

Herstellung und Charakterisierung von Verbundwerkstoffen aus thermoplastischen Biopolymeren und pflanzlichen Kurzfasern

Masterarbeit

von

Ferdinand Gerstbauer

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dr. Michael Feuchter, Dr. Katharina Resch

Begutachtung: Univ.-Prof. Dr. Gerald Pinter

Leoben, Mai 2016

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

LEOBEN, Mai 2016

(Ferdinand Gerstbauer)

DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich mich bei Dr. Michael Feuchter für die fachliche Unterstützung während der Durchführung der praktischen Tätigkeiten dieser Masterarbeit sowie für seine Hilfestellungen in organisatorischen Belangen bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Katharina Resch für die gesamte Unterstützung während der Arbeit sowie für die mir gebotene Möglichkeit bedanken, im Rahmen dieser interessanten Forschungsarbeit neue Erkenntnisse im betreffenden Fachgebiet zu gewinnen. Beiden sei darüber hinaus für diverse Ratschläge bezüglich der Verfassung dieser Arbeit gedankt. Für die Korrektur der Arbeit möchte ich Prof. Dr. Gerald Pinter meinen Dank aussprechen.

Ein großes Dankeschön gilt auch Dr. Ivica Duretek, der durch seine Unterstützung im Bereich des Compoundierens einen wesentlichen Anteil zum Gelingen der praktischen Arbeit beitrug. Bei der Prüfkörper-Herstellung unterstützte mich Franz Grassegger, wofür ich mich ebenso herzlich bedanken möchte. Die erwähnten Personen stehen gleichzeitig stellvertretend für viele weitere Mitarbeiter des Departments Kunststofftechnik, welche ebenfalls einen bedeutenden Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit geleistet haben.

Stellvertretend für den Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie möchte ich mich bei Thomas Christof für das Leihen der im Zuge der Arbeit eingesetzten Labormühle bedanken. Bei Volker Mai bedanke ich mich für dafür, dass die Fa. *Schwarzwälder Textilwerke* (Schenkenzell, Deutschland) Naturfasern für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Neben der personellen und organisatorischen Unterstützung bin ich auch für die Finanzierung der vorliegenden Masterarbeit dankbar. Diese wurde im COMET-Projekt „Bioplastics for structural applications“ (Projekt-Nr.: 3.S1) der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Anlässlich der Erstellung dieser Masterarbeit als letzter Etappe meines Studiums möchte ich mich auch bei all jenen Personen bedanken, welche mir das Studium ermöglicht bzw. dieses maßgeblich erleichtert haben. Allen voran danke ich meinen Eltern für die umfassende Unterstützung während meines gesamten Studiums sowie zahlreichen Studienkollegen für die Begleitung durch ebenso unterhaltsame wie herausfordernde Zeiten.

KURZFASSUNG

Die vorliegende Masterarbeit befasste sich mit der Herstellung, Verarbeitung und Charakterisierung von naturfaserverstärkten, thermoplastischen Biopolymeren (Biocomposites). Als Matrixmaterialien wurden dabei Polybutylensuccinat (PBS) sowie ein Blend bestehend aus einem Polyhydroxyalkanoat und Polybutylenadipat-co-terephthalat (PHA/PBAT) betrachtet. Die in Form technischer Kurzfasern eingesetzten Faserarten waren Flachs, Hanf, Kokos und Sisal, wobei die Fasern teilweise auch einer Oberflächenbehandlung unterzogen wurden, welche hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zur Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung untersucht wurde. Zur Herstellung der Biocomposites wurden ein eigenes Verfahren entwickelt und eine entsprechende Prozesstechnik etabliert, welche sowohl die Herstellung von Naturfaser/Biopolymer-Pellets sowie das Compoundieren der Polymermatrix mit den Pellets umfassen. Der Fasergehalt wurde theoretisch zwischen 10 und 30 Vol.-% variiert, wobei die Bestimmung des tatsächlichen Fasergehalts über thermogravimetrische Analysen erfolgte. Aufgrund einer Überlagerung des thermischen Abbaus von Fasern und Matrixmaterial wurde hierzu eine eigene Auswerte- und Berechnungsmethode entwickelt. Der tatsächliche Fasergehalt lag innerhalb von ± 10 % des theoretisch beigemengten Anteils, womit die gute Wirkungsweise der Prozesstechnik unterstrichen wurde.

Die Naturfasern wirkten sich signifikant auf das Kristallisationsverhalten der Matrixmaterialien aus, indem sie Rekristallisationsvorgänge sowie eine verschiedentlich ausgeprägte Beeinflussung des Kristallisationsgrads bewirkten. Die Messung mechanischer Kennwerte erfolgte an aus plattenförmigen Halbzeugen hergestellten Prüfkörpern. Ein steigender Fasergehalt der Biocomposites führte im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Steifigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung. Ebenso reduzierte sich die Schlagzähigkeit mit steigendem Fasergehalt der Biocomposites. Es wurde kein expliziter Zusammenhang zwischen der Faserbehandlung, der Faser-Matrix-Anbindung und den mechanischen Kennwerte festgestellt, wenngleich aus den Ergebnissen eine im Ansatz eigenschaftsverbessernde Wirkung abzuleiten ist. Die entwickelten Biocomposites erreichen hinsichtlich anwendungsrelevanter mechanischer Eigenschaften noch nicht das Niveau konventioneller thermoplastischer Composites, wie z. B. glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK). Allerdings wird durch die Verstärkung mit Naturfasern der potenzielle Einsatzbereich der Matrixmaterialien signifikant in Richtung strukturtragende Komponenten erweitert.

ABSTRACT

The present master thesis addresses development, processing and characterization of natural fiber-reinforced, thermoplastic biopolymers (biocomposites). Matrix polymers were poly(butylene succinate) (PBS) as well as a polymer blend of polyhydroxyalkanoate and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PHA/PBAT). Fibers were flax, hemp, coir and sisal, which were used in the form of technical short fibers. In order to study the effect of surface treatment on fiber-matrix-bonding alkali treatment was applied additionally. For the preparation of biocomposites a methodology and the according processing techniques were developed and applied. These included the preparation of fiber/biopolymer-pellets and subsequent compounding of the polymer matrix with the pellets. Fiber concentration was varied between 10 and 30 vol%. Actual fiber concentration within the biocomposite was determined via thermogravimetric analysis (TGA) and was within ± 10 % of the theoretical fiber volume fraction. As matrix and fibers thermally degrade almost simultaneously a specific methodology has been developed and applied to determine the fiber volume fraction from TGA measurements.

Natural fibers affected crystallization kinetics, especially recrystallization of the polymers. Moreover, the degree of crystallinity was influenced. Mechanical characteristics were determined on specimens prepared from compression molded plates. Increasing fiber concentration yielded an increase in stiffness as well as a decrease in tensile strength and elongation at break. Moreover, impact strength was decreased with increasing fiber concentration. No distinct correlation between fiber surface treatment, fiber-matrix-bonding, and mechanical properties was established. However, the results show that surface treatment might enhance mechanical properties slightly. In terms of mechanical properties the developed biocomposites are not competitive to conventional thermoplastics, such as glass fiber composites (GFC), yet. Nevertheless, natural fiber reinforcement extends the applicability as well as the field of application of thermoplastic biopolymers.

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	3
BILDERVERZEICHNIS.....	5
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	9
2 GRUNDLAGEN.....	11
2.1 Biopolymere	11
2.1.1 Definition und Begriffsunterscheidungen.....	11
2.1.2 Rohstoffe und Herstellung biobasierter Polymere.....	13
2.1.3 Eigenschaften biobasierter Polymere	14
2.1.4 Biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit von Biopolymeren.....	15
2.1.5 Ökologische Aspekte.....	17
2.1.6 Wirtschaftliche Aspekte und Wachstumsprognosen.....	18
2.1.7 Relevante Biopolymere für die gegenständliche Arbeit	19
2.2 Naturfasern	25
2.2.1 Bestandteile von Naturfasern.....	26
2.2.2 Aufbau und Struktur von Naturfasern	28
2.2.3 Arten von pflanzlichen Naturfasern.....	29
2.2.4 Eigenschaften pflanzlicher Naturfasern	33
2.3 Naturfaseranwendungen in Composite-Werkstoffen	35
2.3.1 Herstellung von Naturfaser-Kunststoff-Verbunden	37
2.3.2 Alkalibehandlung von Naturfasern.....	38
2.3.3 Eigenschaften von Naturfaser-Kunststoff-Verbunden	40
2.3.4 Biocomposites: Verbundwerkstoffe aus Biopolymeren und Naturfasern	40
3 EXPERIMENTELLES	44
3.1 Materialien	44

3.1.1	Polymere Matrixmaterialien	44
3.1.2	Naturfaser-Arten	44
3.2	Verarbeitungstechnische Vorgangsweise	45
3.2.1	Vorbehandlung der Naturfasern	46
3.2.2	Mahlen des Kunststoffgranulats	47
3.2.3	Herstellung von Naturfaser-Pellets	48
3.2.4	Herstellung des Kunststoff-Naturfaser-Compounds	49
3.2.5	Herstellung der Prüfkörper-Platten	52
3.2.6	Bezeichnung der Proben	53
3.3	Werkstoffprüfung und Methoden der Materialcharakterisierung	53
3.3.1	Thermische und thermisch-morphologische Analyseverfahren	53
3.3.2	Mechanische Charakterisierungsmethoden.....	58
3.3.3	Bildgebende Charakterisierungsmethoden.....	59
4	ERGEBNISSE	60
4.1	Ergebnisgenerierung und Methoden der Signifikanzbewertung	60
4.2	Charakterisierung der Naturfasern	62
4.2.1	Homogenität der Fasergeometrie	62
4.2.2	Thermogravimetrische Analyse: Thermisches Abbauverhalten der Fasern	63
4.3	Charakterisierung der Polymer-Naturfaser-Composites	64
4.3.1	Fasergehaltsbestimmung.....	64
4.3.2	Auswirkungen der Faserbehandlung sowie des Compoundierens auf Faserqualität und Faserverteilungshomogenität	66
4.3.3	Ergebnisse der Charakterisierung der PBS-Formulierungen.....	68
4.3.4	Ergebnisse der Charakterisierung der PHA/PBAT-Formulierungen	88
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	112
6	LITERATUR.....	116
7	ANHANG	124

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ΔH_K	Kalkkristallisationsenthalpie
ΔH_S	Schmelzenthalpie
ΔH_S^0	Schmelzenthalpie einer ideal kristallinen Struktur eines Polymers
Δm	Masseabbau (bei TGA)
Δm_K	Masseabbau des Kunststoffs
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
a_{CN}	Kerbschlagzähigkeit
a_{CU}	Schlagzähigkeit
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEN	Comité Européen de Normalisation
CF	Carbonfaser
CNC	Computerized Numerical Control
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry; Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie
DTG	Differential Thermogravimetry
$E_{ }$	Zugmodul parallel zur Faserrichtung
EN	Europäische Norm
E_T	Zugmodul
Fa	Firma
Gew.-%	Gewichts- bzw. Massenprozent
GF	Glasfaser
HB	Hydroxybutyrat
HM	High Modulus; hochfest
HV	Hydroxyvalerat
IFSS	interfacial shear strength; Grenzflächen-Scherfestigkeit
ISO	International Organization for Standardization
k_z	Kerbempfindlichkeit
MCL	medium chain length; mittlere Kettenlänge
MW	Mittelwert
N ₂	Stickstoff

NaOH.....	Natriumhydroxid
NFC	Natural Fibre Composites; Naturfaser-Verbundwerkstoffe
PA	Polyamid(e)
PA11	Polyamid 11
PBAT.....	Polybutyratadipat-Terephthalat (kurz: Polybutyrat)
PBS.....	Polybutylensuccinat
PBSA.....	Polybutylensuccinat/-adipat
PC	Polycarbonat
PCL.....	Polycaprolacton
PE.....	Polyethylen
PET.....	Polyethylenterephthalat
PHB	Poly-3-Hydroxybutyrat
PHB/PHV	Poly-3-Hydroxybutyrat-co-3-Hydroxyvalerat
PHV	Polyhydroxyvalerat
PLA.....	Polymilchsäure
PP.....	Polypropylen
PS.....	Polystyrol
PVAL.....	Polyvinylalkohol
REM.....	Rasterelektronenmikroskopie
SCL.....	short chain length; Kurzketten-
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THC	Tetrahydrocannabinol
T _K	Kaltkristallisationstemperatur
T _{Ox}	Temperatur des Oxidationsbeginns (bei DSC)
T _S	Schmelzpeaktemperatur
V _{Fm}	Fasermassegehalt
V _{FV}	Faservolumengehalt
Vol.-%	Volumsprozent
Zell	Zellulose
ε _B	Bruchdehnung
σ	Standardabweichung
σ _B	Bruchspannung
σ _M	Zugfestigkeit
X	Kristallisationsgrad

BILDERVERZEICHNIS

Abb. 2.1: Einteilung der Biopolymere mit einigen Beispielen (nach Endres und Siebert-Raths, 2014).....	13
Abb. 2.2: Strukturformel von PBS (nach Ichikawa und Mizukoshi, 2012).....	21
Abb. 2.3: Hydrierung von Maleinsäure zur Herstellung von Succinylsäure (nach Adamopoulou, 2012).....	21
Abb. 2.4: Strukturformel von PHA (nach Reichardt und Rieger, 2012).....	23
Abb. 2.5: Strukturformel von PBAT (nach Al-Itry et al., 2012).....	25
Abb. 2.6: Wiederholungseinheit von Zellulose (nach John und Thomas, 2008).	27
Abb. 2.7: Schematischer Querschnitt-Aufbau eines a) Stängels, b) Faserbündels und einer c) Einzelfaser mit Angabe der Position der bedeutendsten Schichten am Beispiel einer Bastfaser-Pflanze wie Hanf (nach Keller, 2001; John und Thomas, 2008).....	29
Abb. 3.1: Strukturformel von PHB/PHV („PHE 001“).....	45
Abb. 3.2: Verarbeitungsschritte bei der Herstellung der naturfaserverstärkten PBS- und PHA/PBAT-Formulierungen.....	47
Abb. 3.3: Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt der Pelletherstellung: a) Naturfaser-Polymerpulver-Gemisch (PHA/PBAT, Hanffasern), b) Pellet-Platte (PHA/PBAT, Sisalfasern) sowie c) würfelförmige Naturfaserpellets (PHA/PBAT, vorbehandelte Hanffasern).....	50
Abb. 3.4: Prozess des Compoundierens mit a) Extruder und Wasserbad bzw. b) fertiges PHA/PBAT-Flachsfaser-Compound.	50
Abb. 3.5: Prüfkörper-Platten aus PHA/PBAT, welche mit jeweils 10 Vol.-% a) Hanf-, b) Flachs-, c) Kokos- sowie d) Sisalfasern verstärkt sind.	53
Abb. 3.6: Probenbezeichnung von faserverstärkten und nicht verstärkten Formulierungen.....	54
Abb. 3.7: TGA-Kurve der Formulierung PHA_Hanf20_2× mit sich überlagernden Abbaustufen.	56
Abb. 3.8: Die geglättete, mit minus eins multiplizierte erste Ableitung einer TGA-Kurve mit drei Abbaustufen am Beispiel von PHA_Hanf20_2× (vgl. Abb. 3.2) und deren Approximation durch drei asymmetrische Gauß-Kurven.	56

Abb. 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Naturfasern: a) Flachs, b) Hanf, c) Kokos sowie d) Sisal.....	63
Abb. 4.2: Vergleich der TGA-Kurvenverläufe von a) Flachs, Hanf, Kokos und Sisal sowie von b) nicht vorbehandeltem und alkalivorbehandeltem Hanf.	65
Abb. 4.3: REM-Aufnahmen (3.000-fache Vergrößerung) der Hanffasern in den Formulierungen a) PHA_Hanf20_1× bzw. b) PHA_HanfV20_1×.....	67
Abb. 4.4: REM-Aufnahmen (100-fache Vergrößerung) von Bereichen der Plattenquerschnitte der Formulierungen a) PHA_Hanf20_1× sowie b) PHA_Hanf20_2× mit Sekundärelektronenkontrast- und Rückstreuелеktronenkontrast-Aufnahmen.....	68
Abb. 4.5: Auflichtmikroskopie-Aufnahmen (50-fache Vergrößerung) der Plattenquerschnitte der Formulierungen a) PHA_Hanf20_1× und b) PHA_Hanf20_2×.....	69
Abb. 4.6: Kurvenverläufe der TGA-Messungen an PBS_G, Hanffasern sowie PBS_Hanf30_1×.....	70
Abb. 4.7: Temperaturintervalle der nicht-oxidativen Hauptabbaustufe sämtlicher PBS-Formulierungen.....	70
Abb. 4.8: Anteil der oxidativen Abbaustufe an der Gesamtmasse der jeweiligen PBS-Formulierungen.....	71
Abb. 4.9: DSC-Kurven der Formulierung PBS_Hanf20_1× mit Angabe der ausgewerteten Größen.	74
Abb. 4.10: DCS-Kurven der Formulierungen PBS_G und PBS_Hanf20_1×.....	75
Abb. 4.11: Kristallisationsgrade der PBS-Formulierungen.	75
Abb. 4.12: Temperaturen des Oxidationsbeginns der PBS-Formulierungen mit ungefährender Angabe der Temperaturdifferenzen.....	77
Abb. 4.13: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der a) unverstärkten sowie b) verstärkten PBS-Formulierungen.....	81
Abb. 4.14: Die Zugmoduln der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.....	81
Abb. 4.15: Die Zugfestigkeiten der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.....	82

Abb. 4.16: Die Bruchdehnungen der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	83
Abb. 4.17: Schlag- sowie Kerbschlagzähigkeitswerte der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	86
Abb. 4.18: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Kerbschlagbiegeversuch an der Formulierung PBS_Hanf20_1×; a) 3.000-fache Vergrößerung, b) 10.000-fache Vergrößerung.	88
Abb. 4.19: Kurvenverläufe der TGA-Messungen an PHA_G, Hanffasern sowie PHA_Hanf30_1×.	90
Abb. 4.20: Temperaturintervalle der nicht-oxidativen PHA-Hauptabbaustufe sämtlicher PHA/PBAT-Formulierungen.....	91
Abb. 4.21: Anteil der oxidativen Abbaustufe an der Gesamtmasse der jeweiligen PHA/PBAT-Formulierungen.....	92
Abb. 4.22: TGA-Kurvenverläufe a) der Formulierungen PHA_Hanf30_1× und PHA_HanfV30_1× sowie b) der Formulierungen PHA_Hanf30_2× und PHA_HanfV30_2×.	93
Abb. 4.23: Durchlicht-Mikroskopie-Aufnahmen von a) PHA_Sisal10_2× (200-fache Vergrößerung) und b) PHA_G (500-fache Vergrößerung).	93
Abb. 4.24: Gegenüberstellung der DSC-Kurven beider Aufheizvorgänge von PHA_G_2× und PHA_HanfV10_2×.....	95
Abb. 4.25: Vergleich der DSC- mit der TGA-Kurve der Formulierung PHA_HanfV10_2×.	96
Abb. 4.26: DSC-Kurven der Formulierung PHA_HanfV10_2× mit Angabe der ausgewerteten Größen.	97
Abb. 4.27: Kristallisationsgrade der unterschiedlichen PHA/PBAT-Formulierungen...	98
Abb. 4.28: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme nicht verstärkter sowie hanffaserverstärkter Formulierungen.	101
Abb. 4.29: Die Zugmoduln der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	102

Abb. 4.30: Die Zugfestigkeiten der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	102
Abb. 4.31: Die Bruchdehnungen der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	103
Abb. 4.32: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von PHA/PBAT-Formulierungen zur Veranschaulichung des Einflusses der Compoundierschritte.	104
Abb. 4.33: Durchlicht-Mikroskopie-Aufnahme von PHA_Hanf30_1× (200-fache Vergrößerung).	107
Abb. 4.34: Schlag- sowie Kerbschlagzähigkeitswerte der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.	108
Abb. 4.35: REM-Aufnahmen von a) PHA_Kokos10_2× (1.000-fache Vergrößerung) sowie b) PHA_Flachs10_2× (3.000-fache Vergrößerung), anhand derer die bessere Benetzung der Flachsfasern durch die PHA/PBAT-Matrix sichtbar ist.	111
Abb. 4.36: REM-Aufnahmen (300-fache Vergrößerung) von a) PHA_Kokos10_2× sowie b) PHA_Flachs10_2×.	112
Abb. 7.1: Anleitung zum Lesen der Tab. 7.4, Tab. 7.5, Tab. 7.6, Tab. 7.8, Tab. 7.9, Tab. 7.14, Tab. 7.15, Tab. 7.16, Tab. 7.18 und Tab. 7.19 sowie Erläuterung der angewandten Signifikanzkriterien.	125
Abb. 7.2: Angabe der Lage der Abbautemperatur-Intervalle (Onset- und Endset-Temperatur) sowie der Masse-Abbaustufen, welche für die Angaben in Tab. 7.1 herangezogen wurden.	125
Abb. 7.3: Angabe der Lage der Abbautemperatur-Intervalle (Onset- und Endset-Temperatur) sowie der Masse-Abbaustufen, welche für die Angaben in den Tab. 7.10 und Tab. 7.11 herangezogen wurden.	

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Einsatz verschiedener Arten von Biopolymeren für Formteile unterschiedlicher Anwendungen kann aus diversen Gründen ökologische Vorteile im Vergleich zur Verwendung petrochemisch basierter Kunststoffen bieten. Biopolymere sind Polymere, welche auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden und/oder biologisch abbaubar sind. Die Grundvoraussetzung für die Etablierung neu entwickelter Vertreter dieser Werkstoffklasse ist neben ökonomischen Aspekten die Erfüllung gewisser technischer Eigenschaften, welche von einsatzgebundenen Anforderungen abhängig sind. Gerade in den letzten Jahren konnten entscheidende Verbesserungen hinsichtlich dieses Kriteriums erzielt werden, sodass der Industrie bereits einige fest im Markt verankerte Biopolymere zur Verfügung stehen (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Gerade für technische Anwendungen ist die Faserverstärkung von Polymeren ein probates Mittel zur maßgeschneiderten Optimierung von Eigenschaften. Insofern ist auch die Faserverstärkung von Biopolymeren eine mögliche Maßnahme zur weiteren Eigenschaftsverbesserung im Sinne der Erweiterung ihres potentiellen Einsatzbereichs. Unter Beibehaltung der ökologischen Vorteile ist eine Verstärkung mit pflanzlichen Naturfasern die sinnvollste Möglichkeit.

Der Einsatz von pflanzlichen Naturfasern als Verstärkungsmaterial in Composite-Werkstoffen ist grundsätzlich kein neues Konzept. Allerdings kommen als thermoplastisches Matrix-Material zumeist petrochemisch hergestellte Kunststoffe wie Polypropylen (PP) zum Einsatz. Der Großteil der für Composite-Anwendungen eingesetzten Naturfasern wird dabei in Form von Langfasern oder Textilien über unterschiedliche Press-Verfahren verarbeitet (Sreekumar und Thomas, 2008; Carus et al., 2014). Aber insbesondere kurzfaserverstärkte Polymere, welche den Einsatz in den mengenmäßig bedeutenden Verfahren des Extrudierens und Spritzgießens erlauben würden, sind noch nicht in ausreichender Form entwickelt worden. Vor allem hinsichtlich des Compoundierprozesses bestehen teils erhebliche fertigungstechnische Probleme (Frank et al., 2012). Einige Forschungsarbeiten beschäftigten sich zwar bereits mit der Herstellung sowie den erzielten Eigenschaften naturfaserverstärkter Biopolymere. Allerdings wurde in den wenigsten bisherigen Projekten eine großtechnisch umsetzbare Herstellung der Composites angewandt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, zunächst ein verfahrenstechnisches Konzept oder zumindest konkrete Ansatzpunkte zur Optimierung des Herstellprozesses von mit

Naturfasern kurzfaserverstärkten Biopolymeren zu liefern. Unter Verfolgung dieses Konzepts sollen in weiterer Folge naturfaserverstärkte Biopolymere hergestellt werden. Konkret sollen im Zuge der praktischen Tätigkeiten für diese Arbeit Composites aus den Biopolymeren Polybutylensuccinat (PBS) und einem Blend aus Polyhydroxyalkanoat und Polybutyratadipat-Terephthalat (PHA/PBAT) mit den Naturfaserarten Flachs, Hanf, Kokos und Sisal hergestellt werden.

Die hergestellten Compounds sollen umfassend polymerphysikalisch und hinsichtlich ihrer mechanischen Performance-Eigenschaften analysiert werden. Anschließend erfolgt die Erarbeitung von Verarbeitungs-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, welche die Basis für systematische Prozess- und Werkstoffoptimierung schaffen sollen.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Biopolymere

2.1.1 Definition und Begriffsunterscheidungen

Es gibt zwei voneinander unabhängige Kriterien, welche zur Bezeichnung eines Polymers mit „Biopolymer“ oder „Biokunststoff“ führen können:

- a) Synthese des Polymers aus erneuerbaren Rohstoffen.
- b) Biologische Abbaubarkeit des Polymers.

Der Begriff drückt demnach keine eindeutige Material-Abgrenzung von herkömmlichen, also auf Mineralölbasis hergestellten und nicht biologisch abbaubaren Kunststoffen aus. Denn einerseits werden Kunststoffe der Klasse der Biopolymere zugerechnet, wenn sie als Teil der Weißen Biotechnologie auf Basis natürlicher Ausgangsstoffe hergestellt werden. Das Kriterium der biologischen Abbaubarkeit spielt hierbei keine Rolle. Andererseits kann sich der Ausdruck „Biopolymer“ auch auf polymere Materialien beziehen, welche biologisch abbaubar sind. In diesem Fall ist die Bezeichnung also auch korrekt, wenn der Kunststoff nicht auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt wird (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Auch aus unterschiedlichen Rohstoffquellen (sowohl biobasiert als auch rohölbasiert) gewonnene Kunststoffe werden – unabhängig davon, ob sie biologisch abbaubar sind – den Biopolymeren zugerechnet (Reddy et al., 2013). Hierzu zählen beispielsweise Bio-Copolyester, deren Alkohol-Edukte zunehmend auf biologischer Basis hergestellt werden, während die aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren zumeist auf petrochemischer Basis erzeugt werden (Endres und Siebert-Raths, 2014). Abbildung 2.1 bietet eine Übersicht zum Begriffsfeld „Biopolymere“ mit einzelnen Vertretern wie PBS, PHA und PBAT, welche als Polymere dieser Arbeit farblich hervorgehoben dargestellt sind.

Die weitgefasste Definition des Begriffs „Biopolymer“ erfordert eine weitere Konkretisierung bestimmter Begrifflichkeiten. So wird als „biobasierte Polymere“ jene Klasse Biopolymere bezeichnet, welche vollständig oder zum Teil aus Biomasse (z. B. pflanzlichen oder tierischen Ursprungs) hergestellt werden (Vert et al., 2012). Bezogen auf ihre konkrete Herstellmethode können auf Basis nachwachsender Rohstoffe produzierte Biopolymere weiter klassifiziert werden. Eine Möglichkeit ist, dass sie von Pflanzen oder Tieren (durch Stoffwechsel) direkt gebildet werden (Krzan et al., 2006). Zum Beispiel stellt die

fermentative Polymerisation von PHA eine solche Biosynthese dar (Endres und Siebert-Raths, 2014). Ein indirekter Herstellungsprozess ist hingegen die chemische Synthese aus biobasierten Grundbausteinen (Krzan et al., 2006; Reddy et al., 2013), wie es bei PBS der Fall ist. Die Monomere dafür können aus natürlichen Polymeren wie Zellulose oder Stärke (meist fermentativ) erzeugt werden; insgesamt kommen verschiedene Zuckerarten als Ausgangsstoffe in Frage (Rieger und Amann, 2012).

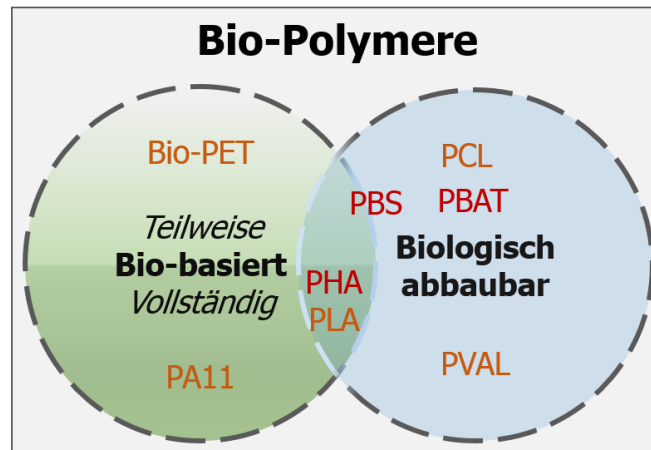


Abb. 2.1: Einteilung der Biopolymere mit einigen Beispielen (nach Endres und Siebert-Raths, 2014); Abkürzungen vgl. Abkürzungsverzeichnis.

Die Bezeichnung „biobasiert“ gibt aber keine Auskunft über etwaige Biokompatibilität oder biologische Abbaubarkeit der entsprechenden Polymere. Biokompatibilität eines Materials liegt vor, wenn dieses in Kontakt mit einem lebenden System dieses nicht schädigend beeinflusst. Biologische Abbaubarkeit (engl. *biodegradability*) bedeutet, dass das entsprechende Polymer im Zuge eines biologischen Abbauprozesses einem Molekülabbau seiner Makromoleküle unterliegt (Vert et al., 2012). Der Zeitfaktor spielt in dieser Definition keine Rolle (Endres und Siebert-Raths, 2014). Je nachdem, ob der Abbau unter aeroben oder anaeroben Bedingungen erfolgt, unterscheiden sich die Abbauprodukte. Anaerober Abbau führt hauptsächlich zur Bildung von Methan, während in aerober Umgebung CO_2 , Wasser und Humus entstehen (Reichardt und Rieger, 2012). Im Gegensatz zur allgemein definierten biologischen Abbaubarkeit versteht man unter der Kompostierbarkeit eines Materials die vollständige biologische Abbaubarkeit zu Wasser, CO_2 und Biomasse sowie anorganische Reste ohne toxikologische Wirkung unter definierten Umgebungsbedingungen innerhalb einer festgelegten Zeitspanne (Krzan et al., 2006; Endres und Siebert-Raths, 2014).

2.1.2 Rohstoffe und Herstellung biobasierter Polymere

Da die Versuche dieser Arbeit an thermoplastischen Biopolymeren durchgeführt wurden, bezieht sich dieser Abschnitt auf die Herstellung biobasierter Thermoplaste. Eine Möglichkeit der Produktion dieser Art von biobasierten Polymeren ist, wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, die direkte Biosynthese. Auf diese Weise produzierte Polymere sind größtenteils auch biologisch abbaubar (Endres und Siebert-Raths, 2014). Konkret handelt es sich bei solchen Biosynthesen um enzymatische Polymerisationsprozesse aufgrund von Stoffwechselfvorgängen, wobei hauptsächlich Polyester gebildet werden (Veld und Palmans, 2010).

Eine weitere Art von Biopolymeren sind modifizierte nachwachsende Rohstoffe wie Zelluloseregenerate oder Stärkederivate. Während Zelluloseregenerate weitestgehend unmodifiziert eingesetzt werden können, ist es notwendig, Stärkederivate für deren Anwendung mit anderen Thermoplasten zu modifizieren, sodass sogenannte Stärke-Blends entstehen (Endres und Siebert-Raths, 2014). Oft werden als Blend-Bestandteile andere Biopolymere wie z. B. PHA eingesetzt (Park et al., 2000).

Andere biobasierte Polymere werden über die chemische Synthese biotechnologischer Rohstoffe gewonnen. Nachwachsende Rohstoffe, aus welchen in weiterer Folge Ausgangsstoffe dafür gewonnen werden können, sind beispielsweise Zuckerrohr und Zuckerrübe sowie Mais, Kartoffeln und Reis. Diese Pflanzen sind Quellen der Kohlenhydrate Saccharose bzw. Stärke. Aber auch unterschiedliche Arten von Getreidestroh wie Weizen enthalten in Form von Lignozellulose Bestandteile zur Weiterverarbeitung zu Polymeren. Darüber hinaus bieten sich pflanzliche Öle (z. B. Palm-, Soja-, Kokos-, Raps- oder Sonnenblumenöl) als Ausgangsstoffe für die Polymerisation zu biobasierten Polymeren an (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Ausgangsstoffe für die Polymerisation zu biobasierten Polymeren werden folglich auf Basis pflanzlicher Öle, Lignozellulose, Saccharose oder Stärke produziert. Mögliche Zwischenprodukte sind Glukose, Fettsäuren oder Aminosäuren wie Lysine. Auf deren Grundlage wiederum werden die Edukte für Polykondensation oder Polymerisation hergestellt; das können beispielsweise (mehrwertige) Alkohole wie Propandiol, Butandiol und Ethanol oder aber weitere Arten von Säuren wie Acrylsäure oder Milchsäure sein. Aber auch Ketone wie Caprolactam sind unmittelbare Ausgangsstoffe von biobasierten Polymeren (Dammer et al., 2013). Ein besonders häufig verwendetes Monomer ist Bioethanol, welches meist auf Basis von Zuckerrohr gewonnen wird. Eine besondere

Bedeutung besitzt Bioethanol für die Produktion von Bio-Polyethylenterephthalat (PET), einem Vertreter der sogenannten „Drop-In-Polymere“ (Endres und Siebert-Raths, 2014). Diese werden zwar aus nachwachsenden Rohstoffen produziert, besitzen aber aufgrund desselben chemischen Aufbaus auch dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden rohölbasierten Vertreter (Dammer et al., 2013).

2.1.3 Eigenschaften biobasierter Polymere

Auch wenn es sich um keine Drop-In-Polymere handelt, befinden sich Steifigkeits- und Zähigkeitswerte von biobasierten Thermoplasten – in den meisten Fällen handelt es sich dabei um Polyester – verglichen mit herkömmlichen Kunststoffen im Bereich der Standard-Kunststoffe Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Polyamiden (PA). Allerdings weisen diese Biopolymere eine höhere Schwankungsbreite des Elastizitätsmoduls auf. Auch der Schmelzbereich liegt in einem breiteren Temperaturintervall als jener konventioneller Kunststoffe. Einerseits hängt dies mit der typischerweise variablen Zusammensetzung der biobasierten Polymere und andererseits mit deren meist breiten Molmassenverteilung zusammen. Auch hinsichtlich der Verarbeitbarkeit sind biobasierte Polymere gut mit konventionellen Kunststoffen zu vergleichen. Die geringere Verarbeitungserfahrung führt lediglich zu niedrigeren möglichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Eines der weitestverbreiteten Biopolymere ist Polymilchsäure (PLA), ein Beispiel für einen biobasierten sowie biologisch abbaubaren Kunststoff. Es handelt sich um einen Polyester, der mittels Polykondensation von Milchsäure synthetisiert werden kann. Die bevorzugte, weniger aufwendige Herstellung erfolgt aber mittels Ringöffnungspolymerisation von Lactid (Reddy et al., 2013).

Die beiden für diese Arbeit verwendeten Polymere PBS und PHA sind ebenfalls der Klasse der Biopolyester zuzurechnen. Biopolyester werden aus verschiedensten aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren sowie mehrwertigen (hauptsächlich zweiwertigen) Alkoholen synthetisiert. In vielen Fällen können die Alkohole bereits auf Biobasis erzeugt werden. Dicarbonsäuren wie zum Beispiel Phthalsäure basieren meist (noch) auf fossilen Rohstoffen (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Alle Bio(co)polyester sind in den meisten Fällen zumindest teilweise biobasiert, teilweise biologisch abbaubar und teilkristallin. Teilaromatische Polyester weisen grundsätzlich

höhere mechanische Kennwerte und höhere Schmelztemperaturen als aliphatische Polyester auf. Damit entspricht deren Eigenschaftsprofil weitgehend jenem der technischen Kunststoffe PET, PA und Polycarbonat (PC). Vollständig oder hauptsächlich aliphatische Biopolyester, zu denen PBS und PHA zählen, sind jedoch mit typischen Folienwerkstoffen wie Polyolefinen vergleichbar. Allgemein lässt sich sagen, dass mit zunehmendem Anteil an aliphatischen Bestandteilen die Dichte sinkt, der Glasübergangsbereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird und gleichzeitig Bruchdehnung und Zähigkeit erhöht werden. Außerdem läuft der biologische Abbau schneller ab, je höher die aliphatischen Bestandteile des Polyesters sind. Grundsätzlich sind Biopolyester weitgehend lösungsmittelbeständig, fettabstoßend und weisen eine hohe Barriere-Wirkung gegenüber Sauerstoff auf (Endres und Siebert-Raths, 2014).

2.1.4 Biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit von Biopolymeren

Sowohl abiotische als auch biotische Mechanismen und deren Zusammenwirken führen zur Zersetzung von Kunststoffen. Im Fall der abiotischen Prozesse kann es sich um mechanische, thermische oder chemische Zersetzungen wie hydrolytische, photolytische oder oxidative Prozesse handeln. Für den vollständigen Abbau ist schlussendlich aber immer ein biologischer Prozess verantwortlich, welcher auch als Mineralisierung (engl. *mineralization*) bezeichnet wird (Krzan et al., 2006).

Biologische Abbaubarkeit

Biologische Abbaubarkeit hängt ausschließlich von der Zusammensetzung bzw. der Molekülstruktur des Polymers, nicht aber von der Art der Ausgangsmaterialien (biobasiert oder petrochemisch) ab (Witt et al., 1999; Endres und Siebert-Raths, 2014). Bei Vorhandensein von Ester-Bindungen sind Polymere anfällig für chemische Abbaureaktionen wie Hydrolyse (Kijchavengkul und Auras, 2008). Aber auch Ether-, Amid- sowie Anhydrid-Gruppen sind hydrolysierbar (Krzan et al., 2006). Die dadurch erfolgende Kettenspaltung führt zu niedrigeren Molmassen, welche die enzymatische Zersetzung, also den eigentlichen biologischen Abbau, erleichtern (Kijchavengkul und Auras, 2008). Es wird zwischen dem zunächst erfolgenden enzymatischen Primärabbau, bei dem Makromoleküle in Oligomere gespalten werden, und dem anschließenden enzymatischen Endabbau unterschieden. Beim Endabbau entstehen Wasser, CO₂ sowie Biomasse. Wesentlich für die Initiierung des Primärabbaus ist das Vorhandensein von Heteroatomen in der Makromolekülkette des Polymers, welche den Zugang zur Spaltung für Mikroorganismen ermöglichen (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Kompostierbarkeit

Kompostieren ist ein vorwiegend aerober Prozess, bei welchem biologisch abbaubare Materialien zersetzt und in Humus, Wasser, CO₂ und Mineralien umgewandelt werden. Aerobe Bedingungen liegen vor, wenn der Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums größer als sechs Prozent ist (ASTM D 5338). Die Zersetzung erfolgt mit Hilfe von Mikroorganismen unter kontrollierten Bedingungen. Gemäß sämtlichen Normen für die Kompostierbarkeit (ISO, CEN oder ASTM) sind drei Kriterien dafür ausschlaggebend, ob Kunststoffe kompostierbar sind. Diese betreffen den durchaus abiotisch erfolgenden Zerfall (engl. *disintegration*), den eigentlichen biologischen Abbau sowie die Öko-Toxizität (engl. *ecotoxicity*) (Kijchavengkul und Auras, 2008).

Zwei grundsätzliche Faktoren beeinflussen die biologische Abbaubarkeit von Kunststoffen in Kompostieranlagen. Einerseits sind die umgebenden Bedingungen von Bedeutung, zu denen neben biotischen (z. B. Vorhandensein von extrazellulären Enzymen) auch abiotische Parameter (z. B. pH-Wert und Temperatur) zählen. Andererseits sind die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften des Polymers selbst entscheidend (Kijchavengkul und Auras, 2008).

Die oben erwähnten Parameter müssen bestmöglich eingestellt werden, um für den biologischen Abbau günstige Bedingungen zu schaffen. Dazu zählt das Nährstoffverhältnis der zu kompostierenden Substanz, insbesondere das Verhältnis Sauerstoff zu Stickstoff. In Bezug auf die Umgebungsbedingungen sind Wassergehalt, Luftporenvolumen sowie Temperatur entscheidend. Die Umgebungstemperatur ist für den Sauerstoffbedarf verantwortlich; dieser ist bei ca. 60 °C am größten. Am biologischen Abbauprozess beteiligte Mikroorganismen sind diverse Bakterien, Strahlenpilze, Schimmelpilze sowie Algen und Protozoen. Der Kompostierprozess durchläuft im Normalfall ein gewisses Temperaturprofil, in dessen Abhängigkeit sich die Zusammensetzung der Mikroorganismen ändert (Bilitewski et al., 2009).

Die biologische Abbaubarkeit eines Materials kann über die CO₂-Freisetzungsrates während des Abbauprozesses bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, bei welchem die tatsächlich über die Bildung von CO₂ freigesetzten Kohlenstoffatome mit den theoretisch vorhandenen Kohlenstoffatomen verglichen werden. Standardisierte Kompostierversuche werden meist bei 58 °C durchgeführt und dürfen maximal 180 Tage dauern (Kijchavengkul und Auras, 2008).

2.1.5 Ökologische Aspekte

Biopolymere gelten insgesamt als umweltfreundliche Werkstoffklasse. Zur Konkretisierung der ökologischen Vorteile muss in diesem Zusammenhang allerdings unterschieden werden, ob es sich um (teilweise) biobasierte oder biologisch abbaubare Polymere (oder beides) handelt.

Bezüglich biobasierter Polymere betreffen die ökologischen Vorteile hauptsächlich die Ressourcenschonung fossiler Rohstoffe sowie den in vielen Fällen geringeren Energiebedarf sowie die geringere Menge freigesetzter Treibhausgase bei deren Herstellung (Shen und Patel, 2008; Eerhart et al., 2012). Untersuchungen der Herstellprozesse der biobasierten sowie biologisch abbaubaren Polymere PLA und PHA zeigen, dass der Energieverbrauch für deren Erzeugung durchwegs geringer ist als zur Herstellung von rohölbasierten Kunststoffen. Bezüglich der freigesetzten Treibhausgasmenge lässt sich für diese beiden Polymere kein signifikanter Unterschied zu rohölbasierten Kunststoffen wie PP, PET oder PS feststellen (Kijchavengkul und Auras, 2008). Je nach Sichtweise kann allerdings argumentiert werden, dass biobasierte Rohstoffe bereits bei deren grundlegender „Erzeugung“, nämlich beim Pflanzen-Wachstum durch Photosynthese, CO₂ aus der Atmosphäre binden (Tecchio et al., 2016). Unter entsprechender Berücksichtigung (d. h. Subtraktion) dieser Menge in Lebenszyklus-Analysen verbessert sich die gesamte Treibhausgas-Bilanz des Biopolymers. In diesem Zusammenhang wird je nach Ausprägtheit dieses Effekts von CO₂-Neutralität gesprochen (Mattia et al., 2015).

Biologisch abbaubare und kompostierbare Polymere bieten hinsichtlich ihrer Entsorgungsmöglichkeiten eine zusätzliche Option. Sofern ein stoffliches oder thermisches Recycling aus technischen, ökonomischen oder anderen Gründen nicht möglich oder nicht sinnvoll ist, bietet sich unter Umständen die Kompostierung als alternativer Entsorgungsweg an. Bei der vollständigen Kompostierung entsteht allerdings exakt die gleiche Menge an CO₂ wie bei der Verbrennung desselben Materials, aus welcher aber eine zusätzliche thermische Verwertung möglich ist (Endres und Siebert-Raths, 2014). Die über die gesamte Produktlebensdauer (engl. *from cradle to grave*, „von der Wiege bis zur Bahre“) erstellte Energie-Bilanz, welche sämtliche Energieinputs und -outputs vom Herstellprozess über die Produktnutzung bis hin zur Entsorgung erfasst (Klöpffer und Grahl, 2009), verschlechtert sich aus diesem Grund erheblich. Durch den hohen Brennwert der meisten Polymere ist eine thermische Verwertung über Verbrennung eine sinnvolle Maßnahme,

wenngleich es in keinem Fall zu einer gänzlich positiven Energiebilanz kommen wird (Baytekin et al., 2013).

Insofern ist die bewusste Kompostierung aus ökologischer Sicht nur in speziellen Fällen zweckmäßig. Biologisch abbaubare Polymere werden aber auch anderwärtig eingesetzt. Solche Anwendungsfälle treten zum Beispiel in der Landwirtschaft beim Einsatz von Mulchfolien auf, welche nach ihrem Einsatz am Feld verrotten (Adamopoulou, 2012). Ebenso wie bei in der Medizin eingesetzten Implantaten, die von körpereigenen Enzymen abgebaut werden, handelt es sich hierbei definitionsgemäß allerdings nicht um Kompostierung.

2.1.6 Wirtschaftliche Aspekte und Wachstumsprognosen

Angaben zum Produktionsvolumen und zu Wachstumszahlen von Biopolymeren basieren meist auf Schätzungen. Oftmals fehlen detaillierte Angaben von Herstellern zu Produktionsmengen. Die veröffentlichten Zahlen in diversen Berichten sind außerdem schwierig zu erfassen, da meist nicht durchgehend zwischen biobasierten und biologisch abbaubaren Polymeren unterschieden wird. Eine weitere Problematik stellt der Umstand dar, dass auch *teilweise* biobasierte Polymere den Biopolymeren zugerechnet werden. Dabei wird in vielen Statistiken nicht darauf Rücksicht genommen, welcher Anteil an fossiler Rohstoffbasis vorliegt. Außerdem machen rohölbasierte Additive einen nicht vernachlässigbaren Anteil am Gesamtgewicht von Biokunststoffen aus (Endres und Siebert-Raths, 2014), wobei hinsichtlich dieses Umstandes intensiv an Bioadditiven geforscht wird (Valdés et al., 2014). Jedenfalls lassen sich für jegliche Arten von Biopolymeren deutliche Wachstumszahlen aus den erfassten sowie prognostizierten Produktionskapazitäten herauslesen. So werden in Europa im Jahr 2020 bereits 10 % des gesamten eingesetzten Kunststoffes Biopolymere sein (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Die jährliche Wachstumsrate von (teilweise) biobasierten Kunststoffen liegt in aktuellen Jahren bei ungefähr 30 % (Reddy et al., 2013). So betrug das jährliche Produktionsvolumen an biobasierten Polymeren 2011 ca. 3,5 Millionen Tonnen. Bis 2020 wird ein Anstieg der Produktionsmenge auf zwölf Millionen Tonnen erwartet. Der Anteil an der Gesamtmenge hergestellter Kunststoffe würde damit unter Berücksichtigung aller Wachstumsprognosen von ca. 1,5 % auf 3 % steigen. Einen großen Anteil an der Zunahme der Produktionsmenge an biobasierten Polymeren werden vor allem Drop-In-Biopolymere haben (Dammer et al., 2013).

Biopolymere, die für kommerzielle Verwendung 2012 bereits zu 100 % auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt wurden, sind PHA, PLA sowie PE. Bis 2020 wird auch die Möglichkeit der kommerziellen Herstellung von biobasiertem PP erwartet. Neben biobasiertem PET werden diese Polymere bis 2020 die größten Zuwachsraten verzeichnen. In Europa betrug die Produktionskapazität biobasierter Polymere 2011 knapp über 0,3 Millionen Tonnen. Bis 2020 wird sie auf ca. 1,2 Millionen Tonnen jährlich ansteigen. Von diesen Werten ausgenommen sind Duromere und Zellulose-Acetat. Das größte Investitionsvolumen im Bereich biobasierter Kunststoffe ist in Asien und Südamerika zu erwarten. 2020 werden 75 % aller weltweit produzierten biobasierten Polymere in diesen Erdteilen hergestellt werden (Dammer et al., 2013).

Auch im Bereich der biologisch abbaubaren Polymere verzeichnet die Produktionskapazität hohe Wachstumszahlen. 2008 betrug die jährliche Produktionsmenge von biologisch abbaubaren Polymeren noch ca. 440.000 Tonnen, wobei nur 10 % davon ausschließlich auf fossile Rohstoffe basieren. 2010 betrug sie gemäß niedrig angesetzten Schätzungen bereits 2,5 Millionen Tonnen. Das entspricht einem jährlichen Wachstum von fast 240 %. Über 60 % der biologisch abbaubaren Polymere basieren dabei ausschließlich auf nachwachsenden Rohstoffen (Endres und Siebert-Raths, 2014).

Abgesehen von ökologischen Aspekten sprechen auch ökonomische Gründe für den Einsatz von auf nachwachsenden Rohstoffen basierten Kunststoffen. Die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen birgt unvorhersehbare Risiken, die mittelfristig nicht nur mit Ressourcenknappheit zusammenhängen, sondern auch stark von marktwirtschaftlichen und politischen Faktoren beeinflusst werden (Speirs et al., 2015).

2.1.7 Relevante Biopolymere für die gegenständliche Arbeit

Im Folgenden soll ein Überblick über die wesentlichsten Charakteristika der in dieser Arbeit eingesetzten Polymere geboten werden. Neben deren jeweiligen Herstellmethoden werden insbesondere die physikalischen Eigenschaften behandelt. Speziell anhand von PHA soll gezeigt werden, dass diese in hohem Grad von der exakten Molekül-Konstitution sowie von dem Einbau von Co-Monomeren im Makromolekül abhängig sind. In Hinblick auf das in dieser Arbeit verwendete PHA/PBAT-Polymer wird auch der Einfluss von PBAT als Blend-Bestandteil in PHA aufgezeigt.

2.1.7.1 Polybutylensuccinat

PBS ist ein aliphatischer Polyester mit der folgenden Strukturformel (Abb. 2.2):

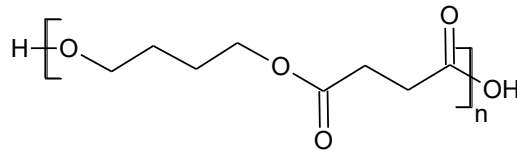


Abb. 2.2: Strukturformel von PBS (nach Ichikawa und Mizukoshi, 2012).

