

OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON
FASERMATERIALIEN UND TEXTILEN HALBZEUGEN ZUR
VERWENDUNG IN
FASERVERBUNDWERKSTOFFEN

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Natalie Vellguth, M. Sc.

2023

Referent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Dr. h. c. Franz Renz
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Josef Endres
Tag der Promotion: 06.07.2023

ZUSAMMENFASSUNG

Im Kunststoffbereich werden für spezielle Anwendungen Verbundwerkstoffe mit den vorteilhaften Eigenschaften von Fasern als Verstärkungsmaterial und der Kunststoffmatrix als Kraftüberträger eingesetzt. Die Kompatibilität der beiden Materialien ist dabei essentiell für die Verarbeitung und die späteren Verbundeigenschaften. Neben Hochleistungsfasern wie Carbon werden auch immer häufiger Naturfasern eingesetzt, die in gewissen Anwendungsbereichen vorteilhaftere Eigenschaften zeigen, wie beispielsweise Handhabung, Verfügbarkeit, (Energie-)Kosten und gleichzeitig ökologische Aspekte, wie der CO₂-Fußabdruck. Naturfasern als Verstärkungskomponente können nicht mit Hochleistungsfasern konkurrieren, sind jedoch für viele Anwendungen interessant, in denen diese hohen Anforderungen nicht notwendig sind. Aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit sind Naturfasern hydrophil und thermisch bis etwa 200 °C stabil, weshalb die Verarbeitung mit einer hydrophoben Kunststoffmatrix und Kunststoffen mit Schmelzpunkten >200 °C eine große Herausforderung darstellt. Die Verwendung von Naturfasern in technischen Thermoplasten, die höhere Schmelztemperaturen aufweisen, ist zum aktuellen Zeitpunkt daher nicht ohne weiteres möglich. Ziel dieser Arbeit ist es, eine Verarbeitung von Naturfasern auch bei Temperaturen im Schmelztemperaturbereich technischer Thermoplaste zu realisieren.

In der vorliegenden Arbeit werden dafür textile Halbzeuge aus Flachs eingesetzt und in zwei verschiedene Polyamide eingearbeitet. Der verwendete Flachs wird zum Schutz vor thermisch induzierter Degradation sowohl mittels duomerem Harzsystem auf Basis eines Epoxidharzes beschichtet und mit einem Standardverfahren für haftvermittelnde Schichten, der Silanisierung mittels Aminopropyltriethoxysilan, verglichen. Als Polyamidmatrices werden ein petrobasiertes Polyamid 6, als technischer Thermoplast mit einer Schmelztemperatur >200 °C sowie eine biobasierte PA-Variante Polyamid 11 eingesetzt. Letztere hat eine Schmelztemperatur von unter 200 °C. Die Methoden werden jeweils kombiniert, um Rückschlüsse auf einzelne Behandlungsschritte ziehen zu können.

Die Verarbeitung der Materialien findet im Labormaßstab statt. Die Beschichtung erfolgt mittels manueller Walzbeschichtung, um eine gleichmäßige Verteilung des Harzsystems zu erreichen. Die Silanisierung findet im Maßstab der anvisierten Verbundwerkstoffplatten entsprechend in Wannen statt. Behandelte und unbehandelte Gewebe werden mithilfe einer Heißpresse und Polyamid-Folien als Matrixmaterial zu Verbundwerkstoffen gepresst und einzelne Prüfkörper aus den Platten gesägt. Zu den Hauptcharakterisierungsmethoden zählen mechanische und thermische Prüfungen. An den Proben werden dazu Zug- und Biegeprüfungen durchgeführt und ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren kommt eine thermogravimetrische Analyse zum Einsatz, um die Veränderungen der Eigenschaften verschiedener Behandlungen in Bezug zu thermischen Zersetzungsprozessen zu setzen. Weiterhin werden die Proben verschiedenen Einflüssen wie Klimawechseln und isothermen Behandlungen ausgesetzt und anschließend mechanisch charakterisiert, um die Auswirkungen von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Fasern und die korrespondierenden Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit von der Faservorbehandlung zu eruieren.

Durch die Duomerbeschichtung können Veränderungen in den resultierenden mechanischen Kennwerten festgestellt werden. Insgesamt reduziert sich die Dehnfähigkeit der textilen Halbzeuge sowie ihrer korrespondierenden Verbundwerkstoffe. Mithilfe der Beschichtung sind auch nach isothermen Behandlungen in der Heißpresse bei 230 °C und nach 600 s höhere mechanische Kennwerte als bei unbehandelten Fasern zu verzeichnen. Zudem zeigen TGA-Messungen, dass die Zersetzung unbeschichteter Fasern und Fasern im Verbundwerkstoff früher einsetzt und über einen längeren Zeitraum anhält. Duomerbeschichtete Fasern hingegen degradieren punktuell und etwas später.

Schlagnvorte: Flachsfasern, Beschichtung, Polyamid, Thermische Stabilität, Naturfaserverbundwerkstoffe

ABSTRACT

In the plastics sector, composites with the advantageous properties of fibers as reinforcing material and the plastic matrix as force transmitter are used for special applications. The compatibility of the two materials is essential for processing and the resulting composite properties. In addition to high-performance fibers such as carbon, natural fibers are also being used more and more frequently, which show more advantageous properties in certain areas of application, such as handling, availability, (energy) costs and, at the same time, ecological aspects such as the CO₂ footprint. Natural fibers as reinforcement components cannot compete with high-performance fibers, but are interesting for many applications in which these high requirements are not necessary. Due to their chemical structure and composition, natural fibers are hydrophilic and thermally stable up to about 200 °C, which is why processing with a hydrophobic plastic matrix and plastics with melting points >200 °C is challenging. The use of natural fibers in engineering thermoplastics, which have higher melting temperatures, is therefore not readily possible at present. The aim of this work is to realize the processing of natural fibers also at temperatures in the melting temperature range of engineering thermoplastics.

In the present work, semi-finished textiles made of flax are used for this purpose and incorporated into two different polyamides. The flax used is coated with a thermoset resin system based on an epoxy resin to protect it from thermally induced degradation and compared with a standard process for adhesion-promoting sizing, silanization with aminopropyltriethoxysilane. The polyamide matrices used are a petro-based polyamide 6, an engineering thermoplastic with a melting temperature >200 °C, and a bio-based PA variant polyamide 11. The latter has a melting temperature below 200 °C. The methods are combined in each case in order to be able to draw conclusions about individual treatment steps.

The processing of the materials takes place on a laboratory scale. Coating is carried out by means of manual coating by using rollers to achieve uniform distribution of the resin system. Silanization takes place on the scale of the targeted composites accordingly in plastic tanks. Treated and untreated fabrics are pressed into composites using a hot press and polyamide films as matrix material, and individual test specimens are sawn from the resulting composites. The main characterization methods include mechanical and thermal tests. For this purpose, tensile and bending tests are carried out on the specimens and their mechanical properties are investigated. Furthermore, a thermogravimetric analysis is used to relate the changes in properties of different treatments to thermal decomposition processes. Additionally, the samples will be exposed to various influences such as climate changes and isothermal treatments and then mechanically characterized in order to determine the effects of temperature and humidity on the fibers and the corresponding composites as a function of the fiber pretreatment.

Due to the thermoset coating, changes in the resulting mechanical properties can be observed. Overall, the stretchability of the semi-finished textile products and their corresponding composites is reduced. With the aid of the coating, even after isothermal treatments in the hot press at 230 °C and after 600 s, higher mechanical properties are recorded than with untreated fibers. In addition, TGA measurements show that the degradation of uncoated fibers and fibers in the composite starts earlier and lasts for a longer period. Thermoset-coated fibers, on the other hand, degrade punctual and later.

Keywords: Flax fibers, coating, polyamide, thermal stability, natural fiber reinforced composites

DANKSAGUNG

Die Arbeit entstand in Kooperation zwischen dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover und dem Fraunhofer Anwendungszentrum HOFZET® des Fraunhofer-Instituts für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut WKI in Hannover.

Die Anfertigung der Dissertation erfolgte in meiner Zeit als Doktorandin und wissenschaftliche Mitarbeiterin am HOFZET aus der zentralen Fragestellung des öffentlich geförderten Projekts „De-FiCoat“ (BMBF, Fkz. 031B0502), inwiefern Naturfasern auch als Verstärkungsfasern in Thermoplasten mit Schmelztemperaturen $>200\text{ °C}$ eingesetzt werden können. Für diese Möglichkeit möchte ich daher allen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und die Ressourcen für diese Arbeit bereitgestellt haben, ganz herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Franz Renz als Betreuer und Mentor, der mich herzlich in den Arbeitskreis aufgenommen hat und mich jederzeit unterstützt hat. Durch Professor Renz bin ich auf die Möglichkeit einer kooperativen Promotion mit dem Fraunhofer HOFZET aufmerksam gemacht worden und konnte dadurch diese interdisziplinäre Arbeit realisieren.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Hans-Josef Endres, ehemaliger Fachbereichsleiter des HOFZET, Leiter des Instituts für Kunststoff- und Kreislauftechnik (IKK) der LUH, der mich fachlich unterstützt hat und mir einen großen Gestaltungsspielraum für die Planung und Umsetzung meiner Arbeit gelassen hat.

An dieser Stelle möchte ich beiden Professoren für die sehr gute Betreuung und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und Anregungen danken.

Insbesondere möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen des HOFZET und des Instituts für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe (IfBB) für die großartige Unterstützung, die Hilfsbereitschaft und die freundliche und entspannte Atmosphäre bedanken.

Zudem möchte ich mich bei Kolleginnen und Kollegen des IKK für die unkomplizierte Möglichkeit und Unterstützung zur Durchführung zahlreicher Messungen bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meinem Partner für die bedingungslose Unterstützung, die Ermutigung und das entgegengebrachte Verständnis und Vertrauen bedanken.

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	2
ABSTRACT	3
DANKSAGUNG	4
I. Einleitung.....	7
1.1 Motivation	7
1.2 Ziel der Arbeit.....	7
1.3 Struktur und Hypothesen	8
II. Stand der Kenntnisse	9
2.1 Naturfasern	9
2.1.1 Eigenschaften von Naturfasern	9
2.1.2 Kategorisierung.....	11
2.1.3 Potential und Herausforderung.....	13
2.1.4 Anwendungsbereiche und Modifizierungen	14
2.2 Polymer-Matrices.....	18
2.2.1 Klassifizierung.....	18
2.2.2 Polyamid.....	19
2.2.3 Epoxidharz.....	20
2.2.4 Alterungsverhalten der Polymermatrices	21
2.3 Verbundwerkstoffe.....	23
2.3.1 Definition.....	23
2.3.2 Anwendungsgebiete und Marktsituation	23
2.3.3 Herstellungsverfahren	24
2.3.4 Einflussfaktoren der Verbundwerkstoffeigenschaften	25
2.3.5 Beständigkeit von NFK.....	27
III. Experimentelles	28
3.1 Materialien und Probenbezeichnung	28
3.2 Übersicht der einzelnen Prozessschritte.....	29
3.3 Messmethoden und Experimente	31
3.3.1 Zugprüfungen.....	31
3.3.2 Drei- und Vierpunkt-Biegeprüfungen	34
3.3.3 Thermogravimetrie.....	35
3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	36
3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	37
3.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	38
3.3.7 Computer-Tomographie.....	38

3.3.8	Klimawechseltests und isotherme Lagerung	39
3.3.9	Heißpressversuche.....	39
3.3.10	Farbmessungen.....	40
3.3.11	Feuchteaufnahmeprüfung für Fasern und Matrices.....	40
IV.	Ergebnisse und Diskussion	42
4.1	Epoxidharz-Charakterisierung	42
4.1.1	DSC-Messungen	42
4.1.2	Mechanische Prüfungen	45
4.1.3	TGA Harzsystem.....	48
4.1.4	Zwischenfazit Harzsystem	50
4.2	Polyamid-Matrices	52
4.2.1	Feuchteaufnahmeprüfung	52
4.2.2	Folienzugprüfungen	52
4.2.3	DSC-Messungen der Polyamide	57
4.2.4	Zwischenfazit Polyamid-Matrices	61
4.3	Textilien	62
4.3.1	Zugprüfungen Garne und Textilstreifen.....	62
4.3.2	Farbglanzmessungen.....	68
4.3.3	TGA der textilen Halbzeuge.....	70
4.3.4	REM und EDX	74
4.3.5	Feuchteaufnahmeprüfung.....	76
4.3.6	Zwischenfazit Textilien.....	77
4.4	Verbundwerkstoffe.....	79
4.4.1	Prozessoptimierung NFK-Herstellung.....	79
4.4.2	Zugprüfungen der NFK.....	81
4.4.1	Biegeprüfungen der NFK	84
4.4.2	Zugprüfungen nach Langzeitlagerung an ausgewählten Proben (<i>DeFiCoat</i>).....	86
4.4.3	REM-Aufnahmen der NFK	89
4.4.4	TGA-Messungen NFK	93
4.4.5	Zwischenfazit NFK.....	101
V.	Fazit und Ausblick.....	104
VI.	Literaturverzeichnis	111
VII.	Abkürzungsverzeichnis.....	119
VIII.	Anhang.....	120
8.1	Lebenslauf.....	130
8.2	Publikationsliste.....	131

I. Einleitung

1.1 Motivation

Der Gebrauch von Kunststoffen ist in den letzten Jahren immer stärker angestiegen. Ein Vergleich der Produktionsmengen zeigt beispielsweise, dass 2018 die siebenfache Menge an Kunststoffen hergestellt wurde im Vergleich zum Stand von 1976. Zu diesen Kunststoffen zählen im Allgemeinen thermoplastische und duroplastische Kunststoffe sowie Elastomere. Des Weiteren werden auch Klebstoffe, Beschichtungssysteme und Dichtmassen assoziiert. [1] Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften und vergleichsweise geringen Dichte bilden sie eine Werkstoffklasse, die sehr leicht und vor allem langlebig ist. Die Tatsache, dass der größte Anteil von etwa 89 % bezogen auf die europäische Produktionsmenge an Polymeren aus erdölbasierten Vorkommen (petrobasiert) und somit endlichen Ressourcen stammt, stellt ökologisch gesehen eine Herausforderung dar. [2] Durch ein wachsendes Umweltbewusstsein und strengere Vorgaben der Politik, was den Ausstieg aus den nicht-erneuerbaren Energien betrifft, ist auch eine höhere Nachfrage nach biobasierten Kunststoffen zu erwarten. [3] Eine Möglichkeit Gewicht einzusparen und somit den CO₂-Fußabdruck zu senken, sind faserverstärkte Kunststoffe. Die Entwicklung von faserverstärkten Kunststoffen (FVK), um das Gesamtbauteilgewicht zu reduzieren und dennoch hohe Festigkeiten zu erzielen, geht maßgeblich auf die Luft- und Raumfahrtindustrie zurück. [4] Mittlerweile finden FVK in vielfältigen Produkten Anwendung und bieten vor allem im Thermoplast-Bereich zahlreiche Möglichkeiten. Für spezielle Anwendungen, wie in Strukturbauteilen, kommen oft gefüllte bzw. verstärkte Kunststoffe mit z. B. Synthetikfasern wie Carbon- oder Glasfasern zum Einsatz. Faserverstärkte Kunststoffe bieten ein großes Leichtbaupotential, da Fasern wie Carbon sehr hohe Festigkeiten aufweisen können und die Kohlenstofffasern dabei eine geringe Dichte besitzen (Carbonfasern liegen bei etwa 1,44-1,96 g/cm³ [4], Glasfasern zwischen 2,4-2,6 g/cm³ [4] und der verwendete Flachs bei 1,4 g/cm³ [5]).

Aufgrund unzureichender Recyclingmöglichkeiten steigt die Nachfrage in der Bevölkerung und der Industrie nach biobasierten Materialien und Werkstoffen mit vergleichbaren Eigenschaften. Der Aspekt der Nachhaltigkeit und ein hoher biogener Anteil in Kunststoffen und Verbundwerkstoffen steht daher für viele Forschungs- und Entwicklungsfragen stark im Fokus. In den vergangenen Jahren hat es einen Anstieg in der Verwendung von Naturfasern als Verstärkungskomponente gegeben, um einerseits den Volumenanteil an biogenem Material zu erhöhen und andererseits strukturelle Bauteile herzustellen. [6]

Grundsätzlich haben Naturfasern neben dem ökologischen Aspekt auch den Vorteil, dass sie kostengünstig sind und eine gute Verfügbarkeit aufweisen. Verschiedene Studien zeigen außerdem, dass sie in einem gewissen Anforderungsbereich bisher verwendete synthetische Fasern ersetzen können. [7–10] Limitiert sind Naturfasern in ihren potentiellen Anwendungsbereichen beispielsweise durch Inkompatibilität der hydrophilen Eigenschaften der Fasern im Vergleich zu einer hydrophoben Kunststoffmatrix sowie ihrer thermischen Instabilität bei höheren Temperaturen im Gegensatz zu vielen Synthetikfasern. Die Motivation der vorliegenden Arbeit basiert darauf, dass die Vorteile von Naturfasern einen Anstoß für die weitere Erschließung von bislang nicht nutzbaren Einsatzgebieten geben und dahingehend die Forschungsthemen erweitert werden sollen.

1.2 Ziel der Arbeit

Vorrangiges Ziel dieser Thesis ist die Erforschung und Entwicklung von wirksamen Oberflächenbehandlungsverfahren, die die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Naturfasern und daraus hergestellte Verbundwerkstoffe verbessern. Aus ökologischer Sicht sind Naturfasern gegenüber synthetischen Fasern im Vorteil, da sie beispielsweise biologisch abbaubar sind. Der Einsatzbereich von Naturfasern ist allerdings aus thermischer und chemischer Sicht stark limitiert,

da sich das Naturprodukt bei erhöhten Temperaturen zersetzt und durch Umwelteinflüsse degradiert. Eine Verarbeitung als Verstärkungskomponente für Strukturbauteile in technischen Thermoplasten, welche üblicherweise eine Schmelztemperatur von $>200\text{ °C}$ besitzen, ist daher bislang eine große Herausforderung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kombination mehrerer Ansätze zur Erhöhung der Materialbeständigkeit gegenüber temporärer Hitze und Langzeitklimawechseln von Naturfasern von -10 °C und 65 °C untersucht. Die Oberflächen von textilen Halbzeugen aus Flachsgeweben wird mittels duroplastischer Beschichtung sowie Silanisierung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) behandelt und anschließend umfangreich mechanisch und optisch charakterisiert. Für die Durchführung und Planung der Experimente wird zum Teil mit normierten Verfahren gearbeitet, zum Teil werden eigene Behandlungs- und Untersuchungsmethoden erarbeitet.

1.3 Struktur und Hypothesen

Die vorliegende Thesis ist in einen einleitenden, einen experimentellen und einen interpretativen Teil gegliedert. Zunächst wird ein Einblick in die Thematik der naturfaserverstärkten Kunststoffe (NFK) sowie die wichtigsten Komponenten der eigens hergestellten Biocomposites mit gängigen Herstellungsverfahren gegeben. Zudem werden die durchgeführten Experimente und Messmethoden erläutert. Es folgt eine umfangreiche Darstellung der Ergebnisse mit den daraus resultierenden Auswertungen sowie eine Diskussion der gewonnenen Erkenntnisse. Die gezeigten Ergebnisse sind zu einigen Teilen bereits in Form von eigenen und gemeinschaftlichen wissenschaftlichen Artikeln als Erst- bzw. Co-Autorin publiziert worden und werden daher stellenweise zitiert. Ein Ausblick über das angeführte Thema zeigt des Weiteren Perspektiven der Arbeit auf, nicht zuletzt, da es sich um ein anwendungsorientiertes Forschungsthema handelt.

Die durchgeführten Arbeiten in der vorliegenden Verschriftlichung basieren auf folgenden Hypothesen:

1. Die Behandlung der Oberfläche mittels (modifiziertem) Harzsystem hat einen Effekt auf die mechanischen Kennwerte von textilem Halbzeug und korrespondierendem NFK.
2. Die Beschichtung bildet eine thermische Isolationsschicht zwischen Naturfaser und Thermoplast.
3. Behandelte Fasern zeigen eine verringerte Verfärbung nach Hitzeeinwirkung aufgrund erhöhter thermischer Stabilität der Komponenten.
4. Die Beschichtung der Naturfasern im Biocomposite führt zu einer verzögerten thermischen Degradation in Bezug auf die NFK-Eigenschaften.
5. Die Behandlung der Fasern führt im NFK zu einer reduzierten Anfälligkeit gegenüber einer thermooxidativen Alterung mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit.

Im zeitlichen Rahmen der Dissertation sind Beiträge in wissenschaftlichen Journalen, auf Konferenzen und in Form von Projektberichten entstanden, die im direkten oder indirekten Bezug zum Promotionsthema stehen. Auf einige dieser Veröffentlichungen wird in den Ergebnissen und Diskussionen verwiesen. Eine vollständige Liste von Veröffentlichungen, Vorträgen und Berichten befindet sich am Ende dieser Arbeit in Kapitel 8.2.

II. Stand der Kenntnisse

2.1 Naturfasern

Biobasierte Fasern, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt werden, werden von verschiedenen Faktoren in ihren Eigenschaften beeinflusst und stellen im Kontext der Verarbeitung in Faser-verbundkunststoffen eine besondere Herausforderung dar. Aufgrund ihres natürlichen Wachstums können Eigenschaften im Vergleich zu synthetischen Fasern stark streuen. Ein Augenmerk dieses Kapitels liegt daher neben der Kategorisierung von Fasern auf ihren Eigenschaften, Herstellungsverfahren, ihren Modifizierungs- und Einsatzmöglichkeiten.

2.1.1 Eigenschaften von Naturfasern

Als Naturfasern werden Fasern bezeichnet, die aus pflanzlichem oder tierischem Material, aber auch aus natürlich vorkommenden Mineralstoffen bestehen können. Eine Übersicht über die einzelnen Kategorien ist in Abbildung 1 dargestellt.

