178
Wasseraufnahme (Sättigung, 23°C), %	3,3	1,8	1,6	1,4
Streckspannung, MPa	61	54	40	46
Streckdehnung, %	5	5	5	6
Bruchdehnung, %	>50	>50	>50	>50
Zug-E-Modul, MPa	2100	1700	1400	1350
Kerbschlagzähigkeit (bei 23°C, *C), kJ/m <sup>2</sup>	7	11	17	16
Kerbschlagzähigkeit (bei -30°C, *C), kJ/m <sup>2</sup>	6	14	16	9

\*C ist Radius des Kerbgrundes  $r_N$  entsprechend DIN ISO 179. Es beträgt  $0,10 \pm 0,02$  mm.

## 2.1.4. Polyamid 11

### 2.1.4.1. Allgemeine Darstellungen des Materials

Das biobasierte Polyamid 11 zeichnet sich im Vergleich zu anderen biogenen Polyamiden wie PA 6.10 und PA 10.10 durch eine optimale Kombination von technischen Eigenschaften mit einem geringeren Wasseraufnahmevermögen aus. Das liegt an der niedrigen Peptid-Gruppendichte, welche das gesamte Eigenschaftsprofil des Polymers definiert. Daraus folgt eine ausgezeichnete Spannungsrisssbeständigkeit, Schlag- und Kerbschlagzähigkeit, auch bei niedrigeren Temperaturen, gute Chemikalienbeständigkeit gegen Fette, Öle und Kraftstoffe, gute Abriebbeständigkeit bei schmirgelnder Beanspruchung, sowie ein niedriger Gleitreibungskoeffizient beim Trockenlauf gegen Stahl, Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyoxymethylen (POM) [3].

PA 11 wird aus Rizinusöl hergestellt. Dieses Öl ist ein Produkt des Direktpressens der Samen des tropischen Wunderbaums. Es besteht bis zu 85% aus Triglyceriden, welche durch die thermische Spaltung zu 11-Aminoundecansäure verarbeitet werden können. Die Bäume werden hauptsächlich in großen Mengen in Indien, Brasilien und China angebaut und bringen in Abhängigkeit von Klima und Boden bis zu 2000 kg Ertrag an Öl pro Hektar Einbafläche [21].

Die Nutzung von Biomasse in der Industrie steht im Konflikt zur Nutzung zur Lebensmittelerzeugung. Es wird versucht dieses Problem zu lösen, indem nicht essbare Pflanzen zur Biomasse-Erzeugung angebaut werden, welche dennoch Ackerland benötigen, was auch für Nahrungsmittelpflanzen eingesetzt werden könnte, weshalb der Konflikt bestehen bleibt.

### 2.1.4.2. Herstellung

PA 11 wird durch Polykondensation von 11-Aminoundecansäure hergestellt, die als Nebenprodukt bei der Produktion von Heptaldehyd aus Rizinusöl anfällt. Rizinusöl besteht bis zu 85% aus Triglyceriden der Rizinolsäure (C18 – Carbonsäure). Die Herstellung von 11-Aminoundecansäure erfolgt in den folgenden fünf Stufen.

#### Umsetzung von Triglycerid zu Methylricinolat

Zuerst wird Triglycerid unter Zugabe von Methanol im Verhältnis 1:3 zu Methylricinolat verestert. Der Prozess findet in einem Rührreaktor statt in Gegenwart von Natriummethanolat. Die Reaktionstemperatur liegt bei ca. 80°C und die Reaktionszeit beträgt ca. 1 Stunde. Danach erfolgt die Trennung des abgesetzten Glycerins vom flüssigen Methylricinolat, welches nachfolgend mit Wasser gewaschen wird, um die Glycerin-Reste abzutrennen [3].

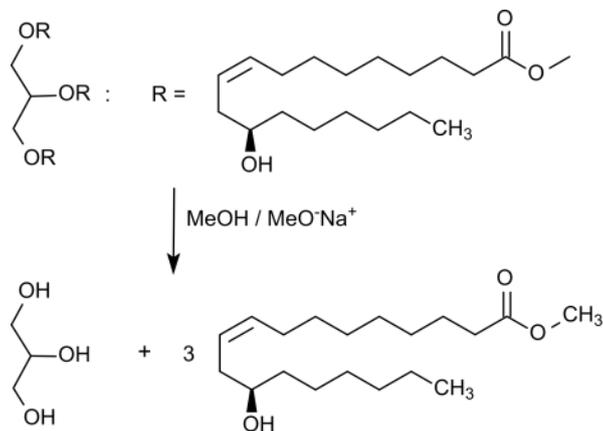


Abb. 11. Umsetzung von Triglycerid der Rizinolsäure zu Methylricinolat.

#### Pyrolyse des Methylricinolat zu Heptanal und Methylundecenoat

Das gewonnene Methylricinolat wird mit Hilfe von heißem Wasserdampf vaporisiert und in einem Spalttiefen bei einer Temperatur von ca. 400°C in Heptanal und Methylundecenoat (Methylundecylenat) gespalten. Die Verweilzeit im Steamcracker beträgt ca. zehn Sekunden. Als Nebenprodukt fällt eine Mischung aus gesättigten und ungesättigten C18-Carbonsäuremethylestern, die als Schmierstoffadditiv Verwendung finden kann [3].

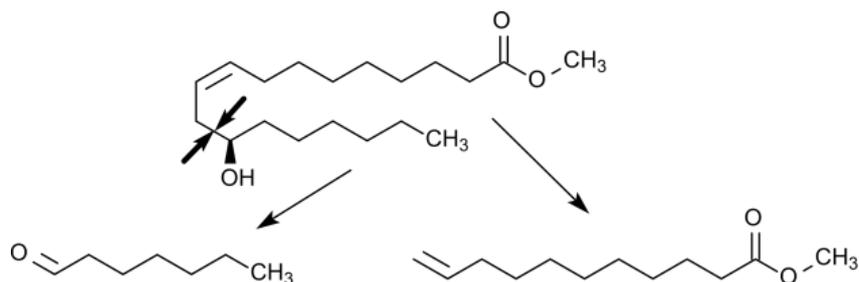


Abb. 12. Umsetzung von Methylricinolat zu Methylundecenoat.

### Hydrolyse des Methylundecenoats zu 10-Undecensäure

Die Hydrolyse verläuft innerhalb von einer halben Stunde unter Zugabe von Natronlauge bei 25°C. Man gewinnt dabei das Methanol zurück. Nach dem Beimischen von Salzsäure fällt die feste 10-Undecensäure aus [3].

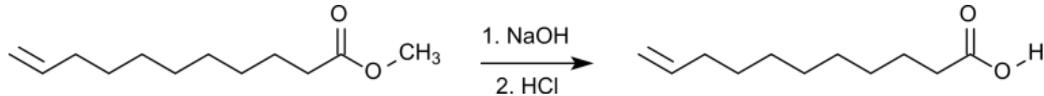


Abb. 13. Umsetzung von Methylundecenoats zu 10-Undecensäure.

### Hydrobromierung der 10-Undecensäure zur 11-Bromundecensäure

Im nächsten Schritt erfolgt die selektive Anlagerung von Bromwasserstoff an die Doppelbindung der 10-Undecensäure in einer Benzol-Cyclohexan-Lösung. Da die Reaktion stark exotherm ist, muss der Prozess unter intensiver Kühlung stattfinden. Die Ausbeute an 11-Bromundecensäure beträgt ca. 95%. Das Lösungsmittel wird nachfolgend abgetrennt und recycelt [3].

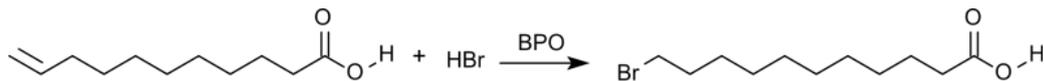


Abb. 14. Umsetzung von 10-Undecensäure zur 11-Bromundecensäure.

### Brom austausch in der 11-Bromundecensäure zu 11-Aminoundecensäure

Die Substitution von Brom durch die Aminogruppe verläuft bei ca. 20°C unter Überschuss an 11-Bromundecensäure in 40% wässriger Lösung von Ammoniak. Die optimale Reaktionszeit beträgt ca. 72 Stunden, da die Kristallisation von 11-Aminoundecensäure sehr langsam abläuft. Anschließend wird die Reinigung mit Wasser und Filtration durchgeführt und die 11-Aminoundecensäure-Kristalle werden getrocknet [3].

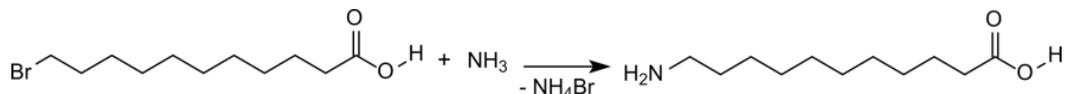


Abb. 15. Umsetzung von 11-Bromundecensäure zur 11-Aminoundecensäure.

Nachfolgend findet die Polykondensation von 11-Aminoundecensäure zu Polyamid 11 statt. Die Reaktion erfolgt in einem Dreizonen-Reaktor, wohin die im Wasser suspendierte Säure zugeleitet wird. Das Endprodukt ist ein PA 11 von niedriger bis mittlerer Viskosität, dessen Viskositätszahl 1,6 bis 1,9 beträgt. (DIN EN ISO 307:2007-08).

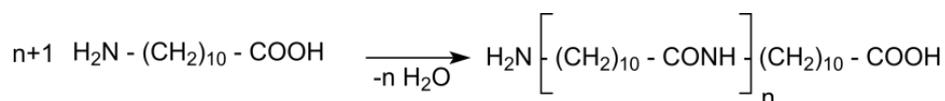


Abb. 16. Polykondensation von 11-Aminoundecensäure zu PA 11.

### **2.1.4.3. Chemische Eigenschaften**

Polyamid 11 ist ein Polymer vom AB-Typ (AS-Typ). Es ist ein Polykondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure. Die Säure hat eine Amino- und eine Carboxylgruppe. Die Aminogruppe  $-NH_2$  wird mit dem Buchstaben „A“ und die Carboxylgruppe  $-COOH$  mit einem „B“ oder „S“ bezeichnet. Da nur eine Monomer-Art an der Bildung des Polymers beteiligt ist, wird es als AB-Typ bezeichnet. In Analogie zum AB-Typen unterscheidet man auch die Polykondensationsprodukte vom AA-BB Typ, was darauf hinweist, dass das Polymer aus zwei Basischemikalien hergestellt wurde. Als klassisches Beispiel dafür dient PA 6.6, welches aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin hergestellt wird.

Das PA 11 zeichnet sich durch hervorragende Spannungsris- und Chemikalienbeständigkeit vor allem gegen organische Lösemittel, Kraftstoffe und Öle aus. Es besitzt allgemein eine gute Beständigkeit gegen mineralische Salze, Alkalien und organischen Säuren, ist aber anfällig vor allem gegen konzentrierte Säuren, Oxidationsmittel, UV-Strahlung und Phenole und kann auch in Gegenwart von chlorierten Lösemitteln zum Teil hydrolysiert werden [22].

### **2.1.4.4. Physikalische Eigenschaften**

Das PA 11 wird üblicher Weise in Granulatform geliefert und hat eine milchig weiße Farbe. Es ist ein Polykondensationsprodukt und hat eine teil-kristalline Struktur. Die Kristallit-Bildung beruht auf den Wechselwirkungen zwischen den Amidgruppen und den Methylengruppen. Erstere neigen zur Bildung von Wasserstoffbrücken und Zweitere zur Ausbildung von Van-der-Waals-Kräften. Das resultierende Eigenschaftsbild hängt somit vom Methylen-Carbonamidgruppen-Verhältnis ab. Die Wasserstoffbrücken bewirken die Stabilisierung von benachbarten Molekülabschnitten und eine Verkürzung des Abstandes zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Sie sind für die relativ hohen Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte von Polyamiden verantwortlich.

Bei Raumtemperatur sind alle Carbonamidgruppen nicht nur in kristallinen, sondern auch die in amorphen Bereichen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt und erst bei einer Temperatur oberhalb 100°C entstehen freie Carbonamidgruppen [3].

Das Wasseraufnahmevermögen geht auf die Dichte der Peptidgruppen zurück. Es wird ein  $CH_2/CONH$ -Verhältnis pro 100 Kettenatomen oder Konzentration von Carbonamidgruppen pro mMol/kg berücksichtigt. Je größer der Abstand zwischen zwei benachbarten Peptidgruppen ist, desto weniger Wasser wird aufgenommen. Der Feuchteinfluss auf das Eigenschaftsspektrum von PA11 ist somit sehr gering. Der maximale Sättigungsgrad bei 50% Luftfeuchte und Raumtemperatur (23°C) beträgt 1% [3, 22]. Ein Überblick über einige physikalische Eigenschaften ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4. Übersicht der wichtigen physikalischen Eigenschaften von PA 11, sowie anderen Polyamiden [3, 22].

Eigenschaft	Einheit	PA 11	PA 10.10	PA 6.10	PA 6
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,04	1,04	1,08	1,13
Schmelztemperatur	°C	186	202	210	215
Wasseraufnahme(Sättigung) bei 65% rel. Luftfeuchte 20°C	%	1,05	-	1,75	4,4
Wasseraufnahme(Sättigung) bei Wasserlagerung 20°C	%	1,85	1,8	3,5	10,5

Durch die niedrige Carbonamidgruppendichte resultieren folgende mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften von PA 11 wie eine niedrige Schmelztemperatur (186°C) und Glasübergangstemperatur bei 50°C in trockenem Zustand (45°C im Konditioniertem), gute Abriebbeständigkeit, ausgezeichnete Spannungsrissbeständigkeit, gute Zeitstandfestigkeit und eine niedrige Dichte [3]. Wichtige mechanische Kennwerte von PA 11 im Vergleich zu anderen Polyamiden sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Wichtige Materialeigenschaften von PA11 im Vergleich zu anderen Polyamiden [5].

Eigenschaft	Einheit	PA 6	PA 6.10	PA 11	PA 12
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,14	1,08	1,05	1,02
Zugfestigkeit	MPa	81	55	57	49
Bruchdehnung	%	200	<50	120	150
Biegefestigkeit	MPa	2700	2000	1170	1410
Wasseraufnahme	%	1,6	0,3	0,25	0,25
T <sub>g</sub>	°C	65-75	-	45	40
T <sub>m</sub>	°C	228	225	185	170-179

Die Eigenschaften von PA 11 hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch vom physikalischen Zustand ab. Hier spielen eine entscheidende Rolle der Massen- oder Volumenanteil und die Verteilung von amorpher und kristalliner Phase im Raum, die Art, Größe und Orientierung der Kristalle bzw. Sphäroliten, Spannungszustände an den Grenzen zwischen dem kristallinen und amorphen Bereich, die Art und Orientierung der amorphen Phase etc. [3].

## **2.2. Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe**

### **2.2.1. Waldumbau und Rohstoffzugänglichkeit**

Die auf dem Markt vorhandenen WPC-Produkte bestehen zum größten Teil aus einem Polyolefin und Nadelholzfasern [1], da Nadelholzbaumarten wie Kiefer und Fichte wegen ihrem schnellen Wachstum seit Jahrhunderten für industrielle Zwecke angebaut werden.

Schon seit Anfang des 18. Jahrhunderts stieg aufgrund der industriellen Entwicklung der Verbrauch von Holz an und die vorhandenen Laubwälder konnten den Bedarf an Energieholz nicht mehr decken. Das führte zur Einführung von geregelter Forstwirtschaft, welche sich um die Waldbestände kümmern sollte. Sie orientierte sich an schnellwachsende Nadelbaumarten wie Fichte und Kiefer, die als Übergangswälder zwischen Kahlfäche und Laubwäldern dienen sollten. Über mehrere Generationen wurden sie wiederverjüngt und nach dem zweiten Weltkrieg bestanden die Wälder hauptsächlich aus großflächigen Nadelbaum-Monokulturen. Sie entsprechen meistens der natürlichen Vegetation nicht, d.h. sie sind weder standortgerecht noch angepasst. Die Monokulturen bringen viele Problemen mit sich. Sie sind für viele Kalamitäten verantwortlich, wie z.B. Schädlingsbefall, Sturmereignisse und Krankheiten. Sie Verursachen eine Verarmung der Mineralböden und führen zu einer erhöhten Fremdstoffdeposition, was Schadstoffbelastungen in Boden und Grundwasser verursachen kann [24, 25]. Des Weiteren werden die großflächigen Nadelbaum-Anbauflächen bei den gegebenen sommertrockenen Witterungsbedingungen durch Waldbrand gefährdet.

Im Hinblick auf sich ständig verändernde klimatische Bedingungen ist ein Wald, der auf Monokulturanbau zurückgeht, nicht in der Lage sich an die Veränderungen, die in den nächsten 100 Jahren passieren werden, anzupassen. Die besondere Eigenschaft von Ökosystemen, sich ohne längere Sukzessionsfolgen und bei gleichzeitigem Erhalt von Lebensfunktion bei veränderlichen Umweltbedingungen strukturell selbst zu organisieren bezeichnet man als ökologische Plastizität [25]. Die ökologische Plastizität eines Baumes ist sehr begrenzt und nur im Rahmen eigener Anpassungsfähigkeit gegeben. Im Gegenteil ist die Plastizität einer Population unterschiedlicher Baumarten, die eine hinreichende Diversität besitzen, wesentlich größer. Man stellt sich eine optimale Waldgesellschaft vor, wo die Baumarten mit verschiedenen Anpassungsfähigkeiten ein breites Spektrum der Plastizität überdecken und ökologische Vorteile durch eine Symbiose schaffen.

Infolgedessen werden Bemühungen unternommen um den notwendigen Waldumbau durchzuführen. Vor allem wegen des Klimawandels, der mit einer Temperaturerhöhung und Niederschlagsverminderung einhergehen wird, versucht die Forstwirtschaft durch den Wechsel zu weniger anfälligen Baumarten den Wald an die zukünftigen, geänderten Bedingungen anzupassen. Die Mehrzahl der standortheimischen Laubbaumarten wie Buche, Eiche, Ahorn und Esche werden vom Klimawandel wahrscheinlich weniger getroffen als die in Deutschland bevorzugt angebaute Fichte, Kiefer und Lärche [26]. Das hauptsächliche Ziel des Waldumbaus ist es die Nadelbaumforste in naturnahe (Laub-)Mischwälder umzubauen, die die Vielzahl der gesellschaftlichen Ansprüche und Erwartungen an dieses Ökosystem, wie z.B. Erzeugung von Nutzholz, nachwachsenden Rohstoffen, Energieerzeugung, Klimaschutz, CO<sub>2</sub>-Fixierung, Tourismus, Ästhetik, Naturerlebnis, Freizeitaktivitäten, Biodiversitätsschutz und Grundwasserschutz, erfüllen können [24].

Einer der wichtigsten Vertreter der Mischbaumart ist die Buche, die sich durch mehrere positive Effekte auf das Waldökosystem auszeichnet. Die Beimischung der Buche in Nadelholzbestände führt zur Verbesserung der Bodenstruktur durch ihre stärkere Durchwurzelung, was maßgeblich die CO<sub>2</sub>-Speicherung im Boden stimuliert. Dies führt auch zu einer Verbesserung der Wasser- und Nährstoffversorgung der verbleibenden Nadelbäume. Des Weiteren fördert die Buche die Leistung der Wälder im Landschaftswasserhaushalt, was den erwarteten Klimaveränderungen entgegenwirkt.

Angesichts der Wichtigkeit der Buche als Mischbaumart und der eventuellen großflächigen Verbreitung dieser Baumart kann man erwarten, dass der Umsatz der Buche in der Holzindustrie steigen wird. Damit wird sie zur dritthäufigsten Baumart Deutschlands nach Fichte und Kiefer und zur häufigsten Laubbaumart. Der aktuelle Anteil am gesamten Holzvorrat des Landes beträgt 17,3%, was einer Menge von ca. 352 m<sup>3</sup>/ha entspricht. Das Zuwachspotential betrug im Zeitraum von 1987 bis 2002 etwa 11,7 m<sup>3</sup>/(a\*ha) (nur alte Bundesländer) und wird voraussichtlich ansteigen [29].

Heutzutage findet das Buchenholz seine Anwendung in vielen Bereichen der Holzindustrie. Wegen ihres hohen Heizwerts wird die Buche gern für die Energieerzeugung eingesetzt. Als Werkstoff benutzt man die Buche als Furnierholz, für die Möbel-, sowie Parkettproduktion und in der Kombination mit leichten Holztypen wie Pappel für die Ski- und Snowboard-Konstruktion. Einen weiteren Einsatz findet sie in der Papierherstellung als Lieferant von kurzfasrigem Zellstoff [27]. Die wichtigsten technologischen Eigenschaften des Buchenholzes im Vergleich zu Eichenholz sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

*Tabelle 6. Wichtige technische Eigenschaften der Buche im Vergleich zur Eiche [28].*

<b>Eigenschaft</b>	<b>Einheit</b>	<b>Buche</b>	<b>Eiche</b>
Rohdichte (bei 0% Holzfeuchte)	g/cm <sup>3</sup>	0,68 (KI = [0,49; 0,8])	0,65 (KI = [0,39;0,9])
Rohdichte (bei 15% Holzfeuchte)	g/cm <sup>3</sup>	0,72 (KI = [0,54; 0,9])	0,69 (KI = [0,43;0,9])
Biege-Elastizitätsmodul E <sub>II</sub>	MPa	14000	13000
Druckfestigkeit σ <sub>dB<sub>II</sub></sub>	MPa	60	52
Zugfestigkeit σ <sub>zB<sub>II</sub></sub>	MPa	135	110
Biegefestigkeit σ <sub>bB<sub>II</sub></sub>	MPa	120	95
Scherfestigkeit τ <sub>B<sub>II</sub></sub>	MPa	10	11,5
Bruchschlagarbeit α	kJ/m <sup>2</sup>	100	60...75
Härte nach Brinell	MPa	34	34
Wärmeleitfähigkeit λ	W/mK	0,16	0,13...0,20

\* KI – Konfidenzintervall.

## 2.2.2. Aufbau der Holzfasern aus Weich- bzw. Harthölzern

Die Buche zählt zu den Laubholzarten und wird als Hartholz bezeichnet. Nadelholzarten bezeichnet man als Weichholz, wobei es trotzdem sehr harte Nadelhölzer und sehr weiche Laubhölzer gibt. Der Unterschied zwischen beiden Holzarten liegt in dem strukturellen Aufbau des Holzes, sowie in der chemischen Zusammensetzung der Hauptkomponenten des Holzes, nämlich des Lignins, der Hemicellulose (auch Polyose genannt) und der Cellulose [30]. In Abb. 18 ist der strukturelle Aufbau einer Zellwand des Holzes dargestellt.

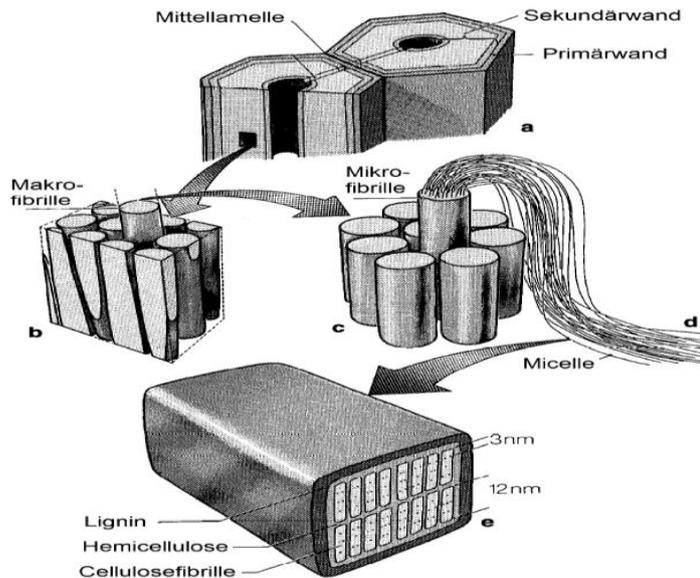


Abb. 17. Aufbau des Holzgewebes [35].

Einen Überblick über die unterschiedlichen Verhältnisse der drei Hauptsubstanzen von Holz in den verschiedenen Hölzern gibt Tabelle 7.

Tabelle 7. Chemische Zusammensetzung von ausgewählter Hart- und Weichhölzern [31].

Spezies	Botanischer Name	Cellulose	Lignin	Mannane	Xylane	Extr. Stoffe
		%	%	%	%	%
<b>Weichhölzer</b>						
Douglasie	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	38,8	29,3	17,5	5,4	5,3
Waldkiefer	<i>Pinus sylvestris</i>	40,0	27,7	16,0	8,9	3,5
Gemeine Fichte	<i>Picea abies</i>	41,7	27,4	16,3	8,6	1,7
Sibirische Lärche	<i>Larix sibirica</i>	41,4	26,8	14,0	6,8	1,8
<b>Harthölzer</b>						
Rot-Ahorn	<i>Acer rubrum</i>	42,0	25,4	3,1	22,1	3,2
Rotbuche	<i>Fagus sylvatica</i>	39,4	24,8	1,3	27,8	1,2
Papierbirke	<i>Betula papyrifera</i>	39,4	21,4	1,4	29,7	2,6
Malaiische Buche	<i>Gmelina arborea</i>	47,3	26,1	3,2	15,4	4,6

\* Extr. Stoffe – extrahierbare Stoffe.

## Lignin

Lignin ist ein Naturpolymer, das als Matrix im Verbundwerkstoff Holz dient. Es kann als verschiedenartige Verbindung der Hydroxyphenylpropen-Monomer-Einheiten betrachtet werden. Das sind *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (siehe Abb.18).

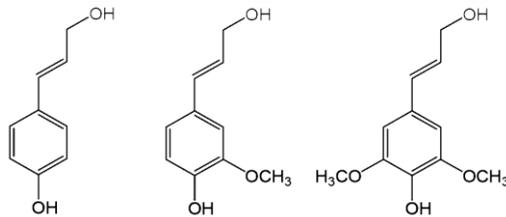


Abb. 18. Hydroxyphenylpropen-Moleküle: *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol [36].

Lignin ist ein druckfestes amorphes Material, in dem die mit der Polyose umgehüllte Cellulosefasern inkrustiert sind. Es entsteht eine kovalente Bindung zwischen Lignin und Zellulose, sowie Hemicellulose, deshalb spricht man von Lignocellulose. Lignin kann mit dem Beton im Verbundwerkstoff Stahlbeton verglichen werden. Die Cellulosefasern nehmen auf die Holzgewebe wirkende Zugkräfte auf und das Lignin dient der Aufnahme von Druckkräften [33].

Die Strukturen von Lignin sind nicht einheitlich und unterscheiden sich von Pflanze zu Pflanze. Laubhölzer enthalten mehr Sinapil-Elemente. Es bildet sich eine äußerst komplexe dreidimensionale Struktur, die am Beispiel von Buchenholz-Lignin wie in Abb. 19 dargestellt werden kann.

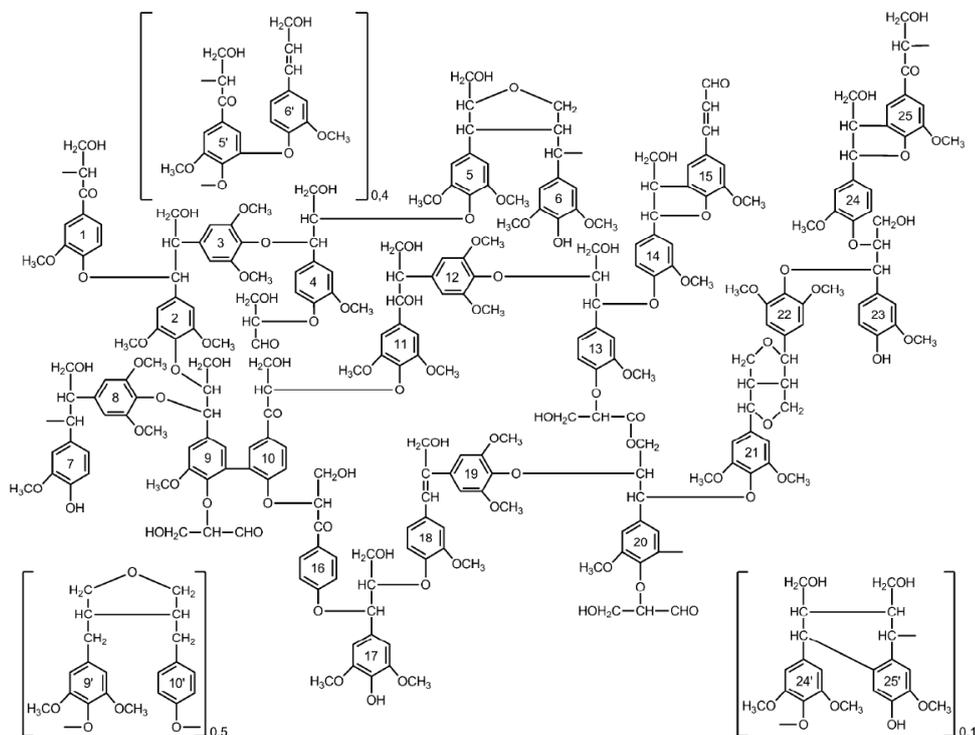


Abb. 19. Strukturen von Buchenlignin [32].

Wegen seiner sehr komplizierten Zusammensetzung und großen Anzahl an verschiedenen Bindungstypen wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Arylether-Bindungen, sowie dem breiten Gruppenspektrum (aliphatische und phenolische Hydroxyl-Gruppen, Aldehyd-, Keto- und Methoxy-Gruppen) ist das Lignin sehr schwer biologisch, sowie chemisch abbaubar im Vergleich zu anderen natürlichen Stoffen [33].

Lignin ist zwar chemisch sehr stabil, hat aber einen geringeren Widerstand gegen thermische Einwirkungen. Die ersten Abbauprozesse fangen schon bei Temperaturen von etwa 200°C [34] an, was den Einsatz von Lignin für eine Verbundwerkstoffherstellung beschränkt und nur mit einem Polymer möglich macht, dessen Schmelztemperatur unter 200°C liegt.

Mittels einer thermogravimetrischer Analyse können thermische Abbauprozesse des Holzes bestimmt werden. In Abb. 20 sind die Gewichtverluste der einzelnen Holzkomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

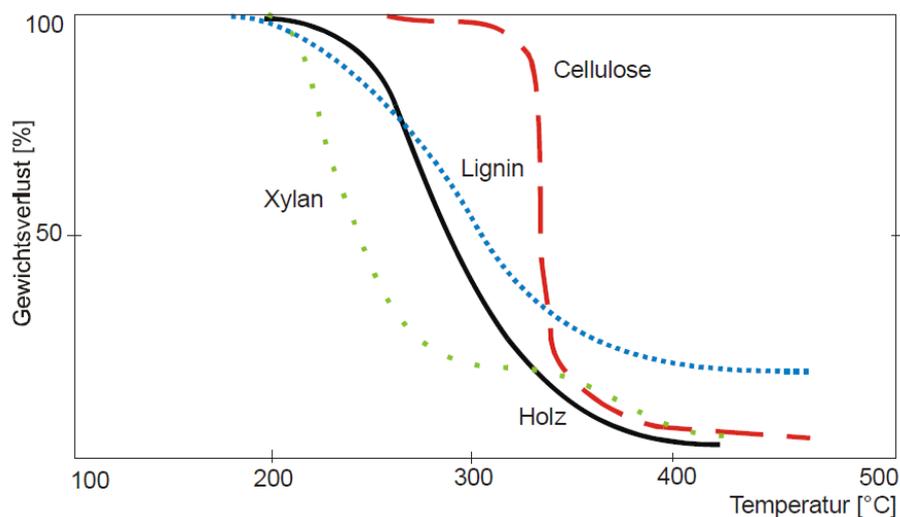


Abb. 20. Thermische Zersetzung von Holzbestandteilen der Laubhölzer anhand einer thermogravimetrischen Analyse [41].

## Cellulose

Cellulose ist ein Naturpolymer und ein Bestandteil des Holzes, welches aus Glucose-Molekülen besteht, die eine lineare, kettenförmige Molekülstruktur annehmen. Die Polymerketten sind zu einer parallelen Anordnung und der Ausbildung von kristallinen Bereichen fähig. So entstehen feine Cellulosemoleküle, die Elementarfibrille bilden. Diese Elementarfibrillen übernehmen die Faserverstärkungsfunktion des biogenen Verbundwerkstoffs Holz, wo Lignin als druckfeste Matrix vorliegt.

Der Kristallinitätsgrad von Cellulose beträgt im Mittel ca. 60%, kann aber auch einen Wert von 80% erreichen. Die Kristallinität nimmt mit dem Alter des Materials zu. Des Weiteren bilden sich hochkristalline Cellulosen im sogenannten Reaktionsholz, das sich infolge einer von außen gerichteten mechanischen Beanspruchung bei den Laubhölzern ausbilden kann [39].

Wegen ihres hohen kristallinen Anteils ist die Cellulose nicht wasserlöslich und nur durch einen Angriff von starken Laugen oder Säuren ist ein Auflösen der Wasserstoffbrückenbindungen in den kristallinen Bereichen möglich [39]. Die Bindungen zwischen den einzelnen Cellulose-Molekülen gehen auf die Wasserstoffbrückenbindung zurück und sind nicht kovalent. Der Aufbau eines Cellulose-Moleküls ist in Abb. 21 dargestellt.

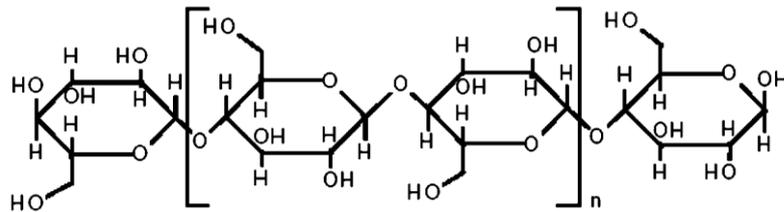


Abb. 21. Cellulose-Molekül - Strukturformel [39].

Beim Einsatz der Buchenholzfasern für die Herstellung von WPC muss berücksichtigt werden, dass das Buchenreaktionsholz, welches bei der Faser-Herstellung aus Resten der Holzindustrie enthalten sein kann, die mechanischen Eigenschaften des hergestellten WPC-Compounds im starken Maß beeinflussen kann.