PBS wird grundsätzlich mittels Polykondensation aus Succinylsäure (Bernsteinsäure) und 1,4-Butandiol hergestellt. Biobasierte Herstellungsmöglichkeiten sind zwar bereits möglich, finden bisher aber keine kommerzielle Anwendung (Reddy et al., 2013). Denn sowohl 1,4-Butandiol als auch Succinylsäure werden auf konventionellem Wege auf Basis fossiler Rohstoffe gewonnen. So sind Propylen, Butadien und Acetylen mögliche Ausgangsstoffe für Butandiol. Aber auch Maleinsäure-Anhydrid auf Basis von Butan und Benzen kann zu Butandiol umgesetzt werden. Eine wesentliche Rolle spielt Maleinsäure bzw. dessen Anhydrid jedenfalls für die Erzeugung von Succinylsäure. (Rieger und Amann, 2012; Reddy et al., 2013). Abbildung 2.3 zeigt die Reaktionsgleichung der Hydrierung von Maleinsäure zu Succinylsäure.

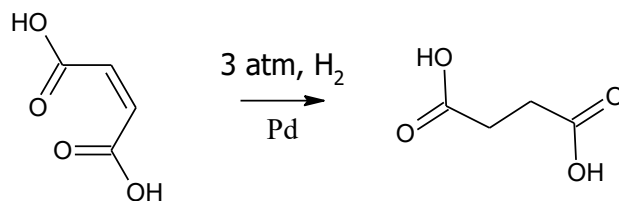


Abb. 2.3: Hydrierung von Maleinsäure zur Herstellung von Succinylsäure (nach Adamopoulou, 2012).

Auf Basis biologischer Ausgangsstoffe kann PBS über die Fermentation von Glukose zu Succinylsäure sowie dessen Reduktion zu Butandiol erreicht werden. Glukose kann beispielsweise auf Basis von (Mais-)Stärke hergestellt werden (Rieger und Amann, 2012; Reddy et al., 2013). Es wird erwartet, dass PBS in Zukunft auch im kommerziellen Bereich auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt wird. Sobald biobasierte Diöle und Disäuren in ausreichenden Mengen verfügbar sind, können bisherige Produzenten ohne Änderung der Produktionsanlagen oder der Prozesse auf die Herstellung von biobasiertem PBS umsteigen (Dammer et al., 2013).

PBS ist ein teilkristallines Polymer mit einer Glasübergangstemperatur bei -27 °C und einem Schmelzbereich um 115 °C (Frollini et al., 2015), dessen Kristallite zwei verschiedene monokline Gitterstrukturen (α - und β -Form) annehmen können (Adamopoulou, 2012). Die Formen unterscheiden sich in der Konfiguration der Kettensubstituenten. Im mechanisch unbelasteten Zustand tritt ausschließlich die α -Form auf, wohingegen die β -Form nur unter

mechanischer Verformung beobachtet werden kann. Mit zunehmender Dehnung steigt der Anteil der β -Phase. Bei Dehnungen über 22 % im Zugversuch liegt ausschließlich die β -Form vor. Es wird davon ausgegangen, dass diese Charakteristik (Umkristallisation unter Zugspannung) mit der guten Versagensleistung von PBS im Zusammenhang steht (Ichikawa und Mizukoshi, 2012; Rieger und Amann, 2012).

PBS kann als weitgehend lineares Polymer synthetisiert werden; aber auch langkettenverzweigte Typen mit höherer Schmelzeviskosität sind möglich (Ichikawa und Mizukoshi, 2012). Das in dieser Arbeit zur Anwendung gekommene „Bionolle 1001 MD“ ist ein linearer Polyester, der in erster Linie für Folienextrusion geeignet ist. „Bionolle“ ist der Handelsname für PBS des Herstellers *Showa Denko* (Tokio, Japan). Neben dem PBS-Homopolymer werden auch Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen an Adipinsäure an Stelle von Succinylsäure hergestellt. Dieses Copolymer wird als Polybutylensuccinat/-adipat (PBSA) bezeichnet. Mit zunehmendem Anteil an Adipinsäure-Monomeren nimmt die Schmelztemperatur ab; die Kristallisationsneigung geht zurück und die biologische Abbaubarkeit wird verbessert (Ichikawa und Mizukoshi, 2012). Als Bestandteil eines Copolymers kann PBS dazu eingesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften wie Steifigkeit oder biologische Abbaubarkeit biobasierter Polymere zu modifizieren (Dammer et al., 2013). So sind unter anderem Copolymere mit PLA und PHA möglich (Ichikawa und Mizukoshi, 2012).

PBS ist ein biologisch abbaubares Polymer. Der Abbau wird unter aeroben Bedingungen zunächst über die Oberfläche des Polymers initiiert. Dabei entstehen Oligomere durch die Einwirkung von extrazellulären Enzymen wie Lipasen oder PHB-Depolymerasen. Die erzeugten Oligomere dienen in Mikroben als Kohlenstoffquellen und werden dort vollständig zu Wasser und CO_2 verstoffwechselt. Auf diese Weise findet eine vollständige Zersetzung statt. An der Zersetzung beteiligte Mikroben sind meist Bakterien wie *Actinomyces*; aber auch Schimmelpilze können am Abbau beteiligt sein. Nach ISO 14855 standardisierte Testverfahren zeigen, dass nach 40 Tagen Inkubationszeit der Abbau von PBS je nach Type zwischen 80 und 95 % liegt. Die Abbaugeschwindigkeit hängt vor allem vom Kristallisationsgrad der PBS-Probe ab. Je niedrigerkristallin PBS ist, desto rascher erfolgt der biologische Abbau. Unter anaeroben Bedingungen unterliegt PBS einer äußerst langsamen Zersetzung. In diesem Fall ist es nicht möglich, Methan und Wasserstoff im Zuge des anaeroben Abbaus zu gewinnen (Ichikawa und Mizukoshi, 2012).

Typische Anwendungsgebiete von PBS sind kompostierbare Säcke und in der Landwirtschaft eingesetzte Mulchfolien. Denn PBS eignet sich ausgezeichnet zur Folienherstellung (Ichikawa und Mizukoshi, 2012). Für Anwendungen, welche eine hohe Barrierewirkung gegen Gase erfordern, ist PBS wegen der dahingehend unzufriedenstellenden Eigenschaften aber nicht geeignet (Frollini et al., 2012).

2.1.7.2 Polyhydroxyalkanoate und deren Arten von Copolymeren sowie Blends

Bei allen Arten von PHA (oder Polyhydroxyfettsäuren) handelt es sich um biologisch abbaubare Polyester mit der folgenden allgemeinen Strukturformel (Abb. 2.4).

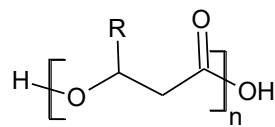


Abb. 2.4: Strukturformel von PHA (nach Reichardt und Rieger, 2012), wobei es sich bei $R = \text{CH}_3$ um Polyhydroxybutyrat (PHB) und bei $R = \text{C}_2\text{H}_5$ um Polyhydroxyvalerat (PHV) handelt.

PHA sind die bedeutendsten Vertreter der direkt über Fermentation hergestellten Biopolymere. Sie werden von Bakterien intrazellulär als Reservestoff gespeichert, wenn ein Mangel an Nährstoffen wie Stickstoff, Phosphor, Magnesium oder Sauerstoff auftritt (Keller, 2001). Als Feedstocks für die Fermentation von Polyhydroxyalkanoaten dienen die Polysaccharide Xanthan, Pullulan sowie Dextrane (Krzan et al., 2006). Aufgrund der Vielzahl an möglichen Monomerbausteinen liegen PHA nicht nur als Homo-, sondern meistens als Co- oder Terpolymere vor (Endres und Siebert-Raths, 2014). PHA ist nicht nur ein biokompatibles, sondern auch ein biologisch abbaubares Polymer (Reddy et al., 2013). Der Abbau von PHA findet allerdings nur statt, wenn entweder Phosphate, Stickstoffverbindungen oder Salze unter Einwirkung von Feuchtigkeit und Wärme das Wachstum von Mikroorganismen begünstigen (Reichardt und Rieger, 2012). Unter hoher mechanisch-thermischer Belastung (v. a. Scherbeanspruchung beim Verarbeitungsvorgang) neigen PHA zu Molmassenabbau (Reddy et al., 2013).

Da PHA auf fermentativem Weg synthetisiert werden, entstehen ausschließlich streng isotaktische Polymerketten. PHA werden je nach Anzahl der Kohlenstoffatome in der Monomer-Einheit in kurzkettenige PHA (engl. *short chain length*, SCL) mit bis zu fünf C-Atomen und längere MCL-PHA (engl. *medium chain length*) mit mehr als fünf C-Atomen pro Monomer-Einheit eingeteilt. SCL-PHA erreichen höhere Kristallisationsgrade (55-80 %) als die vorwiegend amorphen MCL-PHA. Der häufigste Vertreter der SCL-PHA ist Poly-3-Hydroxybutyrat (PHB), dessen Monomereinheit aus vier C-Atomen besteht. Wie alle PHA

wird auch PHB von zahlreichen Bakterienarten als interzelluläre Kohlenstoff- und Energiereserve produziert (Reichardt und Rieger, 2012). So synthetisiert die Bakterienart der *Alcaligenes eutrophi* PHB aus Glukose (Keller, 2001; Reichardt und Rieger, 2012). PHB kann auch von transgenen Pflanzen produziert werden. Die auf das Eigengewicht der Pflanze bezogene erreichte Masse an PHB ist allerdings nicht ausreichend für ein wirtschaftliches Betreiben dieser Herstellungsart (Reddy et al., 2013).

Der Schmelzpunkt von PHB liegt bei 175 °C. Diese Temperatur liegt nahe an der Temperatur, bei welcher erstmals Zersetzung eintreten kann (180 °C). Um den Schmelzpunkt herabzusetzen, werden oft niedrigerschmelzende Polyesterseinheiten zugesetzt. Aus diesem Grund liegen PHA mit Anteilen an Hydroxybutyrat (HB) meist in Form von Copolymeren vor (Reichardt und Rieger, 2012). PHB ist in seiner reinen Form außerdem hochkristallin sowie äußerst hart und spröde. Auch aus diesem Grund werden oftmals Co-Monomere wie Polyhydroxybutyrat/Polyhydroxyvalerat (PHB/PHV) eingesetzt, um beispielsweise die Schlagzähigkeit zu erhöhen. So nehmen mit steigender Seitenkettenlänge, beispielsweise mit zunehmendem Valeratanteil, auch die Härte und die Steifigkeit ab. Gleichzeitig erhöht sich die Bruchdehnung (Endres und Siebert-Raths, 2014). Die Zugfestigkeit sowie die Glasübergangs- und Schmelztemperatur nehmen im Allgemeinen ebenfalls ab (Reddy et al., 2013). Folglich verfügen PHB/PHV-Copolymerisate mit einem Hydroxyvalerat (HV)-Anteil von meist bis zu 25 % aufgrund der niedrigeren Schmelztemperatur als Homo-PHB über ein größeres Prozessfenster (Marchessault und Yu, 2002). Der biologische Abbau erfolgt schneller als bei Homopolymeren (Reddy et al., 2013).

Der hochkristalline Aufbau von PHB und PHV hängt mit deren fehlstellenfreien Stereochemie zusammen. Außerdem ist PHB ein lineares, chirales Makromolekül, was ebenfalls hohe Kristallisationsgrade verursacht. Wie erwähnt nimmt der Kristallisationsgrad eines Homopolymers im Normalfall ab, wenn es mit anderen Monomereinheiten copolymerisiert wird. Bei PHB/PHV lässt sich dieser Effekt nicht nachweisen. Das Kristallsystem ermöglicht Cokristallisation, ist also isodimorph. Das Kristallgitter einer Polymerart kann Monomere der jeweils anderen Art aufnehmen (Marchessault und Yu, 2002).

Bei der Markteinführung von PHA im Jahr 1982 durch die Fa. *Imperial Chemical Industries* (London, Großbritannien; aktuell *AkzoNobel*, Amsterdam, Niederlande) handelte es sich um ein Terpolymer mit den Monomereinheiten 3-HB, 3-HV und 4-HB. Bakterien können dieses Polymer sowie andere Copolymere wie PHB/PHV verstärkt produzieren, wenn als Nährstoff eine Mischung aus Propansäure und Glukose verwendet wird (Keller, 2001; Rieger und

Amann, 2012; Reddy et al., 2013). Insgesamt können über 150 unterschiedliche Arten von PHA-Homo- oder Copolymeren je nach Verwendung verschiedener Bakterienarten und Umgebungsbedingungen hergestellt werden. Häufig hergestellte PHA-Copolymerisate sind Poly-3-Hydroxybutyrat-co-3-Hydroxyvalerat (PHB/PHV), Poly-3-Hydroxybutyrat-co-3-Hydroxyhexanoat, Poly-3-Hydroxybutyrat-co-3-Hydroxypropionat sowie Poly-3-Hydroxybutyrat-co-4-Hydroxybutyrat (Reddy et al., 2013).

Eine andere Maßnahme zur Modifizierung der Eigenschaften von PHA ist das Mischen mit anderen (Bio-)Polymeren, also die Herstellung von Blends. In dieser Arbeit wurde ein PHA/PBAT-Blend eingesetzt. Abbildung 2.5 zeigt die Strukturformel von PBAT.

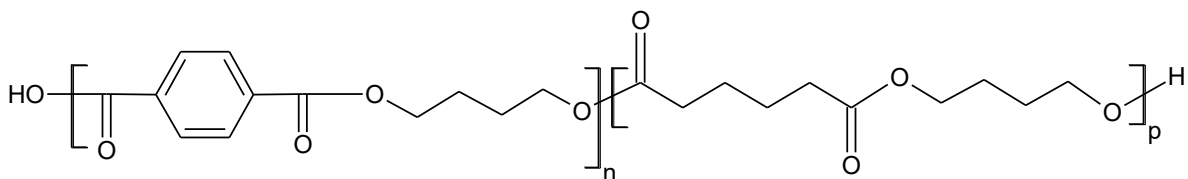


Abb. 2.5: Strukturformel von PBAT (nach Al-Itry et al., 2012).

Ein zunehmender PBAT-Gehalt im Blend führt zu einer erhöhten Zähigkeit und Verformbarkeit. Sowohl Steifigkeit als auch Festigkeit nehmen gleichzeitig ab. Außerdem bewirkt PBAT eine Abnahme der Kristallinität von PHA. Je nach Mischungsverhältnis liegt eine Polymerphase in Form sphärischer Einschlüsse innerhalb der jeweils anderen, umgebenden Komponente vor (Javadi und Kramschuster et al., 2010). PBAT ist im Gegensatz zu PHA ein Polymer, welches auf petrochemischer Basis hergestellt wird. Allerdings ist es biologisch abbaubar (vgl. Abb. 2.1). Dadurch ist PHA/PBAT ein biologisch abbaubares Blend, wobei aufgrund von Forschungsergebnissen von Weng et al. (2013) zur Abbaubarkeit von PLA/PBAT-Blends zu erwarten ist, dass sich die Abbauraten von PHA und PBAT gegenseitig beeinflussen.

Aufgrund der vielfältigen Zusammensetzungsmöglichkeiten und Polymerisationsgrade der PHA-Copolymerisate weisen PHA ein variables Eigenschaftsprofil auf (Endres und Siebert-Raths, 2014). Durch die Vielzahl an verschiedenen PHA-Typen ergeben sich unterschiedliche Anwendungsgebiete. Dazu zählen Verpackungs-, Faser- und biomedizinische Anwendungen. PHA-Monomere können als Bio-Treibstoffe oder im Bereich der Medizintechnik Anwendung finden (Reddy et al., 2013). Der Marktanteil von PHA ist allerdings gering, was wohl mit den (noch) vergleichsweise hohen Kosten von durchschnittlich über 5 Euro/kg zusammenhängt (Endres und Siebert-Raths, 2014).

2.2 Naturfasern

Ein entscheidendes Kriterium für die Entscheidung über den Einsatz eines Werkstoffs ist neben den verarbeitungs- und anwendungsbezogenen Eigenschaften die Frage der Produktentsorgung bzw. -wiederverwertung. So kann in bestimmten Fällen die Kompostierbarkeit des Produkts erwünscht sein. Erfordert das Produkt in der Anwendung mechanische Eigenschaften, welche ein unverstärkter Kunststoff gar nicht oder nur bedingt erfüllen kann, ist eine Faserverstärkung des Kunststoffs sinnvoll. Der Einsatz eines kompostierbaren Kunststoffs wäre obsolet, wenn als Verstärkung nicht biologisch abbaubare Fasern zum Einsatz kämen. Insofern ist die Anwendung von kompostierbaren Naturfasern eine sinnvolle Möglichkeit, ein kompostierbares Matrix-Material mechanisch zu verstärken, ohne die Kompostierbarkeit des Werkstoffs zu verhindern (Cheung et al., 2009).

Jedoch nicht alle Naturfasern sind biologisch abbaubar. Denn unter Naturfasern versteht man alle in der Natur vorkommenden, ohne künstliche Synthese entstandenen Fasern. Damit gelten auch die anorganischen Mineralfasern als Naturfasern (Pickering, 2008). Organische Naturfasern können tierischen oder pflanzlichen Ursprungs sein (Mieck et al., 2012). Pflanzliche Naturfasern sind biologisch abbaubar und deshalb auch als Verstärkung für biologisch abbaubare Kunststoffe interessant (Cheung et al., 2009).

Als zweiter großer ökologischer, aber auch ökonomischer Vorteil gilt die energiearme Produktion von pflanzlichen Naturfasern. Die Herstellung erfordert einen etwa zehnmal geringeren Energieaufwand als die Herstellung von Glasfasern (Dammer et al., 2013). Dadurch sind Naturfasern außerdem eine kostengünstige Alternative zu synthetisch erzeugten Faserarten.

Aus diesen Gründen, aber auch wegen der vergleichsweise einfachen Gewinnung (und des raschen Nachwachsens) von Faserpflanzen, gelten Naturfasern pflanzlichen Ursprungs als ökonomisch und ökologisch attraktiv. Daher konzentriert sich diese Arbeit auf Naturfasern pflanzlichen Ursprungs. In weiterer Folge sind mit dem Begriff „Naturfaser“ stets pflanzliche Fasern gemeint. Obwohl auch Holzfasern sinngemäß den pflanzlichen Naturfasern zuzurechnen sind, werden sie in der Fachliteratur im Allgemeinen getrennt von den oben genannten Naturfasern betrachtet und beschrieben (Dai und Fan, 2014).

2.2.1 Bestandteile von Naturfasern

Naturfasern können grob betrachtet als natürlich auftretende Verbundstoffe betrachtet werden, bei welchen hauptsächlich Zellulose in einer Lignin-Matrix eingebettet ist. Weitere Bestandteile sind Hemizellulose, Pektine und Wachse (John und Thomas, 2008).

Zellulose macht den anteilmäßig bedeutendsten makromolekularen Bestandteil von Naturfasern aus. Dabei handelt es sich um Polymer, konkret um ein Polysaccharid, welches aus 1,4- β -glykosidisch verknüpften D-Anhydroglykopyranose-Einheiten aufgebaut ist (Shanks, 2014). Abbildung 2.6 zeigt den chemischen Aufbau von Zellulose.

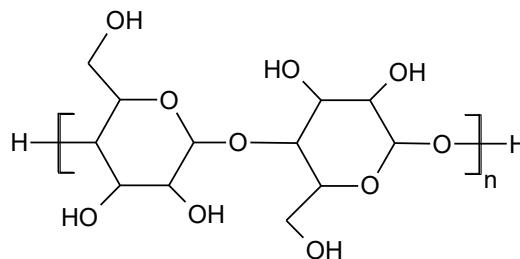


Abb. 2.6: Wiederholungseinheit von Zellulose (nach John und Thomas, 2008).

Der Polymerisationsgrad der planar angeordneten Makromoleküle liegt typischerweise bei 300 bis 1.000, kann aber auch Werte von bis zu 10.000 oder 15.000 erreichen (John und Thomas, 2008; Shanks, 2014). Feste Zellulose kann eine mikrokristalline Struktur ausbilden, sodass neben amorphen Regionen hochorientierte, kristalline Bereiche vorliegen (John und Thomas, 2008). Die funktionellen Seitengruppen und deren Anordnung entlang des Makromoleküls sind ausschlaggebend für die kristalline Struktur der Zellulose (Shanks, 2014). Denn die Art der kristallinen Struktur hängt unter anderem von den inter- sowie intramolekularen Wechselwirkungen ab, welche die zahlreichen Hydroxylgruppen der Zellulose miteinander eingehen (Park et al., 2010). Insgesamt sind vier verschiedene Kristallstrukturen bekannt, wovon Zellulose I die natürlich auftretende und damit häufigste Form ist. Sie besteht sowohl aus triklinen (α -Form) als auch monoklinen Kristallgittern (β -Form). Zellulose II kann mittels Regeneration (Lösung und Rekristallisation von Zellulose I) hergestellt werden. Die Behandlung mit Basen kann ebenfalls zu einer Umkristallisation von Zellulose I-Typ zu Zellulose II-Typ führen (Park et al., 2010). Zellulose III und IV treten äußerst selten auf (Shanks, 2014). Durch einen höheren Anteil an Kettenverzweigungen mit Seitengruppen ergibt sich ein erhöhter nicht-kristalliner Anteil (John und Thomas, 2008). Kristallinität spielt nicht nur für die mechanischen Eigenschaften der Faser eine entscheidende Rolle. Es konnte auch beobachtet werden, dass Zellulose mit höherem amorphen Anteil (neben anderen Faktoren wie Ligningehalt) rascher von Enzymen

abgebaut werden kann (Park et al., 2010). Beim diesem enzymatischen Abbau erfolgt eine Hydrolyse des Polysaccharids zu dem Disaccharid „Zellobiose“ (Shanks, 2014).

Hemizellulose ist keine spezielle Form von Zellulose. Vielmehr handelt es sich um Polysaccharide, welche aus einer Kombination aus unterschiedlichen Zuckermolekülen mit fünf und sechs C-Atomen pro Kohlenwasserstoff-Ring bestehen (John und Thomas, 2008). Die genaue Zusammensetzung hängt von der Pflanzenart ab (Keller, 2001). Hemizellulose-Moleküle sind über Wasserstoffbrücken mit Zellulose gebunden und sorgen als Bindemittel zwischen den einzelnen Zellulose-Mikrofibrillen für das charakteristische Zellulose-Hemizellulose-Netzwerk einer Pflanzenfaser. Hemizellulose ist äußerst hydrophil, in basischem Milieu lösbar und in Säuren leicht hydrolysierbar (John und Thomas, 2008).

Lignin wird als thermoplastisches Polymer mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 90 °C und einem Schmelzbereich von ca. 170 °C betrachtet (Olesen und Plackett, 1999). Es ist ein komplex aufgebautes, dreidimensionales Copolymer mit aromatischen (phenolischen) sowie aliphatischen Bestandteilen. Typischerweise weist Lignin jeweils fünf Hydroxyl- sowie Methoxyl-Gruppen pro Wiederholungseinheit auf. Darüber hinaus treten Carbonylgruppen auf. Lignin ist zwar nicht hydrolysierbar, jedoch leicht oxidierbar sowie speziell in heißer basischer Umgebung löslich (Mohanty et al., 2005). Das hydrophobe Lignin-Netzwerk wirkt als Haftvermittler und erhöht die Steifigkeit des Zellulose-Hemizellulose-Verbundes (John und Thomas, 2008). Lignin weist eine größere Resistenz gegen biologischen Abbau als Zellulose auf. Dennoch sind einige Mikroorganismen wie Bakterien oder Fungi unter Mithilfe von speziellen Enzymen dazu in der Lage, Lignin zu zersetzen. Fungi können beispielsweise bei der biologischen Behandlung von Kokosfasern sehr effizient eingesetzt werden. Hierbei werden Ligninanteile gezielt entfernt, sodass sich der Zelluloseanteil der Fasern erhöht (Rajan und Abraham, 2007).

Bei Pektinen handelt es sich um Heteropolysaccharide. Sie verleihen Pflanzenfasern Flexibilität. Ebenso wie Pektine machen Wachse einen sehr geringen Anteil an allen Faserbestandteilen aus. Sie bestehen aus unterschiedlichen Alkoholen (John und Thomas, 2008). Obwohl es sich bei Pflanzenfasern um organische Verbindungen handelt, können neben vereinzelt Stickstoffatomen auch kleinste Anteile an Silicium, Aluminium und Calcium nachgewiesen werden (Sgriccia et al., 2008).

2.2.2 Aufbau und Struktur von Naturfasern

Die eigentlichen Naturfasern liegen in Form von Faserbündeln vor. So befinden sich die Faserbündel bei Bastfasern in der Rindenschicht des Stängels. Im Fall von Hanf bilden ca. 50 Einzelfasern ein einzelnes Faserbündel (Keller, 2001). Jede auch als Faserzelle bezeichnete Einzelfaser besitzt eine komplexe, schichtweise aufgebaute Struktur. Sie besteht aus mehreren Schichten, welche allesamt aus in Lignin und Hemizellulose eingebetteten Zellulose-Fibrillen aufgebaut sind. Ganz außen wird die Faserzelle von einer dünnen Wand umschlossen, welche eine zweite Fibrillenwand umgibt. Während in der äußeren Zellwand die Zellulose-Fibrillen in einem unregelmäßigen Netzwerk vorliegen, sind die Zellulose-Fibrillen in den drei Schichten der inneren Zellwand helikal angeordnet. Die ausgeprägte Mittelschicht der inneren Zellwand hat den größten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Faser (John und Thomas, 2008). In dieser Schicht befinden sich eine Reihe von helikal angeordneten Mikrofibrillen, welche typischerweise einen Durchmesser von 10 bis 30 nm aufweisen und aus 30 bis 100 einzelnen, in ausgedehnter Kettenformation vorliegenden Zellulose-Molekülen bestehen. Abbildung 2.7 stellt den Aufbau sowie die Lage der einzelnen Schichten eines Pflanzenstängels sowie der zugehörigen Einzelfasern schematisch dar.

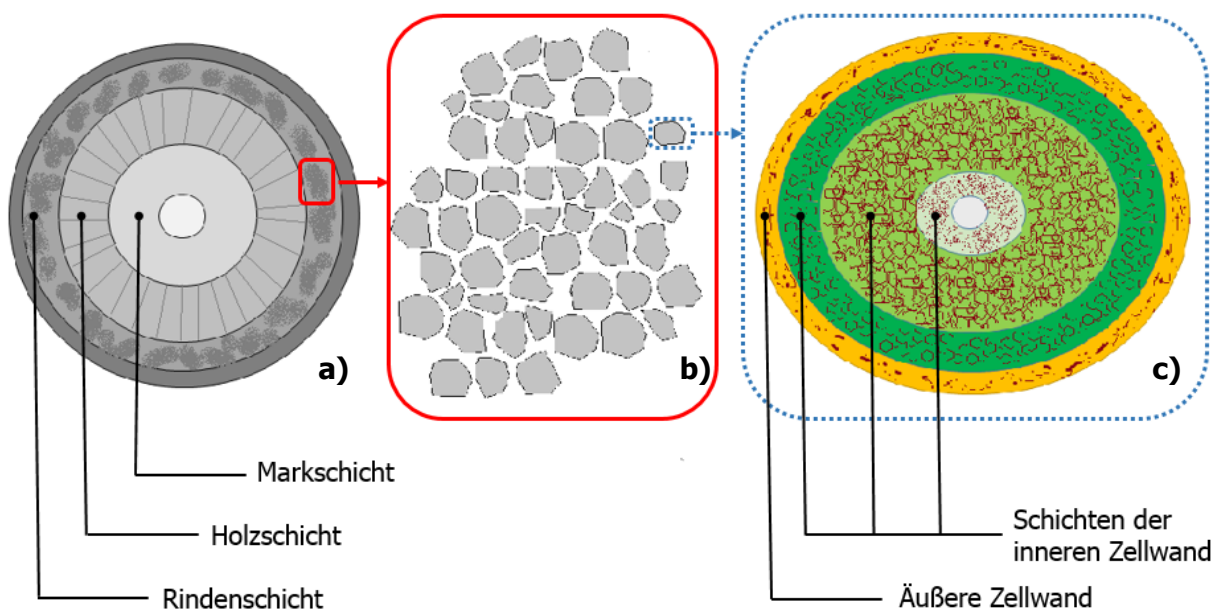


Abb. 2.7: Schematischer Querschnitt-Aufbau eines **a)** Stängels, **b)** Faserbündels und einer **c)** Einzelfaser mit Angabe der Position der bedeutendsten Schichten am Beispiel einer Bastfaser-Pflanze wie Hanf (nach Keller, 2001; John und Thomas, 2008).

Auch Blattfaserarten bestehen aus Faserbündeln mehrerer Einzelfasern, welche ebenso aus Zellwand und dem eingeschlossene Hohlraum, dem Lumen, bestehen. Allerdings sind die Faserbündel nicht in einer bestimmten Blattregion angesiedelt, sondern über den gesamten Blattquerschnitt verteilt (Bessadok et al., 2008). Für Fruchtfasern kann aufgrund der höchst unterschiedlichen Arten kein allgemein gültiger Aufbau angegeben werden. Im Fall der Kokosfasern liegen beispielsweise von Natur aus einzelne Fasern vor, welche die Kokosnusshülle umgeben (Abraham et al., 2013). Diese Fasern können aber auch als poröse Faserbündel betrachtet werden, da sie aus weiteren Elementarfasern mit eigenen Zellwänden und Lumina bestehen. Die äußeren Zellwände benachbarter Elementarfasern sind über Zwischenlamellen fest miteinander verbunden (Tran et al., 2015).

Durch die sich unter einem bestimmten Winkel entlang der Faserrichtung orientierenden Zellulose-Fibrillen werden hohe Zug- und Biegefestigkeit in Kombination mit Steifigkeit ermöglicht. Der Grad der Verstärkung hängt insbesondere vom Kristallisationsgrad der Zellulose ab. Die komplex aufgebaute amorphe Phase einer jeden Zellwand, in welcher die Zellulose eingebettet ist, besteht aus Hemizellulose, Lignin und in einzelnen Fällen auch aus Pektinen (John und Thomas, 2008).

2.2.3 Arten von pflanzlichen Naturfasern

Pflanzliche Naturfasern werden weiter in Samenfasern, Bastfasern, Blattfasern und Fruchtfasern unterteilt (Wilhelm und Reitinger, 2003; Mieck et al., 2012). Der bekannteste Vertreter der Samenfasern ist die Baumwolle. Im Zuge dieser Arbeit experimentell eingesetzte Bastfasern, die auch als Stängelfasern bezeichnet werden, sind Flachs und Hanf. Weitere Vertreter dieser Klasse sind unter anderem Jute, Kenaf und Ramie. Dagegen werden Ananas-, Bananen-, Abacá- und Sisalfasern aus Blättern gewonnen. Sisalfasern werden aus Agavenblättern hergestellt. Diese wurden als Vertreter der auch als Hartfasern bezeichneten Naturfasergruppe in dieser Arbeit verwendet. Als vierte Faserart für diese Arbeit wurde die Kokosfaser gewählt, der bekannteste Vertreter der Fruchtfasern (Mieck et al., 2012).

Alle Faserarten unterscheiden sich grundlegend in der Zusammensetzung ihrer Hauptbestandteile Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Aus Tab. 2.1 sind diese Unterschiede erkennbar. Die Zusammensetzung der Fasern hat erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften sowie deren Wasseraufnahmevermögen.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung ausgewählter Naturfasern (Mohanty et al., 2001).

	Flachs	Hanf	Kokos	Sisal
Zellulose [%]	71	70-74	36-43	67-78
Hemizellulose [%]	18,6-20,6	17,9-22,4	0,15-0,25	10,0-14,2
Lignin [%]	2,2	3,7-5,7	41-45	8-11

Im Folgenden werden die Besonderheiten der in dieser Arbeit verwendeten Faserarten in Bezug auf Aufbereitung, Zusammensetzung und Aufbau sowie deren wichtigste Eigenschaften behandelt. Hinsichtlich der Faseraufbereitung sei erwähnt, dass im Fall von Blatt- und Bastfasern der wichtigste Schritt der sogenannte „Faseraufschluss“ ist. Im Zuge dessen werden Faserbündel bzw. Einzelfasern durch Abtrennung von Kittsubstanzen oder Entfernung von verholzten Anteilen aus dem Gesamtverbund des Blattes bzw. des Stängels herausgelöst. Es wird zwischen biologischem, chemischem und mechanischem Aufschluss unterschieden; auch Mischformen sind möglich (Mieck et al., 2012).

2.2.3.1 Flachs

Als Flachsfasern werden die Bastfasern der Leinenpflanze (lat. *Linum usitatissimum*) bezeichnet. Innerhalb der Rindenschicht des Leinen-Stängels befinden sich 20 bis 50 Faserbündel mit 10 bis 25 Einzelfasern (Mieck et al., 2012). Die Längen der Einzelfasern liegen in einem Bereich von 9 bis 70 mm, wobei die durchschnittliche Faserlänge 30 mm beträgt. Die Leinenpflanze gilt als ökologisch wertvoll, da sie wenig Dünger und Pflanzenschutzmittel benötigt sowie einen geringen Wasserbedarf hat. In erster Linie eignen sich Flachsfasern zur Weiterverarbeitung zu Textilien (Flückinger et al., 2010). Als Verstärkungstoff für Composite-Bauteile ist Flachs die meistverwendete Naturfaserart für Automobil-Anwendungen (Carus, 2008).

Die Gewinnung der Flachsfasern beginnt mit dem „Raufen“, dem Ernten der Leinenpflanze samt Wurzel. Die Flachspflanzen-Ernte kann aber auch mittels Mähen erfolgen. Nach dem Trocknen erfolgt das sogenannte „Riffeln“ (Entsamen). Der Samen kann als Saatgut weiterverwendet oder zu Leinöl verarbeitet werden. Die nach dem Riffeln erhaltenen Stängel werden anschließend der Röste unterzogen. Bei diesem Vorgang kommt es zu einem Abbau der in der Pflanze enthaltenen Klebstoffe (Flückinger et al., 2010). Dieser Vorgang kann auch direkt nach der Ernte im Zuge der sogenannten Tauröste geschehen, bei welcher das Flachsstroh der Witterung auf dem Feld ausgesetzt ist. Hierbei erfolgt ein

mikrobieller Abbau der erwähnten Klebstoffe (Keller, 2001). Durch das Dörren, bei dem die Holzteile geknickt werden, und das Schwingen, durch welches die Holzteile entfernt werden, werden die Fasern schlussendlich gewonnen. Vereinfacht dargestellt kommt es beim Faseraufschluss also zur Auftrennung des Flachsstrohs in Fasern und Schäben. Bei Schäben handelt es sich um Späne aus verholzten Anteilen des Stängels. Das abschließende Hecheln bewirkt eine Parallelisierung der Fasern (Flückinger et al., 2010). Es hängt vom Einsatzgebiet der Fasern ab, ob alle Aufbereitungsschritte erforderlich sind. Da beispielsweise für die Erzeugung technischer Kurzfasern keine Parallelisierung der Fasern notwendig ist, kann das Hecheln entfallen (Paulitz und Gusovius, 2006).

2.2.3.2 Hanf

Nutzhanf (lat. *Cannabis sativa*) enthält mit weniger als 0,2 % einen sehr geringen Anteil an Tetrahydrocannabinol (THC). Der Bastanteil moderner Nutz-Hanfpflanzen liegt bei 30 bis 40 %. Hanffaserbündel bestehen aus bis zu 50 Faserzellen, die eine durchschnittliche Länge von 25 mm aufweisen (Keller, 2001). Die einzelnen Faserlängen sind allerdings sehr unterschiedlich mit Werten zwischen 5 und 55 mm. Industrielle Anwendung finden die Fasern von Hanfpflanzen, welche überwiegend in Europa kultiviert werden, vorwiegend in der Textilindustrie. Aber auch für die Herstellung von Papieren oder als Verstärkungsmaterial für Verbundwerkstoffe finden Hanffasern Anwendung (Flückinger et al., 2010).

Grundsätzlich erfolgt die Aufbereitung der Hanffasern ähnlich wie jene der Flachsfasern. Im Unterschied zu Flachs wird die Hanfpflanze nach dem Trocken gehäckselt. Im Arbeitsschritt des Faseraufschlusses werden die Hanffasern durch Brechen und Walzen der Stängel vom Rest der Pflanze getrennt. Dadurch werden die Fasern selbst sowie die Schäbe gewonnen (Flückinger et al., 2010). Die Röste (oder „Rotte“) der Hanffasern mit Wasser ist das Standard-Verfahren zur chemisch-biologischen Aufbereitung der Fasern. Andere Prozesse wie Steam-Explosion, Ultraschall-Trennverfahren oder unterschiedliche enzymatische oder chemische Prozesse können für Verbesserungen der Faserregelmäßigkeit führen (Dammer et al., 2013).

Sowohl für Flachs- als auch für Hanffasern gilt, dass zwischen Langfaser- und Kurzfasern sowie Gesamtfaserlinie unterschieden wird (Flückinger et al., 2010). Allerdings handelt es sich hierbei um keine eindeutig definierten Begriffe, da die Kriterien der Faserlänge und der Faserorientierung vermischt werden. Denn bei der Langfaserlinie handelt es sich um eine Verfahrensart, bei welcher schlussendlich Fasern unterschiedlicher Länge in einheitlich

orientierter Richtung vorliegen, sodass die exakte Bezeichnung „Längsfaserlinie“ wäre. Der Begriff der Kurzfasern wird oft synonym mit jenem der Gesamtfaserlinie verwendet und bedeutet, dass die Fasern in wirrer Streulage vorliegen. In diesem Zusammenhang wird auch von Wirrfaserlinie gesprochen. Hinsichtlich der Faserlänge werden die Kurz- und Langfasern zwar ebenfalls unterschieden, jedoch ohne Angabe einer konkreten kritischen Faserlänge. Vielmehr ist das Kriterium der Verspinnbarkeit für die Unterscheidung ausschlaggebend (Carus, 2008).

2.2.3.3 Kokos

Die auch als Coir-Fasern bezeichneten Fasern der äußeren Umhüllung der Kokosnuss (lat. *Cocos nucifera*) finden traditionellerweise in der Herstellung von Seilen, Matten, Teppichen und Wandverkleidungen Anwendung. Während die Fasern unreifer Früchte versponnen und zu Textilien verarbeitet werden können, ist dies im Fall von Fasern der reifen Früchte aufgrund des erhöhten Holzanteils nicht möglich (Flückinger et al., 2010). Sowohl Kokosfasern selbst als auch Composites mit Kokosfaser-Verstärkung neigen verglichen mit anderen Faserarten zu besonders hoher Wasseraufnahme (Frollini et al., 2013). Im Gegensatz zu den meisten anderen Faserarten müssen die Kokosfasern aufgrund ihrer bereits von Natur aus einigermaßen losen Anordnung nicht aus einer umgebenden Matrix extrahiert werden (Abraham et al., 2013). Die Faserlängen hängen von der Größe der Kokosnuss ab und können einige cm erreichen. Die Elementarfasern sind allerdings lediglich um 600 µm lang und weisen einen maximalen Durchmesser von 20 µm auf (Tran et al., 2015). Typisch für Kokosfasern ist der hohe Gehalt an Lignin (vgl. Tab. 2.1). Hauptsächlich aufgrund dieses hohen Lignin-Gehalts sind Kokosfasern resistenter gegen mikrobielle Angriffe als andere pflanzliche Naturfasern. Daher erfolgt der biologische Abbau vergleichsweise langsam (Rajan und Abraham, 2007).

Eine Aufbereitung zur Verbesserung der weiteren Verarbeitbarkeit geschieht im Wesentlichen über die Entfernung von Ligninanteilen und die Fibrillierung der Fasern. Dabei handelt es sich um die Aufsplitterung der bereits erwähnten Elementarfasern. Solche Vorbehandlungen sind vor allem für Anwendungen in der Nanotechnologie erforderlich (Abraham et al., 2013). Die Aufbereitung erfolgt über natürliche Röste sowie mechanische Vorgänge (Mieck et al., 2012). Eine alternative, im Vergleich zu chemischen und biologischen Verfahren umweltfreundlichere Aufbereitungsmethode ist die Dampfexplosion bzw. der Dampfdruckaufschluss, also eine Behandlung unter hohem Druck und Wasserdampf (Paulitz und Gusovius, 2006; Abraham et al., 2013).

2.2.3.4 Sisal

Als Sisalfasern werden die Fasern aus den Blättern einiger Agavenarten (lat. *Agave sisalana*) bezeichnet. Agaven zur Herstellung von Sisalfasern wachsen ausschließlich in tropischen oder subtropischen Zonen. Es handelt sich um die bedeutendste Blattfaserart für industrielle Anwendungen. Während Sisal für textile Anwendungen weitgehend ungeeignet ist, können die Fasern vorzugsweise zu Produkten wie Tauen, Teppichen oder Füllstoffen weiterverarbeitet werden. Auch in Verbundwerkstoffen findet Sisal Anwendung (Flückinger et al., 2010). Die Länge der Faserbündel hängt von der Größe des Blattes ab und beträgt 80 bis 100 cm (Belaadi et al., 2013). Der Durchmesser dieser Bündel liegt zwischen 150 und 320 μm . Ein Faserbündel besteht aus einigen Einzelfasern, deren durchschnittliche Dicke ca. 13 μm beträgt (Bessadok et al., 2008). Je nach Sisalart sind auch größere Durchmesser der Einzelfasern möglich (bis zu 30 μm). Unabhängig von der Art können Sisalfasern aufgrund der geringen Einzelfaserlänge zwischen 1 und 3 mm nicht versponnen werden (Franck, 2005).

Die Ernte der ca. 1,2 m langen Blätter der Agaven erfolgt meist einmal jährlich (Li et al., 2000; Franck, 2005). Der grobe Faseraufschluss findet maschinell durch Quetschen, Schaben sowie Abspülen des Blattfleisches statt (Mieck et al., 2012). Die Faserbündel werden danach mittels chemischer Behandlungsmethoden gewonnen. Die Anwendung von Pektinase-Lösung sowie die anschließende iterative Behandlung mit Lösungs- und Bleichmittel führen zum Erhalt der einzelnen Faserbündel (Belaadi et al., 2013).

2.2.4 Eigenschaften pflanzlicher Naturfasern

Der Durchmesser von einzelnen Naturfasern beträgt in den meisten Fällen durchschnittlich 20 bis 25 μm (Flückinger et al., 2010). Bei nicht vollständig erfolgter Auftrennung des Faserbündels sind laut Hersteller *Schwarzwälder Textil-Werke* (Schenkenzell, Deutschland) allerdings auch Dicken von bis zu 500 μm möglich. Die mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Naturfasern sind in Tab. 2.2 aufgelistet. Zur Vergleichbarkeit mit Werten typischer synthetischer Fasern sind auch Angaben zu Glas- (GF), Carbon- (CF) sowie Aramidfasern in der Tabelle enthalten.

Bezüglich der Steifigkeit können Flachs- und Hanffasern Glasfaser-Niveau (60 bis 90 GPa) erreichen. Hinsichtlich der Festigkeit liegen Glasfasern mit einer Zugfestigkeit von 2.400 bis 4.700 N/mm² signifikant über den typischen Werten sämtlicher Naturfasern. Es muss beachtet werden, dass die Eigenschaften von Naturfasern stark von Art, Klima sowie Anbau-

und Aufbereitungsmethoden beeinflusst werden. Dies betrifft z. B. auch die Dichte, welche je nach Faserart und -zusammensetzung Werte zwischen ca. 1,05 und 1,55 g/cm³ annehmen kann (Mieck et al., 2012).

Tabelle 2.2: Mechanische Eigenschaften ausgewählter Naturfaserarten verglichen mit den entsprechenden Werten synthetischer Fasern. Als Referenzfasern für Carbon und Aramid wurden HM-Fasern gewählt (Ehrenstein, 2006; Silva et al., 2008; Flückinger et al., 2010; Albrecht und Fuchs, 2012; Mieck et al., 2012; Dai und Fan, 2014).

	Flachs	Hanf	Kokos	Sisal	GF	CF	Aramid
σ_B [MPa]	345-2.000	550-900	130-180	300-700	2.400	3.000	3.000
ϵ_B [%]	0,8-3,2	1,6-2,7	17-47	1,8-7,0	3,0	1,0	2,1
E_{II} [GPa]	15-80	26-80	4-6	9,4-37	73	300	130

Aus Tab. 2.2 ist ersichtlich, dass die mechanischen Kennwerte von Naturfasern äußerst breit gestreut sind. Dies hängt zwar zu einem gewissen Teil mit den unterschiedlichen Prüfmethoden und -parametern wie der Einspannlänge beim Zugversuch zusammen, wie unter anderem (Silva et al., 2008; Biswas et al., 2013) zeigten. Gerade dieser Umstand zeigt den eigentlichen Grund für die unregelmäßigen Faserkennwerte. Denn die entscheidendste Ursache für die Kennwertschwankungen ist, dass Naturfasern keine gleichbleibende Qualität entlang der Faser aufweisen. Das Pflanzenwachstum wird durch zahlreiche Umwelteinflüsse geprägt, sodass ein regelmäßiger Faseraufbau wie bei synthetischen Fasern unter keinen Umständen erreicht werden kann. Neben Durchmesserschwankungen sind die häufigsten Arten von Fehlstellen Versätze in Faserrichtung, Knicke, Kräuselungen sowie Mikrodruckstellen. Außerdem treten durch die Verarbeitungsprozesse ebenfalls Schäden auf (Hughes, 2012). Zwar können die meisten Naturfasern auch zu Endlosfasern weiterverarbeitet werden, wodurch eine regelmäßige Qualität erzielt werden kann; der prozesstechnische Aufwand zur Herstellung der dafür notwendigen Faserfeinheit (vollständige Auftrennung der Faserbündel sowie Parallelisierung der Fasern) und -länge (Erfordernis einer gewissen Mindestlänge für den Spinnprozess) muss allerdings als ein erheblicher ökonomischer Nachteil gewertet werden (Franck, 2005; Paulitz und Gusovius, 2006).

Hinsichtlich der Verarbeitung lässt sich allerdings ein Vorteil in der erhöhten Arbeitssicherheit verglichen mit synthetischen Materialien feststellen. In Bezug auf die Verwendung als Verstärkungsstoffe von Polymeren verhalten sich Naturfasern nicht abrasiv

gegen Misch- und Formwerkzeuge, sodass sich erhebliche Kostenvorteile ergeben. Allerdings gibt es eine Limitierung hinsichtlich der Verarbeitungstemperatur. Diese liegt ungefähr im Bereich von 200 °C, wobei es Unterschiede abhängig von der Faserart gibt. Oberhalb dieser Temperatur beginnen pflanzliche Fasern einem thermo-oxidativen Abbaumechanismus zu unterliegen (John und Thomas, 2008). Die größten Zersetzungsraten werden im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C erreicht. Zunächst werden Hemizellulose und Pektine zersetzt. Bei etwas höheren Temperaturen erreicht der Abbau von Zellulose die größte Zersetzungsraten. Als letzter Hauptbestandteil von pflanzlichen Fasern unterliegt Lignin der vollständigen thermischen Zersetzung (Moriani et al., 2014). Beim thermischen Abbau kommt es unter anderem zu Dehydratation, Decarbonylierung, Decarboxylierung sowie Spaltungen von C-H, C-O und C-C-Bindungen (Frollini et al., 2013; Frollini et al., 2015).

Erwähnt sei auch der ökologische Nutzen des Einsatzes von Naturfasern. Der positive umweltbezogene Einfluss steht in erster Linie im Zusammenhang mit der CO₂-Neutralität. Das bedeutet, dass bei Verbrennung oder Kompostierung weniger CO₂ freigesetzt wird, als von der Pflanze im Zuge des Pflanzenwachstums durch Photosynthese aus der Atmosphäre gebunden wird (John und Thomas, 2008). Allerdings entstehen bei Aufbereitung, Verarbeitung und Anwendung des fertigen Produkts naturgemäß Treibhausgase. Aus diesem Grund ist der Begriff der CO₂-Neutralität zu relativieren. Unbestritten ist jedoch, dass die Herstellung energiesparender und somit umweltschonender erfolgt als die Produktion von synthetischen Fasern wie Glasfasern (Dammer et al., 2013).

2.3 Naturfaseranwendungen in Composite-Werkstoffen

Naturfasern eignen sich aus verschiedenen Gründen auch als Verstärkungsmaterial für Faserverbundwerkstoffe. Vorteile in der Anwendung ergeben sich beispielsweise durch die hervorragenden akustischen Eigenschaften, welche insbesondere durch Schalldämpfung gekennzeichnet sind. Diese Eigenschaft steht im Zusammenhang mit der hohlen Faserzellstruktur. Außerdem ergeben sich Vorteile durch das geringere Gewicht, speziell wenn das Naturfaserprodukt im Transport eingesetzt wird. Naturfasern zeichnen in diesem Zusammenhang durch hohe spezifische Festigkeits- und Steifigkeitswerte aus. Dadurch dass Fasern keinen ideal runden, sondern vielmehr einen ovalen Querschnitt aufweisen, steigt das Oberflächen-Volumen-Verhältnis bzw. Aspekt-Verhältnis (engl. *aspect ratio*), sodass bei Verbundanwendungen eine erhöhte Spannungsübertragung möglich ist (John und Thomas, 2008).