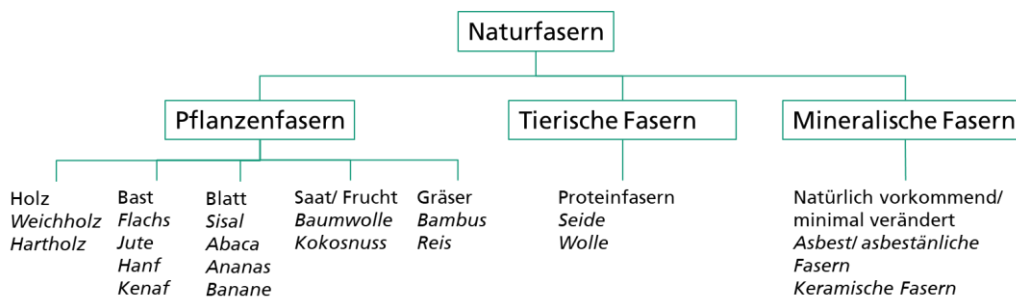


Abbildung 1: Kategorisierung von Naturfasern in die drei übergeordneten Gruppen Pflanzenfasern, Tierische Fasern und Mineralische Fasern. (selbst erstellt nach [11])

In dieser wissenschaftlichen Arbeit werden Flachsfasern, welche zu den Pflanzenfasern zählen, verwendet und auf die Möglichkeit einer thermischen Stabilitätserhöhung untersucht. Flachs wird für die Experimente gewählt, da er zu den Naturfasern mit den höchsten materialspezifischen Kennwerten zählt und somit eine gute Basis für den Einsatz im Faserverbundwerkstoff bildet, da er in manchen Anwendungen mit E-Glasfasern konkurrieren kann. [12,13] Aus chemischer Sicht ist Flachs, wie auch andere pflanzenbasierte Naturfasern, zusammengesetzt aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und weiteren Pflanzenbegleitstoffen, wie Wachsen. Die Basis für die mechanischen Eigenschaften bilden dabei hauptsächlich die Gerüstkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. [14,15]

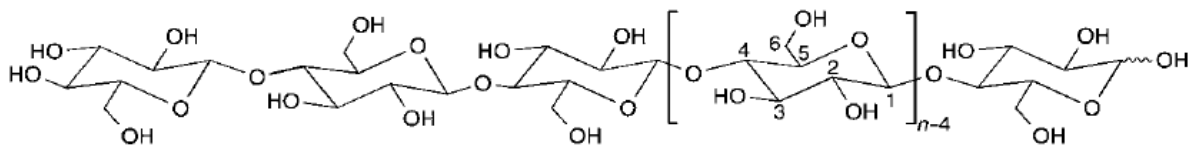


Abbildung 2: Abbildung der molekularen Kettenstruktur von Cellulose, wobei n dem Polymerisationsgrad entspricht. [15]

Cellulose bildet eine Kettenstruktur aus β -D-Glucose-Molekülen (siehe Abbildung 2). Der Polymerisationsgrad ist abhängig von Herkunft, Behandlung und Wachstumsbedingungen und liegt je nach Faserart bei bspw. 300 - 1700 für Holzfasern und 800 - 10.000 für Pflanzenfasern und Bakteriencellulose. [15]

Lignin und Hemicellulose bilden eine übergeordnete Struktur um die cellulosischen Ketteneinheiten herum. Lignin bildet ein verzweigtes, phenolisches Polymernetzwerk, bestehend aus den drei

Hauptkomponenten: Cumarylalkohol, Sinapylalkohol und Coniferylalkohol (siehe Abbildung 3). [16,17]

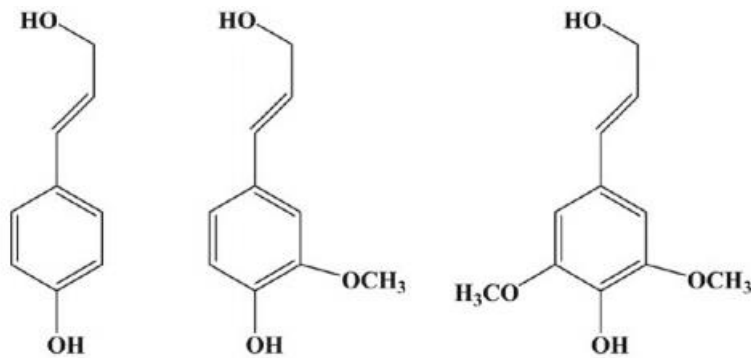


Abbildung 3: Chemische Struktur der monomeren Hauptbestandteile von Lignin: p-Cumarylalkohol (links), Coniferylalkohol (mittig), Sinapylalkohol (rechts). [17]

Je nach Faserart, Herkunft und Wachstumsbedingungen können die pflanzlichen Bestandteile in ihren Zusammensetzungen variieren. Flachs besteht zu ca. 71 % aus Cellulose, 18,6-20,6 % aus Hemicellulose, 2,3 % aus Pektin, 1,7 % aus Wachs und zu etwa 2,2 % aus Lignin. [18]

Flachs wird in Europa zu großen Teilen in Ländern mit maritimen Gegenden, wie in Nordfrankreich, Belgien und den Niederlanden angebaut. Weiterhin stammt ein großer Teil aus der ehemaligen Sowjetunion, China und Ägypten. [19] Werden Naturfasern mit dem Ziel, einen geringeren CO₂-Fußabdruck zu erzeugen, in technischen Produkten eingesetzt, spielen demnach auch Transportwege und die weiteren Verarbeitungsschritte von dem Saatgut bis zum Textil eine wichtige Rolle. Das Grundprinzip der Flachsgewinnung ist in Abbildung 4 dargestellt.

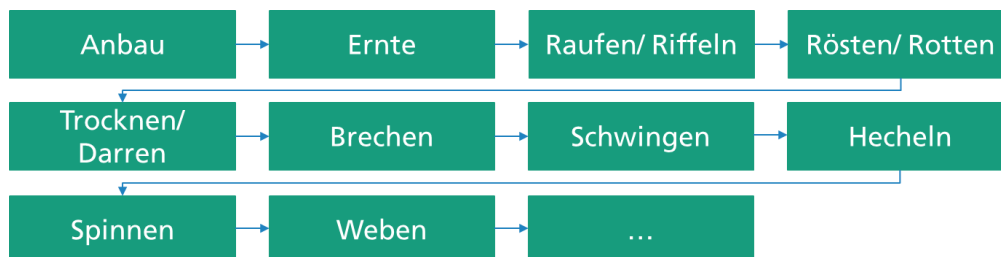


Abbildung 4: Fließschema der Flachsgewinnung. (selbst erstellt nach [20])

Die Ernte von Flachs erfolgt, nachdem er ausgesät, wachsen gelassen wurde und schließlich verblüht ist. Die Pflanzen werden dann mit Wurzeln ausgerissen (gerauft) und durch einen Riffelkamm von ihren Samenkapseln getrennt (riffeln). Durch das Bewittern der Pflanzen auf beispielsweise einem Stoppelfeld werden biochemische Gär- und Fäulnisprozesse für die Trennung einzelner Fasern im Stängel in Gang gesetzt (rösten/ rotten). Im Anschluss daran werden die Fasern getrocknet. Durch sogenanntes Brechen werden die Fasern dann von ihrem holzigen Anteil getrennt, indem sie bündelweise mechanisch gebrochen werden. Durch das darauffolgende Schwingen werden die Fasern so bearbeitet, dass übrig gebliebene Langfasern von Kurzfasern getrennt werden. Der letzte Schritt im Flachsherstellungsprozess ist das sogenannte Hecheln, welches vom Grundprinzip her das Kämmen der Fasern bezeichnet. Hierbei werden feine Fasern erhalten, die dann für weitere Verarbeitungsschritte wie dem Verspinnen zu Garnen und dem anschließenden Verweben zu textilen Halbzeugen zur Verfügung stehen. [20,21]

Der Querschnitt eines Flachsstengels aus dem Pflanzenstamm ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt und zeigt, dass es sich hierbei um einen komplexeren Aufbau handelt, als bei synthetischen Fasern. Der Aufbau eines Flachsstengels zeigt eine Außenschicht, die Epidermis und viele

darin eingeschlossene Faserbündel. Das sogenannte Xylem ist eine holzige Schicht, die einen Hohlraum umschließt. Die Faserbündel wiederum bestehen aus Elementarfasern, die einen Querschnitt von etwa 10-40 µm aufweisen. Die Elementarfasern sind aufgebaut aus einer primären Zellwand und sekundären Zellwänden mit lamellarer Struktur. Diese Lamellen zeigen auf nanoskaliger Ebene einen Verbund aus Cellulose-Molekülen, Hemicellulosen und Pektinen. In der Mitte der Elementarfasern befindet sich das Lumen, ein Hohlraum, der unter anderem zu verbesserten Dämpfungseigenschaften und der geringen Dichte von Naturfasern beiträgt. [22]

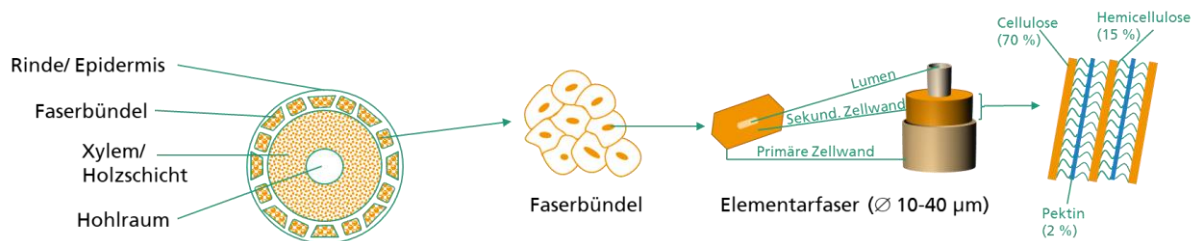


Abbildung 5: Querschnitt eines Flachsstengels aus dem Pflanzenstamm. (selbst erstellt nach [22])

2.1.2 Kategorisierung

Für den Einsatz von Naturfasern in FVK werden diese grob kategorisiert in Länge und Aufmachung. Grundsätzlich werden Fasermaterialien in Kurz-, Lang- sowie Endlos- und Spinnfasern unterteilt. Als Kurzfasern werden Fasern mit Längen von 0,1-0,5 mm bezeichnet, als Langfasern sind Faserlängen von etwa 1-10 mm definiert. [4] Erstere werden in FVK hauptsächlich über Extrusion compounding und durch Spritzguss in ihre Endform überführt. Mit Endlos- und Spinnfasern dagegen können durch gezielten Einsatz von Gelegen oder Webtechnik komplexe Geometrien von Bauteilen über die gesamte Fläche verstärkt werden. Hierfür kommen technische Textilien zum Einsatz, die per Definition nicht für die konventionelle Bekleidungsindustrie Verwendung finden, sondern unter dem Aspekt, die Funktionalität in den Vordergrund zu stellen, konzipiert werden. Technische Textilien finden in zahlreichen Gebieten Anwendung, wie beispielsweise der Verpackungsindustrie, im Baubereich, in der Automobilbranche, dem Medizinbereich, als Geotextilien oder als Verstärkungsstrukturen in Faserverbundwerkstoffen. [23–25]

Da Naturfasern durch ihr natürliches Wachstum in ihrer Länge durch die maximal erreichbare Höhe der Pflanze limitiert sind, werden sie beispielsweise als Stapelfasern zu Garnen gesponnen, sogenanntem Spinnfasergarn. Hierzu werden sie zunächst geordnet und parallel gelegt, um sie im nächsten Schritt zu ziehen und dabei zu verdrehen. Werden sie nur minimal verdreht (low twist), entsteht ein Vorgarn. Nicht verdrehte Fasern werden auch als Roving bezeichnet. Werden dann mindestens zwei Spinnfasergarne miteinander verdreht, entsteht ein Zwirn, der insgesamt höhere feinheitbezogene Zugfestigkeiten erzielt. Die Feinheit bzw. Grammaturnummer von Garnen und Rovings wird in tex (meist nur für synthetische Fasern verwendet) oder Nm (Nummer metrisch, Nummerierung, meist für Naturfasern) angegeben. Die sogenannte Gewichtsnummerierung T ist dabei als Masse m pro Länge l definiert (Formel 1). [24]

$$T = \frac{m}{l} \quad 1$$

Die Angabe in tex bezieht sich dabei immer auf das Gewicht pro einen Kilometer (Formel 2):

$$T_{\text{tex}}: 1 \text{ tex} = \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ m}} \quad 2$$

Um die Angabe in Nm zu erhalten, wird der Kehrwert von T_{tex} genommen und mit Faktor 1000 multipliziert (Formel 3):

$$\text{Nm} = \frac{l}{m} = \frac{1000}{T_{\text{tex}}}$$

3

Die verzwirnten Garne werden dann zu flächigen Textilien verwoben. Für den Webprozess werden hierfür sogenannte Kettfäden in Längsrichtung gespannt. Mittels beweglicher Schäfte können diese je nach Bindungsart gegeneinander verschoben werden, sodass mittels sogenanntem Schussfaden Querfäden eingezogen werden (siehe Abbildung 6). Am Warenbaum werden die so gewebten textilen Halbzeuge aufgewickelt und können entnommen werden. [24]

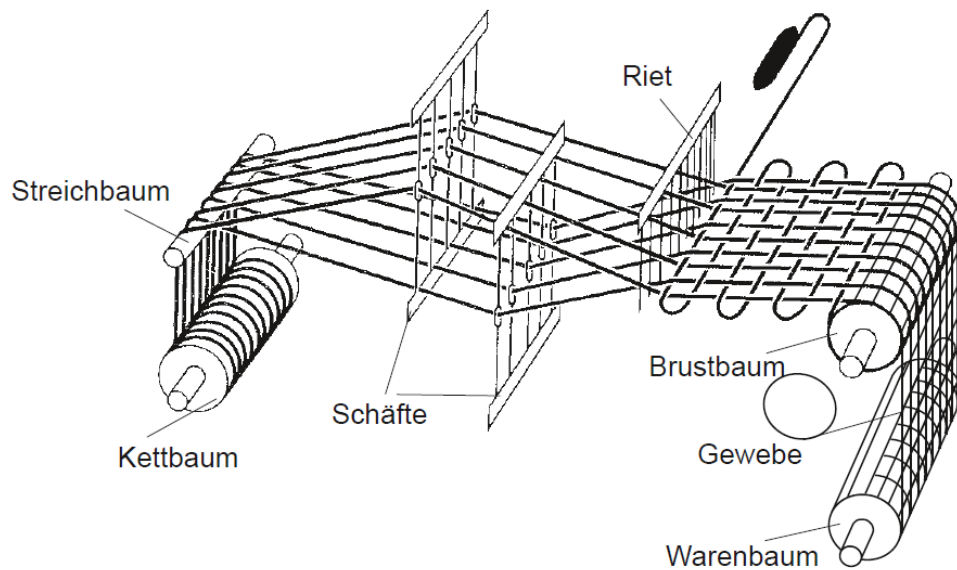


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Webmaschine. [24]

Je nach Anwendungsfragestellung kommen verschiedene Bindungsarten zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wird ein 1/3-Körper gewebtes textiles Halbzeug verwendet. Eine Körperbindung zeichnet sich durch ein diagonal verlaufendes Muster aus und lässt sich im Vergleich zu Leinwandgewebe besser um gerundete Geometrien drapieren. [26] Bei einer Leinwandbindung liegt eine hohe mechanische Belastung auf den Fäden, da diese sehr eng miteinander verwoben sind, auf jede Hebung folgt eine Senkung des Fadens. Bei Körper hingegen entfällt ein Teil der Spannung, da hier auf eine Hebung (schwarz, bzw. rot dargestellt) drei Senkungen (weiß dargestellt) fallen (siehe Abbildung 7).

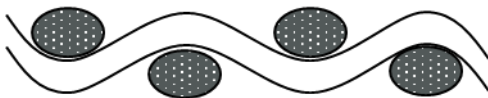
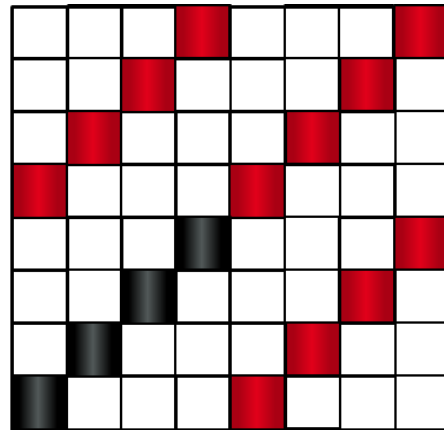
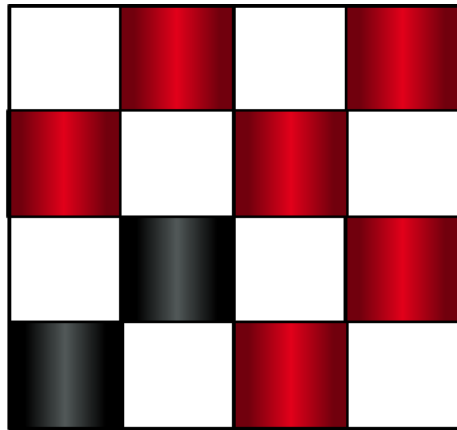


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Bindungsmusters von Leinwand- (links) und 1/3-Köper-Bindung (rechts). (selbst erstellt nach [27])

Köper wurde für diese Arbeit gewählt, da er weniger Eigenspannung im textilen Halbzeug aufweist, verglichen mit Leinwandgeweben. Unidirektional ausgerichtete textile Halbzeuge, welche lediglich dünne Haltefäden in Schussrichtung besitzen, werden Gelege genannt und zeigen ein hohes Potential in ihren anisotropen mechanischen Kennwerten, da sie im Verbund eine hohe Kraftübertragung in Faserrichtung gewährleisten. [28] Für die vorliegende Arbeit kommen diese jedoch nicht in Frage, da die umfangreichen Prozessschritte, wie die manuelle Beschichtung und chemische Modifizierung, dazu führen, dass die Haltefäden beschädigt werden und somit der Effekt einer unidirektionalen Ausrichtung nicht mehr gegeben ist.

2.1.3 Potential und Herausforderung

Naturfasern zeigen für bestimmte Anwendungen ein hervorragendes Potential, als Verstärkungskomponente in Faserverbundkunststoffen eingesetzt zu werden. Ihre mechanischen Kennwerte können bislang nicht mit Hochleistungsfasern wie Carbonfasern konkurrieren, jedoch gibt es einige Einsatzgebiete, in denen die Belastungsanforderungen des FVK-Materials dies auch nicht erfordern. Die hohe Verfügbarkeit von Naturfasern sowie ihre vergleichsweise guten dichtespezifischen Materialkennwerte und ihr ökologisches Potential lassen sie in der Wissenschaft einen hohen Stellenwert einnehmen. Von der Herstellung textiler Halbzeuge bis hin zum Recycling von NFK-Bauteilen birgt die ganzheitliche ökologische Betrachtung ein wesentlich geringeres Treibhausgaspotential gegenüber Synthetikfaser-verstärkter Kunststoffe, nicht zuletzt auch durch das in der Pflanze gespeicherte CO₂. Zur Herstellung werden des Weiteren keine energieintensiven Prozesse benötigt, wie bei Glas- und Carbonfasern. Zudem sind sie arbeitssicherheitstechnisch zu bevorzugen, da sie weder wie Glasfasern als hautreizend einzustufen, noch ihre Stäube, wie nach der Verbrennung von Carbonfasern, lungengängig und asbestähnlich sind. [29,30]

Im Vergleich zu einigen synthetischen Fasern haben Naturfasern den Nachteil, dass sie als Naturprodukt Qualitätsdifferenzen aufweisen können aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen. Dies kann dazu führen, dass aus NFK konstruierte Bauteile mit einem Sicherheitsfaktor bedacht werden und dementsprechend mehr Lagen an Geweben/ Gelegen eingesetzt werden. Des Weiteren werden zum Teil auch hybride Strukturen aus Naturfasern und synthetischen Faser, wie Glasfasern, verwendet, um das Potential des Verbunds zu steigern. [8,31–33]

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Naturfasern bestehen für NFK zwei wesentliche Herausforderungen: pflanzenbasierte Naturfasern sind hydrophil und thermisch nur bis ca. 200 °C

stabil. Im Bereich von 100 bis 250 °C kommt es je nach thermischer Einwirkdauer zum Abbau der polymeren Struktur, Oxidationsprozessen und Dehydratation. Der Polymerisationsgrad sinkt stark, Verfärbungen treten auf und die mechanischen Kennwerte sinken. [34] Bei einer thermogravimetrischen Untersuchung ist zu erkennen, dass in dem Temperaturbereich zwischen 50 und 100 °C zunächst Wasser abgegeben wird. Zwischen 200 und 350 °C beginnt die Zersetzung von Hemicellulose, gefolgt von Cellulose im Bereich von 300-360 °C, wobei sich anfänglich die glycosidischen Bindungen spalten und schließlich Lignin, welches sich ab ca. 450 °C zersetzt. [35,36] Naturfasern wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv studiert. Es wurden insbesondere ihre mechanischen Kennwerte erhoben und Modifizierungen zur Steigerung dieser vorgenommen. Meist wird dabei nur beiläufig auf ihre thermischen Eigenschaften eingegangen. Die thermische Beständigkeit pflanzenbasierter Fasern wurde erst in sehr geringem Maße in den Fokus wissenschaftlicher Arbeiten gestellt. [36]

2.1.4 Anwendungsbereiche und Modifizierungen

Zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Naturfasern gibt es verschiedene Ansätze. Einige Erkenntnisse über verbesserte Temperaturbeständigkeiten sind als Nebeneffekt von Modifizierungen in Erscheinung getreten und dokumentiert. Die zielgerichtete Verbesserung der thermischen Eigenschaften von Naturfasern ist ein bisher kaum thematisierter Bereich in der Forschung zu FVK. [36] Zu den gängigsten Methoden zur Modifizierung zählen Merzerisation, Silan-Behandlung und Acetylierung (Veresterung). Untersucht werden in der Literatur jedoch auch Behandlungen wie beispielsweise Benzoylierung und Acrylierung und mit weiteren Chemikalien, wie mit Peroxiden, Maleinsäure, Natriumchlorit und Isocyanat. [37–39]

Bei einer Merzerisation (siehe Abbildung 8) werden Naturfasern einem alkalischen Medium ausgesetzt und unter Zugspannung behandelt. Auf chemischer Ebene verändert sich die kristalline Struktur der Cellulose in amorphe Bereiche und längere Celluloseketten werden gespalten. Einige OH-Gruppen der Naturfasern werden gespalten, reagieren mit Wasser und werden so inklusive Pflanzenbestandteilen aus den Fasern gewaschen. Die Fasern werden dadurch zum Teil hydrophobiert und die Pflanzenbegleitstoffe, wie beispielsweise Hemicellulose, Lignin, Pektin und Wachse werden aus der Faser entfernt. [37,40] Wird eine sehr hohe Konzentration gewählt, können die Fasern geschädigt werden, da sie delignifizieren. [41] In der Literatur wird daher oft eine moderate Konzentration von NaOH vorgeschlagen für eine alkalische Behandlung der Naturfasern. [42,43]



Abbildung 8: Schematische Darstellung der Herauslösung von Pflanzenbegleitstoffen unter Einwirkung von NaOH aus einer cellulosebasierten Naturfaser. (selbst erstellt nach [37])

In Abbildung 9 ist beispielhaft ein Vergleich zwischen dem verwendeten Flachsgewebe vor und nach einem alkalischen Dauertest dargestellt, in welchem eine starke Entfärbung nach Behandlung mit einer NaOH-KOH-Lösung zu erkennen ist.



Abbildung 9: Abbildung von Epoxidharz-beschichtetem Flachs vor (links) und nach (rechts) einem Alkalidauertest bei 60 °C und $pH_{\text{Start}} = 13$ nach 30 Tagen.