### Hemicellulose (Polyose)

Hemicellulose ist ein amorphes biogenes Polymer und besteht aus Polysacchariden niedrigerer Molmasse, die im Gegensatz zu Cellulose verzweigt sind. Die Verzweigung der Polyose hemmt die parallele Anordnung der Polymerketten und hindert die Kristallbindung. Polyose besteht aus verschiedenen Saccharid-Monomeren und wird deshalb als Heteroglykan bezeichnet. Die Polyosen sind in der Lage, sich sowohl über die Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulose zu verbinden als auch chemische und physikalische Bindungen mit Lignin einzugehen [38].

Neben dem Lignin gehört die Hemicellulose zu den Bindemitteln für die Cellulosefaser. In der Pflanzenzelle des Holzes (Primärwand) bildet Polyose mit Pektin und den Zellwandproteinen eine komplexe Matrix, die einzelne Cellulosemoleküle umhüllt und zur Bildung einer Micelle führt [37].

Es werden zwei wichtige Typen von Hemicellulose unterschieden: Mannane (Poly-Hexosen) und Xylan (Poly-Pentosen). Laubhölzer enthalten mehr Xylan (15-30%) als Mananne (3-5%) und Nadelhölzer enthalten mehr Mananne (15-25%) und weniger Xylan (5-10%), d.h. Laubhölzer enthalten überwiegend Hemicellulose in der Form von Pentosen und Nadelhölzer in der Hexosen-Form [38, 33]. Eine strukturelle Anordnung der Glucosemoleküle von Laubholzxytan (Poly-Pentose) bzw. Nadelholzglucomannane (Poly-Hexose) sind in den Abb. 22 bzw. 23 dargestellt. Laubholzxytane bestehen aus  $\beta$ -(1,4)-glykosidisch verknüpften Xylose-Molekülen, die partiell acetyliert sein können und  $\alpha$ -(1,2)-glykosidisch verbundene 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten besitzen [38].

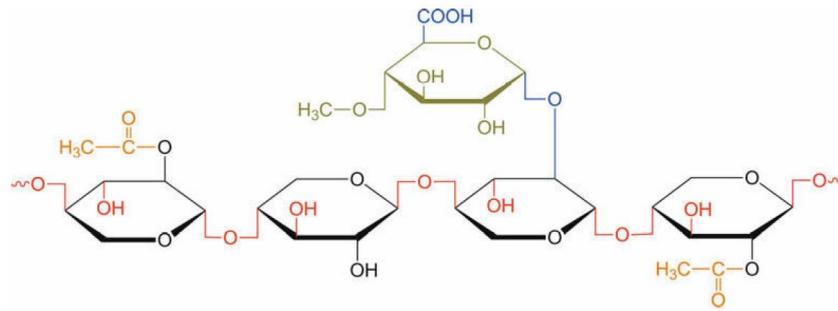


Abb. 22. Struktur von Xylan [38].

Mannanen bestehen aus  $\beta$ -(1,4)-glykosidisch verknüpften Mannose- und Glucose-Molekülen, die teilweise acetyliert sind und  $\alpha$ -(1,6)-glykosidisch verbundene Galactose-Einheiten besitzen [38].

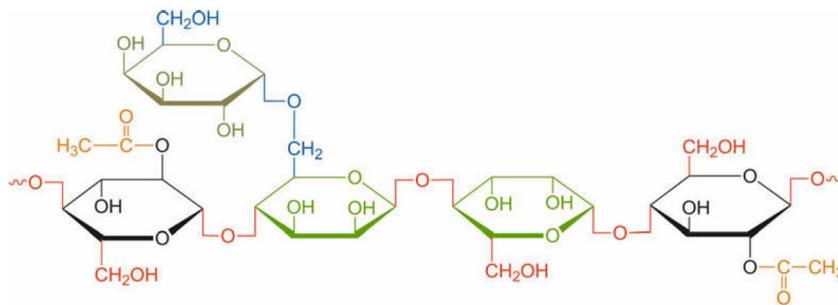


Abb. 23. Struktur von Mannane [38].

## Mechanischer Aufschluss des Holzes

Einen Überblick über die mögliche mechanische Verfahren, die zur Herstellung von Holzfasern verwendet werden können ist auf der Abb. 24 dargestellt.

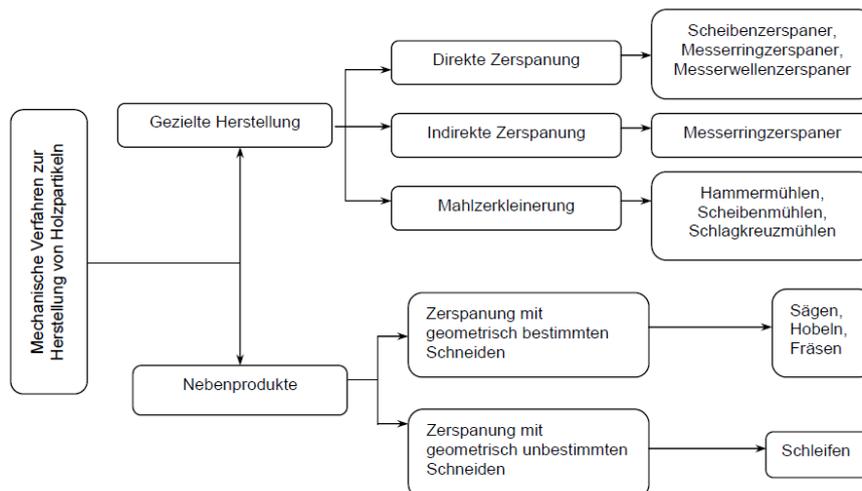


Abb. 24. Verfahren und Apparate zur mechanischen Herstellung von Holzfasern [40].

Für die Herstellung von Buchenholz-Refinerfasern wurde ein Refiner-Verfahren verwendet. Bei den Refiner-Verfahren werden Holz-Hackschnitzel verwendet, die zwischen zwei metallischen, flachen oder konischen Refinerscheiben mit zum Teil komplexen, strukturierten Oberflächen gemahlen werden. Durch auf das Holz wirkende Scherkräfte werden die mit Lignin verklebten Holzfasern getrennt, wobei eine mechanische Schädigung der Holzfasern erfolgt. Das entstehende Produkt heißt Holzstoff (Faserstoff). Dabei verbleiben alle Bestandteile des Holzes im Faserstoff. Die Holzfasern durch das Aufschlussverfahren zum Teil zerstört werden, verschlechtern sich zum Teil ihre mechanischen Eigenschaften. Durch die Einstellung der Spaltenweite zwischen den Mahlkörper können Faserstoffe unterschiedlicher Größe hergestellt werden [46]. In Abb. 25 ist eine Zerkleinerung von Holz-Hackschnitzeln mit Hilfe eines Scheibenrefiners dargestellt.

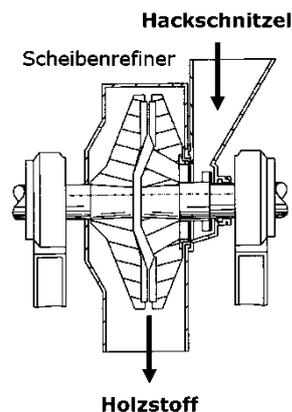


Abb. 25. Mechanische Zerkleinerung von Hackschnitzeln zu Holzstoff mittels eines Scheibenrefiners [45].

Es gibt drei Möglichkeiten zur Herstellung von Refinerfasern. Sie unterteilen sich in RMP- (refiner mechanical pulp), TMP- (thermomechanical pulp) oder CTMP- (Chemithermomechanical pulp) Verfahren.

Das einfachste Refiner-Verfahren ist RMP. Es ist reine mechanischer Aufschluss von Holz-Hackschnitzeln unter dem atmosphärischen Druck. Die Holzfasern werden wegen der starken mechanischen Einwirkung zum Teil beschädigt, sind relativ kurz und haben schlechtere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu anderen Prozessen (TMP und CTMP). Infolgedessen findet dieses Refiner-Verfahren eher selten seine Anwendung für die Holzfasernherstellung, wenn diese als Verstärkungsmaterial für einen Polymer eingesetzt werden müssen [46].

Das TMP-Verfahren ist das am meisten verbreitete Verfahren in der Holzstoffproduktion. Es werden Mahlgarnituren unterschiedlicher Geometrie eingesetzt, um die gewünschte Fasergeometrie zu erreichen. Der Mahlvorgang erfolgt nach einer Vorwärmung bei einer Temperatur von ca. 150 bis 170°C, um das im Holz vorhandenen Lignin zu erweichen und die Fasern leichter auseinander trennen zu können. Es ergibt sich ein hoher Anteil an langen Fasern, die relativ gute Festigkeitswerte aufweisen [46, 47]. Nach diesem Prinzip werden die Buchenholz-Refinerfaser hergestellt.

Beim CTMP-Verfahren werden die Holz-Hackschnitzeln während einer Vorwärmung bis zu 150-170°C, sowie während des Mahlvorganges mit Chemikalien behandelt um den Aufschluss von Fasern zu begünstigen. Die einzelnen Holzfasern sind durch eine

Ligninschicht miteinander verbunden und werden bei einer Chemikalienbehandlung durch die partielle Auflösung von Lignin-Bindungen getrennt. Die Fasertrennung erfolgt wesentlich leichter und schonender als bei TMP. Nach diesem Verfahren erhält man Fasern mit den besseren Festigkeitswerten. Als Chemikalien werden z.B. Natronlauge (NaOH) in einer Kombination mit Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) verwendet. Durch die Einführung der Sulfonsäuregruppe in das Ligninmolekül erfolgt die Hydrolyse der Lignin-Kohlenhydratbindung. Der Nachteil dieses Prozesses liegt daran, dass die Chemikalien-Kosten die Faserherstellung erheblich erhöhen und die entstehen Abwässer extra behandelt werden müssen [47].

### **2.2.3. WPC auf Basis von Weichholzfaser**

Holz-Polymer-Verbundwerkstoffe und ihre Produkte auf Basis von Weichholzfaser (Nadelhölzer) haben den größten Anteil des WPC-Marktes. Am häufigsten werden sie für die Produktion von Terrassen-Profilen, Türen- bzw. Fensterrahmen oder Innenverkleidungen von PKW eingesetzt. Die typischen Polymere, die ihre Anwendung in diesem Bereich finden sind Polypropylen (PP) mit 82% Marktanteil, Polyethylen (PE) mit 10% und Polyvinylchlorid (PVC) mit 8% der gesamten WPC-Produktion (bezogen auf den deutschen Markt), sowie andere Polymere, deren Schmelztemperatur unter 200°C liegt [1].

Als Verstärkungskomponente können Holzspäne, Holzmehl oder Cellulose-Fasern eingesetzt werden, wobei einer der entscheidenden Parameter der Schlankheitsgrad (das Verhältnis von Breite zu Länge) der Fasern ist. Der typische Schlankheitsgrad für Nadelholz-Fasern ist 1:100, mit einer mittleren Länge von etwa 3000 µm und einem mittleren Durchmesser von etwa 30 µm. Das sind typische Abmessungen für Fichte, Kiefer, Tanne [1].

Andere wichtige Kriterien für den Einsatz von Holzfasern zur WPC-Produktion sind der Preis und qualitative Aspekte wie Restfeuchte und Harzgehalt. Verwendung finden solche Weichhölzer wie Fichte, Kiefer, Douglasie u.a., die zu Bauwerkstoffen bei der Sägeproduktion verarbeitet werden. Die anfallenden Nebenprodukte dieser Produktion wie z.B. Sägespäne können nach einem Klassier-Vorgang, entsprechend ihrer Morphologie für die WPC-Herstellung eingesetzt werden [1].

Der Anteil des Holzes in einem Holz-Plastik-Verbundwerkstoff kann bis zu 80% betragen. Neben dem Holz können auch unterschiedliche Additive in Höhe von 2-4% des gesamten Massenanteils verwendet werden. Den Rest bildet eine Polymermatrix. Die Additive sollen die gewünschten Eigenschaften des Verbundwerkstoffes verbessern wie z.B. den Schutz gegen UV-Strahlungen oder eine Verbesserung der Compoundierbarkeit [1].

Um eine ausreichende Bindung zwischen der hydrophilen Oberfläche der Holzpartikel und der hydrophoben Matrixoberfläche des Kunststoffes herzustellen, wird ein Haftvermittler eingesetzt wie z.B. mit Maleinsäureanhydrid (MAH) gepropftes Polypropylen. Insbesondere wird MAH bei PE und PP verwendet, um gute mechanische Eigenschaften zu erzielen [1]. Es entstehen kovalente Bindungen zwischen dem Haftvermittler der Polymermatrix und den Fasern, wie es in Abb. 26 zu sehen ist [40].

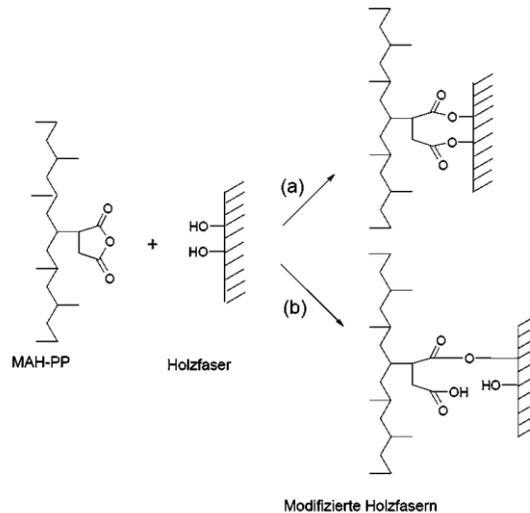


Abb. 26. Wirkprinzip der Haftvermittler: a) komplett verestert, b) teilweise verestert [40].

Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe weisen bessere mechanische Eigenschaften als reine Polymermatrizen auf. Es verbessern sich bei steigendem Holzfasergehalt solche Eigenschaften wie Zug- und Biegefestigkeit, sowie die Steifigkeit, während die Schlagzähigkeit und Querschrumpfung sich deutlich verschlechtern [40].

#### 2.2.4. WPC auf Basis von Hartholzfasern

Die WPC auf Basis von Hartholzfasern sind weniger bekannt, aufgrund der geringeren Nutzung von Laubbäumen in der Holzindustrie, aber sie können in gleichem Maße wie die Weichholzfasern mit unterschiedlichen Polymermatrizen kombiniert werden.

Im Vergleich zu den Weichholzfasern besitzen die Hartholzfasern eine höhere Festigkeit und bessere Schlagzähigkeitswerte infolge einer größeren Roh-Dichte, die auf die Holzmorphologie zurück geht [40]. Die typischen Abmessungen von Hartholzfasern liegen im Bereich von 1000-1500  $\mu\text{m}$  (Länge) und 16-30  $\mu\text{m}$  (Breite) [30] (z.B. für die Buche sind sie 1050  $\mu\text{m}$  lang zu 19,1  $\mu\text{m}$  breit [43]). Sie sind fast doppelt bis dreimal so kurz wie die Weichholzfasern bei einer mittleren Länge von 3000  $\mu\text{m}$  zu 30  $\mu\text{m}$  Breite [1] und können deshalb besser in einen Polymerwerkstoff eingemischt werden.

Einen eindeutigen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Holzfasern haben die Fasermorphologie (Schlankheitsgrad), Holzmorphologie (Spät- und Frühholz, Druck- und Zugholz), sowie die chemische Zusammensetzung (Anteil von Lignin, Hemicellulose, Cellulose). Bei steigendem Anteil der Cellulose steigen die Zugfestigkeitswerte. Außerdem führt eine Entfernung von Lignin und Hemicellulose zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Fasern, was die Faser-Matrix-Adhäsion verbessert [42]. Wegen des politisch motivierten Waldumbaus von Nadelholzwäldern zu den ursprünglichen Mischwäldern ist es zu erwarten, dass der Anteil von Buche in der Holzproduktion und WPC-Herstellung steigen wird. Die Buchenholzfasern bestehen zu 39,4% aus Cellulose, zu 29,1% aus Hemicellulose (davon 27,8% Xylane und 1,3% Mannane), 24,8% Lignin und etwa 1,2% extrahierbarer Stoffe [31].

## **Thermische Stabilität**

Die thermische Stabilität von Buchenholzfasern hängt davon ab, welche chemischen Bestandteile gegenüber einer thermischen Einwirkung am wenigsten widerstandsfähig sind und wie groß der Anteil dieser ist. In Abb. 20 ist das thermische Verhalten von Laubhölzern dargestellt. Als erstes beginnen die Polyose (hauptsächlich Xylane) und Lignin sich zu zersetzen, was schon ab einer Temperatur von etwa 200°C bemerkbar ist. Die Zersetzung von Lignin läuft langsamer ab, da es eine größere Molmasse und eine vernetzte Struktur hat. Die Degradierung von Cellulose, die am widerstandsfähigsten gegenüber thermischer Zersetzung ist, beginnt erst ab ca. 280°C. D.h. bei der Verarbeitung von Buchenholzfasern oberhalb 200°C es ist sinnvoll als erstes den Hemicellulose- und eventuell auch den Lignin-Anteil in den Holzfasern zu verringern.

## **Fasergeometrie**

Die optimale Größe von Holzfasern für die Verarbeitung mit einem thermoplastischen Polymer mittels Extrusion liegt im Bereich von 0,24 bis 0,35 mm (bei einer Dicke von 20 bis 30 µm) [42]. Bei diesen Abmessungen liegt eine große spezifische Oberfläche vor und die Holzfasern können sich bei einer Compoundierung besser in einer Polymerschmelze verteilen. Des Weiteren ist die Mischung mit dem Einsatz von kurzen Fasern mehr homogener im Vergleich zu langen Fasern, was auch positiv auf das Eigenschaftsprofil wirkt. Sie haben eine bessere Dimensionsstabilität und sind weniger brüchig bei der Verarbeitung [42]. Da die Buchenholzfasern eine typische Abmessung von 1,00 mm zu 20 µm haben und kürzer sind als durchschnittliche Nadelholzfaser (3,39 mm zu 35 µm) kann man vermuten, dass sie sich besser verarbeiten lassen.

## **Einfluss von Feuchtigkeit**

Der Wassergehalt der Fasern hat einen deutlichen Einfluss auf das Eigenschaftsprofil. Der Anteil der Hemicellulose, die mit den amorphen Bereichen von Cellulose für die Wasserlagerung verantwortlich ist, bestimmt die Neigung der Faser zur Feuchteaufnahme. Deshalb muss man besonders darauf achten, dass vor jeder Verarbeitung die Hartholzfasern getrocknet werden. Ansonsten können Entgasungs- und andere Probleme bei der Verarbeitung auftreten.

Infolge der Anbindung von Wassermolekülen an den –OH –Gruppen ändert sich die Geometrie der Fasern aufgrund des Aufquellens von Cellulosefibrillen und Polyose. Bei einem Quellen von Holz bzw. Holzfasern entstehen enorme Drücke, die einen Wert von etwa 1630 bar erreichen können, was die Festigkeit der Compounds beeinträchtigen kann [42]. In Abb. 27 ist die Anbindung von Wasser-Molekülen an das Holz dargestellt.

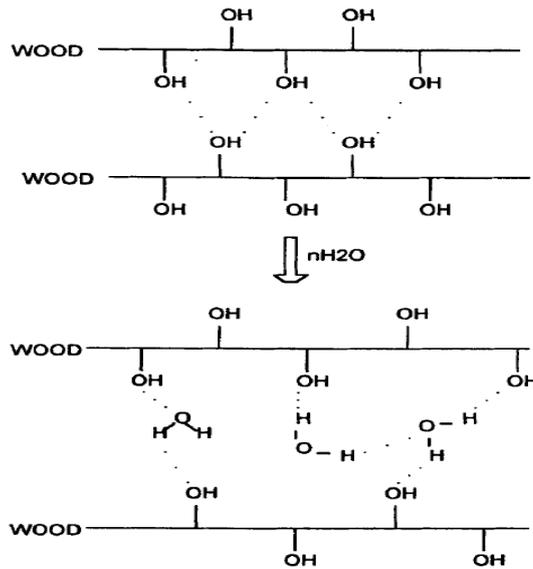


Abb. 27. Quellen von Holz [42].

Die resultierenden mechanischen und thermischen Eigenschaften von WPC auf Basis von Buchenholzfaser sind stark von der Fasergeometrie, der Art des Holzes, sowie von der chemischen Zusammensetzung, nämlich dem Anteil von Cellulose, Lignin und Polyose abhängig. Des Weiteren können durch eine chemische Behandlung die thermische Stabilität der Fasern, sowie die Faser-Matrixadhäsion und das Wasseraufnahmeverhalten deutlich verbessert werden.

### Chemische Behandlung der Buchenholzfaser

Die chemische Modifizierung der Buchenholzfaser (BHF) verfolgt das Ziel ihre mechanischen Eigenschaften zu verbessern durch eine Modifikation von Cellulose I zu Cellulose II. Des Weiteren ist sinnvoll den Anteil von Lignin und Hemicellulose wegen des geringeren thermischen Widerstands und der Neigung von Polyose zur Wasseraufnahme zu verringern, wobei in den meisten Fällen die Polyose als Kitt-Substanz für die Cellulose dient und damit die Festigkeit der Holzfasern verbessert.

Infolge der Verringerung der thermisch instabilen Bestandteile des Holzes wie Polyose und Lignin werden die thermischen Eigenschaften der Holzfasern verbessert. Das ermöglicht eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen und eine längere Verweilzeit, was die Faserverteilung in der Polymerschmelze verbessert. Außerdem ist es möglich Polymere mit einer Schmelztemperatur über 200°C zu verwenden.

Ferner erhöhen sich infolge einer chemischen Modifikation die spezifische Oberfläche der Holzfasern, sowie der Anteil an freien OH-Gruppen, was eine bessere Anbindung der Fasern an die Polymer-Matrix gewährleistet. Die Nachteile der chemischen Behandlung sind der Aufwand der chemischen Modifizierung und als Folge die ansteigenden Produktionskosten, sowie die Umweltbelastung in Form von anfallenden Abwässern nach einem Seuch- bzw. Bleichprozess (z.B. NaOH-Lösung mit Lignin).

Die chemische Behandlung von Buchenholzfaser besteht aus zwei Stufen. Beim Seuchen wird die Cellulosenstruktur modifiziert, sowie der Lignin- und Polyoseanteil

verringert. Das Bleichen dient der Verbesserung der optischen, sowie mechanischen Eigenschaften der Fasern und weiterer Entfernung der Lignin-Anteile [48].

Als klassisches Seuch-Verfahren kann man das Sulfit- und Sulfat-Verfahren benennen. Sie werden eingesetzt um die Lignin- und Hemicellulose-Anteile in den Holzfasern zu minimieren. Damit erreicht man bessere Festigkeitswerte der Fasern, sowie eine größere spezifische Oberfläche, die für die Faseradhäsion (Faser-Faser-, sowie Faser-Polymer-Bindung) entscheidend ist.

Das Sulfit-Verfahren beruht auf der chemischen Reaktion des Lignins mit der Hydrosulfitgruppe ( $-\text{HSO}_3$ ) des Calcium-Bisulfits ( $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ). Die Holzfasern werden bei einer Temperatur von ca.  $125\text{-}140^\circ\text{C}$  und einem Druck von etwa  $5\text{-}10$  bar innerhalb von  $9\text{-}18$  Stunden gekocht [39].

Beim Sulfat-Verfahren wird der Holzstoff mittels alkalischer Laugen mit Zusätzen von Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ), Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) aufgeschlossen. Es verbleibt ein größerer Anteil der Hemicellulose in den Fasern, was zu höheren Festigkeitswerten führt [39].

Zum Bleichen zählt man die nachfolgende Behandlung von Zellstofffasern mittels Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Ozon, Chlor oder Chlorverbindungen, die als Katalysator wirken. Die Strukturen von Lignin, Polyose-Reste und sogar zum Teil Cellulose werden angegriffen. Es verbleiben geringere Anteile an Lignin und Polyose bei einem höheren Anteil von Cellulose. Des Weiteren dient das Bleichen zur Entfernung der Verunreinigungen aus den Fasern und Verbesserung ihren optischen, sowie mechanischen Eigenschaften [39].

Die zugrunde liegende Polymerstruktur der Cellulose ändert sich infolge des Seuchens und Bleichens nicht. Es kommt lediglich zu Umstrukturierungen in der Anordnung der Cellulose-Ketten in einer Elementarzelle und daraus resultierenden Unterschieden im Aufbau des intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückensystems [49]. In Abb. 28 sind die zwei wichtigsten Cellulose-Strukturen dargestellt:

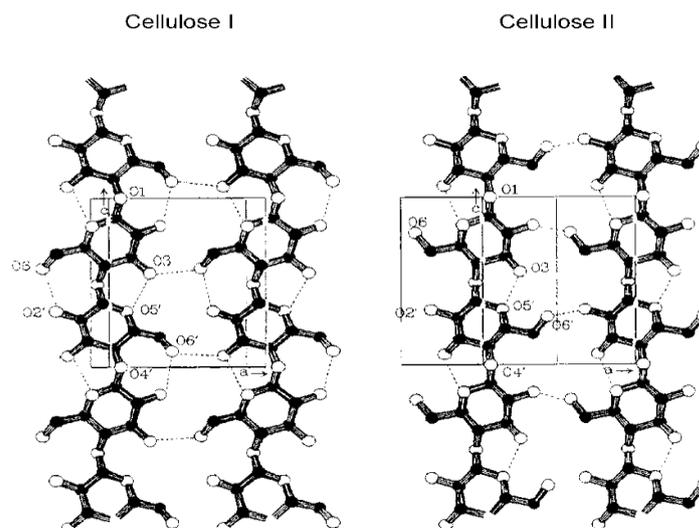


Abb. 28. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Celluloseketten bei Cellulose I und II [49].

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Versuchsmaterialien

##### 3.1.1. Polyamid 11

Als Matrix für die Herstellung von den Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen auf Basis regenerativer Rohstoffquelle wurde ein Polyamid 11 (Rilsan BESNO TL) der Firma „Arkema“ verwendet. PA 11 wird seit den fünfziger Jahren aus 11-Aminoundecansäure hergestellt, welche durch die Spaltung von Rizinusöl erzeugt wird (siehe Kapitel 2.1.4.2) Es stellt ein bio-Polymer dar, das zu 100% aus einer pflanzlichen Quelle stammt und eine verbesserte CO<sub>2</sub>-Bilanz im Vergleich zu konventionellen Polyamiden aufweist.

Der Preis für dieses Produkt beträgt derzeit ca. 10 €/kg und ist im Vergleich zu anderen Polyamiden wie PA 6 (2,10 - 2,40 €/kg) oder PA 6.10 (4,3 – 4,7 €/kg) relativ hoch [5]. Sein Vorteil liegt darin, dass es eine Schmelztemperatur unter 200°C, sowie eine sehr geringe Wasseraufnahme und als Folge sehr guten Dimensionsstabilität hat. Außerdem, ist es für eine Verarbeitung mit Holzfasern geeignet.

Die wichtigsten physikalischen, sowie technischen Eigenschaften sind in Tabelle 8 dargestellt. PA 11 wird in einer Granulatform geliefert und hat milchig weiße Farbe. Vor jeder Verarbeitungsstufe wurde das Granulat in einem Umluft-Trockner bei einer Temperatur von 100°C innerhalb von 5 Stunden getrocknet.

Tabelle 8. Daten von Polyamid 11(Rilsan BESNO TL) [44].

Haupteigenschaften	Methode	Einheiten	Typische Werte
Typ und Kennzeichnung	ISO 1874	-	PA 11, EHL, 22-010
Anteil des biobasierten Kohlenstoffes	ASTM 6866	%	>98
Dichte	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,02
Schmelztemperatur	ISO 11357	°C	186

##### 3.1.2. Buchenholzfasern

###### Buchenholz-Refinerfasern und Buchenholz-Späne

Für die Entwicklung der Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen wurden Buchenholzfasern (BHF) unterschiedlicher Morphologie verwendet: die Buchenholz-Refinerfasern (RF), sowie Buchenholzspäne (Sp.). In Abb. 29 sind die Buchenholz-Refinerfasern und Buchenholzspäne dargestellt.

Die Buchenholzspäne können auf verschiedene Wege hergestellt werden. Eine der Möglichkeiten ist die Nutzung von Abfällen einer Sägeproduktion. Die müssen aber klassiert werden um die einheitliche Größe der Holzfasern zu erzielen. Sie sind auch durch eine direkte Zerspannung eines Holzstammes mittels eines Scheibenzerspanner erhältlich. Der Vorteil eines solchen Prozesses liegt darin, dass man die Späne von einheitlicher Morphologie bekommt und ihre Größe ist einstellbar. Dieser Prozess wurde verwendet für die Herstellung von Buchenholzspänen.



*Abb. 29. Darstellung von Buchenholzfasern unterschiedlicher Morphologie. Buchenholz-Refinerfasern (links); Buchenholzspäne (rechts).*

In Abb. 30 sind gebleichte Buchenholz-Refinerfasern (gRF) und gebleichte Buchenholzspäne (gSp.) dargestellt:



*Abb. 30. Gebleichte Buchenholz-Refinerfasern (links) und Buchenholzspäne (rechts).*

Für die chemische Behandlung der Buchenholzfasern wurde sogenannte „Flasin-Verfahren“ verwendet. Es besteht darin, dass die Buchenholzfasern in einer alkalischen NaOH-Lösung von ca. 270-330 g/l bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 30°C und anschließend bei 80 bis 150°C innerhalb von mehreren Stunden, mit nachfolgenden Auswaschen und Trocknen behandelt werden. Durch die Lagerung der Cellulose in konzentrierter NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 10 bis 20°C (sogenannte Mercerisierung) und nachfolgendem Auswaschen dieses Lösungsmittel erfolgt die Umwandlung der nativen Cellulose (Cellulose I) in die regenerative Cellulose (Cellulose II), was die Festigkeit der Holzfaser erheblich erhöht [48].

Mit nachfolgendem Bleichen mittels Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) werden der Quellprozess und die Umstrukturierung der Cellulose-Fasern fixiert und Lignin, sowie Polyose-Anteile verringert. Es werden die Verunreinigungen aus den Zellstofffasern entfernt und Weißgrad, sowie Festigkeit der Fasern erhöht [48]. Vor jeder Verarbeitung wurden die Buchenholzfasern bei einer Temperatur von 100°C innerhalb von fünf Stunden bis zu einem Feuchtegehalt von ca. 3 % getrocknet.

## 3.2. Versuchsdurchführung

### 3.2.1. Versuchsmatrix

Für die Herstellung der Holz-Polymer-Verbundwerkstoff wurden drei unterschiedliche Füllgrade mit 30%, 40% und 50% Anteil an Buchenholzfasern, sowie vier unterschiedliche Fasertypen untersucht. Es wurden somit insgesamt zwölf verschiedene Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe auf Basis von PA 11 mit Buchenholzfasern miteinander, sowie mit dem reinen Polymer verglichen. Von jedem Compound wurden Prüfkörper vom Typ Rechteck (80x10x4) nach DIN ISO 178, sowie Prüfkörper vom Typ 1BA nach DIN ISO 527 hergestellt. Nach DIN ISO 527 (Zugversuch), DIN ISO 178 (Biegeversuch) und DIN ISO 179 (Kerbschlagbiegeversuch) wurden jeweils sechs Prüfkörper im spritzfrischen und sechs Prüfkörper im konditionierten Zustand (nach DIN ISO 1110) für jeden Verbundwerkstoff getestet. Die Prüfung der Wärmeformbeständigkeit (HDT) erfolgte nach DIN ISO 75 an den sechs spritzfrischen Prüfkörpern. In der Tabelle 9 sind die WPC-Rezepturen und ihre Bezeichnungen dargestellt.

*Tabelle 9. Versuchsmatrix: Überblick über die verwendeten Fasertypen, den Füllgrad und die hergestellten Compounds.*

Fasern-Typ	Füllgrad	Material Bezeichnung
Buchenholzrefinerfasern (RF)	30%	WPC-RF-30
	40%	WPC-RF-40
	50%	WPC-RF-50
Buchenholzspäne (Sp)	30%	WPC-Sp-30
	40%	WPC-Sp-40
	50%	WPC-Sp-50
Gebleichte Buchenholzrefinerfasern (gRF)	30%	WPC-gRF-30
	40%	WPC-gRF-40
	50%	WPC-gRF-50
Gebleichte Buchenholzspäne (gSp)	30%	WPC-gSp-30
	40%	WPC-gSp-40
	50%	WPC-gSp-50

### 3.2.2. Verarbeitungsparameter

#### Laborkneter

Die Compoundierung der WPC auf Basis von PA 11 mit Buchenholzfasern (BHF) erfolgte mit dem Labormesskneter „HAAKE Rheomix 600 OS“. Es handelt sich um einen diskontinuierlichen Prozess, bei dem die Ausgangsstoffe unter gegebenen Bedingungen, batchweise zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet werden. Der Kneter besteht aus einer beheizten Mischkammer, die aus drei Segmenten zusammengebaut ist, sowie zwei Rotoren. Die Segmente dienen zur Temperaturregung der Mischkammer und werden jeweils von einer Heizpatrone elektrisch beheizt. Die Kühlung erfolgt mittels Druckluft durch die mittlere Sektion der Heizkammer. Für die Durchmischung werden Walzen-Rotoren eingesetzt. Das Arbeitsvolumen der Mischkammer (Nettokammervolumen,  $V_n$ ) ergibt sich aus einer Subtraktion ihres Bruttovolumens ( $V_k=120 \text{ cm}^3$ ) und des

Rotorenvolumens ( $V_r=51 \text{ cm}^3$ ) und beträgt  $69 \text{ cm}^3$ . Zwecks einer optimalen Durchmischung wird die Mischkammer bis zu 70 % gefüllt. Die Einwaage wird durch die Formel 1 berechnet werden und betrug ca. 47g.

$$m = V_n * 0,7 * \rho_{\text{Mischung}} \quad (1)$$

dabei  $V_n$  ist das Nettokammervolumen,  $\rho_{\text{Mischung}}$  ist die Mischungsdichte. In Abb. 31 ist der Aufbau des Labormesskneters dargestellt.