Pflanzliche Fasern neigen allerdings zu erhöhter Feuchtigkeitsaufnahme. Dadurch ist ein Quellen möglich, welches mit höherer Fehlstellenhäufigkeit speziell im oberflächennahen Bereich und damit mit mechanischen Eigenschaftseinbußen einhergeht. Außerdem ist in diesem Fall die geometrische Formstabilität von Verbundwerkstoffen nicht mehr gegeben. Durch die geringe antimikrobielle Resistenz ergibt sich eine erhöhte Verrottungsneigung (John und Thomas, 2008).

Dass Hersteller und Anwender diese Handicaps zunehmend besser in den Griff bekommen, zeigen die stetig wachsenden Produktionszahlen naturfaserverstärkter Composites, wenngleich der Anteil am gesamten Markt der Faser-Verbund-Werkstoffe noch immer vergleichsweise gering ist. Im Jahr 2012 wurden in der Europäischen Union (EU) 92.000 Tonnen Naturfaser-Verbundwerkstoffe (engl. *Natural Fibre Composites*, NFC) hergestellt. Das entsprach knapp vier Prozent aller in der EU produzierten Verbundwerkstoffe, welche vor allem glas-, carbon- und holzfaserverstärkt sind. Der nahezu gesamte Anteil davon (90.000 Tonnen) kam in der Automobil-Industrie zum Einsatz (Carus et al., 2014).

Anderen Quellen zufolge hat die NFC-Produktionsmenge im Jahr 2010 noch deutlich weniger, nämlich 45.000 Tonnen, betragen. Nur 5.000 Tonnen davon seien in Extrusions- oder Spritzgießprozessen verarbeitet worden. Die restlichen 40.000 Tonnen wurden im Zuge von Pressverfahren verarbeitet, in welchen zum allergrößten Teil Naturfasermatten zum Einsatz kommen. Dieser Umstand zeigt, wie problematisch der Einsatz von pflanzlichen Kurzfasern in der Thermoplastverarbeitung in Form von Extrusionsverfahren und Spritzgießen ist. Naturfasern werden für diese Verfahren in Form von Stanzen aus Faserfliesen oder Kardenbändern eingesetzt, deren Erzeugung prozess- und kostenintensiv ist. Laut derselben Studie soll die Produktionsmenge von NFCs bis 2020 auf 202.000 Tonnen steigen. Die mit Hilfe von Extrusion oder Spritzgießen erzeugten Produkte sollen dann 100.000 Tonnen ausmachen (Frank et al., 2012). Um diese Prognose erfüllen zu können, müsste eine Prozessoptimierung hinsichtlich der Faserzufuhr erzielt werden.

Der größte Anwendungsbereich für technische natürliche Kurzfasern in Non-Woven-Form ist die Automobil-Branche. Anwendungsbeispiele für NFCs im Automobilbau sind z. B. Handschuhfächer sowie Rückseiten von textilbedeckten Bauteilen (Frank et al., 2012). Europaweit wurden im Jahr 2005 19.000 Tonnen und 2012 30.000 Tonnen Naturfasern in Automobil-Anwendungen eingesetzt. Den größten Anteil an NFCs in der Automobilbranche bildeten 2012 die Flachsfasern (50 %), gefolgt von Kenaf (20 %) und Hanf (18 %). Andere Faserarten, zu denen neben Jute, Coir und Abacá auch Sisal zählen, tragen 18 % zur

verwendeten Fasermasse bei. Werden Baumwolle und Holzfasern miteingerechnet, wurden 2012 80.000 Tonnen Naturfasern für Composites in der Automobil-Branche eingesetzt (Dammer et al., 2013).

Als Matrixmaterialien kommen in 45 % der Fälle Thermoplaste und zu 55 % Duromere zum Einsatz (Dammer et al., 2013). Das meisteingesetzte thermoplastische Matrixmaterial ist PP; auch PE wird häufig verwendet (Schütte, 2007; Carus, 2008). Gewisse Unternehmen setzen sukzessive auch Biopolymere ein, in erster Linie PHA (Schütte, 2007). Duromere Matrixmaterialien sind in den meisten Fällen Phenol-, Epoxy- und Polyesterharze (Thakur und Thakur, 2014).

2.3.1 Herstellung von Naturfaser-Kunststoff-Verbunden

Die meisten NFCs werden wie erwähnt mittels Pressverfahren hergestellt. Dies gilt nicht nur für duromer- sondern auch thermoplastbasierte Composites. Spritzgieß-Anwendungen für kurzfaserverstärkte Composites mit thermoplastischer Matrix sind im Gegensatz dazu unterrepräsentiert. Die bereits erwähnte Hauptproblematik bei der Herstellung der dafür notwendigen Naturfaser-Compounds liegt in der Form der Faserzuführung bei Compoundierprozessen (Frank et al., 2012). Naturfasern in loser Schüttgutform dem Extruder zuzuführen, ist aufgrund von Agglomerat- und Brückenbildung im Trichter sowie Dosierproblemen nicht einfach und kann auch durch Zwangsförderung nicht verbessert werden (Nechwatal et al., 2003).

In einem Forschungsprojekt rund um die *nova-Institut GmbH* (Hürth, Deutschland) wurde die Thematik der Compoundierung von Kunststoffen mit Naturfasern ausführlich behandelt. Insbesondere suchten die Projektbeteiligten nach Möglichkeiten, Naturfasern zu Pellets weiterverarbeiten zu können. Denn in dieser Form würde die Zufuhr der Fasern zum Compoundierprozess am effizientesten ablaufen (Frank et al., 2012).

Andere Compoundierverfahren von naturfaserverstärkten Kunststoffen können in Form von Pultrusionsprozessen oder Pull-Drill-Verfahren erfolgen, welche allerdings eine vorherige Verarbeitung der Fasern zu Garnen oder Kardenbändern erfordern. Eine weitere Möglichkeit stellt das Kardieren von Fasern zu Faserfloren dar, welche anschließend gepresst und granuliert werden (Nechwatal et al., 2003; Frank et al., 2012). Langfaserpellets werden mittels Pultrusionsverfahren hergestellt; dazu ist es aber erforderlich, dass das Fasermaterial in Rovings vorliegt (Faruk et al., 2012; Leong et al., 2014).

Um Naturfasern in Kurzfaserform ohne zusätzliche Arbeitsschritte direkt zu Pellets verarbeiten zu können, bieten sich ausschließlich Pressverfahren an. Möglichkeiten der Pressagglomeration sind Kompression sowie Extrusion. Im Fall der Kompression können Pressen oder aber Wälzdruckmaschinen eingesetzt werden. Zu den Wälzdruckmaschinen zählen diverse Walzen- und Zahnradlochpressen. Zur Agglomeration mittels Extrusion dienen Strangpressen oder Lochpressen. Bei diesen Verfahren kommt es zu einer Verdichtung der Fasern in sich verengenden Rohren oder Zylindern mit Gegenstempel (Frank et al., 2012).

Die *Badische Faseraufbereitung GmbH* (Malsch, Deutschland) als Teilnehmer des erwähnten Projekts stellt Naturfaserpellets mittels Extrusion-Pressagglomeration her. Entscheidend ist bei diesem Verfahren die genaue Dosierung von Fasern und Zusätzen wie Wasser. Ebenso ist die Zugabe von rieselfähigem Kunststoff-Grieß notwendig. In diesem Fall handelt es sich um PP; aber auch PLA-Zusätze werden getestet. Je feiner der Grieß und je länger die Naturfasern dabei sind, desto einfacher gestaltet sich das Dosieren. Eingesetzte Naturfasern waren unterschiedliche Hanffaserarten sowie Bambus-, Flachs-, Jute- und Baumwollfasern (Frank et al., 2012). Da aber der Einsatz von Wasser bei hygroskopischen Materialien wie Naturfasern kritisch zu bewerten ist und das Zusammenpressen von Kunststoffgrieß ohne Aufschmelzvorgang keine besonders hohen Bindungskräfte erwarten lässt, scheint diese Art der Pelletierung keine ideale Lösung der Problematik darzustellen.

2.3.2 Alkalibehandlung von Naturfasern

Es existieren zahlreiche physikalische und chemische Vorbehandlungsmethoden für Naturfasern. Sie zielen in erster Linie darauf ab, die Oberflächeneigenschaften der behandelten Fasern dahingehend zu modifizieren, dass die Faser-Matrix-Anbindung in Composite-Anwendungen verbessert wird. Sämtliche Naturfaserarten sind aus denselben Bestandteilen aufgebaut und unterscheiden sich nur in deren Zusammensetzung. Deshalb ist die Wirkungsweise chemischer Vorbehandlungsmethoden grundsätzlich für alle Naturfaserarten gleich, wenngleich das Resultat unterschiedlich ausgeprägt sein kann. Als einfache, aber dennoch effektive chemische Vorbehandlungsmethode gilt die Alkalibehandlung mit NaOH-Lösung (Mohanty et al., 2001).

Das Behandeln von Naturfasern mit NaOH-Lösung führt zu gewissen Eigenschaftsveränderungen, welche durch verschiedene Mechanismen ausgelöst werden.

Die bei der Alkalibehandlung ablaufende chemische Reaktion führt gemäß Glg. 2.1 zu einer Reduktion der Hydroxyl-Gruppen der Zellulose (Mohanty et al., 2001).



FTIR-Messungen weisen nach, dass die Alkali-Behandlung Hemizellulose sowie Lignin von der Naturfaseroberfläche entfernt (Sgriecia et al., 2008; Liu et al., 2009; Kabir et al., 2013; Cai et al., 2015). Dieser Effekt nimmt mit steigender NaOH-Konzentration zu (Kabir et al., 2013). Auch Wachse und Öle werden größtenteils entfernt. Am Beispiel von Jutefasern wurde nach einer vierstündigen Behandlung in fünfprozentiger NaOH-Lösung eine Zunahme des Zellulosegehalts von 63,2 % auf 72,9 % festgestellt. Gleichzeitig erfolgte eine leichte Abnahme des Hemizellulosegehalts von 14,5 % auf 12,6 % sowie eine deutliche Abnahme des Ligningehalts von 16,8 % auf 11,7 % (Liu et al., 2009). Zellulose-Monomere hingegen sind über Acetal-Gruppen miteinander verbunden, welche eine natürliche Resistenz gegen Basen aufweisen (Shanks, 2014). Weiters führt die Behandlung zu einem Fibrillieren der Fasern, sodass deren Oberfläche rauer wird. Alkalibehandlung von Fasern verursacht neben der Depolymerisation auch eine Abnahme des Kristallisationsgrades von Zellulose (Mohanty et al., 2001; Shanks, 2014). Außerdem können NaOH-Lösungen bei entsprechender Konzentration (ab 15 %) und unter hoher Temperatur zur teilweisen Umkristallisation von Zellulose I zu Zellulose II führen (Shanks, 2014; Cai et al., 2015).

All diese Effekte führen zu einer verbesserten Faser-Matrix-Anbindung in Composites (Mohanty et al., 2001). Die Alkalibehandlung verursacht zwar eine Abnahme der Zugfestigkeit von Naturfasern, wie anhand von Versuchen an Curauá-Fasern gezeigt werden konnte (Gomes et al., 2004). Dennoch kann es wegen der verbesserten Haftung an der (Bio-)Polymer-Matrix zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit in Verbundwerkstoffen kommen (Gomes et al., 2004). In jedem Fall nimmt die Bruchdehnung der Composites signifikant zu (Gomes et al., 2004; Gomes et al., 2007). Zu demselben Ergebnis kamen Experimente mit alkalibehandelten Isora-Fasern, welche in Verbunden mit Polyester auch zu einem verbesserten Impact-Verhalten führen (Joshy, 2007). Dieser Effekt ist neben der möglicherweise verbesserten Haftung an der Matrix auch mit der erhöhten Flexibilität aufgrund des niedrigeren Hemizellulosegehalts (Mohanty et al., 2001) erklärbar. Eine Alkalibehandlung kann auch zu einer erhöhten thermischen Beständigkeit der Naturfasern sowie deren Verbundwerkstoffen führen, wie am Beispiel von Sisalfasern gezeigt wurde (Barreto et al., 2011). Alkalibehandelte Fasern bzw. deren Composites neigen allerdings zu stärkerer Wasseraufnahme als unbehandelte Fasern (Sgriecia et al., 2008).

Das Ergebnis der Alkalibehandlung hängt unter anderem von der Konzentration der NaOH-Lösung sowie der Dauer der Behandlung und der Temperatur ab, bei welcher sie durchgeführt wird (Joshy, 2007). Je nach Konzentration der NaOH-Lösung kann es beispielsweise zur Erhöhung oder Erniedrigung der Steifigkeit der Fasern kommen (Cai et al., 2015). Oft kommt eine Konzentration von 5 % zur Anwendung (Ray et al., 2001; Liu et al., 2009; Zhou et al., 2013). Allerdings variiert die effektivste Behandlungsdauer für Naturfasern als Composite-Verstärkung der Literatur zufolge stark. Unter anderem wird eine Behandlungsdauer von einer halben Stunde (Zhou et al., 2013), zwei Stunden (Liu et al., 2009) oder vier Stunden (Ray et al., 2001) erwähnt bzw. als ideal bezeichnet.

2.3.3 Eigenschaften von Naturfaser-Kunststoff-Verbunden

2.3.4 Biocomposites: Verbundwerkstoffe aus Biopolymeren und Naturfasern

Um den größtmöglichen ökologischen Nutzen zu erzielen, werden Verbundwerkstoffe aus Biopolymeren mit Naturfasern verstärkt. Bereits in den 1990-er Jahren wurde an der Entwicklung solcher Biocomposites gearbeitet. Zum Teil werden diese bereits in industriellen Produkten verwendet. Beispiele erfolgreicher Produktentwicklungen sind etwa Sitzschalen für Bürosessel, Autotür-Verkleidungen, Schutzhelme oder Lattenroste (Riedel, 2001). Das am häufigsten eingesetzte thermoplastische Biopolymer für kommerzielle Produkte ist PHA (Schütte, 2007). So hat der Automobilhersteller *Toyota* PLA-Kenaffaser-Verbunde als Reserveradabdeckung verwendet (Frank et al., 2012). Weitere thermoplastische Matrixmaterialien, unter anderem verschiedene Arten von PHA sowie Stärkepolymere, wurden vor allem im Zuge einiger Forschungsarbeiten getestet (Faruk et al., 2012).

Auch biobasierte Duromere für den Einsatz in Green Composites sind seit einigen Jahren Gegenstand von Forschungsarbeiten, wie zum Beispiel Systeme auf Sojaölbasis oder Phenolharze aus natürlichen Quellen wie Tannin (Åkesson et al., 2009; Barbosa et al., 2010). Limitierungen gibt es hierbei vor allem bezüglich des Einsatzbereiches potentieller Produkte (in Hinsicht auf Temperatur und Feuchtigkeit).

Größtenteils ergaben sich aber vielversprechende Ergebnisse (gerade hinsichtlich mechanischer Eigenschaften); allerdings haben sich Matrixmaterialien aus Biopolymeren wohl hauptsächlich aus Kostengründen bis jetzt nicht auf dem Markt durchgesetzt. Da der Preis für Naturfasern deutlich niedriger ist als jener für Biopolymere, ist daher ein verstärkter Einsatz von Naturfasern ein wichtiger wirtschaftlicher Aspekt (Frollini et al.,

2013). Denn je höher der Fasergehalt ist, desto größer ist die Kostenersparnis (Barkoula et al., 2010).

In den folgenden Unterkapiteln wird im Detail darauf eingegangen, inwiefern die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Matrixmaterialien PBS und PHA bzw. PHA/PBAT bereits für Anwendungen in Biocomposites erprobt sind. Grundsätzlich sollen sie einen Überblick darüber bieten, welche Charakterisierungsmethoden durchgeführt wurden und welche Eigenschaftsveränderungen im Zuge dessen durch Naturfaserverstärkung beobachtet wurden. Dadurch sollen Anhaltspunkte und Vergleichswerte für die Analyse der Ergebnisse dieser Arbeit geboten werden, wobei der grundlegende Unterschied darin besteht, dass die Herstellung der NFCs in dieser Arbeit über Pelletieren sowie Compoundieren in einem Extruder erfolgte.

2.3.4.1 Polybutylensuccinat als Matrixmaterial in Biocomposites

Die vergleichsweise niedrige Verarbeitungstemperatur von PBS (ca. 140 °C) erlaubt in Composite-Anwendungen eine thermisch äußerst schonende Verarbeitung von Naturfasern, deren Zellwände dadurch nicht beschädigt werden (Bourmaud et al., 2015). So wurden bereits sämtliche Faserarten gemeinsam mit PBS zu Composites verarbeitet: Sisal, Flachs, Baumwolle, Zuckerrohr-Bagasse, Curauá, Kokos, Jute, Ramie (Liu et al., 2009; Feng et al., 2011; Calabria et al., 2013; Frollini et al., 2013; Zhou et al., 2013; Bourmaud et al., 2015, Frollini et al., 2015).

Die Herstellung von PBS-NFCs erfolgte in diversen Forschungsarbeiten meistens über direkte Pressverfahren von PBS-Pulver mit eingebetteten oder eingemischten Fasern (Calabria et al., 2013; Frollini et al., 2015). In anderen Fällen wurden die Naturfasern mit PBS im schmelzeförmigen Zustand mittels Knetern oder Walzwerken gemischt und anschließend gepresst (Feng et al., 2011). An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu den hier erwähnten Herstellungsarten in der gegenständlichen Arbeit ein hinsichtlich einer etwaigen großtechnischen Produktion geeigneteres Herstellverfahren verfolgt wird.

Alle Arten von Naturfasern führen als Verstärkungsstoffe zu einer Erhöhung der Steifigkeit, wobei diese mit zunehmendem Naturfasergehalt sukzessive zunimmt (Feng et al., 2011; Bourmaud et al., 2015; Frollini et al., 2015). Die Naturfaserverstärkung von PBS kann sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Verringerung der Schlagzähigkeit führen. Dies ist in erster Linie davon abhängig, welche Faserlängen vorliegen. Entscheidend ist auch,

welche Faserart eingesetzt wird. So führen Sisalfasern (Faserlänge 3 cm) zu einer größeren, Kokosfasern (3 cm) zu einer verminderten Schlagzähigkeit (Frollini et al., 2013; Frollini et al., 2015). Ähnlich verhält sich die Abhängigkeit der Zugfestigkeit. Es kann in Abhängigkeit von den oben erwähnten Parameter sowie Verarbeitungsbedingungen sowohl zu Kennwert-Erhöhungen als auch zu -Verringerungen kommen.

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von PBS-NFCs mit Baumwollfaser- und Jutefaserverstärkung zeigten, dass der Abbau von naturfaserverstärkten Proben rascher erfolgt als jener von reinem PBS (Liu et al., 2009; Calabria et al., 2013). Unter standardisierten Testbedingungen (ISO 14855) führte die Kompostierung bei 58 °C nach 60 Tagen zur Zersetzung von ca. 60 % der Ausgangsmasse von PBS und von ca. 90 % der Ausgangsmasse von PBS mit 40 Gew.-% Baumwollfaser-Anteil (Calabria et al., 2013). Am Beispiel von PBS/Jutefaser-Composites konnte ein Zusammenhang zwischen Faservorbehandlung und biologischer Zersetzungsrate gefunden werden. Während Verbunde mit unbehandelten Fasern am schnellsten degradieren, erfolgt der Abbau von mit alkalibehandelten Fasern verstärktem PBS langsamer. Eine noch langsamere Zersetzung weisen PBS-Composites auf, deren Fasern mit Haftvermittlern behandelt worden waren (Liu et al., 2009).

2.3.4.2 Polyhydroxyalkanoate als Matrixmaterial in Biocomposites

Einige Publikationen von Forschungsarbeiten über die Auswirkungen von Naturfaserverstärkung auf PHA zeigen, dass ähnliche Effekte wie im Fall der Verstärkung von PBS auftreten, wie z. B. die deutliche Erhöhung der Steifigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Werte der Bruchdehnung mit zunehmendem Fasergehalt.

Die Herstellung kurzfaserverstärkter Prüfkörper erfolgte in bisherigen Forschungsarbeiten auf unterschiedliche Arten. So wurde u. a. ein PHA-Flachfaser-Compound in einem Knetter hergestellt, welches später mittels Spritzgießens zu Prüfkörpern weiterverarbeitet wurde (Barkoula et al., 2010). Über die Verarbeitungsschritte Kneten, Pressen, Granulieren sowie einen daran anschließenden Spritzgießprozess wurden PHA/PBAT-NFCs hergestellt (Javadi und Srithep et al., 2010). Versuche wurden auch an hanf- und jutefaserverstärkten PHA-Proben durchgeführt: Im Zuge ihrer Publikation berichten Gunning et al. (2013) von einem Herstellprozess über Compoundieren mittels Doppelschneckenextruder und anschließendem Spritzgießen der Prüfkörper. Allerdings werden die genauen Prozessbedingungen nicht näher ausgeführt. Jedenfalls dürften die Fasern dem Extruder in loser Form zugeführt worden sein, wodurch ob der bekannten Zufuhrschwierigkeiten von

Naturfasern die erzielte Faserhomogenität in Zweifel gezogen werden sollte; es werden aber keine Angaben über die Homogenität der erzielten Fasergehalte gemacht. Durch den Compoundierprozess kommt es jedenfalls zu einer erheblichen Faserschädigung durch Abscher- und Reibprozesse (Gunning et al., 2013).

Bei (mit Ananasblattfasern) langfaserverstärkten PHA-Proben kommt es außerdem zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit (Luo und Netravali, 1999). Durch Kurzfaserverstärkung (mit Flachs) bleibt die Zugfestigkeit jedoch weitestgehend unverändert. Allerdings führt die Faserverstärkung zu einer Erhöhung der Schlagzähigkeit, wobei spritzgegossene Proben aufgrund der durch den Prozess verursachten Faserverkürzung niedrigere Werte annehmen als gepresste Proben (Barkoula et al., 2010). Anders verhalten sich Hanf- und Jutefasern. Anhand von Prüfungen an entsprechenden Composites konnte ein leichter Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmendem Fasergehalt festgestellt werden, nachdem es jedoch zu einem deutlichen Festigkeitsabfall von ungefüllten auf mit 10 Vol.-% verstärkten Proben kam. Hanf- bzw. Jutefaserverzugsatz verringert außerdem die Schlagzähigkeit von PHA (Gunning et al., 2013). In den Veröffentlichungen wird auch die biologische Abbaubarkeit von PHA-NFCs nachgewiesen, wobei vor allem zu Beginn der Kompostierung ein drastischer Eigenschaftsverlust zu beobachten ist (Barkoula et al., 2010). Je höher der Fasergehalt ist, desto schneller erfolgt der biologische Abbau (Gunning et al., 2013).

Auch zu naturfaserverstärktem PHA/PBAT mit einem Verhältnis PHA:PBAT von 30:70, ähnlich wie es in der gegenständlichen Arbeit der Fall ist, liegen Ergebnisse von Forschungsarbeiten vor. Genau genommen handelt es sich bei der von Javadi und Srithep et al. (2010) verwendeten Faserart um rezyklierte Holzfasern. Durch das Zumischen von PBAT zu PHA kommt es nicht nur zu grundlegenden Änderungen mechanischer Eigenschaften wie einer Zähigkeitserhöhung; durch die niedrigere Schmelztemperatur verglichen mit jener von PHA ist auch eine Verarbeitung bei niedrigeren Temperatur möglich, was die Naturfasern schont. Erwähnenswert ist die festgestellte Erhöhung der Zugfestigkeit durch die Faserverstärkung, allerdings bei gleichzeitiger Abnahme der Verformbarkeit und Schlagzähigkeit. Die Ergebnisse der thermisch-morphologischen Charakterisierung zeigen eine Zunahme des Kristallisationsgrades durch die nukleierende Wirkung der Fasern (Javadi und Srithep et al., 2010).

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Materialien

3.1.1 Polymere Matrixmaterialien

Das im Zuge dieser Arbeit eingesetzte PBS mit der genauen Bezeichnung „Bionolle 1001 MD“ wurde von der Fa. *Showa Denko* (Tokio, Japan) bezogen. Bei diesem biologisch abbaubaren, linearen, aliphatischen Polyester handelt es sich um eine Extrusionstypen. Die Dichte des Materials liegt bei 1,26 g/cm³.

Das zweite verwendete Biopolymer der Fa. *Natureplast* (Caen, Frankreich) ist ein Blend mit dem Produktnamen „PHE 001“. Es wird zum Teil (zu ca. 35 %) auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt. Bei diesem Anteil handelt es sich um das PHA-Copolymer aus PHB/PHV mit der in Abb. 3.1 angegebenen Strukturformel. Der HV-Anteil beträgt 2 %.

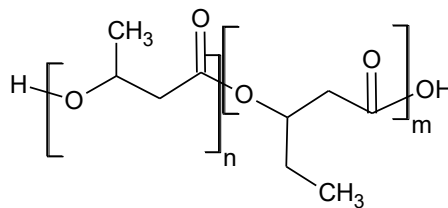


Abb. 3.1: Strukturformel von PHB/PHV („PHE 001“), wobei die Anzahl der Monomer-Wiederholungseinheiten von HB mit n und jene von HV mit m bezeichnet werden.

Der zweite Bestandteil des Blends (laut Herstellerangaben ca. 65 %) ist PBAT, ein weiterer biologisch abbaubarer Polyester. Bei diesem Bestandteil handelt es sich um die weiche Phase des Polymergemischs. „PHE 001“ ist laut Hersteller ein in erster Linie für Extrusionsverarbeitung geeignetes Biopolymer mit einer Dichte von 1,25 g/cm³.

3.1.2 Naturfaser-Arten

Als Verstärkungsmaterial in Form von Kurzfasern kamen folgende Naturfaser-Arten der Fa. *Schwarzwälder Textil-Werke* (Schenkenczell, Deutschland) zum Einsatz: Flachs, Hanf, Kokos und Sisal. Die entsprechenden Herkunftsländer sind Frankreich, Deutschland, die Philippinen bzw. Mexiko. Die Faserlänge lag laut Herstellerangaben bei ca. 3 mm. Die Dichte der Sisalfasern liegt mit ca. 1,16 g/cm³ deutlich niedriger als jene der übrigen drei Arten. Die Dichte von Hanf beträgt ca. 1,50 g/cm³, jene von Flachs ca. 1,45 g/cm³ und jene von Kokos ca. 1,50 g/cm³. Bei den Werten für die Dichte wurde auf die Angaben des Herstellers zurückgegriffen, welcher die Dichte extern mittels Helium-Dichtemessung bestimmen lässt.

Diese spezielle Methode ist klassischen Bestimmungsmethoden auf Basis von Flüssigkeitsverdrängung vorzuziehen, da mit Helium selbst Poren im Nanometer-Bereich gefüllt werden können (Stoff, 2016).

3.2 Verarbeitungstechnische Vorgangsweise

In diesem Abschnitt wird näher darauf eingegangen, in welcher Weise und mit Hilfe welcher Maschinen die eingesetzten Ausgangsmaterialien verarbeitet wurden. Ziel des gesamten Verarbeitungsprozesses war die Herstellung von Prüfkörpern für unterschiedliche Werkstoffprüfungen aus gepressten Platten. Der Einsatz von Prüfkörpern aus gepressten Platten erlaubt nicht zuletzt aufgrund des erzielbaren isotropen Orientierungszustands eine aussagekräftige Materialcharakterisierung mit vergleichsweise geringem Rohstoffeinsatz. Um eine ausreichende Homogenität der Kurzfasern in der Polymermatrix zu gewährleisten, müssen Polymer und Fasern zunächst einem Compoundierprozess unterzogen werden. Das hergestellte Compound kann in weiterer Folge zu Platten gepresst werden.

In dieser Arbeit wurden als Ausgangsmaterial für den Compoundierprozess zuvor hergestellte Naturfaser-Pellets eingesetzt. Der Grund für die Notwendigkeit der Herstellung des Compounds auf Basis solcher Pellets liegt in den Schüttguteigenschaften der losen Naturfasern. Die bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnte Problematik der Brückenbildung im Trichter verhinderte die Direktzufuhr der Fasern. Unterschiedliche Zufuhrversuche unter Einsatz von Rüttelbänken sowie Rührvorrichtungen im Trichter führten zu keiner Lösung des Problems. Ebenso wenig erfolgreich war die Zwangsförderung des Granulat-Faser-Gemischs durch ein zylindrisches Rohr aufgrund der hohen Wandreibung. In gebundener Form von Pellets zugeführte Fasern ermöglichten eine unproblematische Materialzufuhr über den Trichter. Die Pellets wurden durch Verpressen der zum Teil vorbehandelten Fasern mit Polymerpulver und anschließendem Zerkleinern mittels Schneiden hergestellt.

Folglich führt der Verarbeitungsprozess vom Mahlen der Polymere einerseits und dem Vorbehandeln der Fasern andererseits über das Pelletieren (Press- und Zerkleinerungsvorgang) und Compoundieren zu den wiederum mittels Pressen hergestellten Prüfkörper-Platten. Abbildung 3.2 fasst die einzelnen Verarbeitungsschritte schematisch zusammen. In den folgenden Abschnitten werden diese im Detail erläutert. Neben der Angabe von verwendeten Maschinen und der genauen experimentellen Vorgangsweise wird insbesondere auf die verschiedenen Prozessparameter eingegangen.

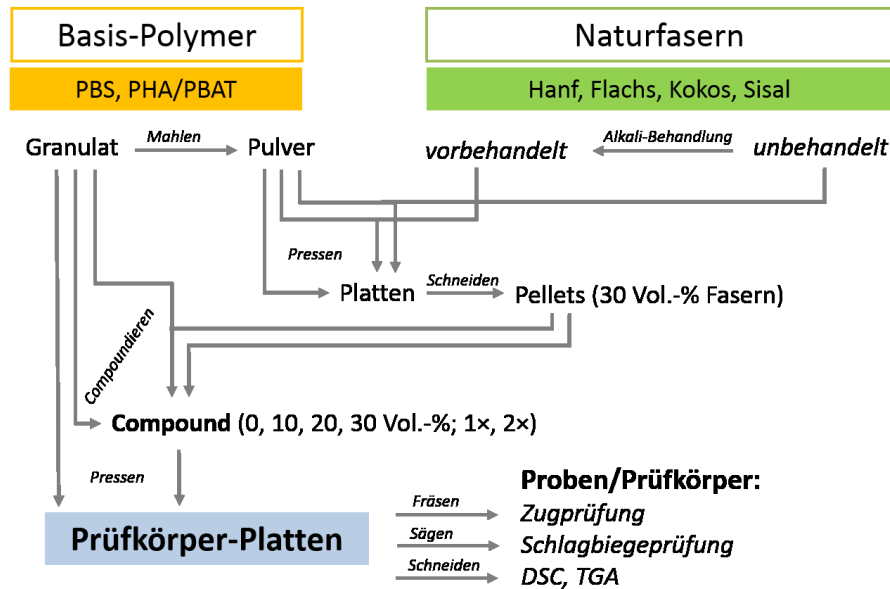


Abb. 3.2: Verarbeitungsschritte bei der Herstellung der naturfaserverstärkten PBS- und PHA/PBAT-Formulierungen.

3.2.1 Vorbehandlung der Naturfasern

Ein Teil der Hanffasern wurde vor dem eigentlichen Verarbeitungsprozess chemisch vorbehandelt. Bei diesem Prozess handelte es sich um eine Alkali-Behandlung. Dazu wurden die Fasern bei Raumtemperatur für zwei Stunden unter ständigem Rühren fünfprozentiger NaOH-Lösung ausgesetzt. Das Rühren erfolgte mit Hilfe des Rührwerks *RZR 2021* der Fa. *Heidolph Instruments* (Schwabach, Deutschland). Konkret wurden pro Vorbehandlungsmenge 250 g Fasern in 3.750 ml NaOH-Lösung vorbehandelt. Das entspricht einem Verhältnis Fasern zu NaOH-Lösung von 1:15 (Ray et al., 2001). Ein geringeres Verhältnis bietet sich nicht an, da das Quellen der Fasern eine drastische Erhöhung der Viskosität verursacht und dadurch eine angemessene Durchmischungswirkung mit Hilfe des Rührwerks nicht erreichbar wäre. Die Neutralisierung des NaOH-Faser-Gemischs erfolgte mittels wiederholten Waschens in deionisiertem Wasser und Abschöpfen der Fasern. Dieser Vorgang war notwendig, um in den Fasern eingelagerte, aber nicht chemisch gebundene Na^+ -Ionen und NaOH-Moleküle weitestgehend zu entfernen (Ray et al., 2001). Die Bestimmung der Basizität erfolgte mittels Lackmus-Teststreifen der Type *Tritest ph 1-11* der Fa. *Macherey-Nagel* (Düren, Deutschland).

Der verfahrenstechnische Ablauf des anschließenden Trocknungsprozesses der Fasern bestand aus mechanischem und anschließendem thermischen Trocknen. Im Anschluss an die Alkalivorbereitung wurde zunächst der Großteil des eingelagerten Wassers mittels

mechanischen Auspressens aus den Fasern entfernt. Danach erfolgte das Trocknen der Fasern bei 65 °C für acht Stunden im Wärmeofen.

3.2.2 Mahlen des Kunststoffgranulats

Das Verpressen der beiden verwendeten Polymere mit Fasern zu Pellet-Platten war nur im pulverförmigen Zustand möglich. Denn im Gegensatz zu Granulatkörnern konnte mit Pulver eine homogene Durchmischung mit den Fasern vor dem Pressvorgang erzielt werden. Dies ist erforderlich, damit die Fasern beim Pressen ausreichend von Schmelze benetzt werden. Nur auf diese Art konnte eine zufriedenstellende Pellet-Platten-Qualität erzielt werden, welche eine problemlose weitere Verarbeitung gewährleistet. Aus diesem Grund musste das in Form von Granulat vorliegende Polymer gemahlen werden. Sowohl bei PBS als auch bei dem PHA-Copolymer handelt es sich um bei Raumtemperatur zähe Materialien. Deshalb wurde das Granulat im tiefgekühlten Zustand mittels Kryo-Mahlen pulverisiert. Das Granulat wurde vor dem Mahlvorgang einige Minuten in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um das für das Mahlen erforderliche spröde Materialverhalten zu erreichen (Messer, 2016; Hüthig, 2016).

Zum Mahlen der beiden Materialien wurden zwei verschiedene Mühlen mit jeweils unterschiedlichem Mahl-Konzept verwendet. Für das Mahlen des PBS-Granulats wurde eine Labormühle des Typs *M20* der Fa. *IKA-Werke* (Staufen, Deutschland) verwendet. Deren Funktionsweise basiert auf der Zerschlagung mittels rotierenden Messers. Konkret handelt es sich um eine Mühle mit einer geschlossenen Mahlkammer. Da manche Granulatkörner mehrmals und andere seltener (oder gar nicht) abgeschlagen und zerkleinert werden, ist die resultierende Korngrößenverteilung breit. Aus diesem Grund musste das Pulver im Anschluss an das Mahlen durch Sieben von gröbereren Körnern getrennt werden. Durch dieses Vorgehen abgeschiedene Körner wurden kein weiteres Mal verwendet.

Das für das Mahlen des PHA/PBAT-Granulats eingesetzte Kaffeemahlwerk *KG89* der Fa. *De'Longhi* (Treviso, Italien) beruht auf dem Prinzip der Abscherung zwischen zwei Mahlplatten eines Kegelmahlwerks (De'Longhi, 2015). Das äußerst zähe PBS konnte auf Basis dieses Mechanismus nicht gemahlen werden. In Bezug auf die Anzahl der Prozessschritte ist diese Mühle der erstgenannten jedoch vorzuziehen, da kein nachträgliches Sieben notwendig ist; denn das zu Pulver gemahlene Granulat fällt in einen Sammelbehälter. Dies stellt auch hinsichtlich der geringeren mechanischen bzw. der daraus resultierenden geringeren thermischen Belastung des Kunststoffs einen Vorteil dar, da Pulverpartikel dadurch nicht weiter mechanisch-thermisch beansprucht werden.

3.2.3 Herstellung von Naturfaser-Pellets

Das Polymer-Pulver (sowohl PBS als auch PHA) wurde händisch mit den Fasern vermischt, wobei der Faseranteil des Gemischs 30 Vol.-% betrug. Dieses Gemisch wurde mit Hilfe der pneumatischen Plattenpresse *P 300 E+* der Fa. *Collin* (Ebersberg, Deutschland) zu Platten gepresst. Ein höherer Faseranteil konnte aus Gründen der geringen Schüttdichte der Fasern und damit verbundenen Schwierigkeiten beim verlustfreien Befüllen des Rahmens vor dem Pressvorgang nicht realisiert werden.

Zudem wurden auch Platten ohne Faserverstärkung hergestellt, für deren Pressvorgang ausschließlich Polymer-Pulver als Ausgangsmaterial diente. Dies sollte nach ansonsten gleichen weiteren Verarbeitungsprozessen und anschließend durchgeführten Werkstoffprüfungen Rückschlüsse auf die Schädigung des Materials während der Verarbeitung zulassen.

In Tab. 3.1 sind die Prozessparameter für den Pressvorgang zusammengefasst. Die hergestellten Platten wurden durch Schneiden mittels Stock- bzw. Schlagschere zu annähernd würfelförmigen Pellets (ca. $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$) zerkleinert.

Tabelle 3.1: Die für den Pressvorgang zu Pellet-Platten gewählten Einstellungen von Dauer, Temperatur und Druck der einzelnen Prozess-Stufen.

			Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
Dauer	[min]		2	15	8
Temperatur	[°C]	PHA/PBAT	185	185	40
		PBS	170	170	40
Druck	[bar]		1	6,5	6,5

In Abb. 3.3 erfolgt zusammenfassend eine Darstellung von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten des Pelletierprozesses. In Abb. 3.3a ist das Gemisch aus Hanffasern und Polymerpulver vor dem Pressen sowie in Abb. 3.3b eine Pellet-Platte aus PHA/PBAT und Sisalfasern nach erfolgtem Pressen dargestellt. Abb. 3.3c zeigt Pellets bestehend aus PHA/PBAT und vorbehandelten Hanffasern.

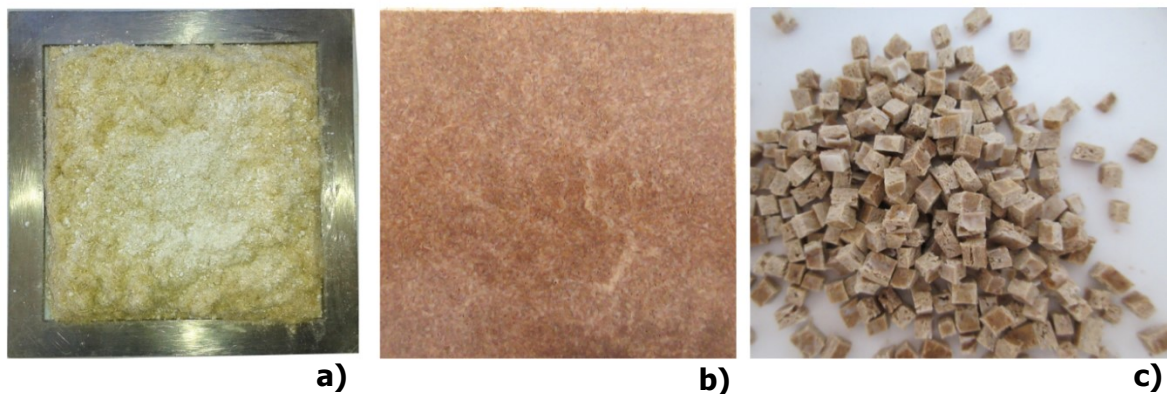


Abb. 3.3: Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt der Pelletherstellung: **a)** Naturfaser-Polymerpulver-Gemisch (PHA/PBAT, Hanffasern), **b)** Pellet-Platte (PHA/PBAT, Sisalfasern) sowie **c)** würfelförmige Naturfaserpellets (PHA/PBAT, vorbehandelte Hanffasern).

3.2.4 Herstellung des Kunststoff-Naturfaser-Compounds

Das Naturfaser-Kunststoff-Compound wurde mittels Compoundierens am gleichläufigen Doppelschneckenextruder *Plasti-Corder PL 2000* der Fa. *Brabender* (Duisburg, Deutschland) hergestellt. Dabei handelt es sich um einen Laborextruder mit einem Schneckendurchmesser D von 42 mm sowie einer Schneckenlänge von 8 D . Der Extruder wurde mit einer Drehzahl von 120 U/min betrieben. Im Anschluss an den Doppelschneckenextruder folgte ein Wasserbad. In diesem wurde der Schmelzestrang abgekühlt, sodass ein Abschlagen mittels nachgeschalteter Granuliertvorrichtung möglich war. Abbildung 3.4 zeigt die Extrusionsanlage und das hergestellte Naturfaser-Kunststoff-Compound.

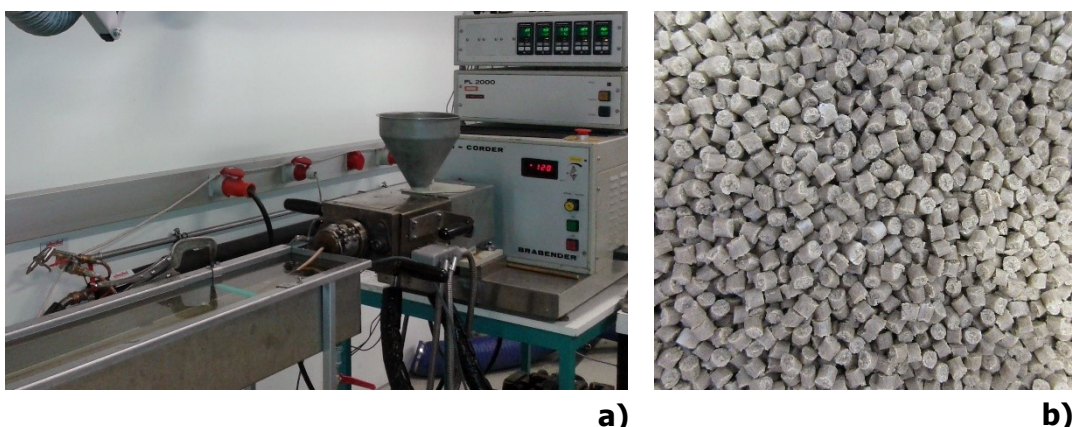


Abb. 3.4: Prozess des Compoundierens mit **a)** Extruder und Wasserbad bzw. **b)** fertiges PHA/PBAT-Flachsfaser-Compound.

Im Detail erfolgte das Compoundieren gemäß folgendem Prozessablauf. Mittels gravimetrischer Einwaage von Pellets und Kunststoff-Granulat wurden Granulat/Pellet-

Mischungen mit 10, 20 und 30 Vol.-% Naturfasern hergestellt. Die unverstärkten Formulierungen wurden sowohl durch Extrudieren von Basisgranulat als auch von Pellets auf Basis von Polymer-Pulver compoundingiert. Die Regel-Temperaturen der einzelnen Extruderzonen sind Tab. 3.2 zu entnehmen. Es ist erkennbar, dass sich je nach hergestellter Formulierung die verwendeten Temperierungen stark unterscheiden. Aufgrund der zunehmenden Viskosität mit steigendem Fasergehalt nehmen auch die Fließfähigkeit und die Schmelzestabilität ab. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden die Temperaturen mit zunehmendem Fasergehalt erhöht. Dennoch nahmen sowohl im Fall von PBS- als auch von PHA/PBAT-Formulierungen die Schwierigkeiten beim Strangabzug mit steigendem Fasergehalt aufgrund abnehmender Strangfestigkeit zu.

Tabelle 3.2: Regeltemperaturen beim Compoundierprozess der unterschiedlichen PBS- und PHA-Formulierungen. Die Zonen-Nummerierung entspricht der Extrusionsrichtung, sodass die Temperatur der Zone 4 der Düsentemperatur entspricht. Die Angaben gelten sowohl für den ersten als auch für den zweiten Compoundiervorgang sowie für alle Faserarten.

Material	Fasergehalt [Vol.-%]	Temperatur [°C]			
		Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
PBS	0	160	185	195	190
	10	160	185	200	190
	20	160	185	200	190
	30	160	185	205	190
PHA/PBAT	0	130	140	145	130
	10	135	145	150	130
	20	135	150	155	135
	30	135	160	165	135

Aufgrund der vergleichsweise geringen Schneckenlänge (und damit Schmelzkanallänge) wurde mit einer Hälfte des Compounds nach Möglichkeit ein zweiter Compoundierdurchgang durchgeführt. Dies sollte etwaige Verteilungsinhomogenitäten der Fasern im Kunststoff verringern und später einen Vergleich von Messergebnissen mit den nur einmal compoundingierten Formulierungen ermöglichen. Nach beiden Compoundierdurchgängen wurde das Compound für jeweils sechs Stunden bei 65 °C

3.2.5 Herstellung der Prüfkörper-Platten

Auch direkt vor dem Pressen zu Prüfkörper-Platten wurde das Material bei 65 °C vorgetrocknet. Die Herstellung der Platten (160×160×4 mm³) erfolgte durch Pressen des Compounds mit der hydraulischen Plattenpresse *P 200 PV* der Fa. *Collin*. Der gesamte Pressvorgang wurde unter Vakuum durchgeführt, um eine thermo-oxidative Alterung des Materials zu unterbinden. Außerdem sollten dadurch Luft einschließen in den Prüfkörper-Platten minimiert werden. Als Trennschicht zwischen den Heizplatten und dem formgebenden Rahmen wurden PTFE-Folien verwendet. In Tab. 3.5 sind die Pressbedingungen für die Plattenherstellung zusammengefasst, wobei jeweils drei Platten pro Formulierung hergestellt wurden.

Tabelle 3.5: Die für den Pressvorgang zu Prüfkörper-Platten gewählten Einstellungen von Dauer, Temperatur und Druck der einzelnen Prozess-Stufen. Die jeweils niedrigeren Temperaturen beziehen sich auf die nicht verstärkten Formulierungen.

		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Dauer	[min]	4	3	2	3	8
Temperatur	PBS	195/200	195/200	195/200	195/200	40
	PHA/PBAT	185/195	185/195	185/195	185/195	40
Druck	[bar]	1	65	75	80	80

Es muss beachtet werden, dass die Temperatur der letzten Prozessstufe aufgrund des großen Temperaturunterschieds zur vorhergehenden Temperatur entsprechend der Kühlleistung der Maschine erst nach ca. sechs Minuten erreicht war. Die tatsächliche Kühldauer bei 40 °C betrug demnach ungefähr zwei Minuten. Abbildung 3.5 zeigt Prüfkörper-Platten aus PHA/PBAT, welche mit den vier unterschiedlichen Naturfaserarten verstärkt sind.

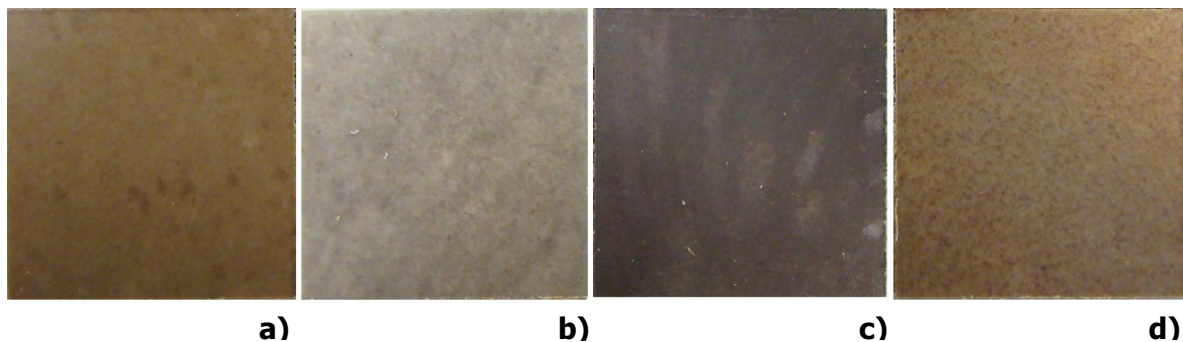


Abb. 3.5: Prüfkörper-Platten aus PHA/PBAT, welche mit jeweils 10 Vol.-% **a)** Hanf-, **b)** Flachs-, **c)** Kokos- sowie **d)** Sisalfasern verstärkt sind.

3.2.6 Bezeichnung der Proben

Die zur Werkstoffcharakterisierung herangezogenen Proben werden in den folgenden Abschnitten in abgekürzter Form entsprechend der jeweiligen Formulierung (Zusammensetzung und Herstellart) angegeben. Die Abkürzungen beinhalten alle Informationen über das polymere Matrixmaterial, die etwaige Faserverstärkung (Faserart, Faservorbehandlung und Faservolumengehalt) sowie die Anzahl der Compoundierdurchgänge. Bei den unverstärkten Formulierungen wird außerdem angegeben, ob das Polymer direkt in Granulatform gepresst wurde oder auch compoundiert bzw. davor pulverisiert wurde. In Abb. 3.6 ist das Abkürzungsschema sowohl für unverstärkte als auch für verstärkte Formulierungen beispielhaft angegeben.

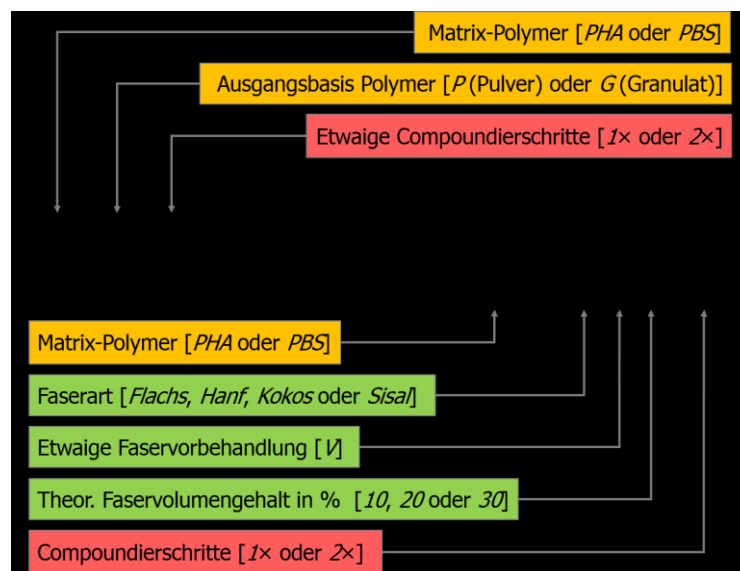


Abb. 3.6: Probenbezeichnung von faserverstärkten und nicht verstärkten Formulierungen. „Etwaig“ bedeutet, dass der betroffene Teil der Abkürzung in entsprechenden Fällen entfällt.