Bei einer Silanisierung (siehe Abbildung 10) werden funktionalisierte Silane zunächst hydrolysiert (1). Im Fall von APTES wird bei der Hydrolyse der Ethoxygruppen ein Ethanolmolekül abgespalten. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Kondensationsreaktion, in der sich oligomere Silanverbindungen bilden können (2). In Anwesenheit von Naturfasern kommt es zu einer Bindungsbildung von hydrolysiertem Silan sowie den Oligomeren unter Abspaltung von Wasser. Hierbei werden zunächst die Hydroxylgruppen via Adsorption an die Hydroxylgruppen der Naturfasern gebunden (3) und unter Einwirkung von Hitze und Abspaltung von Wasser kovalent gebunden (4). [44] Die Silanisierung hat einen geringfügig positiven Effekt auf die thermische Stabilität von Naturfasern, wie bereits an Kurzfasern für den Extrusionsprozess berichtet wurde. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass durch die Reaktion der Hydroxylgruppen der Naturfasern eine Hydrophobierung der Naturfasern eintritt. [45]

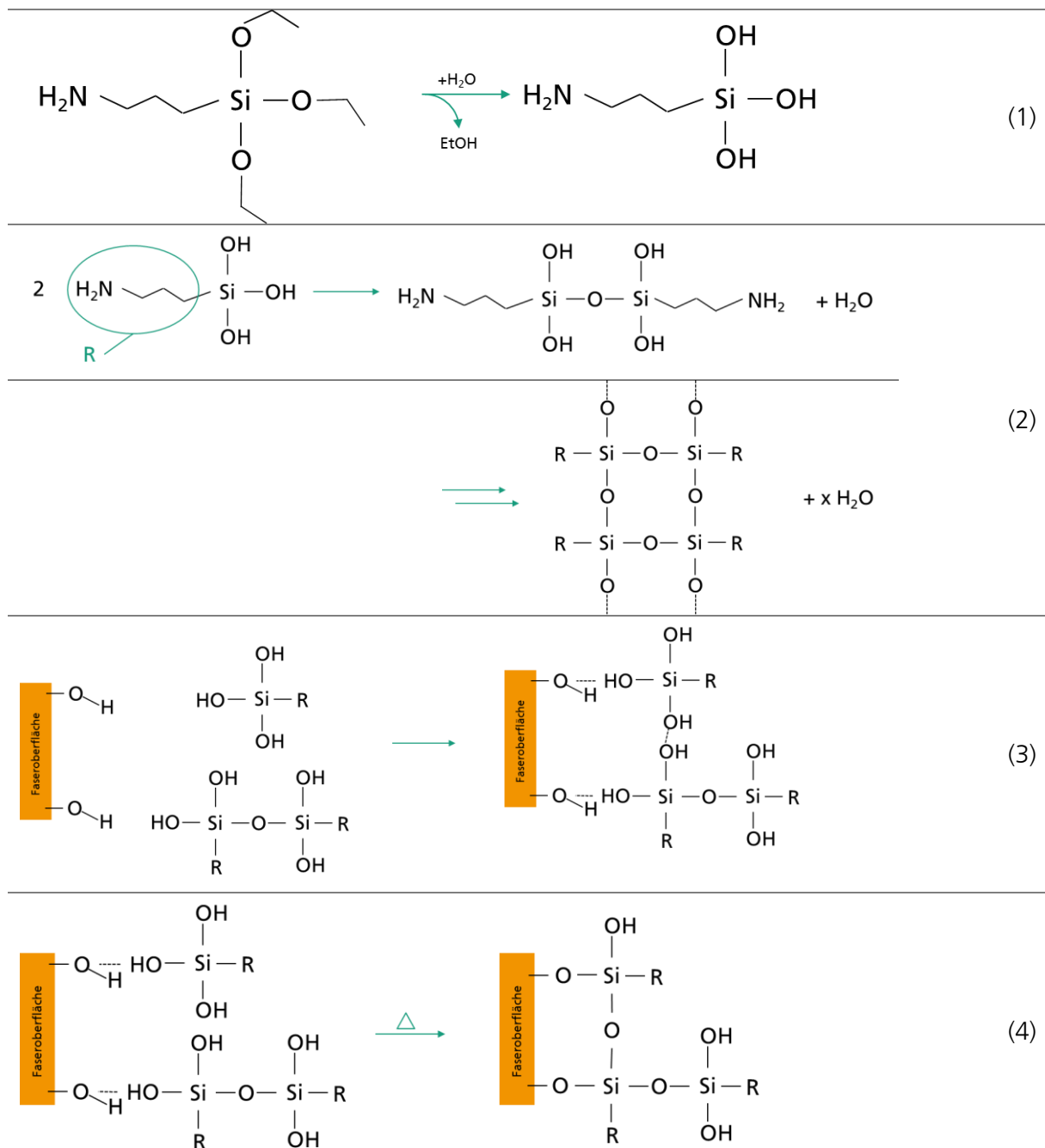


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus einer Silanisierung am Beispiel einer Naturfaser und Aminopropyltriethoxysilan (APTES).

Gängige chemische Modifizierungen, wie die Silanisierung, Merzerisation und Acetylierung wurden von KABIR et al. [46] an Hanffasern durchgeführt. In dem Artikel zeigt sich, dass eine alkalische Behandlung zu einer angerauten Oberfläche der Faser führt. Die Acetylierung verursacht zum Teil Schäden, die sich in Form von Brüchen in der Oberfläche äußern. Eine Silanisierung dagegen zeigt eine ebene Schicht des aufgetragenen Silans. [46] Mehrere Publikationen berichten von einer vorteilhaften Konzentration von 2 % APTES für die Silanisierung von Naturfasern. [47–52] GEORGIPOULOS et al. [51] haben den Effekt unterschiedlicher Silankonzentrationen von APTES auf Flachfasern für den Einsatz in PLA-Composites getestet und kommen zu dem Schluss, dass von den untersuchten Konzentrationen 0 %, 1 %, 2 %, 3,5 % und 5 % die Probe mit 2 % die besten mechanischen Eigenschaften im Verbund liefert. Sie begründen diese Befunde mit der Annahme, dass eine 2 %ige Lösung möglicherweise am besten in die Fasern eindringen kann im Vergleich zu höheren Konzentrationen. DE MELO et al. [50] haben PA 6.6-Composites mit drei verschiedenen

Pflanzenkurzfasern, die zuvor chemisch behandelt wurden, hergestellt. Es wurden für die Behandlungen unter anderem vier verschiedene Silane, darunter auch APTES, mit einer 2 %igen Lösung verwendet. Diese Standardmethode wurde ebenfalls von TAYFUN et al. [47] genutzt, um sie mit weiteren Modifizierungen von Flachsfasern, wie einer Benzoylierung und einer Behandlung mit Kaliumpermanganat und Natriumhydroxid in Relation zu setzen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Silanisierung den besten Effekt auf die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Composites mit TPU als Matrix sowie auf die Feuchteaufnahme hat.

Neben der chemischen Modifizierung gibt es auch Beispiele, in denen Fasern mittels Beschichtung temporär vor den Einwirkungen hoher Temperaturen geschützt werden sollen oder die Polymermatrixen mittels Zugabe weiterer Komponenten modifiziert werden. JANA et al. [53] haben beispielsweise einen Polymer-Blend aus Polyphenylenether und einer mischbaren Epoxy-Komponente hergestellt, um die Schmelztemperatur herabzusetzen und Holzfasern einzucompoundieren. Im Textilbereich haben AHMAD et al. textile Halbzeuge mittels löslichem Acrylonitrilbutadienstyrol (ABS) beschichtet und erhöhte mechanische Kennwerte durch den gerichteten Zusammenschluss der Fasern dokumentiert. [54]

In zwei wissenschaftlichen Arbeiten wurden Kurzfasern (Bambus und Kenaf) mit einer Duromerschicht imprägniert, um diese vor erhöhten Temperaturen bei der Weiterverarbeitung durch Extrusion zu schützen. NAM et al. [55] zeigten dabei, dass die Fasern erhöhte mechanische Kennwerte lieferten, wenn diese mittels Phenolharz oder Polyvinylalkohol beschichtet wurden. Eine Kombination mit einer Alkalibehandlung hingegen hatte einen negativen Effekt. OWEN et al. [56] konnten ebenfalls einen positiven Effekt auf die mechanischen Kennwerte von Kenaf-Kurzfasern bei der Extrusion von recyceltem Polyethylenterephthalat (rPET) nachweisen. Modifizierte Gewebeverstärkungen sind in der Literatur dagegen weniger diskutiert. Ein Ansatz, in welchem Jute-Gewebe mittels epoxidiertem Polybutadien beschichtet und als Einzellage in einen Thermoplast eingearbeitet wurde, zeigen THITITHANASARN et al. [57] Die Zersetzung des Jute-Gewebes bei erhöhten Temperaturen konnte dabei reduziert werden. WEYENBERG et al. [58] haben derweil verschiedene Methoden getestet, um die mechanischen Kennwerte von Flachsfasern für den Einsatz in einer Epoxidharzmatrix zu erhöhen. Hierbei wurden auch Fasern mit einer Aceton-Epoxidharzmischung behandelt und eine Erhöhung der longitudinalen Biegeeigenschaften um 40 % verzeichnet.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Ansätze kombiniert, um die thermische Stabilität von Flachsfasern zu erhöhen und sie für den Einsatz als Gewebe-Verstärkung in technischen Thermoplasten vorzubereiten. Neben chemischer Modifizierung, wird auch eine Imprägnierung der Naturfaser mittels teilbiobasiertem Epoxidharz durchgeführt.

2.2 Polymer-Matrices

Zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen sind besonders die Eigenschaften der Einzelkomponenten zu berücksichtigen. Die Kunststoffmatrix bildet dabei die spätere Form des Produkts, während die Fasern als Verstärkung eingebettet werden. Im nachfolgenden Kapitel werden daher die verschiedenen Kunststoffe klassifiziert und die für die Arbeit relevanten Komponenten näher betrachtet.

2.2.1 Klassifizierung

Polymere werden definiert als sich wiederholende Einheiten von einzelnen, molekularen Einheiten – den Monomeren. [59] Generell werden Polymere nach ihren Herstellungsmechanismen (z. B. Polykondensation, Polyaddition) und dem Grad ihrer Vernetzung und somit den resultierenden Eigenschaften unterteilt. [60] In der vorliegenden Arbeit werden für die Beschichtung von Naturfasern ein duromeres System auf Basis eines teilbiobasierten Epoxidharzes sowie als Matrix zwei Polyamide verwendet, welche den Thermoplasten zugeordnet werden.

Im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften, ihre Gebrauchstemperaturen, Preis und Produktionsvolumina, können Thermoplaste gruppiert werden in: Hochleistungskunststoffe, mit Dauergebrauchstemperaturen von 160-260 °C, technische Thermoplaste, deren Dauergebrauchstemperaturen um 140 °C liegen können und Standardthermoplaste, deren Gebrauchstemperaturen nicht über 90 °C liegen sollten. Mit zunehmenden Anforderungen an die mechanischen Belastbarkeiten steigen auch die Marktpreise (siehe Abbildung 11). [61]

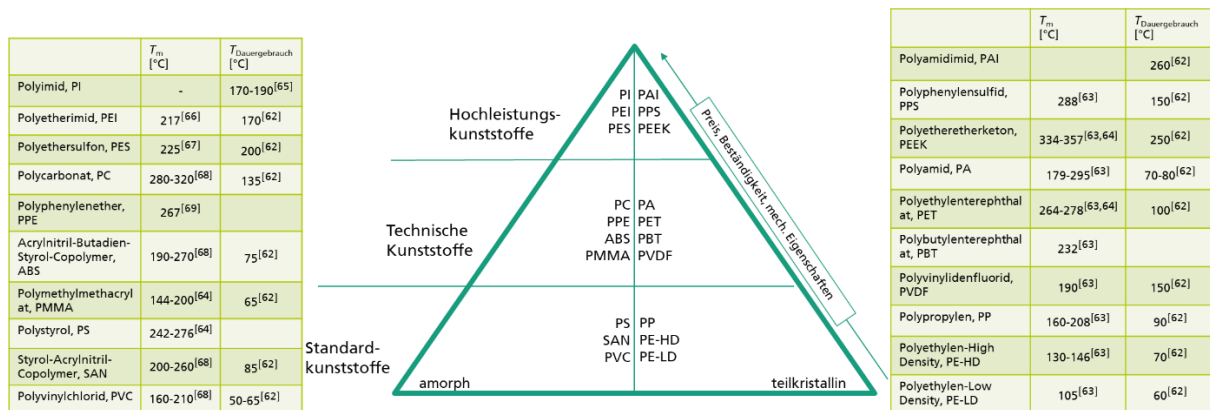


Abbildung 11: Gruppierung von Kunststoffen, nach den Kriterien Kristallinität, mechanische bzw. Gebrauchseigenschaften und Preis. (selbst erstellt nach [61]; Quellen einzelner Werte [62–69])

Eine weitere wichtige Unterteilung der Kunststoffe wird zudem auf Basis der zur Herstellung verwendeten Ressourcen vorgenommen. Die Europäische Union plant, bis 2050 – Deutschland bereits bis 2045 – klimaneutral zu werden. [3] Ein wichtiger Teil dieses Ziels ist neben nachhaltiger Energiegewinnung und der Entwicklung von Energiespeichersystemen auch das Voranbringen von Recyclingmöglichkeiten sowie der Verzicht auf den Einsatz von Rohöl, beispielsweise für die Herstellung von Kunststoffen. Hierfür gibt es ein breites Forschungsfeld im Bereich der Biopolymere. Der Begriff „Biopolymer“ ist jedoch nicht geschützt und so ergeben sich verschiedene Definitionen von Biopolymeren. Zur Einteilung gibt es zwei wesentliche Kategorien, in die Biopolymere eingeordnet werden können: Verwendung biogener Ausgangssubstanzen zur Gewinnung des Polymers und Bioabbaubarkeit. Biopolymere erfüllen mindestens eines dieser Kriterien, um als solche zu gelten. Da auch petrochemisch gewonnene Polymere bioabbaubar sein können (z. B. Polyvinylalkohol), sagt der Begriff Biopolymer nichts über die Ausgangsstoffe aus. Für die Synthese biobasierter Polymere werden pflanzliche Öle, bzw. Triglyceride benötigt, die einen möglichst hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren, Allyl-Gruppen und Ester-Gruppen aufweisen. [70] In der vorliegenden Thesis wird ein biobasiertes Polyamid als Referenz-Matrix verwendet.

2.2.2 Polyamid

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren hängen von ihrer Struktur und Zusammensetzung ab. Selbst wenn Polymere beispielsweise die gleiche Summenformel haben, können sie sich in ihrer Konstitution, Konfiguration und Konformation unterscheiden. Polyamide haben gemeinsam, dass sie Peptidbindungen ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) aufweisen, welche in aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Form vorliegen. [69,70]

Die Peptidbindungen können untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, was zu vorteilhaften mechanischen Eigenschaften, jedoch auch zu einer erhöhten Wasseraufnahme führen kann. [69,71]

Als Matrixpolymer werden in der vorliegenden Arbeit ein Polyamid 6 (PA 6) und ein Polyamid 11 (PA 11) eingesetzt (siehe Abbildung 12).

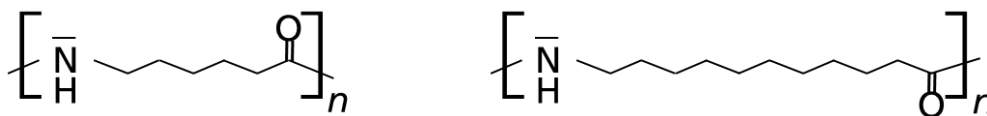


Abbildung 12: Strukturformeln von Polyamid 6 (links) und Polyamid 11 (rechts).

Polyamide wie PA 6 und PA 11 gehören zu den Aliphaten und werden auch als Homopolyamide bezeichnet, da sie jeweils nur über eine Carboxy- und eine Aminogruppe verfügen. Diese Homopolyamide werden meist mittels Kondensationspolymerisation hergestellt, wobei ein Teil der niedermolekularen Nebenprodukte abgeführt wird, um das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben und dadurch die Ausbeute möglichst zu erhöhen. [69,72,73]

Die Polymerisation von PA 6 erfolgt dabei durch eine Ringöffnungsreaktion aus ϵ -Caprolactam (siehe Abbildung 13). Das ϵ steht dabei als fünfter Buchstabe des griechischen Alphabets für die Position der Aminogruppe zur Carboxygruppe: [72,74]

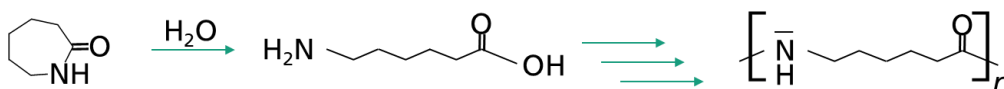


Abbildung 13: Reaktion von ϵ -Caprolactam zu PA 6. (selbst erstellt nach [75])

Dem ϵ -Caprolactam liegen in den meisten Fällen petrochemische Ausgangsstoffe und Herstellungsprozesse zugrunde, weshalb PA 6 in der Regel selten als biobasierter Kunststoff vorliegt. [71] Biopolymere haben auf dem globalen Markt etwa ein Volumen von 11 %. [76] Der Anteil von Bio-PA liegt bei etwa 5-6,6 % des New Economy-Bio-Polymermarktes. [71,76]

Für die Synthese von PA 11 hingegen wird als Ausgangssubstanz beispielsweise Rizinusöl verwendet, das aus Pflanzen gewonnen wird und durch Hydrolyse zu Rizinolsäure umgesetzt wird. Über einen mehrstufigen, chemischen Prozess wird diese schließlich in ω -Aminoundecansäure überführt und reagiert dann mittels Polykondensationsreaktion weiter zu PA 11. Das eingesetzte PA 11 zählt somit zu den Biopolymeren. [69,76,77]

Aufgrund ihrer chemischen Struktur tendieren Polyamide dazu, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten auszubilden und Feuchtigkeit aufzunehmen. [69,74,78] Die durchschnittliche Sättigungsfuchteaufnahme der zwei Polyamide liegt für PA 11 bei 1,85 % und für

PA 6 bei 10 %. [69] Mit zunehmender Anzahl der C-Atome zwischen den Peptidbindungen verringern sich die intermolekularen Wechselwirkungen der Polyamide, wodurch auch die Dichte abnimmt und die Wasseraufnahmefähigkeit sinkt. Zudem zeigt PA 6 im Vergleich zu PA 11 eine höhere Steifigkeit, höhere Festigkeit, höhere Schmelztemperatur und eine höhere Dauergebrauchstemperatur. [70] Wie stark diese Unterschiede im späteren Verbundwerkstoff ausgeprägt sind, wird sich nach den Untersuchungen zeigen.

2.2.3 Epoxidharz

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Epoxidharz zur Beschichtung von Naturfasern ist Bisphenol-A (BPA) basiert. Zur Herstellung des Harzes werden für gewöhnlich die Hydroxygruppen eines BPA-Moleküls mit 1-Chloro-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin) zur Reaktion gebracht (siehe Abbildung 14) [79]:

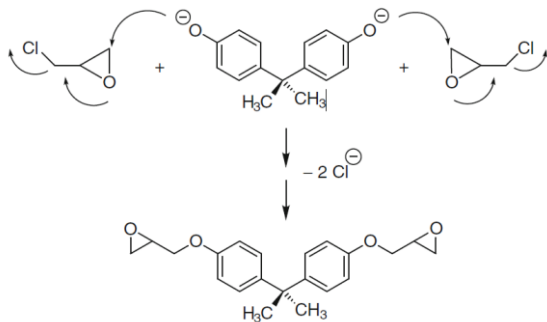


Abbildung 14: Reaktion von Epichlorhydrin in basischem Medium mit Bisphenol-A zu einem Epoxidharzmolekül. [79]

Das entstandene Harzmolekül kann sich in einer nachgeschalteten Öffnungsreaktion der Epoxy-Gruppe weiter zu einem Harz mit höherem Molekulargewicht verketten, wie in der nachfolgenden Abbildung 15 dargestellt:

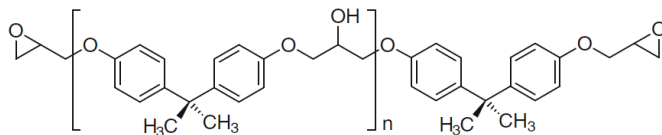


Abbildung 15: Vernetzungsprodukt mehrerer Epoxidharzmoleküle. [79]

Nebenreaktionen in Form von hydrolysierten Epoxy-Gruppen können ebenfalls auftreten. Für eine Vernetzungsreaktion werden di- oder polyfunktionelle Einheiten benötigt, welche mit den Epoxy-Gruppen reagieren können – sogenannte Härter. Am besten eignen sich hierfür Amine, Aminoamide oder Thiole. [79,80] Mit einer primären aminofunktionellen Gruppe des Härters (siehe Abbildung 16) wird der Epoxy-Ring aufgebrochen (1) und eine neue Bindung zum Amin ausgebildet. Das entstandene sekundäre Amin kann nun erneut mit einem Oxiran-Ring reagieren und das Epoxidharzmolekül weiter vernetzen (2).

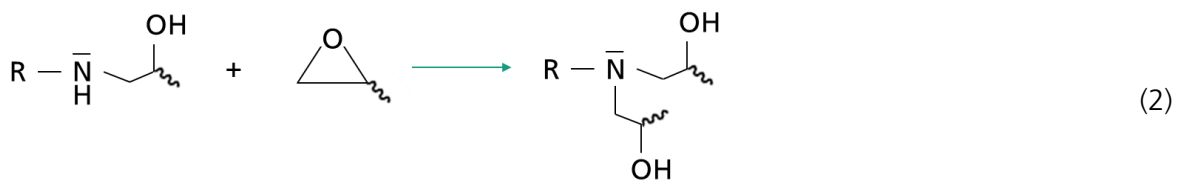
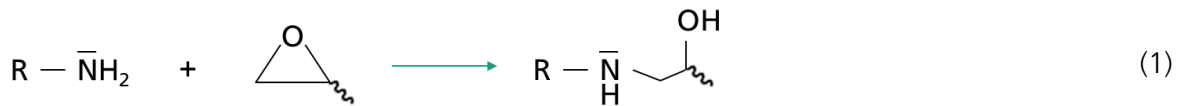


Abbildung 16: Reaktionsmechanismus einer Vernetzungsreaktion zwischen einer Epoxid-Gruppe und einem primären Amin. (selbst erstellt nach [80])

Epoxidharzsysteme zeichnen sich meist durch ihre starke Vernetzung aus und zeigen hohe Festigkeiten und Materialsteifigkeiten. Sie zählen zu den hochwertigen Kunststoffsystemen und werden aufgrund ihrer elektrischen Isolationseigenschaften und geringer Schwindungsneigung bevorzugt beispielsweise im Flugzeugbau und der Elektrotechnik eingesetzt. [30,74]

Epoxidharz wird als Beschichtungssystem gewählt, da die Aushärtung bei moderaten Temperaturen erfolgt und die Naturfasern für den Behandlungszeitraum bis zur Verarbeitung zum Faserverbundkunststoff nur geringfügig beansprucht werden. Als Epoxid-System wurde ein teilbiobasiertes Harz-Härter-Gemisch verwendet. Der Bioanteil des Harzes ist mit etwa 51 % bezogen auf C14-Messungen angegeben. [81,82] Das Interesse an biobasierten Epoxidharzsystemen ist angesichts endlicher Rohölvorkommen und den vorteilhaften Eigenschaften der Harze sehr groß. BARONCINI et al. führen in einem Übersichtsartikel an, dass es zur Herstellung von (teil-)biobasierten Harzen immer mehr Bestrebungen gibt, diese aus Pflanzenölen, Sacchariden, Ligninen und weiteren nachwachsenden Rohstoffen zu synthetisieren. [83]

2.2.4 Alterungsverhalten der Polymermatrices

Das Alterungsverhalten und die Langzeitbeständigkeit von Kunststoffen hängen stark von der Art und Zusammensetzung sowie von der Belastung ab, welcher sie ausgesetzt sind. Die Untersuchung von Alterungsverhalten und Beständigkeiten von Kunststoffen wird umfassend von den Autoren EHRENSTEIN und PONGRATZ beschrieben und dient in vielen Fällen als Standardwerk für die Bewertung von Kunststoffalterung. Zu den wichtigsten Einflüssen für Alterung zählen nach EHRENSTEIN und PONGRATZ unter anderem externe Faktoren, wie Temperatur, Sauerstoff, Strahlung (Wellenlänge, Intensität und Art), Luftfeuchte, chemische Medien und interne Faktoren, wie die chemische Struktur der Polymerketten und der molekularen Masse sowie der physikalische Aufbau, wozu auch Kristallinität und Ausrichtungen der Polymerketten gehören. Die Bezeichnung „Beständigkeit“ wird in der Regel nicht auf einzelne Stoffe bezogen, sondern direkt auf ein Bauteil. Dabei wird vorrangig zwischen Kurzzeit- und Langzeitverhalten differenziert. [84]

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl Kurzzeitverhaltenstests sowie Langzeituntersuchungen an einzelnen Bestandteilen der NFK (Fasern, Epoxidharzsystem, Polyamidmatrix) sowie am Composite selbst durchgeführt.