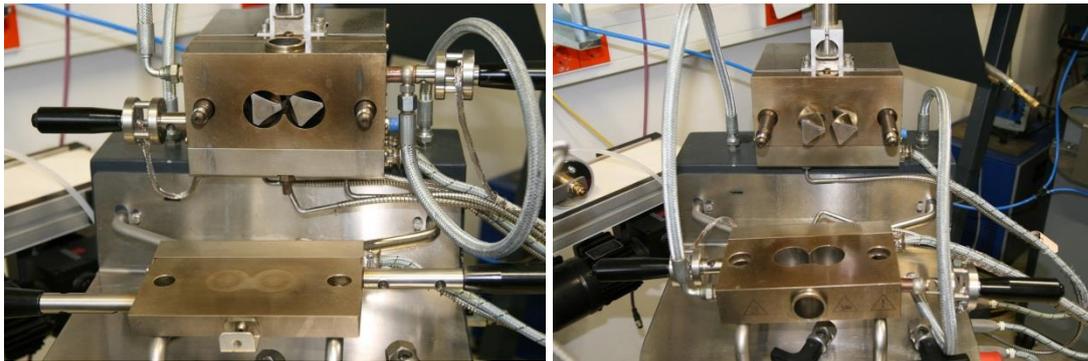


Abb. 31. Aufbau des Labormesskneters. Vordere und mittlere Sektionen des Mischkammers (links). Hintere Sektion des Mischkammers mit Walzenrotoren (rechts).

Das PA 11 wurde bei einer Temperatur von  $196^\circ\text{C}$  und einer Rotordrehzahl von 50 1/min innerhalb von drei Minuten aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Aufschmelzezeit des Polymers in der Mischkammer betrug 3 Minuten. Danach wurden die Holzfasern zugefügt und innerhalb von 6 Minuten eingearbeitet. Die Verweilzeit der Holzfasern musste möglichst gering bleiben, um die thermische Schädigung der Fasern zu vermeiden. Infolge der Faserzugabe stieg die Viskosität der Mischung an, was zu einer höheren Friktion führte und die Temperatur der Schmelze erhöhte. Bevor das PA 11 und die BH-Fasern verarbeitet wurden, erfolgte eine Trocknung über fünf Stunden bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$ . In Abb. 32 ist ein hergestelltes WPC direkt nach der Verarbeitung dargestellt.

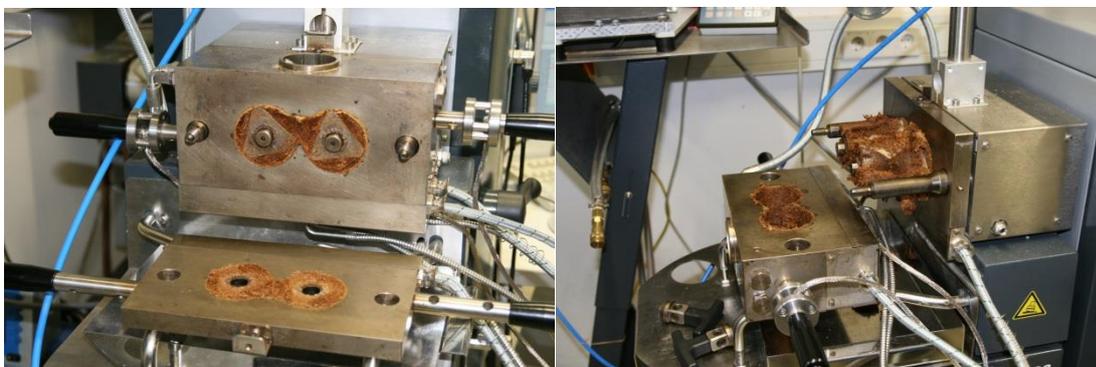


Abb. 32. Entfernung des Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffes aus der Mischkammer.

## Laborspritzguß

Die Spritzguss-Verarbeitung von Polyamid 11-Buchenholz-Verbundwerkstoffen zu Prüfkörpern wurde mittels der Laborspritzgießmaschine „HAAKE MiniJet“ durchgeführt. Sie arbeitet nach dem Prinzip einer Kolbenspritzgießmaschine. In der Abb. 33 sieht man die wichtigsten Vorrichtungen des Geräts. Das sind ein Heizzylinder, Pneumatik-Kolben und Kavitäten mit unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien.



Abb. 33. Laborspritzgießmaschine „Haake MiniJet“ (links), die Formteile (mitte) und die Prüfkörper (rechts).

In dem Heizzylinder wird das hergestellte Compound innerhalb von drei Minuten und einer Temperatur von 220°C aufgeschmolzen. Der Heizzylinder wird in der Laborspritzgießmaschine auf die Form positioniert. Mittels einer Pneumatik-Kolben wird die Schmelze über die Einspritzdüse des Heizzylinders in die Kavität gedrückt. Der Einspritzdruck beträgt ca. 700 bar und der Nachdruck 360 bar. Die hergestellten Prüfkörper von Typ 1BA Kleinzugstab nach DIN ISO 527 und ISO-Stab nach DIN ISO 178 wurden beschriftet und in einer Alufolie eingeschweißt.

## 3.3. Untersuchungsmethoden

### 3.3.1. Rheologische Charakterisierung

Für die Bestimmung des Fließverhaltens der Schmelze von Polyamid 11 sind rheologische Untersuchungen an einem Hochdruckkapillarviskosimeter „Rheotester 2000“ vorgenommen worden. Die Bestimmung des rheologischen Verhaltens der verwendeten Polymermatrix ermöglicht die Abschätzung eines optimalen Prozessfensters, bei dem eine optimale Verarbeitung mittels Compoundieren und Spritzgießen erfolgen kann. Mittels eines Hochdruckkapillarviskosimeters können die Fließ- und Viskositätskurven von Polymeren bei hohen Schergeschwindigkeiten bestimmt werden. Dazu verwendet man verschiedene Runddüsen mit unterschiedlichen Durchmessern und Düsenlängen.

Für die Untersuchung wurden drei Runddüsen mit einem Durchmesser von 1 mm und Längen von 10, 20, und 30 mm benutzt. Für jede Düse sind die scheinbaren Viskositäten bei 10 unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten (von 2000 1/s bis 3,9 1/s) bei Temperaturen von 230°C, 250°C und 280°C aufgenommen worden. Die Messungen

wurden jeweils drei Mal wiederholt. Nachdem alle Messungen an den drei Düsen durchgeführt wurden, erfolgte die Rabinowitsch-Weißberg- und Bagley-Korrektur der Viskositätswerte in Abhängigkeit von den Schergeschwindigkeiten. Als Ergebnis wurden die Fließkurven des Testmaterials für die untersuchten Temperaturen und Schergeschwindigkeiten erhalten. Vor jedem Experiment wurde das Polymer bei 100°C innerhalb von fünf Stunden getrocknet.

### Mathematische Modelle für die Beschreibung der Fließkurven

Für die Beschreibung des rheologischen Verhaltens von nicht newtonschen Flüssigkeiten können mathematischen Modelle verwendet werden. In der Literatur findet man rheologische Modelle wie das *Carreau-Yasuda-Modell*, *Cross-Williamson-Modell*, *Ellis-Modell* u.a. [71]. Für die Simulation von PA 11 Fließkurven wurde das *Carreau-Yasuda-Modell* verwendet. Dieses Modell beinhaltet fünf Parametern ( $\eta$ ,  $\eta_0$ ,  $\lambda$ ,  $n$ ,  $a$ ) und kann folgendermaßen dargestellt werden.

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}}, \quad (2)$$

dabei  $\eta_0$  ist die Viskosität bei der niedrigen Scherrate (Nullviskosität) [Pa\*s],  $\eta_{\infty}$  ist die Viskosität bei der unendlich großen Scherrate in [Pa\*s],  $\lambda$  ist die Relaxationszeit in [s],  $n$  ist der Fließindex (wenn  $n < 1$  liegt ein strukturviskoses Verhalten vor) und  $a$  ist ein dimensionslosen Koeffizient, der angibt wie schnell der Übergang zwischen  $\eta_0$  und  $\eta_{\infty}$  stattfindet [57].

In Abb. 34 sind die Bereiche einer Fließkurve aufgezeichnet, welche durch die Carreau-Yasuda-Parameter beschrieben werden.

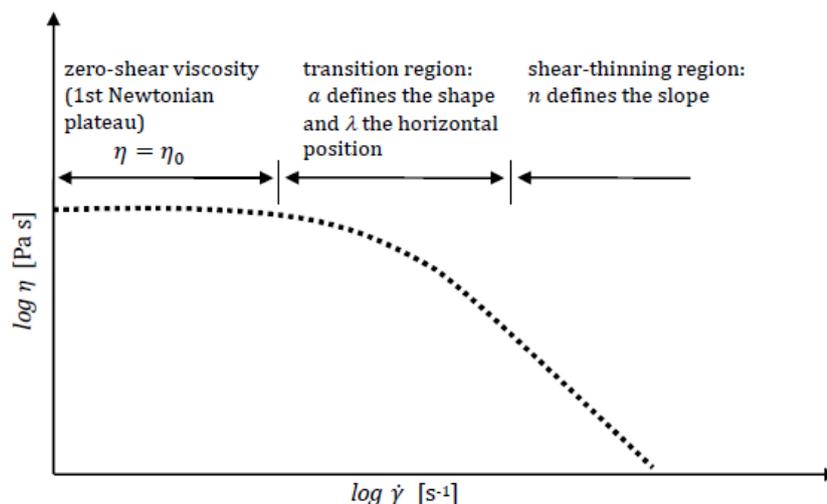


Abb. 34. Typische Fließkurve einer strukturviskosen Polymerschmelze [58].

Die Modellierung wurde anhand der Software „Origin 8.5“ mittels nichtlinearer Analyse durchgeführt. Das Carreau-Yasuda-Modell wurde in Form eines Codes eingegeben, wo die Parameter als a, b, c und d definiert wurden. Parameter a ist die Nullviskosität, b ist die Relaxationszeit, c ist der dimensionslose Koeffizient „a“ und d ist der Fließindex. d wurde

als ein fester Parameter definiert. Die Viskosität bei unendlich großer Scherrate wurde gleich Null gesetzt. Die unabhängige Variable  $x$  ist die Schergeschwindigkeit und abhängige  $y$  ist die Viskosität. Der Kode kann folgendermaßen formuliert werden.

$$y = a * (1 + (b * x)^c)^{(d-1)/c} \quad (3)$$

Die Startwerte für Parameter  $a$  liegen im Bereich von 1000 bis 10000, für  $b$  im Bereich von 0,01 bis 100, für  $c$  im Bereich von 1 bis 2, für  $d$  im Bereich von 0 bis 1.

### 3.3.2. Thermische Charakterisierung

#### Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Polymeren. Es können Informationen über die Schmelz- oder Glasübergangstemperatur und nach einer geeigneten Kalibrierung über spezifischen Wärmekapazität, Kristallinitätsgrad u.a. gewonnen werden. Die Methode basiert auf der Messung einer Differenz zwischen dem Wärmestrom (Heizleistung) zu einer Prüfsubstanz und dem Wärmestrom zum Referenztiegel in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Der Probekörper und Referenztiegel werden demselben kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt [52]. In der Abb. 35 ist das Prinzip der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie dargestellt.

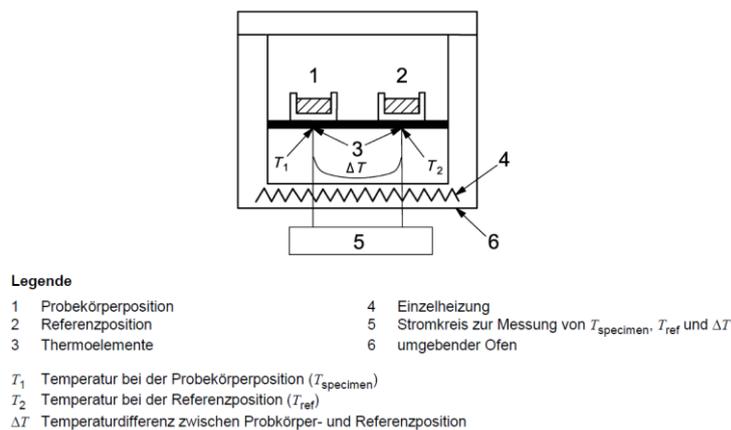


Abb. 35. Grundprinzip der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie [52].

Die Messzelle besteht aus einem Ofen mit integrierten, gut wärmeleitenden Metallscheiben, in die Temperatursensoren integriert sind. Der gesamte Ofenraum wird mit Helium gespült, um eine definierte, inerte Ofenatmosphäre zu erreichen. Für die Messungen wurden 10-20 mg der Probe Polyamid 11 in einem Aluminium-Tiegel eingewogen und mit einem gelochten Deckel verschlossen und verpresst, damit beim Aufheizen eventuell freiwerdende Gase der Probe entweichen können und kein Druckaufbau im Tiegel entsteht. Dies könnte sonst zum Aufplatzen der Tiegel führen. Proben- und Referenztiegel wurden auf die Metallscheiben im Ofen platziert und einem Temperatur-Programm im Bereich von 23°C bis 280°C mit konstanter Heizrate von

10 K/min unterzogen. Anschließend wurde wieder auf 23°C mit gleicher Geschwindigkeit abgekühlt.

Wird die Kammer aufgeheizt, kommt es zu einem Wärmefluss durch die Platte zu den Proben. Am Anfang wird die Temperatur des Tiegels mit einer Probe der Temperatur des Referenztiegels gleichgesetzt. Danach wegen einer Phasenumwandlung des Probematerials, sowie unterschiedlichen Wärmekapazitäten zwischen Probematerial und Referenzprobe tritt eine Temperaturdifferenz auf, welche dann in eine Wärmeflussdifferenz umgerechnet werden kann.

Die Messung erfolgte nach DIN ISO 11357-1 an einer simultanen TG-DTA/DSC Apparatur „STA 449 F1, Jupiter“. Um die spezifischen Materialeigenschaften und die thermische Vorgeschichte einer Probe zu untersuchen, wird die Probe üblicherweise zweimal mit konstanter Heizrate aufgeheizt und abgekühlt. Dadurch entsteht auch ein besserer Wärmekontakt der Probe zum Tiegelboden. Die komplette Messung umfasste somit jeweils 2 Heiz- und Kühlläufe.

### **Thermogravimetrische Analyse**

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde das thermische Verhalten von Buchenholzfasern in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt. Eine Probe wird mit einer konstanten Heizrate erhitzt und die Massenänderung als Funktion der Temperatur gemessen (dynamisches Verfahren). Alternativ kann der Masseverlust bei einer konstanten Temperatur innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls als Funktion der Zeit registriert werden (isothermisches Verfahren) [53]. Die Messungen wurden anhand DIN ISO 11358-1997 an der simultanen TG-DTA/DSC Apparatur „STA 449 F1, Jupiter“ (Fa. Netzsch) nach einem dynamischen Verfahren in einem Temperaturintervall von 20°C bis 600°C durchgeführt.

### **3.3.3. Mechanische Charakterisierung**

#### **Zugversuch**

Für die Untersuchung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von PA 11 und den WPC auf Basis von Buchenholzfasern wurden Probekörper vom Typ 1BA (DIN EN ISO 527-2) hergestellt und jeweils sechs Stück in spritzfrischem und konditioniertem Zustand getestet. Die Abmessungen sind in Abb. 37 dargestellt. Die Prüfung erfolgte auf einer Universal-Prüfmaschine „Zwick Z050“ nach DIN EN ISO 527-1. Aus dem erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm wurden die relevanten Parameter ermittelt, wie Zug-E-Modul, Zugfestigkeit ( $\sigma_m$ ), Bruchdehnung ( $\epsilon_b$ ), Streckspannung ( $\sigma_y$ ) u.a. Eine typische Spannungs-Dehnungskurve für unterschiedliche Materialien ist in Abb. 36 dargestellt.

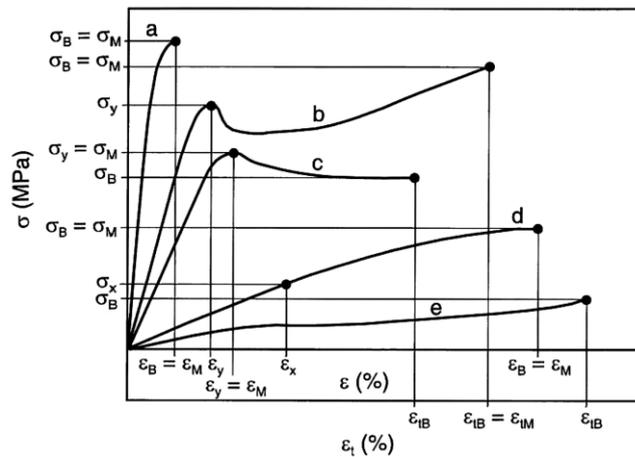


Abb. 36. Spannung-Dehnungsdiagramm für a – spröde Polymere, b und c - zähe Polymere, sowie d und e – gummiähnliche Polymere, die erst bei hohen Dehnungswerten brechen [63].

In Abb. 37 sind die Abmessungen der Probekörper 1BA dargestellt.

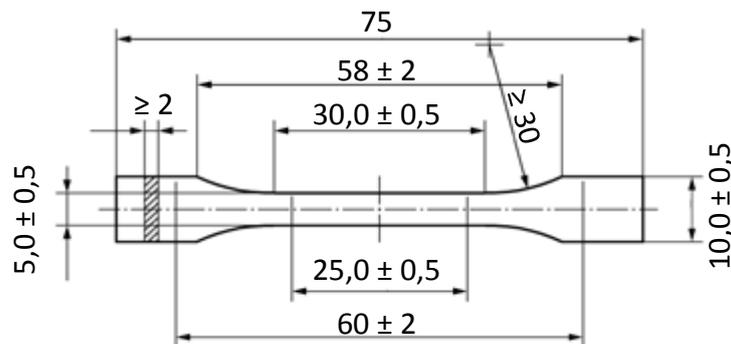


Abb. 37. Kleiner Probekörper 1BA [54].

Die Dehnung wird als Quotient der Änderung der Länge des Prüfkörpers  $\Delta L=L-L_0$  zu seiner Ausgangslänge  $L_0$  multipliziert mit 100% berechnet.  $L$  entspricht dabei der aktuellen Länge des Prüfkörpers. Da die Messung der Längenänderung über den Dehnmessfühler erfolgt, wird über die normative Dehnung  $\epsilon$  gesprochen. Der Abstand zwischen den Messfüllern betrug 25 mm. Die Prüfgeschwindigkeit lag bei 5 mm/min (spröde Kunststoffe mit kleiner Bruchdehnung). Das E-Modul wurde als Sekantenmodul im elastischen und linear-viskoelastischen Deformationsbereich von 0,05% bis 0,25% der normativen Dehnung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms ermittelt. Es entspricht dem Verhältnis der Kraftänderung zur Änderung der Dehnung.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} = \frac{F_2 - F_1}{0,002A_0} \quad (4)$$

wobei  $A_0$  die Querschnittsfläche des Prüfkörpers ist [63]. Die Zugfestigkeit wird ist ein Produkt von E-Modul und Querschnittsfläche [63] (siehe Formel 5). Die anderen Werte wie Bruchdehnung, Bruchfestigkeit u.a. sind dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm direkt zu entnehmen.

$$\sigma_M = EA_0 \quad (5)$$

## Dreipunkt-Biegeversuch

Im Dreipunkt-Biegeversuch wurden die Prüfkörper auf eine Biegebeanspruchung nach DIN ISO 178 getestet. Dabei treten im Prüfkörper Zug-, Druck- und Schubspannungen auf. Der größte Wert der Verformung liegt in der Randfaser. Die Biegespannung wird nur im linear-elastischen Bereich berechnet. Falls kein Bruch eintritt (z.B. bei duktilen Werkstoffen) wird die Biegefestigkeit bei einer Randfaserdehnung von 3,5% berechnet [56]. Die Stützweite betrug 64 mm. Für die Durchführung dieses Versuches wurden Prüfkörper rechteckiger Geometrie mit Abmessungen von 80x10x4 mm<sup>3</sup> (Länge, Breite, Dicke) gefertigt. Es wurden jeweils 6 Prüfkörper in spritzfrischem Zustand und nach Konditionierung entsprechend DIN EN ISO 178 - 11 getestet. Aus dem Biegespannungs-Dehnungs-Diagramm wurden Biege-E-Modul, Biegefestigkeit ( $\sigma_{fM}$ ), Biegedehnung beim Bruch ( $\epsilon_{fB}$ ) und Biegedehnung bei Biegefestigkeit ( $\epsilon_{fM}$ ) ermittelt. Die Untersuchung wurde an der Universal-Prüfmaschine „Zwick Z050“ durchgeführt. Der allgemeine Verlauf der Biegespannung in Abhängigkeit von der Biegedehnung und der Durchbiegung ist in Abb. 38 widergegeben.

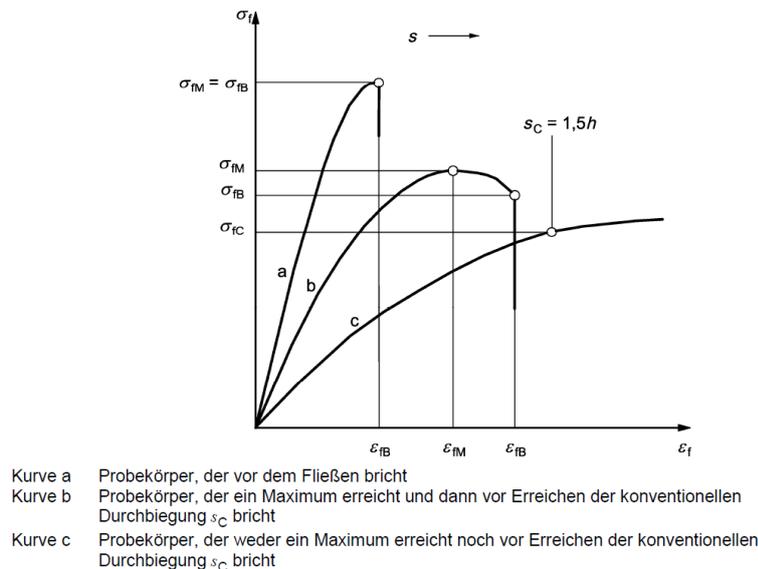


Abb. 38. Typische Kurvenverläufe von Biegespannung-Randfaserdehnungs-Diagrammen [55].

Das Biege-E-Modul wurde in Analogie zum Zug-E-Modul als Sekantenmodul im Bereich von 0,05% bis 0,25% Randfaserdehnung berechnet. Die Prüfgeschwindigkeit lag bei 2 mm/min. Die Biegefestigkeit  $\sigma_{fM}$  wurde als maximale Biegespannung ermittelt und ist mit der Biegespannung beim Bruch  $\sigma_{fB}$  identisch. Die Biegedehnung beim Bruch  $\epsilon_{fM}$  wurde aus dem Biegespannungs-Dehnungs-Diagramm als Randfaserdehnung, die beim Bruch des Prüfkörpers erreicht wurde, ermittelt.

## Kerbschlagbiegeversuch

Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 179/1eA schmalseitig, an gekerbten Prüfkörpern (80x10x4mm) mit Kerbenradius  $r_N = (0,25 \pm 0,05)$  mm (Typ A) bei 23°C. Jeweils 6 Prüfkörper wurden im spritzfrischen Zustand und nach Konditionierung getestet. Die

Prüfung wurde an einem Pendelschlaghammer (Impactor junior Fa. Ceast) mit einem Schlagpendel von 1 Joule durchgeführt. Die Stützweite betrug 62 mm. Die Schlagarbeit  $W_c$ , die für den Bruch des Körpers nötig war, wurde als Differenz zwischen Fallhöhe und Steighöhe nach dem Durchschlagen des Prüfkörpers mittels einer Software nach Eingabe der Pendelmasse bestimmt. Sie kann auch nach folgender Formel berechnet werden:

$$W_c = W_1 - W_2 = m * g(h_1 - h_2) = m * g * l(\cos\beta - \cos\alpha), \quad (6)$$

wobei  $W_1$  der Arbeitsinhalt des Pendelhammers vor der Zerstörung des Prüfkörpers,  $W_2$  der Arbeitsinhalt des Pendelhammers nach der Zerstörung des Prüfkörpers,  $h_1$  die Höhe des Pendelhammers vor dem Schlag,  $h_2$  die Höhe des Pendelhammers nach dem Schlag,  $l$  der Abstand des Pendelschwerpunktes von der Drehachse,  $g$  die Erdbeschleunigung ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ),  $\alpha$  der Fallwinkel des Pendelhammers und  $\beta$  der Steigwinkel des Pendelhammers sind [63]. Die Berechnung der Charpy-Schlagzähigkeit  $a_{cU}$  erfolgte mittels Software und kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$a_{cU} = \frac{W_c}{b * h}, \quad (7)$$

wobei  $b$  die Breite und  $h$  die Dicke des Prüfkörpers sind [63].

### 3.3.4. Thermomechanische Charakterisierung

#### Wärmeformbeständigkeit (HDT)

Die Messung der Wärmeformbeständigkeit erfolgte entsprechend der Norm DIN ISO 75-1. Die Norm beschreibt drei mögliche Prüfverfahren (A, B und C), die Prüfkörperlage, sowie deren Geometrie. Die Prüfung erfolgte in einer Dreipunkt - Biegeanordnung mit einer Stützweite von 64 mm. Die Last wurde senkrecht auf die Mitte der Prüfkörper aufgebracht. Das Biegemoment über den gesamten Prüfkörper ist nicht konstant. Es nimmt von den Auflagepunkten zum Angriffspunkt zu. Die Größe der Belastung unterscheidet sich für Verfahren A, B und C und ist für Verfahren A  $1,8 \text{ N/mm}^2$ , für Verfahren B  $0,45 \text{ N/mm}^2$  und für Verfahren C  $5 \text{ N/mm}^2$ . Das Verfahren C wird hauptsächlich für verstärkte Werkstoffe verwendet. Die Prüfung erfolgt in einem beheizten Ölbad, welches mit einer konstanten Heizrate von  $2 \text{ K/min}$  erwärmt wird. Für eine Messung benötigt man mindestens zwei Prüfstäbe mit Rechteck-Geometrie und Abmessungen von  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . Die Messung erfolgt bis zum Erreichen einer gewissen Temperatur, bei der das Durchbiegen des Prüfkörpers eine Randfaserdehnung von  $0,2\%$  erreicht. Als Kennwert wird die Temperatur des Öls im Bad gemessen. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt  $\pm 1 \text{ K}$ . Für die Prüfung wurden sechs Probekörper (Rechteck mit Abmessungen  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) für das jeweilige Testmaterial gefertigt. Sie wurden spritzfrisch nach Verfahren A getestet.

### 3.3.5. Morphologische Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie

Mithilfe lichtmikroskopischer Methoden wurden die hergestellten Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe untersucht um die Morphologie dieser Werkstoffe zu analysieren. Untersucht wurden die Holzfaserausrichtung und ihre Verteilung im Polymer. Von jedem Compound wurden Probenstücke zur Schliiffpreparation entlang der Spritzrichtung

entnommen und in einem aushärtbaren Einbettmittel eingebettet. Die Proben wurden mittels Nassschleifverfahren auf rotierenden Horizontaltellern mit Schleifpapieren von verschiedener Körnung bearbeitet. Die anschließende Polierung wurde mittels Diamandsuspension durchgeführt.

Die Lichtmikroskopie basiert auf elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren Lichtes. Hier spielen vor allem die Amplitude, Wellenlänge, Phasenlänge und der Polarisationszustand eine bedeutende Rolle. Das Messprinzip geht auf physikalische Gesetzmäßigkeiten wie Reflexion, Beugung, Interferenz und Polarisation von Lichtwellen zurück. Die Mikroskopvergrößerung ergibt sich durch Multiplikation des Abbildungsmaßstabs des Objektivs mit der Okularvergrößerung [72]. In Abb. 39 ist der Aufbau eines Lichtmikroskopes dargestellt.

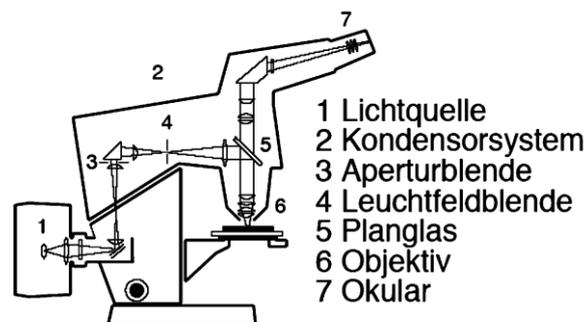


Abb. 39. Prinzipieller Aufbau eines Lichtmikroskops [72]

Für die Probenuntersuchung wurde die Hellfeldbeleuchtungstechnik verwendet. Das regulär reflektierte Licht und das innerhalb des Öffnungsbereichs des Objektivs gebeugte und diffus reflektierte Licht werden zur Abbildung der Probenoberfläche benutzt [72]. Die Untersuchung wurde auf einem Systemmikroskop BX51 (Fa. Olympus) mit einer UIS2-Optik mit einem Objektiv von 10-facher Vergrößerung durchgeführt und die Bilder wurden mithilfe der Software „analySIS“ bearbeitet.

### 3.3.6. Bestimmung der Faserlänge und Faserdicke

Die Länge und Dicke der gebleichten und ungebleichten Refinerfasern, sowie der gebleichten und ungebleichten Späne wurden bestimmt. Die Fasern wurden in einer Lufttrommel getrennt und auf einer Folie positioniert. Es wurden Aufnahmen der separierten Fasern gemacht und die Dicke und Länge der einzelnen Fasern gemessen. Die Abmessung der Fasern erfolgte mithilfe der Software „Cell^F“. Die gemessenen Fasern wurden nach Fasergröße in unterschiedliche Klassen eingeteilt. Es wurden der Mittelwert und Median, sowie die Standardabweichung der Länge und Dicke ermittelt. Es wurde der Schlankheitsgrad für alle Fasertypen berechnet.

### 3.3.7. Prüfkörperkonditionierung und Dichtebestimmung

#### Konditionierung der Prüfkörper

Die Konditionierung erfolgte nach DIN ISO 1110 „Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern“. Die Probekörper wurden in einem Klimaschrank mit geschlossener Luftzirkulation bei  $70^{\circ}\text{C} \pm 1\text{K}$  und  $62\% \pm 1\%$  relativer Luftfeuchtigkeit innerhalb von zwei Zeitintervallen  $t_1$  und  $t_2$  gelagert. Die Lagerzeit  $t_1$  und  $t_2$  hängt von der Dicke des Prüfkörpers ab und wurde durch folgende Formel berechnet:

$$t_1 \geq \frac{h^2}{3} \text{ und } t_2 \geq \frac{h^2}{8}, \quad (8)$$

wobei  $h$  ist die Wanddicke des Probekörpers ist.

Für ein Rechteck ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) ist  $t_1=6$  Tage und  $t_2=2$  Tage. Für den Probekörper 1BA (ISO 527-2) ist  $t_1=2$  Tage und  $t_2=1$  Tag. Nach jedem Zeitintervall werden die Prüfkörper aus der Klimakammer entnommen, eine Stunde lang im Normalklima ( $23^{\circ}\text{C}$ , 50% Luftfeuchte) abgekühlt und auf 0,1 mg ausgewogen. Die Konditionierung dauerte an, bis die Gewichtsänderungen aus drei nacheinander folgenden Wägungen innerhalb einer Toleranz von 0,1% lagen [50].

#### Bestimmung der Dichte der hergestellten WPC's

Die Dichtebestimmung wurde anhand DIN ISO 1183-1 „Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren“ nach einem Eintauchverfahren durchgeführt.

Das Verfahren beruht auf der Einwaage von Probekörpern in einer Flüssigkeit mit bekannter Dichte. Zunächst wird der Probekörper in der Luft auf 0,1 mg ausgewogen. Dann wird dieser in eine Eintauchflüssigkeit (Ethanol) mit der konstanten Temperatur von  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  oder  $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$  eingetaucht und dort auf 0,1 mg ausgewogen. Die Dichte wird nach folgender Gleichung berechnet

$$\rho_s = \frac{m_{S,A} * \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}}, \quad (9)$$

dabei ist

$m_{S,A}$  die scheinbare Masse des Probekörpers (PK) an der Luft ( in Gramm),

$m_{S,IL}$  die scheinbare Masse des Probekörpers in der Eintauchflüssigkeit (in Gramm),

$\rho_{IL}$  die Dichte der Eintauchflüssigkeit bei  $23^{\circ}\text{C}$  (oder  $27^{\circ}\text{C}$ ) (in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

Jede Messung wurde drei Mal wiederholt und daraus ein Mittelwert berechnet.

## 4. Auswertung und Ergebnisse

### 4.1. Rheologische Untersuchungen

#### HKV-Messungen

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von PA 11 erfolgte bei 230°C, 250°C und 280°C. In Abb. 40 ist die Abhängigkeit der Viskosität  $\eta$  von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  dargestellt. Der Anstieg der Temperatur, sowie der Schergeschwindigkeit führt zu einer Viskositätsabnahme. Dies ist für strukturviskose Polymerschmelzen typisch. Bei kleineren Schergeschwindigkeiten soll die Temperatur erhöht werden, um optimale Fließeigenschaften der Polymermatrix zu gewährleisten. Entsprechend soll bei niedrigen Temperaturen eine größere Scherung in das Polymer gebracht werden um seine Viskosität zu senken. Aus dem Diagramm kann das optimale Prozessfenster abgelesen werden, in welchem eine optimale Verarbeitung mittels Compoundieren und Spritzgießen erfolgen kann.