3.3 Werkstoffprüfung und Methoden der Materialcharakterisierung

3.3.1 Thermische und thermisch-morphologische Analyseverfahren

3.3.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Die TGA-Messungen erfolgten am Messgerät *TGA/DSC 1* der Fa. *Mettler Toledo* (Greifensee, Schweiz). Die Anwendung der TGA diente einerseits zur Bestimmung des Faseranteils. Andererseits sollte sie Aufschluss über das Ausmaß der Alterung des Materials aufgrund der Verarbeitung geben. Messungen wurden an allen hergestellten Formulierungen durchgeführt. Die Proben wurden den Prüfkörper-Platten entnommen; die Einwaagemenge betrug zwischen 15 und 17 mg. Außerdem wurden Messungen an den Naturfasern selbst

(Einwaage zwischen 10 und 12 mg) durchgeführt. Vorversuche führten zu folgender Messmethode: Die Temperatur wurde zunächst mit einer Heizrate von 10 °C/min von 25 auf 600 °C erhöht, wobei während dieser Phase Stickstoff als Spülgas eingesetzt wurde. Im Anschluss folgte für 20 Minuten ein isothermer Abschnitt bei 600 °C unter Sauerstoffzufuhr. Die Durchflussrate des Spülgases betrug jeweils 50 ml/min. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wurden pro Formulierung mindestens zwei Einzelmessungen durchgeführt.

Die Auswertung der aufgezeichneten Messdaten erfolgte zunächst mit Hilfe der *STARe Evaluation Software* der Fa. *Mettler Toledo*. Es wurden für jede Abbau-Stufe sowohl die Abbautemperatur als auch die Massenabnahme (in mg und %) ermittelt. Als Abbautemperatur wurde das arithmetische Mittel der mittels Tangentenmethode ermittelten Onset- und Endset-Temperatur definiert, welche in Anlehnung an DIN EN ISO 11357 erfolgte. Die Masseabnahme wurde aus der Differenz zwischen Endset- und Onset-Masse gebildet. Diese Bestimmungsweise ist aber nur zulässig, wenn zwei Abbaustufen eindeutig voneinander getrennt auftreten.

Grundsätzlich kann der Masseanteil an Fasern in der Probe bestimmt werden, indem der korrespondierende Masseabfall in Relation zum Gesamtabbau bzw. zur Ausgangsmasse der Probe gesetzt wird. Dazu muss allerdings auch das Zersetzungsverhalten der Fasern bei Anwendung derselben Messmethode bekannt sein. Besonders wichtig ist es, den Wert der Restmasse der Faser-Probe nach erfolgter Messung zu kennen.

In Fällen, bei denen sich der Masseabbau von Fasern und Polymer auch nur teilweise überlagert, kann dieser aber nicht richtig quantifiziert werden. Der Grund dafür ist, dass von überlagertem Abbau betroffene Kurvenabschnitte nicht eindeutig dem Abbau eines einzelnen Bestandteils zugeschrieben werden können. In Abb. 3.7 ist eine derartige TGA-Kurve am Beispiel der Formulierung PHA_Hanf20_2× dargestellt. Da sämtliche Formulierungen dieser Arbeit von einem sich überlagernden Masseabbau der Komponenten betroffen sind, wurde eine spezielle Methode zur Bestimmung des Fasergehalts entwickelt.

Da sich zwei Abbauvorgänge addieren, wird der Betrag der Steigung der Tangenten in diesem Bereich erhöht. Dieser Effekt resultiert bei Anwendung der Tangentenmethode in verfälschten Tangenten-Schnittpunkten, sodass speziell die Massewerte von Onset und Endset nicht zur Auswertung herangezogen werden dürfen.

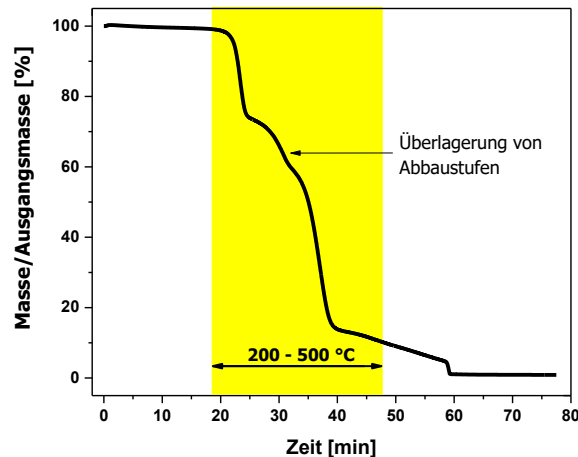


Abb. 3.7: TGA-Kurve der Formulierung PHA_Hanf20_2× mit sich überlagernden Abbaustufen. Der markierte Bereich kennzeichnet das für das Differenzieren verwendete Zeit- bzw. Temperaturintervall.

Zur Ermittlung des Fasergehalts wurde daher die erste Ableitung der TGA-Kurve innerhalb eines bestimmten Bereichs (für alle Proben dieser Arbeit zwischen 200 und 500 °C) gebildet, mit minus eins multipliziert, geglättet und mittels Peak-Fitting approximiert. Die so erhaltene Kurve wird als DTG-Kurve (engl. *Differential TG curve*) bezeichnet (Ehrenstein et al., 2004). Diese Auswerte-Schritte wurden mit Hilfe der Softwares „OriginPro“ der Fa. *OriginLab* (Northampton, Massachusetts, USA) sowie „PeakFit[®]“ der Fa. *SeaSolve Software* (Framingham, Massachusetts, USA) durchgeführt. In Abb. 3.7 ist der entsprechende Bereich anhand einer TGA-Kurve von PHA_Hanf20_2× mit sich überlagernden Abbaustufen dargestellt. Abbildung 3.8 zeigt den geglätteten Verlauf der ersten Ableitung dieser Kurve und die entsprechend approximierten Peaks.

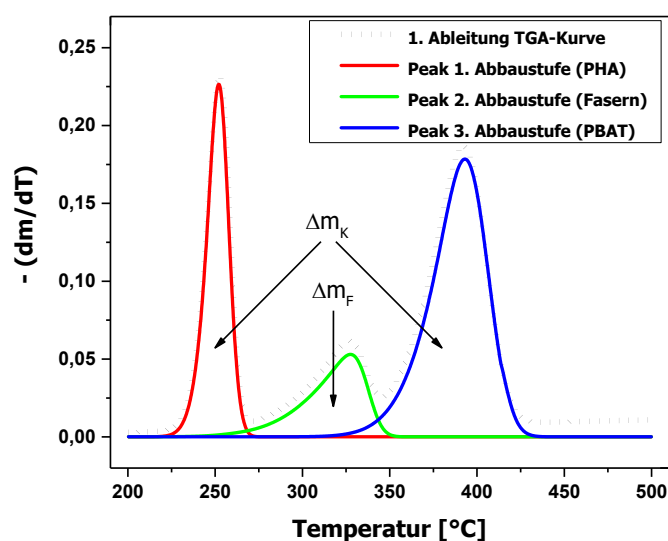


Abb. 3.8: Die geglättete, mit minus eins multiplizierte erste Ableitung einer TGA-Kurve mit drei Abbaustufen am Beispiel von PHA_Hanf20_2× (vgl. Abb. 3.2) und deren Approximation durch drei asymmetrische Gauß-Kurven.

Der Vorteil dieser Auswertemethode ist, dass sich überlagernde Abbauvorgänge unterschiedlicher Komponenten berücksichtigt werden können. Die Berechnungsformel für den Fasergehalt beruht auf folgender Überlegung: Die Fläche unter den approximierten Peaks entspricht dem Masseabbau Δm der jeweiligen Komponente innerhalb des festgelegten Temperaturintervalls. Dabei wird der Masseabbau der Fasern mit Δm_F und jener des Kunststoffes mit Δm_K bezeichnet. Falls eine Komponente nicht nur eine Abbaustufe aufweist, wird deren Summe gebildet, um Δm zu erhalten. Die Summe aus Δm_F und Δm_K wird als Δm_{ges} bezeichnet. Über die Quotienten $\Delta m_F/\Delta m_{ges}$ und $\Delta m_K/\Delta m_{ges}$ kann bestimmt werden, zu welchem Anteil die jeweilige Komponente zum Gesamtabbau in diesem Intervall beiträgt.

Allerdings geben diese Verhältnisse keine Auskunft darüber, welche Zusammensetzung die Probe hat, da Fasern und Polymer im betreffenden Intervall unterschiedlich stark zersetzt werden. Wenn aber durch Messungen an den einzelnen Ausgangsstoffen bekannt ist, welcher Anteil A der Gesamtmasse des Reinstoffes innerhalb dieses Temperaturintervalls zersetzt wird, kann der Fasermassengehalt der Probe berechnet werden.

Dazu wird der Faserabbaukoeffizient C_F nach Glg. 3.1 bestimmt. In diesem Fall bezeichnet A_F den von thermischem Abbau betroffenen Anteil der Gesamtmasse an *Fasern* innerhalb des festgelegten Temperaturintervalls. Auch der Quotient $\Delta m_F/\Delta m_{ges}$ bezieht sich wie oben erwähnt auf das entsprechende Temperaturintervall.

$$C_F = \frac{\Delta m_F/\Delta m_{ges}}{A_F} = \frac{\text{Masse abgebauter Fasern/Gesamtmasseabbau der Probe}}{\text{Masse abgebauter Fasern/gesamte Masse an Fasern in Probe}} \quad (3.1)$$

Das bedeutet, C_F kann in weiterer Folge auch als das Verhältnis der gesamten Masse an Fasern in der Probe zum Gesamtmasseabbau der Probe im betrachteten Temperaturintervall betrachtet werden (Glg. 3.2).

$$C_F = \frac{\text{gesamte Masse an Fasern in der Probe}}{\text{Gesamtmasseabbau der Probe}} \quad (3.2)$$

Analog dazu ergibt sich gemäß Glg. 3.3 der Kunststoffabbaukoeffizient C_K aus dem Quotient der Größen $\Delta m_K/\Delta m_{ges}$ und A_K , wobei A_K dem von thermischem Abbau zwischen 200 und 500 °C betroffenen Anteil der Gesamtmasse an *Kunststoff* entspricht. Je nach Fasergehalt-Anteil variiert auch die Zusammensetzung der Polymer-Matrix (hinsichtlich der Basis Pulver oder Granulat). Dieser Umstand wurde in der anteilmäßigen Berechnung von A_K berücksichtigt. Außerdem wurden zur Berechnung von A_K den Proben entsprechend die

Abbaustufen der ein- oder aber zweimal compoundierten Polymer-Referenzproben verwendet.

$$C_K = \frac{\Delta m_K / \Delta m_{\text{ges}}}{A_K} = \frac{\text{gesamte Masse an Kunststoff in der Probe}}{\text{Gesamtmasseabbau der Probe}} \quad (3.3)$$

In weiterer Folge kann der Fasermassegehalt v_{Fm} berechnet werden (Glg. 3.4).

$$v_{Fm} = \frac{C_F}{C_K + C_F} \quad (3.4)$$

Der Faservolumengehalt v_{FV} lässt sich schließlich gemäß Glg. 3.5 über das Verhältnis der Dichten der beiden Komponenten bestimmen.

$$v_{FV} = \frac{\rho_K}{\rho_F} \cdot v_{Fm} \quad (3.5)$$

3.3.1.2 Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie

Die DSC-Messungen der im Zuge dieser Arbeit hergestellten Prüfkörper-Platten wurden an den beiden Geräten *DSC 822e* und *DSC 1* der Fa. *Mettler Toledo* durchgeführt. Um das thermo-oxidative Abbauverhalten untersuchen zu können, wurden die Messungen unter normaler Luftzusammensetzung durchgeführt. Die Probeneinwaage betrug in allen Fällen zwischen 4,7 und 5,5 mg. Die Temperaturverläufe der DSC-Messungen für PBS- und PHA-Formulierungen sind Tab. 3.6 zu entnehmen. Die Endtemperaturen T_E des zweiten Aufheizvorgangs können bei einzelnen Materialien aufgrund eines früheren oder späteren Oxidationsbeginns von den Angaben abweichen. Die Heizrate betrug jeweils 10 bzw. -10 °C/min. Pro Formulierung wurden zwei Messungen durchgeführt.

Tabelle 3.6: Temperaturverläufe der DSC-Messungen mit Angabe der Anfangstemperaturen T_A und Endtemperaturen T_E im Fall dynamischer Segmente, der Temperatur T und der Segmentdauer t im Fall isothermer Abschnitte.

	1. Aufheizen		isotherm		Abkühlen		isotherm		2. Aufheizen	
	T_A [°C]	T_E [°C]	T [°C]	t min	T_A [°C]	T_E [°C]	T [°C]	t min	T_A [°C]	T_E [°C]
PBS	25	140	140	2	140	25	25	2	25	270
PHA	25	200	200	2	200	25	25	2	25	300

Die Auswertung der aufgenommenen Kurven erfolgte mittels *STARe*-Software in Anlehnung an EN ISO 11357. Es wurden Kaltkristallisationstemperaturen und -enthalpien,

Relaxationsvorgänge, Schmelzpeak-Temperaturen, Schmelzenthalpien, sowie Oxidationseffekte ausgewertet.

3.3.2 Mechanische Charakterisierungsmethoden

Die Prüfkörperherstellung für die mechanischen Prüfverfahren erfolgte mittels spanender Formgebungsverfahren. Die für die Zugprüfung verwendeten Schulterprüfstäbe des Typs 1A wurden mittels der CNC-Fräse *PC Mill 55* der Fa. *Emco* (Hallein, Österreich) hergestellt. Die Fertigung der für die Schlagbiegeprüfung verwendeten Charpy-Prüfkörper erfolgte mit Hilfe der Prüfkörperkreissäge *Diadisc 5200* der Fa. *Multronic* (Brüssel, Belgien). Vor der Durchführung der Messungen wurden die Prüfkörper für 24 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

3.3.2.1 Zugprüfung

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften Zugsteifigkeit, Zugfestigkeit sowie Verformungsfähigkeit wurden Zugprüfungen in Anlehnung an EN ISO 527 durchgeführt. Die Messungen erfolgten an der Zugprüfmaschine *Z-250* der Fa. *Zwick/Roell* (Ulm, Deutschland) mit 10 kN-Kraftmessdosen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Bestimmung des Zugmoduls zu Beginn der einzelnen Messungen erfolgte mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Danach erfolgte ein Umschalten auf eine Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min. Pro Formulierung wurden zehn Messungen durchgeführt.

3.3.2.2 Schlagbiegeprüfung

Die Bestimmung der (Kerb-)Schlagzähigkeit erfolgte gemäß der Charpy-Prüfanordnung in Anlehnung an ISO 179. Das nicht instrumentierte Messverfahren wurde unter Raumtemperatur am Pendelschlagwerk *Resil 25* der Fa. *CEAST* (Turin, Italien) durchgeführt. Pro Formulierung wurden sowohl zehn gekerbte als auch zehn nicht gekerbte Prüfkörper getestet. Die verschiedenen zum Einsatz gekommenen Schlagpendel brachten Schlagenergien von 0,5, 2 bzw. 25 J auf. Auf Basis der ermittelten Werte für die Schlagzähigkeit a_{CU} (engl. *unnotched*, nicht gekerbt) und die Kerbschlagzähigkeit a_{CN} (engl. *notched*, gekerbt) wurde die Kerbempfindlichkeit k_Z nach Glg. 3.6 berechnet.

$$k_Z = \frac{a_{CN}}{a_{CU}} \quad (3.6)$$

3.3.3 Bildgebende Charakterisierungsmethoden

Das Lichtmikroskop *SZX12* der Fa. *Olympus* (Tokio, Japan) wurde zur Erstellung von Durchlichtlichtaufnahmen an Dünnschnitten der verschiedenen Formulierungen verwendet. Die Präparierung der Dünnschnitte erfolgte mittels des Rotationsmikrotoms *RM2255* der Fa. *Leica Microsystems* (Wetzlar, Deutschland) sowie eines Hartschnittmikrotoms der Fa. *Reichert-Jung* (Wien, Österreich; aktuell *Leica Microsystems*), wobei die Dicke der hergestellten Dünnschnitte ca. 20 µm betrug. Diese wurden für die Mikroskopieversuche zwischen Objektträger und Deckglas in ein pflanzenölbasiertes Trägermedium eingebettet. Außerdem wurden mit Hilfe des oben genannten Mikroskops die eingesetzten Naturfasern hinsichtlich ihrer Geometrie charakterisiert. Auflichtaufnahmen von den Oberflächen von Anschliffen erfolgten am Stereomikroskop *BX51* der Fa. *Olympus*. Die Anfertigung der Schlitte erfolgte mit Hilfe des Schleifgeräts *Phoenix Beta* der Fa. *Buehler* (Lake Bluff, Illinois, USA). Im Fall beider genannten Mikroskope wurden die digitalen Aufnahmen sowie die Auswertungen unter Anwendung der Software *analySIS* der Fa. *Olympus* durchgeführt.

Das Rasterelektronenmikroskop *Tescan-Vega-II* der Fa. *Tescan* (Brno, Tschechien) diente einerseits zur visuellen Darstellung der Bruchflächen diverser Formulierungen aus den Schlagbiegeversuchen. Andererseits wurden analog zur Lichtmikroskopie Aufnahmen von Anschliffen zur Beurteilung der Faserverteilungshomogenität erstellt. Das Besputtern der Proben erfolgte mit Hilfe der Sputterdepositionsanlage *SCD 005* der Fa. *Baltec* (Pfäffikon, Schweiz). Zur Auswertung und Bearbeitung der generierten Aufnahmen diente die Software *VegaTC* der Fa. *Tescan*.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die aus den Auswertungen der diversen Messungen gewonnenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zu Beginn erfolgt eine Erläuterung der verwendeten Methoden zur Bewertung der Signifikanz der ermittelten Resultate. Die Präsentation der Ergebnisse beginnt mit dem Abschnitt über die grundlegende Charakterisierung der Naturfasern. Danach werden die Ergebnisse der diversen Messungen an den Biopolymer-Naturfaser-Composites präsentiert, wobei zunächst auf die Fasergehaltsbestimmung aus den TGA-Messungen und die erzielte Faserverteilungshomogenität eingegangen wird, da gewisse Berechnungen sowie Interpretationen in diesem Kapitel auf den tatsächlichen Fasergehalten der einzelnen Formulierungen und deren Homogenität basieren. Die beiden polymeren Basismaterialien PBS und PHA/PBAT bzw. deren Formulierungen werden in weiterer Folge getrennt voneinander behandelt. Die dazugehörigen Unterkapitel sind jeweils nach den eingesetzten Messmethoden gegliedert. Die Präsentation der Ergebnisse umfasst zunächst grundlegende Resultate aus den entsprechenden Experimenten sowie etwaige von den einzelnen Formulierungen abhängige Details wie z. B. Charakteristika entsprechender Kurvenverläufe. In weiterer Folge werden die Abhängigkeiten der Ergebnisse von den formulierungsspezifischen Herstellungseinstellungen behandelt. Im darauffolgenden Diskussionsteil erfolgt die Interpretation der ermittelten Resultate und der festgestellten Effekte.

4.1 Ergebnisgenerierung und Methoden der Signifikanzbewertung

Die verwendeten Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit lassen sich neben thermischen bzw. thermisch-morphologischen (TGA und DSC) sowie mechanischen Werkstoffprüfungen (Zug- und Schlagbiegeprüfung) in optische Verfahren (Lichtmikroskopie und REM) einteilen. Die Ergebnisse der thermischen Prüfverfahren wurden auf Basis der Messungen an jeweils zwei Proben pro Formulierung ermittelt. Da es zu keinen nennenswerten Messabweichungen zwischen den jeweiligen Proben kam, kann die zweite Messung als bestätigende Kontrollmessung gewertet werden und der Mittelwert aus den beiden Messungen im Rahmen der Messungenauigkeit systematischer Fehler als tatsächlicher Wert aufgefasst werden. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfmethode basieren hingegen auf der Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung von zehn Proben pro Formulierung. Dadurch wird eine statistische Auswertung der Ergebnisse notwendig, die

gleichzeitig eine Signifikanzprüfung der festgestellten Unterschiede zwischen den Kennwerten der einzelnen Formulierungen ermöglicht.

In dieser Arbeit wurden zwei Signifikanzkriterien verwendet. Erstens wurde die Standardabweichung als Streubereich um den entsprechenden Mittelwert festgelegt. Wenn es zu keiner Überschneidung der Streubereiche zweier Werte einer Kenngröße kommt, so ist deren Unterschied nach diesem Kriterium signifikant.

Zweitens wurde ein $(1-\alpha) \cdot 100\%$ -Konfidenzintervall für die Differenz zweier Mittelwerte mit bekannter Standardabweichung nach Glg. 4.1 berechnet.

$$(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - z_{1-\alpha/2} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}} < \mu_1 - \mu_2 < (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) + z_{1-\alpha/2} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}} \quad (4.1)$$

In dieser Formel bezeichnet \bar{x} den Mittelwert und σ die Standardabweichung der durch die Indizes 1 und 2 unterschiedenen Kennwerte der beiden miteinander verglichenen Formulierungen. Der Stichprobenumfang der Messreihen wird mit n bezeichnet. Aus den Quantilen der zu Grunde gelegten Normalverteilung ergibt sich $z_{1-\alpha/2}$ für das gewünschte 95%-Konfidenzintervall mit der Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha=0,05$ zu 1,96. Liegt das berechnete Intervall der Differenz der Erwartungswerte μ vollständig im positiven oder vollständig im negativen Zahlenbereich, so kann vereinfacht dargestellt mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % angenommen werden, dass es sich um einen definitiven Unterschied zwischen den beiden verglichenen Werten handelt (nach Sachs, 1978).

Beim erstgenannten Verfahren der direkten Anwendung der Standardabweichung handelt es sich um das empirisch strengere Kriterium. Jedoch hat diese Methode statistisch gesehen hinsichtlich der Anwendung in dieser Form keine definierte Aussagekraft. Insofern ist die zweite Art der Signifikanzprüfung über die Bestimmung eines Konfidenzintervalls das wissenschaftlich aussagekräftigere Kriterium, da es sich um ein Verfahren mit statistisch fundiertem Hintergrund handelt.

Die Signifikanzprüfung der Unterschiede zwischen den mechanischen Kennwerten der einzelnen Formulierungen wurde in tabellarischer Form im Anhang der Arbeit dargestellt. Diese Tabellen erlauben eine erleichterte Aussagemöglichkeit über den Unterschied zwischen einzelnen Formulierungen, da qualitativ eindeutige Vergleiche zwischen ihnen möglich sind. Dadurch kann in weiterer Folge eine eindeutige Beeinflussung von Verarbeitungsbedingungen sowie Materialzusammensetzung der verschiedenen Formulierungen auf deren mechanische Kennwerte festgestellt oder ausgeschlossen

werden. Beispielsweise kann über den Vergleich der Formulierungen PHA_HanfV10_1×/2×, PHA_HanfV20_1×/2× und PHA_HanfV30_1×/2× mit den entsprechenden Formulierungen PHA_Hanf10_1×/2×, PHA_Hanf20_1×/2× und PHA_Hanf30_1×/2× eine Aussage über die Beeinflussung des jeweiligen Kennwerts durch die Faservorbehandlung getroffen werden. Mit Hilfe von Tabellen am Ende der entsprechenden Ergebnis-Abschnitte werden diese Beeinflussungen übersichtlich dargestellt, sodass die wesentlichen Aspekte in vereinfachter Weise vor Beginn des Diskussionsteils hervorgehoben werden.

4.2 Charakterisierung der Naturfasern

4.2.1 Homogenität der Fasergeometrie

In Abb. 4.1a-d sind repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Fasern dargestellt, welche hinsichtlich ihrer durchschnittlichen Länge eine deutlich erkennbare Abweichung von den Hersteller-Angaben (3 mm) sowie eine einigermaßen breite Faserlängenverteilung aufwiesen. Die stichprobenartige Bestimmung der Faserlängen wurde an den erstellten Aufnahmen durchgeführt.

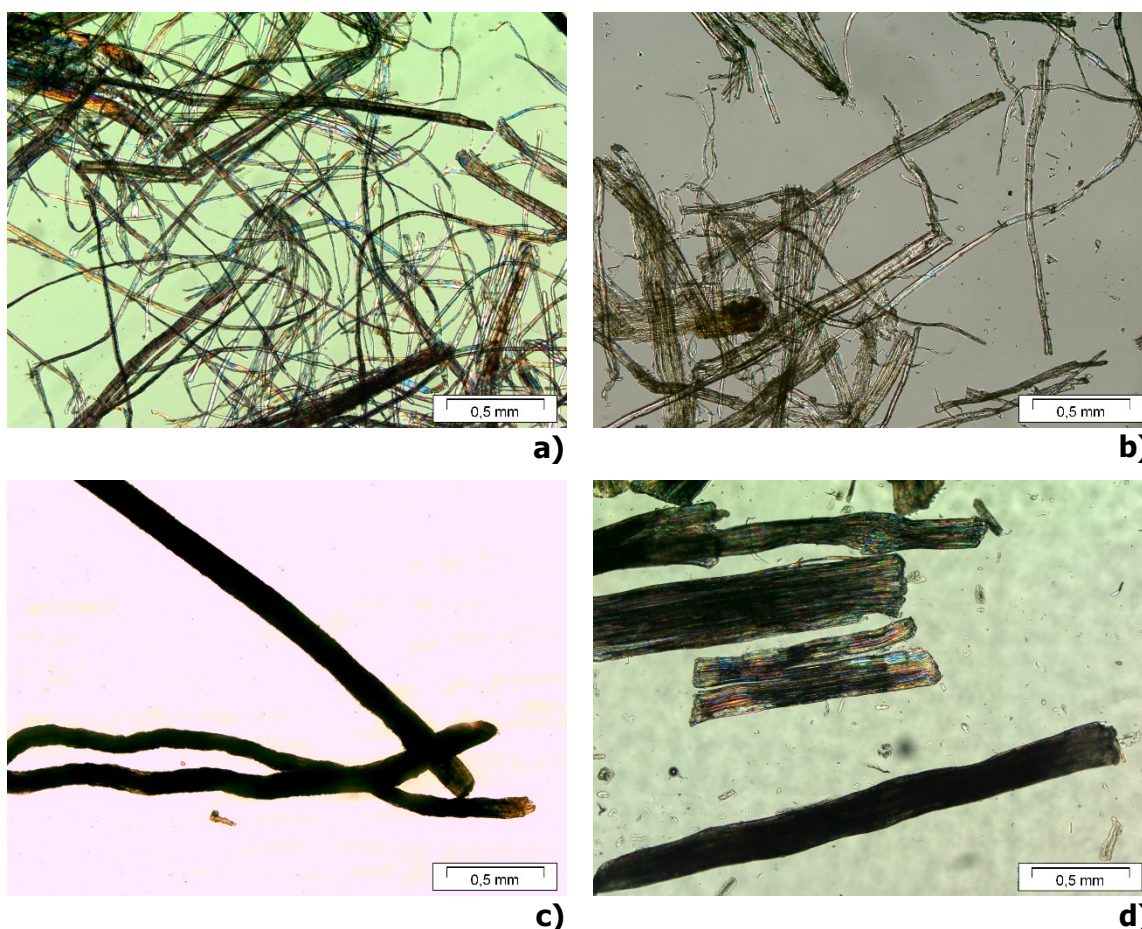


Abb. 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Naturfasern: **a)** Flachs, **b)** Hanf, **c)** Kokos sowie **d)** Sisal.

Vor allem im Fall der Kokosfasern wurden Faserlängen von bis zu 20 mm erreicht. Im Gegensatz dazu lagen insbesondere die Längen der Flachsfasern, aber auch jene der Hanffasern, durchwegs unter 3 mm. Die größte Homogenität hinsichtlich der Faserlänge wiesen Sisalfasern mit der vergleichsweise geringsten Schwankung um den Sollwert von 3 mm auf. Auch in Bezug auf die Faserdicke sind aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen insofern starke Schwankungen erkennbar, als es sich meist nicht um Einzelfasern, sondern um mehr oder weniger stark aufgetrennte Faserbündel handelt. Daraus ergeben sich Faser(bündel)-Dicken zwischen ca. 20 und 200 μm . Neben den erwähnten Inhomogenitäten bezüglich der Fasergeometrie sind weitere Artefakte wie Staubpartikel sowie im Fall der Aufnahme der Hanffasern eine Schäbe erkennbar (vgl. Abb. 4.1b links unten).

4.2.2 Thermogravimetrische Analyse: Thermisches Abbauverhalten der Fasern

In Abb. 4.2 erfolgt ein Vergleich der Verläufe des Masseabbaus der einzelnen Naturfaserarten. Die TGA-Kurven weisen zunächst einen leichten Masseabfall im Temperaturbereich zwischen ca. 30 und 90 °C auf. Diese Stufe entspricht dem Abdampfen von Wasser, welches unter Standardumgebungsbedingungen von den Fasern intermolekular eingelagert wird. Vor allem die offene Struktur von Hemizellulose mit ihren Hydroxyl- und Acetylgruppen verhält sich hygroskopisch (Spinacé et al., 2009). Der Feuchtegehalt der Naturfasern hängt von der jeweiligen Faserart ab. Konkret betrug dieser bei Flachsfasern 4,3 %, bei Kokosfasern 7,2 % und bei Sisalfasern 6,2 %. Im Fall der vorbehandelten Hanffasern liegt der Wert mit 7,2 % geringfügig über jenem der nicht vorbehandelten Hanffasern mit 5,8 %. Die höhere Feuchteaufnahme von vorbehandelten Fasern ist damit zu erklären, dass durch die Alkalibehandlung wachsartige, hydrophobe Anteile entfernt werden (Barreto et al., 2011). Dadurch steigt der Anteil an hydrophilen bzw. hygroskopischen Bestandteilen der Fasern. Dieser Umstand wirkt sich offenbar stärker aus als die gleichzeitige Entfernung von hygroskopischer Hemizellulose (Kabir et al., 2013).

Der eigentliche thermische Abbau erfolgt je nach Faserart innerhalb eines unterschiedlichen Intervalls. Flachsfasern werden im zwischen 318 und 363 °C, Hanffasern zwischen 289 und 344 °C, Kokosfasern zwischen 265 und 342 °C und Sisalfasern zwischen 298 und 354 °C abgebaut. Ein Unterschied hinsichtlich der Vorbehandlung liegt darin, dass vorbehandelte Hanffasern dem thermischen Abbau bei um ca. 10 °C höheren Temperaturen als nicht vorbehandelte Fasern unterliegen, nämlich zwischen 299 und 353 °C. Der höhere Abbaubereich alkalibehandelter Hanffasern steht im Zusammenhang mit dem durch die Vorbehandlung verursachten geringeren Anteil an Hemizellulose und Pektinen

(Baley et al., 2006). Da diese Faserbestandteile als erste thermisch abgebaut werden, kommt es zu einer Verschiebung des Abbau-Intervalls zu höheren Temperaturen.

Signifikante Unterschiede liegen auch in der Ausprägtheit der Abbaustufen. Flachsfasern werden (nicht-oxidativ-)thermisch am stärksten abgebaut (65% der Gesamtmasse), während Kokosfasern den geringsten Anteil an (nicht-oxidativ-)thermischer Zersetzung aufweisen (48 %). Die entsprechenden Werte von Sisalfasern (62 %) sowie unbehandelten (56 %) und vorbehandelten Hanffasern (58 %) liegen dazwischen. Die unterschiedliche Ausprägung der Abbaustufen von Naturfasern ist unter Beachtung des unterschiedlichen Ligningehalts der Faserarten zu erklären. So weisen Flachsfasern einen äußerst geringen, Kokosfasern aber einen sehr hohen Ligningehalt auf (Mohanty et al., 2001). Lignin wird erst bei höheren Temperaturen als die restlichen Hauptbestandteile der Fasern abgebaut und ist insgesamt thermisch resistenter (Spinacé et al., 2009).

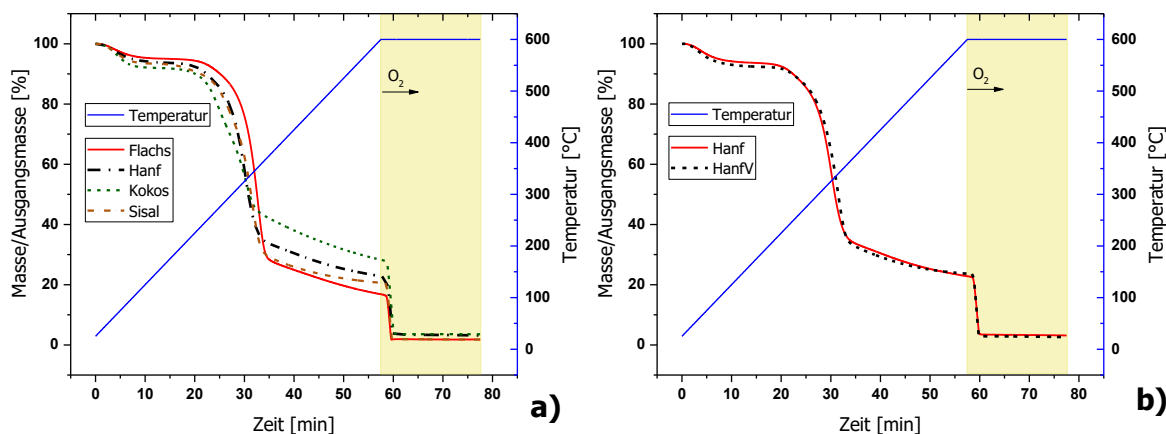


Abb. 4.2: Vergleich der TGA-Kurvenverläufe von **a)** Flachs, Hanf, Kokos und Sisal sowie von **b)** nicht vorbehandeltem und alkalivorbehandeltem Hanf.

4.3 Charakterisierung der Polymer-Naturfaser-Composites

4.3.1 Fasergehaltsbestimmung

Die Bestimmung der genauen Fasergehalte der Formulierungen dient zur Kontrolle der theoretischen Fasergehalte und ermöglicht die Berücksichtigung der tatsächlichen Werte bei den Auswertungen der diversen Messergebnisse. Speziell für die Kristallisationsgradauswertung aus den DSC-Messungen müssen die genauen Fasergehalte bekannt sein. Außerdem ist auf Basis der tatsächlichen Fasergehalte eine exakte Interpretation gewisser Ergebnisse aus thermisch-morphologischen sowie mechanischen Materialprüfungen möglich.

4.3.1.1 Ergebnisse und Diskussion der Fasergehaltsbestimmung

Die Bestimmung des Fasergehalts der einzelnen Formulierungen erfolgte gemäß Abschnitt 3.3.1.1 mittels entsprechender Auswertung der TGA-Kurven und führte zu den in Tab. 4.1 angegebenen Ergebnissen. Die Abweichungen von den theoretischen Fasergehalten reichen von maximal -2 bis +3 % Faservolumengehalt. Diese Abweichungen entsprechen einer durchschnittlichen relativen Schwankungsbreite von ca. 10 % um den theoretischen Fasergehalt.

Tabelle 4.1: Tatsächliche Fasergehalte (Fasermassegehalt v_{Fm} und Faservolumengehalt v_{FV}) der faserverstärkten Formulierungen von PBS und PHA/PBAT.

Formulierung	v_{Fm}	v_{FV}	Formulierung	v_{Fm}	v_{FV}
PBS_Hanf10_1×	12	10	PHA_Hanf30_2×	35	29
PBS_Hanf10_2×	10	9	PHA_HanfV10_1×	13	11
PBS_Hanf20_1×	23	19	PHA_HanfV10_2×	13	11
PBS_Hanf30_1×	36	31	PHA_HanfV20_1×	25	21
PBS_HanfV10_1×	11	10	PHA_HanfV20_2×	25	21
PHA_Hanf10_1×	14	11	PHA_HanfV30_1×	39	32
PHA_Hanf10_2×	11	9	PHA_HanfV30_2×	38	32
PHA_Hanf20_1×	28	23	PHA_Flachs10_2×	9	8
PHA_Hanf20_2×	23	19	PHA_Kokos10_2×	12	10
PHA_Hanf30_1×	38	31	PHA_Sisal10_2×	10	11

Die Abweichungen von den theoretischen Fasergehalten ist ein Resultat verschiedener Einflüsse, welche hauptsächlich mit dem Herstellprozess der Formulierungen zusammenhängen. Bei der manuellen Einwaage von Fasern und Kunststoff vor dem Pressen zu Pellet-Platten können Fehler auftreten, die im Zusammenhang mit dem Feuchtegehalt der verwendeten Materialien stehen. Speziell im Fall der äußerst hygroskopischen Fasern kann der Gehalt an Wasser und damit die Dichte von der zu der jeweiligen Zeit herrschenden Luftfeuchtigkeit abhängen.

Als Einwaage-Menge wurde mehr als die zur exakten Füllung erforderliche Masse verwendet, um eine vollständige Füllung des formgebenden Rahmens zu erreichen. Beim Pressen zu Pellet-Platten entwich dem Formnest Kunststoffschmelze (zu einem verhältnismäßig größeren Teil als die Fasern). Dieser Effekt wirkt fasergehaltserhöhend, da lediglich die hergestellten Platten weiterverarbeitet wurden.

Zwischen den einzelnen Compoundierdurchgängen der verschiedenen Formulierungen wurde zum Anfahren des Prozesses reines Matrixmaterial verwendet. Bedingt durch das breite Verweilzeitenspektrum des Extruders konnte nicht vermieden werden, dass es zu einer gewissen Vermischung der Chargen mit dem Anfahrmaterial kam. Dieser Effekt wirkt fasergehaltssenkend und erklärt, warum die Faseranteile der zweimalig extrudierten Formulierungen durchwegs niedriger, jedenfalls aber nicht höher als die der einmalig extrudierten Formulierungen liegen.

Nicht zuletzt hängt der bestimmte Fasergehalt auch von der Entnahmestelle der TGA-Probe von der Platte ab. Denn trotz der intensiven Durchmischung von Faser und Matrix im Zuge des Compoundierens können leichte Inhomogenitäten in Bezug auf die Faserverteilung im Compound nicht vermieden werden. Dadurch treten auch in den Prüfkörper-Platten Stellen höherer und niedriger Faseranteile auf. Selbst geringe Unregelmäßigkeiten können sich aufgrund der geringen Probemenge auf die TGA-Messergebnisse auswirken.

4.3.2 Auswirkungen der Faserbehandlung sowie des Compoundierens auf Faserqualität und Faserverteilungshomogenität

Durch die Alkalibehandlung der Hanffasern kam es in Übereinstimmung mit einigen Publikationen (vgl. Abschnitt 2.3.2) zu einer Aufrauung der Faseroberfläche, welche durch eine ausgeprägte Fibrillierung gekennzeichnet ist. Dieser Effekt ist am Beispiel der REM-Aufnahmen an den Bruchflächen aus dem Kerbschlagbiegeversuch von PHA_Hanf20_1× und PHA_HanfV20_1× erkennbar, welche in Abb. 4.3 dargestellt sind.

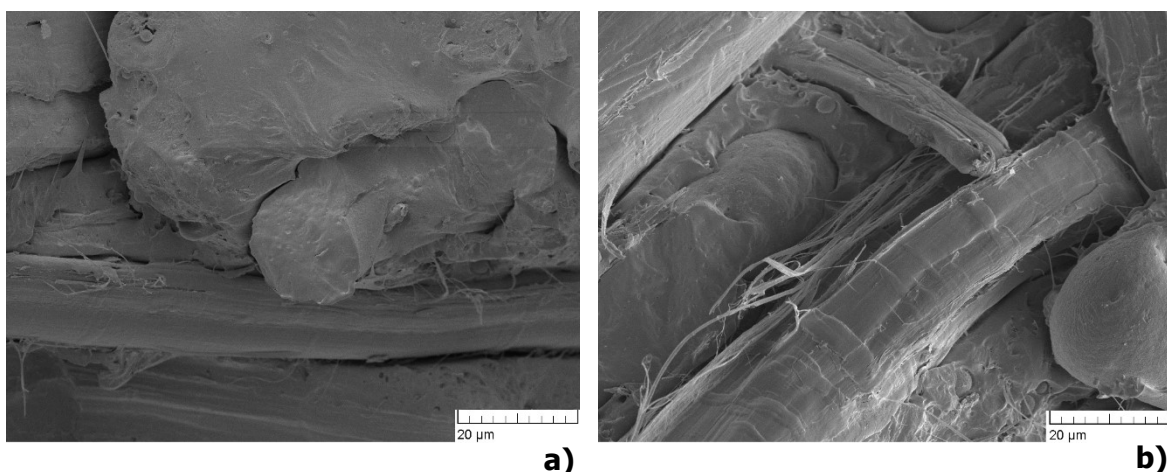


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen (3.000-fache Vergrößerung) der Hanffasern in den Formulierungen **a)** PHA_Hanf20_1× bzw. **b)** PHA_HanfV20_1×.

Der Vergleich zeigt die deutlich stärkere Fibrillierung der vorbehandelten Fasern. Allerdings dürfte es im Fall von Hanffasern auch durch das Compoundieren zu Faseraufrauhungen und -aufsplitterungen kommen, da auch an PHA_Hanf20_1× Faserfibrillen erkennbar sind. Anhand der in Abb. 4.4 vergleichend dargestellten REM-Aufnahmen von PHA_Hanf20_1× und PHA_Hanf20_2× sollen die Unterschiede zwischen einmalig und zweimalig compoundierten Formulierungen aufgezeigt werden. Die Messungen wurden an Schliif-Oberflächen durchgeführt, die den jeweiligen Plattenquerschnitt der Probe zeigen. Anhand der links abgebildeten Sekundärelektronenkontrast-Aufnahmen ist eine durch den zweiten Compoundierdurchgang verursachte Abnahme des Aspekt-Verhältnisses erkennbar. Bereits nach dem ersten Compoundiervorgang liegt eine größtenteils homogene Faserverteilung in der Matrix vor. Diese scheint durch den zweiten Compoundiervorgang noch geringfügig verbessert zu werden.

Anhand der in Abb. 4.4 rechts dargestellten Rückstreuелеktronenkontrast-Aufnahmen kann außerdem eine durch den zweiten Compoundierdurchgang erreichte verbesserte Faserbenetzung durch das Polymer festgestellt werden, da die dunkel erscheinenden Luftspalte weniger und wesentlich schmaler werden.

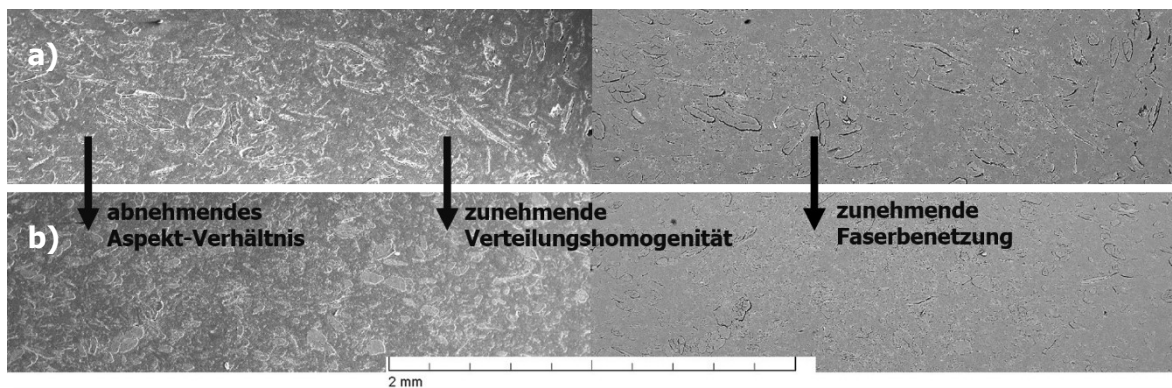


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen (100-fache Vergrößerung) von Bereichen der Plattenquerschnitte der Formulierungen **a)** PHA_Hanf20_1× sowie **b)** PHA_Hanf20_2×. Links befinden sich die Sekundärelektronenkontrast-, rechts die Rückstreuелеktronenkontrast-Aufnahmen desselben Bereichs.

Die verbesserte Dispergierung der Fasern ist noch deutlicher durch die vergleichende Darstellung der Aufnahmen aus der Aufricht-Mikroskopie zu erkennen, welche in Abb. 4.5 erfolgt. Auch in diesem Fall erfolgt der beispielhafte Vergleich an den Formulierungen PHA_Hanf20_1× und PHA_Hanf20_2×.

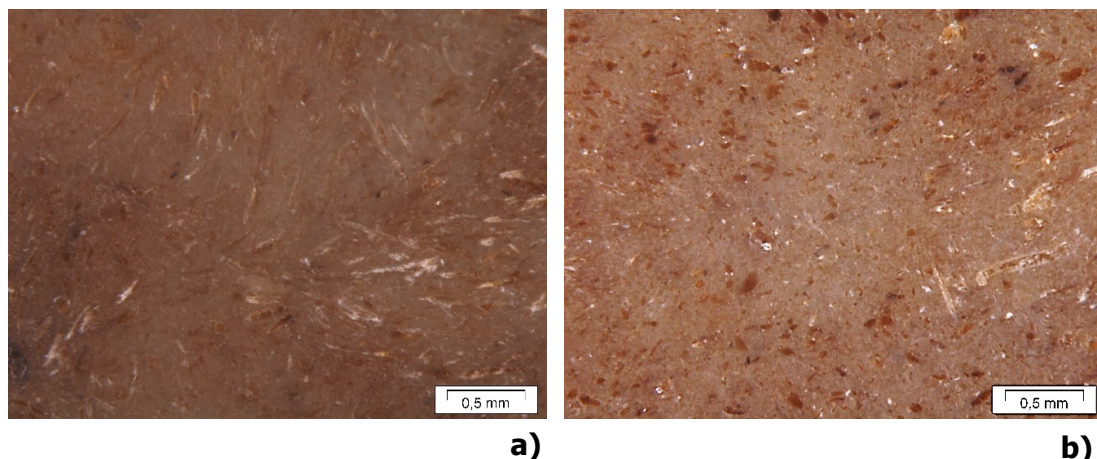


Abb. 4.5: Auflichtmikroskopie-Aufnahmen (50-fache Vergrößerung) der Plattenquerschnitte der Formulierungen **a)** PHA_Hanf20_1× und **b)** PHA_Hanf20_2×.

4.3.3 Ergebnisse der Charakterisierung der PBS-Formulierungen

4.3.3.1 Thermogravimetrische Analyse

4.3.3.1.1 Kurvenverläufe und Unterschiede im Abbauverhalten

In Abb. 4.6 sind die TGA-Kurven von PBS_G, Hanffasern und PBS_Hanf30_1× vergleichend gegenübergestellt. Der thermische Abbau von PBS gemessen an der Formulierung PBS_G findet zwischen ca. 360 °C (Onset) und 400 °C (Endset) statt. Bei 600 °C werden unter Sauerstoffzufuhr die letzten Bestandteile an PBS zersetzt. Bei unverstärkten Formulierungen macht diese Abbaustufe maximal 4 % aus.

Im Gegensatz zum Polymer weisen Fasern offenbar thermisch resistenterer Bestandteile auf, da vor Beginn des isothermen Segments bei 600 °C mit Sauerstoff-Spülgas ein geringerer Anteil der Gesamtmasse zersetzt wird. Dadurch ist die entsprechende oxidative Abbaustufe deutlicher ausgeprägt. Bei mit Fasern verstärkten Formulierungen überlagert sich der Abbau der Fasern mit dem des PBS-Matrixmaterials. Im Unterschied zu unverstärkten Formulierungen bleibt eine geringe Restmasse nach der Messung übrig, welche zwischen 0 und 2 % der Ausgangsmasse beträgt.

Der Masserückgang aufgrund von Abdampfen von Wasser zu Beginn der Messung ist bei nicht verstärkten Formulierungen marginal und auch bei verstärkten Formulierungen so gering, dass eine Auswertung mittels Tangentenmethode nicht möglich bzw. zielführend ist.

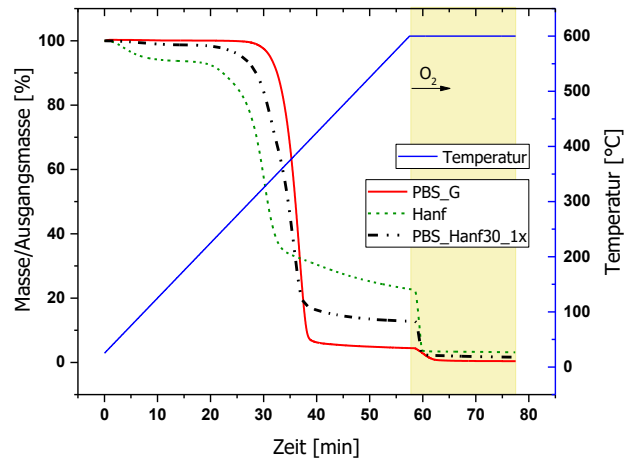


Abb. 4.6: Kurvenverläufe der TGA-Messungen an PBS_G, Hanffasern sowie PBS_Hanf30_1x.