Das Alterungsverhalten von Kunststoffen unterteilt sich grob in physikalische und chemische Prozesse, die zu reversiblen und irreversiblen Schäden führen können. Beide Prozesse finden zeitgleich statt und können einander weiter beeinflussen. Bei thermoplastischen Kunststoffen sind physikalische Veränderungen in der Morphologie möglich, die sich durch das Wiederaufschmelzen rückgängig machen lassen. Hierzu zählt unter anderem, dass sich nach der Verarbeitung viele Molekülketten zunächst in gestreckter Form befinden und nach einiger Zeit relaxieren und sich zusammenziehen und verknäulen. Teilkristalline Thermoplaste können mit der Zeit nachkristallisieren

und dadurch die mechanischen Eigenschaften verändern (siehe Abbildung 17). [84] Bei der Nachkristallisation lagern sich Polymerketten aus amorphen Bereichen des Polymers an die kristallinen Zonen an und die Struktur ordnet sich weiter. Dieser Vorgang kann durch die verdichtete Struktur zu einer Schwindung des Materials sowie zu einer Rissausbildung führen. [85]

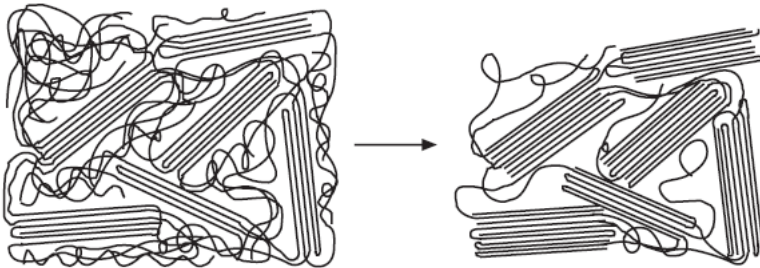


Abbildung 17: Nachkristallisation eines teilkristallinen Thermoplasts. [84]

Zu den chemischen Änderungen zählen Reaktionen auf molekularer Ebene, wie radikalische Reaktionen, Oxidationen unter Einwirkung von erhöhten Temperaturen und Sauerstoff, Hydrolyse, thermisch begünstigter Kettenabbau oder Nachvernetzungen. Dabei können neue funktionelle Gruppen unter Einbringung von Sauerstoff gebildet werden oder sogar niedermolekulare Komponenten abgespalten werden. [84]

Die Temperatur hat grundlegenden Einfluss auf viele chemische Reaktionen. Mit Erhöhung der Temperatur wird Energie in das System eingebracht, wodurch Atome und Moleküle angeregt werden, sodass Reaktionen gestartet oder beschleunigt werden können. Bei stark erhöhten Temperaturen werden die chemischen Bindungen zunächst in Schwingung versetzt und es kann es zu Kettenspaltungen und Bindungsbrüchen kommen. Während dieses Prozesses können Radikale und flüchtige Stoffe entstehen, die zu einem Materialabbau und beschleunigten Degradationsreaktionen führen. Ungleichmäßige Temperatureinwirkungen können des Weiteren zu Spannungen im Bauteil führen, was wiederum Rissausbildungen begünstigen kann. In Kombination mit Wasser kann eine Alterungsreaktion zusätzlich beschleunigt werden, indem es in Risse eindringt und oxidierend wirkt. Dabei sind besonders hydrolysierbare Kunststoffe wie Polyester und Polyamide prädestiniert für eine Degradation, aufgrund ihrer funktionellen Gruppen. Durch die Hydrolyse dieser Gruppen können Säuren entstehen, die eine noch stärkere Wirkung auf den Materialabbau haben. [84]

2.3 Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe dienen der Zusammenführung von Eigenschaften des Verstärkungselements und der Einbettungsmatrix zur effizienten Steigerung und Nutzung der Vorteile aller Komponenten. Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst verschiedene Verbundwerkstoffe definiert und einzelne Herstellungsverfahren vorgestellt. Da es sich im Rahmen der Dissertation um Versuche handelt, die auf kein konkretes Anwendungsverfahren abzielen, werden verschiedene, potentielle FVK-Herstellungsverfahren aufgezeigt, in denen die Halbzeuge verarbeitet werden können. Zusätzlich werden in diesem Kapitel Einflussfaktoren speziell in FVK-Systemen erläutert und ein Einblick in die vorherrschende Marktsituation gegeben.

2.3.1 Definition

Ein Verbundwerkstoff wird definiert als System, welches aus mehr als einer Komponente besteht. Grundsätzlich können dabei unterschiedliche Materialklassen miteinander kombiniert werden, wie beispielsweise keramische, metallische oder polymere Werkstoffe. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um Verbundwerkstoffe aus Kunststoff und Naturfasern als Gewebeverstärkung. Die Besonderheit an solchen FVK ist, dass die Kombination zweier Materialien bei idealer Verbindung zu einer Eigenschaftsverbesserung führt. So werden Fasern durch die Matrix gestärkt und an ihrer Position fixiert, die ohne sie keiner Druck- oder Biegebeanspruchung standhalten, während Matrices ohne Faserverstärkung oftmals zu steif oder zu flexibel sind. [86]

Durch die Ausrichtung der Fasern im Bauteil, die Länge sowie die Grenzflächenqualität lassen sich die mechanischen Kennwerte im Verbund beeinflussen. Je länger die Fasern in einer Richtung vorliegen, desto höhere Distanzen können anisotrop verstärkt werden. [4] Bei geeigneter Kombination von Faser, Matrix und ggf. weiteren Hilfsstoffen, die die Grenzschicht verbessern, kann eine optimierte Kraftübertragung zwischen Fasern und Matrix stattfinden. [86] In der vorliegenden Arbeit werden flächige Gewebe als Verstärkungslagen eingesetzt.

2.3.2 Anwendungsgebiete und Marktsituation

Im gesamten Bereich der Kunststoffindustrie ist der Anteil an FVK mit <5 % (Stand 2010) [86], wobei GFK daran mit >90 % [87] den größten Anteil daran besitzen, recht gering. Aufgrund der Energiewende und dem Klimaschutzziel der Bundesregierung, bis 2030 die Emissionen gegenüber 1990 um 65 % zu senken und bis 2050 eine negative CO₂-Bilanz zu verzeichnen, ist ein Grundstein für Investitionen im Bereich nachhaltiger Materialien gelegt. [88] Es ist davon auszugehen, dass Biopolymere und Naturfaserverbundkunststoffe, gerade in Bereichen wie Bauindustrie, Transport und Windenergie verstärkt Einsatz finden. Faserverbundkunststoffe aus nicht nachwachsenden Rohstoffen gelten aufgrund ihrer Gewichtsreduktion gegenüber Stahl und ihrer Korrosionsbeständigkeit bei gleichen Festigkeiten derweil ebenfalls als favorisierte Produkte. Gleichzeitig ist ein wichtiger Punkt für die Bewertung von biobasierten und nicht biobasierten FVK ihre ökobilanzielle, ökonomische und soziale Betrachtung hinsichtlich der Erzeugung, Nutzung und Entsorgung. [89] Biokunststoffe und NFK können in dieser Gesamtbetrachtung auch eine schlechtere Bilanz aufweisen, als beispielsweise erdölbasierte Produkte, die einem poolfähigen Recycling-System zugeführt werden können.

Derzeit ist der Composites Markt, durch die Schwächung aufgrund der weltweiten Pandemie zwischen 2018 und 2020, wieder auf einem ähnlichen Niveau wie vor 2018. Für das Jahr 2022 liegen aktuell noch keine Daten vor. In Abbildung 18 sind die Produktionsmengen an Faserverbundkunststoffen seit 2011, aufgeschlüsselt nach Kurz- und Langfaserverstärkung und unterteilt in Duromer- und Thermoplast-Matrix dargestellt. Auf der Y-Achse des Diagramms sind die Produktionsmengen in Kilotonnen aufgetragen gegen die jeweils betrachteten Jahre 2011 bis 2021. In Blau und Orange dargestellt sind Thermoplaste, in Grau Duromere. Naturfasern sind in dieser Graphik

nicht berücksichtigt. [90] Dies zeigt einmal mehr, dass dieser Markt trotz zahlreicher Einsatzmöglichkeiten noch recht wenig eingebunden wird und es hier einen großen Bedarf gibt, diese separat zu erfassen. Marktzahlen zur Herstellung und Nutzung von Naturfasern in NFK sind nur in geringem Maße verfügbar und meist anwenderspezifisch auf ein einzelnes Produkt bezogen und von Produzenten aus der eigenen Perspektive dargestellt. An dieser Stelle fehlt eine großangelegte Datenerhebung, die das Produktions-, Nutzungs- und Recycling-Geschehen von NFK abbildet.

Den größten Anteil auf dem gemeinsamen Composites-Markt (Thermoplaste und Duroplaste) nimmt dabei der Transportsektor mit >50 % ein, gefolgt von je etwa 20 % im Elektrobereich und in der Bauindustrie. Knapp unter 10 % des Anteils gehen auf FVK-Produkte im Sport- und Freizeitbereich zurück. Werden Duromere und Thermoplaste getrennt voneinander betrachtet, liegt der größte Anteil für Thermoplaste im Transportwesen (70 %) und für Duromere im Baubereich (37 %). [90]

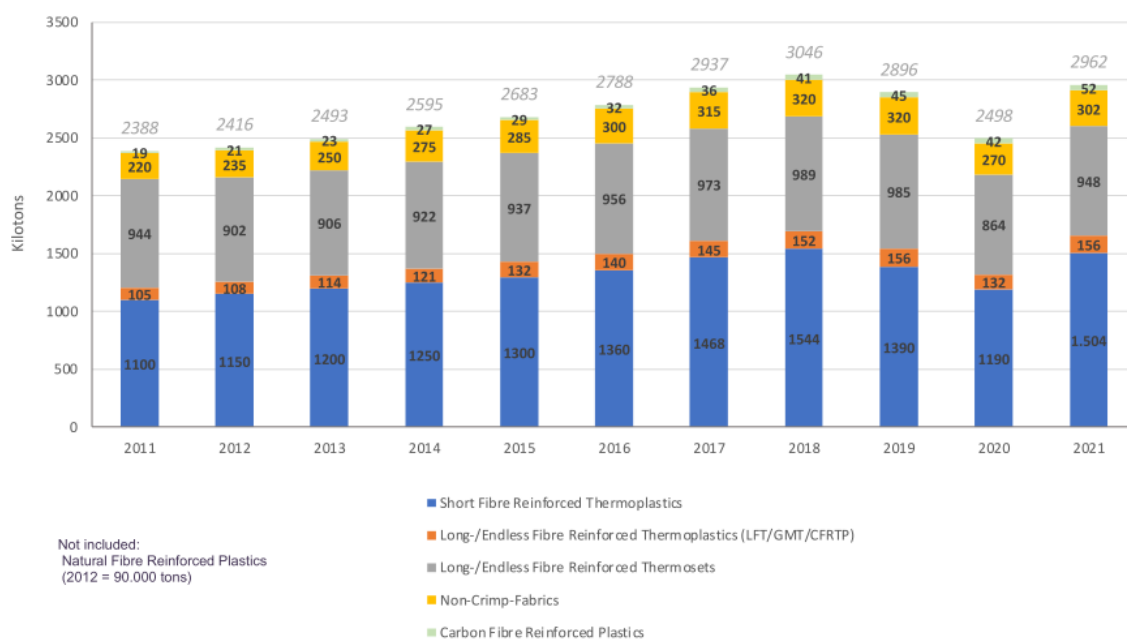


Abbildung 18: Produktionsvolumina von Faserverbundkunststoffen zwischen 2011 und 2021. [90]

Die Marktsituation von NFK zeigt, dass nur wenig Informationen über die Verarbeitung und Nutzung vorliegen. Das Marktvolumen von NFK wurde zuletzt 2012 quantitativ erfasst und betrug 92.000 t. Es wird derzeit angenommen, dass der aktuelle Stand in Europa um etwa 90 Kilotonnen liegt. [89,91,92]

NFK werden durch verschiedene Prozesse hergestellt und existieren schon seit den 80er Jahren. Der NFK-Markt zeigt, dass deutlich der größte Teil aller biobasierten Composites im thermoplastischen Bereich hergestellt wird, hauptsächlich durch Formpressen. [92]

2.3.3 Herstellungsverfahren

Die Art des jeweiligen Kunststoffes (Thermoplast, Duromer, Elastomer) bestimmt die Möglichkeiten der Verarbeitung. Bezogen auf fasergefüllte Kunststoffe spielt des Weiteren die Faserlänge eine wichtige Rolle für das jeweilige Herstellungsverfahren. Im Bereich der Thermoplaste wird meist ein Spritzgussprozess genutzt, um fasergefülltes Kunststoffgranulat aufzuschmelzen und unter Abkühlung in die Endform zu überführen, während duromere Harzsysteme in flüssigem Zustand vorliegen und unter erhöhter Temperatur vernetzen und aushärten. [86]

Bezogen auf die Art von FVK, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefertigt werden, gibt es unterschiedliche Herstellungsverfahren. Im Rahmen der Arbeit werden einfache Plattengeometrien im Labormaßstab mittels Heißpresse realisiert, ohne dass ein bestimmtes Verfahren in größerem Maßstab adressiert wird. Da es sich in erster Linie um eine thermoplastische Matrix handelt und die Duomere lediglich als Beschichtung für die Naturfasern dienen, werden gängige Fertigungsverfahren von Composites mit Duomerematrix, wie beispielsweise Harzinjektionsverfahren (Vakuum-Infusion, RTM-Prozess) im Folgenden nur in geringem Maße beschrieben. Bauteile aus Thermoplasten mit flächiger Gewebeerstärkung werden hauptsächlich mittels Heißpressen und Thermoformen hergestellt. Heißpressen ist ein Verfahren, bei welchem Temperaturen von über 120 °C für die Verarbeitung eingesetzt werden und das Bauteil unter Druck entsteht. Beim Thermoformen wird das Material in Bauteilgeometrie unter Druck und zum Teil unter Vakuum mithilfe von Temperatur in die Endform überführt. [86] Oft werden flächige Halbzeuge, die bereits mit einem Polymer vorbehandelt/ beschichtet sind, sogenannte Prepregs, unter Temperatureinwirkung in eine Form gebracht und verpresst. [74]

2.3.4 Einflussfaktoren der Verbundwerkstoffeigenschaften

Bei der Herstellung von FVK werden Fasern mit hohen Festigkeiten, bezogen auf ihr Eigengewicht, verwendet, um einen Kraftübertrag der Fasereigenschaft durch die polymere Matrix auf das Gesamtbauteil zu erhalten. [4] Die Wahl der Faser und der Matrix sind dabei maßgeblich für die resultierenden Eigenschaften verantwortlich. Daneben sind Faser-Volumenanteil, die Faserorientierung sowie die Faser-Matrix-Anhaftung wichtige Einflussfaktoren für die Qualität des Werkstoffes.

Der Faser-Anteil wird in Volumen- oder Gewichtsprozent angegeben und ist entsprechend für die Bestimmung des biogenen Anteils in NFK eine wichtige Kenngröße. [4,30] Ein hoher Faseranteil wird dabei häufig angestrebt, da die Matrix an der Festigkeit des FVK nur eine der Faser untergeordnete Rolle spielt. [30] Je nach Herstellungsverfahren können die Faser-Anteile im Bauteil stark variieren. Bei einer Vakuuminfusion beispielsweise wird ein flüssiges Harzsystem durch Unterdruck in die Fasern geleitet. Meist liegen die Fasern dabei auf einer glatten Unterlage auf und sind nach oben hin nicht weiter mit einer Dickenbegrenzung versehen. Bei diesem Verfahren können die resultierenden Platten daher unterschiedliche Dicken und Harzanteile aufweisen. Im sogenannten RTM-Prozess (*resin transfer moulding*) werden Gewebelagen in ein Werkzeug gelegt, welches üblicherweise für Plattengeometrien zwei glatte Flächen besitzt und wodurch definierte Dicken und Harzanteile im Bauteil erreicht werden können. [86]

Im Duomerbereich werden häufig auch Prepregs eingesetzt. Diese sind mit einer Harz-Härter-Mischung getränkt und werden bis zur Verarbeitung gekühlt gelagert, um eine vorzeitige Aushärtung zu vermeiden. Bei diesem System werden die Textilien in der Werkzeugform platziert und unter Druck und Temperatur aushärten gelassen (auch bekannt als Umformen). Hierdurch sind sehr geringe Harz-Anteile im späteren Produkt möglich und es kann eine gleichbleibende Qualität gewährleistet werden. [86] Für NFK-Systeme können auf diese Weise hohe biogene Anteile erreicht werden. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Prozess nutzt eine Harzbeschichtung auf Naturfasern, um diese gegenüber thermischen Einflüssen zu schützen. Durch das definierte Aufbringen und Aushärten des Harzsystems ist eine auf das Gewicht bezogene Bestimmung des biogenen Anteils möglich. Während des Beschichtungsprozesses wird gravimetrisch der Harzanteil bestimmt. Für die anschließende Einarbeitung in die Thermoplastmatrix werden exakt zugeschnittene Polyamidfolien verwendet und über das Gewicht des Endprodukts der Faser-/ Beschichtungs-/ Matrix-Anteil ermittelt.

Die Faserorientierung ist neben dem Faseranteil ein wichtiger Einflussfaktor für den Verstärkungseffekt im Verbundbauteil. Die Lage der Fasern im Verbund kann als isotrop oder anisotrop beschrieben werden. Grundsätzlich wird mit Isotropie eine Richtungsunabhängigkeit der Eigenschaften ausgedrückt und andersherum mit Anisotropie eine Richtungsabhängigkeit. [30] Bei FVK-Strukturen wird häufig bei gerichteten Fasern, beispielsweise unidirektionale Fasern, von einer Anisotropie und somit von einer gerichteten Verstärkung gesprochen. Sie erzielen hohe mechanische Eigenschaften. Gibt es Abweichungen und die Fasern liegen nicht gerichtet vor, wird von Isotropie gesprochen. [93]

Das Zusammenspiel aus Fasern und Matrix wird in hohem Maß durch seine Faser-Matrix-Bindung definiert. Im Fall von chemisch inkompatiblen Systemen, wie einer polaren Naturfaser und einer unpolaren Kunststoffmatrix ist von einer geringen Faser-Matrix-Haftung auszugehen. Der hierfür verantwortliche Bereich setzt sich zusammen aus einer zweidimensionalen Faser-Matrix-Grenzfläche sowie einer dreidimensionalen Faser-Matrix-Grenzschicht (vergleiche Abbildung 19). [94]

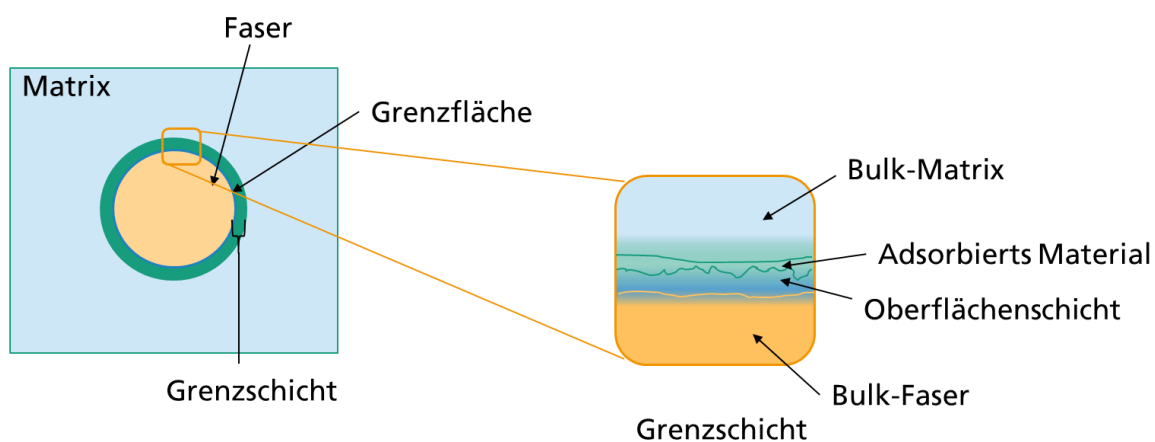


Abbildung 19: Darstellung der zweidimensionalen Grenzfläche und Detail-Ansicht der dreidimensionalen Grenzschicht in einem Faser-Matrix-Gefüge. (selbst erstellt nach [94])

Die Faser-Matrix-Haftung kann auf verschiedene Arten erfolgen, die als Adhäsionsmechanismen zusammengefasst werden. In Abbildung 20 sind schematisch die Fasern – in diesem Fall nicht festgelegt, ob es sich um eine synthetische oder natürliche Faser handelt – in Gelb und die polymere Matrix in Blau dargestellt. Teilabbildung a) und c) zeigen den Vorgang einer Interdiffusion. Dies kann über örtliches „Verschlingen“ der Molekülketten erfolgen (a)) oder durch Diffusion einzelner Komponenten in die Grenzschicht des Bindungspartners (c)). In Teilabbildung b) ist eine Adhäsion in Form von elektrostatischer Anziehung gezeigt. Teilabbildung d) zeigt eine kovalente chemische Bindungsbildung, welche beispielsweise mithilfe von Haftvermittlern erfolgen kann. Die letzte Teilabbildung e) zeigt schematisch eine mechanische Verklammerung von Faser und Matrix, die durch die Rauigkeit der Faseroberfläche begünstigt wird. [94]

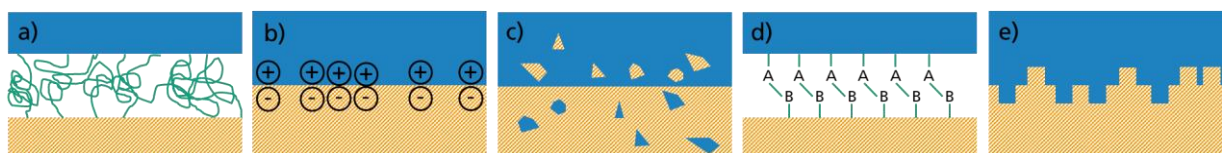


Abbildung 20: Darstellung der verschiedenen Anbindungsmechanismen von Fasern (gelb) und Matrix (blau): a) molekulare „Verschlingungen“/ Interdiffusion, b) elektrostatische Anziehung, c) Interdiffusion einzelner Komponenten, d) chemische Bindungsbildung zwischen funktionellen Gruppen der Matrix A und der Fasern B, e) mechanische Verklammerung/ Verklammerung. (selbst erstellt nach [94])

Grundsätzlich wird bei den Anbindungsmechanismen nicht scharf unterschieden, welche Art vorliegt, da es sich meist um eine Mischung mehrerer Mechanismen handelt. Durch Vorbehandlung der Fasern können diese jedoch gezielt angesteuert werden, wie beispielsweise durch den Einsatz von Haftvermittlern oder nasschemische Behandlung der Fasern zur Erhöhung der Oberflächenrauigkeit. In der vorliegenden Arbeit ist davon auszugehen, dass es durch Rauigkeiten der Naturfasern zu mechanischen Verklammerungen kommt. Eine Beschichtung mit duromerem Harzsystem kann zusätzlich sowohl chemisch mit der thermoplastischen Matrix reagieren, als auch Interdiffusionen begünstigen. Wird ein Haftvermittler, beispielsweise in Form von Silan eingesetzt, sind auch hier chemische Reaktionen möglich.