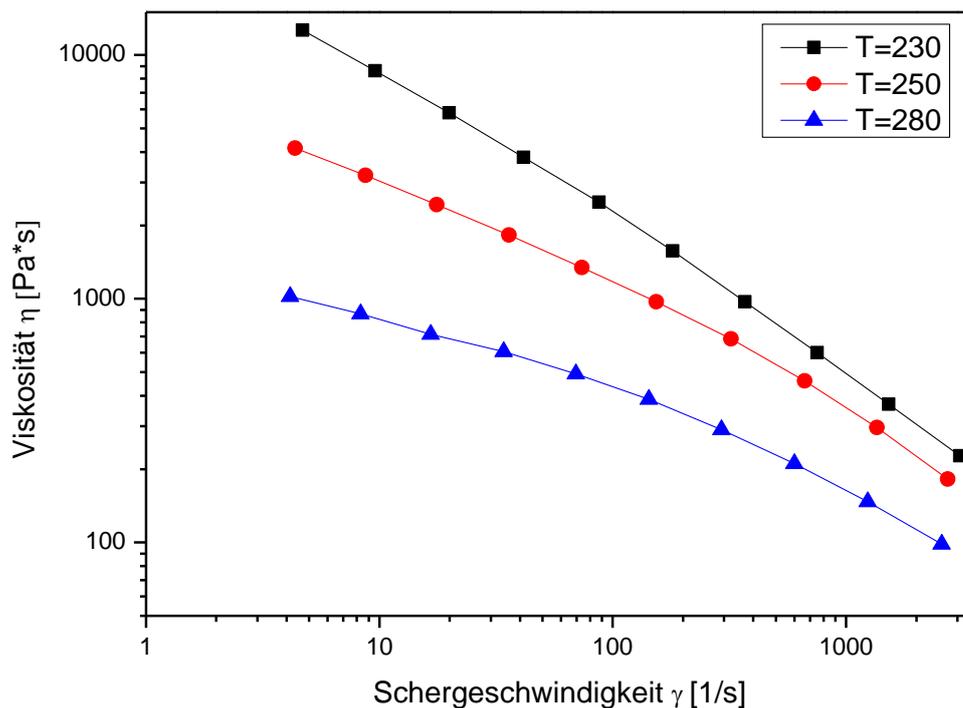


Abb. 40. Fließkurven von PA 11 bei 230°C, 250°C und 280°C.

## Drehmomentanalyse

In Abb. 41 ist die Drehmomentkurve der PA 11-Schmelze mit 30% Holzfasern dargestellt. Der erste Anstieg des Drehmoments erfolgte bei der Zugabe des PA 11. Nach dem Aufschmelzen des Granulats innerhalb von 1,5 min stabilisierte sich das Drehmoment bei ca. 7 Nm. In der dritten Minute des Mischprozesses wurden die Holzfasern zugegeben, was zu einem erneuten Anstieg des Drehmoments führte. Innerhalb einer weiteren Minute erreichte die Kurve wieder einen konstanten Wert, der bei ca. 16 Nm lag. Nach acht Minuten Mischzeit wurde die Compoundierung eingestellt.

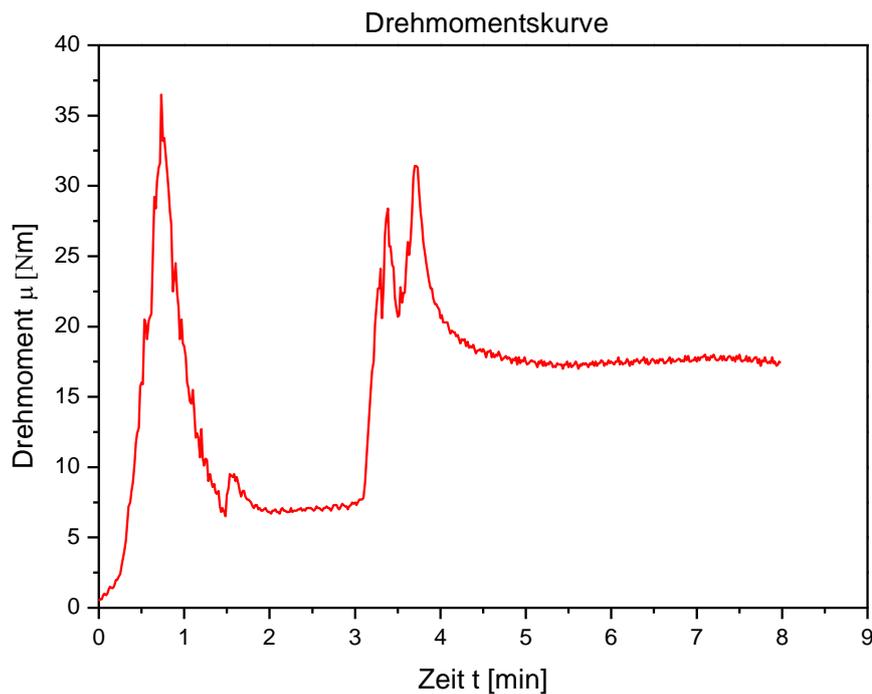


Abb. 41. Drehmomentkurve beim Compoundierung von PA 11 mit 30% Buchenholzspänen.

## Mathematische Modellierung der HKV-Fließkurven

In Abb. 42 sind drei mittels Anpassungskurven für die Temperaturen von 230°C, 250°C, 280°C dargestellt. Alle drei Iterationsprozesse auf Basis des Carreau-Yasuda-Modells konvergieren und liefern endliche Werte für die Modellparameter.

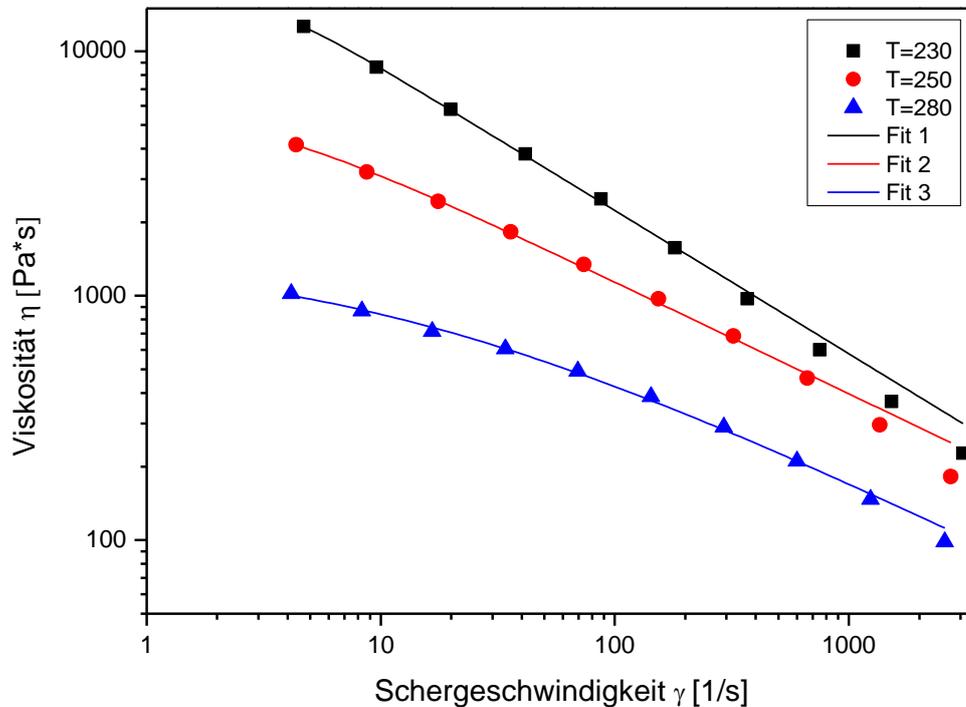


Abb. 42. Anpassung von Fließkurven mittels Carreau-Yasuda-Modell.

Die größte Abweichung zwischen den experimentellen Daten und der Simulation treten bei einer Temperatur von 230°C auf. Die Abweichung wird umso größer, je höher die Schergeschwindigkeit ist. Mit steigender Temperatur nähern sich die experimentellen Daten der Theorie an, für die Fließkurve bei 280°C ist die Abweichung am geringsten. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10. Ergebnisse der Carreau-Yasuda-Modellierung.

Parameter	Fit 1		Fit 2		Fit 3	
	Wert	Standard-abw.	Wert	Standard-abw.	Wert	Standard-abw.
a(fest)	18000	0,00	6000	0,00	1500	0,00
b	0,35	0,02	0,38	0,05	0,09	0,05
c	2,46	0,31	1,31	0,18	0,54	0,06
d	0,42	0,01	0,54	0,02	0,53	0,06

## 4.2. Thermische Untersuchungen

### Dynamische Wärmestrom-Differenzialkalorimetrie (DSC)

Die Thermogramme der Heiz- und Kühlkurven sind in Abb. 43 dargestellt. Die Messkurve zeigt den Wärmestrom der untersuchten Probe im betrachteten Temperaturbereich als Funktion der Temperatur.

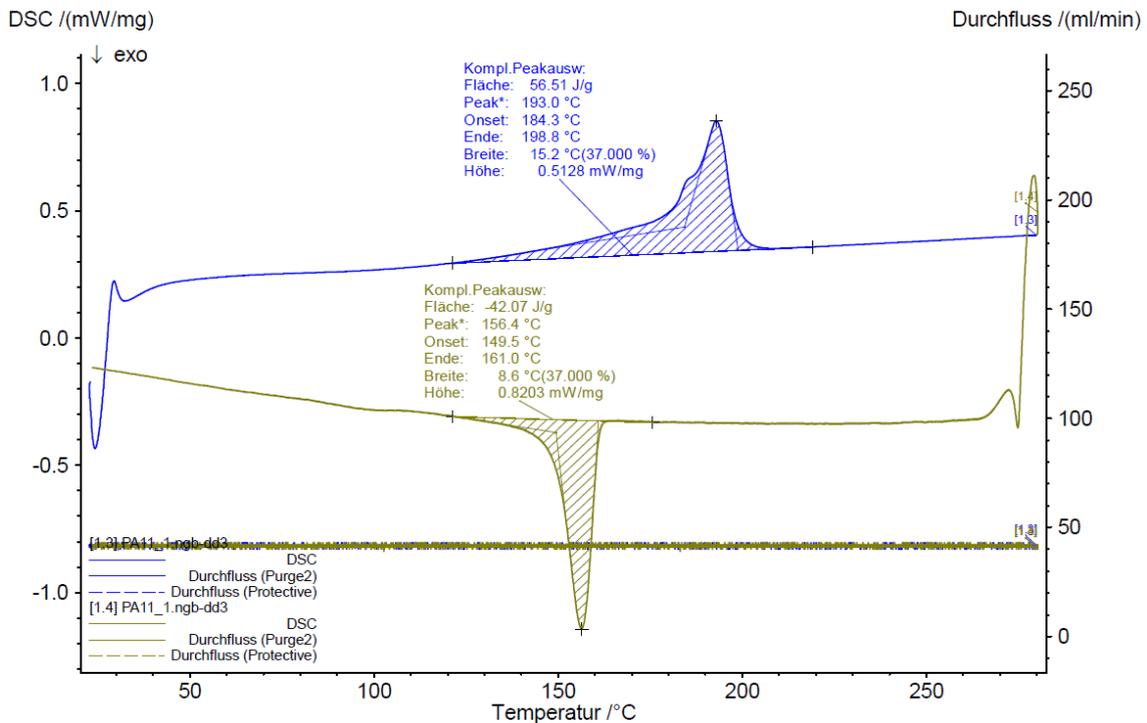


Abb. 43. Heizlauf und Kühllauf von PA 11 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min. Spülgas: Stickstoff. Temperaturbereich: 23°C – 280°C.

Die Heizkurve stellt den Aufschmelzvorgang der zu untersuchenden Probe dar. Die Probe beginnt schon ab 184,3 °C (Onset-Temperatur) zu schmelzen. Diese Temperatur kennzeichnet den messbaren Beginn einer Umwandlung oder Reaktion (Schmelzvorgang). Zuerst schmelzen die dünneren Kristalllamellen und erst bei höheren Temperaturen fangen die dickeren Kristalllamellen zu schmelzen an. Die Peaktemperatur zeigt den höchsten Wärmestromwert der Kurve und wird als Schmelztemperatur des Polymers angenommen. Sie liegt bei etwa 193°C. Die Endset-Temperatur ist der Endpunkt einer messbaren Umwandlung. Sie erreicht einen Wert von 198,8°C. Die Schmelzenthalpie, die zum Schmelzen der kristallinen Anteile der Probe benötigt wird, entspricht der Peakfläche und beträgt 56,51 J/g. Der Kristallinitätsgrad von PA 11 kann durch Vergleich der gemessenen Schmelzenthalpie mit der Schmelzenthalpie einer vollständig kristallinen Probe mit Hilfe folgender Formel berechnet werden:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}}, \quad (10)$$

dabei  $\alpha$  ist der Kristallinitätsgrad,  $\Delta H_f$  ist die gemessene Schmelzenthalpie und  $\Delta H_{f100\%}$  ist die Schmelzwärme einer 100% kristallinen Probe [59].

In der Literatur findet man für die Schmelzwärme der Kristalle von Nylon 11 bei einer Dichte von 1,53 g/cm<sup>3</sup> einen Wert von etwa 47 cal/g bzw. 196,7796 J/g [60]. In anderen Publikationen sind folgende Werte für die Schmelzenthalpie von 100% kristallinem Nylon 11 angegeben: 206 J/g in [61] und 189,05 J/g in [62]. Für die Berechnung des Kristallinitätsgrads von PA 11 wurde ein Wert von 189,05 J/g verwendet, weil der dem von 100% kristallinen PA 11 Rilsan entspricht.

$$\alpha = \frac{56,51 \frac{J}{g}}{189,05 \frac{J}{g}} * 100\% = 29,89\%$$

Der kristalline Anteil der PA 11 Rilsan - Probe beträgt ca. 29,89%. Aus dem Kühllauf sind die Informationen über das Erstarrungsverhalten der Probe vom schmelzeflüssigen in den festen Zustand zu entnehmen. Die Onset-, Endset- und Peaktemperaturen des Kristallisationspeaks beschreiben den Bereich, in dem das Wachstum der Kristallite stattfindet, welche dann Kristalllamellen bilden. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch die Abkühlrate bedingt. Die Onset-Temperatur liegt bei etwa 149,5°C, die Endset-Temperatur bei etwa 161,0°C und die Peaktemperatur liegt bei etwa 156,4°C. Die Fläche des Kristallisationspeaks beträgt - 42,57 J/g. Die Kristallisation beginnt immer erst nach Unterschreiten der Schmelztemperatur.

### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit Hilfe der TGA wurden die Buchenholz-Refinerfasern (RF), sowie Buchenholzspäne (Sp.) auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen (Abb. 44, Abb. 45) dargestellt, wobei auf der Abszisse die Temperatur und auf der Ordinate der Masseverlust der Probe aufgetragen sind.

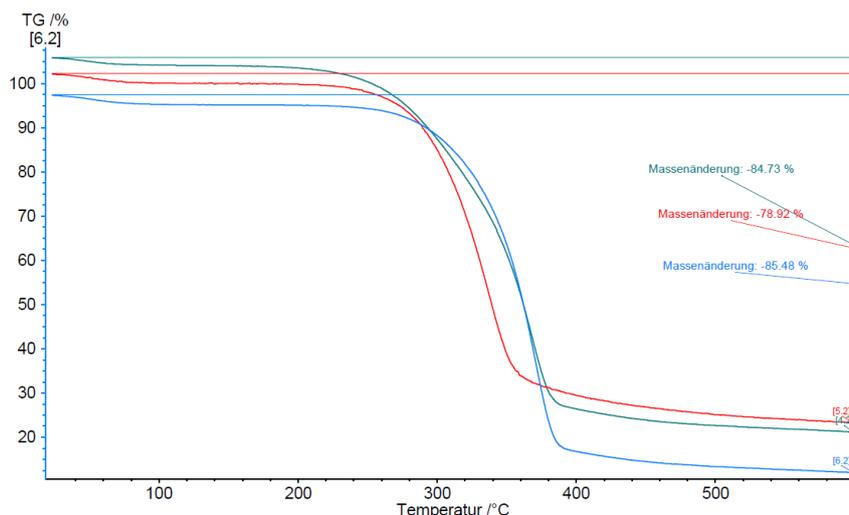


Abb. 44. Thermogravimetrische Untersuchung von Refinerfaser: grün – unbehandelt (mechanisch aufgeschlossen); rot – gewaschen (nach dem Seuch-Verfahren), blau – gebleicht.

Es wurden drei unterschiedliche Refiner-Fasertypen miteinander verglichen: unmodifizierte Refinerfasern, chemisch behandelte Refinerfasern nach einem Seuch- bzw.

Bleich-Verfahren. Die chemische Behandlung von Refinerfasern hat einen positiven Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit gegen thermische Einwirkungen. Alle drei Proben zeigen am Anfang ca. 3 % Gewichtreduzierung, was auf eine Verdampfung des Wassers hindeutet. Bis ca. 220°C erfolgen keine großen Masseveränderungen in den Testsubstanzen. Erst ab einer Temperatur von etwa 225°C ist eine leichte Krümmung der Massenverlustkurve von unbehandelten RF zu bemerken. Ab einer Temperatur von ca. 270°C fällt die Kurve steil ab. Der Bereich, in dem die größten Massenverluste stattfinden, liegt im Intervall von 225°C bis ca. 380°C. Es ist eine Gewichtsreduzierung der Probe in Höhe von fast 80% festzustellen. Ab einer Temperatur von 225°C beginnen die Holzbestandteile wie Polyose und Lignin sich zu zersetzen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist von der chemischen Zusammensetzung der Fasern abhängig. Die gewaschenen Refinerfasern, die fast keine Polyose enthalten, beginnen im Vergleich zu unbehandelten RF erst ab einer Temperatur von ca. 235°C - 240°C zu degradieren, wobei der Pyrolyseprozess wesentlich schneller verläuft. Schon bei einer Temperatur von ca. 350°C verlieren sie knapp 70% ihres Gewichtes. Gebleichte Refinerfasern haben ein verbessertes thermisches Verhalten und können fast bis 250°C verarbeitet werden ohne dabei größere Massenverluste zu erleiden. Erst ab einer Temperatur von etwa 280°C – 300°C findet eine zunehmende thermische Zersetzung des Materials statt.

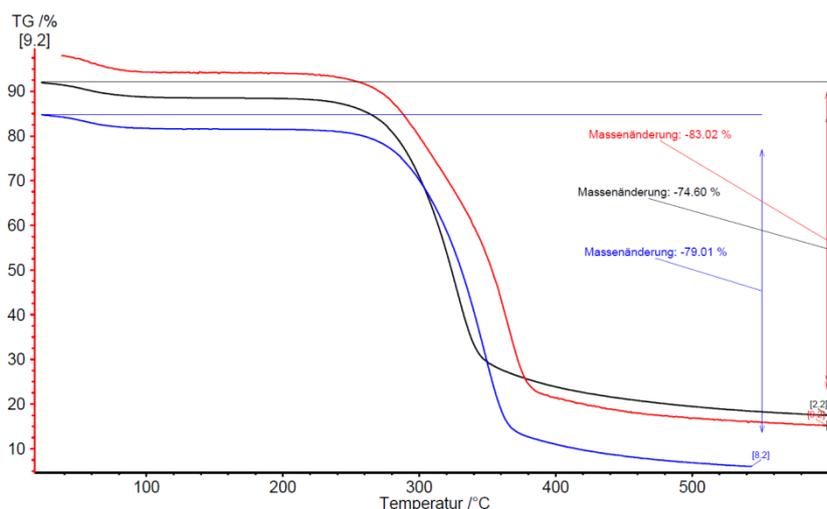


Abb. 45. TGA von Buchenholzspänen (Sp.): rot – unbehandelte Späne, schwarz – gewaschene Späne, blau – gebleichte Späne.

In Abb. 45 ist die TGA von Spänen dargestellt. Aufgrund der Unterschiede in der Faser-Morphologie zwischen Späne und Refinerfasern treten Unterschiede in ihrem thermischen Verhalten auf. Die Späne haben bei Temperaturen bis 300°C einen besseren Widerstand gegen thermische Einflüsse, was scheinbar an der größeren Struktur der Späne liegt. Ab 300°C verläuft die Massenänderung ähnlich zu den Refinerfasern. Die Gewichtsreduzierung in Folge der Wasserabgabe ist wesentlich stärker und beträgt ca. 5%, was darauf hinweist, dass die Späne mehr Feuchte aufnehmen können. Am Anfang zeigen alle drei Faserproben ein relativ ähnliches Verhalten und es tritt bis etwa 240°C fast keine Massenveränderung auf, was eine optimale Verarbeitung mit PA 11 ermöglicht. Erst ab ca. 260 °C treten Unterschiede in den Kurvenverläufen auf. Die thermische Zersetzung der unbehandelten Spänen verläuft langsamer als die der gewaschen und gebleichten Spänen. D.h. sie sind thermisch bemerkbar stabiler als die chemisch modifizierten Varianten. Die gewaschenen Späne zeigen ab 300°C einen ähnlichen

Kurvenlauf wie gewaschene Refinerfasern. Sie degradieren am schnellsten, haben aber den geringsten Massenverlust. Die größte Massenänderung tritt im Bereich von ca. 280°C bis 360°C auf, bei den gewaschenen Spänen im Bereich von etwa 300°C bis 360°C und bei den unbehandelten Spänen im Bereich von ca. 280°C bis 380°C. Im Durchschnitt haben die gebleichten Späne einen schlechteren thermischen Widerstand als die beiden anderen Späne. Das beste Ergebnis liefern die unbehandelten Spänen-Typen. Allgemein ist es zu bemerken, dass die Späne besser für die Verarbeitung bei Temperaturen bis 240° geeignet sind, wobei die gebleichten Buchenholz-Späne sich durch einen geringeren thermischen Widerstand auszeichnen als die gebleichten Refinerfasern. Die gewaschenen Buchenholz-Refinerfasern, sowie Buchenholz-Späne haben ein vergleichsweise ähnliches thermisches Verhalten und können ihren Einsatz bis 240°C finden.

### 4.3. Mechanische Untersuchungen

#### Zug-Prüfung nach DIN ISO 527

##### *Zug-E-Modul*

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. In Abb. 46 sind die E-Modul-Werte von PA 11 und mit Refinerfasern verstärktem PA 11 in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Der Zug-E-Modul von spritzfrischem (spr.fr.) PA 11 liegt bei etwa 1300 MPa und von konditioniertem (kond.) PA 11 bei ca. 950 MPa. Bei einer Zumischung von 30% Refinerfasern steigt der E-Modul bemerkbar an und liegt im spritzfrischen Zustand für unbehandelte, sowie chemisch behandelte Fasern im Bereich von etwa 3000 Bis 3300 MPa. Das entspricht einer knapp anderhalbfachen Erhöhung der Ausgangswerte. Im konditionierten Zustand sind die Werte niedriger als im spritzfrischen Zustand und liegen im Bereich von 2200 bis 2500 MPa. Das entspricht einer Verdopplung der Werte von PA 11. Mit Vergrößerung des Faseranteils steigt das E-Modul weiter an. Schon bei einem Füllgrad von 40% liegt das E-Modul von spritzfrischen Compounds bei etwa 3700 bis 4000 MPa und bei einem Anteil von 50% im Bereich von ca. 4700 bis 5300 MPa. Der Anstieg ist fast linear und entspricht für einen Füllgrad von 40% einer Erhöhung auf das Dreifache und für einen Füllgrad von 50% auf das Vierfache. Im spritzfrischen Zustand haben die Compounds mit gebleichten Refinerfasern ein höheres E-Modul als die mit ungebleichten Refinerfasern. Die Konditionierung wirkt sich negativ auf den E-Modul der getesteten Proben aus.

Im Vergleich zu den Refinerfasern zeigen die Späne (Sp.) eine verbesserte Verstärkungswirkung (siehe Abb. 47). Die E-Modul-Werte sind etwas höher als bei RF-verstärkten Compounds. Gebleichte Späne zeigen im Vergleich zu unbehandelten deutlich höhere Kennwerte. Die Erhöhung des E-Moduls bei steigendem Faseranteil ist sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand fast linear. Zu beobachten ist eine Erhöhung auf zweieinhalbfache (Späne) und fast dreifache (gebleichte Späne) des E-Moduls bei 30% Faseranteil, auf dreifache und dreieinhalbfache bei 40% Faseranteil und auf fast vierfache und viereinhalbfache bei 50% Faseranteil. Konditionierte Testmaterialien zeigen infolge der Wassereinlagerung eine Absenkung des E-Moduls im Vergleich zu den spritzfrisch getesteten Proben, sowohl bei chemisch unbehandelten als auch bei chemisch behandelten Spänen.

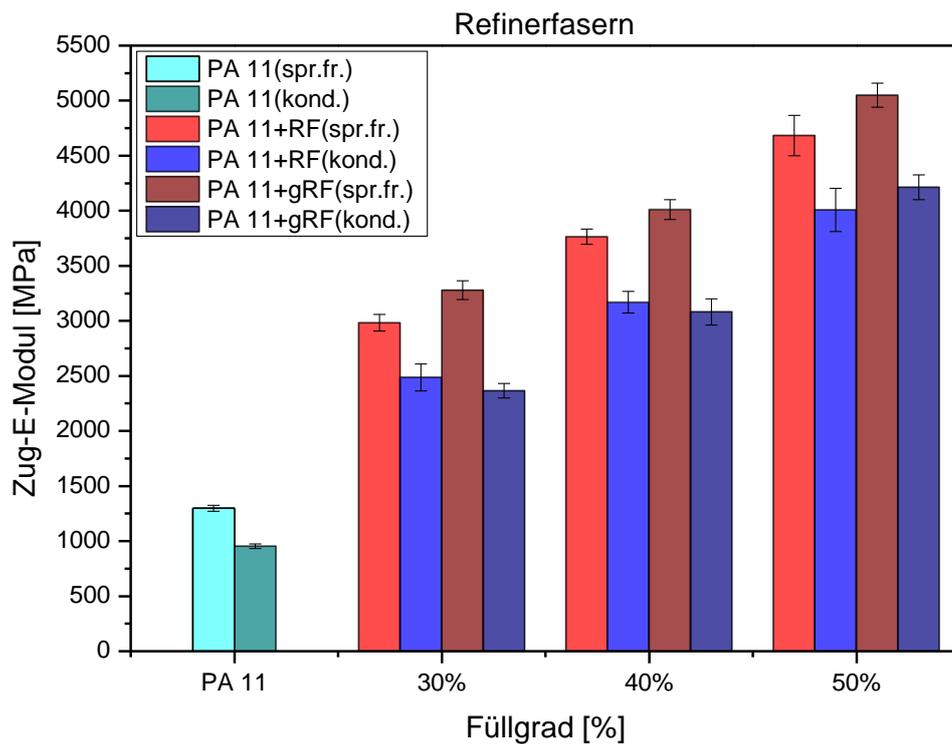


Abb. 46. Zug-E-Modul von PA 11, sowie seiner Compounds mit unterschiedlichen Füllgraden.

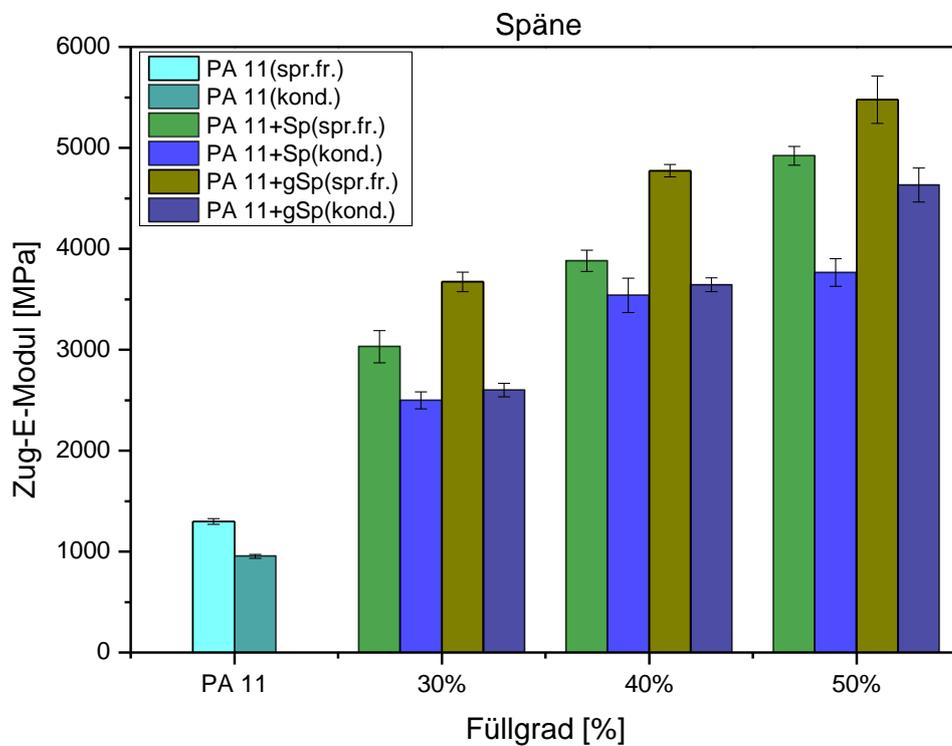


Abb. 47. Zug-E-Modul von PA 11, sowie seiner Compounds mit unterschiedlichen Füllgraden.

## Zugfestigkeit

Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von PA 11 und seiner Compounds vom Füllgrad der Fasern ist in Abb. 48 wiedergegeben. Die Konditionierung hat einen deutlichen, negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit. Bei steigendem Faseranteil steigt die Zugfestigkeit von getesteten Proben an, sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand. Die gebleichten Refinerfasern liefern bei spritzfrischen Proben vergleichsweise bessere Kennwerte. Bei konditionierten Proben liefern die unbehandelten Fasern bessere Kennwerte. Der Anstieg der Zugfestigkeitswerte ist in den beiden Fällen nahezu linear.

In Abb. 49 ist die Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom Faserfüllgrad dargestellt. Im spritzfrischen Zustand liegen die Zugfestigkeit-Kennwerte von reinem PA 11 bei ca. 48 MPa, bei einem Faseranteil von 30% im Bereich von ca. 48 bis 54 MPa, von PA 11 + 40% Spänen im Bereich von ca. 52 bis 56 MPa und bei Faseranteil von 50% im Bereich von ca. 55 bis 60 MPa. Proben mit Spänen zeigen etwas geringere Zugfestigkeit-Kennwerte als mit den Refinerfasern. Es ist auch ein linearer Anstieg der Zugfestigkeit von spritzfrischem Testmaterial bei steigendem Faseranteil zu beobachten. Die Probekörper mit gebleichten Fasern besitzen eine vergleichsweise höhere Zugfestigkeit. Nach der Konditionierung sinken die Festigkeitswerte ab und liegen im Durchschnitt unter dem Wert von reinem PA 11. Der Abfall der Kennwerte bei den Compounds mit gebleichten Spänen ist größer als bei ungebleichten Spänen.

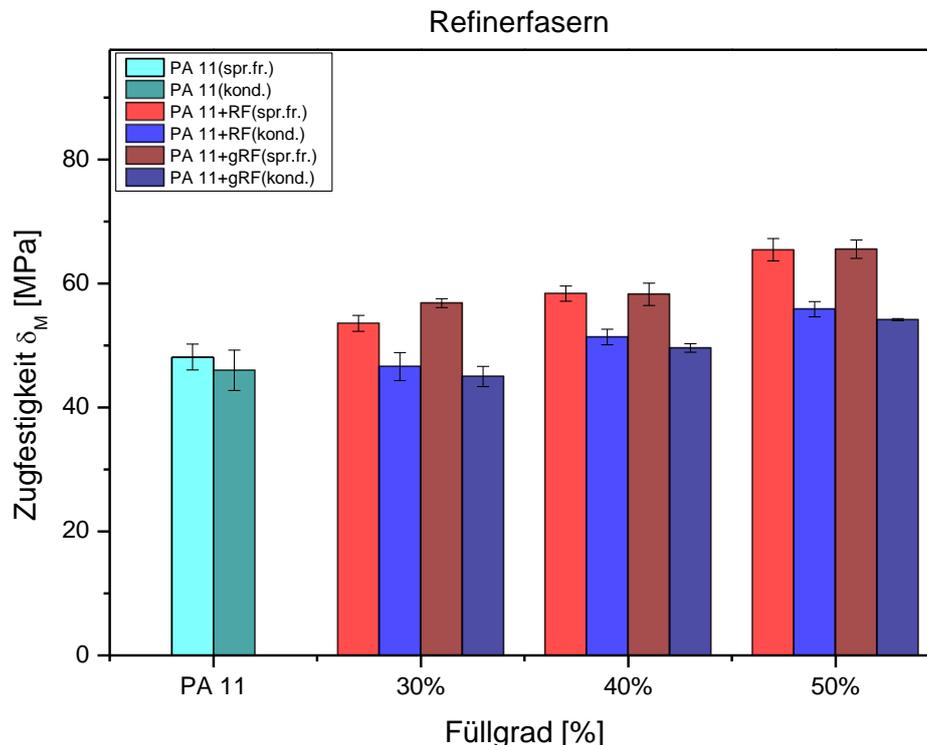


Abb. 48. Zugfestigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

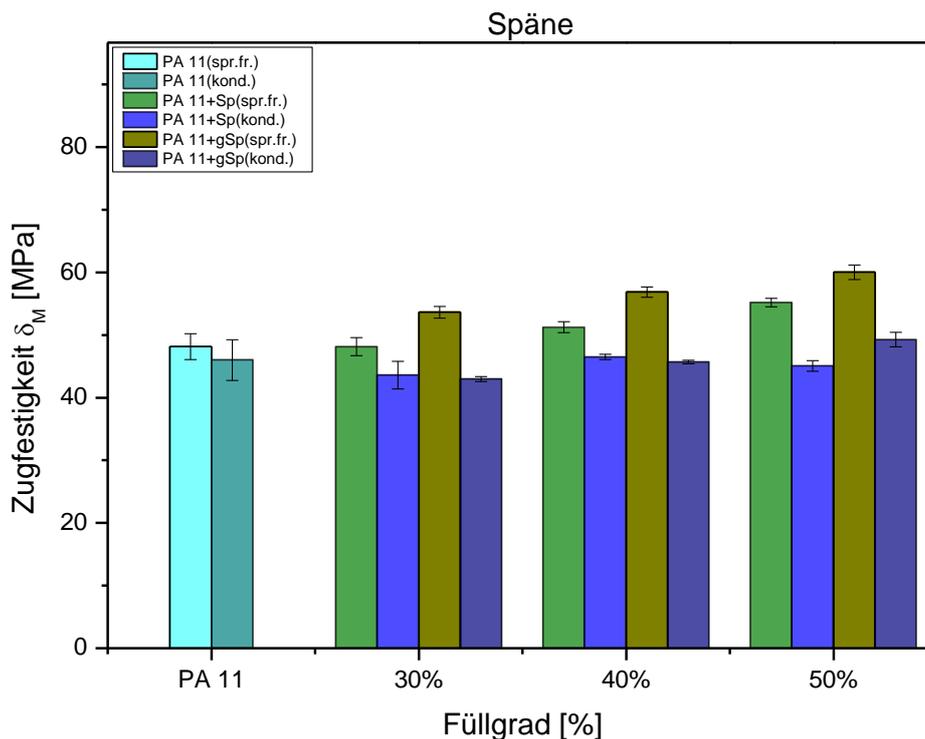


Abb. 49. Zugfestigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

### Bruchdehnung

In Abb. 50 ist die Bruchdehnung in % von PA 11 und seinen Compounds mit unterschiedlichem Anteil an Refinerfasern in % dargestellt. Die Bruchdehnung von PA 11 beträgt ca. 136% für spritzfrische Testmaterials und ca. 128% für konditionierte. Bei Hinzufügen von Refinerfasern nimmt die Bruchdehnung rasant ab und liegt bei spritzfrischen mit 30% Refinerfasern Proben im Bereich von ca. 4,2% bis 6,5%. Bei einem Faseranteil von 40% im Bereich von ca. 3% bis 3,5% und bei einem Faseranteil von 50% im Bereich von etwa 2% bis 2,5%. Bei konditionierten Proben ist die Bruchdehnung etwas höher. Mit steigendem Refinerfaseranteil steigt die Steifigkeit des Materials und die Bruchdehnung nimmt stark ab. Bei höherem Faseranteil wird der Unterschied in der Bruchdehnung zwischen konditionierten und spritzfrischen Probekörper geringer, sowie der Unterschied zwischen den Materialien mit gebleichten und ungebleichten Refinerfasern. Bei reinem PA 11 ist die Bruchdehnung von spritzfrischen Probekörpern deutlich höher als von konditionierten. In Abb. 51 ist die Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Füllgrad in % dargestellt. Die Bruchdehnung von PA 11 beträgt ca. 136% im spritzfrischen und ca. 128% im konditionierten Zustand. Die Zugabe der Späne zu PA 11 führt zu einem Abfall der Kennwerte. Bei faserverstärktem PA 11 nehmen die Bruchdehnung-Werte nach einer Konditionierung bemerkbar zu. Bei steigendem Faseranteil verringert sich der Unterschied zwischen spritzfrischen und konditionierten Proben. Die Compounds mit unbehandelten und chemisch modifizierten Spänen, im Gegenteil zu ungebleichten und gebleichten Refinerfasern liefern fast ähnliche Kennwerte sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand.