In Abb. 4.7 sind die die Temperaturintervalle der nicht-oxidativen Zersetzung jeder PBS-Formulierung dargestellt. Nicht faserverstärkte Formulierungen mit zusätzlichen Verarbeitungsschritten (PBS_G_1x, PBS_G_2x, PBS_P_1x und PBS_P_2x) werden der Auswertung mittels Tangentenmethode zufolge erst in einem ca. 2 bis 5 °C höher liegenden Intervall thermisch zersetzt als PBS_G. Aus Abb. 4.7 ist außerdem erkennbar, dass sich das Abbauintervall mit zunehmendem Fasergehalt der faserverstärkten PBS-Formulierungen zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Dies trifft insbesondere auf die Onset-Temperatur zu. Pro 10 Vol.-% höherem Faservolumengehalt handelt es sich um ca. 10 °C. Im Fall der Endset-Temperatur ist die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen weniger deutlich ausgeprägt.

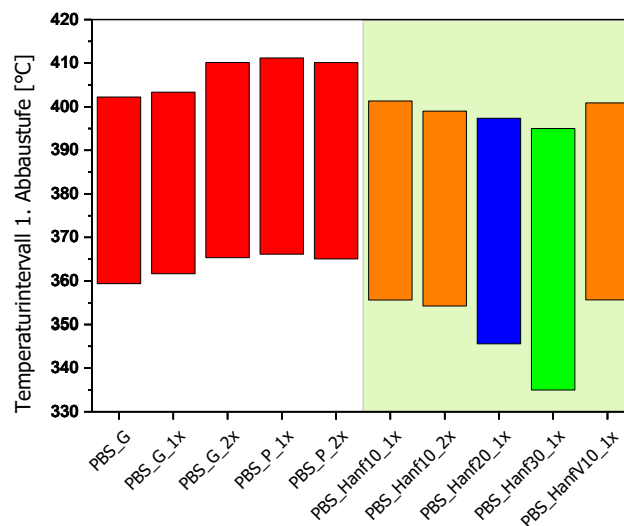


Abb. 4.7: Temperaturintervalle der nicht-oxidativen Hauptabbaustufe sämtlicher PBS-Formulierungen.

In Abb. 4.8 wird für jede PBS-Formulierung der Anteil der oxidativen Abbaustufe an der Gesamtmasse graphisch dargestellt. Der Masseabbau erfolgt demnach mit zunehmenden Verarbeitungsschritten bereits vollständig unter Inertgasstrom (N_2). Während bei der Formulierung PBS_G 3,7 % der Gesamtmasse erst unter Sauerstoffzufuhr bei 600 °C thermo-oxidativ abgebaut werden und bei PBS_G_1x noch 3,4 % der Gesamtmasse, so erfolgt bei PBS_G_2x, PBS_P_1x und PBS_P_2x der gesamte Abbau bereits vor der zusätzlichen Zufuhr von Sauerstoff. Die Menge an thermo-oxidativ abgebautem Material bei 600 °C nimmt mit steigendem Fasergehalt zu.

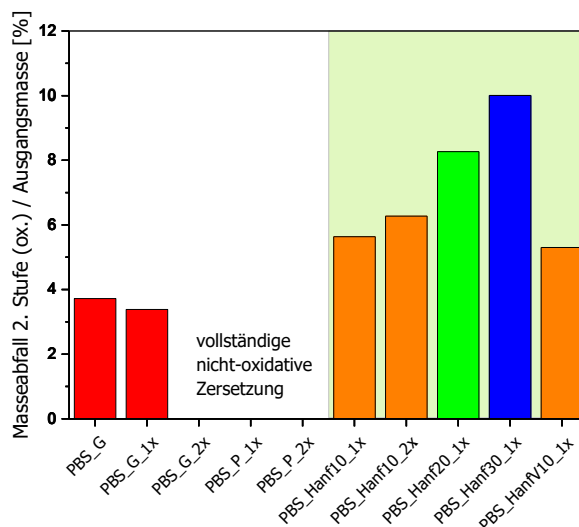


Abb. 4.8: Anteil der oxidativen Abbaustufe an der Gesamtmasse der jeweiligen PBS-Formulierungen.

Im Anhang (Tab. 7.1) sind die ermittelten Masseabbaustufen und die Temperaturintervalle der Zersetzung jeder PBS-Formulierung im Detail angegeben. Aus welchen Bereichen der TGA-Kurven die entsprechenden Größen mittels Tangentenmethode gewonnen wurden, ist ebenfalls im Anhang (Abb. 7.2) dargestellt.

4.3.3.1.2 Diskussion des thermischen Zersetzungsverhaltens

Kunststoffe unterliegen während und nach ihrer Verarbeitung chemischen und physikalischen Alterungsprozessen. Chemische Alterung während der Polymerverarbeitung basiert hauptsächlich auf Oxidation sowie (insbesondere bei hygroskopischen Polymeren) auf Hydrolyse. Während Auswirkungen chemischer Alterung als irreversibel gelten, sind physikalische Alterungseffekte durch erneutes Verarbeiten über den schmelzförmigen Zustand reversibel (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Im Zuge dieser Arbeit hergestellte Formulierungen wurden unterschiedlichen Verarbeitungsschritten bzw. -bedingungen unterzogen. Der letzte Verarbeitungsschritt, das Pressen zu Prüfkörper-Platten, fand jedoch

für alle Formulierungen desselben Polymers unter nahezu identen Bedingungen statt. Deshalb lassen detektierte Veränderungen im Materialverhalten auf chemische Alterungsprozesse schließen, welche während des Pelletierens und Compoundierens erfolgten.

Chemische Alterungsvorgänge führen zu Änderungen des molekularen Aufbaus des Polymers, wobei Kettenspaltung und Vernetzung miteinander konkurrieren und in unterschiedlichem Ausmaß zu Molmassenabbau sowie zur Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen führen (Ehrenstein und Pongratz, 2007; Chabira et al., 2011; Dixon und Boyd, 2011). Unter diesem Gesichtspunkt ist das unterschiedliche thermische Zersetzungsverhalten der verschiedenen PBS-Formulierungen zu erklären.

Der im Zusammenhang mit Kettenspaltungen stehende Molmassenabbau liefert eine Erklärung für die frühere vollständige Zersetzung von PBS-Formulierungen, welche mehreren Verarbeitungsschritten unterzogen wurden (PBS_G_2×, PBS_P_1× und PBS_P_2×). Denn die radikalisch ablaufende thermische Zersetzung während der TGA-Messung spaltet organische Makromoleküle in gasförmige Pyrolysegase, also zu kürzeren, leicht flüchtigen Verbindungen (Bockhorn et al., 1999; Woidasky, 2007). Wenn die Molekülketten bereits zu Beginn des Zersetzungsprozesses kürzer sind, ist der thermische Abbau dementsprechend früher abgeschlossen. Die ebenfalls bei PBS_G_2×, PBS_P_1× und PBS_P_2× beobachtete Zersetzung bei höheren Temperaturen könnte dagegen mit einer simultan zur Kettenspaltung ablaufenden Vernetzung gewisser Polymerketten stehen.

Faserverstärkte PBS-Formulierungen weisen einen sich überlagernden thermischen Abbau der beiden Komponenten auf, obwohl die separate Messung der Bestandteile zwei weitgehend getrennte Zersetzungsgebiete vermuten ließe. Die resultierenden Abbautemperatur-Intervalle ergeben sich aufgrund der niedrigeren Zersetzungstemperaturen der Naturfasern verglichen mit PBS. Die umgebende Polymermatrix sorgt höchstwahrscheinlich für eine erschwerte Freisetzung der abgebauten Faserbestandteile. Dadurch ergibt sich eine scheinbare Erhöhung der Zersetzungstemperaturen der Fasern. Gleichzeitig erfolgt der Gesamtabbau der jeweiligen Formulierung bei niedrigeren Temperaturen als bei PBS. Je höher der Fasergehalt ist, desto größer ist der Einfluss der Fasern auf die gemeinsame Abbaustufe von Fasern und Polymer. Daher beginnt der Masseabbau bei Formulierungen mit steigendem Fasergehalt bei zunehmend niedrigeren Temperaturen. Außerdem erfolgte das Extrudieren im Zuge des Compoundierens bei umso höheren Temperaturen, je höher der Fasergehalt war. Aus

diesem Grund ist eine verstärkte thermische Vorschädigung des Polymers und Fasermaterials zu erwarten. Auch dadurch dürfte die Zersetzung in der TGA bei niedrigeren Temperaturen beginnen.

Die Menge an thermo-oxidativ abgebautem Material bei 600 °C nimmt mit steigendem Fasergehalt zu. Gleichzeitig bleibt der Gesamtabbau der Probe konstant oder geht sogar zurück. Folglich weisen Naturfasern eine größere thermische Resistenz im Vergleich zum Polymer auf. Gewisse Bestandteile werden nicht-oxidativ daher kaum oder überhaupt nicht thermisch zersetzt. Das können neben höhermolekularem Lignin vermutlich auch andere organische Verbindungen wie gemeinsam mit den Fasern eingemischte Teile von Schäben sein. In den Fasern sind neben höhermolekularen organischen Verbindungen aber auch mineralische Bestandteile gebunden, welche selbst bei Temperaturen bis zu 600 °C weder pyrolytisch noch thermo-oxidativ vollständig abgebaut werden (Sgriccia et al., 2008; Spinacé et al., 2009). Damit ist die Restmasse am Ende der TGA-Messung im Fall faserverstärkter Formulierungen zu erklären.

4.3.3.2 Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie

4.3.3.2.1 Kurvenverläufe sowie Kristallisations- und Oxidationsverhalten

In Abb. 4.9 sind die Verläufe der DSC-Kurven der Formulierung PBS_Hanf20_1× von erstem und zweitem Aufheizvorgang dargestellt. Anhand dieses Beispiels sollen stellvertretend für sämtliche PBS-Formulierungen die im Zuge der Auswertung erfassten Größen angegeben werden.

Beim ersten Aufheizen kommt es bei Temperaturen im Bereich von ca. 40 °C zu einer Schulter im Kurvenverlauf, welche die Basislinie in endothermer Richtung verschiebt. Offenbar handelt es sich hierbei um einen Effekt aufgrund der Verarbeitung, weil dieser beim zweiten Aufheizen nicht auftritt. Die Temperatur, bei welcher dieser Effekt auftritt, wird daher mit T_V bezeichnet. Sie hängt nicht von der Zusammensetzung der jeweiligen Formulierung ab. In weiterer Folge beginnt sich ein flach verlaufender endothermer Peak auszubilden, welcher durch eine zwischen ca. 100 und 105 °C auftretende Exothermie unterbrochen wird. Im Anschluss daran geht die Kurve wieder in einen endothermen Peak über. Dieser stellt vermutlich die Fortsetzung des bereits davor begonnenen flachen endothermen Abfalls der Kurve dar und hängt mit dem Aufschmelzen der PBS-Kristallite zusammen (Yasuniwa und Satou, 2002). Die Schmelzpeaktemperatur T_S bezeichnet die Temperatur an der Stelle der größten Endothermie. Die Fläche zwischen Basislinie und

Kurve entspricht der Schmelzenthalpie ΔH_s und wird zur Auswertung des Kristallisationsgrades herangezogen. Demnach wurde auch der endotherme Bereich unter 100 °C dem vereinzelt Aufschmelzen gewisser Kristallite zugeordnet. Es ist davon auszugehen, dass das Abdampfen von Wasser keine Rolle spielt, da der betreffende endotherme Effekt für faserverstärkte und nicht faserverstärkte Formulierungen sowie für das erste und zweite Aufheizen in einem weitestgehend gleichen Ausmaß auftritt.

Während des zweiten Aufheizens verläuft die Wärmestrom-Kurve konstant, ohne eine Stufe bei ca. 40 °C auszubilden. Der weitere Kurvenverlauf entspricht weitgehend dem des ersten Aufheizens. Allerdings kommt es bei den faserverstärkten Formulierungen durch den dem Schmelzprozess überlagerten exothermen Effekt im Gegensatz zum ersten Aufheizen zu einem Überschneiden von Kurve und Basislinie. Auch bei den nicht verstärkten Formulierungen ist der exotherme Peak im zweiten Aufheizvorgang deutlicher ausgeprägt.

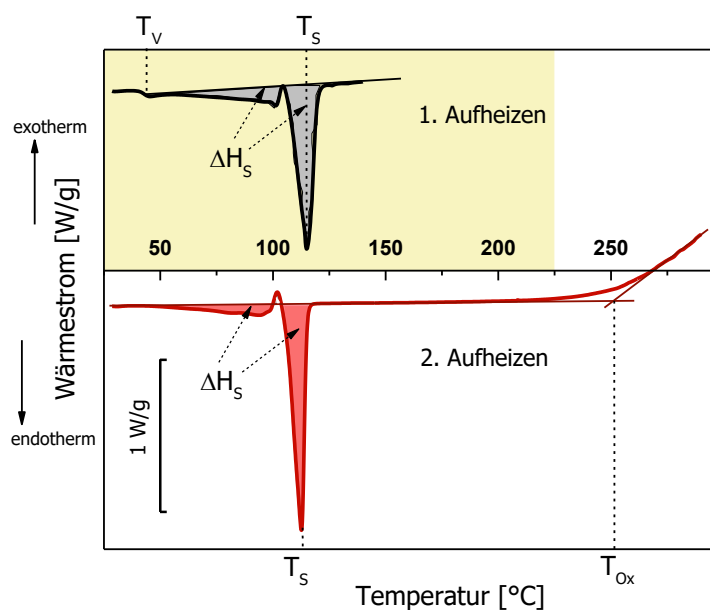


Abb. 4.9: DSC-Kurven der Formulierung PBS_Hanf20_1× mit Angabe der ausgewerteten Größen.

Dieser Unterschied wird in Abb. 4.10 dargestellt, welche die DSC-Kurven von PBS_G und PBS_Hanf20_1× miteinander vergleicht. Die letzte ausgewertete Größe ist die Temperatur des Oxidationsbeginns T_{ox} (Onset), die dem Schnittpunkt der Basislinie mit der Tangente an den exothermen Anstieg der DSC-Kurve entspricht.

Bei der Bestimmung der Kristallinität wurden die tatsächlichen Fasergehalte der Formulierungen berücksichtigt, um die Schmelzenthalpie auf die genaue Masse an polymeren Material in der Probe beziehen zu können. Als Basis für die Berechnung wurde

die Schmelzenthalpie eines ideal kristallinen Materials ΔH_s^0 als 110,3 J/g angenommen (Correlo et al., 2009).

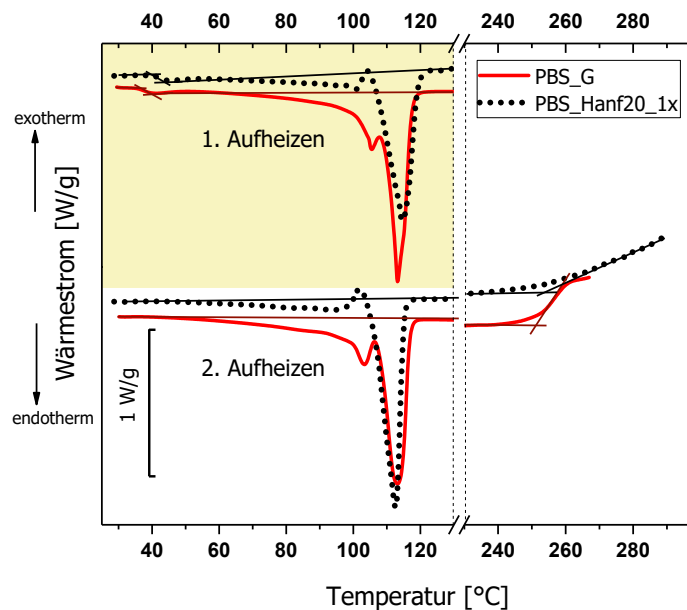


Abb. 4.10: DCS-Kurven der Formulierungen PBS_G und PBS_Hanf20_1x.

Abbildung 4.11 vergleicht die Kristallisationsgrade der einzelnen Formulierungen mittels eines Säulendiagramms. Abhängig von der Verarbeitung sowie der Faserverstärkung liegen die Kristallisationsgrade in einem Bereich zwischen ca. 60 und 75 %. Die genauen Kristallisationsgrade aller PBS-Formulierungen mit den zugehörigen Schmelzpeaktemperaturen sind im Anhang (Tab. 7.2) angegeben.

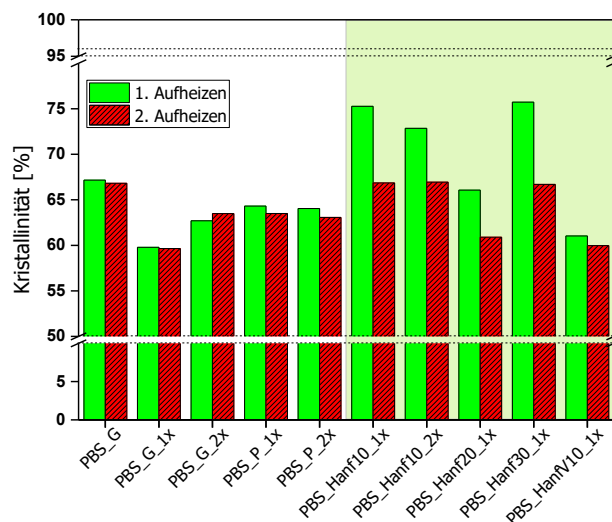


Abb. 4.11: Kristallisationsgrade der PBS-Formulierungen.

Die verarbeitungsbedingte Alterung führt offenbar zu einer niedrigeren Kristallinität von PBS. PBS_G weist sowohl im ersten als auch im zweiten Aufheizvorgang einen deutlich

höheren Kristallisationsgrad auf als PBS_G_1×, PBS_G_2×, PBS_P_1× und PBS_P_2×. Jedoch lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kristallinität und Art bzw. Anzahl der Verarbeitungsschritte feststellen.

Bei Betrachtung der Kristallisationsgrade der faserverstärkten Formulierungen fällt ein deutlicher Unterschied zwischen den Ergebnissen aus erstem und zweitem Aufheizen auf. Die aus dem ersten Aufheizvorgang bestimmte Kristallinität der Formulierungen nach der Prüfkörperherstellung liegt bei höheren Werten als die im Zuge der definierten Abkühlung während des DSC-Messvorgangs erhaltene Kristallinität, welche im zweiten Aufheizvorgang bestimmt wurde.

Auch die Faserverstärkung wirkt sich in unterschiedlicher Weise auf die Kristallisationsgrade aus. Durch Faserverstärkung mit 10 bzw. 30 Vol.-% unbehandeltem Hanf kommt es zu einer eindeutigen Zunahme des Kristallisationsgrades. Die Verstärkung mit zehn Prozent vorbehandelten Hanffasern führt hingegen zu einer Reduzierung des Kristallisationsgrades. Diese Effekte treten unabhängig davon auf, ob es sich um Kristallinitätswerte aus erstem oder zweitem Aufheizen handelt. Hinsichtlich der Kristallinität von PBS_Hanf20_1× ergibt sich zufolge der Bestimmung aus dem ersten Aufheizvorgang ein etwas höherer und beim zweiten Aufheizvorgang ein niedrigerer Kristallisationsgrad als bei den entsprechenden Formulierungen ohne Faserverstärkung.

Abgesehen von den Kristallisationsgraden der einzelnen Formulierungen können auch Unterschiede im Oxidationsverhalten aus den DSC-Messungen festgestellt werden. Faserverstärkte Formulierungen weisen einen flachen Anstieg der Kurve bei Oxidationsbeginn auf, während der exotherme Anstieg im Fall nicht faserverstärkter Formulierungen steiler ausgeprägt ist. Dadurch ergeben sich zwar Schwierigkeiten hinsichtlich einheitlicher Auswertung, welche zu gewissen Ungenauigkeiten in den Ergebnissen führen können (Schmid und Affolter, 2003). Dennoch ist es möglich, hinsichtlich des Oxidationsbeginns qualitativ eindeutige Aussagen zu treffen. In Abb. 4.12 erfolgt ein graphischer Vergleich der erhaltenen Werte. Die eingetragenen Differenzen sind aufgrund der zuvor erwähnten Aspekte als Richtwerte zu verstehen. Im Anhang (Tab. 7.2) sind die exakten Werte der entsprechenden Onset-Temperaturen der Oxidation aufgelistet.

Die compoundierten Formulierungen PBS_G_1×, PBS_G_2×, PBS_P_1× und PBS_P_2× beginnen bei höheren Temperaturen zu oxidieren als PBS_G. Faserverstärkung mit 10 Vol.-% unbehandelten Hanffasern führt zum Anstieg der Oxidationstemperatur. Im Vergleich dazu nimmt die Oxidationstemperatur bei weiter steigendem Fasergehalt ab,

sodass sich PBS_Hanf30_1x bei ca. 30 °C niedrigeren Temperaturen thermo-oxidativ zu zersetzen beginnt als entsprechende unverstärkte Referenzproben. Im Gegensatz zu 10 Vol.-% unbehandelten Hanffasern in PBS führen vorbehandelte Hanffasern verglichen mit entsprechenden unverstärkten Formulierungen zu keiner Zunahme der Oxidationstemperatur.

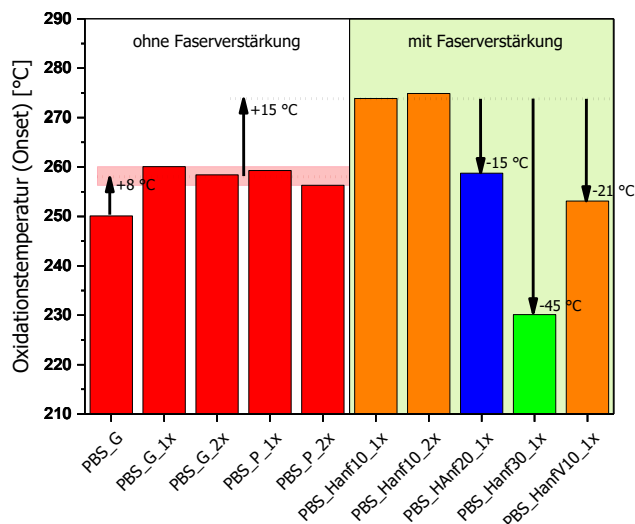


Abb. 4.12: Temperaturen des Oxidationsbeginns der PBS-Formulierungen mit ungefähre Angabe der Temperaturdifferenzen.

4.3.3.2 Diskussion des Kristallisations- und Oxidationsverhaltens

Die in der Kurve des ersten Aufheizens auftretende Verschiebung der Basislinie bei ca. 40 °C deutet auf einen Effekt hin, der unter Berücksichtigung seiner endothermen Ausprägung offenbar die Wärmekapazität des Materials erhöht (Frick und Stern, 2006; Grellmann und Seidler, 2011). Dass diese Erhöhung gerade im Bereich von 40 °C erfolgt, hängt vermutlich mit der Herstellung der Prüfkörper-Platten zusammen. Auf diese Temperatur wurden die Platten im Zuge des Pressvorgangs nach erfolgter Formgebung mit ungefähr -25 °C/min aus dem schmelzförmigen Zustand abgekühlt (vgl. Abschnitt 3.2.5). Die Berechnung dieser Abkühlrate basiert auf den Prozess-Einstellungen, konnte aber nicht messtechnisch erfasst werden. Durch die relativ rasche Abkühlung konnten die Makromoleküle samt ihren Substituenten während des Abkühlens zunächst keine ideale Anordnung hinsichtlich des energetischen Zustands annehmen. Jedoch wurde die Temperatur danach so lange konstant bei 40 °C gehalten, dass eine für diese Temperatur ideale molekulare Anordnung der Kettensegmente und Seitenketten ermöglicht wurde. Durch physikalische Alterung dieser Art kommt es zu einer Verminderung des gesamten freien Volumens (Huang et al., 2006). Dadurch wird die Wärmekapazität von Polymeren grundsätzlich vermindert (Song et

al., 2001). Bei weiterer Abkühlung der Platten auf Raumtemperatur, bei welcher auch deren Lagerung erfolgte, dürfte es aufgrund des sinkenden Wärmeenergieeintrags zu keiner starken Veränderung des polymeren Gefüges mehr kommen. Bei Temperaturen bis 40 °C reicht das freie Volumen folglich für die Bewegung und gegebenenfalls zur Umlagerung gewisser Kettensegmente durch die thermische Anregung aus. Wird die Probe allerdings wie im Fall der DSC-Messung wieder über die Tempertemperatur von 40 °C erwärmt, entspricht das bei jener Temperatur ausgebildete Gefüge nicht mehr dem energetisch günstigsten Zustand. Die Aufnahme der Wärmeenergie in Form von Bewegung größerer Kettensegmente benötigt dann mehr Raum. Es muss sozusagen das durch die Temperatur festgelegte kritische freie Volumen überschritten werden, sodass es zu einer sprunghaften Erhöhung der Wärmekapazität kommt.

Die Überlagerung des Schmelzpeaks mit der Bande eines exothermen Effekts entspricht dem in früheren Publikationen präsentierten Schmelzverhalten von PBS (Yasuniwa und Satou, 2002; Liu et al., 2006). Demnach handelt es sich nicht um das Schmelzen zweier unterschiedlicher kristalliner Phasen. Vielmehr kommt es zu einer Rekristallisation kleiner oder imperfekter zu stabileren Kristalliten, welche das Schmelzen des kristallinen PBS-Gefüges überlagert. (Yasuniwa und Satou, 2002). Dieses Modell ist plausibel, da es bei bestimmten Proben zu einem Übersteigen der Basislinie kommt, sodass es sich eindeutig um einen exothermen Effekt und nicht um eine Abschwächung des endothermen Effekts handelt.

Tendenziell nimmt die Quantität dieses exothermen Effekts mit zwei Faktoren zu. Erstens führt die Faserverstärkung von PBS zu einer stärkeren Ausprägung des Peaks. Vermutlich wirken die Fasern bzw. mit Fasern in die Matrix eingebrachte Partikel als rekristallisationsfördernde Keimbildner. Gleichzeitig dürfte die Ausbildung perfekter Kristallite durch die Anwesenheit der Fasern behindert werden, sodass zwar viele kleine, aber imperfekte Kristallite vorliegen. Dadurch dürfte es bei entsprechenden Temperaturen zu einer verstärkten Rekristallisationsneigung kommen, welche in einer Zunahme der Rekristallisationsenthalpie widerspiegelt wird. Zweitens kommt es in vielen Fällen beim zweiten Aufheizen zu einer Verstärkung der Exothermie. Es dürfte zu einer intensiveren Rekristallisation kommen, da der Kristallisationsprozess während des Abkühlens nach dem ersten Aufheizen anscheinend frühzeitig abgebrochen wurde.

Diese Tatsache zeigt sich anhand der niedrigeren Werte des Kristallisationsgrades, welcher aus den Kurven des zweiten Aufheizens bestimmt wurde. Zwar war die

Abkühlgeschwindigkeit der DSC-Messung mit -10 °C/min wahrscheinlich moderater als beim Herstellen der Platten. Allerdings entfielen im Gegensatz zu den Proben des ersten Aufheizens die isotherme Kristallisation bei 40 °C sowie die Möglichkeit zur Nachkristallisation, sodass die Kristallisation nicht im gleichen Ausmaß erfolgen konnte.

Der Einfluss der Faserverstärkung auf den Kristallisationsgrad des Polymers ist wie zuvor erwähnt durch zwei Aspekte charakterisiert. Einerseits kommt es zu einer verstärkten Kristallisationsneigung, wie anhand der Kristallisationsgrade von PBS_Hanf10_1× und PBS_Hanf10_2× bestätigt wird. Überschreitet der Fasergehalt allerdings einen bestimmten Wert, überwiegt vermutlich die sterische Behinderung der Polymerketten durch die Fasern die nukleierende Wirkung. In diesem Fall kommt es zu einer Abnahme der Kristallinität, wie am Beispiel von PBS_Hanf30_1× erkennbar ist.

Eine kristallisationsfördernde Wirkung von vorbehandelten Hanffasern ist selbst im Ausmaß von lediglich 10 Vol.-% anhand der Ergebnisse nicht erkennbar. Dieser Umstand dürfte in erster Linie mit der in diversen Publikationen berichteten Aufrauung der Faseroberfläche sowie Aufsplitterung von Faserfibrillen zu tun haben (Baley et al., 2006; Mohan und Kanny, 2012). Dadurch dürfte es zur Störung des fehlstellenfreien Wachstums von Kristalliten kommen.

Die Abnahme des Kristallisationsgrades aufgrund der Verarbeitung ist vermutlich chemischer Alterung, insbesondere Kettenspaltungs- und Vernetzungsvorgängen, geschuldet. Dadurch hervorgerufene Veränderungen der Molmasse und der Molmassenverteilung können zur Erhöhung oder aber – beispielsweise bei Unterschreiten einer kritischen Molmasse – zur Verminderung des Kristallisationsgrades führen (Domininghaus et al., 2012). Im Fall der PBS_G- und PBS_P-Formulierungen dürften die niedrigeren Kristallisationsgrade mit höchstwahrscheinlich erfolgenden Verzweigungs- und Vernetzungsvorgängen zusammenhängen.

Das Ausmaß der chemischen Alterung ist neben OIT-Messungen insbesondere bei Betrachtung der Ergebnisse zum Oxidationsbeginn der Proben bei DSC-Messungen zu bewerten (Schmid und Affolter, 2003; Frick und Stern, 2006). Grundsätzlich kann sich die Verarbeitung von Polymeren durch den Einfluss hoher Temperaturen auf den Oxidationsbeginn auswirken. Auch chemische Alterung durch vermehrten Angriff von Sauerstoff führt zu einer niedrigeren Onset-Temperatur (Frick und Stern, 2006). Unter diesem Aspekt ist die Zunahme der Onset-Temperatur der Formulierungen PBS_G_1×, PBS_G_2×, PBS_P_1× und PBS_P_2× gegenüber der Formulierung PBS_G nicht erklärbar.

Eine Erklärung für diese Beobachtung liegt in der möglicherweise erfolgten Vernetzung während der Verarbeitung, aufgrund welcher ein späterer Oxidationsbeginn plausibel wäre. Außerdem kann sich durch Materialstabilisierung der Oxidationsbeginn zu höheren Temperaturen verschieben (Frick und Stern, 2006). Durch den Verarbeitungsprozess im Polymer eingelagerte Partikel könnten eine derartige Stabilisierung bewirken.

Solche Partikel könnten auch durch den Zusatz von unbehandelten und damit nicht gesäuberten Fasern in das Polymer eingebracht worden sein. Damit wäre der Anstieg zu höheren Oxidationstemperaturen im Fall der Formulierungen PBS_Hanf10_1× und PBS_Hanf10_2× erklärbar. Dass die Oxidationstemperatur mit zunehmendem Fasergehalt wieder abnimmt, hängt vermutlich mit der verstärkten chemischen Alterung des Polymers durch die höhere Massetemperatur während des Compoundierprozesses zusammen, wobei die Effekte der Kettenspaltung, eventuell auch Kurzkettenabspaltungen, etwaige Vernetzungsvorgänge überwiegen dürften. Auch die Fasern selbst könnten in einem bestimmten Ausmaß geschädigt worden sein und dadurch zu einem früheren Oxidationsbeginn in der DSC beigetragen haben.

4.3.3.3 Zugprüfung

4.3.3.3.1 Spannungs-Dehnungs-Kurven und mechanische Eigenschaften

In Abb. 4.13 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener PBS-Formulierungen dargestellt. Die Charakteristik der Kurven hängt zunächst davon ab, ob das Material faserverstärkt ist oder nicht. Unverstärkte Formulierungen weisen im Gegensatz zu verstärkten grundsätzlich eine ausgeprägte Streckgrenze auf. Außerdem zeigt sich anhand der unverstärkten Formulierungen eine drastische Beeinflussung der Kurven durch die Anzahl und Art der Verarbeitungsschritte.

Bei den nicht verstärkten Formulierungen liegt die der Zugfestigkeit gleichzusetzende Streckspannung durchwegs bei höheren Werten als die Bruchspannung. Folglich entspricht die Streckspannung der maximal auftretenden Spannung während des Zugversuchs. Die Bruchdehnung nimmt mit zunehmender Anzahl an Verarbeitungsschritten kontinuierlich ab, sodass die Formulierung PBS_P_2× in vielen Fällen ohne Ausbildung einer Streckgrenze bricht. In Abb. 4.13 a ist dieser Fall mit PBS_P_2×_b bezeichnet, während PBS_P_2×_a ein Beispiel für eine Formulierung mit Bruch nach Ausbildung einer Streckgrenze darstellt. Im Gegensatz zu den meisten unverstärkten Formulierungen weisen die faserverstärkten PBS-Formulierungen keine Streckgrenze auf.

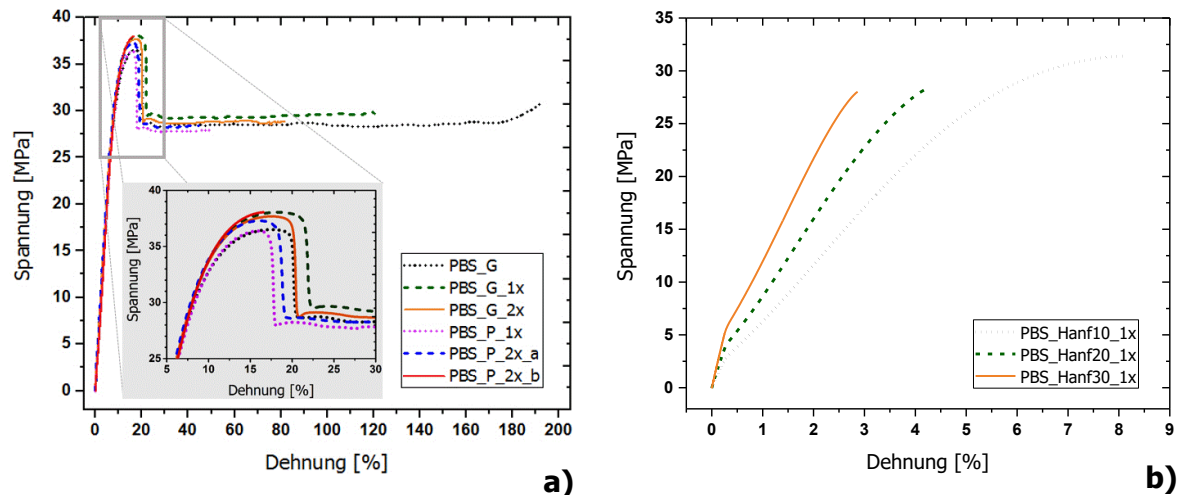


Abb. 4.13: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der **a)** unverstärkten sowie **b)** verstärkten PBS-Formulierungen.

Die graphische Darstellung der Steifigkeitswerte mittels Säulendiagramm zeigt Abb. 4.14. Das Steifigkeitsniveau von unverstärktem PBS liegt je nach Formulierung bei ca. 715 bis 745 MPa. Nur im Fall von PBS_G_1x kommt es zu einem markant höheren Mittelwert des Zugmoduls von 865 MPa. Dies liegt vor allem an einer Einzelmessung mit einem Modulwert von 1.360 MPa. Dadurch ist die Standardabweichung mit 181,7 MPa (entspricht 21 % des Mittelwerts) deutlich größer als bei allen anderen nicht verstärkten Formulierungen. Jedenfalls läge der durchschnittliche Modul dieser Formulierung auch ohne diesen einzelnen Ausreißer deutlich höher, nämlich bei 810 MPa. Dies entspricht unter Anwendung eines 95 %-Konfidenzintervalls einer signifikanten Zunahme gegenüber PBS_G.

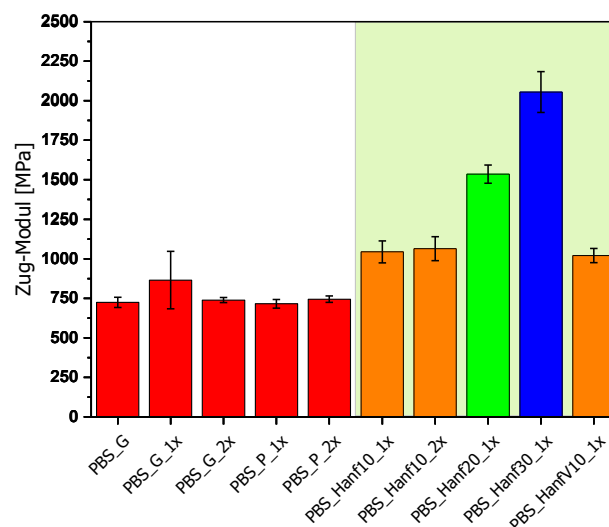


Abb. 4.14: Die Zugmoduln der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Alle anderen nicht verstärkten Formulierungen weisen gemäß demselben Kriterium keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Modulniveaus auf. Dementsprechend liegt zum

Teil ein Einfluss der Verarbeitung vor, welcher in Abhängigkeit der jeweils dominierenden Alterungseffekte steifigkeitserhöhend oder -vermindernd wirkt.

Anhand des Vergleichs der Formulierungen PBS_Hanf10_1× und PBS_Hanf10_2× zeigt sich kein Einfluss der Anzahl der Compoundierschritte auf die Steifigkeit der faserverstärkten Formulierungen. Anhand von Abb. 4.14 ist außerdem erkennbar, dass mit schrittweise zunehmendem Fasergehalt die Steifigkeit erhöht wird. Der Zugmodul nimmt von Werten zwischen 1.020 und 1.060 MPa bei 10 Vol.-% Faserverstärkung auf 1.540 MPa bei PBS_Hanf20 zu. Bei 30 Vol.-% Faserverstärkung liegt der Zugmodul bei 2.060 MPa. Er beträgt in diesem Fall das ca. 2,8-fache von jenem der unverstärkten Formulierungen. Die Faservorbehandlung hat keinen entscheidenden Einfluss auf die Steifigkeit der Prüfkörper.

In Abb. 4.15 werden die Festigkeitswerte der verschiedenen Formulierungen miteinander verglichen. Tendenziell nimmt die Zugfestigkeit ab, je höher der Fasergehalt ist. Diese Abnahme hat allerdings keinen linearen Charakter, sondern schwächt sich mit zunehmendem Fasergehalt ab. So liegt die Zugfestigkeit bei den mit 10 Vol.-% Hanffasern verstärkten Formulierungen noch über 30 MPa. Mit zunehmendem Fasergehalt nimmt sie auf 28,2 MPa (PBS_Hanf20_1×) sowie 27,0 MPa (PBS_Hanf30_1×) ab. Die Faservorbehandlung hat keinen Einfluss auf die Festigkeit.

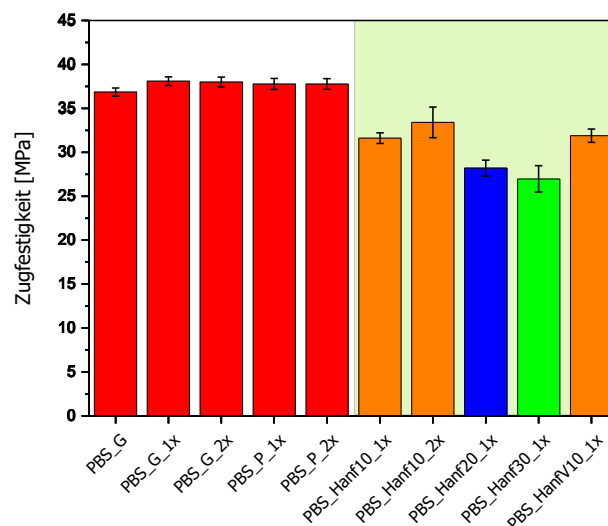


Abb. 4.15: Die Zugfestigkeiten der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Die Zugfestigkeit hängt jedoch zu einem gewissen Grad von der Verarbeitung ab. Die Zugfestigkeit der Formulierungen PBS_G_1× und PBS_G_2× liegt bei höheren Werten als jene der Formulierung PBS_G. Es kommt in diesen Fällen zu keiner Überschneidung der durch die Standardabweichung definierten Streuweite. Der Mahlprozess bzw. das

Pelletieren sorgen ebenfalls für eine leichte Beeinflussung der Zugfestigkeit. Die Werte von PBS_P_1x und PBS_P_2x liegen gemäß Berechnung der 95 %-Konfidenzintervalle auf einem höheren Niveau als der Festigkeitswert von PBS_G. Jedoch überschneiden einander die entsprechenden Streubereiche der Standardabweichung.

In Abb. 4.16 sind die Bruchdehnungen der PBS-Formulierungen graphisch dargestellt. Im Fall der nicht faserverstärkten Formulierungen kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnung mit zunehmender Anzahl der Verarbeitungsschritte. Der Rückgang wird sowohl durch den Mahlvorgang als auch durch den Compoundierprozess hervorgerufen. Auffällig ist hierbei die hohe Standardabweichung der nicht faserverstärkten Formulierungen. Dadurch kommt es zu einer teilweisen Überschneidung der jeweiligen Standardabweichungen; aber der Rückgang der Bruchdehnung ist auf Basis der Konfidenzintervall-Berechnung größtenteils signifikant.

Die Werte der Bruchdehnung der faserverstärkten Formulierungen nehmen von über 8 % im Fall der Formulierungen mit 10 Vol.-% Fasergehalt auf unter 3 % im Fall von PBS_Hanf30_1x ab. Der Vergleich der Formulierungen PBS_Hanf10_1x und PBS_HanfV10_1x zeigt einen bruchdehnungserhöhenden Einfluss der Faservorbehandlung.

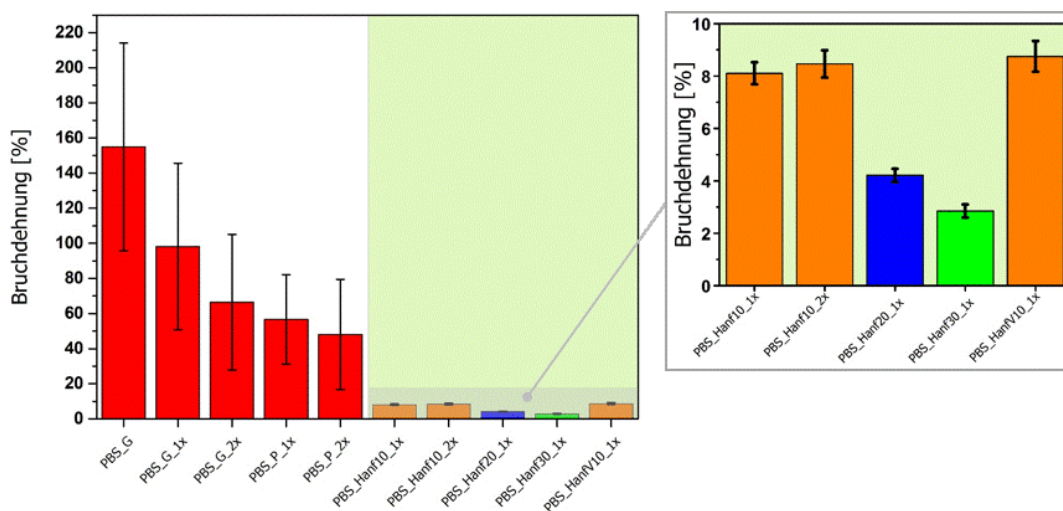


Abb. 4.16: Die Bruchdehnungen der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Tabelle 4.2 bietet zusammenfassend eine Übersicht über die Beeinflussung aller aus den Zugversuchen ermittelten mechanischen Eigenschaften durch Verarbeitung und Faserverstärkung. Die in diesem Abschnitt zusammengefassten Ergebnisse von Zugmodul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung basieren auf der Signifikanzbewertung und dem qualitativen Vergleich der entsprechenden Kennwerte, welche im Anhang (Tab. 7.4, Tab.

7.5, Tab. 7.6) erfolgen. Die genauen Werte sämtlicher ermittelten mechanischen Kennwerte sind ebenfalls dem Anhang (Tab. 7.3) zu entnehmen.

Tabelle 4.2: Übersicht über die Beeinflussung mechanischer Eigenschaften durch Verarbeitung und Faserverstärkung.

			Beeinflusste(r) Eigenschaft/Kennwert		
			E_T	σ_M	ϵ_B
Einflussfaktoren	Verarbeitungsschritte	<i>Compoundieren</i>	kein genereller Einfluss	Zunahme	Abnahme
		<i>Mahlen und Pelletieren</i>	kein Einfluss	Zunahme	Abnahme
	Faserverstärkung	\nearrow <i>Fasergehalt</i>	Zunahme	Abnahme	Abnahme
		<i>Faserbehandlung</i>	kein Einfluss	kein Einfluss	Zunahme

4.3.3.3.2 Diskussion der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften

Die Zunahme der Steifigkeit der Formulierungen mit zunehmendem Fasergehalt ist ein plausibler Effekt, der mit der höheren Steifigkeit der Fasern verglichen mit dem Polymer in direktem Zusammenhang steht. Die im Vergleich zu den restlichen nicht verstärkten Formulierungen höhere Steifigkeit von PBS_G_1 \times lässt als singuläre Erscheinung keine definitive Aussage über einen allgemein gültigen Einfluss der Verarbeitung auf die Steifigkeit zu. Bei diesem Effekt handelt es sich mutmaßlich um eine Auswirkung der miteinander konkurrierenden chemischen Alterungsmechanismen. Die leicht erhöhten Festigkeitswerte von PBS_G_1 \times , PBS_G_2 \times , PBS_P_1 \times und PBS_P_2 \times verglichen mit PBS_G ist durch die vermutete Vernetzung der Polymerketten aufgrund chemischer Alterung während der Verarbeitung erklärbar (vgl. Abschnitt 4.3.3.2.2).

Faserverstärkung von Polymeren kann sich auf die Zugfestigkeit in zwei unterschiedlichen Arten auswirken. Einerseits kann es durch die hohen Festigkeitseigenschaften der Fasern verglichen mit dem Matrixmaterial (vgl. Kapitel 2) zu einer unmittelbaren Erhöhung der Zugfestigkeit des Composites kommen. Das Ausmaß der Verstärkung hängt dabei neben der Faserorientierung von der Faser-Matrix-Haftung sowie der Kontaktfläche zwischen Faser und Matrix und damit der Faserlänge ab. Die erforderliche Faserlänge zum Erreichen der

maximalen Festigkeit ist dafür wesentlich höher als jene zum Erreichen der maximalen Steifigkeit (Barkoula et al., 2010). Andererseits sorgen Fasern als Fremdkörper in der Matrix für Unterbrechungen im polymeren Gefüge. Durch die Fasereinmischung verursachte Luftporen oder schlechte Faser-Matrix-Anbindung entstehen Schwachstellen im Verbund. Dadurch ist eine uneingeschränkte Kraftübertragung nicht möglich und die Festigkeitswerte nehmen dementsprechend ab. Im Fall von hanffaserverstärktem PBS scheint der zweite Effekt zu überwiegen, sodass das Resultat eine Abnahme der Zugfestigkeit mit zunehmendem Fasergehalt ist.

Die Bruchdehnung kann ein Indikator für chemische Alterung sein, insbesondere für Molmassenabbau (Domininghaus et al., 2012). Die Ergebnisse bestätigen den anhand der TGA-Messungen vermuteten schädigenden Einfluss der Verarbeitung. Sowohl der Pelletiervorgang (Mahlen und Pressen) als auch Compoundieren bewirken eine Abnahme der Bruchdehnung, die wahrscheinlich mit einer verminderten mittleren Molmasse zusammenhängt. Die vollständige Entschlaufung der verkürzten Polymerketten im Zugversuch ist aus diesem Grund bereits bei geringeren Dehnungen abgeschlossen, sodass der Bruch früher erfolgt.

Durch die erhöhte Steifigkeit von faserverstärkten Formulierungen bei leicht fallenden Festigkeitswerten kommt es zu einer plausiblen Abnahme der Bruchdehnung. Die Fasern können nicht in gleichem Ausmaß wie das Polymer gedehnt werden. Dadurch entstehen zwangsläufig Risse im Bereich der Faser-Matrix-Kontaktfläche, die den Bruch des Prüfkörpers begünstigen, bevor es zur Ausbildung einer Streckgrenze kommen kann (vgl. Abb. 4.13). Die leicht erhöhte Bruchdehnung von PBS_HanfV10_1× gegenüber jener von PBS_Hanf10_1× hängt höchstwahrscheinlich mit der niedrigeren Kristallinität von PBS_HanfV10_1× zusammen. Denn die Bruchdehnung semikristalliner Polymere neigt dazu, mit zunehmendem Kristallisationsgrad abzunehmen (Sarasua et al., 2005).

4.3.3.4 Schlagbiegeversuche

Das Schlagzähigkeitsverhalten sämtlicher PBS-Formulierungen konnte nicht vollständig untersucht werden, da ungekerbten PBS-Prüfkörpern ohne Faserverstärkung selbst das Schlagpendel mit der höchsten zur Verfügung stehenden Energieeinbringung von 25 J keinen Bruch zufügen konnte. Daher war es nicht möglich, Schlagzähigkeitswerte für diese Formulierungen zu ermitteln. Aus demselben Grund konnte die Kerbempfindlichkeit der PBS-Formulierungen nur für die faserverstärkten Formulierungen bestimmt werden, da die

Kerbempfindlichkeit k_z gemäß Glg. 3.6 aus dem Quotient aus Kerbschlagzähigkeit a_{CN} und Schlagzähigkeit a_{CU} berechnet wird.

4.3.3.4.1 Charakterisierung des Impact-Verhaltens

Die graphische Darstellung der Schlag- sowie Kerbschlagzähigkeiten der einzelnen Formulierungen erfolgt in Abb. 4.17. Es zeigt sich, dass die Anzahl der Compoundierschritte sowie die Faservorbehandlung keine Auswirkung auf die Schlagzähigkeit haben. Die Schlagzähigkeit wird ausschließlich vom Fasergehalt der Formulierungen beeinflusst. Je höher der Fasergehalt der Formulierungen ist, desto niedriger ist die Schlagzähigkeit. Die Schlagzähigkeitsabnahme zwischen PBS_Hanf10_1× und PBS_Hanf20_1× (Abnahme von 27,4 auf 12,5 kJ/m²) ist stärker ausgeprägt als die Differenz zwischen PBS_Hanf20_1× und PBS_Hanf30_1× (Abnahme 12,5 von auf 9,3 kJ/m²). Dieser Umstand verdeutlicht, dass mit zunehmendem Fasergehalt der Gradient der Schlagzähigkeitsverminderung geringer wird.