2.3.5 Beständigkeit von NFK

In Bezug auf das Langzeitverhalten von Polymeren ist bekannt, dass es verschiedene Abbaumechanismen gibt, wie auch bei den Naturfasern. Eine UV-bedingte Abbaureaktion wird auch photooxidative Alterung genannt und spielt für den betrachteten Bereich dieser Arbeit keine Rolle, da hier der Fokus auf der Temperatur liegt. Die Mitbetrachtung photooxidativer Alterung ist dann sinnvoll, wenn ein konkretes Bauteil als anvisiertes Produkt vorliegt, wobei dieses separat UV-stabilisiert wird. Photooxidativer Alterung kann im Bereich der Kunststoffe beispielsweise durch Zugabe von UV-Stabilisatoren oder Lackierungen entgegengewirkt werden. Die Alterung durch Erwärmung bedingt dagegen einen thermooxidativen Abbau des Materials. Bei erhöhten Temperaturen wird ein oxidativer Abbau der Polymerketten begünstigt und ist dabei abhängig von der jeweiligen Polymerstruktur P. Durch die thermische Belastung können freie Radikale $P \cdot$ entstehen, die wiederum mit Sauerstoffmolekülen aus der Umgebung zu peroxidischen Radikalen reagieren können (siehe Abbildung 21): [95]



Abbildung 21: Thermooxidativ initiierte Reaktion von Polymeren

Ein weiterer Effekt bei erhöhten Temperaturen können thermische Ausdehnung sein und Nachvernetzung, die ggf. auch zu Schrumpfung führen kann (vgl. Kapitel 2.2.4). Im Verbundsystem würde dies bedeuten, dass Füllstoffe mit unterschiedlichem Wärmeausdehnungsverhalten sich von der Matrix lösen und es dadurch zu einer verminderten Kraftübertragung und somit zu verringerten mechanischen Kennwerten kommt. [95]

Des Weiteren können Flüssigkeiten die polymeren Strukturen schädigen, indem sie in die Struktur des Kunststoffs eingreifen und eine Kettenspaltung verursachen. Im Falle von Wasser wird dieser Vorgang Hydrolyse genannt und kann durch erhöhte Temperaturen weiterhin thermodynamisch begünstigt werden. [95]

III. Experimentelles

3.1 Materialien und Probenbezeichnung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Modifizierungsmethoden für Naturfasern für den Einsatz in technischen Thermoplasten getestet. Als Flachsgarn wird ein aus Flachs-Langfasern gesponnener Zwirn Nm 9,7/2 verwendet von dem Hersteller FRANZ HOLSTEIN GmbH. Aus diesem wird an der Fraunhofer-eigenen Doppelgreifer Webmaschine mit Jacquard-Aufsatz der Firma VAN DE WIELE ein 1/3-Körper Halbzeug gewebt mit einer Webbreite von 50 cm und einem Flächengewicht von 437 g/m².

Für die Silanisierung wird ein 3-Aminpropyltriethoxysilan (APTES) von ACROS ORGANICS eingesetzt. Für die alkalische Behandlung werden NaOH-Pellets (98 %) der CARL ROTH GmbH verwendet. Das teilbiobasierte Harzsystem auf Basis von Bisphenol A ist ein kommerziell verfügbares Harz des Herstellers SICOMIN mit dem Handelsnamen Greenpoxy SR 56 mit dem Härter SD 8822, welcher als Hauptbestandteil Isophorondiamin beinhaltet. Das Mischungsverhältnis von Harz und Härter ist gravimetrisch mit 100:31 angegeben. Der Anteil von biobasiertem Kohlenstoff ist für das Gemisch mit 39 % angegeben. Der vom Hersteller angegebene Glasübergangspunkt T_G (2. Aufheizkurve) liegt bei 71 °C. [96] Als Reaktivverdünner wird ein kommerziell verfügbares System des Herstellers R&G FASERVERBUNDWERKSTOFFE GmbH namens EPD BD verwendet, welches als Hauptbestandteil 1,4-Bis(2,3-epoxypropoxy)butan enthält. Laut Herstellerangaben kann der Verdünner mit bis zu 10 wt% dem Harz-Härtergemisch beigefügt werden, ohne dass merkliche Verluste in den mechanischen Eigenschaften hervorgerufen werden.

Für die Matrix werden transparente Folien Polyamid 6 und Polyamid 11 des Herstellers JURA-PLAST GmbH mit einer Filmdicke von 0,1 mm eingesetzt. Die Eigenschaften aus den technischen Datenblättern des Herstellers sind in Tabelle 1 aufgeführt. [97,98]

Tabelle 1: Übersicht der Eigenschaften der eingesetzten Polyamide nach Herstellerinformationen [97,98]

Eigenschaften	PA 6	PA 11
Dichte [g/cm ³] (ISO 1183)	1,13	1,02
Schmelztemperatur [°C] (DSC)	220	186
Zugfestigkeit [N/mm ²] (ISO 527)	83	57
Reißdehnung [%] (ISO 527)	350	>200
T_G [°C] (selbst ermittelt durch DSC)	52	48

Die Schmelztemperaturen von Thermoplasten sind häufig in einem Schmelzbereich angegeben und sind in verschiedenen Verarbeitungsschritten daher anzupassen. In diesem konkreten Fall wird das verwendete PA 6 bei höheren als den angegebenen Temperaturen verarbeitet, damit ein Aufschmelzen und eine Verbindung mit den Fasern zu einem NFK möglich ist. Die tatsächliche Verarbeitungstemperatur beträgt 230 °C, während die von PA 11 bei 185 °C liegt.

Die Probenbezeichnung wird hauptsächlich unterteilt in textile Halbzeuge und korrespondierende Faserverbundwerkstoffe und kann der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Übersicht der Probenbezeichnungen

Bezeichnung	Probe
Textile Halbzeuge	
FLA	Flachs unbehandelt
FLA-Si	Silanisierter Flachs
FLA-EP	Epoxidharz-beschichteter Flachs
FLA-Si-EP	Silanisierter und Epoxidharz-beschichteter Flachs
FLA-NaOH	Alkalisch behandelter Flachs
FLA-NaOH-Si	Alkalisch behandelter und silanisierter Flachs
Faserverbundkunststoffe	
F-PA6	Flachs unbehandelt in PA 6-Matrix
F-Si-PA6	Silanisierter Flachs in PA 6-Matrix
F-EP-PA6	Epoxidharz-beschichteter Flachs in PA 6-Matrix
F-Si-EP-PA6	Silanisierter und Epoxidharz-beschichteter Flachs in PA 6-Matrix
F-PA11	Flachs unbehandelt in PA6 11-Matrix
F-Si-PA11	Silanisierter Flachs in PA 11-Matrix
F-EP-PA11	Epoxidharz-beschichteter Flachs in PA 11-Matrix
F-Si-EP-PA11	Silanisierter und Epoxidharz-beschichteter Flachs in PA 11-Matrix

3.2 Übersicht der einzelnen Prozessschritte

Harzsystem

Eine Übersicht über die einzelnen Verarbeitungsschritte für das Anmischen des Harzsystems ist in Abbildung 22 dargestellt. Das Harz-System wird nach Herstellerangaben angesetzt. Dabei wird das Harz im Verhältnis von 100:31 mit dem Härter gemischt. Der Reaktivverdünner wird für verdünnte Proben mit 10 wt% diesem Gemisch beigefügt. Das Gemisch wird dann mithilfe eines Vakuumdissolvers gerührt (2 min 1500 rpm, 1 min 500 rpm) und gleichzeitig entgast, um Luft einschließen in gegossenen Platten zu verhindern. Im Anschluss daran wird das Harzsystem in eine mit Trennwachs beschichtete Aluminium-Gussform mit den Maßen 11 x 15 cm gegossen und im Ofen bei 80 °C für 30 min aushärten gelassen. Nach Abkühlung werden mittels Wasserstrahlschneider aus der Duromer-Platte Prüfkörper für mechanische Untersuchungen geschnitten.

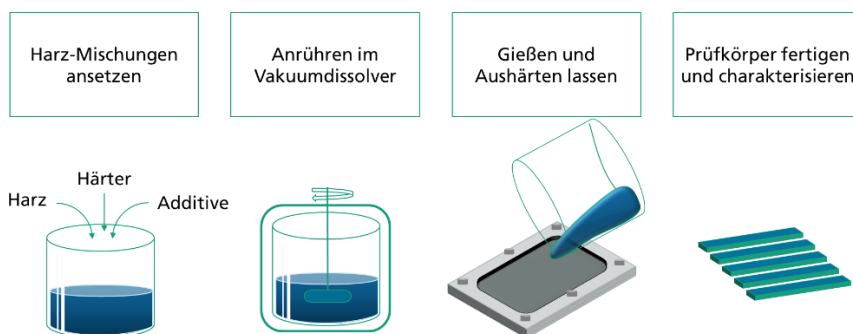


Abbildung 22: Schematische Darstellung über die Arbeitsschritte für das Anmischen von Harzsystemen.

Naturfasern

Die eingesetzten Naturfasern werden vor der nasschemischen Behandlung einer Konditionierung in einem Umluftofen von 80 °C über Nacht ausgesetzt. Die vorgetrockneten textilen Halbzeuge können dann weiterbehandelt werden.

Da es sich bei der Silanisierung um eine Standard-Methode [47,50–52] handelt, wird sie für die Untersuchung des Effekts auf mechanische und thermische Eigenschaften im Verbund und auf

den Fasern herangezogen. Für die Silanisierung (siehe Abbildung 23) wird wie in der Literatur beschrieben [47] eine 2 %ige APTES-Lösung in Ethanol angesetzt. Die textilen Halbzeuge werden darin unter mehrmaligem Wenden für 2 h behandelt und im Anschluss dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die nassen Halbzeuge werden dann im Umluftofen für etwa 3 h bei 80 °C getrocknet.

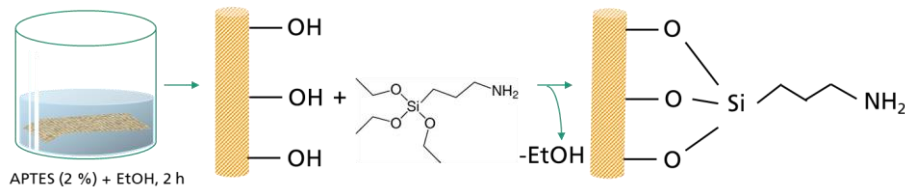


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Silanisierung von textilen Halbzeugen.

Für eine Randbetrachtung der Textilien wurde zusätzlich stichprobenartig eine alkalische Behandlung nach einem Verfahren aus der Literatur [43,47] herangezogen, in welcher mit einer 2 %igen NaOH-Lösung gearbeitet wurde. Die Garne und Gewebe wurden dafür 2 h lang in einer 2 %igen NaOH-Lösung unter manuellem Rühren bzw. Wenden behandelt, anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Trocknung der Gewebe findet bei 80 °C im Ofen für mindestens 3 h statt.

Für die Beschichtung der textilen Halbzeuge (siehe Abbildung 24) mittels Duromer werden drei verschiedene Ansätze eruiert. i) Einzelne Garne werden in die zuvor angemischte Harzmischung getaucht und manuell durch Abstreifen von überschüssiger Flüssigkeit befreit. ii) Die Textilien werden zunächst in einen Holzrahmen gespannt und beidseitig mithilfe einer Sprühpistole imprägniert, um möglichst geringe Mengen an Harzsystem auf der Oberfläche zu erhalten. iii) Später wird zusätzlich die Methode der Walzbeschichtung angewendet, bei welcher die textilen Halbzeuge auf eine ebene Metallfläche gelegt und mittels Metallwalze zuvor auf beiden Seiten des Gewebes verteiltes Harz gleichmäßig eingearbeitet wird. Letztgenannte Methode hat den Vorteil, dass während des Prozesses das Gewicht bestimmt und somit gezielt ein Verhältnis von Faser zu Duromer eingestellt werden kann. Der Harzanteil in den beschichteten Geweben liegt bei 40-43 wt%. Des Weiteren wird durch das Walzen eine homogene Verteilung im Textil erzielt. Nach der Beschichtung werden die textilen Halbzeuge im Ofen analog zu dem Harzsystem ausgehärtet (80 °C, 30 min). Für die Versuche in der vorliegenden Arbeit wird daher die Walzbeschichtung ausgewählt.



Abbildung 24: Darstellung der Beschichtungsmethoden. Links: Eintauchen der einzelnen Garne in Harz mit anschließendem Abstreifen überschüssiger Harzreste; mittig: Sprühbeschichtung der textilen Halbzeuge durch Sprühpistole und Holzrahmen; rechts: Walzbeschichtung.

Faserverbundkunststoffe

Die Herstellung der Faserverbundkunststoffe erfolgt mittels Heißpresse. Es wird eine hydraulische Heißpresse mit der Bezeichnung KV322 der Fa. RUCKS verwendet, die über eine integrierte Wasser- und Luftkühlung für die Heizplatten verfügt sowie einzeln ansteuerbare Temperaturzonen. So können die Presstemperaturen, Drücke, Verweildauern und Entnahmetemperatur genau definiert werden.

Vorab werden die Gewebe über Nacht in einem Exsikkator bei RT und PA-Folien im Ofen bei 80 °C getrocknet. Für etwa 1 h werden sie dann im späteren, alternierenden Schichtaufbau (siehe Abbildung 25) in einen Ofen bei 80 °C gelegt und vorgewärmt. Als Stapel werden die 10 Lagen PA-Folie und 4 Lagen Gewebe in die Presse gelegt (jeweils abwechselnd zwei Lagen PA-Folie und eine Lage Gewebe) und bei 225-230 °C (für PA 6) bzw. 185-190 °C (für PA 11) und einem Druck von 100 kN für etwa 45 s gepresst. In der Presse wird dann mit einer Kühlrate von ca. 10 K/min auf 80 °C heruntergekühlt, sodass der gesamte Abkühlvorgang bei etwa 10-15 min liegt, bis die fertigen NFK entnommen werden. Aus den erhaltenen Plattenwerkstoffen können dann Prüfkörper mittels Tischkreissäge (Fa. MUTRONIC) mit einem Diamantsägeblatt herausgesägt werden. Das Zuschneiden mittels Wasserstrahlschneider wird für die NFK ausgeschlossen, da die Gefahr besteht, dass über die Schnittkanten unmittelbar Wasser aufgenommen wird und somit die Ergebnisse für den Klimawechseltest verfälscht werden.

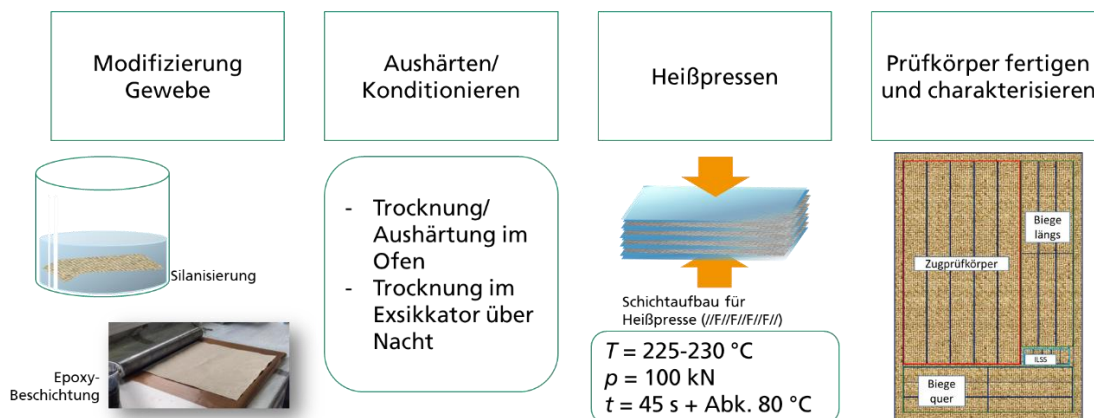


Abbildung 25: Vorgehensweise bei der Herstellung von NFK-Platten am Beispiel von PA 6.

Die textilen Halbzeuge und die PA-Folien sind exakt zugeschnitten und gravimetrisch in jedem NFK gleich vertreten. Lediglich die Beschichtung wird bei den behandelten Fasern hinzugefügt und geht entsprechend zusätzlich in das Gesamtgewicht des Verbunds ein. Dadurch sind die prozentualen Anteile für die Platten unterschiedlich. Proben des Typs F (unbehandelter oder silanisierter Flachs) in PA-Matrix (PA 6 oder PA 11) besitzen einen Faseranteil von 60-62 % und einen Matrixanteil von 38-40 %. Beschichtete Proben haben durch ihren 40-43 %igen Anteil an EP auf den Fasern eine andere Zusammensetzung im Verbund. Dadurch ergibt sich ein Faseranteil von 43-44 %, ein EP-Anteil von 29-31 % und ein PA-Anteil von 26-27 % bezogen auf das Gewicht.

3.3 Messmethoden und Experimente

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Messmethoden, die zur Charakterisierung der Proben herangezogen werden, im Detail erläutert. Zu den Verfahren zählen neben mechanischen Prüfungen auch thermische und bildgebende Methoden. Mechanische Prüfungen sind messtechnisch gesehen wenig komplex und liefern dank Normvorgaben Vergleichswerte zur besseren Einstufung der Eigenschaften von Materialien. In diesem Sinne werden Prüfungen in erster Linie als Vergleich zwischen den einzelnen Parametern angesehen und weniger als Identifikation von Absolutkennwerten.

3.3.1 Zugprüfungen

Sowohl die textilen Halbzeuge in Form von einzelnen Garnen und Gewebestreifen als auch die Matrices (Thermoplastfolien) und Faserverbundwerkstoffe werden einer mechanischen Zugprüfung unterzogen. Dem Material entsprechend werden unterschiedliche Norm-Standards verwendet.

Garne werden in Anlehnung an DIN EN ISO 2062 geprüft, um mittels konstant gehaltener Zuggeschwindigkeit die Höchstzugkraft und die Höchstzugdehnung zu bestimmen. Es wird eine Prüfmaschine des Typs Zwicki 2,5 TN des Herstellers ZWICK/ROELL verwendet. Dabei wird eine Vorkraft von 0,5 cN/tex und eine Prüfgeschwindigkeit von 100 %/min eingestellt. Während der Prüfung wird eine Kraftabbaukurve aufgenommen und in einem Kraft-Dehnungs-Diagramm ausgegeben. Pro Parameter werden mindestens zehn vorkonditionierte Garne (88 h, 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte) geprüft. Die Garne werden mit einer Einspannlänge von 250 mm in eine spezielle Garnklemmvorrichtung (Probenhalter für Garne Typ 8257) gegeben und unter konstanter Geschwindigkeit gezogen, bis es zu einem Garnbruch kommt (vergleiche Abbildung 26, a)). Da es sich bei Naturfasern um ein Material ohne definierten Querschnitt handelt, wird die Zugkraft in der feinheitbezogenen Größe N/tex angegeben. [99,100]

Die Gewebe werden in Anlehnung an die Textilnorm DIN EN ISO 13934-1:2013 geprüft. Es wird eine Prüfmaschine des Typs Z020 von ZWICK/ROELL mit einer Kraftmessdose von 20 kN und pneumatischen Probenhaltern (Typ 8497) verwendet. Die Prüfung dient der Ermittlung von Höchstzugkraft und Dehnung am Punkt der höchsten Zugkraft. Die Gewebestreifen werden mit einem automatisierten Cuttertisch der Firma BULLMER auf die von der Norm vorgegebene Breite von (50 ± 0,5) mm parallel zur Kettfadenrichtung zugeschnitten, die Einspannlänge beträgt 200 mm. Pro Messung werden jeweils mindestens fünf vorkonditionierte Streifen (88 h, 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte) zugeschnitten und geprüft. Hierfür werden die Textilstreifen in gewellte, pneumatische Textilklemmen der Zugprüfmaschine in Längsrichtung (Kettfäden) eingespannt und unter konstanter Zugeschwindigkeit bis zum Materialversagen (Faserbruch, Riss) gezogen (vergleiche Abbildung 26, c)). Während der Prüfung werden die Längenänderung sowie die Zugkraft aufgezeichnet. [99,101]

Die Polyamidfolien und die NFK-Zugprüfungen werden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-3, welche die Grundlage für Normprüfungen von unverstärkten Folien und Tafeln bildet und DIN EN ISO 527-4:1997 durchgeführt, die für nicht-unidirektionale Gewebe-verstärkte Duomere oder Thermoplaste Anwendung findet. Die Proben werden vor der mechanischen Prüfung für mindestens 88 h bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % vorkonditioniert.

Für die Folien wird eine Zwicki Z2.5 TH des Herstellers ZWICK/ROELL verwendet und eine Vorkraft von 0,1 MPa eingestellt. Es wird eine Einspannlänge von 50 mm und eine Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min gewählt (nominelle Dehnung, Verfahren A). Die Einspannung erfolgt mit pneumatischen Probenhaltern (konvex/ Vulkalon, Typ 8197) mit einem Kraftaufnehmer des Typs 500 N Xforce HP (vergleiche Abbildung 26 b)). Die Folienzugprüfkörper werden manuell auf 200 mm x 15 mm große Streifen zugeschnitten. Pro Parameter werden zwischen 10 und 25 Prüfkörper geprüft.