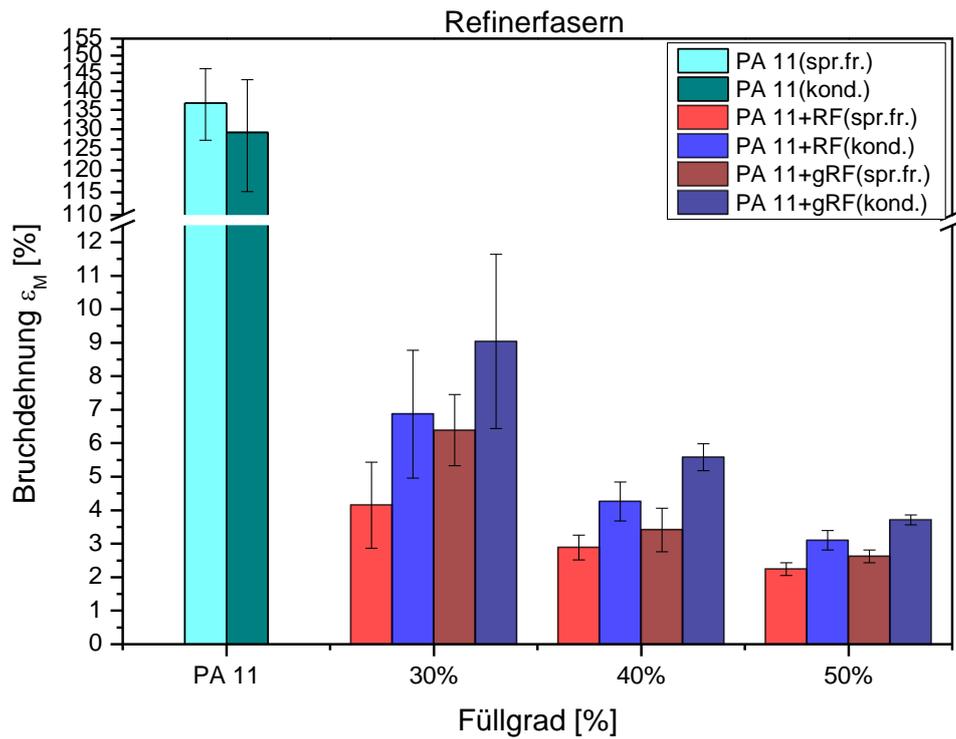


Abb. 50. Bruchdehnung von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

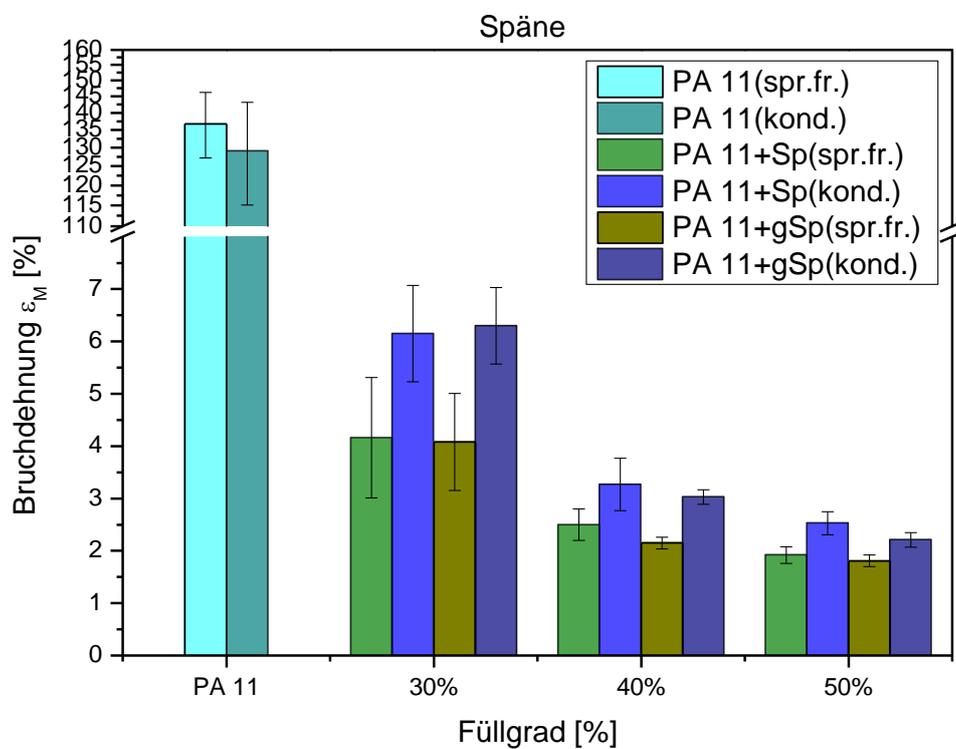


Abb. 51. Bruchdehnung von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

## Dreipunkt-Biegeversuch nach DIN ISO 178-11

### *Biege-E-Modul*

Ergebnisse des Dreipunkt-Biegeversuchs sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. In Abb. 52 ist die Abhängigkeit des Biege-E-Moduls in MPa vom Füllgrad in % wiedergegeben. Es sind die Werte von spritzfrischen, sowie konditionierten Probekörpern dargestellt. Die E-Modul-Werte für PA 11 liegen bei ca. 1200 MPa (spr.fr.) und ca. 800 MPa (kond.). Proben mit gebleichten Fasern zeigen bessere Kennwerte, sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand. Im Vergleich zu PA 11, haben PA 11-Compounds wesentlich höhere Biege-E-Modul-Werte. Bei einem Füllgrad von 30% steigen die Werte auf Zweifache (spr.fr.) bis Dreifache (kond.), bei 40% auf Zweieinhalbfache (spr.fr.) bis Dreifache (kond.) und bei 50% auf Dreieinhalbfache (spr.fr.) bis vierfache (kond.) im Vergleich zu PA 11. Der Anstieg der Kennwerte ist nahezu linear. Die Konditionierung der Proben führt zu einer Abnahme des Biege-E-Moduls. Bei den Compounds mit ungebleichten Refinerfasern beträgt die Abnahme durchschnittlich ca. 8,6%. Bei den Compounds mit gebleichten Refinerfasern liegt sie im Durchschnitt bei 10,5%. Der größte Biege-E-Modul Wert wird bei PA 11 mit 50% Füllgrad von gebleichten Fasern erreicht und beträgt ca. 4250 MPa.

In Abb. 53 ist das Biege-E-Modul MPa von den mit Spänen verstärkten PA 11 in Abhängigkeit vom Füllgrad in % dargestellt. Es sind die Werte von spritzfrischen, sowie konditionierten Compounds dargestellt. Im spritzfrischen Zustand liegen die Werte von Proben mit ungebleichten Spänen nah an den Werten von den Proben mit gebleichten Spänen und bei 30% und 40% Faseranteil sind sie fast identisch. Im konditionierten Zustand ist im Gegenteil ein ausgeprägter Unterschied zu sehen. Der Abfall des E-Moduls infolge einer Konditionierung ist besonders bei Probekörpern mit ungebleichten Spänen zu bemerken. Er beträgt durchschnittlich für 30%, 40% bzw. 50% Füllgrad ca. 17,5%. Bei den Proben mit gebleichten Fasern ist die Abnahme der Kennwerte wesentlich geringer und beträgt im Durchschnitt 10%. Mit steigendem Füllgrad der Späne steigen die Kennwerte erheblich an. So liegt das Biege-E-Modul bei 50% Anteil an gebleichten Spänen bei etwa 4600 MPa. Das ist fast vier Mal so groß wie das Biege-E-Modul von PA 11, welches bei ca. 1200 MPa (spritzfrisch) liegt.

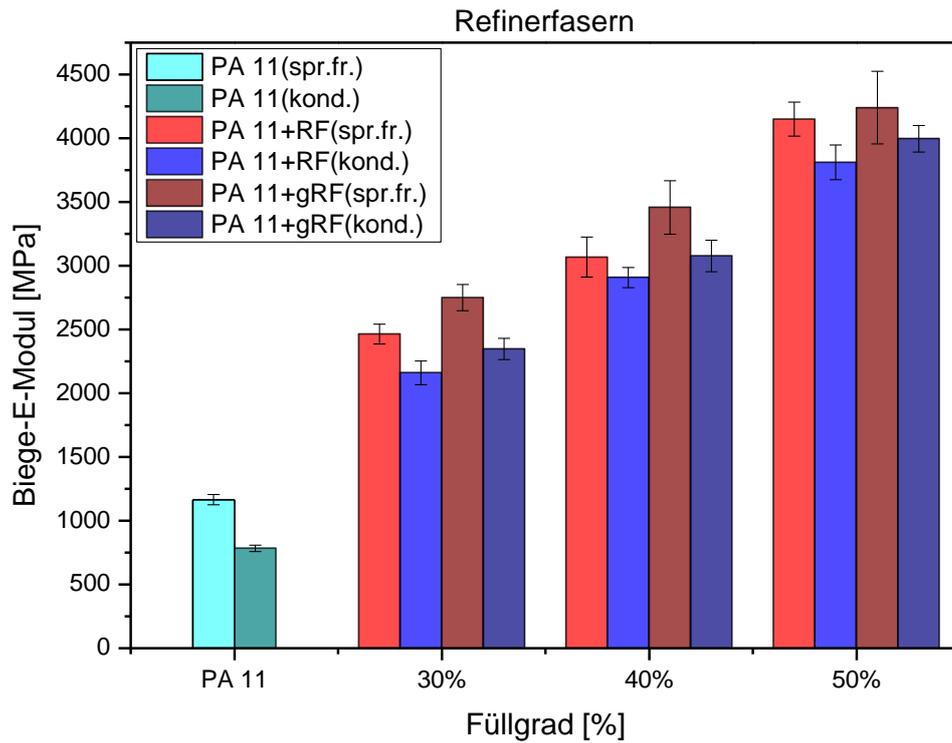


Abb. 52. Biege-E-Modul von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

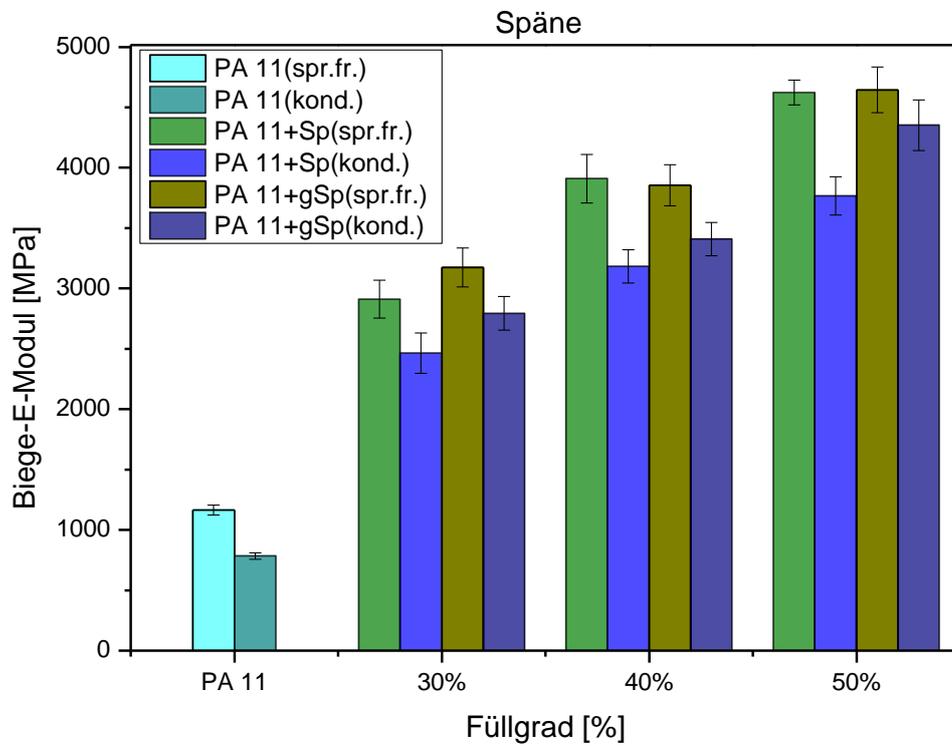


Abb. 53. Biege-E-Modul von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

## *Biegefestigkeit*

In Abb. 54 ist die Biegefestigkeit von unverstärkten, sowie faserverstärkten PA 11 in Abhängigkeit vom Füllgrad (Abszisse) an Refinerfasern dargestellt. Die Werte für PA 11 liegen bei ca. 51 MPa für spritzfrische Proben und ca. 31 MPa für konditionierte. Es ist deutlich zu sehen, dass die Konditionierung zu einer drastischen Abnahme der Festigkeitswerte führt (fast um 40%). Mit steigendem Füllgrad nimmt die Biegefestigkeit der untersuchten Materialien zu. Bei 30% Faseranteil steigt die Biegefestigkeit bis ca. 75 - 81 MPa (spritzfrisch) und bis 63 - 66 MPa (konditioniert). Bei einem Füllgrad von 40% liegen die Festigkeitswerte im Bereich von ca. 80 bis 87 MPa (spritzfrisch) und ca. 74 bis 75 MPa (konditioniert). Proben mit 30% gebleichten Fasern (spritzfrisch) haben im Durchschnitt etwas höhere Werte als Proben mit 40% ungebleichten Refinerfasern (spritzfrisch). Bei 50% Faseranteil erreichen die Kennwerte ihr Maximum und liegen bei etwa 89 bis 90 MPa (spritzfrisch) und bei etwa 82 bis 85 (konditioniert). Der Feuchteinfluss auf die Festigkeit wird mit steigendem Faseranteil immer geringer. Gebleichte Fasern zeigen eine bessere Verstärkungswirkung als ungebleichte Refinerfasern, sowohl bei spritzfrischen als auch bei konditionierten Testproben. Die Zugabe von Refinerfasern zu PA 11 hat einen deutlich positiven Einfluss auf die Festigkeitswerte und schon bei einem Anteil von 30% nehmen sie um ca. 34% bei spritzfrischen und um knapp 200% bei konditionierten Probekörpern zu. Die Compounds mit 50% Refinerfasernanteil zeigen die höchsten Werte und haben im Vergleich zu PA 11 einen Anstieg der Biegefestigkeit um fast 40% im spritzfrischen Zustand, sowie auf das 2,7-fache im konditionierten Zustand.

In Abb. 55 ist die Biegefestigkeit von mit Spänen verstärktem PA 11 im Vergleich zu reinem PA 11 und in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Die Biegefestigkeit für Compounds mit 30% Spänen liegt im Bereich von ca. 81 bis 83 MPa (spritzfrisch) und ca. 64 bis 67 MPa (kond.). Die Zugabe von Spänen hat bei den kleineren Füllgraden (30%) eine deutlich bessere Verstärkungswirkung (im spritzfrischen Zustand) als bei Refinerfasern. Die ungebleichten, sowie gebleichten Fasern liefern ähnliche Biegefestigkeitswerte. Bei zunehmendem Späne-Anteil steigt die Biegefestigkeit, wobei die Steigung im Vergleich zu Refinerfasern geringer ist. Die Kennwerte bei 50% Späne-Anteil sind im Vergleich zu Refinerfasern, besonders im konditionierten Zustand, schlechter. Die Abnahme der Festigkeit infolge einer Konditionierung bei den Proben mit 50% gebleichten Spänen beträgt ca. 13% und mit ungebleichten Spänen ca. 22%. Bei Proben mit 50% Refinerfasern liegt sie bei gebleichten nur bei ca. 4% und bei ungebleichten bei ca. 6%.

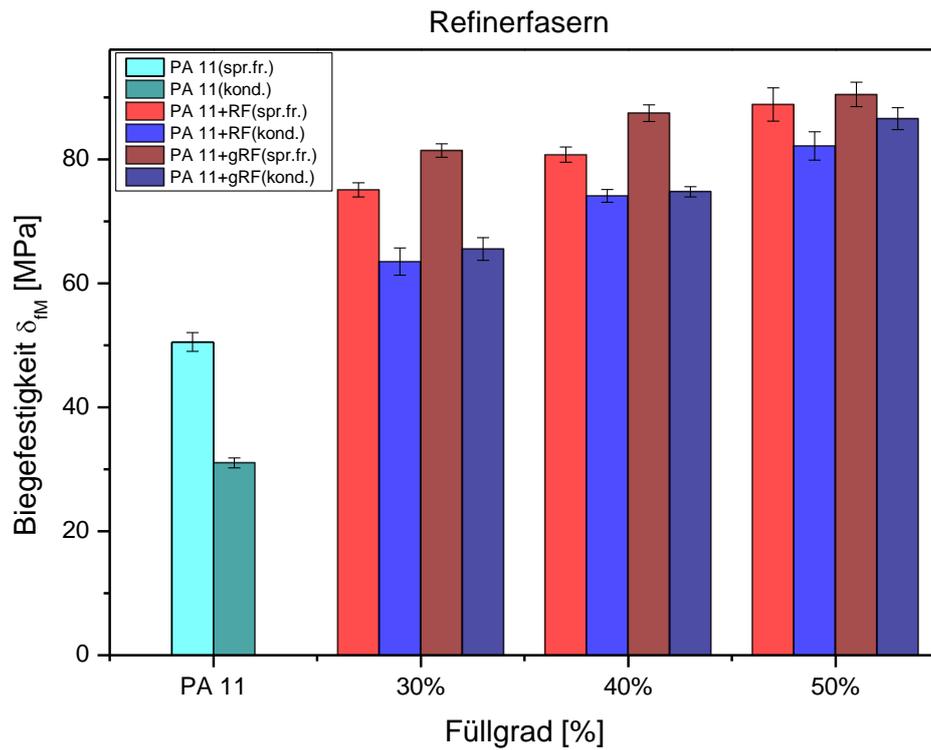


Abb. 54. Biegefestigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

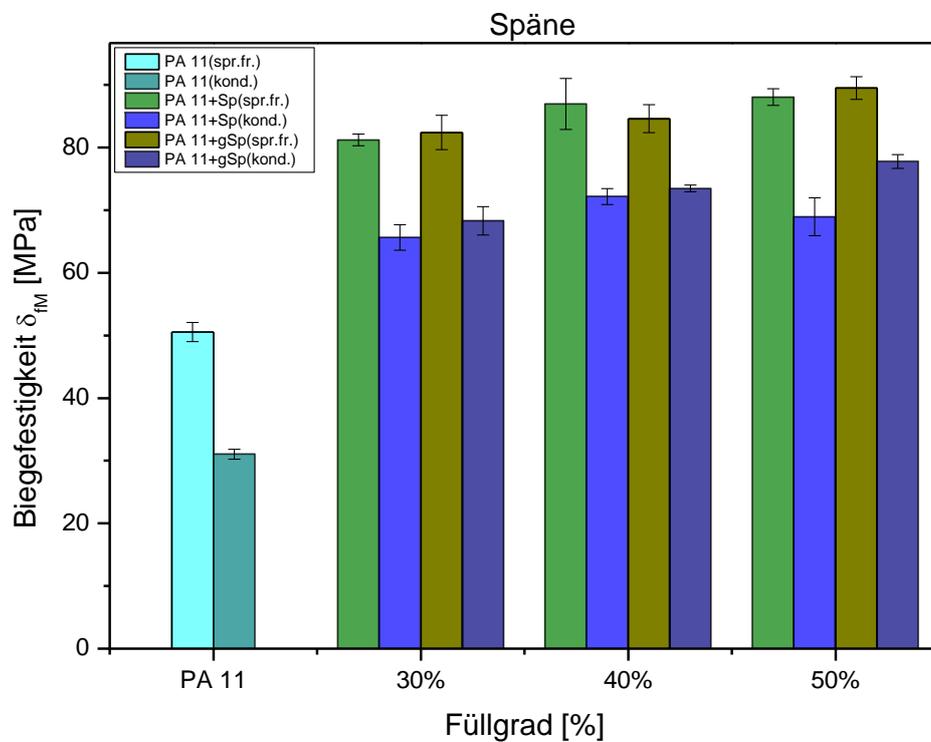


Abb. 55. Biegefestigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

## *Bruchdehnung*

In Abb. 56 ist die Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Mit steigendem Faseranteil nimmt die Bruchdehnung ab. Die Abnahme ist fast linear. Für PA 11 beträgt die Bruchdehnung von Probekörpern in spritzfrischem Zustand ca. 6,8% und in konditioniertem Zustand ca. 8,1%. Bei 30% Refinerfaseranteil sinkt die Bruchdehnung um etwa 10% ab und liegt im Bereich von ca. 6 bis 6,1% (spritzfrisch) und ca. ca. 6,8 bis 7,2% (konditioniert). Die Zunahme der Bruchdehnung infolge einer Konditionierung bei den Probekörpern mit ungebleichten Refinerfasern ist wesentlich geringer als bei den Proben mit gebleichten Fasern. Sie beträgt im ersten Fall (ungebleichte Refinerfasern) im Durchschnitt ca. 12% und im zweiten (gebleichte Refinerfasern) ca. 22%. Für reines PA 11 beträgt die Zunahme der Bruchdehnung ca. 16%.

In Abb. 57 ist die Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Füllgrad dargestellt. Die Bruchdehnung von reinem PA 11 liegt bei etwa 6,8% für spritzfrische und bei etwa 8,1% für konditionierte Probekörper. Bei einem Faseranteil in Höhe von 30% sind die Kennwerte deutlich niedriger. Die Bruchdehnung von spritzfrischen Proben liegt im Bereich von 4,5 bis 5,1%, was einer Abnahme von ca. 28% entspricht. Bei der Erhöhung des Span-Anteils sinken die Kennwerte weiter ab. Schon bei einem Anteil von 40% nimmt die Bruchdehnung um weitere ca. 18% (spritzfrisch) und ca. 20% (konditioniert) (bezogen auf PA 11-Werte) und liegt im Bereich von ca. 3,5 bis 3,7% (spritzfrisch) und von 4,5 bis 4,7% (konditioniert). Bei 50% Füllung liegen die Werte bei ca. 2,8% (spritzfrisch) und bei ca. 3,2% (konditioniert). Es besteht fast kein Unterschied zwischen der Bruchdehnung von Proben mit gebleichten und ungebleichten Spänen sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand. Der Unterschied zwischen spritzfrischen und konditionierten Proben liegt bei 50% Faseranteil bei etwa 13%, was im Vergleich zu Proben mit 30% Spänen wesentlich geringer ist. Mit zunehmendem Faseranteil sinkt die Bruchdehnung sowohl von spritzfrischem als auch von konditionierten Proben. Dabei verringert sich der Einfluss der Konditionierung auf die Kennwerte. Dagegen bleibt bei den Probekörpern mit Refinerfasern der Einfluss der Feuchte auf die Bruchdehnung relativ konstant bei allen drei Füllgraden (30%, 40% ,50%).

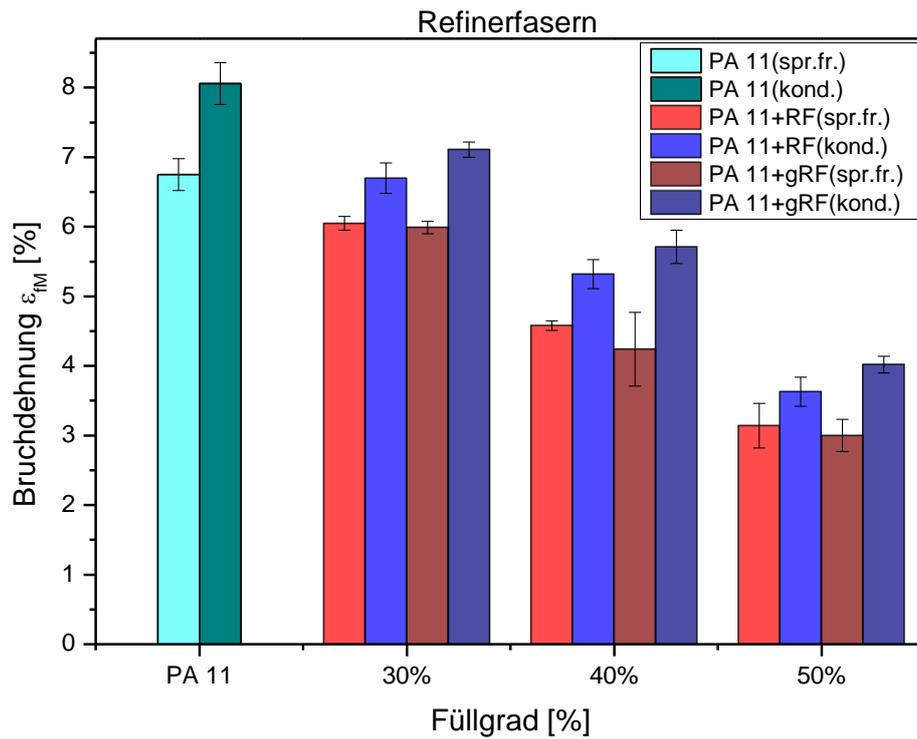


Abb. 56. Bruchdehnung von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

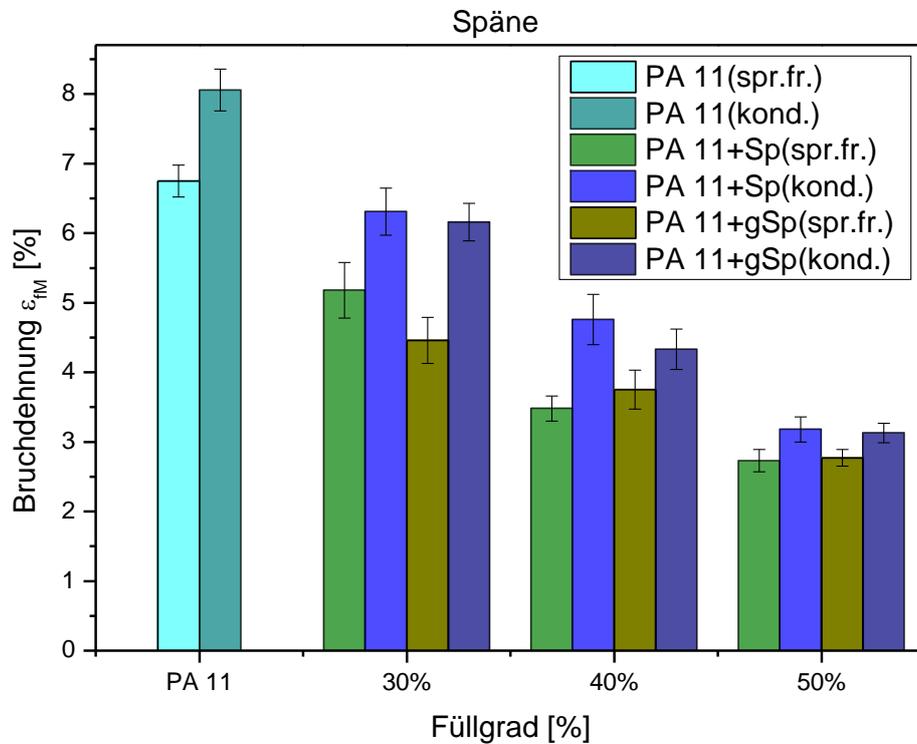


Abb. 57. Bruchdehnung von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

## Kerbschlagbiegeversuch

In Abb. 58 ist die Kerbschlagzähigkeit von PA 11, sowie seiner Compounds in Abhängigkeit vom Füllgrad wiedergegeben. Die Schlagzähigkeit von PA 11 bei 23°C liegt bei etwa 13 kJ/m<sup>2</sup> im spritzfrischen und bei etwa 37 kJ/m<sup>2</sup> im konditionierten Zustand. Konditionierte Proben zeigen etwas bessere Kennwerte als spritzfrische. Der Unterschied liegt bei ungebleichten Fasern bei ca. 15% und bei gebleichten bei ca. 17%. Bei einem Füllgrad von 40% bleiben die Schlagzähigkeitswerte von spritzfrischen Proben beinahe unverändert. Die konditionierten Probekörper weisen eine Verringerung der Schlagzähigkeit um etwa 12% (ungebleicht) und 14% (gebleicht) auf. Die Werte von konditionierten und spritzfrischen Proben sind fast identisch und liegen bei den Compounds mit ungebleichten Fasern bei ca. 2,9 kJ/m<sup>2</sup> und mit gebleichten bei ca. 3,1 kJ/m<sup>2</sup>. Bei einem Füllgrad von 50% ist eine weitere geringfügige Abnahme der Schlagzähigkeit zu beobachten. Für Proben mit gebleichten Fasern liegt die Schlagzähigkeit bei ca. 2,9 kJ/m<sup>2</sup>, sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand. Für Proben mit ungebleichten Refinerfasern liegen die Werte bei ca. 2,5 kJ/m<sup>2</sup> (spritzfrisch) und 2,6 kJ/m<sup>2</sup> (konditioniert). Allgemein führt die Faserzugabe zu PA 11 zu einer drastischer Abnahme der Schlagzähigkeit, wobei der größte Abfall schon bei einem Faseranteil von 30% zu beobachten ist. Die weitere Erhöhung des Füllgrades beeinflusst die Kennwerte im geringeren Masse.

In Abb. 59 ist die Charpy-Schlagzähigkeit von PA 11 und mit unterschiedlichem Späneanteil gefüllten PA 11 in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Auf der Abszisse ist der Füllgrad in % und auf der Ordinate ist die Charpy-Schlagzähigkeit in kJ/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Schlagzähigkeit von PA 11 beträgt etwa 13 kJ/m<sup>2</sup> spritzfrisch und etwa 37 kJ/m<sup>2</sup> konditioniert. Konditionierte Werte liegen deutlich höher als spritzfrische infolge der Wasseraufnahme des Polymers. Die Kennwerte von PA 11 mit 30% Spänen liegen bemerkbar unter dem Niveau von PA 11, sind aber etwas höher als die Werte von PA 11 mit Refinerfasern. Bei den Proben mit gebleichten Spänen ist die Schlagzähigkeit etwas höher und beträgt ca. 5,8 kJ/m<sup>2</sup> im spritzfrischen und etwa 7 kJ/m<sup>2</sup> im konditionierten Zustand. Der Abfall der Werte bei Proben mit ungebleichten Spänen beträgt ca. 65% (spritzfrisch) und ca. 85% (konditioniert), bzw. liegt er bei den Proben mit gebleichten Spänen bei ca. 55% (spritzfrisch) und ca. 81% (konditioniert). Bei 40% Anteil an Spänen sinken die Kennwerte bei den Probekörpern mit ungebleichten Spänen bis ca. 3 kJ/m<sup>2</sup> sowohl im spritzfrischen als auch im konditionierten Zustand. Bei gebleichten Spänen liegen die Werte bei ca. 5 kJ/m<sup>2</sup> (spritzfrisch) und bei ca. 5,2 kJ/m<sup>2</sup> (konditioniert). Bei weiterer Erhöhung des Späneanteils bis 50% sinken die Kennwerte von Proben mit gebleichten Fasern weiter ab und liegen bei etwa 4,2 kJ/m<sup>2</sup> (spritzfrisch) bzw. 4,3 kJ/m<sup>2</sup> (konditioniert). Der Unterschied zwischen konditionierten und spritzfrischen Proben wird mit zunehmendem Faseranteil geringer.