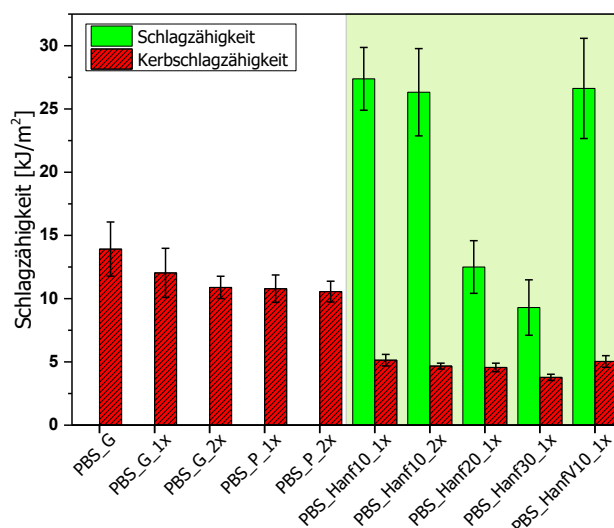


Abb. 4.17: Schlag- sowie Kerbschlagzähigkeitswerte der PBS-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Aus den Ergebnissen ist eine Auswirkung jeglicher Verarbeitungsschritte auf die Kerbschlagzähigkeit unverstärkter PBS-Formulierungen abzulesen. Die ermittelte Kerbschlagzähigkeit unverstärkter Formulierungen ist umso niedriger, je öfter das Material im Zuge der Verarbeitungsschritte beansprucht worden ist. Vor allem ein zweimaliges Compoundieren wirkt sich kerbschlagzähigkeitserniedrigend auf PBS aus, wenn als Referenzformulierung PBS_G mit einer Kerbschlagzähigkeit von 13,9 kJ/m² herangezogen wird. Auch anhand des Vergleichs der faserverstärkten Formulierungen PBS_Hanf10_1× und PBS_Hanf10_2× ist ein schlagzähigkeitsvermindernder Effekt durch zweimaliges Compoundieren feststellbar.

Außerdem nimmt analog zur Schlagzähigkeit die Kerbschlagzähigkeit mit zunehmendem Fasergehalt ab. Es kommt zu einem sprunghaften Abfall der Kerbschlagzähigkeit zwischen nicht verstärkten und mit 10 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen. Die Differenz der Kerbschlagzähigkeitswerte zwischen den einzelnen Fasergehaltsstufen ist zwar signifikant, aber äußerst gering. Die Kerbempfindlichkeit der faserverstärkten PBS-Formulierungen zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Fasergehalt. Eine hanffaserverstärkte PBS-Formulierung ist umso kerbempfindlicher, je niedriger deren Fasergehalt ist.

Die gesamten Einflüsse auf das Impact-Verhalten durch Verarbeitung und Faserverstärkung sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Alle ermittelten Schlagzähigkeitswerte und Kerbschlagzähigkeitswerte sind ebenso wie die daraus berechneten Kerbempfindlichkeiten im Anhang (Tab. 7.7) zusammengefasst. Im Anhang werden außerdem die Schlagzähigkeiten und in die Kerbschlagzähigkeiten der verschiedenen PBS-Formulierungen qualitativ miteinander verglichen (Tab. 7.8 und Tab. 7.9). Auf den Daten dieser Tabellen basiert die Präsentation der Ergebnisse dieses Abschnitts.

Tabelle 4.3: Übersicht über die Beeinflussung des Impact-Verhaltens (charakterisiert durch Schlag- und Kerbschlagzähigkeit) durch Verarbeitung und Faserverstärkung.

			Beeinflusste(r) Eigenschaft/Kennwert	
			a_{cu}	a_{cN}
Einflussfaktoren	Verarbeitungsschritte	<i>Compoundieren</i>	(kein Einfluss)	Abnahme
		<i>Mahlen und Pelletieren</i>	-	kein Einfluss
	Faserverstärkung	\nearrow <i>Fasergehalt</i>	Abnahme	Abnahme
		<i>Faserbehandlung</i>	kein Einfluss	kein Einfluss

4.3.3.4.2 Diskussion des Impact-Verhaltens

PBS weist ein äußerst schlagzähes Verhalten auf, welches unter Berücksichtigung des viskoelastischen Materialverhaltens von Polymeren mit der hohen Energieaufnahmefähigkeit des Materials durch irreversible Verformung zusammenhängt. Gleichzeitig kam es bei den Schlagprüfungen der nicht verstärkten Proben auch zu plastischen Deformationen, welche sich ebenfalls schlagdämpfend auswirken. Auf makromolekularer Ebene ist dieses Verhalten

dadurch gekennzeichnet, dass sich das Polymer selbst bei hohen Dehnraten unter Aufnahme der eingebrachten Energie verformen kann, wodurch es zu nahezu keinen Entschlaufungsvorgängen oder Kettenrissen kommt. Bei gekerbten bzw. faserverstärkten Formulierungen ist die Spannungskonzentration so groß, dass ein Bruch auch durch die Zähigkeit des Polymers nicht verhindert wird. Dennoch ist das grundsätzlich äußerst zähe, für das hohe Energieaufnahmevermögen verantwortliche Materialverhalten von PBS unter anderem daran erkennbar, dass es bei schlagartiger Beanspruchung zu einer Ausbildung eines Netzwerks von hochverstreckten Polymerfäden kommt. In Abb. 4.18 sind REM-Aufnahmen der Bruchflächen dargestellt, welche diese Polymerfäden zeigen.

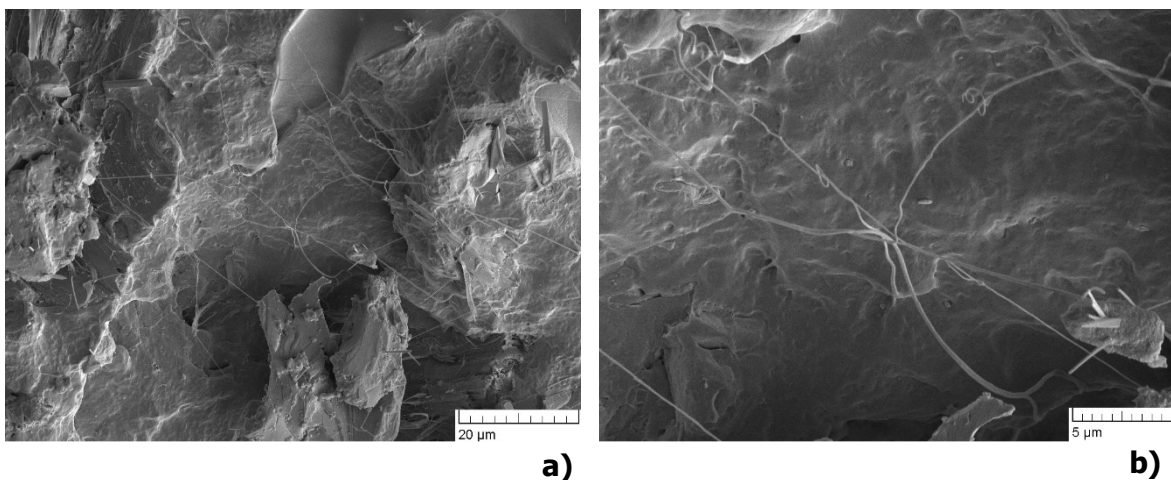


Abb. 4.18: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Kerbschlagbiegeversuch an der Formulierung PBS_Hanf20_1×; **a)** 3.000-fache Vergrößerung, **b)** 10.000-fache Vergrößerung.

Grundsätzlich kann sich die Verstärkung von Polymermatrizes mit Naturfasern schlagzähigkeitserhöhend auswirken (Frollini et al., 2015). Diese Wirkung hängt bei isotroper Faserorientierung entscheidend von der Faserlänge ab. Es gibt aber auch Fälle, in welchen die Verstärkung mit Naturfasern zu einer Abnahme der Schlagzähigkeit verglichen mit dem unverstärkten Polymer führt. Ein entscheidender Aspekt ist die Auszugslänge der Fasern aus der Matrix (Bax und Müssig, 2008; Kesel, 2008; Hirano et al., 2013). Die Energieaufnahme der Probe nimmt mit zunehmender Auszugslänge der Fasern zu. Außerdem wirkt sich das Bruchverhalten der Fasern selbst sowie insbesondere das Ablösen der Fasern aus der Matrix entscheidend auf das Energieaufnahmevermögen und damit auf die Schlagzähigkeit aus (Bax und Müssig, 2008). Damit das Ausziehen und Ablösen der Fasern eine entscheidende Erhöhung der Schlagzähigkeit bewirkt, ist jedoch ein Mindestmaß an Faser-Matrix-Haftung erforderlich. Offenbar war diese zu wenig stark ausgeprägt, sodass die Fasern als Fremdkörper in der Matrix die Bruchbildung entlang von

Faser-Matrix-Grenzflächen unterstützten. Mit zunehmendem Fasergehalt nimmt diese Wirkung stark zu. Abgesehen von den oben genannten Aspekten ist eine Abnahme der Schlagzähigkeit grundsätzlich auf eine erhöhte Spannungskonzentration zurückzuführen (Grellmann und Seidler, 2011), welche im konkreten Fall größtenteils durch Schwindungsbehinderung aufgrund der Faserverstärkung ausgelöst worden sein dürfte.

Die schlagzähigkeitsvermindernde Wirkung von Kerben in Polymeren hängt mit der Erhöhung der Spannungskonzentration im Kerbgrund und die dadurch verursachte schnellere Rissausbreitungsgeschwindigkeit zusammen (Grellmann und Seidler, 2011). Vermutlich führen Effekte chemischer Alterungsvorgänge während der Verarbeitung des Polymers zur festgestellten Abnahme der Kerbschlagzähigkeit. Sie nimmt aus denselben, zuvor erwähnten Gründen wie die Schlagzähigkeit mit zunehmendem Hanffasergehalt ab. Die Abnahme ist allerdings deutlich moderater, da die Kerbung der Prüfkörper einen wesentlich größeren Beitrag zur Versprödung liefert als die Faserverstärkung selbst. Aus den Ergebnissen der Kerbempfindlichkeit lässt sich feststellen, dass eine Kerbe auf die Schlagzähigkeit einer Probe mit niedrigem Fasergehalt einen stärkeren Einfluss hat als auf Formulierungen mit hohem Fasergehalt, da letztere bereits im ungekerbten Zustand eine äußerst geringe Schlagzähigkeit aufweisen.

4.3.4 Ergebnisse der Charakterisierung der PHA/PBAT-Formulierungen

4.3.4.1 Thermogravimetrische Analyse

4.3.4.1.1 Kurvenverläufe und Unterschiede im Abbauverhalten

In Abb. 4.19 werden die TGA-Kurven von PHA_G, Hanffasern und PHA_Hanf30_1× vergleichend gegenübergestellt. PHA/PBAT weist abgesehen von der letzten thermo-oxidativen Stufe zwei voneinander getrennte Abbaustufen auf. Die erste Stufe befindet sich zwischen ca. 250 und 270 °C, die zweite zwischen ca. 375 und 410 °C. Die erste Stufe entspricht dem thermischen Abbau von PHA und die zweite jenem von PBAT. Die Temperaturbereiche stimmen mit den Werten diverser Publikationen überein (Li et al., 2001; Carrasco et al., 2006; Chan Sin et al., 2010; Javadi und Srithep et al., 2010; Weng et al., 2013). Auf Basis des genauen Verhältnisses der beiden Abbaustufen zueinander konnte anhand der Formulierung PHA_G der Masseanteil von PHA am gesamten Blend zu 32,5 % bestimmt werden. Dieser Wert deckt sich grundsätzlich mit den Angaben des Herstellers, welcher der Anteil an PHA mit ca. 35 % beziffert. Der ermittelte Wert wird für die Bestimmung des Kristallisationsgrades von PHA aus den DSC-Kurven herangezogen.

Im Fall der faserverstärkten Formulierungen findet zwischen den beiden dem Polymer-Blend zugeordneten Zersetzungstufen der Abbau der Fasern statt. Dieser überlagert sich teilweise mit dem nachfolgenden Zersetzungsintervall der PBAT-Komponente.

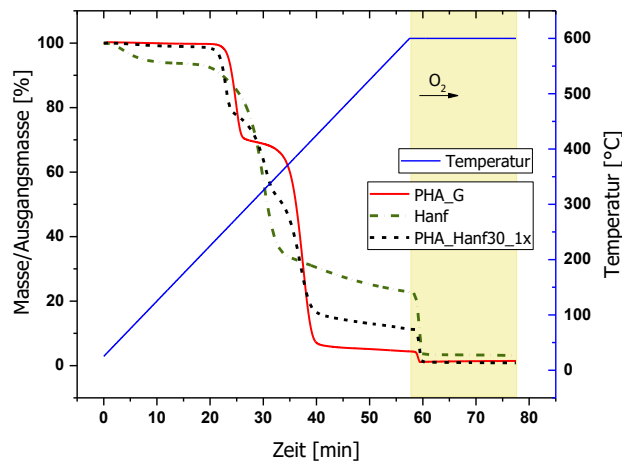


Abb. 4.19: Kurvenverläufe der TGA-Messungen an PHA_G, Hanffasern sowie PHA_Hanf30_1x.

Im Anhang (Tab. 7.10) sind die ermittelten Zersetzungstemperaturen der Polymermatrix sämtlicher PHA/PBAT-Formulierungen angegeben. Im Anhang (Tab. 7.11) erfolgen außerdem die Zusammenfassung der zugehörigen Beträge der Masseabbaustufen sowie die Angabe des Betrags des Gesamtmasseabbaus. Aufgrund der Überlagerung der Zersetzung von Polymer und Fasern ist eine reproduzierbare Auswertung des Faserabbaubereichs, welche laut EN ISO 11358 über die Auswertung mittels Tangentenmethode erfolgen sollte, und daher eine Angabe der Masseabbaustufen der Fasern ebenso wenig möglich wie die Angabe der Masseabbaustufen der PBAT-Komponente bei faserverstärkten Formulierungen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TGA-Messungen der losen Fasern (vgl. Abschnitt 4.2.2) zeigt sich, dass auch bei Anwendung als Verstärkungsmaterial in Kunststoffen Flachs thermisch am stärksten abgebaut wird. Thermo-oxidativ werden lediglich 1,6 % der gesamten Probemasse von PHA_Flachs10_2x zersetzt. Im Gegensatz dazu sind es im Fall von PHA_Kokos10_2x und PHA_Sisal10_2x 5,8 bzw. 5,7 %.

In Abb. 4.20 werden die Abbautemperatur-Intervalle der PHA-Komponente aller PHA/PBAT-Formulierungen graphisch dargestellt. Verallgemeinernd lässt sich die Aussage treffen, dass zusätzliche Verarbeitungsschritte zu einer zu niedrigeren Temperaturen verschobenen thermischen Zersetzung von nicht faserverstärktem PHA/PBAT führen, da direkt aus Granulat gepresste Formulierungen bei signifikant höheren Temperaturen zersetzt werden als Formulierungen mit zusätzlichen Verarbeitungsschritten. Außerdem beginnt der thermische Abbau bei den auf Pulverbasis hergestellten Formulierungen PBS_P_1x und

PBS_P_2× früher als bei den entsprechenden Formulierungen auf Granulatbasis PBS_G_1× und PBS_G_2×.

Ähnlich wie bei den PBS-Formulierungen beginnt auch im Fall der PHA/PBAT-Formulierungen die thermische Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen, wenn die Formulierungen faserverstärkt sind. Je höher der Fasergehalt ist, desto niedriger ist die Abbautemperatur der ersten Zersetzungstufe. Die niedrigste Zersetzungstemperatur tritt im Fall der Formulierung PHA-Hanf30_1× mit 246 °C (Mittelpunktswert) auf. Der Effekt ist bei den Formulierungen mit vorbehandelten Fasern deutlich schwächer ausgeprägt. Entsprechend den Faseranteilen ändern sich auch die Verhältnisse der Abbaustufen zueinander. Je höher der Fasergehalt der Formulierung ist, desto stärker ausgeprägt ist außerdem die thermo-oxidative Abbaustufe.

Hinsichtlich des Einflusses der Faservorbehandlung fällt bei Betrachtung der Onset-Temperatur der ersten Abbaustufe auf, dass die Zersetzung von Formulierungen mit vorbehandelten Fasern bei bis zu 8 °C höheren Temperaturen beginnt als jene von entsprechenden Formulierungen mit Fasern ohne Vorbehandlung.

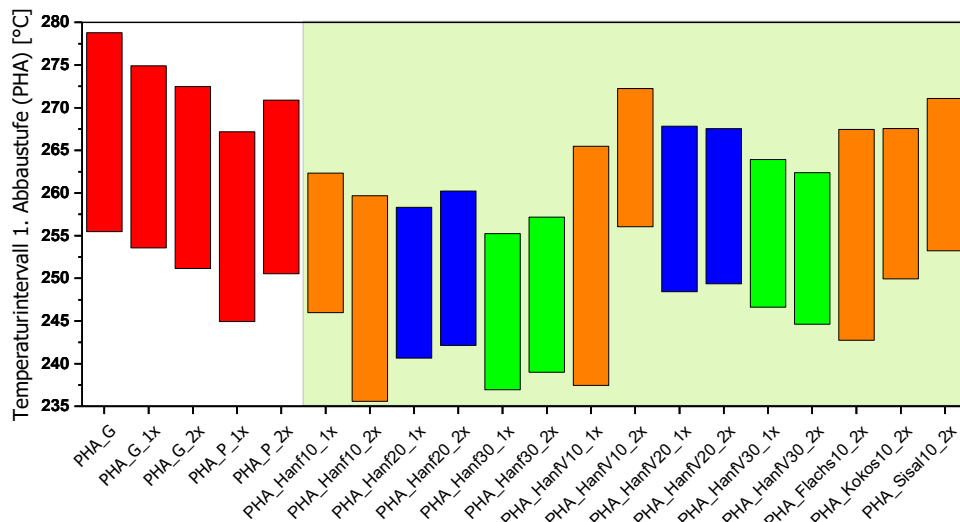


Abb. 4.20: Temperaturintervalle der nicht-oxidativen PHA-Hauptabbaustufe sämtlicher PHA/PBAT-Formulierungen.

Der Anteil der zersetzten Masse an der gesamten Probenmasse liegt in allen Fällen zwischen 98,4 und 100 %. Bei Betrachtung der Werte des Masseabbaus vor Umstellen des Spülgases auf O₂ fallen allerdings einige Unterschiede durch die vorangegangene Verarbeitung auf.

In Abb. 4.21 werden die Masseabbaustufen der oxidativen Zersetzung aller PHA/PBAT-Formulierungen quantitativ miteinander verglichen. Die auf Pulverbasis hergestellten Formulierungen weisen einen signifikant niedrigeren Wert (0,7 bzw. 1,0 %) für die thermo-

oxidative Abbaustufe als auf Granulatbasis hergestellte Formulierungen (3,0 bzw. 2,3 %) auf. Dementsprechend erfolgte bereits unter N₂-Spülgas die Zersetzung nahezu vollständig.

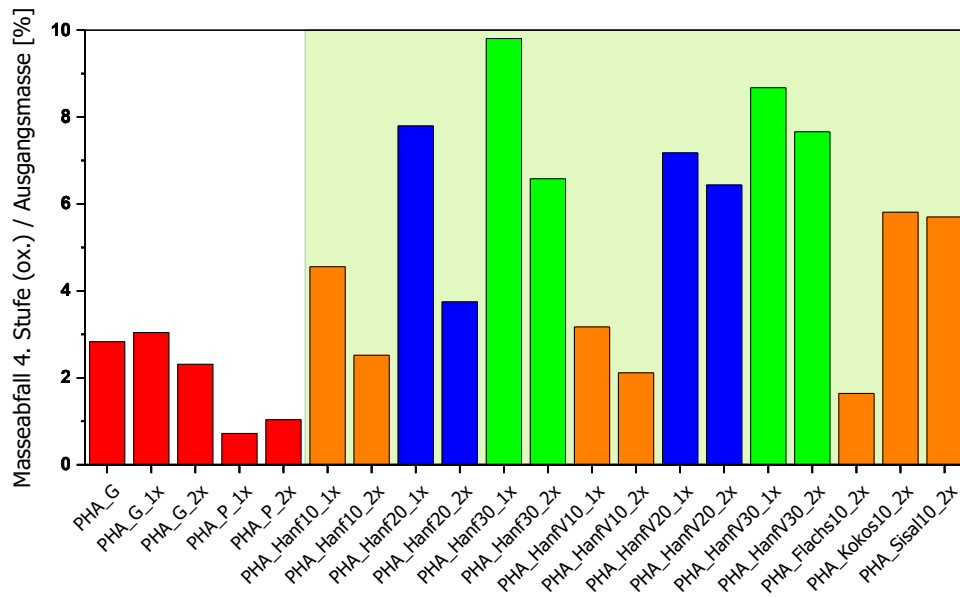


Abb. 4.21: Anteil der oxidativen Abbaustufe an der Gesamtmasse der jeweiligen PHA/PBAT-Formulierungen.

Der gleiche Effekt fällt beim Vergleich der faserverstärkten Formulierungen derselben Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Compoundierschritte auf: In allen Fällen wird bei zweimalig compoundierten Formulierungen ein signifikant größerer Anteil des Materials bereits vor 600 °C zersetzt, als dies bei den entsprechenden einmalig compoundierten Formulierungen der Fall ist. Es handelt sich um eine Abnahme der thermo-oxidativen Abbaustufe um mehr als 44 % bei Formulierungen mit unbehandelten und 19 % bei Formulierungen mit vorbehandelten Fasern.

Anhand Abb. 4.21 ist außerdem erkennbar, dass die thermo-oxidative Abbaustufe der Formulierungen mit vorbehandelten Fasern weniger stark ausgeprägt ist. Dies gilt allerdings nur für die einmalig compoundierten Formulierungen. Bei den zweimalig compoundierten Formulierungen ist der thermo-oxidative Abbau der Formulierungen mit unbehandelten Fasern deutlich schwächer ausgeprägt als jener der Formulierungen mit vorbehandelten Fasern. Zur zusätzlichen Veranschaulichung dieser Aspekte erfolgt in Abb. 4.22 die Gegenüberstellung von TGA-Kurven der PHA/PBAT-Formulierungen mit 30 Vol.-% Fasergehalt.

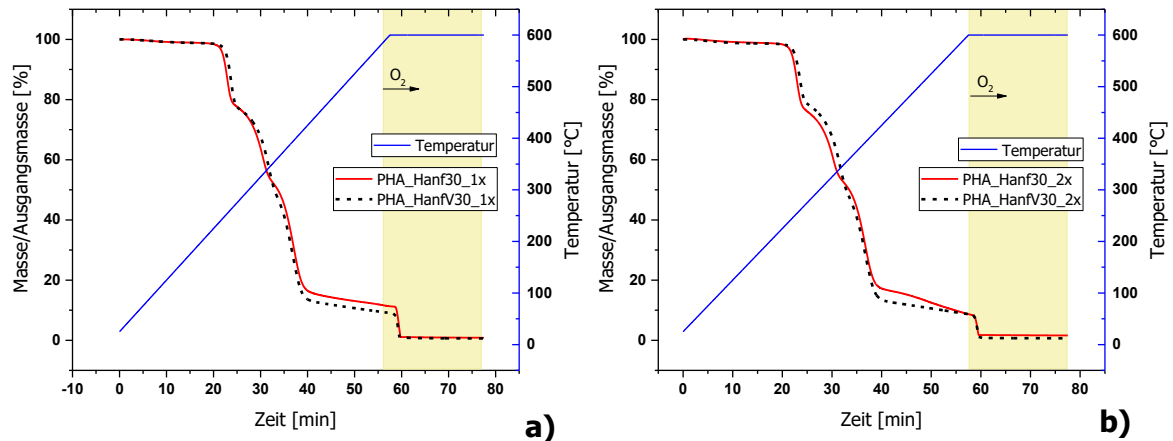


Abb. 4.22: TGA-Kurvenverläufe **a)** der Formulierungen PHA_Hanf30_1x und PHA_HanfV30_1x sowie **b)** der Formulierungen PHA_Hanf30_2x und PHA_HanfV30_2x.

4.3.4.1.2 Diskussion des thermischen Zersetzungsverhaltens

Der zu 32,5 % bestimmte PHA-Anteil am Blend stimmt nicht nur weitgehend mit den Herstellerangaben (ca. 35 %) überein, sondern erscheint auch bei Betrachtung der Lichtmikroskopie-Aufnahmen von PHA/PBAT-Dünnschnitten in Abb. 4.23 plausibel. Bei den ovalen Einschlüssen im polymeren Gesamtgefüge dürfte es sich um die PHA-Komponente handeln.

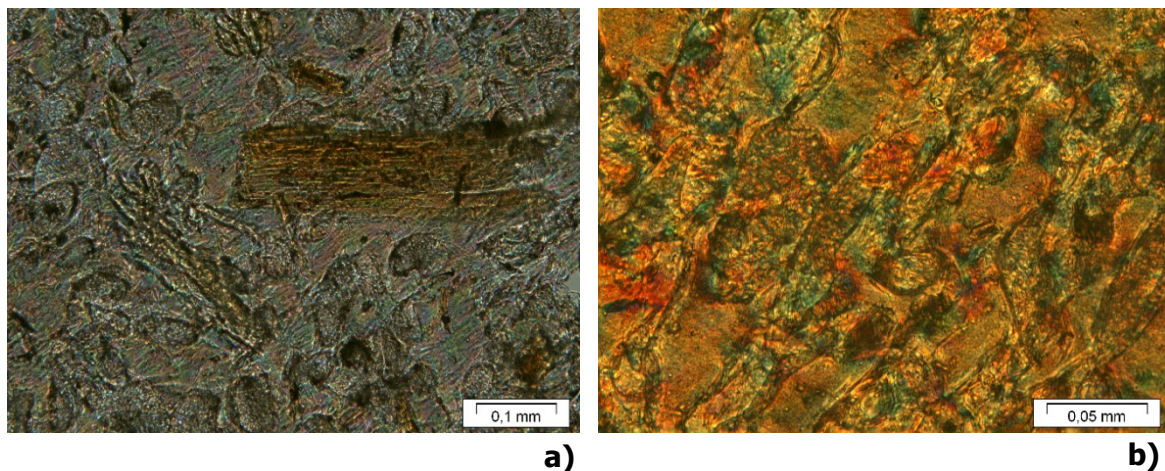


Abb. 4.23: Durchlicht-Mikroskopie-Aufnahmen von **a)** PHA_Sisal10_2x (200-fache Vergrößerung) und **b)** PHA_G (500-fache Vergrößerung). Erkennbar sind die annähernd elliptischen PHA-Einschlüsse in PBAT.

Aus den Resultaten ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Verarbeitung und chemischer Alterung der Proben ableitbar, von dem sowohl das polymere Matrixmaterial als auch insbesondere die Formulierungen der nicht vorbehandelten Fasern betroffen sind. Die in Abschnitt 4.3.3.1.2 im Zusammenhang mit der chemischen Alterung von PBS diskutierten Aspekte gelten auch für die PHA/PBAT-Formulierungen. Beispielsweise hängt der frühere

Zersetzungsbeginn höhergradig verstärkter Formulierungen höchstwahrscheinlich mit der Verarbeitung der entsprechenden Formulierungen bei höheren Temperaturen während des Compoundierens zusammen. Die geringere thermische Resistenz der Matrix dürfte mit einem durch die Verarbeitungsschritte Pulverisieren und Compoundieren verursachten Molmassenabbau zusammenzuhängen.

Die spätere thermische Zersetzung von Formulierungen mit Verstärkung durch vorbehandelte Fasern steht in Einklang mit den an den Fasern vorgenommenen TGA-Messungen. Durch den geringeren Anteil an Hemizellulose und Pektinen (vgl. Abschnitt 2.3.2) wird der Beginn der Faserzersetzung zu höheren Temperaturen verschoben. Offenbar wirkt sich diese Verschiebung auf das Gesamtabbauverhalten des Composites aus. Die betragsmäßig stärkere thermische Zersetzung von Formulierungen mit vorbehandelten Fasern lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Behandlung mit NaOH-Lösung thermisch resistente Bestandteile (z. B. wachsartige Substanzen und Lignin) entfernt werden (Sgriccia et al., 2008). Gleichzeitig liegt aufgrund des ähnlichen Zersetzungsverhaltes der einmalig und zweimalig compoundierten Formulierungen die Vermutung nahe, dass die verbliebenen Faserbestandteile durch die Alkalibehandlung alterungsunempfindlicher gemacht werden. Dies könnte mit veränderten intra- und intermolekularen Kräften durch die Substitution von H-Atomen der Zellulose durch Na-Atome zusammenhängen. Diese Art der Substitution wird beispielsweise von Barreto et al. (2011) vorgeschlagen.

4.3.4.2 Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie

4.3.4.2.1 Kurvenverläufe sowie Kristallisations- und Oxidationsverhalten

In Abb. 4.24 erfolgt ein grundlegender Vergleich zwischen den DSC-Kurvenverläufen einer nicht faserverstärkten (PHA_G_2x) und einer faserverstärktem PHA/PBAT-Formulierung (PHA_HanfV10_2x). Die Kurvenverläufe sind durch verschiedene endotherme sowie vereinzelt auftretende exotherme Peaks gekennzeichnet.

Bei sämtlichen Formulierungen kommt es analog zu den PBS-Formulierungen beim ersten Aufheizen zu einem Vorgang, der bei ca. 40 °C das Niveau der Kurve in Richtung größerer Endothermie verschiebt. Im Temperatur-Bereich von ca. 170 °C tritt ein Schmelzpeak auf, welcher der PHA-Komponente des Blends zuzuschreiben ist (Yoshie et al., 1996; Sudesh et al., 2000).

Beim zweiten Aufheizvorgang kommt es im Fall aller nicht verstärkten Formulierungen sowie teilweise auch bei Formulierungen mit 10 Vol.-% Faserverstärkung im Bereich von ca. 45 °C

zu einer exothermen Bande. Diese wird einem Kaltkristallisationsvorgang von PHA zugeschrieben (Javadi und Kramschuster et al., 2010; Martínez-Sanz et al., 2014). Nach dem Schmelzbereich von PHA verläuft die Kurve bis zu Temperaturen von ca. 230 bis 250 °C ohne jeglichen endothermen oder exothermen Ausschlag. In weiterer Folge tritt allerdings ein starker endothermer Peak auf, welcher bei weiter zunehmenden Temperaturen von einem exothermen Effekt überlagert wird.

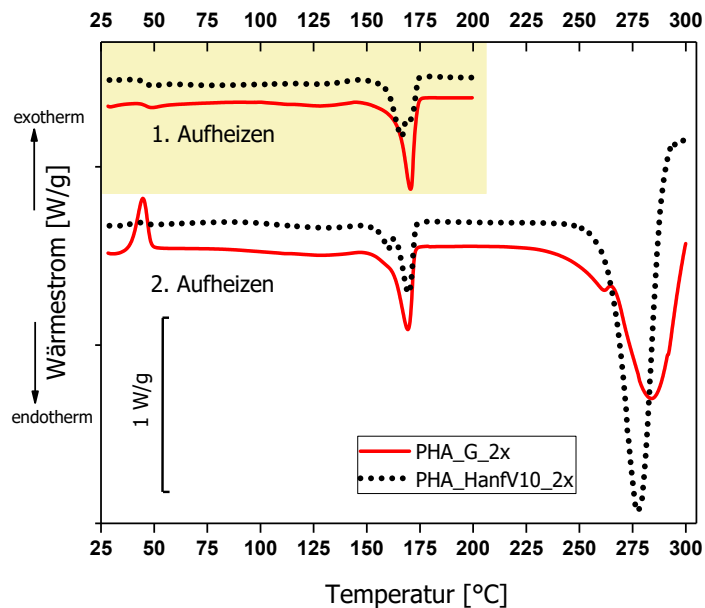


Abb. 4.24: Gegenüberstellung der DSC-Kurven beider Aufheizvorgänge von PHA_G_2× und PHA_HanfV10_2×.

In Abb. 4.25 erfolgt eine Gegenüberstellung der DSC-Kurve der Formulierung PHA_HanfV10_2× mit dem entsprechenden Verlauf der TGA-Kurve. Daraus ist erkennbar, dass der Beginn des endothermen Peaks mit der Onset-Temperatur des thermischen Abbaus von PHA zusammenfällt. Aufgrund dieser Gegebenheit ist der Schluss zulässig, dass die detektierte Endothermie mit dem nicht-oxidativen thermischen Abbau von PHA zusammenhängt.

Gleichzeitig kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem Peak um das Schmelzen einer weiteren Komponente handelt. Der Schmelzbereich des laut Hersteller zweiten Blend-Bestandteils PBAT wird in der Literatur mit ca. 120 °C angegeben (Weng et al., 2013). Außerdem bildet PBAT (insbesondere als Blend-Bestandteil) kein nennenswertes kristallines Gefüge aus (Javadi und Kramschuster et al., 2010). Ein weiterer Effekt, der diesen stark endothermen Bereich bei etwas höheren Temperaturen zu überlagern beginnt, ist die einsetzende exotherme Oxidation des Materials. Aufgrund dieses Vorgangs endet die Kurve im deutlich exothermen Bereich. In einigen Fällen treten bereits bei wesentlich niedrigeren

Temperaturen exotherme, offenbar oxidativ bedingte Effekte auf. Aus diesem Grund ist durch die resultierende Überlagerung der Wirkungen eine durchgängige Auswertung des Einsetzens der Zersetzungsvorgänge der diversen Formulierungen nicht möglich.

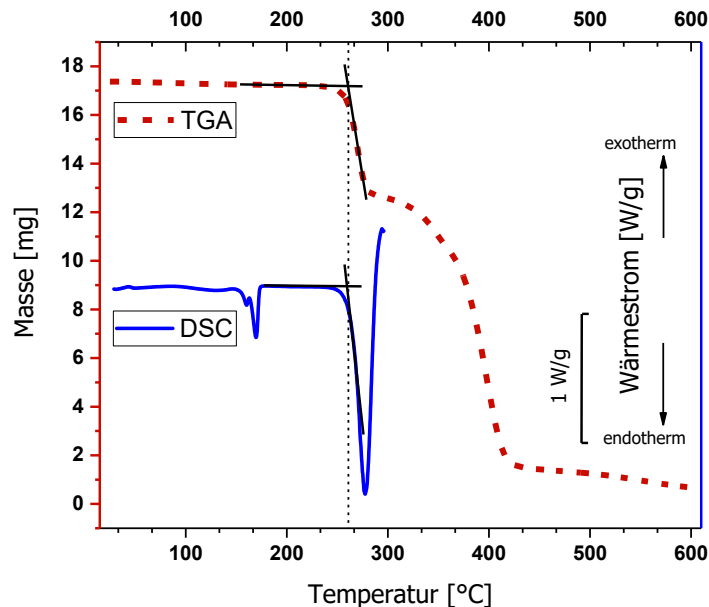


Abb. 4.25: Vergleich der DSC- mit der TGA-Kurve der Formulierung PHA_HanfV10_2x. Die Onset-Temperaturen des endothermen Kurvenabfalls bzw. der thermischen Zersetzung weisen denselben Wert auf.

Daher wurden für die thermisch-morphologische Materialcharakterisierung aus den DSC-Messungen ausschließlich Größen herangezogen, welche aus den entsprechenden Kurven bis zum Temperaturbereich von ca. 200 °C zu gewinnen sind. Das bedeutet, dass alle Effekte bis inklusive des Schmelzbereichs von PHA in der Auswertung erfasst wurden. In Abb. 4.26 ist die Lage der Effekte und der ihnen entsprechenden ausgewerteten Größen graphisch dargestellt.

Dabei tritt im Fall des ersten Aufheizens zunächst die bereits erwähnte Übergangstemperatur T_V zu größerer Endothermie aufgrund eines Verarbeitungseinflusses auf. Aus dem Verlauf der DSC-Kurve des zweiten Aufheizens wurde die Kaltkristallisationstemperatur T_K mit entsprechender Enthalpie ΔH_K ermittelt, sofern Kaltkristallisation bei der entsprechenden Formulierung auftritt. Aus den Kurven beider Aufheizvorgänge wurden im Zusammenhang mit dem Schmelzpeak von PHA sowohl die Schmelzpeaktemperatur T_S als auch die Schmelzenthalpie ΔH_S ermittelt.

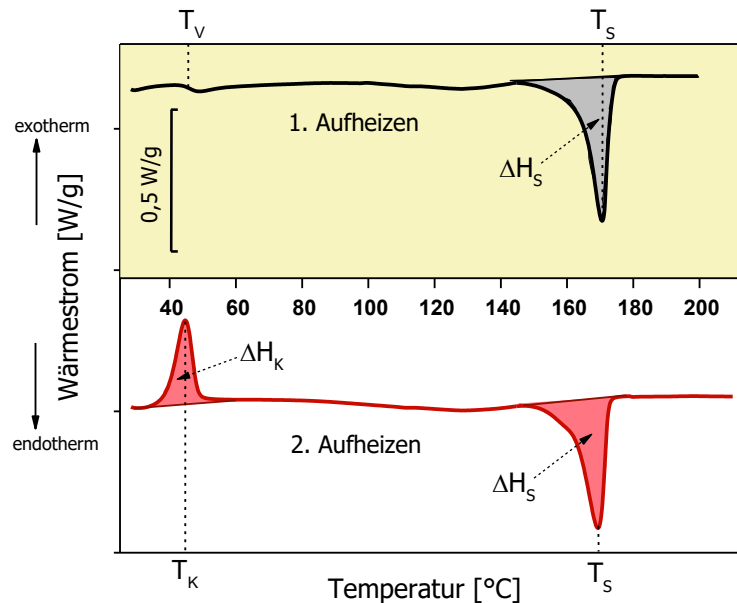


Abb. 4.26: DSC-Kurven der Formulierung PHA_HanfV10_2× mit Angabe der ausgewerteten Größen.

Die im Anhang (Tab. 7.12) zusammengefassten Resultate bezüglich der Kaltkristallisation umfassen die Kristallisationsenthalpien in Abhängigkeit der einzelnen Formulierungen. Am höchsten liegt die Enthalpie mit Werten um 10 J/g bei den Formulierungen PHA_G_1×, PHA_G_2×, PHA_P_1× und PHA_P_2×. Nur für PHA_Hanf10_1×, PHA_Hanf10_2×, PHA_Hanf10_2×, PHA_Hanf10_2× und PHA_Hanf20_1× konnte im Fall von faserverstärkten Formulierungen die Enthalpie der Kaltkristallisation bestimmt werden. Bei allen anderen faserverstärkten Formulierungen bildet sich kein auswertbarer Peak aus.

In den meisten Fällen weist die Kurve im Schmelzbereich von PHA zwei Extrema auf. Die entsprechenden Schmelzpeaktemperaturen sind ebenfalls dem Anhang (Tab. 7.12) zu entnehmen. Dabei wird im Fall von zwei lokalen Schmelzmaxima die Temperatur des jeweils größeren Maximums angegeben. Alle Temperatur-Werte enthalten die Zusatzangabe, ob sie sich auf den bei niedriger (Peak 1) oder hoher Temperatur liegenden Schmelzpeak (Peak 2) beziehen. Während der erste Peak beim ersten Aufheizen im Fall der nicht verstärkten oder nur mit 10 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen dominiert, ist der zweite Peak bei den höhergradig verstärkten Formulierungen sowie bei allen Formulierungen in den Kurven des zweiten Aufheizens stärker ausgeprägt. Dabei verschieben sich die Schmelzpeaks mit zunehmendem Fasergehalt zu niedrigeren Temperaturen.

Im Anhang (Tab. 7.12) sind außerdem die auf Basis des Anteils an PHA am gesamten Probengewicht (32,5 %), der ermittelten Schmelzenthalpie sowie der theoretischen Schmelzenthalpie ΔH_s^0 von 100 % kristallinem PHB berechneten Kristallisationsgrade

sämtlicher PHA/PBAT-Formulierungen angegeben. Dass PHA auch einen HV-Anteil von 2 % aufweist, wurde angesichts des geringen Prozentsatzes vernachlässigt. Für Fälle mit auftretender Kaltkristallisation wurde die Kaltkristallisationsenthalpie von der Schmelzenthalpie subtrahiert und basierend darauf auch der korrigierte, tatsächliche Kristallisationsgrad berechnet. Als ΔH_s^0 wurde ein Wert von 146 J/g zur Berechnung herangezogen (Laycock et al., 2013; Loureiro et al., 2014).

In Abb. 4.27 werden die tatsächlichen Kristallisationsgrade der einzelnen Formulierungen miteinander verglichen. Es muss beachtet werden, dass es sich hierbei ausschließlich um die Kristallisationsgrade der PHA-Komponente handelt. Die exakten Kristallisationsgrade hängen insbesondere vom Fasergehalt der jeweiligen Formulierung ab. Darüber hinaus ergeben sich Abhängigkeiten von der Faservorbehandlung. Nicht zuletzt hängt der Kristallisationsgrad aber auch stark davon ab, ob es sich um einen Wert aus der Kurve des ersten oder zweiten Aufheizens handelt. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen den Kristallisationsgraden aus erstem und zweitem Aufheizen im Fall der nicht faserverstärkten Formulierungen. So lagen die aus dem zweiten Aufheizvorgang bestimmten tatsächlichen Kristallisationsgrade bei äußerst niedrigen Werten von größtenteils unter 30 %.

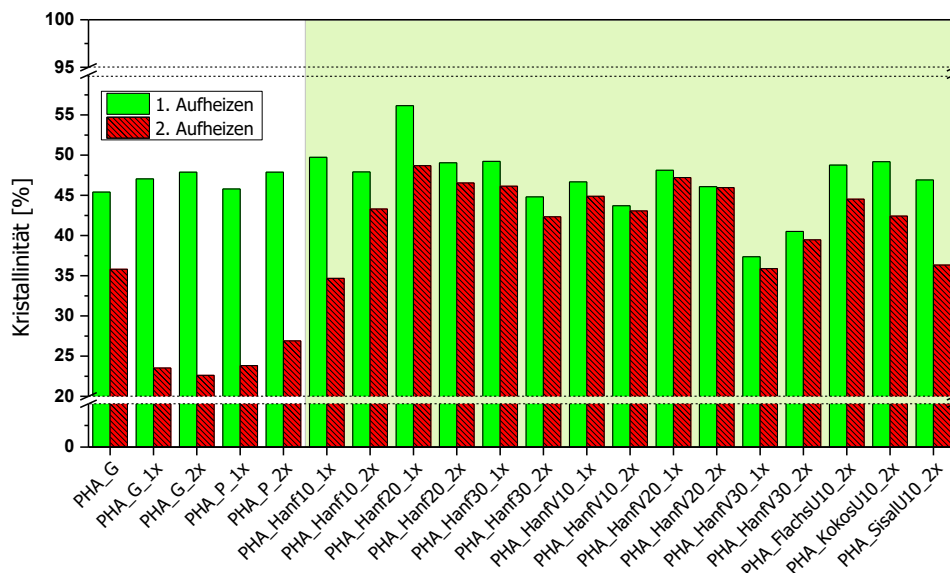


Abb. 4.27: Kristallisationsgrade der unterschiedlichen PHA/PBAT-Formulierungen.

Hinsichtlich der Kristallisationsgrade nach der Verarbeitung ergibt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den nicht verstärkten und den mit 10 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen. Der Kristallisationsgrad der mit 10 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen weist außerdem keine wesentliche Abhängigkeit von der Faserart auf.

Grundsätzlich liegen die Kristallisationsgrade der Formulierungen mit vorbehandelten Fasern auf einem niedrigeren Niveau als jene mit nicht vorbehandelten Fasern. Eine Faserverstärkung von 20 Vol.-% dürfte, unabhängig davon, ob es sich um vorbehandelte oder nicht vorbehandelte Fasern handelt, die stärkste Kristallisation im PHA-Gefüge auslösen. Besonders niedrig sind die Kristallisationsgrade der mit 30 Vol.-% unbehandelten Fasern verstärkten Formulierungen. Im Allgemeinen lässt sich keine Beeinflussung durch die Anzahl der Compoundierschritte feststellen.

4.3.4.2.2 Diskussion des Kristallisations- und Oxidationsverhaltens

Bei der Schulter in den Kurvenverläufen des ersten Aufheizens bei ca. 40 °C handelt es sich offenbar um denselben Verarbeitungseffekt, welcher auch bei PBS auftritt und in Abschnitt 4.3.3.2.2 erläutert wurde. So dürfte es auch bei der Verarbeitung von PHA bei 40 °C zu isothermem Kristallisieren kommen, welches bei DSC-Messungen diesen Temperatureffekt auslöst.

Der Temperaturbereich, in welchem die Kristallit-Wachstumsgeschwindigkeit von PHB am größten ist, liegt zwar zwischen 60 und 90 °C (Laycock et al., 2013). Dennoch bestätigt die bei ca. 45 °C auftretende Kaltkristallisation, dass auch bei tiefer liegenden Temperaturen Kristallisationsvorgänge möglich sind. Sie tritt allerdings nur beim zweiten Aufheizvorgang auf. Trotz der niedrigeren Abkühlrate der verwendeten DSC-Methode verglichen mit jener beim Verarbeitungsprozess der Prüfkörper-Platten konnte die Kristallisation offenbar weniger stark erfolgen. Denn im Unterschied zum Verarbeitungsprozess fehlte das isotherme Intervall bei 40 °C. Davon sind insbesondere nicht verstärkte Formulierungen betroffen; erst mit zunehmendem Fasergehalt dürfte die daraus folgende nukleierende Wirkung PHA schneller auskristallisieren lassen. Erkennbar ist dies durch den geringeren Unterschied zwischen den Kristallisationsgraden aus erstem und zweitem Aufheizen. Dadurch kommt es beim zweiten Aufheizen nur bei nicht oder niedrig gefüllten Formulierungen im Zuge der Kaltkristallisation zur Fortsetzung des Kristallisationsvorgangs. Das Auftreten zweier Schmelzpeaks impliziert nicht das Vorhandensein zweier unterschiedlicher kristalliner Systeme. Vielmehr handelt es sich anderen Publikationen zufolge um einen Rekristallisationseffekt (Yoshie et al., 1996; Laycock et al., 2013; Martínez-Sanz et al., 2014). Dieser Effekt wird in der Fachliteratur auf unterschiedliche Weise begründet. Jedenfalls neigen imperfekte bzw. nicht vollständig ausgebildete Kristallite zur Rekristallisation und Ausbildung stärker ausgeprägter Kristallite (Martínez-Sanz et al., 2014). Auf Basis dessen ergibt sich gemäß den Kristallinitätsergebnissen, dass

Faserverstärkung bei PHA bereits beim Abkühlen zur Ausbildung nahezu vollständig auskristallisierter Bereiche führt. Für nicht verstärkte Formulierungen ist dazu eine Rekristallisation notwendig.

Gleichzeitig ist nachgewiesen, dass Kristallite mit geringer Lamellendicke bei niedrigeren Temperaturen als solche mit größerer Lamellendicke schmelzen (Sudesh et al., 2000). Aus den mit zunehmendem Fasergehalt zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Schmelzpeaks lässt sich daher ableiten, dass die Kristallite kleiner sind als bei nicht verstärkten Formulierungen. Die Faserverstärkung führt demzufolge zu vielen Kristalliten, welche aufgrund ihrer geringeren maximalen Größe während des Abkühlens schneller vollständig auskristallisieren können. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Theorie der nukleierenden Wirkung von Fremdkörpern in Polymeren, wie sie auch für PHA nachgewiesen werden konnte (Martínez-Sanz et al., 2014).

Einerseits ist insbesondere anhand der mit 20 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen eine kristallisationsfördernde Wirkung durch die Faserverstärkung erkennbar. Andererseits kommt es durch eine weitere Erhöhung des Fasergehalts vermutlich aufgrund der zunehmenden Störstellenwirkung der Fasern zu einer Inhibierung des Kristallitwachstums, wie die Kristallinitätswerte der PHA_Hanf30-Formulierungen zeigen. Dass die Kristallisationsgrade durch die Vorbehandlung der Fasern abnehmen, hängt vermutlich mit der Fibrillierung der Fasern zusammen, da die Oberflächenrauigkeit die Ausbildung des kristallinen Gefüges direkt an der Grenzfläche zur Faser stören könnte. Generell liegen die Kristallisationsgrade von PHA unter den aus diversen Publikationen zu erwartenden Werten. Allerdings dürfte dieser Umstand damit zu tun haben, dass in Blends mit PBAT die Kristallisation von PHA etwas gehemmt ist (Javadi und Kramschuster et al., 2010).

4.3.4.3 Zugprüfung

4.3.4.3.1 Spannungs-Dehnungs-Kurven und mechanische Eigenschaften

In Abb. 4.28 sind die Spannungs-Dehnungs-Verläufe am Beispiel einiger verstärkter sowie nicht verstärkter Formulierungen dargestellt. Die Kurven weisen unabhängig davon, ob es sich um verstärktes oder nicht faserverstärktes PHA/PBAT handelt, keine Streckgrenze auf.

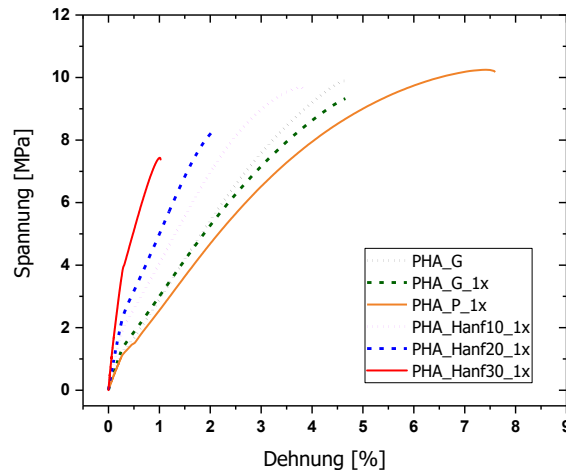


Abb. 4.28: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme nicht verstärkter sowie hanffaserverstärkter Formulierungen.