Für die NFK-Proben wird eine Zugprüfmaschine des Typs Z100 TEW von ZWICK/ROELL mit einer Kraftmessdose von 100 kN verwendet (vergleiche Abbildung 26 d)). Die Vorkraft wird auf 1 MPa eingestellt, die Einspannlänge beträgt 150 mm. Die Prüfgeschwindigkeit liegt bei 2 mm/min (nominelle Dehnung, Verfahren B). Die Prüfkörpermaße betragen 250 mm x 25 mm und werden mittels einer Tischkreissäge realisiert. Pro Parameter werden mindestens fünf Prüfkörper geprüft. Mithilfe dieser Prüfungen können beispielweise Zugspannung, Zugfestigkeit, Zugdehnung und der Zugmodul bestimmt werden, wobei letzterer normativ nicht auf die Folienzugprüfungen angewendet werden kann. Die zugeschnittenen Prüfkörper werden in die Probenhalter der Prüfmaschine eingespannt und in Längsrichtung auseinandergezogen, bis ein Materialversagen auftritt. Durch den gleichmäßigen Kraftaufbau werden im Probekörper Spannung und Dehnung auf den Querschnitt verteilt. [102]

Zur Berechnung der Zugfestigkeit σ_M (siehe Formel 4) werden die maximale Zugkraft F_M und die anfängliche Querschnittsfläche des Probekörpers A_0 herangezogen. [103,104]

$$\sigma_M = \frac{F_M}{A_0} \quad 4$$

Die aufgewendete Zugkraft F_M wird mittels Prüfmaschine aufgezeichnet und die Probengeometrie (Länge, Breite, Höhe) wird zuvor gemessen und daraus A_0 (Breite x Höhe) bestimmt. Aus der Zugbelastung ergibt sich eine Längenänderung ΔL_0 , die in Bezug auf die Ausgangslänge L_0 als Dehnung ε (siehe Formel 5) angegeben wird [102]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100 \% \quad 5$$

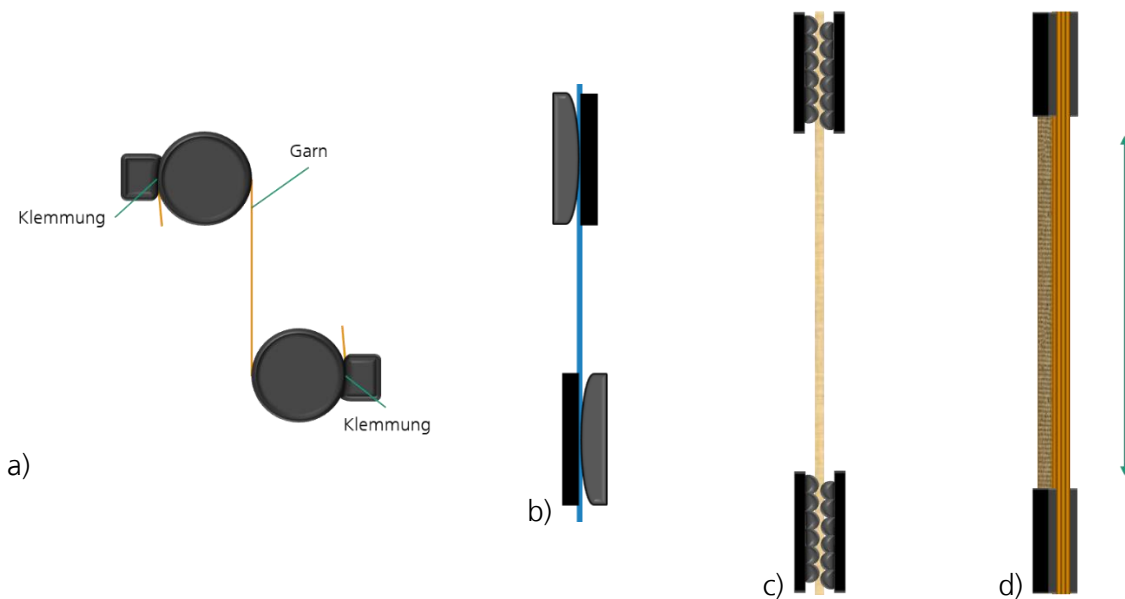


Abbildung 26: Darstellungen der einzelnen Zugprüfungen: Garnzugprüfung a), Folienzugprüfung b), Gewebestreifenzugprüfung c) und FVK-Zugprüfung d).

Bei Zugbeanspruchung von FVK in Richtung der Kettfäden ergibt sich ein Versagen, das sich mitunter aus der Festigkeit der Matrix selbst sowie der Grenzflächenqualität von Fasern und Matrix zusammensetzt. Bei Naturfasern ergeben sich aufgrund natürlicher Inhomogenitäten lokale Spannungsunterschiede. Am Bruch kann aufgrund des Erscheinungsbildes bei glatten Bruchstellen tendenziell von einer guten Faser-Matrix-Haftung ausgegangen werden, während zerfaserte Zugprüfkörper eher einen schlechten Verbund zeigen. [102]

Ein Kennwert, der neben Spannung und Dehnung über einen Zugversuch ermittelt wird, ist der Elastizitätsmodul (E -Modul) eines Prüfkörpers. Im Anfangsbereich einer Spannungs (σ)-Dehnungs (ε)-Kurve wird von einem elastischen Verhalten ausgegangen, wodurch das HOOKESCHE Gesetz (siehe Formel 6) angewendet werden kann (vergleiche Abbildung 27) [74]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 6$$

Demnach finden in diesem Anfangsbereich bei gleichmäßiger Zugbeanspruchung auf molekularer Ebene größtenteils reversible Umformungsprozesse statt, die nach Beendigung der Belastung wieder in ihren ursprünglichen Zustand relaxieren. [74]

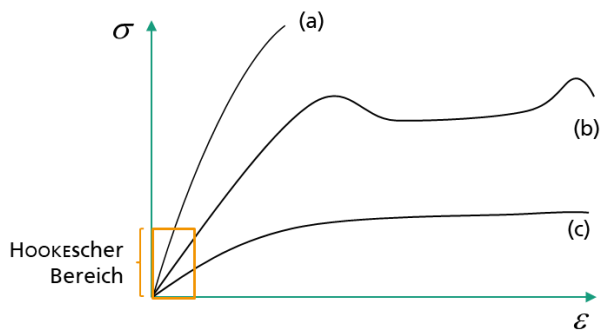


Abbildung 27: Qualitativer Verlauf von Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Kunststofftypen: a) spröde, b) zähe, c) weiche, elastische Kunststoffe. (nach [105])

Der Verlauf eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms gibt Aufschluss über die Sprödigkeit des geprüften Materials. Bei einem steilen Anstieg (großer E -Modul) ist ein spröderes Materialverhalten zu erwarten, als bei einem flachen Verlauf (geringer E -Modul).

3.3.2 Drei- und Vierpunkt-Biegeprüfungen

Die Prüfung erfolgt durch eine Biegeprüfmaschine der Firma ZWICK/ROELL Z2,5 kN TN. Biegeprüfungen werden durchgeführt an reinen Harz-Proben sowie an NFK. Biegeprüfungen liegen im Vergleich zu Zugprüfungen näher an tatsächlich auftretenden Belastungen von Bauteilen und bieten damit eine wichtige Methode zur Materialcharakterisierung. Die Biegeeigenschaften werden aufgrund der unterschiedlichen Systeme nach materialspezifischen Normen durchgeführt. Die reinen duromeren Harzsysteme werden in Anlehnung an DIN EN ISO 178 einer Dreipunkt-Biegeprüfung unterzogen (siehe Abbildung 28). Die Proben werden mittels Wasserstrahlschneider der Fa. RESATO in den Maßen 80 mm x 10 mm zurechtgeschnitten. Die Dicke der Proben liegt mit etwa 4 mm in der normkonformen Vorgabe von 3-5 mm. Es werden pro Parameter mindestens 5 Prüfkörper gemessen.

Für unverstärkte Stoffe werden standardmäßig Drei-Punkt-Biegeprüfungen favorisiert, für faserverstärkte Materialien bieten sich hingegen Vier-Punkt-Biegeprüfungen aufgrund von Randfasereffekten an. Die NFK-Biegeprüfungen werden daher nach DIN EN ISO 14125 einer Vier-Punkt-Biegeprüfung unterzogen. Die Biegeprüfkörper werden mittels Tischkreissäge mit Diamantsägeblatt in die Prüfkörpermaße 80 mm x 15 mm gesägt und weisen eine Dicke h von etwa 4 mm auf. Die Auflagedistanz L wird dabei an die exakte Dicke der Probe angepasst, da das Verhältnis L/h bei 16,5 liegen soll.

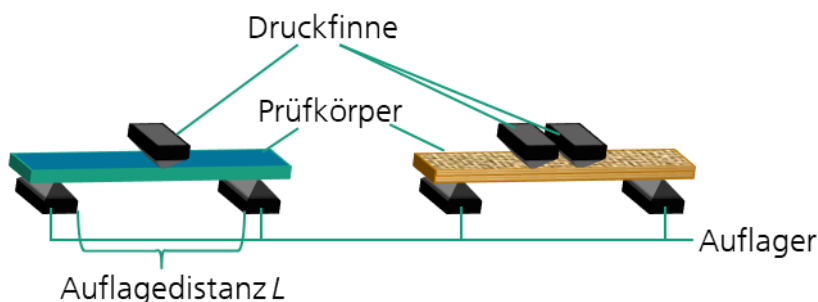


Abbildung 28: Darstellung der Anordnung einer 3- (links) und 4-Punkt-Biegeprüfung (rechts).

Bei der Biegeprüfung wird Kraft über die Druckfinne(n) auf den Prüfkörper übertragen, wodurch dieser zeitgleich eine Druckbelastung sowie eine Zugbelastung erfährt (siehe Abbildung 29). Die Druckbelastung tritt direkt auf Seiten der Druckfinne(n) auf und nimmt zur Mitte des Prüfkörpers

ab. Durch die Durchbiegung der Probe erfährt diese auf dem äußeren Biegeradius eine Zugbeanspruchung, die zum äußeren Rand hin zunimmt. Ermittelt wird die maximale Biegespannung σ_f [MPa] des Vier-Punkt-Biegeversuchs nach Formel 7 und des Drei-Punkt-Biegeversuchs nach Formel 8 über die Kraft F [N] und den Ausgangsprobenquerschnitt (b = Breite [mm]; h = Dicke [mm] des Prüfkörpers) des Biegeprüfkörpers. L [mm] gibt dabei die Stützweite an. Sie ist definiert als die in den Randfasern mittig in der Messanordnung auftretende Spannung in einer Biegeprobe. [106,107]

$$\sigma_f = \frac{FL}{bh^2} \quad 7$$

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad 8$$

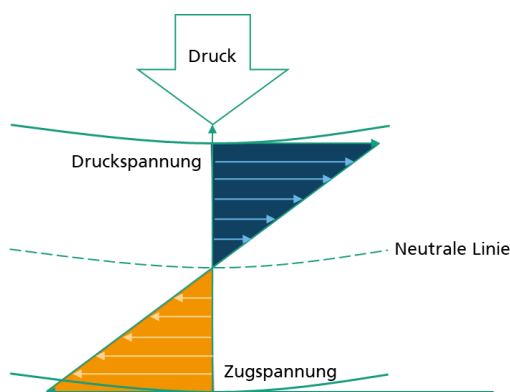


Abbildung 29: Schematische Darstellung des theoretischen Spannungsverlaufs in einem Biegeprüfkörper. (selbst erstellt nach [106])

Im Unterschied zur Drei-Punkt-Biegeprüfung, entsteht bei einer Vier-Punkt-Biegeprüfung bei Beanspruchung zwischen den Druckfassen ein gleichbleibendes Biegemoment, wodurch in diesem Abstand keine Querkräfte und somit keine Schubbeanspruchung stattfindet. [4,106]

Die Ermittlung der Kennwerte von Biegemodul, Biegefestigkeit und Biegedehnung erfolgt äquivalent zu den Zugprüfungen aus Kapitel 3.3.1. Hierbei werden Verformung (ε) durch Biegebelastung und die Spannung (σ) aufgezeichnet, bis es zum Bruch oder einem definierten Maximalwert für die Krafteinwirkung kommt.

3.3.3 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wird zur Untersuchung der oxidativen Beständigkeit von verschiedenen Materialien herangezogen. Es wird hierfür ein Gerät des Herstellers NETZSCH mit der Bezeichnung TG 209 Libra verwendet. In Abbildung 30 ist das Messprinzip der TGA-Messung schematisch dargestellt. Hierbei wird eine Probe auf einer Waage platziert, die wiederum an eine Steuereinheit gekoppelt ist. Eine TGA kann isotherm durchgeführt werden, bei der die Probe zunächst erhitzt und auf einer Temperatur gehalten wird oder es wird mit einer Temperaturrampe verfahren, bei der die Probe kontinuierlich mit einer eingestellten Heizrate bis zu einer Maximaltemperatur erhitzt wird. Zudem gibt es verschiedene Möglichkeiten, eine bestimmte Atmosphäre in dem geschlossenen System über ein Spülgas zu erzeugen. Hierbei kann entweder ein Inertgas (z. B. Stickstoff) oder ein oxidatives Gemisch mit Sauerstoff eingeleitet werden.

In Kombination mit weiteren Analysemethoden, können Gasentwicklungen und anorganische Verbrennungsrückstände identifiziert werden. Bei einer TGA wird der Massenverlust der Probe

über die Zeit aufgezeichnet. Oftmals können die einzelnen Massenverluste bestimmter Stufen einer heterogenen Probe verschiedenen chemischen Ausgasungs- oder Verbrennungsreaktionen zugeordnet werden, sodass Rückschlüsse auf die prozentuale Zusammensetzung der Probe gezogen werden können. Die Aufzeichnung des Massenverlusts wird in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ausgegeben. [102]

Für die durchgeführten TGA-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wird eine kontinuierliche Heizrate eingestellt unter Inertgasatmosphäre. Es werden wenige Milligramm einer Probe (20-30 mg) eingewogen und in einem Bereich von 30 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre gemessen.

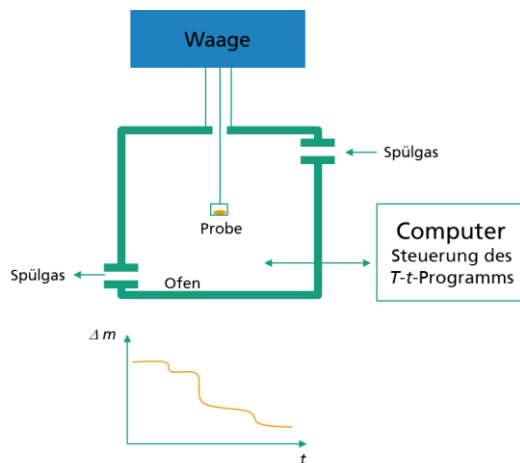


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer TGA-Messung (selbst erstellt nach [108–110])

3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*) wird genutzt, um thermische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur T_G , Kristallisationsvorgänge und die spezifische Wärmekapazität c_p von Kunststoffen zu ermitteln. Hierbei wird neben der zu untersuchenden Probe auch eine Referenzprobe mit bekannten Kennwerten ins Verhältnis gesetzt, um die unbekanntenen Eigenschaften der Probe zu ermitteln. Im Fall der eingesetzten Wärmestrom-DSC handelt es sich bei der Referenz um einen leeren Messtiegel. In Abbildung 31 ist der grundlegende Aufbau einer Wärmestrom-DSC-Messanordnung dargestellt. Im Unterschied zur TGA-Messung werden die Ergebnisse in Form von Differenzen in den jeweiligen Wärmeströmen $\Delta\Phi$ angegeben, die definiert sind als übertragene Menge Wärme pro Zeiteinheit. Durch Einstellung eines Temperatur-Zeit-Programms werden konstante Wärmeströme zu der Probe sowie zur Referenz geleitet. Thermodynamische Prozesse (endo- oder exotherme Reaktionen) führen zu Unterschieden in den Temperaturen der Probe und des Referenztiegels. Diese gemessene Differenz durch endo- und exotherme Prozesse führt wiederum dazu, dass eine Differenz in den Wärmeströmen entsteht. Mithilfe der aufgenommenen DSC-Kurve können Rückschlüsse auf die genannten Kenngrößen der Probe gezogen werden. Es wird in der Norm empfohlen, einen Probekörper zweimal aufzuheizen. Die erste Aufheizung wird bis zum Glasübergang durchgeführt und definiert abgekühlt. So wird der Einfluss auf etwaige Temperaturvorgeschichte minimiert. Eine zweite Aufheizung dient dann einem Vergleich zweier Proben. Bei Duromeren wird über den Vergleich beider Messungen Nachvernetzungsverhalten charakterisiert, weshalb im Rahmen dieser Arbeit drei Aufheizungen vorgenommen wurden. [102,111]

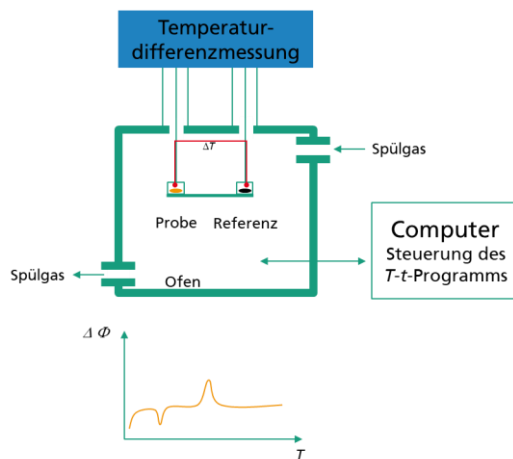


Abbildung 31: Schematische Darstellung einer DSC-Messung (selbst erstellt nach [110,112])

Die T_G wird häufig herangezogen, wenn es um die Vorhersage der Temperatureinsatzgrenzen von Kunststoffen geht. Dabei ist diese jedoch abhängig von der Geschwindigkeit von Temperaturänderungen. Bei der DSC bestimmten T_G wird daher in einer Norm (DIN EN ISO 11357 [111]) definiert, dass eine Aufheizrate von 10 K/min verwendet wird. Duomere werden aufgrund ihrer hohen Vernetzungsgrade oftmals weniger stark von Temperaturen in Bezug auf ihre Steifigkeit und Festigkeit beeinflusst als es bei Thermoplasten der Fall ist. [113] Da Duomere vernetzt sind, beschreibt die Glasübergangstemperatur in ihrem Fall einen Erweichungspunkt, an welchem aufgrund thermisch induzierter Energieeinwirkung eine Erhöhung der Polymerkettenbewegung eintritt. Dieser Punkt zeigt sich in der DSC-Messkurve in Form von sprunghaften Änderungen des Y-Achsenwertes $\Delta\Phi$, bzw. des Wärmestroms und kann Auskunft über die T_G geben. Dieser Übergang ist normalerweise kein einzelner Punkt, sondern ein ganzer Bereich. Als Temperatur wird oftmals ein einzelner Wert angegeben, bei welchem vermerkt wird, ob Anfangs-, Mittel- oder Endpunkt des Sprungs zur Bestimmung verwendet wird. [114]

Das Kristallisationsverhalten lässt sich unter Zuhilfenahme der Schmelzenthalpie bestimmen. Die Schmelzenthalpie wird durch die Flächenintegration eines bestimmten Temperaturbereichs in der DSC-Kurve bestimmt und in J/g angegeben. Eine Erhöhung des Wertes ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Kristallinität. Der Zusammenhang zwischen Kristallisationsgrad K und der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH_m ergibt sich durch den Literaturwert der Schmelzenthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen Materials ΔH_m^0 (siehe Formel 9) [115,116]:

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad 9$$

Für PA 6 wird dieser mit 188,4 J/g [117,118] und für PA 11 mit 189,05 J/g [119] angegeben.

3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird als Methode zur bildgebenden Analyse von Materialoberflächen herangezogen. Es wird hierfür ein Gerät der Firma CARL ZEISS AG mit der Bezeichnung EVO 60 verwendet. Vor der REM-Untersuchung werden die Proben mittels Sputter-Coater mit einer leitfähigen Schicht bestehend aus Gold und Palladium überzogen. Anschließend werden die Proben unter Stickstoffatmosphäre in das REM eingeschleust und ein Ultrahochvakuum eingestellt.

Durch einen Elektronenstrahl werden gebündelte Elektronen, die Primärelektronen, auf die zu untersuchende Probe geschickt (siehe Abbildung 32). Der Strahl passiert dabei Kondensorlinsen, Objektivlinsen und trifft auf die Probe auf. Hierbei kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen

und Effekten, die letztendlich über geeignete Detektoren zu einem indirekten Abbild der Oberfläche, der Topographie, zusammengefasst werden. Es werden beispielsweise durch die Primärelektronen Teilchen aus der Materialoberfläche herausgeschlagen, die sogenannten Sekundärteilchen/-elektronen, welche durch unterschiedliche Massen und Beschleunigungen zu Hell-Dunkel-Kontrasten führen. Maßgeblich für die Bildgebung verantwortlich sind die Sekundärelektronen, die aus der obersten Probenschicht zum Detektor gelangen sowie die Rückstreuielektronen, die auch aus tieferen Probenebenen kommen können und auf den Detektor auftreffen. Des Weiteren können Kathodenlumineszenzen und charakteristische Röntgenstrahlung auftreten. Letztere ist für gekoppelte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Messungen von Relevanz. [120–122] Mithilfe der REM-Untersuchung können Rückschlüsse auf die Beschichtungsqualität der Fasern gezogen werden.

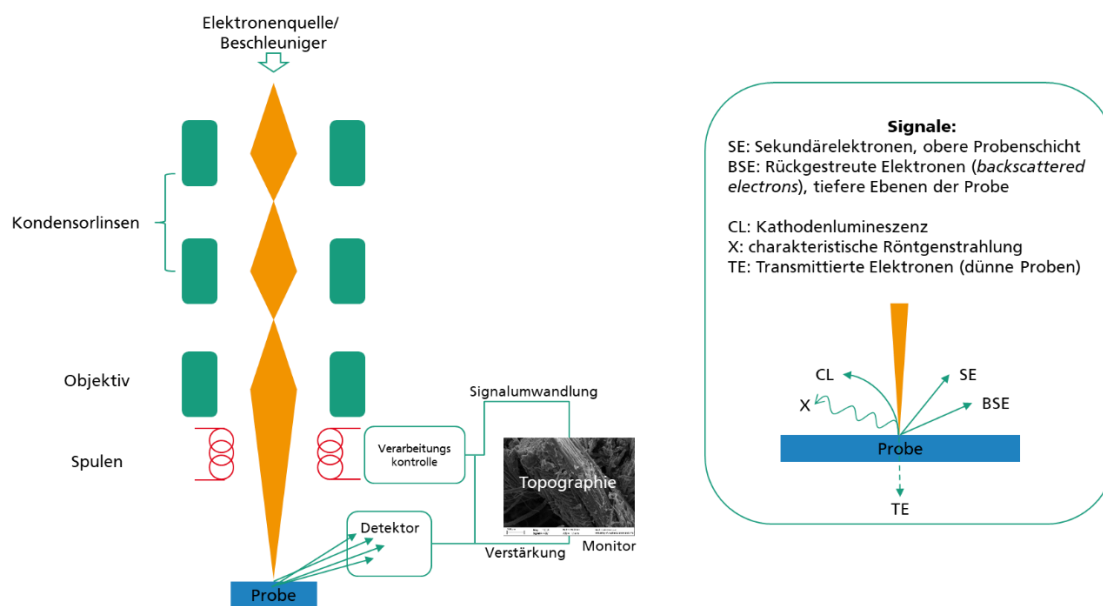


Abbildung 32: Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie. (selbst erstellt nach [121,122])

3.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird als gekoppelte Erweiterung der Rasterelektronenmikroskopie zur Elementaranalyse herangezogen. Bei dieser Methode werden die Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem resultierenden Röntgenstrahlspektrum genutzt, um anhand emittierter Strahlung zu detektieren, um welche wechselwirkenden Elemente es sich auf der Probenoberfläche handelt. Die Oberfläche der zu analysierenden Probe wird mit Elektronenstrahlen aus dem REM beschossen, wodurch Röntgenbremsstrahlung und für das Material, bzw. das Element charakteristische Röntgenstrahlung entstehen. Anhand dieser spezifischen Röntgenstrahlung werden Rückschlüsse auf die Elementarzusammensetzung der Probenoberfläche gezogen. [121,123]

Da das System an ein REM gekoppelt ist, können die zu untersuchenden Stellen topographisch und punktuell ausgewählt werden, sodass gezielt Faseroberflächen analysiert werden können. Die Methode wird zum Nachweis einer Silanisierung angewandt.