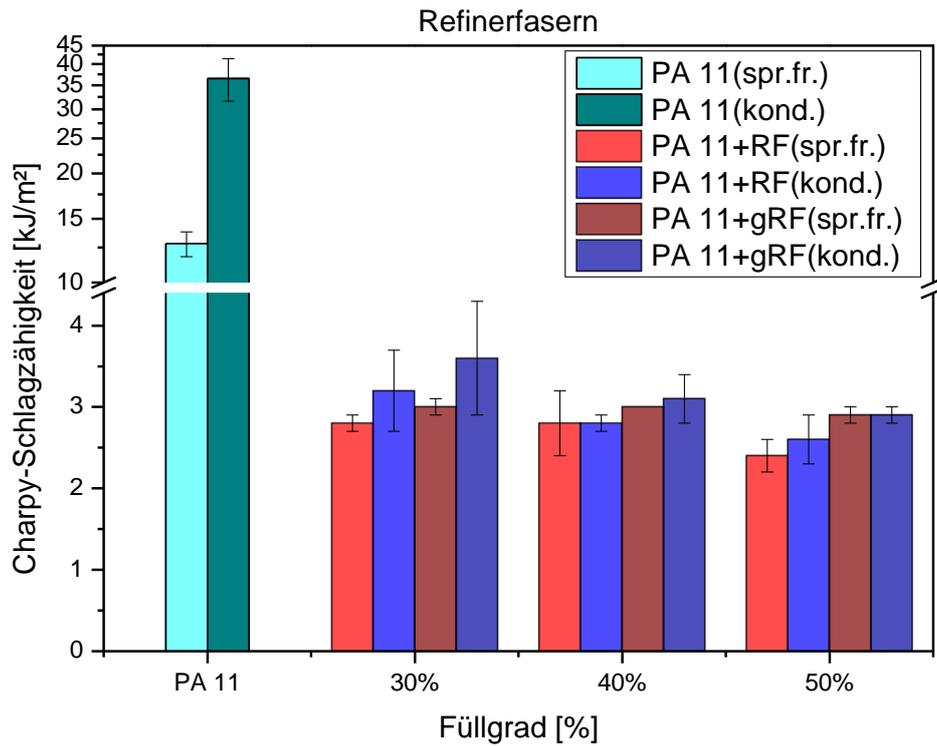


Abb. 58. Charpy-Schlagzähigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

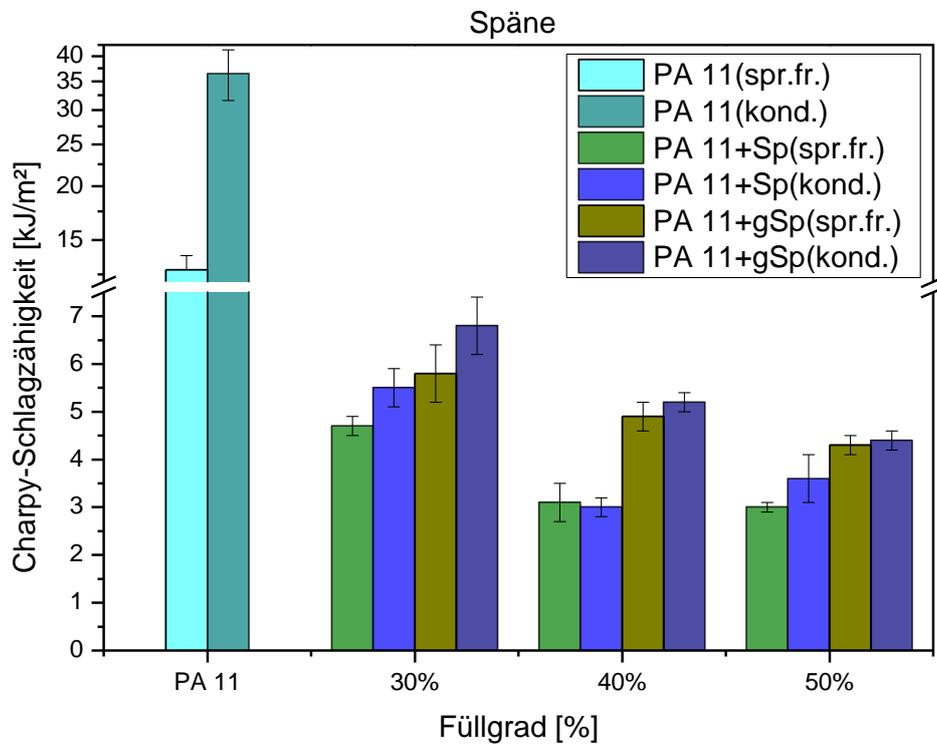


Abb. 59. Charpy-Schlagzähigkeit von mit Spänen verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

## 4.4. Thermomechanische Untersuchungen

### Wärmeformbeständigkeit (HDT)

In Abb. 60 ist die Wärmeformbeständigkeit nach Verfahren A (1,8 MPa) von PA 11 und seinen Compounds in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Auf der Abszisse ist der Füllgrad in % und auf der Ordinate die Temperatur in °C aufgetragen. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur von PA 11 liegt bei ca. 40°C. Bei einem Faseranteil von ca. 30% steigt die Beständigkeitstemperatur bis etwa 80°C bei Proben mit ungebleichten und bis etwa 89°C bei Proben mit gebleichten Refinerfasern. Bei einem Anteil an Refinerfasern in Höhe von 40% ist ein weiterer sprunghafter Anstieg der Werte zu beobachten. Bei diesem Füllgrad zeigen die Probekörper mit ungebleichten Fasern höhere Wärmeformbeständigkeitstemperaturen. Sie erreichen einen Wert von ca. 125°C, was um ca. 10K höher liegt als bei den Proben mit gebleichten Fasern. Die Kennwerte von PA 11 mit 50% Faseranteil ungebleichten, sowie gebleichten Refinerfasern liegen bei etwa 140°C.

In Abb. 61 ist die Wärmeformbeständigkeit von PA 11, sowie seiner Compounds nach Verfahren A in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Auf der Abszisse ist der Füllgrad in % und auf der Ordinate die Beständigkeitstemperatur in °C aufgetragen. Die Erhöhung der Kennwerte bei steigendem Späneanteil ist deutlich. Der Anstieg ist fast linear und die Werte sind bei gebleichten Spänen höher als bei ungebleichten Späne. Die Späne haben im Durchschnitt höhere Werte als Refinerfasern. Der höchste Wert Wärmeformbeständigkeitstemperatur wird bei den Proben mit 50% gebleichten Spänen (ca. 152°C) ermittelt.

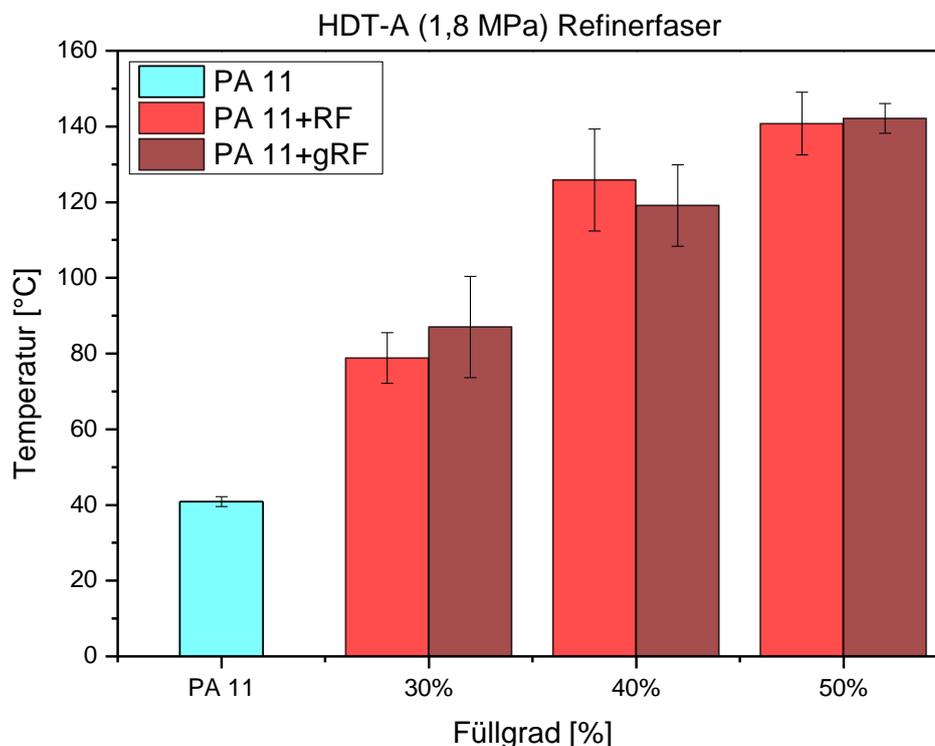


Abb. 60. Wärmeformbeständigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

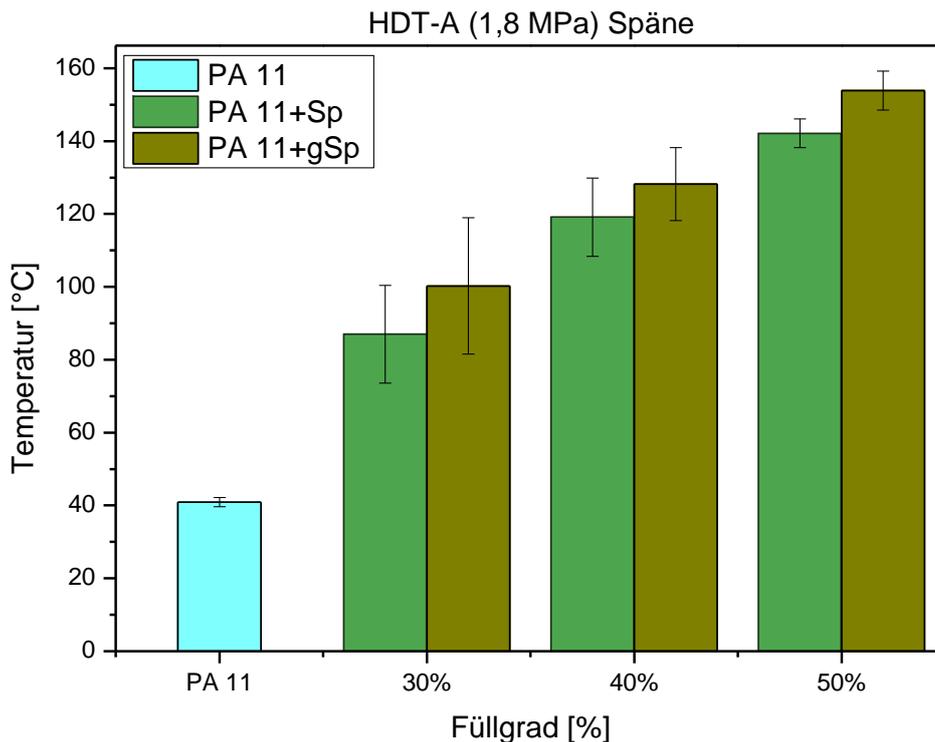


Abb. 61. Wärmeformbeständigkeit von mit Refinerfasern verstärkten WPC in Abhängigkeit vom Füllgrad.

#### 4.5. Morphologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der morphologischen Untersuchung der hergestellten Compounds mittels Lichtmikroskopie sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Abb. 62, 63, 64 zeigen den Unterschied zwischen unbehandelten Refinerfasern und Spänen. Sowohl ungebleichte Refinerfasern als auch ungebleichte Späne sind stark in Spritzrichtung orientiert. Es ist deutlich zu sehen, dass sie auch orthogonal zur Projektionsebene ausgerichtet sind. Auch die Unterschiede in der Länge und Dicke sind deutlich zu erkennen.

Mit steigendem Faseranteil werden die Fasern kürzer. Das ist besonders deutlich bei den ungebleichten Spänen. In den Abb. 65, 66, 67 sind die WPC mit gebleichten Refinerfasern bzw. gebleichten Spänen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Packungsdichte der Fasern nach dem Bleichen, sowie mit steigendem Füllgrad ansteigt, sowohl bei Refinerfasern als auch bei Spänen. Auch die Faserlänge wird mit zunehmendem Faseranteil kleiner, vermutlich aufgrund ansteigender Friktion. Es ist eine starke Ausrichtung der gebleichten Refinerfasern, sowie gebleichten Spänen in Spritzrichtung zu sehen. Die Packungsdichte von Refinerfasern im Vergleich zu Spänen ist wesentlich höher aufgrund des höheren Schlankheitsgrads.

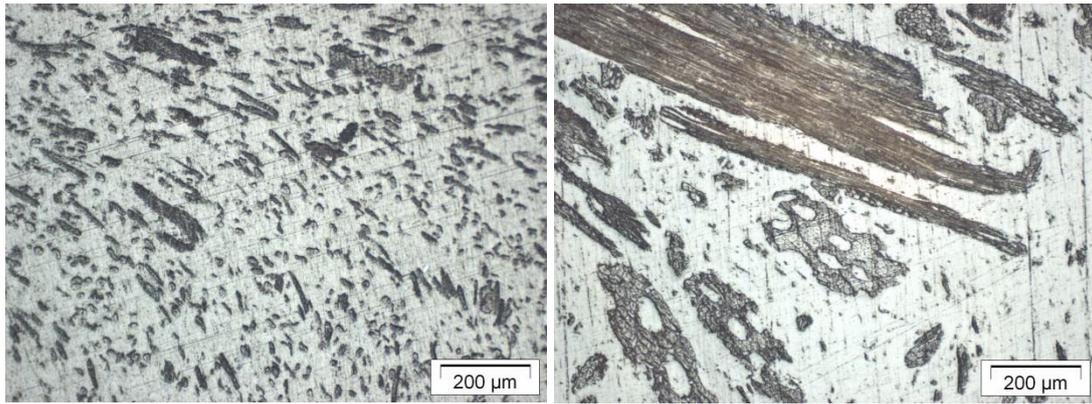


Abb. 62. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 30% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 30% ungebleichten Späneanteil (rechts).

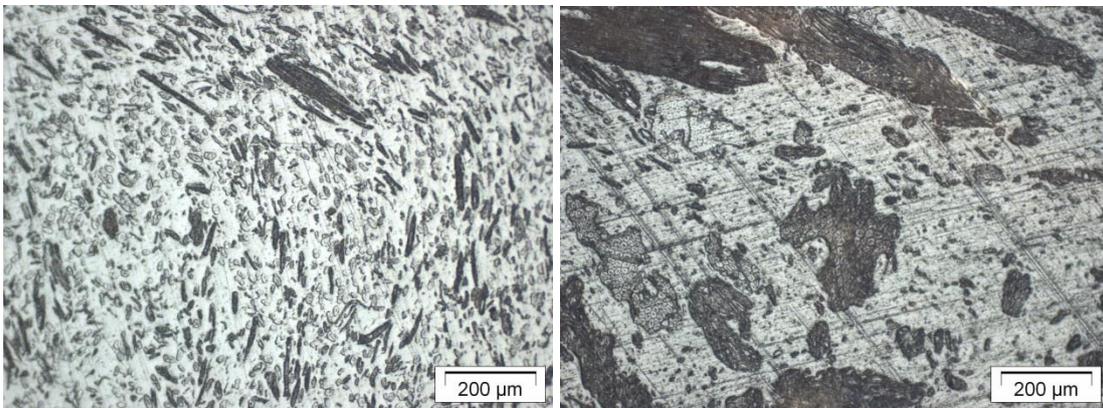


Abb. 63. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 40% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 40% ungebleichten Späneanteil (rechts).

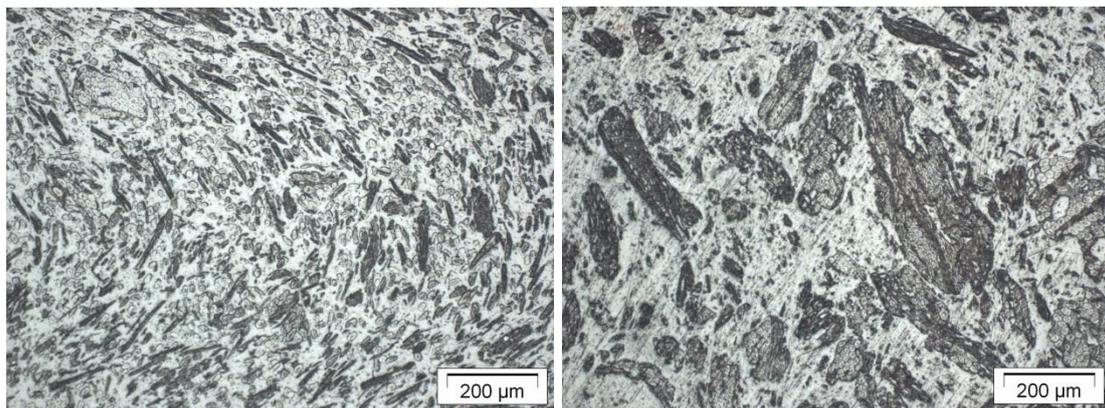
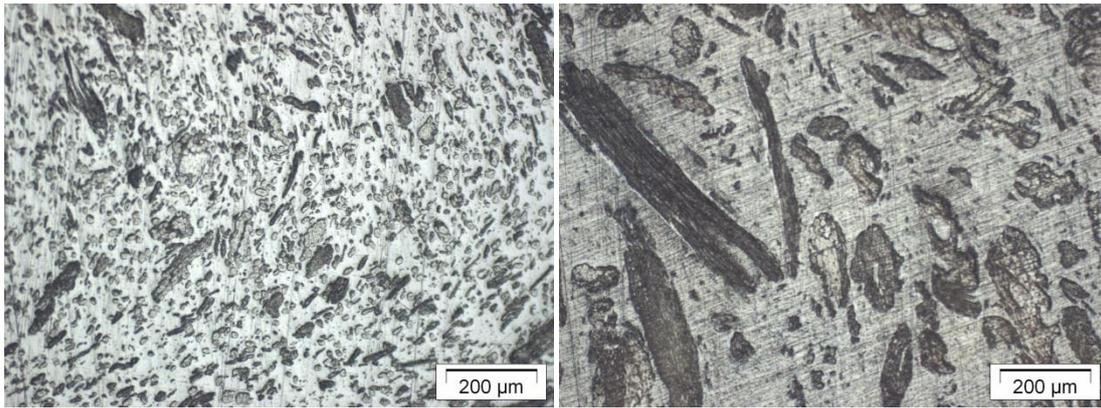
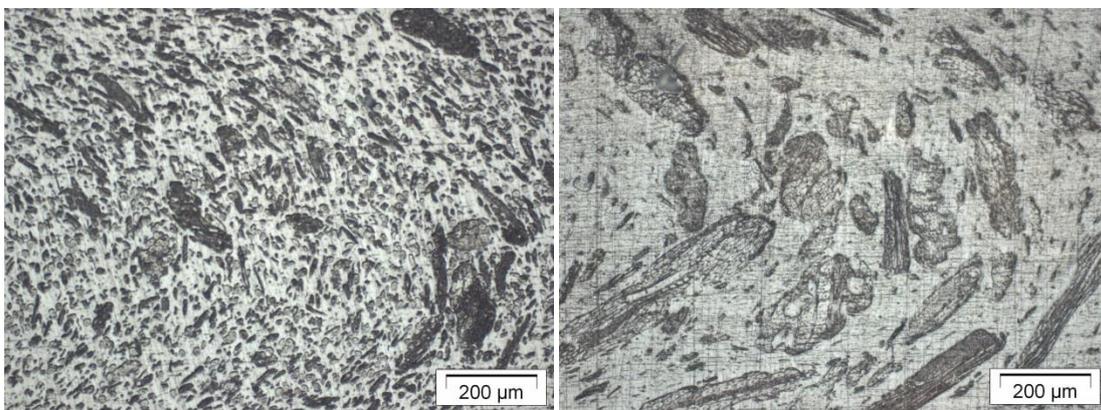


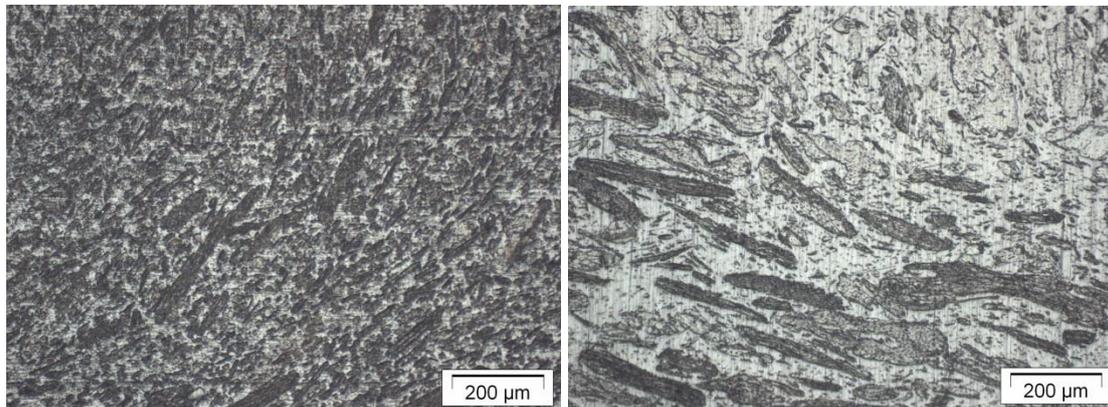
Abb. 64. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Holz-Polymer-Verbundwerkstoffes mit 50% ungebleichten Refinerfaseranteil (links) und 50% ungebleichten Späneanteil (rechts).



*Abb. 65. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 30% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 30% gebleichten Späneanteil (rechts).*



*Abb. 66. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 40% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 40% gebleichten Späneanteil (rechts).*



*Abb. 67. Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von hergestellten WPC mit 50% gebleichten Refinerfaseranteil (links) und 50% gebleichten Späneanteil (rechts).*

## 4.6. Bestimmung der Faserlänge und Faserdicke

### Ungebleichte Refinerfasern

Über 50% der ungebleichten Refinerfasern haben eine durchschnittliche Länge bis 1,5 mm. Bei etwa 28% der Fasern liegt die Faserlänge im Bereich von 1,5 mm bis 3 mm. Nur etwa 4% ist größer als 3 mm. Die Dicke der ungebleichten Refinerfasern ist relativ groß im Vergleich zu nativen Buchenholzfasern (20-30  $\mu\text{m}$ ). Etwa 58% Fasern haben eine durchschnittliche Dicke von 100 bis 200  $\mu\text{m}$ . Etwa 40% der Fasern haben eine Dicke von 200 bis 300  $\mu\text{m}$ . Die restlichen 2 % sind größer als 300  $\mu\text{m}$ . Die mittlere Länge von allen Refinerfasern beträgt 1,27 mm mit einer Standardabweichung von 0,92 mm und die mittlere Dicke 195  $\mu\text{m}$  mit einer Standardabweichung 41  $\mu\text{m}$ . Es ergibt sich ein Schlankheitsgrad von etwa 6,5.

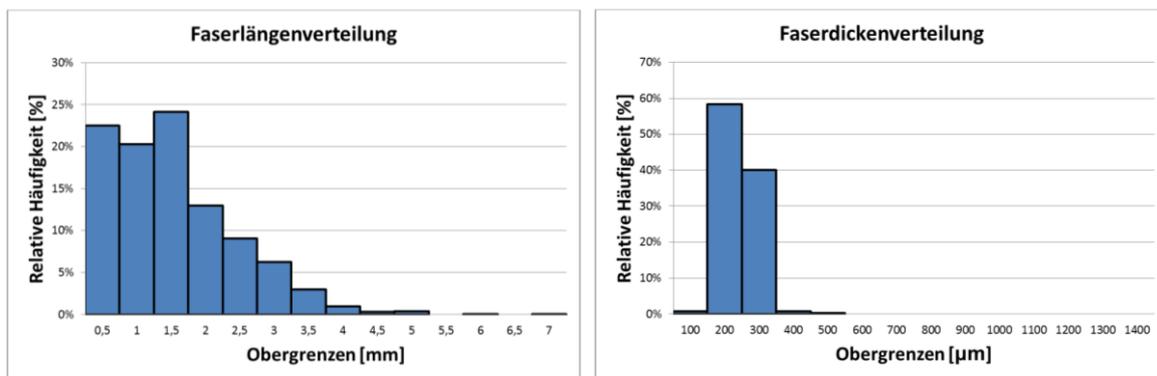


Abb. 68. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei ungebleichten Refinerfasern.

### Ungebleichte Späne

In Abb. 69 sind die Faserlängen-, sowie Faserdickenverteilung dargestellt. Mehr als 50% der ungebleichten Späne haben eine Durchschnittliche Länge im Bereich von 0,5 mm bis 2 mm und ca. 12% der Fasern haben eine Länge weniger als 0,5 mm. Ca. 35% der Fasern sind länger als 2 mm. Die ungebleichten Späne sind durchschnittlich etwa länger als ungebleichte Refinerfasern. Die mittlere Länge der ungebleichten Späne liegt bei 1,31 mm mit einer Standardabweichung von 0,79 mm. Ca. 8% der Späne haben ein Länge-zu-Dicke-Verhältnis von 1 und werden und können nicht als Faser betrachtet werden. Vogt et al. [1] berichten, dass die Holzspäne sehr heterogen sind und mit Staubpartikeln versetzt sind. Die ungebleichten Späne sind etwa länger und dicker als die ungebleichten Refinerfasern. Die mittlere Dicke von ungebleichten Spänen beträgt 362  $\mu\text{m}$  mit einer Standardabweichung von 184  $\mu\text{m}$ . Der Schlankheitsgrad der Späne ist etwa 3,62.

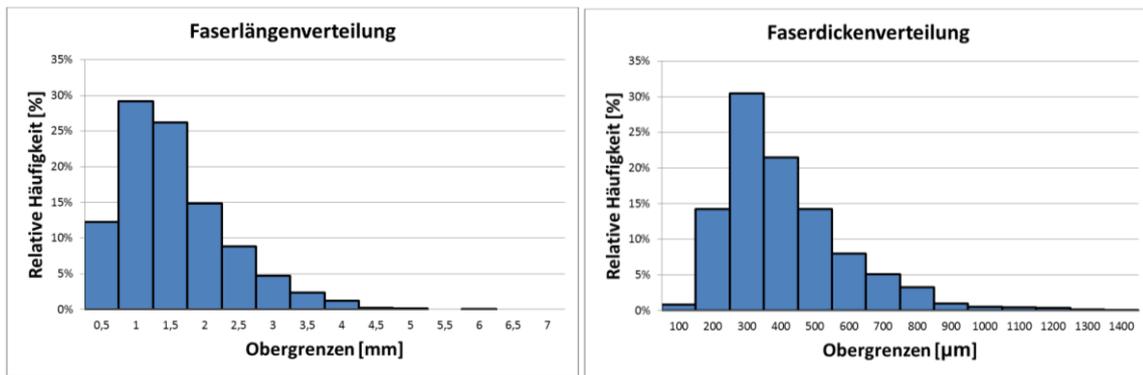


Abb. 69. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei ungebleichten Spänen.

### Gebliche Refinerfasern

Durch das Seuch- und Bleich-Verfahren der Fasern wird der Anteil von kurzen Fasern wesentlich verringert. Der Anteil an gebleichten Refinerfasern mit einer Länge von weniger als 0,5 mm ist von 23% (ungebleichte Refinerfasern) auf knapp 3% gesunken. Der Anteil der Fasern mit einer durchschnittlichen Länge von 0,5 bis 1,5 mm ist nach der chemischen Behandlung deutlich angestiegen und liegt bei etwa 86%. Nur 9% der gebleichten Refinerfasern haben eine mittlere Länge von > 2 mm. Insgesamt haben die gebleichten Refinerfasern eine durchschnittliche Länge von etwa 1,04 mm mit einer Standardabweichung von 0,34 mm und mittlere Dicke von etwa 192 µm mit einer Standardabweichung von 50 µm. Der Schlankheitsgrad beträgt etwa 5,39.

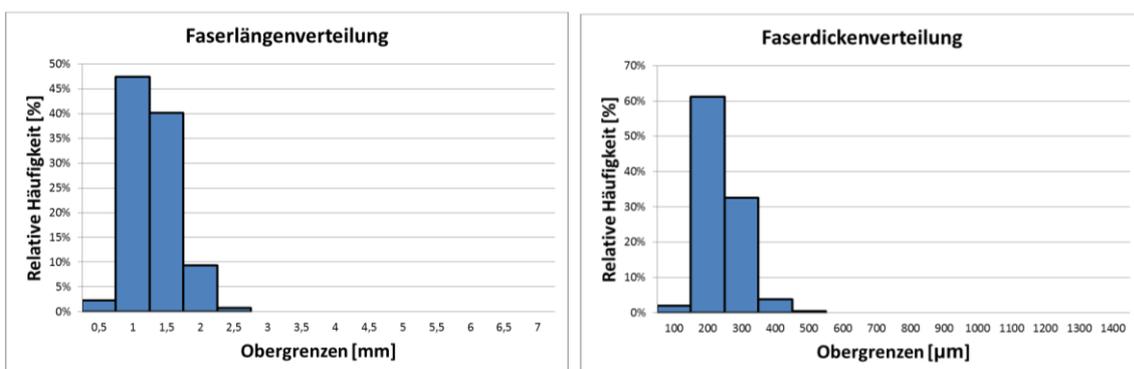


Abb. 70. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei gebleichten Refinerfasern.

### Gebliche Späne

In Abb. 71 sind die relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke der gebleichten Späne dargestellt. Sie sind im Durchschnitt etwa länger als gebleichte Refinerfasern. Fast 40% der gebleichten Späne haben eine Länge von 1 bis 1,5 mm. Ca. 23% haben eine Länge von 1,5 bis 2 mm. 20% der gebleichten Späne ist größer als 2 mm. Die gebleichten Späne haben eine durchschnittliche Länge von etwa 1,54 mm mit einer Standardabweichung 0,63 mm und durchschnittliche Dicke von etwa 515 µm mit

einer Standardabweichung 189  $\mu\text{m}$ . Der Schlankheitsgrad liegt bei etwa 2,99. Es ist ersichtlich, dass die chemische Behandlung eine Verringerung des Schlankheitsgrades sowohl bei Refinerfasern als auch bei Spänen verursacht.

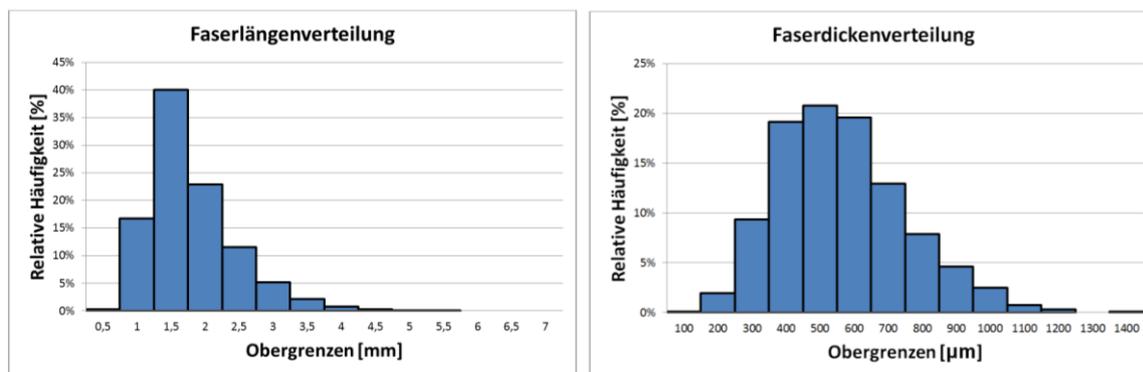


Abb. 71. Relative Häufigkeitsverteilung der Faserlänge bzw. Faserdicke bei gebleichten Spänen.

## 4.7. Bestimmung der Dichte der Compounds und der Feuchte nach Konditionierung

### Dichtemessung

Die Ergebnisse der Dichtemessung der Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Bei steigendem Holzfasern-Anteil steigt die Dichte des Verbundwerkstoffs an. Bei der Füllung mit Spänen im Vergleich zu Refinerfasern ist der Anstieg etwa geringer. Dies könnte daran liegen, dass die Buchenholz-Späne eine gröbere Struktur haben und während des Spritzgußprozesses weniger komprimiert werden. Die Dichte von WPC mit 30% Holzfasernanteil beträgt durchschnittlich ca. 1,12  $\text{g/cm}^3$ , bei 40% ca. 1,16  $\text{g/cm}^3$  und bei 50% ca. 1,20  $\text{g/cm}^3$ .

Tabelle 11. Dichte der hergestellten Holz-Polymer-Verbundwerkstoffe.

Material Bezeichnung	Masse von PK in der Luft, g	Masse von PK in Ethanol, g	Ethanol Dichte, $\text{g/cm}^3$	Compound Dichte, $\text{g/cm}^3$
WPC-BHRF-30	0,5367	0,1600	0,7857	1,12
WPC-BHRF-40	0,6050	0,1930	0,7857	1,15
WPC-BHRF-50	0,5707	0,1967	0,7857	1,20
WPC-BHS-30	0,5105	0,1510	0,7857	1,12
WPC-BHS-40	0,5605	0,1775	0,7857	1,14
WPC-BHS-50	0,5900	0,2007	0,7857	1,19
WPC-BHRFg-30	0,6277	0,1917	0,7857	1,13
WPC-BHRFg-40	0,6860	0,2263	0,7857	1,17
WPC-BHRFg-50	0,6183	0,2147	0,7857	1,20
WPC-BHSG-30	0,5977	0,1753	0,7857	1,11
WPC-BHSG-40	0,6285	0,2015	0,7857	1,16
WPC-BHSG-50	0,631	0,2175	0,7857	1,20

Daraus lässt sich die Reindichte von Buchenholzfasern durch eine einfache Umstellung der Variablen ermitteln. Es ergibt sich ein Mittelwert von 1,36 g/cm<sup>3</sup> bei 30%, 40% und 50% Füllung. In der Literatur ist zu finden, dass die Reindichte der Zellwand aller Hölzer bei ca. 1,5 g/cm<sup>3</sup> liegt [51]. Die Dichte von Harthölzern in WPC beträgt ca. 1,4 g/cm<sup>3</sup> [68]. Durch die Spitzgußverarbeitung werden die Hohlräume der Holzzellen zusammengepresst, so dass man bei der Herstellung von WPC nicht mehr über die Rohdichte der Holzfasern (für Buche 0,7 g/cm<sup>3</sup>) sprechen kann.