In Abb. 4.29 sind die Zugmodul-Werte aller PHA/PBAT-Formulierungen dargestellt. Daraus ist eine Zunahme der Steifigkeit mit zunehmendem Fasergehalt ersichtlich. Der Modul der nicht verstärkten Formulierungen liegt konstant bei ca. 450 MPa. Während der Anstieg der Steifigkeit von den nicht verstärkten zu den mit 10 Vol.-% verstärkten Formulierungen vergleichsweise moderat ausfällt, kommt es in den nächsten Schritten der Fasergehaltserhöhung zu einer stärker ausgeprägten Steifigkeitserhöhung. Das Niveau der Zugmoduln liegt bei den mit 30 Vol.-% verstärkten Formulierungen in einem Bereich zwischen ca. 1.250 und 1.400 MPa. Die genauen Modul-Werte sind abhängig von der Anzahl der Compoundierschritte. In den meisten Fällen kommt es durch das zweite Compoundieren zu einer Abnahme der Steifigkeit. Davon ausgenommen sind die PHA_HanfV10-Formulierungen.

Aus Abb. 4.29 ist außerdem ersichtlich, dass die Faservorbehandlung der Hanffasern teilweise zu einer Beeinflussung der Steifigkeit führt. Tendenziell sorgt die Faservorbehandlung für eine Steifigkeitserhöhung. Im Fall der mit 20 Vol.-% Fasern verstärkten Formulierungen kommt es zu einer markanten Zunahme der Steifigkeit durch die Faservorbehandlung. Bei den restlichen Formulierungen lässt sich dieser Effekt nur in abgeschwächter Form oder gar nicht feststellen. Bezüglich der unterschiedlichen Faserarten lassen sich geringfügige Unterschiede im resultierenden Zugmodul feststellen. Sisal und Hanf scheinen in einem etwas höheren Grad steifigkeitserhöhend zu wirken als Flachs, welcher die geringste Verstärkungswirkung aufweist.

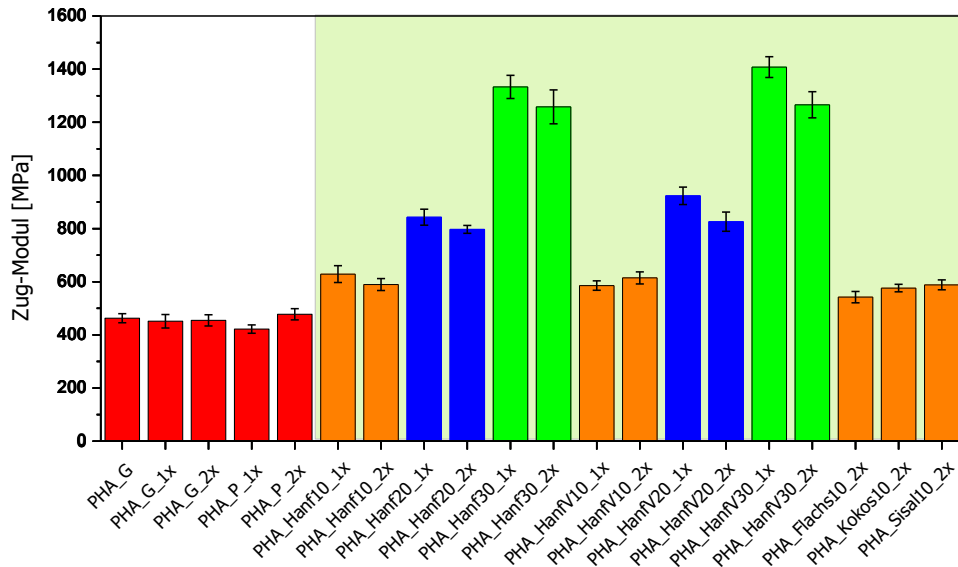


Abb. 4.29: Die Zugmoduln der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

In Abb. 4.30 erfolgt die Darstellung der Zugfestigkeitswerte aller Formulierungen in graphischer Form. Im Vergleich zur Steifigkeit wird die Festigkeit von PHA/PBAT-Formulierungen in einem geringeren Ausmaß sowie in keine eindeutige Richtung beeinflusst. Faserverstärkung kann zu einer Erhöhung sowie zu einer Verringerung des Festigkeitsniveaus führen.

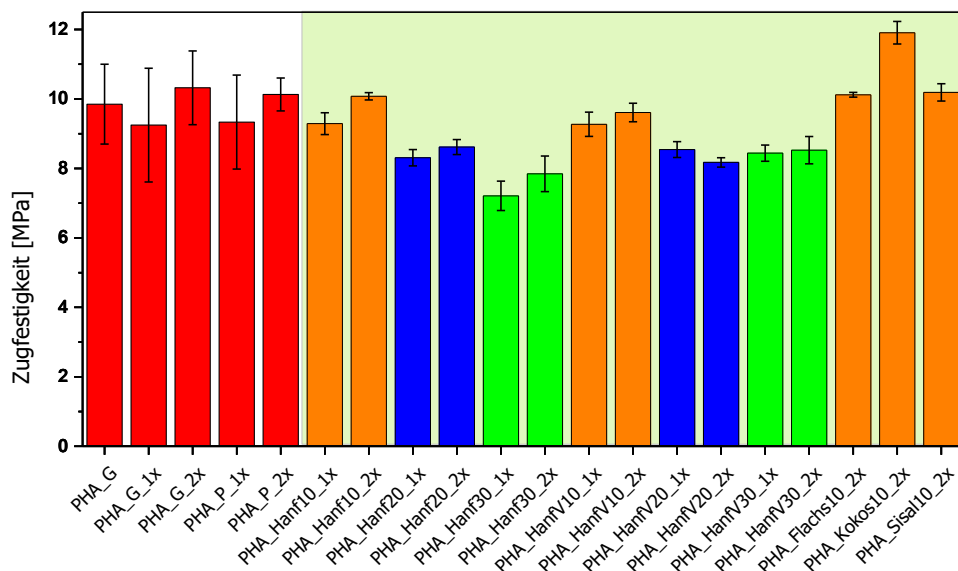


Abb. 4.30: Die Zugfestigkeiten der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Anhand der hanffaserverstärkten Formulierungen zeigt sich, dass sich ein zunehmender Faseranteil festigkeitsvermindernd auswirkt. Während es bei 10 Vol.-% Faserverstärkung zu keiner wesentlichen Änderung der Zugfestigkeit verglichen mit den Werten der

unverstärkten Formulierungen kommt, nimmt die Festigkeit bei den PHA_Hanf20- sowie PHA_Hanf30-Formulierungen signifikant niedrigere Werte an. Dabei muss beachtet werden, dass die Faservorbehandlung den Effekt der Festigkeitsabnahme bei hohem Faseranteil entscheidend abschwächt. Dies wird durch das höhere Festigkeitsniveau von PHA_HanfV30_1× und PHA_HanfV30_2× verglichen mit den Formulierungen PHA_HanfV30_1× und PHA_Hanf30_2× deutlich.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der nicht verstärkten Formulierungen fällt die im Vergleich mit den verstärkten Formulierungen hohe Streuung der Bruchfestigkeitswerte auf. Die Signifikanzsprüfungen ließen daher keine definitive Aussage zu, ob die zweimalig compoundierten Formulierungen eine signifikant höhere Festigkeit aufweisen. Im Fall der verstärkten Formulierungen ist dieser Trend jedenfalls zum größten Teil signifikant. Der Vergleich der Verstärkungswirkung der verschiedenen Faserarten zeigt, dass Kokosfasern im Gegensatz zu den Faserarten Flachs, Hanf und Sisal eine eindeutige Zunahme der Zugfestigkeit verursachen. Flachs-, Hanf- und Sisalfasern wirken sich weder festigkeitserhöhend noch -vermindernd auf die Formulierungen aus.

In Abb. 4.31 erfolgt die Darstellung der Bruchdehnungen aller Formulierungen in graphischer Form. Die Bruchdehnungen hängen vor allem von den Verarbeitungsschritten, den Fasergehalten sowie den Faserarten ab. So ist aus Abb. 4.31 ersichtlich, dass mit zunehmender Faserverstärkung die Bruchdehnung abnimmt.

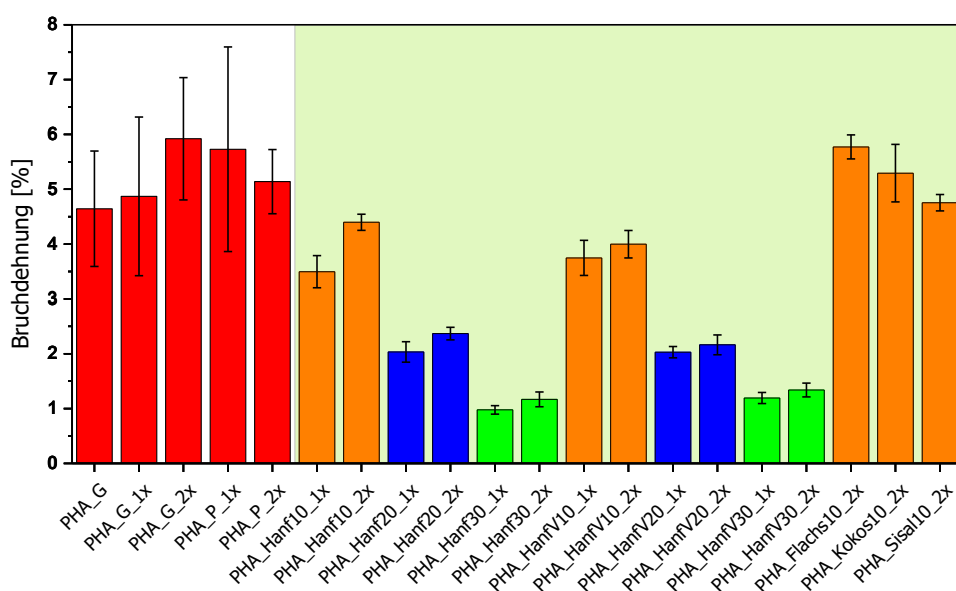


Abb. 4.31: Die Bruchdehnungen der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Die Faservorbehandlung wirkt sich abhängig von den Fasergehalten in unterschiedlicher Weise auf die Bruchdehnung der Formulierungen aus. Deshalb kann keine allgemeine Aussage über deren Beeinflussung aufgrund der Faserbehandlung getroffen werden.

Eindeutiger lässt sich der Einfluss der Faserarten auf die Bruchdehnung zusammenfassen. Kokos- und Sisalverstärkung führen verglichen mit den entsprechenden unverstärkten Formulierungen zu keiner Änderung der Bruchdehnung, während Hanffasern diese vermindern. Die Verstärkung mit Flachfasern führt hingegen zu einer leichten Erhöhung der Bruchdehnung.

In Abb. 4.32 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven von faserverstärkten (mit vorbehandelten Hanffasern) PHA/PBAT-Formulierungen dargestellt. Durch zweimaliges Compoundieren kommt es bei den hanffaserverstärkten Formulierungen in allen Fällen zu einer Erhöhung der Bruchdehnung.

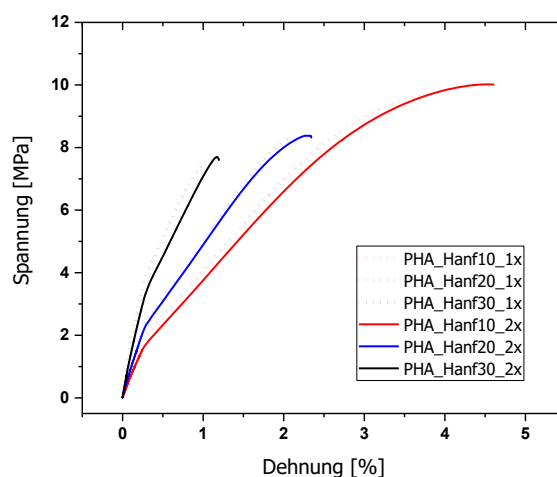


Abb. 4.32: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von PHA/PBAT-Formulierungen zur Veranschaulichung des Einflusses der Compoundierschritte.

In Tab. 4.4 sind die wichtigsten Ergebnisse aus den Zugversuchen an den PHA/PBAT-Formulierungen zusammenfassend aufgelistet. Die genauen Werte des Zugmoduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung aller Formulierungen sind im Anhang (Tab. 7.13) zusammengefasst. Die zur Zusammenfassung der Ergebnisse dienende qualitative Gegenüberstellung aller PHA/PBAT-Formulierungen erfolgt in Tab. 7.14 (Zugmodul), Tab. 7.15 (Zugfestigkeit) sowie Tab. 7.16 (Bruchdehnung).

Tabelle 4.4: Übersicht über die Beeinflussung mechanischer Eigenschaften durch Verarbeitung und Faserverstärkung.

			Beeinflusste(r) Eigenschaft/Kennwert		
			E_T	σ_M	ϵ_B
Einflussfaktoren	Ver- arbeitungs- schritte	<i>Compoundieren</i>	Abnahme (faser- verstärkt)	kein Einfluss	Zunahme
		<i>Mahlen und Pelletieren</i>	kein Einfluss	kein Einfluss	kein Einfluss
	Faser- verstärkung	\nearrow <i>Fasergehalt</i>	Zunahme	Abnahme; Zunahme (bis 10 %, Kokos)	Abnahme
		<i>Faser- behandlung</i>	Zunahme	Zunahme (30 %)	kein Einfluss
		<i>Faserart</i>	Hanf, Kokos & Sisal \uparrow Flachs \nearrow	Kokos \uparrow	Flachs \nearrow Hanf \downarrow

4.3.4.3.2 Diskussion der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften

Sowohl die Steifigkeit als auch die Festigkeit des PHA/PBAT-Blends weisen verglichen mit in weiteren Publikationen angegebenen Ergebnissen äußerst niedrige Kennwerte auf (Javadi und Kramschuster et al., 2010). Beispielsweise weist die Zugfestigkeit eines vergleichbaren PHA/PBAT-Blends (mit dem Komponentenverhältnis 30:70) 18,9 MPa auf. Auch im Fall des Zugmoduls können die Ergebnisse dieser Arbeit den aus der Literatur bekannten Referenzwert von 630 MPa nicht bestätigen.

Insbesondere hinsichtlich des niedrigeren Festigkeitswertes, aber auch bezüglich der verminderten Steifigkeit scheint die Erklärung im Mischverhalten der beiden Blend-Komponenten zu liegen. Die körnigen Bruchflächen der Zugprüfstäbe weisen auf eine unzureichende Kompatibilität der beiden Phasen hin, welche zum verminderten mechanischen Eigenschaftsniveau führen dürfte. Abgesehen von reinen Materialeigenschaften können Kennwertunterschiede aber auch auf unterschiedliche Herstellbedingungen der Prüfkörper und Prüfparameter zurückgeführt werden.

Die Zunahme der Steifigkeit mit steigendem Fasergehalt ist eine direkte Auswirkung der größeren Steifigkeit der Fasern verglichen mit der Matrix. Die tendenziell abnehmende Steifigkeit der faserverstärkten Formulierungen mit zunehmender Anzahl an Compoundierschritten dürfte in erster Linie mit den niedrigeren tatsächlichen Fasergehalten der zweimalig compoundierten Formulierungen zusammenhängen.

Aus demselben Grund erhöht sich im Gegenzug die Bruchdehnung der zweimalig compoundierten Formulierungen. Die Zunahme der Bruchdehnung dürfte außerdem mit den in Abschnitt 4.3.2 behandelten Aspekten der verbesserten Durchmischung von Fasern und Matrix bzw. der stärkeren Benetzung der Fasern durch die Matrix zusammenhängen. Dieser Umstand äußert sich vor allem im Fall der Formulierungen mit nicht vorbehandelten Hanffasern auch in einer erhöhten Zugfestigkeit (vgl. Abb. 4.32).

Durch die Faserbehandlung dürfte die Faser-Matrix-Haftung leicht verbessert worden sein. Dies zeigt sich in der erhöhten Steifigkeit und Festigkeit der entsprechenden Formulierungen. Es wird vermutet, dass die Oberflächenrauigkeit der Fasern einen entscheidenden Einfluss auf diverse mechanische Eigenschaften hat, da erhöhte Rauigkeit eine bessere mechanische Haftung mit dem Matrixmaterial ermöglicht (Frollini et al., 2012; Frollini et al., 2013; Frollini et al., 2015). Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wurde, kam es durch die Alkalibehandlung zu einer Fibrillierung und damit zu einer Oberflächenaufrauung der Fasern. Durch eine bessere Haftung kann die Zugbeanspruchung besser auf die Fasern übertragen werden. Es zeigt sich jedoch, dass sich der Effekt der Faserbehandlung im Fall der Zugfestigkeit nur bei 30 Vol.-% Fasergehalt spürbar auswirkt.

Dennoch überwiegt speziell bei hohen Fasergehalten der bruchfördernde Charakter der Fasern. Denn gerade bei nicht vorbehandelten Fasern ist die Haftung zur Matrix nicht bzw. nur bedingt gegeben. Dieser Umstand ist anhand von Abb. 4.33 zu erkennen, welche die fehlende Anbindung von Fasern an der Matrix am Beispiel von PHA_Hanf30_1× zeigt. Zwar dürften die Risse an der Faser-Matrix-Grenzfläche der betroffenen Bereiche in dieser Form erst bei der Herstellung des Mikrotomschnitts entstanden sein; dennoch zeigt sich an diesem Beispiel die schwache Anbindung der Faser an die Matrix.

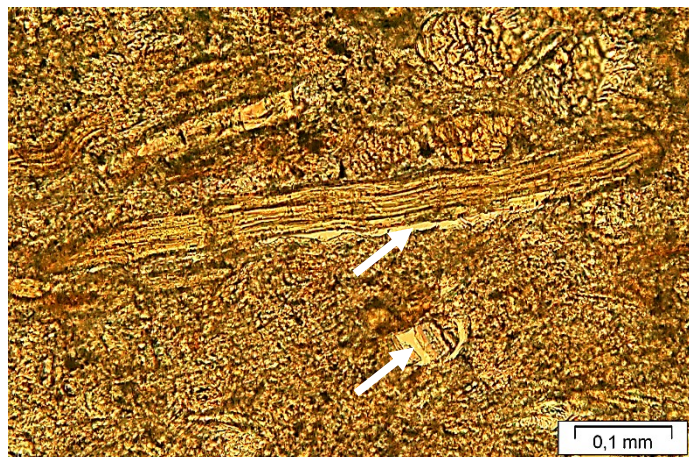


Abb. 4.33: Durchlicht-Mikroskopie-Aufnahme von PHA_Hanf30_1× (200-fache Vergrößerung). Mit den Pfeilen sind Bereiche fehlender Faser-Matrix-Anbindung gekennzeichnet.

Am Beispiel von PHA_Kokos10_2× zeigt sich, dass es zumindest bei niedrigen Füllgraden auch zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit kommen kann. Neben den Festigkeitseigenschaften der Fasern selbst dürfte insbesondere die Faserlänge entscheidend sein. Die Kokosfasern wiesen die größte durchschnittliche Faserlänge auf. Je länger die Faser ist, desto größer wird die Grenzfläche zwischen Matrix und Faser, sodass die Kraftübertragung erleichtert ist und die Zugfestigkeit steigt. Konkret ist bei gleicher Grenzflächen-Scherfestigkeit (engl. *interfacial shear strength*, IFSS) mit zunehmender Faserlänge ein Anstieg der Zugfestigkeit zu erwarten (Hirano et al., 2013).

Auch bei den weiteren Auswirkungen der unterschiedlichen Faserarten auf die mechanischen Eigenschaften handelt es sich im Allgemeinen zwar um teilweise signifikante, aber meist geringe Unterschiede. Diese stehen zum größten Teil in keinem direkten Zusammenhang mit den mechanischen Fasereigenschaften selbst, da die mechanischen Eigenschaften der Composites ohnehin auf niedrigerem Niveau liegen als die jeweils verstärkend wirkende Einzelkomponente. Vielmehr kommt es neben den erwähnten fasergeometrischen Aspekten auf die unter anderem durch IFSS bestimmte Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix an (Hirano et al., 2013). Außerdem können Unterschiede in den tatsächlichen Fasergehalten Auswirkungen auf die diversen Kennwerte haben. Beispielsweise könnte der geringfügig niedrigere Fasergehalt von PHA_Flachs10_2× mit dem niedrigeren Zugmodul und der höheren Bruchdehnung dieser Formulierung zu einem gewissen Grad im Zusammenhang stehen.

4.3.4.4 Schlagbiegeversuche

4.3.4.4.1 Charakterisierung des Impact-Verhaltens

Die graphische Darstellung der Ergebnisse der Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuche sämtlicher PHA/PBAT-Formulierungen erfolgt in Abb. 4.34. Das Impact-Verhalten ist durch eine vergleichsweise geringe Schlagzähigkeit gekennzeichnet. Die Schlagzähigkeit des Polymers ohne Faserzusatz liegt je nach Verarbeitungsart bei Werten im Bereich von 10 kJ/m². Die Kerbschlagzähigkeitswerte des Matrixmaterials betragen knapp 4 kJ/m².

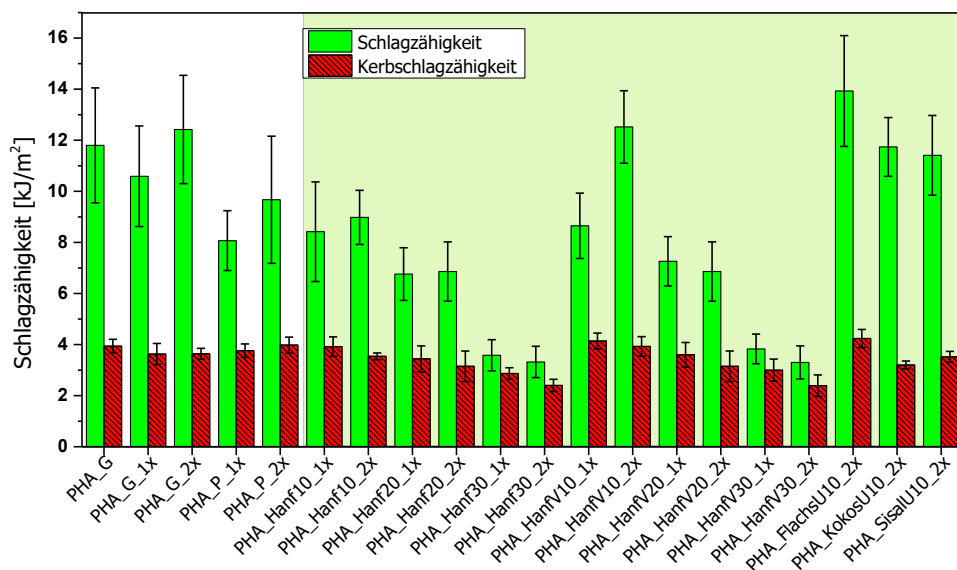


Abb. 4.34: Schlag- sowie Kerbschlagzähigkeitswerte der PHA/PBAT-Formulierungen mit Angabe der Standardabweichung.

Die Schlagzähigkeit der nicht verstärkten Formulierungen hängt demnach vor allem von der Verarbeitung des Materials ab. Insbesondere kommt es zu einer signifikanten Abnahme der Schlagzähigkeit durch den Mahl- bzw. Pelletierprozess des Polymers. Bei ganzheitlicher Betrachtung der Ergebnisse kann hingegen keine eindeutige Beeinflussung der Schlagzähigkeit der Formulierungen durch die Anzahl der Compoundiervorgänge festgestellt werden.

Die Verstärkung des Polymers mit Hanffasern wirkt sich grundsätzlich schlagzähigkeitsverminderend aus. Einzig PHA_HanfV10_2x weist gegenüber unverstärktem Matrixmaterial eine höhere oder zumindest gleichwertige Schlagzähigkeit auf. Im Allgemeinen kann aber keine schlagzähigkeitserhöhende Wirkung durch die Faservorbehandlung konstatiert werden.

Im Gegensatz zu 10 Vol.-%-Hanffaserverstärkung führt der Einsatz von Flachsfasern als Verstärkungsmaterial zu einer signifikanten Erhöhung der Schlagzähigkeit von PHA/PBAT. Auch Kokos- und Sisalfasern wirken zum Teil schlagzähigkeitserhöhend, zumindest aber nicht schlagzähigkeitssenkend. Im Vergleich zu PHA_Hanf10_2× weisen daher sowohl PHA_Flachs10_2× als auch PHA_Kokos10_2× und PHA_Sisal10_2× signifikant höhere Schlagzähigkeiten auf.

Hinsichtlich der Kerbschlagzähigkeit ist im Fall der unverstärkten Formulierungen eine Abnahme derselben durch den Compoundierprozess, nicht aber durch das Pulverisieren bzw. Pelletieren festzustellen. Bei den verstärkten Formulierungen ist eine Tendenz zur Abnahme der Kerbschlagzähigkeit ausschließlich durch den zweiten Compoundierschritt erkennbar.

Tendenziell nimmt die Kerbschlagzähigkeit durch Faserverstärkung analog zur Schlagzähigkeit geringere Werte an. Dies betrifft insbesondere höhergradig hanffaserverstärkte Formulierungen. Von allen Faserarten wirkt Kokos am deutlichsten kerbschlagzähigkeitssenkend. Jedoch liegt die Kerbschlagzähigkeit des Polymers bei bereits dermaßen niedrigen Werten, dass es sich im Fall einer Verminderung der Kerbschlagzähigkeit durch jegliche Faserverstärkung um vergleichsweise geringe Beträge handelt.

Teilweise kommt es auch zu einer Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit durch die Faserverstärkung. Vor allem PHA_Flachs10_2× weist kerbschlagzähigkeitserhöhende Tendenzen auf. Auch die Kerbschlagzähigkeit von PHA_HanfV10_1× liegt auf einem vergleichsweise hohen Niveau. Aufgrund der übrigen Werte von Formulierungen mit vorbehandelten Fasern kann im Allgemeinen jedoch von keiner kerbschlagzähigkeitserhöhenden Wirkung der Faservorbehandlung ausgegangen werden.

Tabelle 4.5 fasst die Einflüsse auf Schlag- und Kerbschlagzähigkeit überblicksmäßig zusammen. Die exakten Messwerte von Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit sowie die daraus ermittelte Kerbempfindlichkeit aller Formulierungen sind im Anhang (Tab. 7.17) zusammengefasst. Die Analyse der Auswirkungen von Verarbeitung und Faserverstärkung erfolgte durch die qualitativen Vergleiche der Schlagzähigkeits- und Kerbschlagzähigkeitswerte, welche in Tab. 7.18 bzw. Tab. 7.19 dargestellt sind.

Tabelle 4.5: Übersicht über die Beeinflussung des Impact-Verhaltens (charakterisiert durch Schlag- und Kerbschlagzähigkeit) durch Verarbeitung und Faserverstärkung.

			Beeinflusste(r) Eigenschaft/Kennwert	
			a_{cu}	a_{cn}
Einflussfaktoren	Verarbeitungsschritte	<i>Compoundieren</i>	kein Einfluss	Abnahme (faserverstärkt: nur 2. Compoundieren)
		<i>Mahlen und Pelletieren</i>	Abnahme	kein Einfluss
	Faserverstärkung	\nearrow <i>Fasergehalt</i>	Abnahme	Abnahme
		<i>Faserbehandlung</i>	kein Einfluss	kein Einfluss
		<i>Faserart</i>	Flachs \uparrow Hanf \downarrow	Flachs \uparrow Kokos \downarrow

4.3.4.4.2 Diskussion des Impact-Verhaltens

Die ausgesprochen niedrigen Schlagzähigkeitswerte des PHA/PBAT-Blends dürften ähnlich wie die mechanischen Kennwerte aus dem Zugversuch mit der unzureichenden Kompatibilität zwischen PHA und PBAT und dem dadurch erleichterten Risswachstum zusammenhängen.

Die schlagartige Beanspruchung von Polymeren führt zu einer hohen Dehngeschwindigkeit im beanspruchten Polymer, welche verglichen mit quasistatischer Beanspruchung einen sprödebruchfördernden Charakter besitzt (Grellmann und Seidler, 2011). Ein starker intermolekularer Zusammenhalt des beanspruchten Polymers, welcher eine Reduzierung der Dehngeschwindigkeit bewirken kann, dürfte daher entscheidend für eine hohe Schlagzähigkeit des beanspruchten Polymers sein. Wenn es zu einem verarbeitungsinduzierten Molmassenabbau des Polymers kommt, nimmt zwangsläufig die Anzahl der physikalischen Vernetzungspunkte der Polymerketten ab. Deshalb ist von einer Abnahme der Schlagzähigkeit auszugehen. Im Fall von PHA/PBAT äußert sich der Verarbeitungseinfluss auf das Impact-Verhalten in der Abnahme der Schlagzähigkeit

aufgrund des Mahl- und Pelletierprozesses. Auch die Kerbschlagzähigkeit nimmt verarbeitungsbedingt, im Konkreten aufgrund des Compoundierprozesses ab.

Zusätzlich wird das spröde Materialverhalten von PHA/PBAT durch die Verstärkung mit Hanffasern gesteigert, wobei die schlagzähigkeitsmindernde Wirkung mit zunehmendem Fasergehalt zunimmt. Diesbezüglich gelten dieselben Ursachen wie für die Wirkung in PBS (vgl. Abschnitt 4.3.3.4.2). Die in jenem Abschnitt beschriebene Wirkung der Faserlänge bzw. der daraus notwendigen Faserauszugslänge auf die Energieaufnahme ist nicht der einzige Effekt, welcher sich auf das Impact-Verhalten auswirkt. Denn ob sich lange Fasern tatsächlich schlagzähigkeitserhöhend auswirken, hängt in hohem Grad von der IFSS der Faser-Matrix-Kombination ab (Hirano et al., 2013). Beispielsweise ist im Fall von PHA_Kokos10_2× eine Energieübertragung aufgrund der mangelhaften Faser-Matrix-Anbindung offenbar erschwert. Im Gegensatz zu Kokos dürfte die Haftung von Flachsfasern an PHA/PBAT besser sein, was sich in einer erhöhten Schlagzähigkeit niederschlägt. Der entsprechende Vergleich der Faser-Polymer-Kontaktfläche an den Bruchflächen der Formulierungen PHA_Kokos10_2× und PHA_Flachs10_2× erfolgt in Abb. 4.35.

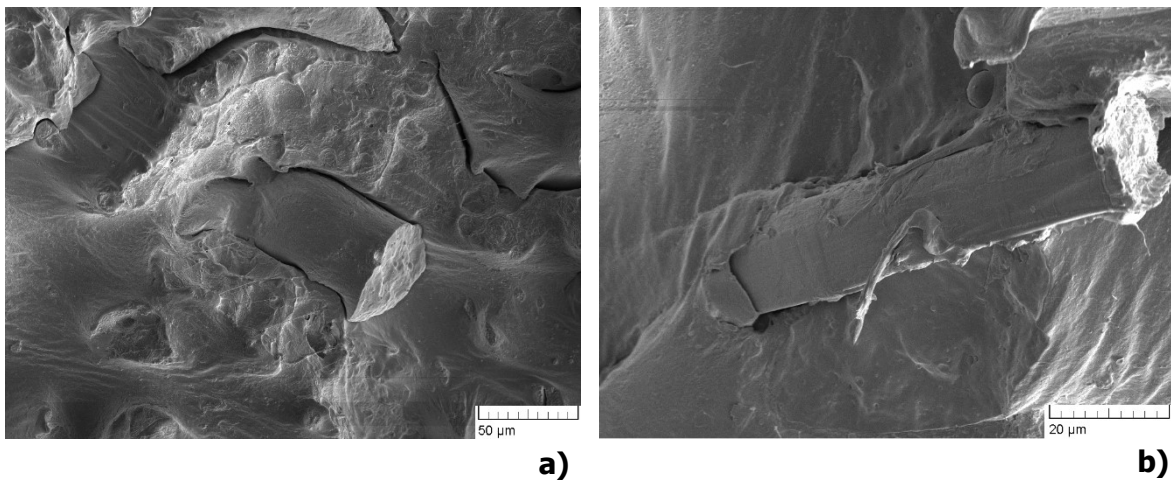


Abb. 4.35: REM-Aufnahmen von **a)** PHA_Kokos10_2× (1.000-fache Vergrößerung) sowie **b)** PHA_Flachs10_2× (3.000-fache Vergrößerung), anhand derer die bessere Benetzung der Flachsfasern durch die PHA/PBAT-Matrix sichtbar ist.

Die (kerb)schlagzähigkeitserhöhende Wirkung von Flachsfasern dürfte gerade mit deren geringen Faserlänge zusammenhängen. Diese bewirkt vermutlich eine häufigere Umlenkung der Rissbildungsrichtung als dies bei den einigermaßen langen Kokosfasern der Fall ist. Durch die Risswegverlängerung nähme die aufgenommene Bruchenergie der Probe entscheidend zu. Darüber hinaus könnte das Impact-Verhalten von flachsfaserverstärktem PHA/PBAT auch mit der Zusammensetzung von Flachs in Zusammenhang stehen. Lignin ist eine bei Raumtemperatur spröde Substanz (Olesen und Plackett, 1999). Da Flachsfasern

einen besonders geringen Anteil an Lignin besitzen, weisen sie vermutlich eine im Vergleich zu anderen Naturfasern erhöhte Flexibilität auf. Unter Voraussetzung der Übertragung dieser Eigenschaft auf das Composite sind die erhöhten Schlagzähigkeitswerte auch auf diesen Umstand zurückzuführen. Die Sprödigkeit der Kokosfasern wird durch das Erscheinungsbild der Bruchfläche von PHA_Kokos10_2× deutlich; die Fasern brechen durchwegs in derselben Ebene wie die umgebende Polymermatrix. Im Gegensatz dazu kommt es durch die höhere Flexibilität von Flachs vermutlich zu einer verbesserten Aufnahme der kinetischen Energie, welche sich durch Faserauszug und -ablösung äußert. Den visuellen Vergleich der Bruchflächen aus den Kerbschlagbiegeversuchen von PHA_Kokos10_2× und PHA_Flachs10_2× ermöglicht Abb. 4.36.

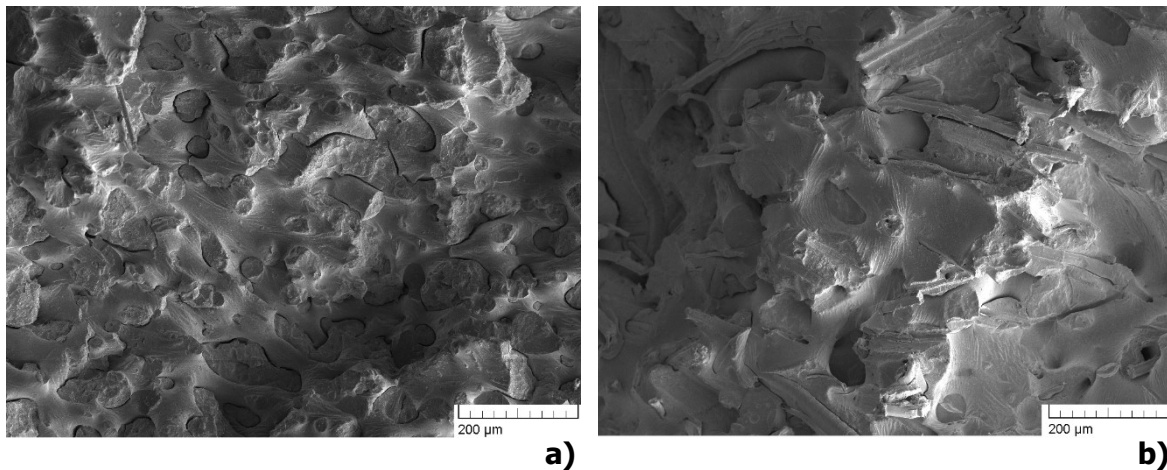


Abb. 4.36: REM-Aufnahmen (300-fache Vergrößerung) von **a)** PHA_Kokos10_2× sowie **b)** PHA_Flachs10_2×. Während Kokosfasern durchwegs brechen, kommt es im Fall der Flachsfasern vorwiegend zu Faserauszug und -ablösung.

5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Im Zuge der gegenständlichen Arbeit wurden aus den Biopolymeren PBS und PHA/PBAT sowie Flachs-, Hanf-, Kokos- und Sisalfasern Biocomposites hergestellt. Die Herstellung der Prüfkörper-Platten erfolgte mittels Formpressen aus entsprechenden Polymer-Naturfaser-Compounds. Die Fasergehalte der hergestellten Formulierungen betragen 10, 20 und 30 Vol.-%. Die für den Großteil der faserverstärkten Formulierungen eingesetzte Faserart war Hanf. Die Hanffasern wurden mit dem Ziel, eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung zu erreichen, zum Teil mit NaOH-Lösung vorbehandelt. In Bezug auf die Verarbeitung wurde die Anzahl der Compoundierschritte (1× und 2×) variiert, sodass die Mischwirkung des Compoundierens durch anschließende Untersuchung der Faserverteilungshomogenität überprüft werden konnte. Um die ermittelten Eigenschaften der faserverstärkten Formulierungen im richtigen Zusammenhang bewerten zu können, wurden die unverstärkten Polymere denselben Verarbeitungsschritten wie die faserverstärkten Formulierungen unterzogen. Im Sinne einer umfassenden Analysemöglichkeit wurden auch direkt aus Polymer-Granulat Prüfkörper-Platten hergestellt. Neben der durchgängigen thermischen, morphologischen und mechanischen Charakterisierung (TGA, DCS, Lichtmikroskopie, REM, Zugprüfung und Schlagbiegeversuch) aller Formulierungen wurden auch an den reinen Fasermaterialien einige Versuche (TGA und Lichtmikroskopie) durchgeführt.

Die im Zuge der TGA-Messungen an PHA/PBAT ermittelten getrennten Masseabbaubereiche von PHA und PBAT ermöglichten eine Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung, welche zu 32,5 % PHA-Anteil im Blend bestimmt wurde. Sowohl PBS- als auch PHA/PBAT-Formulierungen neigen aufgrund von zunehmenden Verarbeitungsschritten sowie mit steigendem Fasergehalt zu einem zu niedrigeren Temperaturen verschobenen thermischen Abbau. Die thermische Zersetzung der Naturfasern erfolgte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Faserart, wobei sich erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Ausprägtheit der Masseabbaustufen bei nur geringen Abweichungen der entsprechenden Temperaturintervalle ergaben. Bei allen faserverstärkten Formulierungen kam es zu einer sich überlagernden thermischen Zersetzung von Polymer und Fasern.

In dieser Arbeit wurde ein Konzept zur Berechnung des Fasergehalts aus den thermogravimetrischen Analysen erarbeitet. Die Berechnung basiert auf der Betrachtung des Abbauverhaltens in einem bestimmten Temperaturintervall (von 200 bis 500 °C) der

jeweiligen faserverstärkten Formulierung unter Berücksichtigung des Abbauverhaltens der entsprechenden Polymer- und Faserart. Die ermittelten Werte stimmen mit den theoretisch beigemengten Fasergehalten mit einer Abweichung von maximal -2 bis +3 Vol.-% überein, was einer relativen Schwankungsbreite von durchschnittlich ± 10 % entspricht.

Sowohl PBS als auch PHA/PBAT bilden kristalline Strukturen aus, wobei die Kristallisation im Fall von PHA/PBAT auf die PHA-Komponente beschränkt bleibt. DSC-Messungen detektierten an beiden Polymeren deutliche, von der etwaigen Faserverstärkung abhängige Rekristallisationsvorgänge, welche das Aufschmelzen überlagern. PHA neigt zudem zu einer fasergehaltsabhängigen Kaltkristallisation bei ca. 45 °C. Der Fasergehalt beeinflusst die Kristallisationsgrade der beiden Polymere auf unterschiedliche Weise. So tritt bei 20 Vol.-% Faserverstärkung im Fall von PHA/PBAT der höchste und im Fall von PBS der niedrigste Kristallisationsgrad auf, wobei die Faservorbehandlung insgesamt zu jeweils niedrigeren Kristallisationsgraden führt.

Im Allgemeinen weist PBS in sämtlichen Belangen (Steifigkeit, Festigkeit, Verformbarkeit sowie Schlagzähigkeit) ein höheres mechanisches Eigenschaftsniveau als PHA/PBAT auf. Bei PHA/PBAT dürfte es sich um eine ungünstige Zusammensetzung hinsichtlich der Kompatibilität der beiden Komponenten handeln. Die qualitativen Effekte der Faserverstärkung auf die mechanischen Eigenschaften der Composites gelten jedenfalls in gleicher Weise sowohl für PBS als auch PHA/PBAT.

Mit zunehmendem Fasergehalt stieg der Zugmodul, während die Bruchdehnung abnahm. Hinsichtlich der Zugfestigkeit war der Fasereinfluss geringer, wenngleich eine leichte Festigkeitsabnahme mit steigendem Fasergehalt festgestellt wurde. Lediglich bei mit 10 Vol.-% Fasern verstärkten PHA/PBAT-Formulierungen wurden weitestgehend ähnliche Festigkeitswerte ermittelt wie an unverstärktem PHA/PBAT; mit 10 Vol.-% Kokosfasern verstärktes PHA/PBAT wies darüber hinaus eine leicht erhöhte Zugfestigkeit im Vergleich zu unverstärkten Formulierungen auf. Die Faserverstärkung führte bei den Formulierungen beider Matrixpolymere grundsätzlich zu einer markanten Abnahme von Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit, wobei die daraus ermittelte Kerbempfindlichkeit im Fall von PBS grundsätzlich stärker ausgeprägt ist. Das äußerst schlagzähe Verhalten von unverstärktem PBS wird durch die Faserverstärkung besonders stark vermindert. Dem gegenüber wird das bereits initial mangelhafte Impact-Verhalten von PHA/PBAT zumindest mit 10 Vol.-% Faserverstärkung nicht mehr grundlegend verändert; mit 10 Vol.-% Flachs verstärktes PHA/PBAT weist sogar ein leicht verbessertes Impact-Verhalten gegenüber unverstärkten

Formulierungen auf. Insgesamt wird insbesondere im Fall von PBS das potentielle Einsatzgebiet bezüglich strukturtragender Bauteile durch Naturfaserverstärkung erweitert; Eigenschaftsniveaus von herkömmlichen Composites wie GFKs (glasfaserverstärkte Kunststoffe) werden jedoch nicht erreicht.

Die Faservorbehandlung zeigt im Ansatz eine eigenschaftsverbessernde Wirkung. Die im Zusammenhang mit der Vorbehandlung stehende Fibrillierung der Fasern, welche mittels REM nachgewiesen wurde, führte großteils zu einem leicht erhöhten Modul- und Festigkeitsniveau von PHA/PBAT sowie im Fall der Verstärkung von PBS zu einer leicht erhöhten Bruchdehnung. Weiterführende Versuche mit Variation der NaOH-Konzentration und Behandlungsdauer könnten Aufschlüsse zur Optimierung der Alkalibehandlung liefern.

Anhand bestimmter Resultate (z. B. Abnahme der Schlagzähigkeit mit zunehmenden Verarbeitungsschritten) ist ein gewisser materialschädigender Einfluss der Verarbeitung (durch Mahlen/Pelletieren sowie Compoundieren) festzustellen. Im Gegensatz zu den Effekten der Faserverstärkung macht dieser Effekt jedoch einen vergleichsweise geringen Anteil aus. Mittels REM-Analyse wurde festgestellt, dass sowohl in Bezug auf die Faserverteilungshomogenität als auch auf die Faser-Matrix-Anbindung ein intensiver Compoundiervorgang (realisiert durch zweimaliges Compoundieren) vorteilhaft ist. Die bessere Durchmischung wirkt der zuvor erwähnten Materialschädigung oftmals entgegen, sodass es im Fall einiger faserverstärkter Formulierungen zu einer Erhöhung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung kommt.

Es wird erwartet, dass in den kommenden Jahren kurzfaserverstärkte Biocomposites auf Basis von Extrusions- und Spritzgießprozessen ein starkes Wachstum verzeichnen werden. In Anbetracht dieses Aspekts wurde in der gegenständlichen Arbeit versucht, dieser erwarteten Entwicklung Rechnung zu tragen, indem die Aufbereitung einer geeigneten Faser-Matrix-Formmasse über den wirtschaftlich tragfähigen Prozess des Compoundierens abgewickelt wurde. Aufgrund des problematischen Schüttgutverhaltens sämtlicher in dieser Arbeit getesteten Naturfasern, welches unter anderem durch Agglomerat- und Brückenbildung sowie eingeschränkte Rieselfähigkeit im Trichter gekennzeichnet ist, empfiehlt sich eine Zuführung der Fasern in gebundener Form. In dieser Arbeit wurden daher mittels Formpressen und anschließender Zerkleinerung Naturfaser-Pellets hergestellt. Beim Compoundieren wurden die Pellets dem Extruder gemeinsam mit Polymergranulat entsprechend den gewünschten Fasergehalten gravimetrisch zudosiert.

Grundsätzlich handelt es sich bei der gewählten Prozesskette um einen robusten und reproduzierbaren Aufbereitungsprozess. Die chemische Alterung der Materialien bleibt zudem gemäß den ermittelten Werkstoffeigenschaften in einem akzeptablen Rahmen. Jedoch handelt es sich aufgrund der Vielzahl an erforderlichen Prozess-Schritten um einen wirtschaftlich unattraktiven Aufbereitungsprozess. Es besteht vor allem hinsichtlich der Pellet-Herstellung ein erheblicher Optimierungsbedarf. Einerseits betrifft dies das – auch hinsichtlich des Energieeinsatzes – aufwändige Pulverisieren der Polymere. In diesem Zusammenhang wäre eine Innovation hinsichtlich feinerer Dispergierung im Polymerisierungsprozess der jeweiligen Hersteller wünschenswert. Andererseits sollte der Pelletiervorgang, bestehend aus Pressen und Schneiden, zu einem einzigen Verarbeitungsschritt zusammengefasst werden, in dem die Formgebung der Pellets bereits durch adäquate Presswerkzeuge erfolgt. Durch entsprechende anlagentechnische Maßnahmen in etwaigen weiterführenden Forschungsarbeiten und einem daraus resultierenden vereinfachten Umgang mit dem geringen Schüttvolumen der Naturfasern wäre darüber hinaus eine durchaus empfehlenswerte Erhöhung des Faseranteils in den Pellets möglich.

Hinsichtlich der bei weiterführenden Arbeiten vorzugsweise eingesetzten Faserart ist gemäß den Ergebnissen je nach zu erzielenden Eigenschaften die Verwendung von Flachs oder Kokos zu empfehlen. Auch der Einsatz von Fasermischungen ist zu überlegen. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Hanf verwendet; einerseits ist Hanf eine in Europa gut verfügbare Naturfaserart, andererseits ließen die mechanischen Eigenschaften dieser Faserart die deutlichste Verstärkungswirkung vermuten. Anhand dieser Arbeit wird jedoch deutlich, dass insbesondere die Wechselwirkung von Polymermatrix und Naturfaser das entscheidendste Kriterium hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ist.

6 LITERATUR

Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Cintil, J., Thomas, S., John, M. J., Anandjiwala, R., Narine, S. S. (2013). *Carbohydrate Polymers* **92**, 1477.

Adamopoulou, E. (2012). "Poly(butylene succinate): A Promising Biopolymer", Department of industrial management and technology, School of chemical engineering, Athen, Griechenland.

Åkesson, D., Skrifvars, M., Walkenström, P. (2009). *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 2502.

Albrecht, W., Fuchs, H. (2012). "Vliesstoffe". Albrecht, W., Fuchs, H., Wiley-VCH, Weinheim.

Al-Itry, R., Lamnawar, K., Maazouz, A. (2012). *Polymer Degradation and Stability* **97**, 1898.

Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y., Sire, O. (2006). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **37**, 1626.

Barbosa, V., Ramires, E. C., Razera, I. A. T., Frollini, E. (2010). *Industrial Crops and Products* **32**, 305.

Barkoula, N. M., Garkhail, S. K., Peijs, T. (2010). *Industrial Crops and Products* **31**, 34.

Barreto, A., Rosa, D. S., Fechine, P., Mazzetto, S. E. (2011). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **42**, 492.

Bax, B., Müssig, J. (2008). *Composites Science and Technology* **68**, 1601.

Baytekin, B., Baytekin, H. T., Grzybowski, B. A. (2013). *Energy & Environmental Science* **6**, 3467.

Belaadi, A., Bezazi, A., Bouchak, M., Scarpa, F. (2013). *Materials & Design* **46**, 76.

Bessadok, A., Marais, S., Roudesli, S., Lixon, C., Métayer, M. (2008). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **39**, 29.

Bilitewski, B., Härdtle, G., Marek, K. (2009). "Abfallwirtschaft", Springer, Berlin.

Biswas, S., Ahsan, Q., Cenna, A., Hasan, M., Hassan, A. (2013). *Fibers and Polymers* **14**, 1762.

Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U. (1999). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **50**, 77.

Bourmaud, A., Corre, Y.-M., Baley, C. (2015). *Industrial Crops and Products* **64**, 251.

- Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Katoh, M., Ueki, T., Waterhouse, G. I., Li, Y.* (2015). *Industrial Crops and Products* **65**, 27.
- Calabia, B., Ninomiya, F., Yagi, H., Oishi, A., Taguchi, K., Kunioka, M., Funabashi, M.* (2013). *Polymers* **5**, 128.
- Carrasco, F., Dionisi, D., Martinelli, A., Majone, M.* (2006). *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 2111.
- Carus, M.* (2008). "Studie zur Markt- und Konkurrenzsituation bei Naturfasern und Naturfaser-Werkstoffen (Deutschland und EU)", nova-Institut GmbH, Hürth.
- Carus, M., Eder, A., Dammer, L., Korte, H., Scholz, L., Essel, R., Breitmayer, E.* (2014). "WPC/NFC Market Study 2014-03", nova-Inst. GmbH, Hürth.
- Chabira, S. F., Sebaa, M., G'sell, C.* (2011). *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 5200.
- Chan Sin, M., Gan, S. N., Mohd Annuar, M. S., Ping Tan, I. K.* (2010). *Polymer Degradation and Stability* **95**, 2334.
- Cheung, H.-y., Ho, M.-p., Lau, K.-t., Cardona, F., Hui, D.* (2009). *Composites Part B: Engineering* **40**, 655.
- Correlo, V. M., Boesel, L. F., Pinho, E., Costa-Pinto, A. R., Alves da Silva, M. L., Bhattacharya, M., Mano, J. F., Neves, N. M., Reis, R. L.* (2009). *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **91A**, 489.
- Dai, D., Fan, M.* "Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications". In: *Natural Fibre Composites*, pp. 3–65. Elsevier (2014).
- Dammer, L., Carus, M., Raschka, A., Scholz, L.* (2013). "Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals", nova-Institute for Ecology and Innovation, Hürth.
- Dixon, D., Boyd, A.* (2011). *Polymer Engineering & Science* **51**, 2203.
- Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T.* (2012). "Kunststoffe". Springer, Berlin, Heidelberg.
- Eerhart, A., Faaij, A. P. C., Patel, M. K.* (2012). *Energy & Environmental Science* **5**, 6407.
- Ehrenstein, G. W.* (2006). "Faserverbund-Kunststoffe", Hanser, München.
- Ehrenstein, G. W., Pongratz, S.* (2007). "Beständigkeit von Kunststoffen", Hanser, München.

Endres, H.-J., Siebert-Raths, A. (2014). "Technische Biopolymere", Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München.

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., Sain, M. (2012). *Progress in Polymer Science* **37**, 1552.

Feng, Y., Shen, H., Qu, J., Liu, B., He, H., Han, L. (2011). *Polymer Engineering & Science* **51**, 474.

Flückinger, E., Haslebacher, H., Kaelin, A., Kisseljova, T., Klöti, M., Leupin, M., Porro, T., Soth, J. (2010). "Naturfaser als Chance?", Interessensgemeinschaft Niutex, Schweiz, Sumiswald.

Franck, R. R. (2005). "Bast and other plant fibres", Woodhead, Cambridge.

Frank, B., Carus, M., Scholz, L. "Entwicklung einer industriellen Naturfaser-Pellet-Produktion von Naturfasern als Verstärkung von (Bio-)Kunststoffen in Spritzguss und Extrusion", Hürth (2012).

Frick, A., Stern, C. (2006). "DSC-Prüfung in der Anwendung", Hanser, München.

Frollini, E., Bartolucci, N., Sisti, L., Celli, A. "Composites based on poly(butylene succinate) (PBS) and lignocellulosic fibers". In: McDermott, V. (ed). *European Conference on Composite Materials*, Venedig (2012).

Frollini, E., Bartolucci, N., Sisti, L., Celli, A. (2013). *Industrial Crops and Products* **45**, 160.

Frollini, E., Bartolucci, N., Sisti, L., Celli, A. (2015). *Polymer Testing* **45**, 168.

Gomes, A., Goda, K., Ohgi, J. (2004). *JSME International Journal Series A* **47**, 541.

Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K., Ohgi, J. (2007). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38**, 1811.

Grellmann, W., Seidler, S. (2011). "Kunststoffprüfung", Hanser, München.

Gunning, M. A., Geever, L. M., Killion, J. A., Lyons, J. G., Higginbotham, C. L. (2013). *Polymer Testing* **32**, 1603.

Hirano, N., Muramatsu, H., Inoue, T. (2013). *Advanced Composite Materials* **23**, 151.

Huang, Y., Wang, X., Paul, D. (2006). *Journal of Membrane Science* **277**, 219.

Hughes, M. (2012). *Journal of Materials Science* **47**, 599.

Ichikawa, Y., Mizukoshi, T. "Bionolle (Polybutylenesuccinate)". In: Rieger, B., Künkel, A., Coates, G.W., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T.A. (eds) *Synthetic Biodegradable*

Polymers. *Advances in Polymer Science*, pp. 285–313. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2012).

Javadi, A., Kramschuster, A. J., Pilla, S., Lee, J., Gong, S., Turng, L.-S. (2010). *Polymer Engineering & Science* **50**, 1440.

Javadi, A., Srithep, Y., Lee, J., Pilla, S., Clemons, C., Gong, S., Turng, L.-S. (2010). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41**, 982.

John, M., Thomas, S. (2008). *Carbohydrate Polymers* **71**, 343.

Joshy, M. K. (2007). "Isora Fibre Reinforced Polyester and Epoxy Composites", Doctor thesis, Department of Polymer Science and Rubber Technology, Cochin University of Science and Technology, Kochi, Indien.

Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., Cardona, F. (2013). *Applied Surface Science* **276**, 13.

Keller, A. (2001). "Biodegradable Hanffaser-Verbundwerkstoffe", Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz.

Kesel, A. "Bionik: Patente aus der Natur". Vierter Bionik-Kongress, Bremen (2008).

Kijchavengkul, T., Auras, R. (2008). *Polymer International* **57**, 793.

Klöpffer, W., Grahl, B. (2009). "Ökobilanz (LCA)", Wiley-VCH, Weinheim.

Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E. (2006). *Polymer Degradation and Stability* **91**, 2819.

Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., Lant, P. (2013). *Progress in Polymer Science* **38**, 536.

Leong, Y. W., Thitithanasarn, S., Yamada, K., Hamada, H. "Compression and injection molding techniques for natural fiber composites". In: *Natural Fibre Composites*, pp. 216–232. Elsevier (2014).

Li, S.-D., Peter, H. Y., Cheung, M. K. (2001). *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 2237.

Li, Y., Mai, Y.-W., Ye, L. (2000). *Composites Science and Technology* **60**, 2037.

Liu, L., Yu, J., Cheng, L., Yang, X. (2009). *Polymer Degradation and Stability* **94**, 90.

Liu, X., Li, C., Zhang, D., Xiao, Y. (2006). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **44**, 900.

- Loureiro, N. C., Ghosh, S., Viana, J. C., Esteves, J. L. (2014). Polymer-Plastics Technology and Engineering **54**, 350.
- Luo, S., Netravali, A. N. (1999). Journal of Material Science **34**, 3709.
- Marchessault, R., Yu, G. "Crystallization and Material Properties of Polyhydroxyalkanoates". In: Steinbuchel, A., Doi, Y. (eds) Biopolymers. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- Martínez-Sanz, M., Villano, M., Oliveira, C., Albuquerque, M. G. E., Majone, M., Reis, M., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M. (2014). New biotechnology **31**, 364.
- Mattia, D., Jones, M. D., O'Byrne, J. P., Griffiths, O. G., Owen, R. E., Sackville, E., McManus, M., Plucinski, P. (2015). ChemSusChem **8**, 4064.
- Mieck, K.-P., Beckmann, E., Ortlepp, G., Albrecht, W., Fuchs, H., Guabiao, L., Gulich, B. "Rohstoffe" - Faserstoffe. In: Albrecht, W., Fuchs, H. (eds) Vliesstoffe: Rohstoffe, Herstellung, Anwendung, Eigenschaften, Prüfung, 2nd edn. Wiley-VCH, Weinheim (2012).
- Mohan, T. P., Kanny, K. (2012). Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **43**, 1989.
- Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2001). Composite Interfaces **8**, 313.
- Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2005). "Natural fibers, biopolymers, and biocomposites", Taylor & Francis, Boca Raton.
- Moriana, R., Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes, A. (2014). Carbohydrate Polymers **112**, 422.
- Nechwatal, A., Mieck, K.-P., Reußmann, T. (2003). Composites Science and Technology **63**, 1273.
- Olesen, P. O., Plackett, D. V. (1999). "Perspectives on the performance of natural plant fibres", Plant Fibre Laboratory, Copenhagen.
- Park, J. W., Im, S. S., Kim, S. H., Kim, Y. H. (2000). Polymer Engineering & Science **40**, 2539.
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., Johnson, D. K. (2010). Biotechnology for biofuels **3**, 10.
- Paulitz, J., Gusovius, H. J. (2006). "Ausgangsbedingungen, verfahrenstechnische Anforderungen und Rahmenbedingungen für Konzipierung und Einsatz von Basistechnologien im Bereich der Fasererzeugung bis zu Faseraufbereitungsanlagen", IMU-Institut, Berlin.

- Pickering, K. L. (2008). "Properties and performance of natural-fibre composites". Pickering, K. L., CRC Press; Woodhead Pub, Cambridge.
- Rajan, A., Abraham, T. E. (2007). *Journal of Natural Fibers* **4**, 1.
- Ray, D., Sarkar, B. K., Rana, A. K., Bose N R (2001). *Bull. Mater. Sci.* **24**, 129.
- Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., Mohanty, A. K. (2013). *Progress in Polymer Science* **38**, 1653.
- Reichardt, R., Rieger, B. "Poly(3-Hydroxybutyrate) from Carbon Monoxide". In: Rieger, B., Amann, M. (eds) *Synthetic biodegradable polymers. Advances in Polymer Science*, vol. 245, pp. 49–90. Springer, Berlin (2012).
- Riedel, U. "Konstruktionswerkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (BioVerbunde)". *Altautorichtlinie - Konsequenzen für den Automobilbau der Zukunft, Fachkonferenz für die Automobilindustrie, Köln* (2001).
- Rieger, B., Amann, M. (2012). "Synthetic biodegradable polymers". Rieger, B., Amann, M. **245**, Springer, Berlin.
- Sachs, L. (1978). "Angewandte Statistik", Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Sarasua, J. R., Arraiza, A. L., Balerdi, P., Maiza, I. (2005). *Polymer Engineering & Science* **45**, 745.
- Schmid, M., Affolter, S. (2003). *Polymer Testing* **22**, 419.
- Schütte, A. (2007). "Produktkatalog Naturfaser-Spritzguss", nova-Inst. GmbH, Hürth.
- Sgriccia, N., Hawley, M. C., Misra, M. (2008). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **39**, 1632.
- Shanks, R. A. "Chemistry and structure of cellulosic fibres as reinforcements in natural fibre composites". In: *Natural Fibre Composites*, pp. 66–83. Elsevier (2014).
- Shen, L., Patel, M. K. (2008). *Journal of Polymers and the Environment* **16**, 154.
- Silva, F. d. A., Chawla, N., Filho, Romildo Dias de Toledo (2008). *Composites Science and Technology* **68**, 3438.
- Song, M., Hourston, G., Silva, J., Machado, J. C. (2001). *Journal of Polymer Science* **39**, 1659.
- Speirs, J., McGlade, C., Slade, R. (2015). *Energy Policy* **87**, 654.

Spinacé, M. A., Lambert, C. S., Fermoselli, K. K., Paoli, M.-A. de (2009). Carbohydrate Polymers **77**, 47.

Sreekumar, P. A., Thomas, S. "Matrices for natural-fibre reinforced composites". In: Pickering, K.L. (ed) Properties and performance of natural-fibre composites. Woodhead Publishing in materials. CRC Press; Woodhead Pub, Cambridge (2008).

Stoff, J. (2016). "Textile Biocomposites im Automobilbau", disserta Verlag, Hamburg.

Sudesh, K., Abe, H., Doi, Y. (2000). Progress in Polymer Science **25**, 1503.

Tecchio, P., Freni, P., Benedetti, B. de, Fenouillot, F. (2016). Journal of Cleaner Production **112**, 316.

Thakur, V. K., Thakur, M. K. (2014). Carbohydrate Polymers **109**, 102.

Tran, L., Minh, T. N., Fuentes, C. A., Chi, T. T., van Vuure, A. W., Verpoest, I. (2015). Industrial Crops and Products **65**, 437.

Valdés, A., Mellinas, A. C., Ramos, M., Garrigós, M. C., Jiménez, A. (2014). Frontiers in chemistry **2**, 6.

Veld, M. A. J., Palmans, A. R. A. "Hydrolases Part I: Enzyme Mechanism, Selectivity and Control in the Synthesis of well-defined Polymers". In: Palmans, A.R.A., Heise, A., Guebitz, G.M. (eds) Enzymatic polymerisation. Advances in Polymer Science, vol. 237. Springer, Berlin (2010).

Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M., Schué, F. (2012). Pure and Applied Chemistry **84**, 377.

Weng, Y.-X., Jin, Y.-J., Meng, Q.-Y., Wang, L., Zhang, M., Wang, Y.-Z. (2013). Polymer Testing **32**, 918.

Wilhelm, H., Reitinger, K. (2003). "Nachwachsende Rohstoffe als Substitution für Massenkunststoffe", Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien.

Witt, U., Yamamoto, M., Seeliger, U., Müller, R.-J., Warzelhan, V. (1999). Angewandte Chemie **111**, 1540.

Woidasky, J. "Kunststoffe und Bauteile – Umwelt und Recycling". In: Eyerer, P., Hirth, T., Elsner, P. (eds) Handbuch Polymer Engineering, 1st edn. (VDI-Buch) Chemische Technik Verfahrenstechnik. Springer, Berlin (2007).

Yasuniwa, M., Satou, T. (2002). Journal of Polymer Science **40**, 2411.

Yoshie, N., Menju, H., Sato, H., Inoue, Y. (1996). *Polymer Journal* **28**, 45.

Zhou, M., Yan, J., Li, Y., Geng, C., He, C., Wang, K., Fu, Q. (2013). *RSC Advances* **3**, 26418.

Internetquellen

Hüthig (2016). Homepage von Hüthig GmbH (Heidelberg, Deutschland), <http://www.chemietechnik.de>, Stand: 04.03.2016.

Messer (2016). Homepage von Messer Group GmbH (Bad Soden, Deutschland), <http://old.messergroup.com>, Stand: 04.03.2016.

De'Longhi (2015). Homepage von De'Longhi Deutschland GmbH (Neu-Isenburg, Deutschland), <http://www.delonghi.com/de>, Stand: 12.09.2015.

7 ANHANG

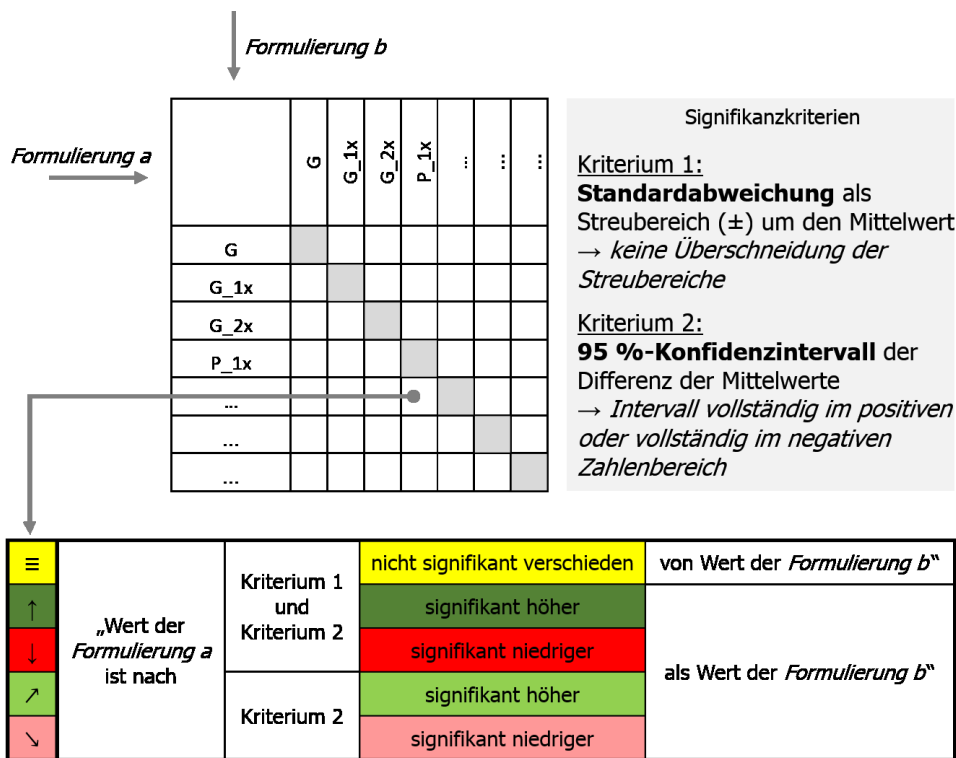


Abb. 7.1: Anleitung zum Lesen der Tab. 7.4, Tab. 7.5, Tab. 7.6, Tab. 7.8, Tab. 7.9, Tab. 7.14, Tab. 7.15, Tab. 7.16, Tab. 7.18 und Tab. 7.19 sowie Erläuterung der angewandten Signifikanzkriterien.

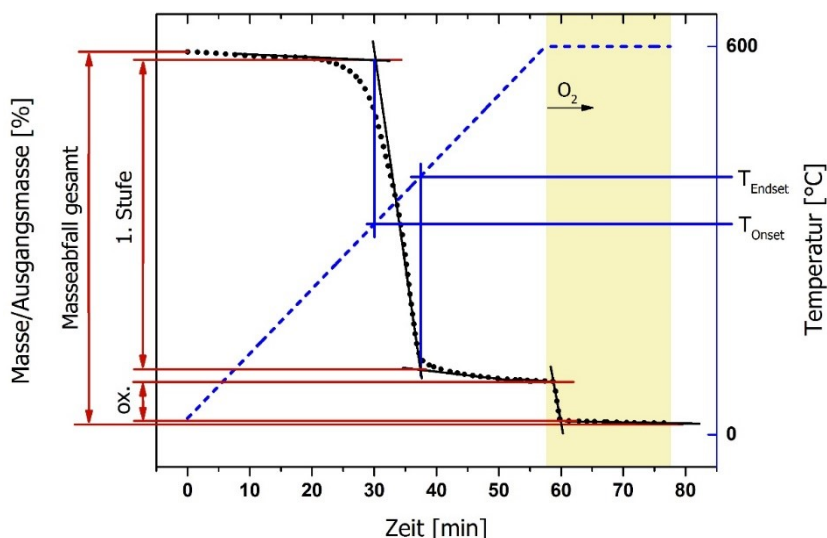


Abb. 7.2: Angabe der Lage der Abbautemperatur-Intervalle (Onset- und Endset-Temperatur) sowie der Masse-Abbaustufen, welche für die Angaben in Tab. 7.1 herangezogen wurden. Die Auswertung wurde anhand der TGA-Kurve der Formulierung PBS_Hanf30_1x dargestellt.

Tabelle 7.1: Masseabfall der thermischen und thermo-oxidative Abbaustufe sowie die Abbautemperaturen aller PBS-Formulierungen.

	Masseabfall [%]			Abbautemperatur 1. Stufe [°C]		
	gesamt	1. Stufe	ox.	Onset	Endset	Mittelpunkt
PBS_G	99,8	94,2	3,7	359	402	381
PBS_G_1×	99,9	94,4	3,4	362	403	383
PBS_G_2×	99,4	99,1	0,0	365	410	388
PBS_P_1×	99,2	98,2	0,0	366	411	389
PBS_P_2×	99,7	98,5	0,0	365	410	388
PBS_Hanf10_1×	99,3	91,3	5,6	356	401	378
PBS_Hanf10_2×	99,5	90,3	6,3	354	399	377
PBS_Hanf20_1×	99,1	86,4	8,3	346	397	371
PBS_Hanf30_1×	98,2	82,9	10,0	335	395	365
PBS_HanfV10_1×	99,9	90,8	5,3	356	401	378

Tabelle 7.2: Kristallisationsgrad χ und Schmelzpeaktemperaturen T_s sowie Oxidationstemperatur T_{ox} der PBS-Formulierungen.

	1. Aufheizen		2. Aufheizen		
	T_s [°C]	χ [%]	T_s [°C]	χ [%]	T_{ox} [°C]
PBS_G	113,8	67	113,1	67	250,1
PBS_G_1×	113,7	60	113,4	60	260,1
PBS_G_2×	113,9	63	112,6	63	258,4
PBS_P_1×	114,5	64	112,2	63	259,3
PBS_P_2×	113,9	64	113,4	63	256,3
PBS_Hanf10_1×	113,5	75	112,7	67	273,9
PBS_Hanf10_2×	113,5	73	112,6	67	274,9
PBS_Hanf20_1×	114,6	66	112,6	61	258,8
PBS_Hanf30_1×	115,2	76	114,7	67	230,1
PBS_HanfV10_1×	114,3	61	113,1	60	253,1

Tabelle 7.3: Werte von Zugmodul, Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung aller PBS-Formulierungen angegeben durch den Mittelwert (MW) sowie die Standardabweichung σ .

	Zugmodul [MPa]		Zugfestigkeit [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	MW	σ	MW	σ	MW	σ
PBS_G	725	32	36,9	0,46	155	59,1
PBS_G_1×	865	182	38,1	0,49	98,2	47,45
PBS_G_2×	739	16	38,0	0,56	66,5	38,65
PBS_P_1×	715	27	37,8	0,63	56,6	25,44
PBS_P_2×	744	20	37,8	0,60	48,0	31,39
PBS_Hanf10_1×	1044	70	31,6	0,60	8,10	0,417
PBS_Hanf10_2×	1063	76	33,4	1,75	8,46	0,522
PBS_Hanf20_1×	1535	57	28,2	0,92	4,21	0,250
PBS_Hanf30_1×	2055	129	27,0	1,50	2,85	0,252
PBS_HanfV10_1×	1020	45	31,9	0,76	8,75	0,585

Tabelle 7.4: Qualitativer Vergleich der Zugmoduln der einzelnen PBS-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf30_1x	HanfV10_1x
G	☐	↗	≡	≡	≡	↑	↑	↑	↑	↑
G_1x	↘	☐	↘	↘	↘	↗	↗	↑	↑	↗
G_2x	≡	↗	☐	↘	≡	↑	↑	↑	↑	↑
P_1x	≡	↗	↗	☐	↗	↑	↑	↑	↑	↑
P_2x	≡	↗	≡	↘	☐	↑	↑	↑	↑	↑
Hanf10_1x	↓	↘	↓	↓	↓	☐	≡	↑	↑	≡
Hanf10_2x	↓	↘	↓	↓	↓	≡	☐	↑	↑	≡
Hanf20_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	☐	↑	↓
Hanf30_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	☐	↓
HanfV10_1x	↓	↘	↓	↓	↓	≡	≡	↑	↑	☐

Tabelle 7.5: Qualitativer Vergleich der Zugfestigkeiten der einzelnen PBS-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf30_1x	HanfV10_1x
G		↑	↑	↗	↗	↓	↓	↓	↓	↓
G_1x	↓		≡	≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓
G_2x	↓	≡		≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_1x	↘	≡	≡		≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_2x	↘	≡	≡	≡		↓	↓	↓	↓	↓
Hanf10_1x	↑	↑	↑	↑	↑		↗	↓	↓	≡
Hanf10_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↘		↓	↓	↘
Hanf20_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↘	↑
Hanf30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↗		↑
HanfV10_1x	↑	↑	↑	↑	↑	≡	↗	↓	↓	

Tabelle 7.6: Qualitativer Vergleich der Bruchdehnungen der einzelnen PBS-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf30_1x	CHanfV10_1x
G		↘	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
G_1x	↗		≡	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↓
G_2x	↗	≡		≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_1x	↑	↗	≡		≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_2x	↑	↗	≡	≡		↓	↓	↓	↓	↓
Hanf10_1x	↑	↑	↑	↑	↑		≡	↓	↓	↗
Hanf10_2x	↑	↑	↑	↑	↑	≡		↓	↓	≡
Hanf20_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↓	↑
Hanf30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑
HanfV10_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↘	≡	↓	↓	

Tabelle 7.7: Schlagzähigkeits- und Kerbschlagzähigkeitswerte sowie resultierende Kerbempfindlichkeit der PBS-Formulierungen.

	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]		Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]		k _z [1]
	MW	σ	MW	σ	
PBS_G			13,9	2,14	
PBS_G_1×			12,0	1,94	
PBS_G_2×			10,9	0,88	
PBS_P_1×			10,8	1,08	
PBS_P_2×			10,6	0,82	
PBS_Hanf10_1×	27,4	2,48	5,1	0,46	0,19
PBS_Hanf10_2×	26,3	3,45	4,7	0,23	0,18
PBS_Hanf20_1×	12,5	2,08	4,6	0,34	0,36
PBS_Hanf30_1×	9,3	2,19	3,8	0,25	0,41
PBS_HanfV10_1×	26,6	3,96	5,0	0,45	0,19

Tabelle 7.8: Qualitativer Vergleich der Schlagzähigkeitswerte der PBS-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf30_1x	HanfV10_1x
G										
G_1x										
G_2x										
P_1x										
P_2x										
Hanf10_1x						≡	≡	↓	↓	≡
Hanf10_2x						≡	≡	↓	↓	≡
Hanf20_1x						↑	↑	≡	↘	↑
Hanf30_1x						↑	↑	↗	≡	↑
HanfV10_1x						≡	≡	↓	↓	≡

Tabelle 7.9: Qualitativer Vergleich der Kerbschlagzähigkeitswerte der PBS-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf30_1x	CHanfV10_1x
G		↘	↓	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓
G_1x	↗		≡	≡	↘	↓	↓	↓	↓	↓
G_2x	↑	≡		≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_1x	↗	≡	≡		≡	↓	↓	↓	↓	↓
P_2x	↑	↗	≡	≡		↓	↓	↓	↓	↓
Hanf10_1x	↑	↑	↑	↑	↑		↘	↘	↓	≡
Hanf10_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↗		≡	↓	≡
Hanf20_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↗	≡		↓	≡
Hanf30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑
HanfV10_1x	↑	↑	↑	↑	↑	≡	≡	≡	↓	

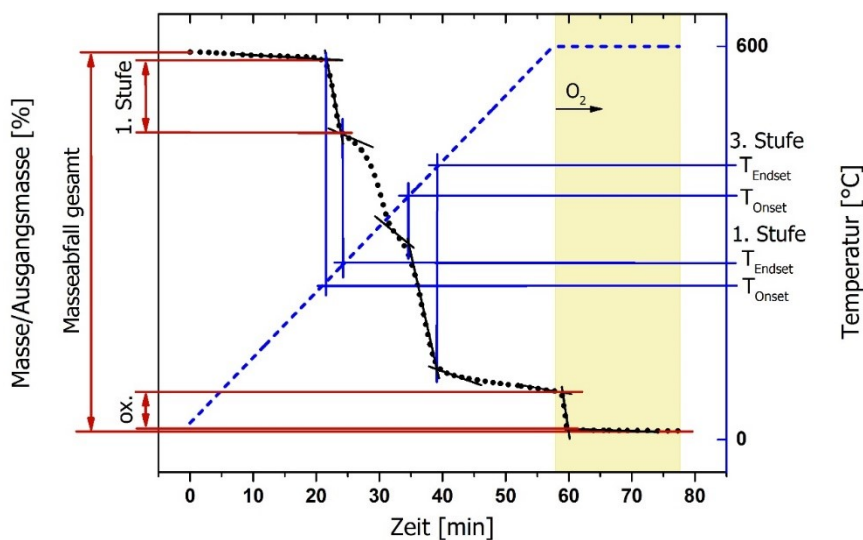


Abb. 7.3: Angabe der Lage der Abbautemperatur-Intervalle (Onset- und Endset-Temperatur) sowie der Masse-Abbaustufen, welche für die Angaben in den Tab. 7.10 und Tab. 7.11 herangezogen wurden. Die Auswertung wurde anhand der TGA-Kurve der Formulierung PHA_Hanf30_1x dargestellt.

Tabelle 7.10: Temperaturintervalle der thermischen Zersetzung von PHA/PBAT charakterisiert durch die Onset, Endset- und Mittenpunkttemperatur.

	Zersetzungstemperaturintervall					
	[°C]					
	1. Stufe (PHA)			3. Stufe (PBAT)		
	Onset	Endset	Mittenpunkt	Onset	Endset	Mittenpunkt
PHA_G	255,5	278,8	267,1	374,5	412,8	393,7
PHA_G_1×	253,6	274,9	264,2	375,2	412,9	394,0
PHA_G_2×	251,2	272,5	261,8	376,1	413,6	394,9
PHA_P_1×	244,9	267,2	256,1	374,5	411,0	392,8
PHA_P_2×	250,5	270,9	260,7	375,6	411,2	393,4
PHA_Hanf10_1×	246,0	262,3	254,2	373,0	409,1	391,0
PHA_Hanf10_2×	235,6	259,7	247,6	371,9	406,1	389,0
PHA_Hanf20_1×	240,7	258,3	249,5	372,9	408,7	390,8
PHA_Hanf20_2×	242,1	260,2	251,2	372,7	408,1	390,4
PHA_Hanf30_1×	237,0	255,2	246,1	372,5	409,9	391,2
PHA_Hanf30_2×	239,0	257,2	248,1	371,1	406,9	389,0
PHA_HanfV10_1×	237,5	265,5	251,5	373,3	406,2	389,7
PHA_HanfV10_2×	256,1	272,2	264,2	376,0	410,4	393,2
PHA_HanfV20_1×	248,4	267,8	258,1	376,1	410,2	393,1
PHA_HanfV20_2×	249,4	267,5	258,5	376,8	411,2	394,0
PHA_HanfV30_1×	246,6	263,9	255,3	374,6	409,5	392,1
PHA_HanfV30_2×	244,6	262,4	253,5	374,2	408,3	391,3
PHA_Flachs10_2×	242,7	267,4	255,1	376,3	409,8	393,0
PHA_Kokos10_2×	249,9	267,6	258,7	373,2	410,5	391,8
PHA_Sisal10_2×	253,2	271,1	262,2	375,1	410,4	392,7

Tabelle 7.11: Masseabbau in Relation zur Ausgangsmasse der Probe. Durch die Überlagerung verschiedener Abbaustufen konnten nur die erste und vierte Stufe vollständig ermittelt werden.

	Masseabbau			
	[%]			
	gesamt	1. Stufe (PHA)	3. Stufe (PBAT)	4. Stufe (ox.)
PHA_G	98,6	28,4	61,0	2,8
PHA_G_1×	98,7	29,1	60,7	3,0
PHA_G_2×	98,9	28,8	61,0	2,3
PHA_P_1×	98,4	29,0	58,1	0,7
PHA_P_2×	99,3	28,5	58,7	1,0
PHA_Hanf10_1×	99,0	26,7		4,6
PHA_Hanf10_2×	99,7	26,6		2,5
PHA_Hanf20_1×	98,7	21,4		7,8
PHA_Hanf20_2×	99,3	24,3		3,7
PHA_Hanf30_1×	98,7	19,7		9,8
PHA_Hanf30_2×	98,6	19,9		6,6
PHA_HanfV10_1×	100,0	26,4		3,2
PHA_HanfV10_2×	99,7	25,5		2,1
PHA_HanfV20_1×	99,3	22,8		7,2
PHA_HanfV20_2×	99,0	22,7		6,4
PHA_HanfV30_1×	98,9	17,8		8,7
PHA_HanfV30_2×	98,6	19,0		7,7
PHA_Flachs10_2×	99,4	26,6		1,6
PHA_Kokos10_2×	99,0	27,3		5,8
PHA_Sisal10_2×	99,2	26,9		5,7

Tabelle 7.12: Schmelzpeaktemperaturen T_s , Kristallisationsgrade χ sowie Kaltkristallisationstemperatur T_K und spezifische Kaltkristallisationsenthalpie ΔH_K der PHA-Formulierungen. Die Schmelzpeaktemperaturen enthalten in den hochgestellten Zahlen die Information, ob es sich um den Peak bei niedriger (1) oder hoher Temperatur handelt (2).

	1. Aufheizen		2. Aufheizen				
	T_s [°C]	χ [%]	T_K [°C]	ΔH_K [J/g]	T_s [°C]	χ [%]	χ_{korr} [%]
PHA_G	166,1 ¹	45	45,9	5,58	169,1 ²	48	36
PHA_G_1×	168,3	47	46,3	10,4	168,5 ²	45	24
PHA_G_2×	170,0	48	44,7	10,9	169,1	46	23
PHA_P_1×	164,6 ¹	46	45,9	10,3	167,4 ²	46	24
PHA_P_2×	169,7	48	46,2	9,70	169,2 ²	47	27
PHA_Hanf10_1×	169,3	50	45,2	4,76	169,3 ²	46	35
PHA_Hanf10_2×	168,2	48	43,1	1,66	169,2 ²	47	43
PHA_Hanf20_1×	166,2 ¹	56	43,7		168,4 ²	53	49
PHA_Hanf20_2×	170,5 ²	49	42,5		167,6 ²	47	47
PHA_Hanf30_1×	168,6 ²	49			165,8 ²	46	46
PHA_Hanf30_2×	167,6 ²	45			165,1 ²	42	42
PHA_HanfV10_1×	166,9 ¹	47			169,8 ²	45	45
PHA_HanfV10_2×	165,9 ¹	44			169,6 ²	43	43
PHA_HanfV20_1×	170,8 ²	48			169,0 ²	47	47
PHA_HanfV20_2×	170,4 ²	46			168,5 ²	46	46
PHA_HanfV30_1×	167,9 ²	37			166,4 ²	36	36
PHA_HanfV30_2×	168,3 ²	41			166,8 ²	39	39
PHA_Flachs10_2×	167,1 ¹	49	45,2	0,84	170,2 ²	46	45
PHA_Kokos10_2×	167,4 ¹	49	44,3	2,57	170,4 ²	49	42
PHA_Sisal10_2×	167,0 ¹	47	40,8	4,51	169,7 ²	47	36

Tabelle 7.13: Werte von Zugmodul, Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung aller PHA/PBAT-Formulierungen angegeben durch den Mittelwert (MW) sowie die Standardabweichung σ .

	Zugmodul [MPa]		Zugfestigkeit [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	MW	σ	MW	σ	MW	σ
PHA_G	465	17	9,9	1,15	4,6	1,05
PHA_G_1×	450	25	9,2	1,64	4,9	1,45
PHA_G_2×	455	21	10,3	1,06	5,9	1,12
PHA_P_1×	420	16	9,3	1,35	5,7	1,87
PHA_P_2×	475	21	10,1	0,47	5,1	0,58
PHA_Hanf10_1×	630	32	9,3	0,31	3,5	0,29
PHA_Hanf10_2×	590	22	10,1	0,11	4,4	0,15
PHA_Hanf20_1×	845	30	8,3	0,23	2,0	0,19
PHA_Hanf20_2×	795	15	8,6	0,22	2,4	0,11
PHA_Hanf30_1×	1335	44	7,2	0,42	1,0	0,08
PHA_Hanf30_2×	1260	64	7,8	0,51	1,2	0,13
PHA_HanfV10_1×	585	18	9,3	0,35	3,7	0,32
PHA_HanfV10_2×	615	23	9,6	0,27	4,0	0,25
PHA_HanfV20_1×	925	33	8,5	0,23	2,0	0,10
PHA_HanfV20_2×	825	36	8,2	0,13	2,2	0,18
PHA_HanfV30_1×	1410	39	8,4	0,23	1,2	0,10
PHA_HanfV30_2×	1266	49	8,5	0,39	1,3	0,13
PHA_Flachs10_2×	540	21	10,1	0,07	5,8	0,22
PHA_Kokos10_2×	575	14	11,9	0,32	5,3	0,52
PHA_Sisal10_2×	590	19	10,2	0,25	4,8	0,15

Tabelle 7.14: Qualitativer Vergleich Zugmoduln der einzelnen PHA/PBAT-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf20_2x	Hanf30_1x	Hanf30_2x	HanfV10_1x	HanfV10_2x	HanfV20_1x	HanfV20_2x	HanfV30_1x	HanfV30_2x	Flachs10_2x	Kokos10_2x	Sisal10_2x
G	≡	≡	≡	↓	≡	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
G_1x	≡	≡	≡	↘	↗	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
G_2x	≡	≡	≡	↘	↗	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
P_1x	↑	↗	↗	≡	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
P_2x	≡	↘	↘	↓	≡	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Hanf10_1x	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↘	↑	↑	↑	↑	↘	≡	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↘
Hanf10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↗	≡	↑	↑	↑	↑	≡	↗	↑	↑	↑	↑	↓	≡	≡
Hanf20_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓	↑	↑	↓	↓	↑	≡	↑	↑	↓	↓	↓
Hanf20_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	≡	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓
Hanf30_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↗	↘	↓
Hanf30_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↗	≡	↓	↓	↓	↓	↑	≡	↓	↓	↓
HanfV10_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↗	≡	↑	↑	↑	↑	≡	↗	↑	↑	↑	↑	↓	≡	≡
HanfV10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↘	↑	↑	↑	↑	↘	≡	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓
HanfV20_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↓	≡	↓	↑	↑	↓	↓	↓
HanfV20_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓	↑	↑	↓	↓	↑	≡	↑	↑	↓	↓	↓
HanfV30_1x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HanfV30_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↗	≡	↓	↓	↓	↓	↑	≡	↓	↓	↓
Flachs10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡	↗	↑
Kokos10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↑	≡	↑	↑	↑	↑	≡	↑	↑	↑	↑	↑	↓	≡	≡
Sisal10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↗	≡	↑	↑	↑	↑	≡	↑	↑	↑	↑	↑	↓	≡	≡

Tabelle 7.15: Qualitativer Vergleich der Zugfestigkeiten der einzelnen PHA/PBAT-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf20_2x	Hanf30_1x	Hanf30_2x	HanfV10_1x	HanfV10_2x	HanfV20_1x	HanfV20_2x	HanfV30_1x	HanfV30_2x	Flachs10_2x	Kokos10_2x	Sisal10_2x
G	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	↓	↓	↓	↓	≡	≡	↘	↓	↓	↘	≡	↑	≡
G_1x	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	↘	↘	≡	≡	≡	↘	≡	≡	≡	↑	≡
G_2x	≡	≡	≡	≡	≡	↘	≡	↓	↓	↓	↓	↘	↘	↓	↓	↓	↓	≡	↑	≡
P_1x	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	↘	≡	↓	↘	≡	≡	≡	↘	↘	≡	≡	↑	↘
P_2x	≡	≡	≡	≡	≡	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↘	↓	↓	↓	↓	≡	↑	≡
Hanf10_1x	≡	≡	↗	≡	↑	≡	↑	↓	↓	↓	↓	≡	↗	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf10_2x	≡	≡	≡	≡	≡	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↑	≡
Hanf20_1x	↑	≡	↑	↗	↑	↑	↑	↘	↘	↓	↘	↑	↑	↗	≡	≡	≡	↑	↑	↑
Hanf20_2x	↗	≡	↑	≡	↑	↑	↑	↘	↘	↓	↓	↑	↑	≡	↓	≡	≡	↑	↑	↑
Hanf30_1x	↑	↗	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↘	↘	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Hanf30_2x	↑	↗	↑	↗	↑	↑	↑	↗	↑	↘	↘	↑	↑	↗	↗	↗	↗	↑	↑	↑
HanfV10_1x	≡	≡	↗	≡	↑	≡	↑	↓	↓	↓	↓	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV10_2x	≡	≡	↗	≡	↗	↘	↑	↓	↓	↓	↓	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV20_1x	↗	≡	↑	≡	↑	↑	↑	↘	≡	↓	↘	↑	↑	≡	↓	≡	≡	↑	↑	↑
HanfV20_2x	↑	↗	↑	↗	↑	↑	↑	≡	↑	↓	↘	↑	↑	↑	≡	↗	↗	↑	↑	↑
HanfV30_1x	↑	≡	↑	↗	↑	↑	↑	≡	≡	↓	↘	↑	↑	≡	↘	↘	≡	↑	↑	↑
HanfV30_2x	↗	≡	↑	≡	↑	↑	↑	≡	≡	↓	↘	↑	↑	≡	↘	≡	≡	↑	↑	↑
Flachs10_2x	≡	≡	≡	≡	≡	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↑	≡
Kokos10_2x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓
Sisal10_2x	≡	≡	≡	↘	≡	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↑	≡

Tabelle 7.16: Qualitativer Vergleich der Bruchdehnungen der einzelnen PHA/PBAT-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf20_2x	Hanf30_1x	Hanf30_2x	HanfV10_1x	HanfV10_2x	HanfV20_1x	HanfV20_2x	HanfV30_1x	HanfV30_2x	Flachs10_2x	Kokos10_2x	Sisal10_2x
G		≡	≡	↗	≡	↘	≡	↓	↓	↓	↓	↘	≡	↘	↓	↓	↓	↗	≡	≡
G_1x	≡		≡	≡	≡	↘	≡	↓	↓	↓	↓	↘	≡	↓	↓	↓	↓	≡	≡	≡
G_2x	≡	≡		≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	≡	↘
P_1x	↘	≡	≡		≡	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↘	≡	↓	↓	↓	↓	≡	≡	≡
P_2x	≡	≡	≡	≡		↓	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	≡	≡
Hanf10_1x	↗	↗	↑	↑	↑		↑	↓	↓	↓	↓	≡	↗	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf10_2x	≡	≡	↑	≡	↗	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↘	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf20_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑	↓	↓	↑	↑	≡	≡	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf20_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓		↓	↓	↑	↑	↓	≡	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↗	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Hanf30_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↘		↑	↑	↑	↑	≡	↗	↑	↑	↑
HanfV10_1x	↗	↗	↑	↗	↑	≡	↑	↓	↓	↓	↓		↗	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV10_2x	≡	≡	↑	≡	↑	↘	↗	↓	↓	↓	↓	↘		↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV20_1x	↗	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡	↑	↓	↓	↑	↑		↗	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV20_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡	≡	↓	↓	↑	↑	↘		↓	↓	↑	↑	↑
HanfV30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	≡	↑	↑	↑	↑		↗	↑	↑	↑
HanfV30_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↘	↑	↑	↑	↑	↘		↑	↑	↑
Flachs10_2x	↘	≡	≡	≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↘	↓
Kokos10_2x	≡	≡	≡	≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↗		↘
Sisal10_2x	≡	≡	↗	≡	≡	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↗	

Tabelle 7.17: Schlagzähigkeits- und Kerbschlagzähigkeitswerte sowie resultierende Kerbempfindlichkeit k_z der PHA/PBAT-Formulierungen.

	Schlagzähigkeit		Kerbschlagzähigkeit		k_z [1]
	[kJ/m ²]		[kJ/m ²]		
PHA_G	11,8	2,25	3,9	0,27	0,33
PHA_G_1×	10,6	1,97	3,6	0,41	0,34
PHA_G_2×	12,4	2,12	3,6	0,21	0,29
PHA_P_1×	8,1	1,17	3,8	0,26	0,47
PHA_P_2×	9,7	2,49	4,0	0,31	0,41
PHA_Hanf10_1×	8,4	1,95	3,9	0,38	0,47
PHA_Hanf10_2×	9,0	1,06	3,5	0,13	0,39
PHA_Hanf20_1×	6,8	1,03	3,4	0,51	0,51
PHA_Hanf20_2×	6,9	1,16	3,2	0,60	0,46
PHA_Hanf30_1×	3,6	0,61	2,9	0,23	0,80
PHA_Hanf30_2×	3,3	0,61	2,4	0,24	0,80
PHA_HanfV10_1×	8,7	1,28	4,1	0,31	0,48
PHA_HanfV10_2×	12,5	1,42	3,9	0,38	0,31
PHA_HanfV20_1×	7,3	0,96	3,6	0,48	0,50
PHA_HanfV20_2×	6,9	1,16	3,2	0,60	0,46
PHA_HanfV30_1×	3,8	0,58	3,0	0,43	0,78
PHA_HanfV30_2×	3,3	0,65	2,4	0,42	0,73
PHA_Flachs10_2×	13,9	2,17	4,2	0,35	0,30
PHA_Kokos10_2×	11,7	1,15	3,2	0,15	0,27
PHA_Sisal10_2×	11,4	1,56	3,5	0,21	0,31

Tabelle 7.18: Qualitativer Vergleich der Schlagzähigkeitswerte der PHA/PBAT-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf20_2x	Hanf30_1x	Hanf30_2x	HanfV10_1x	HanfV10_2x	HanfV20_1x	HanfV20_2x	HanfV30_1x	HanfV30_2x	Flachs10_2x	Kokos10_2x	Sisal10_2x
G		≡	≡	↓	↘	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↘	≡	↓	↓	↓	↓	↗	≡	≡
G_1x	≡		↗	↘	≡	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↘	↗	↓	↓	↓	↓	↗	≡	≡
G_2x	≡	↘		↓	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓	↓	↓	↓	≡	≡	≡
P_1x	↑	↗	↑		≡	≡	≡	↘	↘	↓	↓	↘	↑	≡	↘	↓	↓	↑	↑	↑
P_2x	↗	≡	↗	≡		≡	≡	↘	↘	↓	↓	≡	↗	↘	↘	↓	↓	↗	↗	≡
Hanf10_1x	↗	↗	↗	≡	≡		≡	↘	↘	↓	↓	≡	↗	≡	↘	↓	↓	↑	↑	↗
Hanf10_2x	↗	↗	↑	≡	≡	≡		↓	↘	↓	↓	≡	↑	↘	↘	↓	↓	↑	↑	↗
Hanf20_1x	↑	↑	↑	↗	↗	↗	↑		≡	↓	↓	↗	↑	≡	≡	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf20_2x	↑	↑	↑	↗	↗	↗	↗	≡		↓	↓	↗	↑	≡	≡	↓	↓	↑	↑	↑
Hanf30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		≡	↑	↑	↑	↑	≡	≡	↑	↑	↑
Hanf30_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡		↑	↑	↑	↑	≡	≡	↑	↑	↑
HanfV10_1x	↗	↗	↑	↗	≡	≡	≡	↘	↘	↓	↓		↑	↘	↘	↓	↓	↑	↑	↗
HanfV10_2x	≡	↘	≡	↓	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↓	↓	↓	↓	≡	≡	≡
HanfV20_1x	↑	↑	↑	≡	↗	≡	↗	≡	≡	↓	↓	↗	↑		≡	↓	↓	↑	↑	↑
HanfV20_2x	↑	↑	↑	↗	↗	↗	↗	≡	≡	↓	↓	↗	↑	≡		↓	↓	↑	↑	↑
HanfV30_1x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡	≡	↑	↑	↑	↑		↘	↑	↑	↑
HanfV30_2x	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	≡	≡	↑	↑	↑	↑	↗		↑	↑	↑
Flachs10_2x	↘	↘	≡	↓	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓	↓	↓	↓		↘	↘
Kokos10_2x	≡	≡	≡	↓	↘	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	≡	↓	↓	↓	↓	↗		≡
Sisal10_2x	≡	≡	≡	↓	≡	↘	↘	↓	↓	↓	↓	↘	≡	↓	↓	↓	↓	↗	≡	

Tabelle 7.19: Qualitativer Vergleich der Kerbschlagzähigkeitswerte der PHA/PBAT-Formulierungen. Die Erklärung zur Verwendung und Aussage der Tabelle erfolgt mittels Abb. 7.1.

	G	G_1x	G_2x	P_1x	P_2x	Hanf10_1x	Hanf10_2x	Hanf20_1x	Hanf20_2x	Hanf30_1x	Hanf30_2x	HanfV10_1x	HanfV10_2x	HanfV20_1x	HanfV20_2x	HanfV30_1x	HanfV30_2x	Flachs10_2x	Kokos10_2x	Sisal10_2x
G	↔	↘	↘	≡	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↘	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↗	↘	↘
G_1x	↗	↔	≡	≡	↗	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↗	≡	≡	↘	↘	↘	↗	↘	≡
G_2x	↗	≡	↔	≡	↗	↗	≡	≡	↘	↘	↘	↗	↗	≡	↘	↘	↘	↗	↘	≡
P_1x	≡	≡	≡	↔	≡	≡	↘	≡	↘	↘	↘	↗	≡	≡	↘	↘	↘	↗	↘	↘
P_2x	≡	↘	↘	≡	↔	≡	↘	↘	↘	↘	↘	≡	≡	↘	↘	↘	↘	≡	↘	↘
Hanf10_1x	≡	≡	↘	≡	≡	↔	↘	↘	↘	↘	↘	≡	≡	≡	↘	↘	↘	↗	↘	↘
Hanf10_2x	↗	≡	≡	↗	↗	↗	↔	≡	↘	↘	↘	↗	↗	≡	↘	↘	↘	↗	↘	≡
Hanf20_1x	↗	≡	≡	≡	↗	↗	≡	↔	≡	↘	↘	↗	↗	≡	≡	↘	↘	↗	≡	≡
Hanf20_2x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	↔	≡	↘	↗	↗	≡	≡	≡	↘	↗	≡	≡
Hanf30_1x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	↔	↘	↗	↗	↗	≡	≡	↘	↗	↗	↗
Hanf30_2x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	↗	↗	↗
HanfV10_1x	≡	↘	↘	↘	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↘	↔	≡	↘	↘	↘	↘	≡	↘	↘
HanfV10_2x	≡	≡	↘	≡	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↘	≡	↔	≡	↘	↘	↘	≡	↘	↘
HanfV20_1x	↗	≡	≡	≡	↗	≡	≡	≡	≡	↘	↘	↗	≡	↔	≡	↘	↘	↗	↘	≡
HanfV20_2x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	≡	≡	↘	↗	↗	≡	↔	≡	↘	↗	≡	≡
HanfV30_1x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	≡	↘	↗	↗	↗	≡	↔	↘	↗	≡	↗
HanfV30_2x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	↗	↗	↗	↗	↗	↔	↗	↗	↗
Flachs10_2x	↘	↘	↘	↘	≡	↘	↘	↘	↘	↘	↘	≡	≡	↘	↘	↘	↘	↔	↘	↘
Kokos10_2x	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	≡	≡	↘	↘	↗	↗	↗	≡	≡	↘	↗	↔	↗
Sisal10_2x	↗	≡	≡	↗	↗	↗	≡	≡	≡	↘	↘	↗	↗	≡	≡	↘	↘	↗	↘	↔