3.3.7 Computer-Tomographie

Als Nebenuntersuchung werden eingangs NFK mittels CT untersucht, um Lufteinschlüsse zu detektieren und optimale Herstellungsparameter zu eruiieren. Die CT-Untersuchung spielt für diese Arbeit nur eine untergeordnete und wird unterstützend hinzugezogen. Es wird ein Computer-Tomograph des Typs Procon X-Ray CT-AlphaDuo verwendet. Es wurde mir einer Röhrenspannung

von 65 kV, Röhrenstärke von 100 μ A und einer Scandauer von etwa 130 min verfahren. Zur Auswertung wurde die Software VGSTUDIO MAX 3.0 verwendet.

3.3.8 Klimawechseltests und isotherme Lagerung

Die Klimawechselversuche werden mittels Klimakammer von *ESPEC CORPORATION* (Typ ARS-1100) in Anlehnung an DIN EN 60068-2-38:2009 [124] gelagert und anschließend mechanisch geprüft. Bei der zyklisch thermooxidativen Bewitterung werden die Prüfkörper zunächst in einem Vorzyklus konditioniert und anschließend erst fünf Wärme-Kälte-Zyklen (a + b), dann vier Wärme-Zyklen (a) unterzogen. In Abbildung 33 ist ein schematischer Verlauf dieser Bewitterung dargestellt, wobei die Vorkonditionierung nicht gezeigt wird. Die Konditionierung im Vorzyklus erfolgt 24 h bei 55 °C und <20 % rel. Luftfeuchte. Anschließend wird die Klimakammer mit den Proben auf eine Anfangstemperatur von 25 °C gebracht und eine relative Luftfeuchte von 93 % eingestellt. Im ersten Subzyklus, dem Wärme-Kälte-Zyklus, wird die Temperatur zweimal von 25 °C auf 65 °C gebracht (a), dann wird die Kammer auf -10 °C abgekühlt und die Luftfeuchtigkeit setzt aus. Die jeweiligen Temperaturplateaus werden einige Stunden gehalten. Wenn der Wärme-Kälte-Zyklus 5-mal durchlaufen ist, setzt der Wärme-Zyklus ein. Statt des Kälte-Abschnitts (b) wird die Temperatur hier auf 25 °C gehalten. Dieser Zyklus wird insgesamt 4-mal wiederholt.

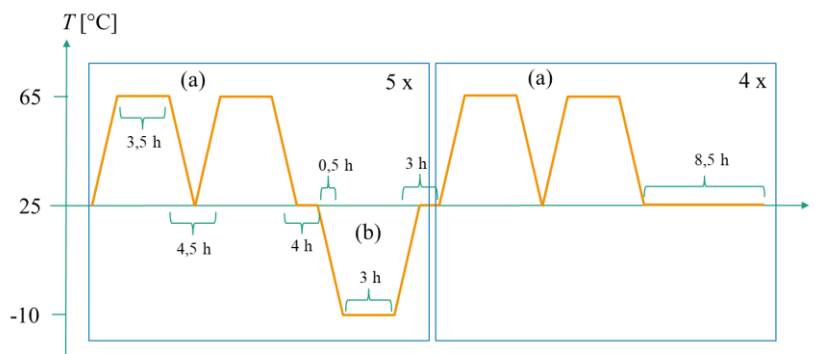


Abbildung 33: Verlauf einer thermooxidativen Bewitterung nach DIN EN 60068-2-38.

Durch den Durchlauf eines Temperaturwechsels mit eingestellter erhöhter Feuchtigkeit gelangen die Schnittflächen der NFK zunächst mit Wasser in Kontakt, das sich bei negativen Temperaturen im Verbund abkühlt und ausdehnt. Hierdurch wird eine starke Materialschädigung erwartet, die je nach Faservorbehandlungsschritt unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann.

Des Weiteren werden Epoxidharz-Proben, PA und ausgewählte NFK im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung mit den Projektpartnern des Projektes *DeFiCoat* aus Kanada einer isothermen Lagerung in Anlehnung an ISO 188-2011 unterzogen. Die zu untersuchenden Proben werden dabei bei 110 °C gelagert, nach 250 h, 500 h und 1000 h entnommen und mechanisch geprüft. Parallel hierzu werden gleichartig hergestellte Proben bei Raumtemperatur gelagert (23 °C, 40-50 % rel. Luftfeuchte) und nach denselben Zeiten mechanische Prüfungen durchgeführt. [125]

3.3.9 Heißpressversuche

Für die Herstellung der Biocomposites werden die textilen Halbzeuge alternierend mit aufschmelzenden Thermoplastfolien geschichtet, erhitzt und gepresst. Der gesamte Vorgang dauert ca. 10-15 min. Um die Einwirkung der Hitze auf ein einzelnes textiles Halbzeug nachzuahmen, werden Heißpressversuche durchgeführt. Hierbei werden Streifenzugprüfkörper bei einem Anpressdruck von 50 kN (bei NFK-Herstellung wird mit 100 kN gearbeitet) bei den Schmelz- bzw. Verarbeitungstemperaturen der verwendeten Thermoplaste (PA6 = 230 °C und PA11 = 185 °C) für verschiedene Dauern gepresst und anschließend unter anderem mechanisch untersucht (siehe Abbildung 34).

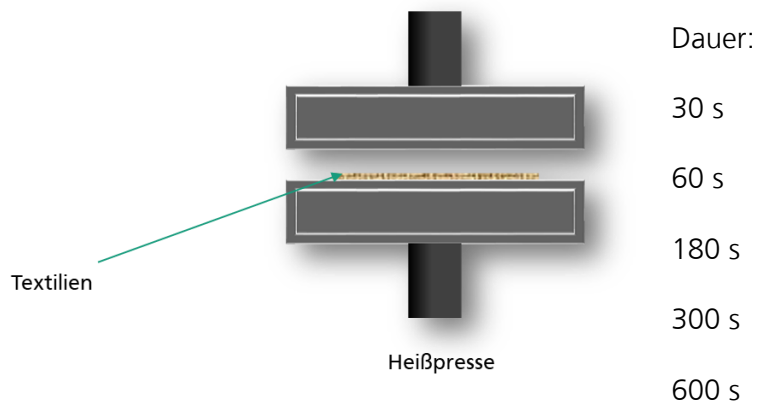


Abbildung 34: Schematischer Aufbau der Heißpressversuche von textilen Halbzeugen.

Ziel dieser Experimente ist es, den Herstellungsvorgang der NFK nachzustellen und nur auf die mögliche Schädigung einzelner textiler Halbzeuge zu untersuchen. Der eingestellte Anpressdruck sorgt für eine gleichmäßige Hitzeverteilung. Die Schädigung der Gewebestreifenprüfkörper wird im Anschluss mithilfe von Farbmessungen und mechanischen Zugprüfungen untersucht.

3.3.10 Farbmessungen

Mithilfe der Farbmessungen wird die farbliche Veränderung der erhitzten Prüfkörper des Heißpressversuchs quantitativ durch das CIE Lab-System erfasst. Die Messungen werden durchgeführt mit dem Spektrophotometer UltraScan VIS (FMS JANSEN GmbH & Co. KG HunterLab). Es werden Proben in den Maßen 5 x 10 cm untersucht und nach Behandlungsmethode untereinander verglichen. Die Farbbereiche setzen sich zusammen aus L^* , einem Wert für die Helligkeit, wobei 0 für schwarz und 100 für weiß steht, a^* und b^* , die sich in den Werten von -127 und +127 bewegen. Der Bereich a^* variiert von -a (grün) bis +a (rot), während der Bereich b^* als von -b (blau) bis +b (gelb) einzuordnen ist. Eine graphische Darstellung des Farbraums ist in Abbildung 35 gezeigt. [126]

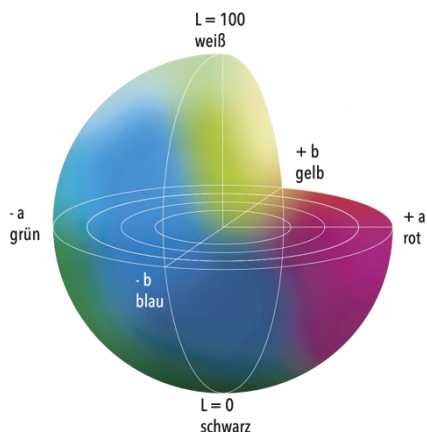


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Farbraums unterteilt in hell und dunkel sowie die Ebenen rot-grün und gelb-blau. [127]

3.3.11 Feuchtaufnahmeprüfung für Fasern und Matrices

Als Randbetrachtung werden die Textilien und die Polyamidfolien einer Feuchtaufnahmeprüfung in Anlehnung an die DIN EN ISO 3344 unterzogen. Die Matrices PA 6 und PA 11 unterscheiden sich in ihrer Anzahl an C-Atomen zwischen ihren Peptidbindungen, welche maßgeblich für die Polarität und somit den hydrophilen, bzw. hydrophoben Charakter des Polymers verantwortlich

sind. Für die Bewitterung in einer feuchten Umgebung ist daher die Feuchtaufnahme ein Indiz für mögliche Auswirkungen auf die Schädigung des Materials und wird daher für beide verwendeten Polyamide nebensächlich untersucht.

Bei den Textilien wird die Feuchtaufnahmefähigkeit in Bezug zu ihren Behandlungen gesetzt und der Einfluss der jeweiligen Behandlungen wie der durchgeführten Silanisierung und Duromerbeschichtung auf die Sättigungsfuchte untersucht. Grund für diese Untersuchung ist, dass die Behandlungen zu einer Reduktion der Feuchtaufnahme führen können, was einen Einfluss auf die Faser-Matrix-Anhaftung sowie auf das Alterungsverhalten haben kann.

Es wird jeweils eine Dreifachbestimmung von jeweils 5 g einer Faserprobe, bzw. einer Folienprobe in eine Klimakammer mit konstanten Bedingungen von 20 ± 2 °C und 65 ± 4 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Zunächst werden die Proben bei 105 °C für 1 h vorgetrocknet und das Grundgewicht bestimmt. Anschließend werden die Proben in die Klimakammer gelegt und in verschiedenen Abständen erneut eingewogen, um eine Feuchtaufnahme über die Zeit zu erhalten. Am ersten Tag werden mehrere Wägungen vorgenommen (mindestens 3), anschließend wird nach 20-24 h ein weiterer Messpunkt aufgenommen sowie nach etwa 200-240 h der letzte, bei dem eine Gewichtskonstanz erreicht wird.

IV. Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln unterteilen sich auch die Ergebnisse in die einzelnen Materialklassen. Im nachfolgenden werden die Ergebnisse der Epoxidharzcharakterisierung aufgeführt. Zu den wichtigsten Tests zählen hierbei die mechanischen Prüfungen in Kombination mit Langzeitlagerungen sowie DSC-Messungen. Danach folgt ein kurzes Kapitel zur Charakterisierung der Polyamidmatrices, zu deren wichtigsten Prüfungen die mechanische und DSC-Analyse zählen. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse von Flachs und behandelten Flachsproben ausgewertet und diskutiert. Auch hier stehen die mechanischen Prüfungen im Fokus und werden in Bezug auf thermooxidative Alterungsprozesse analysiert. Die korrespondierenden NFK werden schließlich im darauffolgenden Kapitel untersucht und im Kontext ihrer mechanischen Eigenschaften auch bildgebend und thermisch ausführlich analysiert.

4.1 Epoxidharz-Charakterisierung

In dem folgenden Kapitel wird die Charakterisierung der Beschichtungsmatrix dargestellt. Bei den untersuchten Harzsystemen steht speziell die Verarbeitbarkeit in Form einer Textilbeschichtung im Vordergrund. Ein Screening an kommerziell verfügbaren Harzsystemen und Optionen für Erhöhung thermischer und mechanischer Eigenschaften sowie Mischungsexperimente wurden im Rahmen des Projekts *DeFiCoat* durchgeführt. An dieser Stelle sei daher auf den Abschlussbericht für detailliertere Projekteinhalte und weitere Harz-Härter-Systeme sowie Additive zur potentiellen Erhöhung der Temperaturstabilität verwiesen. [128] Aus den Erkenntnissen des Projekts, in welchem sowohl ein teilbiobasiertes Harzsystem als auch ein petrobasiertes System verwendet werden, wird der Fokus in dieser Dissertation auf das zuvor beschriebene teilbiobasierte Harzsystem gelegt und einige im Projekt verwendete Additive ausgeschlossen. Mit dem Ziel, eine möglichst gleichbleibende Qualität und gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, wird daher nur ein Reaktivverdünner (im Folgenden abgekürzt mit RV) eingesetzt. Es werden zur Charakterisierung zunächst DSC-Messungen durchgeführt. Die Harzsysteme werden zusätzlich Drei-Punkt-Biegeprüfungen und TGA-Messungen unterzogen.

4.1.1 DSC-Messungen

Anhand von DSC-Messungen wird das Aushärteverhalten der Harzproben gemessen und untereinander verglichen. Unter diese Versuche fällt einerseits die Validierung der vorgeschlagenen Aushärterouten nach Herstellerangaben sowie die Verdünnung mit RV. Aufgrund des angestrebten Verarbeitungsprozesses des Harzsystems als Beschichtung von Textilien, die während ihrer Verarbeitung erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, kann es vorteilhaft sein, wenn das Harzsystem noch nicht vollständig vernetzt ist, da es bei dem Heißpressvorgang theoretisch mit der PA-Matrix reagieren und eine kovalente Bindung ausbilden kann. [129]

Die Abbildung 36 zeigt das reine Harzsystem (Harz + Härter), das nach Herstellervorgaben hergestellt und ausgehärtet wird bei 80 °C für 30 min. Das Harzsystem wird zusätzlich für 30 min bei 120 °C getempert. Die DSC-Messung hiervon zeigt, dass eine Temperung einen geringen Effekt auf die Glasübergangstemperatur (Wendepunkt in der DSC-Kurve) des Harzes hat. Die erste Aufheizkurve zeigt einen Glasübergangspunkt von 60 °C für das System ohne Temperung und 60,6 °C für das getemperte System. Anhand der zweiten und dritten Kurve wird das Nachvernetzungsverhalten charakterisiert. Als Referenzwert im technischen Datenblatt ist ein Onset- T_G von dem verwendeten Gemisch (Harz und Härter, kein Reaktivverdünner) von 71 °C angegeben [96], welcher jedoch mit anderen DSC-Einstellungen gemessen und somit nicht mit den vorliegenden Messungen vergleichbar ist.

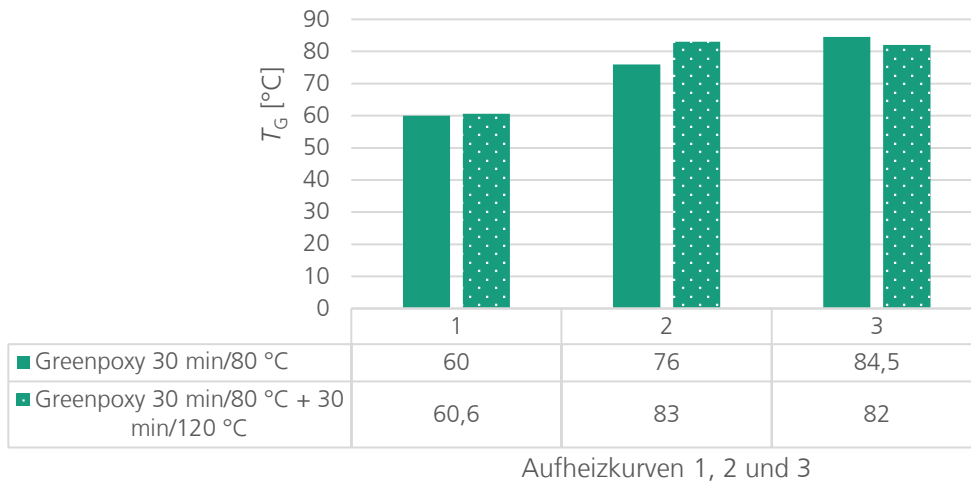


Abbildung 36: DSC-Messung des Harzsystems mit zwei verschiedenen Aushärterouten: ohne Nachtemperung (grün) und mit Nachtemperung (grün-weiß-gepunktet).

Die DSC-Messungen zeigen ein Nachvernetzungsverhalten beider Proben. Nach der ersten Aufheizkurve steigen bei beiden Proben die T_G von etwa 60 °C auf im Mittel 80 °C.

Die Zugabe von RV, die laut Hersteller die Eigenschaften des Harzsystems bis zu einer Zugabe von 10 wt% keine negativen Auswirkungen haben soll, zeigt hingegen, dass ab einer Konzentration von 7,5 wt% RV die Glasübergangstemperaturen verringert sind. Der Referenzwert von 71 °C [96] (Onset- T_G , Harz und Härter ohne RV) wird von keiner Probe mit >2,5 % RV erreicht.

Die Aufheizkurven zeigen insgesamt, dass es bei allen Proben zu einer Nachvernetzung kommt und der T_G Wert steigt mit jeder zusätzlichen Aufheizkurve mit Ausnahme der nachgetemperten reinen Harz-Probe (siehe Abbildung 37). Eine Nachvernetzung kann in Bezug auf die angestrebte NFK-Herstellung allerdings von Vorteil sein, da sich unvernetzte Epoxid-Gruppen mit der späteren Polyamid-Matrix unter Einwirkung hoher Temperaturen in der Heißpresse chemisch verbinden können. [129]

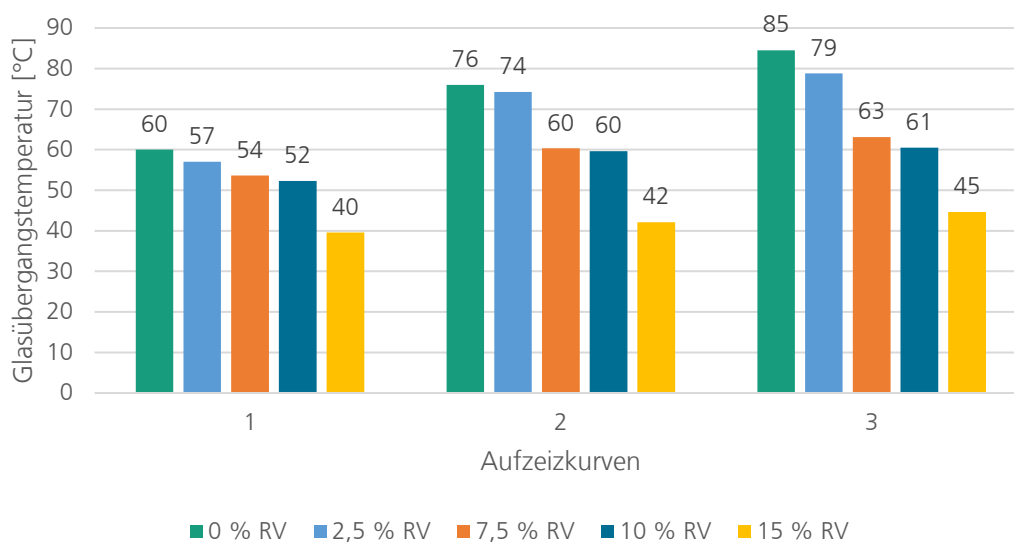


Abbildung 37: Mittels DSC bestimmte Glasübergangstemperaturen der verdünnten EP am Wendepunkt von jeweils drei Aufheizkurven.

Des Weiteren steht für die Untersuchungen des EP-Systems die Verarbeitbarkeit im Fokus, sodass eine Verdünnung von 10 % notwendig ist und somit mit geringeren T_G , die auch nach der 3. Aufheizkurve nur geringfügig steigen, gearbeitet wird. Die Flexibilität des verdünnten Harzsystems hat sich zum einen beim Beschichten der Gewebe als vorteilhaft herausgestellt, da das EP homogener auf die Gewebe aufgebracht werden kann und insgesamt ein geringerer Harzanteil im textilen Halbzeug erreicht werden kann. Zum anderen werden die textilen Halbzeuge in der Heißpresse verarbeitet und zuvor konditioniert. Während dieser Konditionierung und während des Heißpressvorgangs wird beobachtet, dass sich unverdünnte Harzsysteme als zu spröde herausstellten und die Fasern schneller brechen.

Als Randbetrachtung in Bezug auf später folgende isotherme Ofenlagerungen bei 110 °C über einen Zeitraum bis zu 1000 h wird eine isotherme DSC-Messung der EP-Proben durchgeführt, um das Nachvernetzungsverhalten zu analysieren. Die Messung erfolgt bei 110 °C für einen stark verkürzten Zeitraum von 250 min. Da die isotherme Messung jedoch nur ein kurzes Zeitintervall abdecken kann, sind hier lediglich Tendenzen zu erwarten. In Abbildung 38 sind die Messungen von EP und EP-10 % RV dargestellt. Innerhalb des gemessenen Zeitintervalls können keine thermodynamischen Prozesse in Form von endo- oder exothermen Reaktionen detektiert werden.

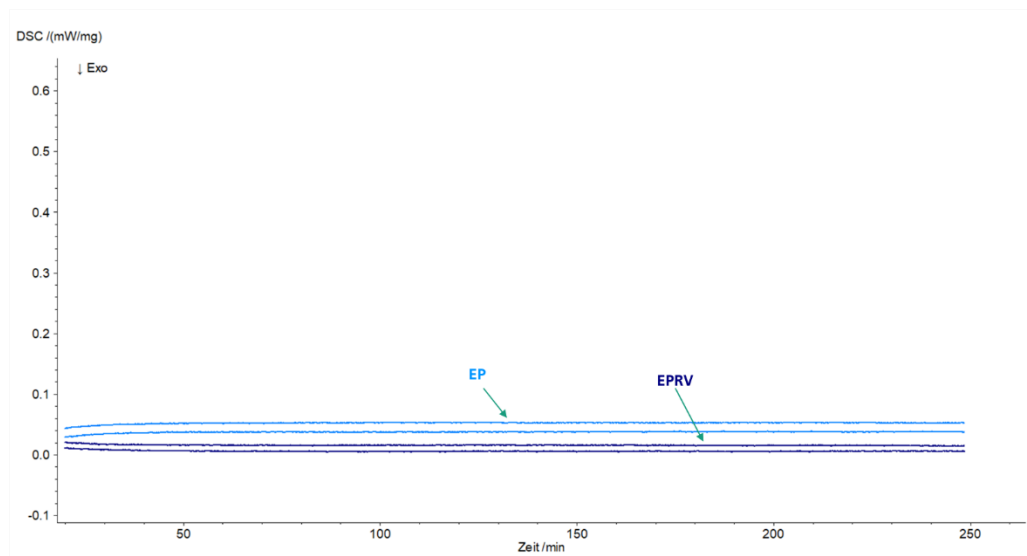


Abbildung 38: Isotherme Messung des Harzsystems bei 110 °C für 250 min.