### Bestimmung der Gewichtszunahme nach der Konditionierung

Die Gewichtszunahme der konditionierten Prüfkörper wurde bestimmt und der relative Feuchtegehalt daraus ermittelt. Der relative Feuchtegehalt lässt sich berechnen als Quotient des Probengewichts vor der Konditionierung zum Probengewicht nach der Konditionierung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt. Der Feuchtegehalt von WPC mit gebleichten BHF ist höher als von WPC mit unbehandelten BHF, was auf eine infolge der chemischen Modifizierung größere Anzahl von freien OH-Gruppen hinweist. Es ist auch ersichtlich, dass die Späne mehr als Refinerfasern zur Aufnahme der Feuchte neigen. Wassermoleküle binden sich an freie OH-Gruppen mittels Wasserstoffbrückenbindung an. Das bewirkt eine schlechtere Anbindung der Fasern an die Polymermatrix und hat die Verringerung der Festigkeit und Steifigkeit zur Folge. Allgemein wirkt sich die Konditionierung negativ aus und verursacht eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 12. Feuchtegehalt von konditionierten Prüfkörpern.

Fasern-Typ	Füllgrad	Material Bezeichnung	Feuchtegehalt, %
Buchenholzrefinerfasern (RF)	30%	WPC-RF-30	1,18
	40%	WPC-RF-40	1,71
	50%	WPC-RF-50	1,98
Buchenholzspäne (Sp)	30%	WPC-Sp-30	1,98
	40%	WPC-Sp-40	2,22
	50%	WPC-Sp-50	2,70
Gebleichte Buchenholzrefinerfasern (gRF)	30%	WPC-gRF-30	1,87
	40%	WPC-gRF-40	1,83
	50%	WPC-gRF-50	2,46
Gebleichte Buchenholzspäne (gSp)	30%	WPC-gSp-30	2,03
	40%	WPC-gSp-40	2,66
	50%	WPC-gSp-50	2,52

## 5. Diskussion

### Einfluss von Fasermorphologie, Fasermodifikation und Füllgrad auf die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Compounds

Das Ziel dieser Arbeit war es einen Holz-Polymer-Verbundwerkstoff auf 100% regenerativer Rohstoffbasis zu generieren. Mithilfe von mechanischen Untersuchungen wurden die Kennwerte der hergestellten WPC ermittelt. Das Material zeichnet sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu herkömmlichem PA 11 aus. Die verwendeten physikalisch-chemisch aufgeschlossenen Buchenholzfasern bewirken eine Steigerung des E-Moduls, der Festigkeit und der Steifigkeit. Die Festigkeitswerte sind mittels Zug- und Biegeversuch ermittelt worden. Den größten Einfluss auf die Festigkeitswerte hat der Faseranteil im Verbundwerkstoff. Weitere Einflüsse üben die Fasermorphologie (Refinerfasern, Späne) und chemische Modifikation (ungebleicht, gebleicht) aus.

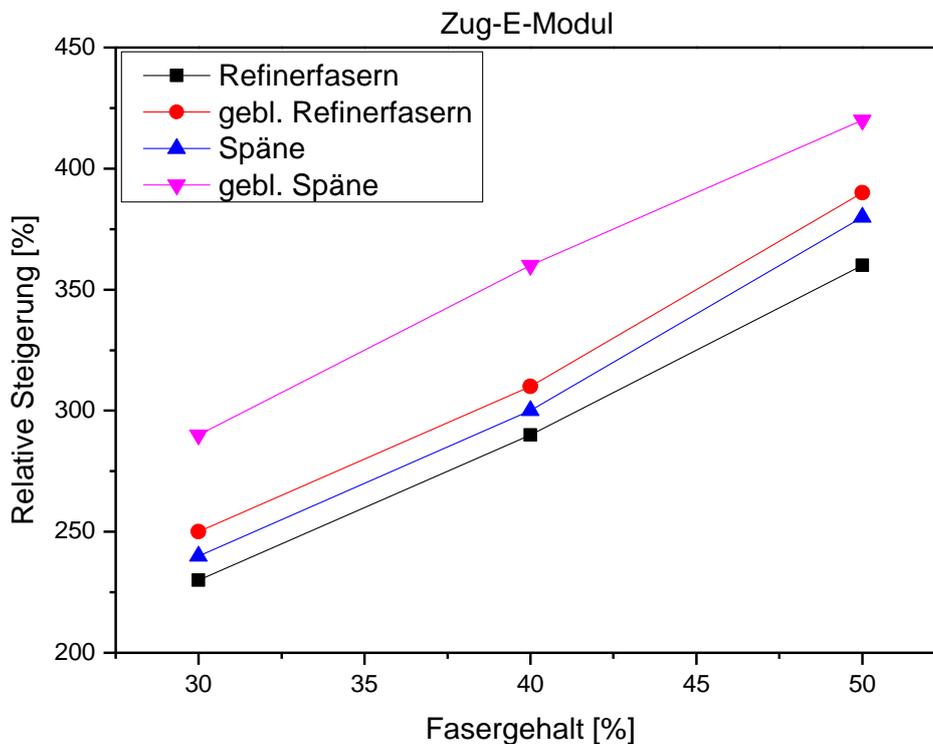


Abb. 72. Vergleich der relativen Steigerung der Zug-E-Modul-Werte von WPC mit unterschiedlichen Fasertypen in Abhängigkeit vom Füllgrad.

Mit steigendem Faseranteil nimmt das E-Modul fast linear proportional zu. Schon bei einem Füllgrad von 30% ist eine Erhöhung des Zug-E-Moduls im Bereich von ca. 230% bis 290% festzustellen. Bei einem Anteil von 40% liegen sie im Bereich von ca. 280% bis 360% und bei einem Anteil von 50% im Bereich von ca. 360% bis 420%.

Durch den steigenden Anteil der Holzfasern im Polymer erhöhen sich die Festigkeit, sowie die Steifigkeit des Verbundwerkstoffs. Das Material hat ein ausgeprägt sprödes Verhalten. Das liegt daran, dass die Fasern zusätzliche Verknüpfungspunkte zwischen den Polymerketten bilden. Es entsteht eine physikalische Vernetzung der Moleküle in den

Polymerknäulen. Die Beweglichkeit der Makromoleküle wird begrenzt und die Festigkeit nimmt zu. Außerdem dienen die Holzfasern als Keime und begünstigen die Kristallbildung.

Im Durchschnitt zeigen gebleichte Fasern eine bessere Verstärkungswirkung als ungebleichte. Das kann man damit begründen, dass durch die chemische Behandlung eine hohe Anzahl an freie OH-Gruppen entsteht, was eine bessere Adhäsion der Fasern zur polaren Polyamid-Matrix gewährleistet. Außerdem wird die Oberfläche der Faser vergrößert, was zusätzlich die Anbindung an das Polymer erhöht. Die Folge ist ein Anstieg der Festigkeitswerte und eine Verringerung der Bruchdehnung. In der Arbeit von Kokta et al. [68] ist der Einfluss der verbesserten Faser-Matrix-Adhäsion beschrieben. Eine bessere Adhäsion zwischen Polymermatrix und Holzfasern führt zum Anstieg des Zug-E-Moduls und der Zugfestigkeit, sowie zur Verringerung der Bruchdehnung [68].

Die ungebleichten Späne haben eine höhere relative Steigerung der E-Modul-Kennwerte als die ungebleichten Refinerfasern. Dasselbe gilt auch bei gebleichten Spänen und Refinerfasern. Zwar haben die Refinerfasern infolge des höheren Schlankheitsgrads eine größere spezifische Oberfläche (bessere Faser-Matrix-Adhäsion), aber im Bereich von kleinen Dehnungen (0,05 bis 0,25%) ist ihr Einfluss sehr gering [67]. Aufgrund des unterschiedlichen morphologischen Aufbaus der Fasern, sowie der unterschiedlichen Zusammensetzung der chemischen Bestandteile wie Lignin und Cellulose treten die Unterschiede im E-Modul auf. Wegen der höheren Lignin-Anteile haben die Späne eine höhere Steifigkeit als die Refinerfasern. Die Steifigkeit erhöht das Zug-E-Modul und verringert die Bruchdehnung [68]. Als Beispiel wird in der Literatur beschrieben, dass die Zugabe von Lignin zu naturfaserverstärkte Polymilchsäure eine Erhöhung von E-Modul und Zugfestigkeit zur Folge hat [64].

Aus dem Vergleich der ungebleichten Späne mit den gebleichten Refinerfasern geht hervor, dass die gebleichten Refinerfasern einen größeren relativen Anstieg des E-Moduls haben. Sie haben einen höheren Schlankheitsgrad und bessere Faser-Matrix-Adhäsion. Diese beiden Faktoren bewirken eine größere Steigerung des E-Moduls als bei ungebleichten Spänen. Die gebleichten Späne zeigen die höchsten Zug-E-Modul-Werte. Neben der guten Faser-Matrix-Adhäsion haben sie im Vergleich zu gebleichten Refinerfasern eine höhere Steifigkeit.

In Abb. 73 ist die relative Steigerung der Zugfestigkeitswerte in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad dargestellt. Bei der Zugfestigkeit haben die Refinerfasern eindeutig bessere Kennwerte als die Späne. Beim Auftreten von maximaler Zugspannung (Zugfestigkeit) spielt die Faserhaftung an der Polymermatrix die entscheidende Rolle. Refinerfasern haben einen höheren Schlankheitsgrad als Späne. Sie bieten mehr spezifische Oberfläche und binden sich besser an die polare Matrix an. Bei einem Faseranteil von 30% zeigen gebleichte Späne eine bessere Zugfestigkeit als ungebleichte Refinerfasern. Das kann daran liegen, dass bei geringerem Faseranteil die chemische Modifizierung (Erhöhung von Cellulose-Festigkeit und Anzahl an freien OH-Gruppen), sowie die höhere Steifigkeit der Späne (höherer Ligninanteil) einen größeren Einfluss haben als der Schlankheitsgrad der Fasern (höhere spezifische Oberfläche und bessere Faserverteilung).

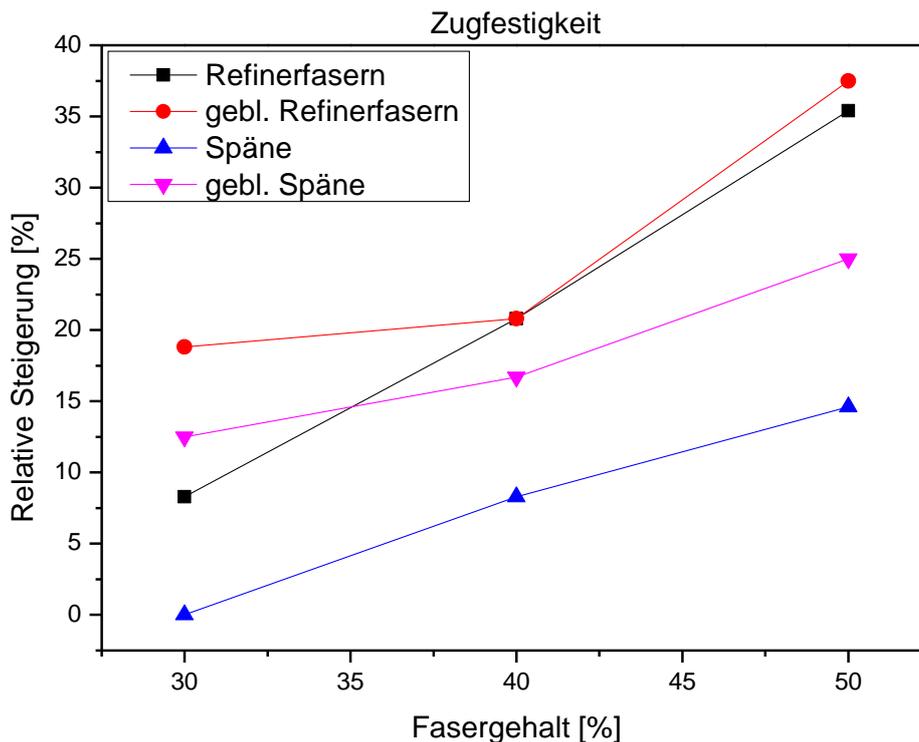


Abb. 73. Vergleich der relativen Steigerung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

Es ist außerdem erkennbar, dass für die gebleichten Fasern der Kurvenverlauf eher exponentiell ist und die ungebleichten Fasern fast linear. In der Literatur findet man die Beschreibung der unterschiedlichen Einflüsse auf die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes. In der Publikation von Wambua et al. [69] wird berichtet, dass die Erhöhung der Naturfaseranteil von 30% bis zu 50% zu einem exponentiellen Anstieg der Zugfestigkeit in Analogie zu den gebleichten Fasern in der Abb. 63 führt.

Da bei steigenden Füllgraden wesentlich höhere Spannungen auftreten, spielt die Faser-Matrix-Adhäsion die entscheidende Rolle. Die gebleichten Fasern haben eine deutlich bessere Adhäsion an die Polymermatrix und können wesentlich mehr Kräfte aufnehmen. Bei ungebleichten Fasern kann die Spannung wegen der schlechteren Anbindung nicht ausreichend übertragen werden. Es erfolgt eine Faser-Matrix-Trennung und die Zugfestigkeit wird niedriger.

In Abb. 74 ist der relative Abfall der Bruchdehnung der hergestellten Compounds in Abhängigkeit vom Faseranteil und Fasertyp dargestellt. Bei der Bruchdehnung haben die gebleichten, sowie ungebleichten Refinerfasern einen geringen relativen Abfall der Werte als die gebleichten, sowie ungebleichten Späne. Tendenziell führt der zunehmende Faseranteil zu einer Abnahme der Bruchdehnung. Die gebleichten Refinerfasern zeigen den geringsten Abfall der Bruchdehnung, denn sie sind weniger steif bzw. leichter verformbar als die anderen betrachteten Fasern (geringste Lignin-Anteil). Wiederum in der Arbeit von Kokta et al. [68] führt die Erhöhung der Steifigkeit von Holzfasern zur Verringerung der Bruchdehnung.

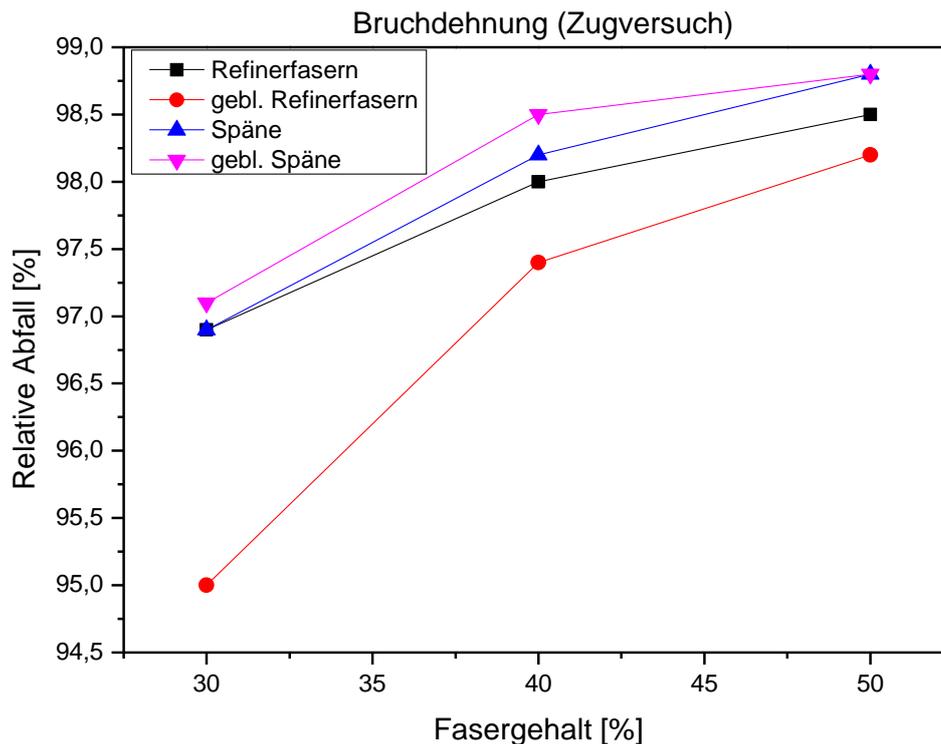


Abb. 74. Vergleich des relativen Abfalls der Bruchdehnung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

Anders sieht es bei den gebleichten Spänen aus. Beim Bleichen werden die Späne im Unterschied zu Refinerfasern mehr an der Oberfläche angegriffen und behalten so einen höheren Lignin-Anteil. Das liegt daran, dass ein Span wesentlich größer ist als eine Refinerfaser. Die Steifigkeit der Späne nach dem Bleichen im Vergleich zu den Refinerfasern nimmt lediglich in geringem Maß ab. Bei geringeren Steifigkeitsverlusten haben die gebleichten Späne eine verbesserte Anbindung an die polare Polymermatrix und eine bessere Verstärkungswirkung. Infolgedessen zeigen sie den größten Abfall der Bruchdehnung.

Bei einem Faseranteil von 30% haben ungebleichte Refinerfasern und ungebleichte Späne etwa den gleichen Abfall der Biegedehnung beim Bruch. Bei diesem niedrigen Faseranteil haben vermutlich der Schlankheitsgrad von ungebleichten Refinerfasern (größere spezifische Oberfläche und bessere Faserverteilung) und die höhere Steifigkeit von ungebleichten Spänen den gleichen Einfluss auf die Bruchdehnung.

In Abb. 75 ist die relative Steigerung des Biege-E-Moduls in Abhängigkeit vom Füllgrad und den unterschiedlichen Fasertypen dargestellt. Die Werte der Compounds mit ungebleichten Spänen haben bei einem Anteil von 40% eine höhere relative Steigerung als die Compounds mit gebleichten Spänen. Bei einem Füllgrad von 40% erhöht sich die Steifigkeit der Compounds infolge des höheren Schlankheitsgrads der ungebleichten Späne. Der Schlankheitsgrad und die Partikelgröße haben einen eindeutigen Einfluss auf die Steifigkeit und Festigkeit [70]. Aus der Faserlängen- und Faserdickenbestimmung ist ersichtlich, dass das Bleichen zu einer Verringerung des Schlankheitsgrades führt.

Bei 50% Füllgrad zeigen die gebleichten Späne bessere Kennwerte. Wie es von Bouafif et al. [70] berichtet wird, haben die Holzfasern bei höheren Faseranteilen eine Neigung zur Agglomeratbildung. Die Agglomeratbildung führt zur Verminderung des E-Moduls aufgrund der schlechteren Übertragung der Spannung von der Polymermatrix auf die Fasern. Die gebleichten Späne haben eine modifizierte Oberfläche, was den negativen Einfluss der Agglomeratbildung zum Teil kompensiert.

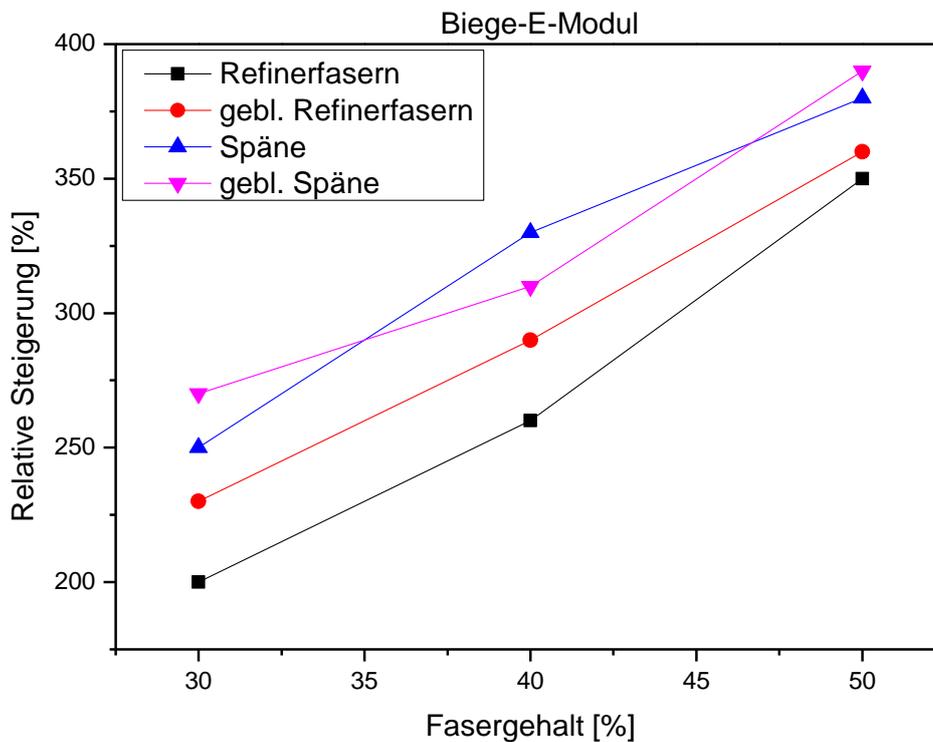


Abb. 75. Vergleich der relativen Steigerung des Biege-E-Moduls in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

Die gebleichten und ungebleichten Refinerfasern weisen im Durchschnitt eine schlechtere Steigerungsrate auf als die gebleichten und ungebleichten Späne. Vermutlich liegt das an der Fasermorphologie. Die einzelnen Refinerfasern sind stark anisotrop. Ein Span besteht aus mehreren Holzfaserssegmenten, die durch Polyose und Lignin miteinander verbunden sind. Je nach Aufschluss haben diese Segmente unterschiedliche Länge und sind unterschiedlich im Raum orientiert. Da die Biegebeanspruchung biaxial ist, können die isotropen Späne im Vergleich zu den anisotropen Refinerfasern mehr Energie absorbieren. Das kann der Grund sein, weshalb die gebleichten, sowie ungebleichten Späne wesentlich bessere relative Steigerungsraten der Biege-E-Moduli liefern. Des Weiteren ist der Einfluss des Füllgrads deutlich zu sehen. Auch der Einfluss der chemischen Modifikation auf die Steigerung der Kennwerte ist zu bemerken.

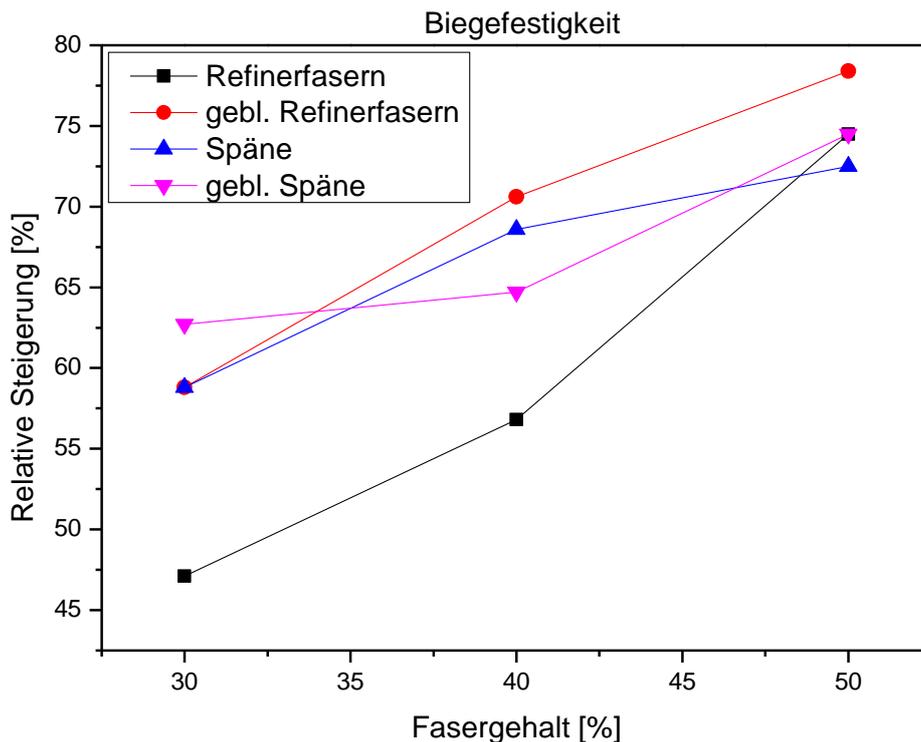


Abb. 76. Vergleich der relativen Steigerung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

Abb. 76 zeigt eine eindeutige Verbesserung der Biegefestigkeit bei zunehmendem Faseranteil. Bei einem Füllgrad von 30% weisen die ungebleichten Refinerfasern die niedrigste relative Steigerung von nur etwa 47%. Gebleichte Refinerfasern haben im Vergleich zu ungebleichten, sowie gebleichten Spänen eine deutlich bessere Faser-Matrix-Adhäsion bei gleichzeitig hohem Schlankheitsgrad.

Bei 30% Füllung liegen sie etwa auf dem gleichen Niveau wie die ungebleichten Späne und unter dem Niveau von gebleichten Spänen. Wegen der geringeren Steifigkeit sind die Biegefestigkeitswerte niedriger als bei gebleichten Spänen. Bei einem Faseranteil von 30% haben vermutlich die Steifigkeit der ungebleichten Späne und der Schlankheitsgrad, sowie die gute Faser-Matrix-Anbindung der gebleichten Refinerfasern etwa den gleichen Einfluss auf die Steigerung der Biegefestigkeit. Bei steigendem Faseranteil nimmt die Bedeutung der Faser-Matrix-Adhäsion, sowie der Faserverteilung im Polymer zu. Bei 40% Füllgrad zeigen die gebleichten Refinerfasern die größten Kennwerte. Wie beim Biege-E-Modul haben ungebleichte Späne größere Kennwerte als gebleichte Späne bei 40% Faseranteil, da die ungebleichten Späne einen höheren Schlankheitsgrad (größere spezifische Oberfläche) und höheren Lignin-Anteil haben. Bei 50% Faseranteil sind die ungebleichte Refinerfasern genauso gut wie beide Späne-Typen. Das liegt daran, dass die Späne geringeren Schlankheitsgrad, sowie größere Partikel haben. In Analogie zum Biege-E-Modul führt die Agglomeratbildung bei 50% Faseranteil zur Verschlechterung der Faser-Matrix-Bindung und einem geringeren Anstieg der Biegefestigkeit von ungebleichten Spänen im Vergleich zu den gebleichten Spänen. Die gebleichten Refinerfasern haben die höchste Steigerung der Biegefestigkeit, weil sie mehr Kraft als die anderen betrachteten Fasern beim Auftreten einer maximalen Spannung aufnehmen können.

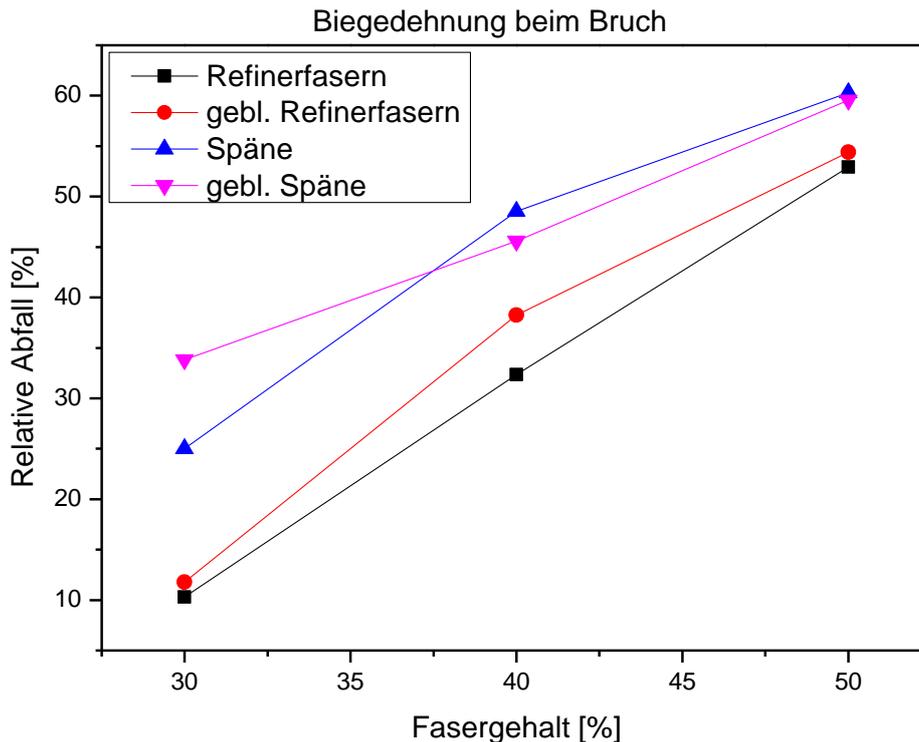


Abb. 77. Vergleich des relativen Abfalls der Bruchdehnung (Biegeversuch) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

In Abb. 77 sind der relative Abfall der Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Fasertypen und dem Füllgrad dargestellt. Man sieht, dass sowohl ungebleichte als auch gebleichte Refinerfasern einen geringeren relativen Abfall der Biegedehnung beim Bruch als gebleichte und ungebleichte Späne haben. Mit zunehmendem Füllgrad steigt die Abfallrate der Werte an. Ungebleichte Refinerfasern zeigen den geringsten relativen Abfall der Bruchdehnung, weil sie den größten Schlankheitsgrad haben. Die Verringerung der Bruchdehnung bei gebleichten Refinerfasern ist auf die Erhöhung der Festigkeit (Modifizierung von Cellulose I zu Cellulose II) zurückzuführen. Außerdem ist die Wirkung der verbesserten Oberfläche (bessere Adhäsion zu Matrix) der gebleichten Refinerfasern zu sehen.

Die Späne sind steifer als Refinerfasern und haben deshalb einen größeren Abfall der Biegedehnung beim Bruch. Bei 30% Faseranteil bewirkt die chemische Modifizierung der Späne einen Anstieg der Festigkeit und der Faser-Matrix-Adhäsion, was einen höheren Abfall der Biegedehnung beim Bruch verursacht. Mit steigendem Faseranteil zeigen die gebleichten Späne aber einen geringeren Abfall als die ungebleichten Späne. Wie beim Biege-E-Modul und der Biegefestigkeit haben die ungebleichten Späne eine bessere Verstärkungswirkung bei 40% Faseranteil als die gebleichten Späne, was auf einen höheren Schlankheitsgrad zurückzuführen ist. Bei einem Anteil von 50% gleichen sich die Werte von Compounds beider Spänen-Typen an. Hier bewirkt wieder der zunehmende Füllgrad eine Agglomeratbildung was zu einer schlechteren Faser-Matrix-Adhäsion führt.

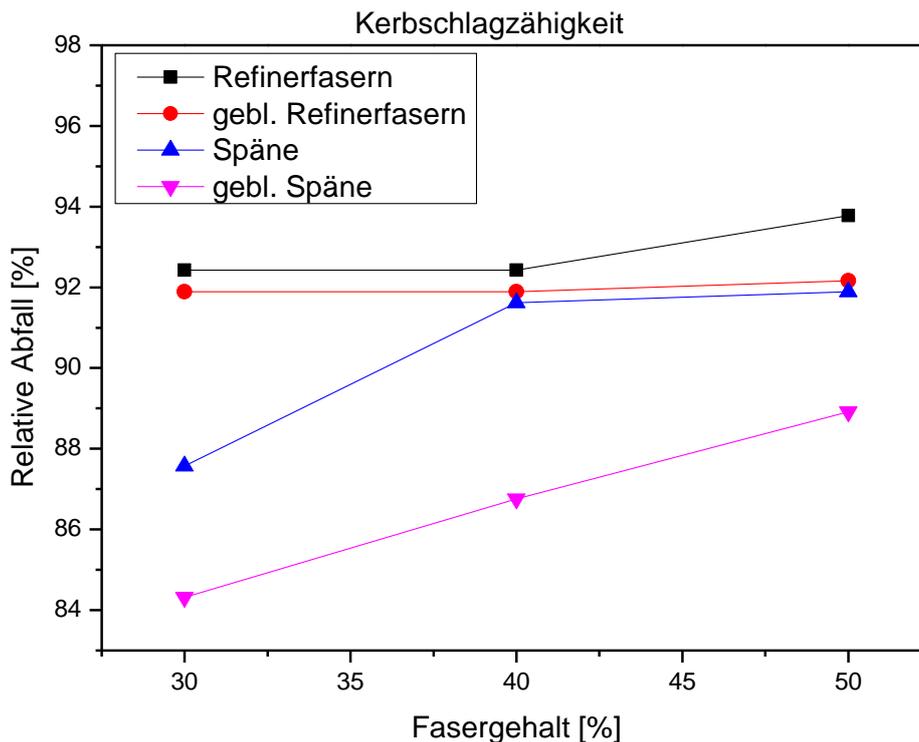


Abb. 78. Vergleich des relativen Abfalls der Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

In Abb. 78 sind der relative Abfall der Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Fasertypen und dem Füllgrad dargestellt. Tendenziell zeigen die gebleichten Fasern einen geringeren Abfall der Schlagzähigkeitswerte als die ungebleichten. Die verbesserte Faseradhäsion zur Polymermatrix verringert den relativen Abfall der Kerbschlagzähigkeit. Des Weiteren ist der Einfluss der Morphologie der Fasern von großer Bedeutung. Späne bestehen aus Faserteilen mit unterschiedlicher Ausrichtung und sind weniger anisotrop als Refinerfasern. Sie zeigen einen geringeren Abfall der Kerbschlagzähigkeit aufgrund der besseren Absorption von Schlagenergie. Es ist bemerkenswert, dass bei Refinerfasern zwischen 30% und 40% Faseranteil keine Änderung der Kerbschlagzähigkeit zu beobachten ist. Vermutlich wegen der starken Anisotropie ist der Einfluss des Füllgrades dort kaum zu bemerken.

In Abb. 79 ist die relative Steigerung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad dargestellt. Der steigende Faseranteil führt zu einer fast linearen Zunahme der Kennwerte. Gebleichte Späne zeigen die größte Steigerung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur. Ungebleichte Späne zeigen fast die gleiche Steigerung wie die gebleichten Refinerfasern, die Werte liegen aber etwas höher. Das kann an der hohen Steifigkeit der Späne liegen, da die Steifigkeit einer der entscheidenden Faktoren bei der Wärmeformbeständigkeit ist. Ungebleichte Refinerfasern zeigen die geringste relative Steigerung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur außer bei einem Füllgrad von 40%. Hier liegt sie oberhalb der Steigerungsraten von ungebleichten Spänen und gebleichten Refinerfasern. Vermutlich haben die Fasern bei diesem Füllgrad eine bessere Verteilung und Verstärkungswirkung als die gebleichten Refinerfasern und ungebleichten Späne wegen des hohen Schlankheitsgrades.

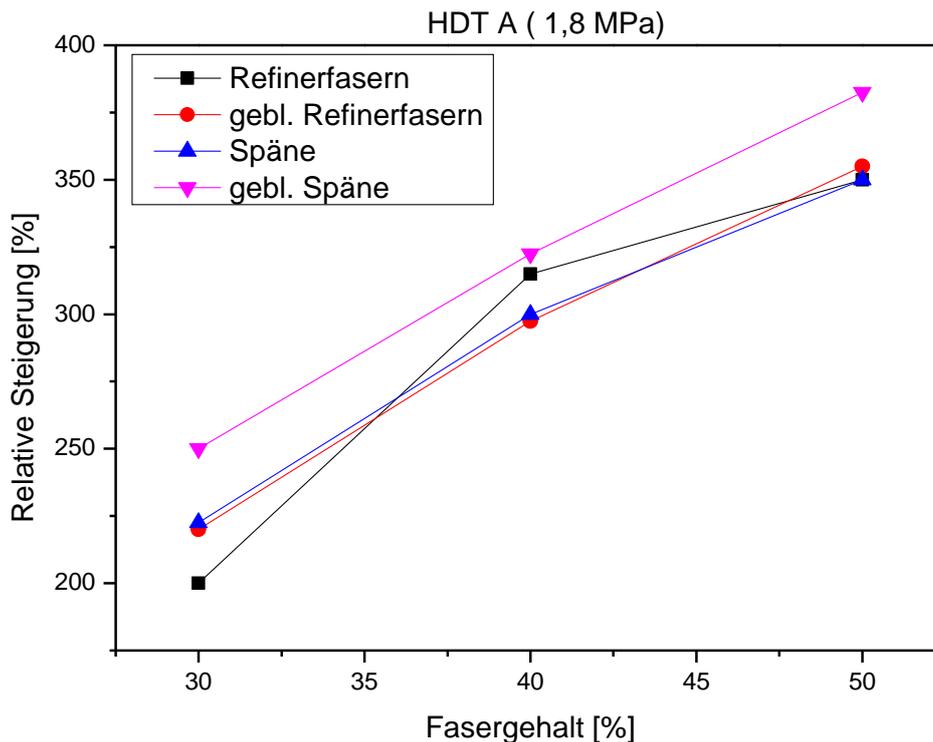


Abb. 79. Vergleich der relativen Steigerung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT A) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fasertypen und dem Füllgrad.

### Vergleich der Ergebnisse von WPC auf Basis von PA 11 mit anderen faserverstärkten Kompositen

Zug-E-Modul, Zugfestigkeit und Charpy-Schlagzähigkeit von PA 11 mit 50% gebleichten Refinerfasern und 50% gebleichten Spänen und von kommerziellen Referenzmaterialien wurden miteinander verglichen. Zum Vergleich wurden WPC auf Basis von Polypropylen mit 50% Weichholzfaser (WPC-PP-H50-800-2, Fa. Jelu [66]) und Polypropylen mit 30% Langglasfasern (Stamax 30YM240 Fa. Sabic [65]) ausgewählt. Die Kennwerte für diese Materialien wurden aus den Datenblättern der Hersteller entnommen und sind zusammen mit den Kennwerten der hergestellten WPC in Abb. 80, 81, und 82 dargestellt. In Abb. 80 ist das Zug-E-Modul der hergestellten Compounds mit dem der kommerziellen Materialien verglichen. Die Zug-E-Modul von PP mit 30% LGF ist am höchsten und liegt bei etwa 6600 MPa. Den nächsthöchsten Wert hat PA 11 mit 50% gebleichten Spänen, er liegt bei etwa 5500 MPa, was nur um 17 % niedriger ist. Es folgen PP mit 50% WHF bei etwa 5100 MPa und PA 11 mit 50% gebleichten Refinerfasern bei etwa 5000 MPa. Der Unterschied zwischen diesen beiden Materialien ist sehr gering und beträgt nur ca. 2%. Aufgrund der höheren Steifigkeit bewirken die Späne im Vergleich zu den Refinerfasern eine größere Zunahme der Zug-E-Modul-Werte. Die Glasfasern liefern höhere Werte, da sie eine wesentlich höhere Steifigkeit und Festigkeit im Vergleich zu den Holzfasern haben. Im Vergleich zu den hergestellten Compounds mit gebleichten Refinerfasern zeigen die kommerziellen WPC mit Weichholzfaser bessere Zug-E-Modul-Werte, wobei der Unterschied sehr gering ist. Der Einfluss von beiden Fasertypen ist etwa gleich.

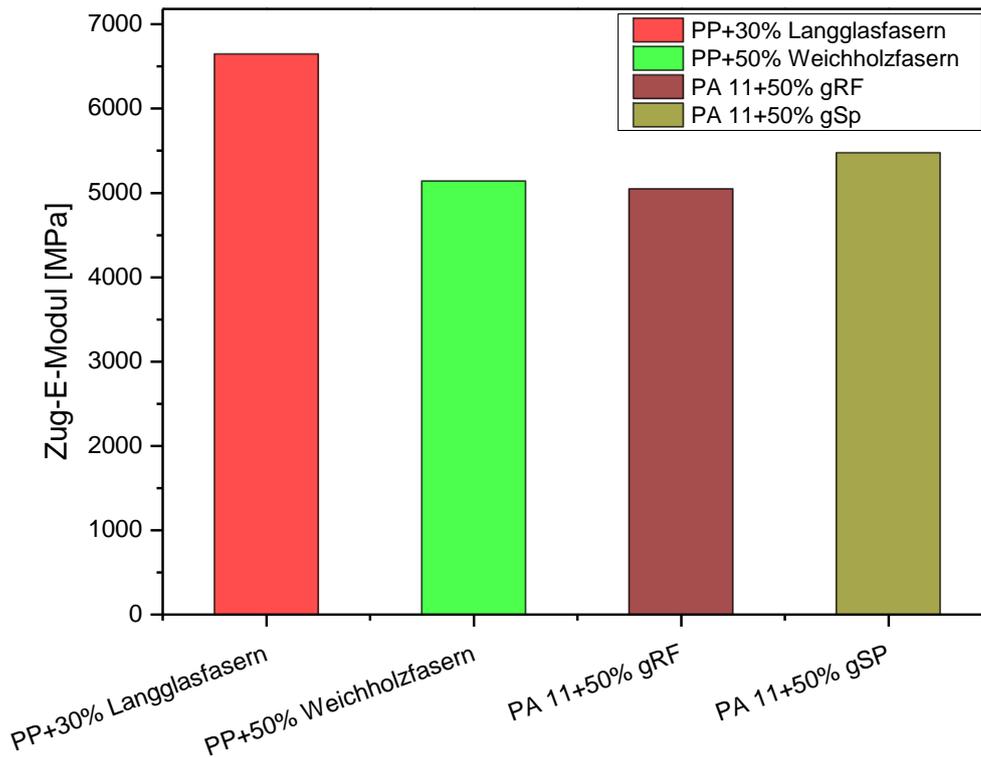


Abb. 80. Vergleich des Zug-E-Moduls der verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds.

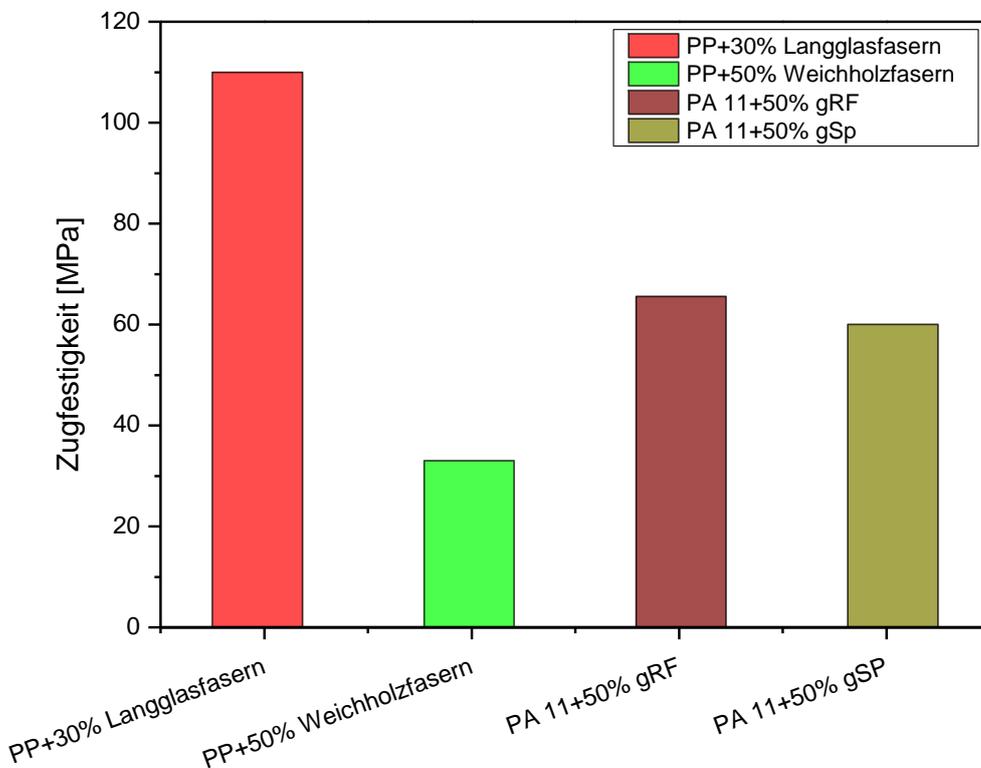


Abb. 81. Vergleich der Zugfestigkeit der verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds.

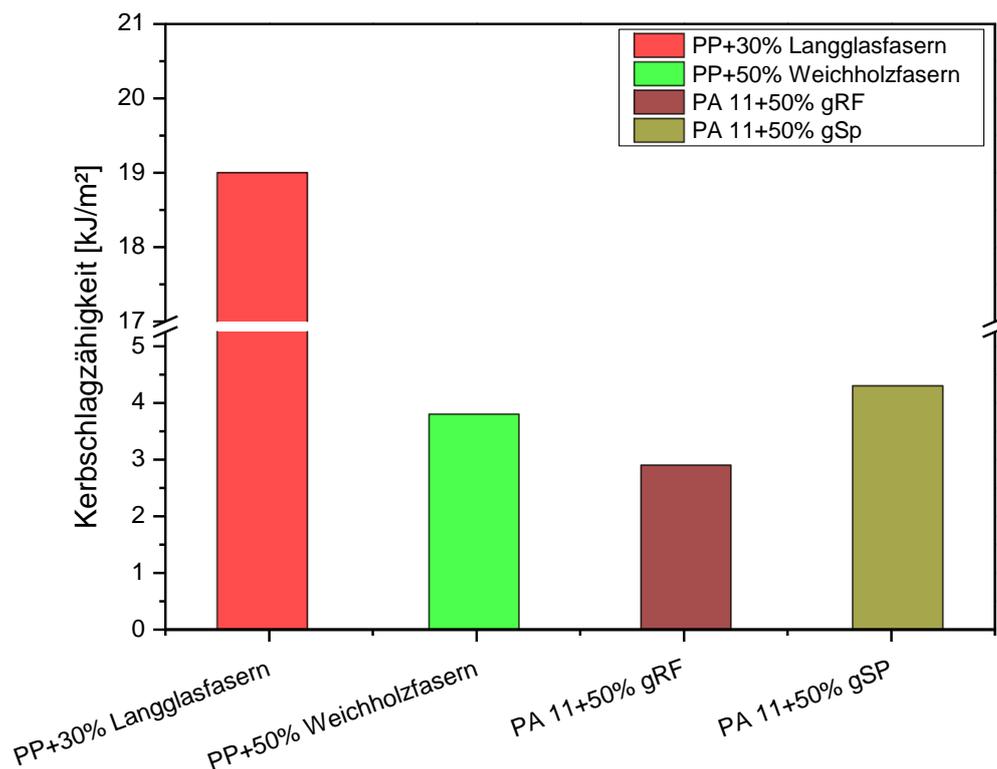


Abb. 82. Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeit von verschiedenen Materialien mit den hergestellten Compounds.

In Abb. 81 wird die Zugfestigkeit von PP mit 30% LGF bzw. mit 50% WHF und von PA 11 mit 50% gebleichter Refinerfasern bzw., mit 50% gebleichten Spänen verglichen. Die Zugfestigkeit von PP mit 30% LGF hat den höchsten Wert und beträgt ca. 110 MPa. Etwa 40% niedriger liegt der Wert von PA 11 mit 50% gebleichten Refinerfasern. WPC mit 50% gebleichten Spänen zeigen ein Wert von ca. 60 MPa, was nur um 11% weniger als bei PA+50% gRF ist. Die Verbundwerkstoffe mit Langglasfasern haben die höchsten Zugfestigkeitswerte, denn die Dichte der Glasfasern ist wesentlich höher als bei Holzfasern (ca. 1,4 - 1,5 g/cm<sup>3</sup>) und liegt bei etwa 2,55 g/cm<sup>3</sup> [69]. Im Vergleich zu PP mit 50% WHF zeigen die PA 11 Compounds wesentlich höhere Festigkeitswerte. Die Zugfestigkeit von den PP-Compounds mit Weichholzfaseren ist um 45% geringer als bei den PA 11-Compounds mit 50% gebleichten Spänen. WPC auf Basis von PA 11 liefern fast doppelt so gute Werte wie die WPC von PP mit 50% WHF. Die Zugfestigkeit von PA 11 mit 50% gebleichten Refinerfasern ist zwei Mal höher als bei PP mit 50% WHF.

In Abb. 82 ist der Vergleich der Charpy-Kerbschlagzähigkeit von hergestellten Compounds mit kommerziellen Materialien dargestellt. Die Kerbschlagzähigkeit von PP mit 30% LGF liegt bei etwa 19 kJ/m<sup>2</sup>. Im Vergleich zu Holzfasern haben die Glasfasern eine bessere Verstärkungswirkung gegen eine schlagartige Beanspruchung. Die Werte von PA 11 mit 50% gebleichten Spänen bzw. 50% gebleichte Refinerfasern liegen bei etwa 4,3 kJ/m<sup>2</sup> bzw. etwa 3 kJ/m<sup>2</sup>. Die Werte von PA 11 mit 50% gebleichten Spänen sind fast viereinhalb Mal geringer und von PA 11 mit 50% Refinerfasern fast sechseinhalb Mal geringer als bei PP mit 30% LGF.

Die langglasfaserverstärkten Polypropylene, die die besten Kerbschlagzähigkeitswerte zeigen, haben im Vergleich zu den Holzfasern mehrere Nachteile. Dazu gehören die

höheren Energiekosten zur Produktion der Glasfasern, das Gesundheitsrisiko bei der Inhalation und der geringere Abriebwiderstand. Außerdem sind Glasfasern keine nachwachsenden Rohstoffe, nicht recyclebar, haben eine negative CO<sub>2</sub>-Bilanz, sowie höhere Preis im Vergleich zu Holzfasern [69].

Tendenziell führt die Erhöhung des Holzfaseranteils zu einer Verringerung der Kerbschlagzähigkeit. Die Compounds mit gebleichten Spänen haben etwas bessere Werte im Vergleich zu Refinerfasern und Weichholzfasern. Die kommerziellen Compounds auf Basis von PP mit 50% WHF zeigen etwa bessere Werte als die PA 11 mit 50% gebleichten Refinerfasern. Der Unterschied ist aber sehr gering. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die WHF in PP Compounds mithilfe eines Haftvermittlers zum Teil kovalent an die Polymermatrix verbunden sind. Im Vergleich dazu ist die Anbindung der gebleichten Fasern in PA 11 Compounds nur physikalisch. Vermutlich können durch die Zugabe eines passenden Haftvermittlers die mechanischen Kennwerte der Holzverbundwerkstoffe auf PA 11 Basis weiter verbessert werden.

## 6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung eines Holz-Polymer-Werkstoffs komplett auf regenerativer Rohstoffbasis. Dafür wurden biobasiertes PA 11 und modifizierte Buchenholzfaser eingesetzt. Die hergestellten Verbundwerkstoffe sollen ein verbessertes Eigenschaftsprofil im Vergleich zu reinem PA 11 und herkömmlichem WPC aufweisen und für konstruktive Anwendungen wie dem automobilen Innenraum, verwendet werden können.

Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit lag auf der Untersuchung und Bewertung von physikalisch-chemisch aufgeschlossenen Buchenholzfaser als Verstärkungskomponente für thermoplastische WPC. Es wurden Wechselwirkungen zwischen Polymer und Fasern ermittelt, sowie die resultierenden mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften bewertet. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Erarbeitung von Optimierungsansätzen für die Verarbeitungsparameter und der Bewertung der thermo-mechanischen Eigenschaften.

Zunächst wurden die thermischen Eigenschaften von PA 11 mittels DSC- und HKV-Messungen untersucht. Es wurden die Schmelz-, sowie Kristallisationstemperaturbereiche bestimmt und der Fließcharakter von PA 11 untersucht. Danach wurden die Buchenholzfaser auf ihre thermische Resistenz mittels TGA untersucht. Gewichtsverluste in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur wurden bestimmt. Die unterschiedlich aufgeschlossenen Buchenholzfaser wurden morphologisch untersucht und die Länge und Dicke, sowie das Verhältnis beider ermittelt.

Aufgrund der gewonnenen Kenntnisse wurden die Verarbeitungsparameter für die Compoundierung- und Spritzgussprozesse erarbeitet. Es wurden insgesamt zwölf verschiedene Compounds mit unterschiedlichen Buchenholzfaseranteil und chemisch-mechanischen Aufschluss generiert. Die mechanischen Kennwerte dieser Compounds wurden mittels Zug-, Biege- und Charpy-Kerbschlagbiegeversuch ermittelt und die thermo-mechanischen Kennwerte mittels Wärmeformbeständigkeit (HDT-A) bestimmt. Die erzeugten Verbundwerkstoffe wurden zur Gewinnung von Erkenntnissen über die Faserverteilung, Orientierung und Agglomeratbildung auch morphologisch untersucht. Anhand der durchgeführten mechanischen, thermomechanischen und morphologischen Untersuchungen können Schlussfolgerungen über die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Holzfasern abgeleitet werden.

Die ermittelten mechanischen Kennwerte deuten an, dass eine Steigerung der Festigkeit und Steifigkeit besonders bei einem hohen Faseranteil von 50% und besonders beim Einsatz von gebleichten Fasern erreicht wird. Die Steigerung des Zug-E-Moduls bezogen auf das reine PA 11 beträgt ca. 280% für Compounds mit 50% gebleichten Refinerfasern und 320% für Compounds mit 50% gebleichten Späne. Die Steigerung der Zugfestigkeit beim gleichen Füllgrad beträgt ca. 38% bei gebleichten Refinerfasern und ca. 24% bei gebleichten Spänen. Das Biege-E-Modul bei gleichem Füllgrad erhöht sich um ca. 260% bei gebleichten Refinerfasern und um ca. 290% bei gebleichten Spänen. Die Biegefestigkeit beim gleichen Füllgrad von 50% erhöht sich um ca. 80% bei gebleichten Refinerfasern und um ca. 78% bei gebleichten Spänen im Vergleich zu reinem PA 11.

Der höchste Zuwachs der Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT nach Methode A (1,8 MPa) wurde bei 50% gebleichten Spänen erfasst. Im Vergleich zur gemessenen

Wärmeformbeständigkeitstemperatur von PA 11 liegt die Temperatur ca. 114K höher. Die Kennwerte der Kerbschlagzähigkeit dagegen liegen bei den hergestellten WPC unter dem Niveau von PA 11.

Der steigende Faseranteil, der höhere Schlankheitsgrad und die chemische Modifikation bewirken eine deutliche Steigerung der Festigkeit und Steifigkeit. Die Luftfeuchte beeinflusst die mechanischen Kennwerte negativ und wirkt wie ein Weichmacher.

Die hergestellten Compounds wurden mit mehreren kommerziellen Referenzmaterialien verglichen. Bei gleichem Faseranteil zeigen die biogene WPC auf Basis PA 11 gegenüber herkömmlichen Holz-Polymer-Verbundwerkstoffen etwas bessere Werte in Zug-E-Modul und deutlich bessere Werte in der Zugfestigkeit. Langglasfaserverstärktes Polypropylen dagegen hat deutlich höhere mechanische Kennwerte als holzfaserverstärktes PA 11. Dies ist zum Teil auf die höhere Dichte der Glasfasern und eine geringere Schädigung dieser bei der Verarbeitung zurückzuführen. Glasfasern haben aber in der Verarbeitung mehrere Nachteile im Vergleich zu Holzfasern, z.B. die Gesundheitsgefährdung beim Einatmen und höhere Energiekosten. Außerdem sind sie nicht wiederverwertbar.

Die generierten biogenen WPC haben das Potenzial eine Nische zu besetzen zwischen den partiell biogenen WPC und den klassischen petrochemischen faserverstärkten Kunststoffen. Das holzfaserverstärkten Bio-Polyamid 11 weist im Allgemeinen gute mechanische Eigenschaften auf. Aufgrund der geringeren Kosten der Rohstoffe wie Rizinusöl und Holzfasern ist zukünftig eine Preissenkung zu erwarten. Außerdem hat das Material eine positive Ökobilanz und kann wiederverwertet bzw. energetisch verwertet werden.

## 7. Literatur

- [1] Vogt, G.D.; Karus, M.; Ortmann, S.; Schmidt, C.; Gahle, C.: „Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 28: Studie „Wood-Plastic-Composites“ Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe“, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster 2006, ISBN 3-7843-3397-4.
- [2] Falbe, J. und Regitz, M., (Hrsg.), „Römpp-Chemie-Lexikon“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.
- [3] Becker, W.G., Braun, D., Bottenbruch, L., Binsack, R.: „Kunststoff-Handbuch ¾ Polyamide“, Hanser Verlag, München, Wien 1998, ISBN 3-446-1648-3.
- [4] Dr.-Ing. Sambale, H.: „Bio-Adipinsäure zur Herstellung von PA 66“, Kunststoff.de.
- [5] Shen, L., Haufe, J., Patel, M. K.: “Product overview and market projection of emerging bio-based plastics: PRO-BIP 2009“, European Bioplastics 2009.
- [6] Krist, S.: “Lexikon der pflanzliche Fette und Öle“, Springer Verlag, Wien 2013.
- [7] Frost, J.: „Synthesis of caprolactam from lysine“, Patent WO 2005/123669 A1, 29.12.2005.
- [8] Schaaf, S.: „Polyamide: Werkstoffe für die High-Technologie und das moderne Leben“, Landsberg am Lech: Moderne Industrie 1997.
- [9] Prof. Dr.-Ing. Vieweg, R., & Dr. Müller, A.: „KUNSTSTOFF- HANDBUCH BAND VI: Polyamide“, Carl Hanser Verlag, München 1966.
- [10] Eberhart, B., Günther, J.: „Organische Chemie“, Thieme Verlag, Stuttgart 2012, ISBN 978-3-13-159987-2.
- [11] Rosenau, B.: „Polyamide (PA)“, *Kunststoffe 10/2007*, Carl Hanser Verlag, München 2007.
- [12] “Rilsan® PA 11: Created from a Renewable Source“, Arkema 2008.
- [13] Ligthart, R., Tintel, K., Rossi, P.: “Potenziale bei Autos bis hin zum Bau“, *Kunststoffe 9/2013*, Carl Hanser Verlag, München 2013.
- [14] Shrirame, H. Y., Panwar, N. L., Bamniya B.R.: “Bio Diesel from Castor Oil – A Green Energy Option“, *Low Carbon Economy* 2011.
- [15] „Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe“, Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe|Band 34, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), OT Gülzow 2014, ISBN 978-3-942147-18-7.
- [16] „Verarbeitung von Vetamid D, L, E und Terra“, Evonik Industries AG, Marl 2011.
- [17] Brehmer, B.: „Beständig und umweltfreundlich“, *Kunststoffe 3/2012*, Carl Hanser Verlag, München 2012.
- [18] Dr. Scheibitz, M.: „Hart gegen Salz und heißes Wasser“, Produktentwicklung Automobil, Engineering Plastics Europe, BASF SE, Ludwigshafen 2010.

- [19] *Dr. Häger, H., Dr. Limper, J.:* „Hightech-Kunststoffe vom Acker“, Elements 28, Evonik Science Newsletter, Essen 2009.
- [20] *Grimm, V., Braun, M., Teichert, O., Zweck, A.:* „Biomasse – Rohstoff der Zukunft für die chemische Industrie“, Zukünftige Technologien Nr.90, Düsseldorf 2011, ISSN 1436-5928.
- [21] *Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Martinez, G., Sanchez, N., and Gonzalez, C.G.:* „Synthesis and characterization of biodiesel obtained from Castrol oil transesterification“, International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICRE PQ`11), Las Palmas de Grand Canaria (Spain) 2010.
- [22] *Ehrenstein, G.W., Pongratz, S.:* „Beständigkeit von Kunststoffen Bd1“, Hanser Verlag, München 2007, ISBN 3-446-21851-3.
- [23] *Beyer, H., Walter, W.:* „Lehrbuch der Organischen Chemie“, Hirzel, Stuttgart 1991, ISBN 3-7776-0485-2.
- [24] *Hartard, B., Schramm, E.:* „Biodiversität und Klimawandel in der Debatte um den ökologischen Waldumbau – eine Diskursfeldanalyse“, LOEWE Biodiversität und Klima Forschungszentrum (BIK), Frankfurt am Main 2009, ISSN 2192-1571.
- [25] *Jenssen, M.:* „Ökologische Forschungen zum Waldumbau in Kieferforsten“, Waldkunde-Institut Eberswalde GmbH, Kolloquium der Landesforstverwaltung Mecklenburg-Vorpommern in Ludwiglust 2006.
- [26] *Kölling, C., Zimmermann, L.:* „Die Anfälligkeit der Wälder Deutschlands gegenüber dem Klimawandel“, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, Springer VDI Verlag 06.2007.
- [27] *Niemz, P.:* „Von der Wachlauge bis zum Snowboard-Kern: Zur Verwendung von Buchenholz“, Wald und Holz 10/07, ETH Institut für Baustoffe, Zürich 2009.
- [28] *PD Dr. Koch, G.:* „Rotkernige Buche – eine Erfolgsgeschichte“, Holz-Zentralblatt, Nummer 17, 04/07.
- [29] *Polley, H., Kroiher, F.:* „Struktur und regionale Verteilung des Holzvorrates und des potenziellen Rohholzaufkommens in Deutschland im Rahmen der Clusterstudie Forst- und Holzwirtschaft“, Institut für Waldökologie und Waldinventuren, Eberswald 2006.
- [30] *Prof. Dr. Gruber, E.:* „Chemische Grundlagen der Zellstoff- und Papierherstellung“, Duale Hochschule Baden-Württemberg.
- [31] *Gilbert, R., Kadla, J.:* „Polysaccharides – Cellulose“, in Biopolymers from Renewable Resources, D. Kaplan, (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 1998.
- [32] *Nimmz, H.:* „Beech Lignin- Proposal of Constitutional Scheme“, Angew. Chem. Internat. Edit. / Vol. 13, Nr. 5, 1974.
- [33] *Ebert, G.:* „Biopolymere: Struktur und Eigenschaften“, Teubner, Stuttgart 1993.
- [34] *Abe, A., Dušek, K., Kobayashi, S.:* „Biopolymers Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010, ISBN 978-3-642-13629-0.

- [35] *Hüttermann, A., Mai, C., Kharazipour, A.*: „Modification of lignin for the production of new compounded materials“, Springer-Verlag, 2001.
- [36] *Fink, H., P., Engelmann, G., Ebert, A.*: „Lignin als Polymerwerkstoff“ in *Gülzower Fachgespräche – Band 31 – Stoffliche Nutzung von Lignin*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow 2009.
- [37] „Hemicellulosen“, *Lexikon der Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag 1999.
- [38] *Fengel, D., Wegener, G.*: „Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz“, in *Polysaccharide – Eigenschaften und Nutzung – Eine Einführung*, Burchard, W. (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1985.
- [39] *Prof. Dr. Bariska, M., Rotach, E., P., Hunziker, H., S.*: „Holzkunde II – Holzchemie“, ETH Zürich 2001.
- [40] *Dipl.-Ing. Radovanovic, I.*: „Verarbeitung und Optimierung der Rezeptur von Wood Plastic Composites (WPC)“, genehmigte Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades, Osnabrück 2007.
- [41] *Xanthos, M.*: „Functional Fillers for Plastic“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.
- [42] *Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J.*: „Thermoplastics Reinforced with Wood Fillers: A literature Review“, in *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1998.
- [43] *Potůček, F., Miklík, J.*: „Displacement Washing of Kraft Pulp cooked from Beech Wood“, *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, Zvolen 2011.
- [44] Datenblatt „PA 11 Rilsan BESNO TL“.
- [45] *Prof. Dr.-Ing. Dörsman, E.*: „Einführung in die Druck- und Medientechnik Vorlesung im WS10/11“, technische Universität Darmstadt.
- [46] *Fleiter, T., Fehrenbach, D.*: „Papiergewerbe“ in *Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emissionen industrieller Prozesstechnologien – Einsparpotenziale, Hemmnisse und Instrumente*, Fraunhofer Verlag, Karlsruhe 2013.
- [47] *Roffael, E., Dix, B., Bär, G., Bayer, R.*: „Über die Eignung von thermo-mechanischen und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF)“, in *Holz als Roh- und Werkstoff 52*, Springer-Verlag 1994.
- [48] *Costard, Herbert*: „Hochfestes Fasermaterial aus Naturfaser, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung von Verbundwerkstoffen“, Patent DE102007030576A1.
- [49] *Peters, J.*: „Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln“, genehmigte Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 2004.
- [50] DIN ISO 1110 „Kunststoffe Polyamide Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern“, Europäische Komitee für Normung, Brüssel 1997.

- [51] *Matejak, M., Kozakiewicz, P.:* „ Die Reindichte der Zellwandsubstanz“, in Annals of Warsaw University of Life Science – SGGW, Forestry and Wood Technology No 75, 2011.
- [52] DIN ISO 11357-1 “Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 11357-1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 11357-1:2009“, Beuth Verlag, Berlin 2009.
- [53] DIN EN ISO 11358-1 „Kunststoffe Thermogravimetrie (TG) von Polymeren“ Europäische Komitee für Normung, Brüssel 1997.
- [54] DIN EN ISO 527-2 „Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 527-2:2012“, Beuth Verlag, Berlin 2012.
- [55] DIN EN ISO 178-11 „Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2010); Deutsche Fassung EN ISO 178:2010“, Beuth Verlag, Berlin 2010.
- [56] *Schmiedel, H.:* „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Carl Hanser Verlag, München; Wien 1992, ISBN 3-446-16336-0.
- [57] *Andrade, L.C.F., Petronilio, J.A., Maneschy C.E.de A., Cruz, D.O.de A.:* „The Carreau-Yasuda Fluids: a Skin Friction Equation for Turbulent Flow in Pipes and Kolmogorov Dissipative Scales“, J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng. vol.29 no.2, Rio de Janeiro 2006.
- [58] *Aho, J.:* „Rheological Charakterisation of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing“, Tampere University of Technology, Tampere 2011, ISBN 978-952-15-2583-4.
- [59] *Schnubnell, M.:* „Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen“, in UserCom 1/2001.
- [60] *Gogolewski, S.:* „Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecanamide)“, in Colloid and Polymer Science 1979 Vol: 257(8):811-819, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1979, ISBN 0303- 402X.
- [61] *Fernandez, J.O., Swallowe, G.M., Lee, S.F.:* „Crystallization of Nylon 11 under Compressive High Strain Rates“, Loughborough University, Loughborough 2000.
- [62] *Ricou, P., Pinel, E., Juhasz, N.:* „Temperature Experiments for Improved Accuracy in The Calculation of Polyamide-11 Crystallinity by X-Ray Diffraction“, in Advances in X-ray Analysis, Volume 48.
- [63] *Grellmann, W., Seidler, S.:* „Kunststoffprüfung“, Carl Hanser Verlag, München Wien 2005, ISBN 3-446-22086-0
- [64] *Bäumer, R., Graupner, N., und Müssig, J.:* „ Cotton: a powerful fibre, not only for clothing textiles“, natural fibres congress, 17<sup>th</sup> June 2009, Frankfurt am Main.
- [65] Datenblatt von PP mit 30% LGF „SABIC STAMAX 30YM240“.
- [66] Datenblatt von PP mit 50% WHF „WPC PP H50-800-2“.

- [67] *Horbens, M., Pfriem, A., Ganster, J., Wagenführ, A.*: „Holzfasern als Verstärkungsfasern in Holz-Polypropylen-Verbundwerkstoffen“, in *Holztechnologie* 53 (2012) 6.
- [68] *Kokta, B.V., Chen R., Daneault, C., Valade, J.L.*: „Use of Wood Fibers in Thermoplastic Composites“, in *Polymer Composites*, Oktober 1983, Vol.4 Nr. 4.
- [69] *Wambua, P, Ivens, J., Verpoest, I.*: „Natural fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics“, *Composites Science and Technology* 63 (2003).
- [70] *Bouafif, H., Koubaa, A., Perre, P., Cloutier, A.*: „Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites“, *Composites: Part A* 40 (2009).
- [71] *Gandhi, S.S.*: „Blends and Nanocomposites based on Polyamide 6 and Acrylonitrile-Styrene-Acrylate grafted with Maleic Anhydride: Morphological und Rheological Properties“, *Mater Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)* 2012.
- [72] *Löffler, J.F., Uggowitzer, P.,J.*: „Praktikum IV Metallographie Lichtmikroskopie“ in *Metal Physics and Technologie*.
- [73] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Umwelt Bundes Amt (UBA), Öko-Institut e.V.: „Memorandum Produkt Carbon Footprint“, Berlin 2009.

## **Erklärung zur Masterarbeit**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, den 13.10.2014

Sergei Wittchen