EPRV 110 °C 500 h	EPRV 110 °C 500 h						
EPRV 110 °C 1000 h	EPRV 110 °C 1000 h						
		DSC 1te Aufheizkurve				DSC 2te Aufheizkurve	
Bezeichnung	Merkmale	Onset [°C]	Midpkt [°C]	Wendepunkt [°C]	Ende [°C]	Onset [°C]	Midpkt [°C]
30 min / 80° C 30 min / 120° C	Sicomini 56/SD 8822 30 min / 80° C 30 min / 120° C	57	57,4	60,6	60,1	70,9	79,4
30 min / 80° C	Sicomini 56/SD 8822 30 min / 80° C	57,2	57,2	60	58,7	66,8	75,8

EP-2,5RV	Sicomín 56/SD 8822 + 2,5 % reaktiver Ver- dünnner 30 min / 80° C	57	57	60,3	59,1	65,6	74,2
EP-5RV	Sicomín 56/SD 8822 + 5 % re- aktiver Verdün- ner 30 min / 80° C						

4.1.2 Mechanische Prüfungen

Zur Erhebung der Eigenschaften der einzelnen Komponenten des später hergestellten NFK, werden die Harzproben mechanisch charakterisiert und hierzu biegegeprüft. Die Drei-Punkt-Biegeprüfungen werden dabei an nicht weiter behandelten Proben durchgeführt, die beispielsweise unterschiedliche RV-Anteile enthalten und an unterschiedlich bewitterten Proben durchgeführt. Zu den Bewitterungen zählen einerseits Klimawechseltests, welche Temperaturschwankungen von -10 °C und +65 °C abbilden und isotherme Langzeitlagerungen bei 110 °C (in Anlehnung an die Norm ISO 188-2011) sowie parallel dazu bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit als Referenzproben. Letztgenannte Methode beinhaltet eine Probenentnahme mit anschließender Biegeprüfung nach jeweils 250 h, 500 h und 1000 h.

In Bezug auf die Zugabe des Reaktivverdünners zeigt sich in den mechanischen Kennwerten deutlich, dass mit einer Zugabe von >10 % eine starke Abnahme der mechanischen Kennwerte einhergeht (siehe Abbildung 39). In der Darstellung sind die Biegemoduln der Harzproben auf der linken Y-Achse in Form von Balken, die zugehörigen Biegefestigkeiten auf der rechten Y-Achse in Form von Punkten abgebildet. Am höchsten sind die Kennwerte für die unverdünnte Referenzprobe mit einem Biegemodul von 3,3 GPa und einer Biegefestigkeit von 103 MPa. Eine zu 10 % verdünnte Probe zeigt einen Biegemodul von 2,97 GPa und eine Biegefestigkeit von 92,3 MPa. Eine Probe, die 15 % RV beinhaltet, hat dagegen nur noch einen E-Modul von 0,97 GPa und die Biegefestigkeit liegt bei lediglich 25,4 MPa. Diese Ergebnisse korrelieren mit den DSC-Messungen und zeigen, dass für eine bessere Verarbeitbarkeit nicht mehr als 10 % RV verwendet werden sollten, um die mechanischen Kennwerte im Verbund nicht zu stark zu beeinträchtigen. Für die mechanische Prüfung werden mindestens 5 Prüfkörper pro Parameter geprüft. Der Abstand der Auflager *L* beträgt 77 mm und liegt höher als die bei weiteren Biegeprüfungen verwendeten 64 mm. Der Grund hierfür ist, dass die Auflagerdistanz anhand der Probendicke laut Norm 16x der Probenhöhe entsprechen sollte. Die Proben sind daher etwas höher als 4 mm und sollten daher in ihren Absolutkennwerten nicht mit nachfolgenden Proben verglichen werden. Für eine Einschätzung des mechanischen Verhaltens in Bezug auf den prozentualen Anteil von RV hingegen genügt ein Vergleich untereinander.

Einfluss des Reaktivverdünners; $n \geq 5$

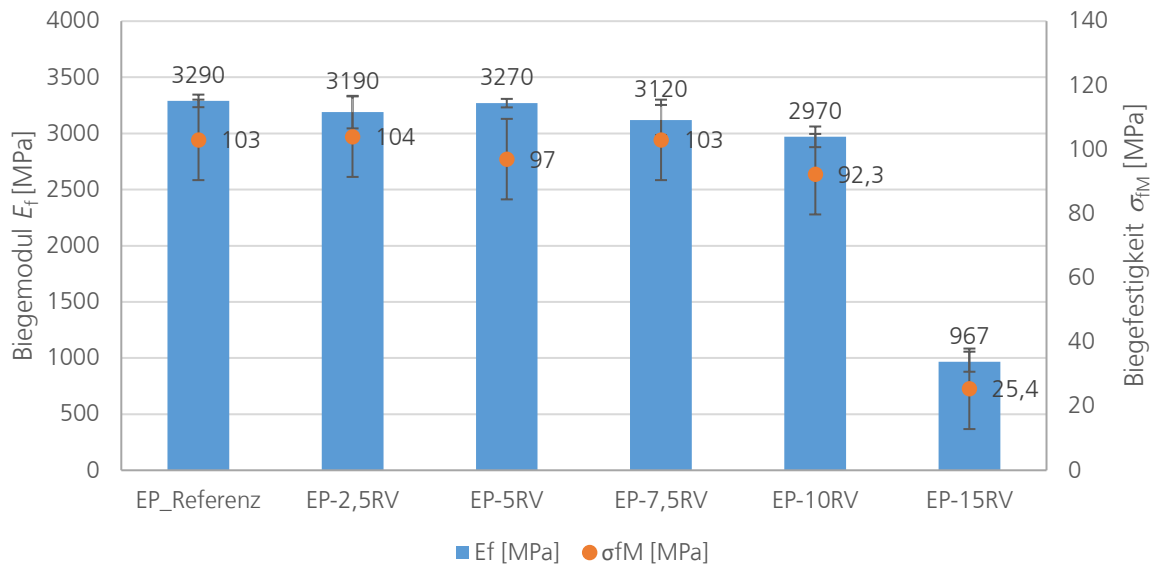


Abbildung 39: Einfluss der Konzentration des RVs auf die mechanischen Kennwerte des verwendeten Harzsystems

Die nachfolgenden Biegeprüfungen werden an Proben durchgeführt, die einem Klimawechseltest unterzogen werden (siehe Abbildung 40). Die Referenzprobe von EP liegt in unbewittertem Zustand mit einem E -Modul von 3,3 GPa und einer Biegefestigkeit von 107 MPa am höchsten, gefolgt von der EPRV-Referenz, die 10 % RV enthält, mit einem E -Modul von 2,98 GPa und einer Biegefestigkeit von 72,8 MPa. Beide Proben verlieren an Festigkeit mit Durchlaufen des Klimabewitterungstests. Diese Beobachtungen sind möglicherweise auf die hohe Luftfeuchtigkeit in der Klimakammer zurückzuführen, wobei bei erhöhten Temperaturen Wasser in die Proben eindringen kann und bei dem Wechsel zu negativen Temperaturen eine Ausdehnung von Wasser zu einer Degradation des Polymernetzwerks eine Schädigung bewirkt. [95] Die Temperaturen von maximal 65 °C über den Zeitraum der Bewitterung bewirken nur eine geringfügig beschleunigte Degradation im Polymer, da diese für die deutlich erhöhten Temperaturen von 110 °C mittels DSC-Messungen nur in geringem Maße detektiert wurden und wie sich in den folgenden Biegeprüfungen der bei 110 °C gelagerten Proben zeigen wird (vergleiche Abbildung 41).

Einfluss des Klimawechseltests; $n \geq 5$

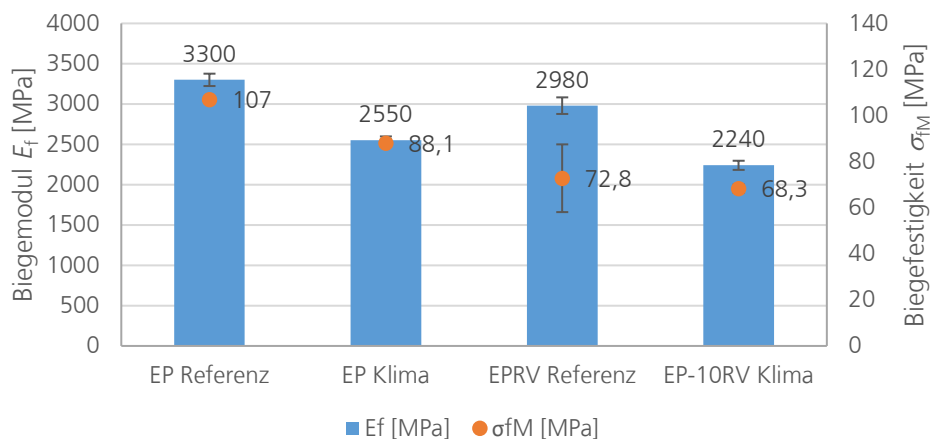


Abbildung 40: Einfluss des Klimawechseltests auf die mechanischen Kennwerte von Epoxidharz und zu 10 % verdünntem Epoxidharz.

Nach isothermer Alterung im Vergleich zu den Referenzwerten kann eine tendenzielle Zunahme der E -Moduln beobachtet werden. Die Messungen sind in Abbildung 41 dargestellt. Die aufgenommenen Referenzwerte zeigen für EP einen Wert von 3300 MPa, während die Referenz des mit 10 % Reaktivverdünner versetzten Harzsystems EPRV bei etwa 2980 MPa liegt. In einem Zeitraum von 0-1000 h kann beobachtet werden, dass EP in einem sehr ähnlichen Bereich zwischen 3260 und 3340 MPa bleibt und damit innerhalb der Standardabweichungen liegt. Bei 110 °C zeigen EP Proben im Zeitraum von 0-500 h ebenfalls Werte innerhalb der Standardabweichungen. Erst Proben nach 1000 h Bewitterungsdauer steigen auf einen erhöhten Wert von 3470 MPa, was für eine Versprödung spricht. Bei den EPRV Proben zeigt sich ebenfalls im Zeitraum von 0-500 h eine leichte Erhöhung der E -Moduln, wobei diese im Bereich der Standardabweichung zu verorten sind. Sowohl die Proben, die bei Raumtemperatur gelagert werden, als auch Proben, die bei 110 °C bewittert werden, liegen in einem sehr ähnlichen Bereich. Proben, die nach 1000 h geprüft werden, zeigen dagegen einen deutlichen Anstieg der E -Moduln.

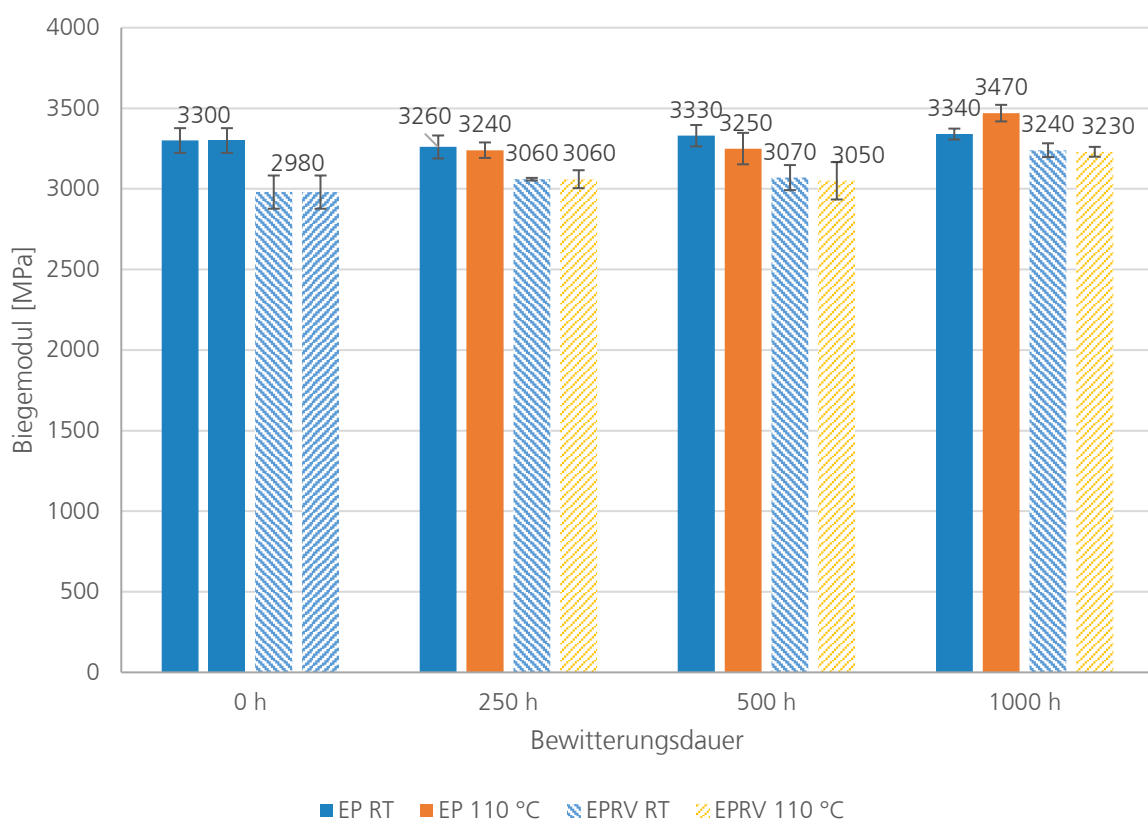


Abbildung 41: Isotherme Bewitterung der Epoxidharzproben mit Darstellung des Biegemoduls von Prüfungen nach 0 h, 250 h, 500 h und 1000 h Probenentnahme.

Duromersysteme sind hochvernetzte Kunststoffe, die nicht wieder aufschmelzbar sind. Bei der Mischung der Komponenten entsteht durch chemische Reaktion ein neues Produkt. Durch den Einfluss der erhöhten Temperatur von 110 °C ist bei der Probe EP nach 1000 h ein Anstieg des E -Moduls zu beobachten, der aufgrund von Nachvernetzung zustande kommt, wie in den DSC-Messungen beobachtet werden kann. Dieser Effekt kann analog bei beiden EPRV-Proben beobachtet werden. Die Proben werden spröder und erreichen infolgedessen höhere E -Moduln. [84]

Die Zersetzung der EP und EPRV Proben wird mittels TGA untersucht, um den Abbau der Matrices direkt gegenüber zu stellen.

4.1.3 TGA Harzsystem

Die Harzsysteme werden mittels TGA geprüft und miteinander verglichen, wobei jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt wird und das Programm einen Durchschnittswert ausgegeben hat. In Abbildung 42 ist der detaillierte Verlauf der Harzprobe ohne Reaktivverdünner dargestellt, in Abbildung 43 ist das EPRV System abgebildet. Auf der linken Y-Achse ist der Massenverlust TG in % dargestellt und manuell eingefügte Stufen zeigen einzelne Verlustabschnitte. Die Zeitachse ist auf der X-Achse dargestellt, die Temperatur auf der sekundären Y-Achse. Nach etwa 25 min mit kontinuierlich steigender Temperatur von RT bis 1000 °C wird eine starke Abnahme der Masse beobachtet. Die Temperatur an diesem Punkt beträgt für das EP etwa 270 °C.

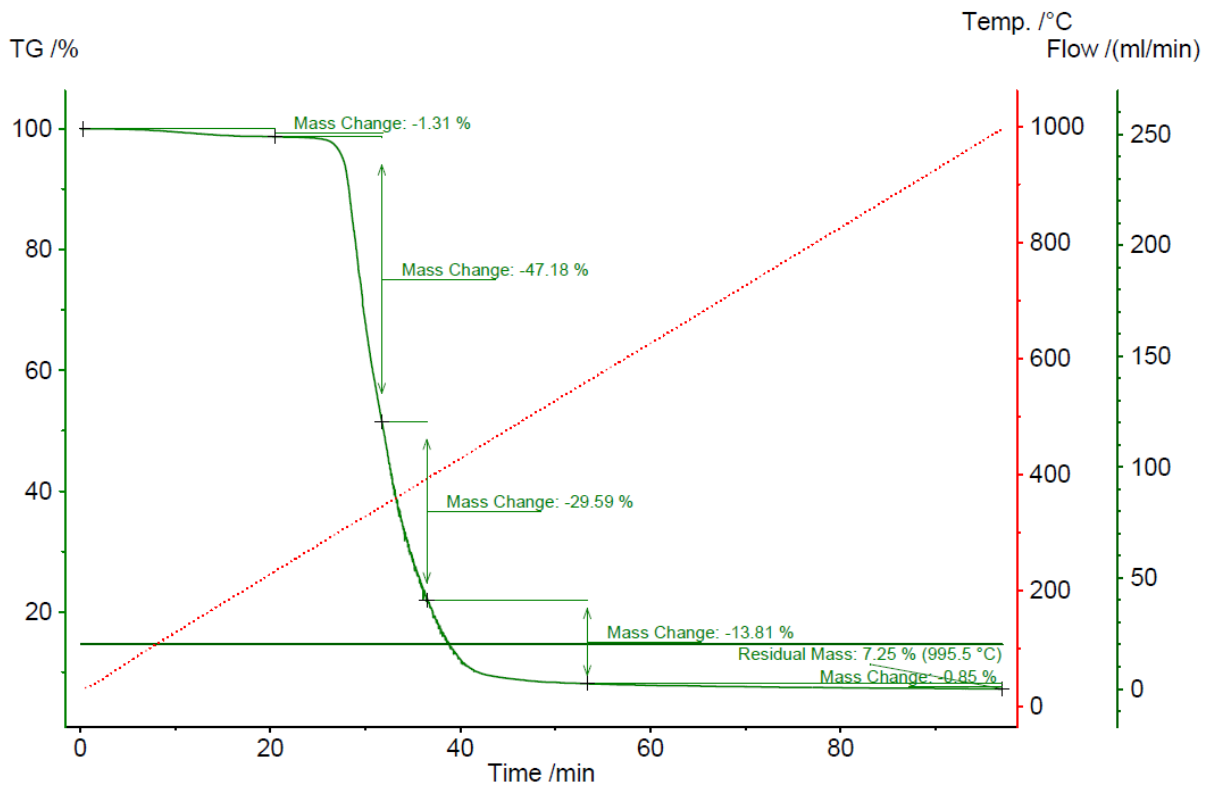


Abbildung 42: TGA-Verlauf für EP ohne Reaktivverdünner.

In Abbildung 43 ist analog dazu die TGA-Kurve des Systems mit 10 % Reaktivverdünner dargestellt. Auch hier wird ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur von RT bis 1000 °C durchlaufen und eine sprunghafte Massenabnahme wird beobachtet. Diese startet allerdings erst bei höheren Temperaturen von ca. 325 °C.

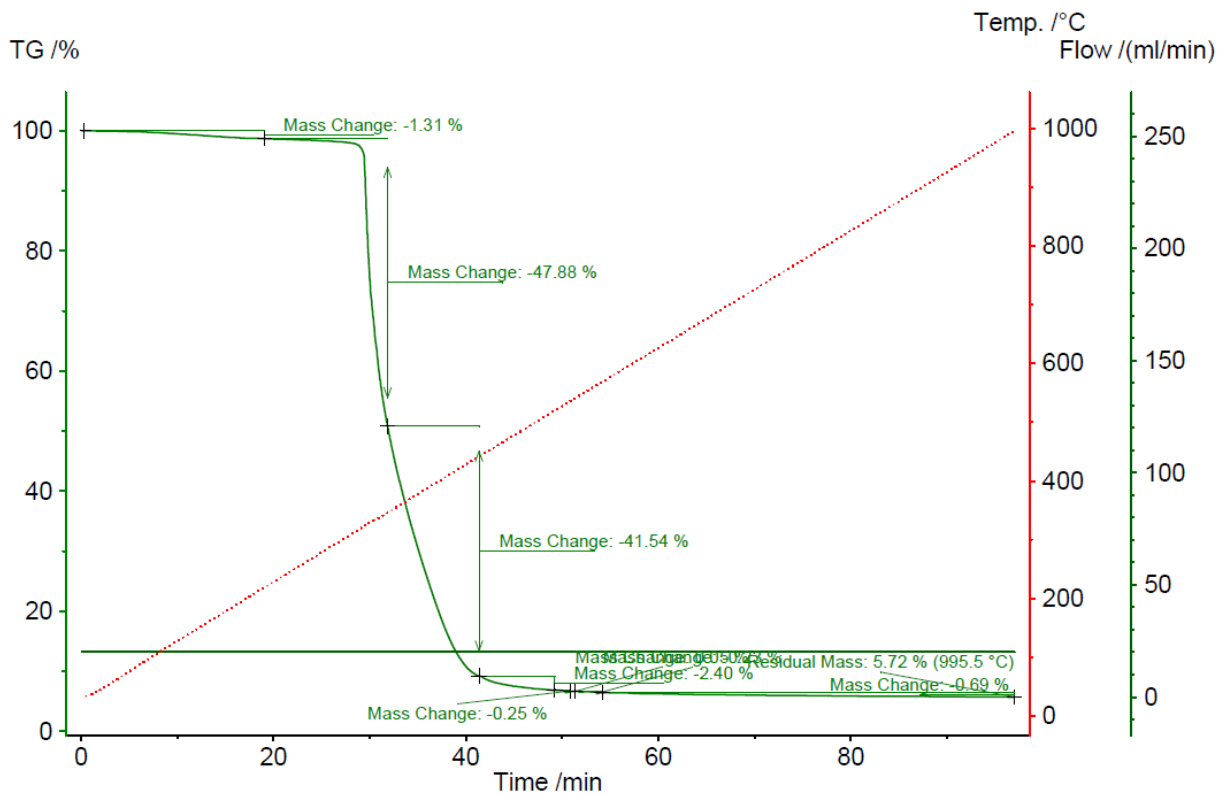


Abbildung 43: TGA-Kurve von EP mit 10 % Reaktivverdünner.

Ein direkter Vergleich der Massenabnahmen ist in Abbildung 44 dargestellt, wobei in diesem Fall die Temperatur auf der X-Achse liegt und eine DTG-Kurve auf der Sekundär-Y-Achse zur detaillierteren Stufenaufschlüsselung herangezogen wird. Hierbei ist zu erkennen, dass die anfängliche Massenabnahme analog verläuft, wobei die Probe EP deutlich früher beginnt zu degradieren. Die Peaks der DTG-Kurven, die einen differenzierten thermogravimetrischen Verlauf anzeigen, liegen etwa 9 K auseinander, wobei die EPRV Probe höher liegt. Die Peaks können bei uneindeutigen Stufen herangezogen werden und zeigen an, an welcher Stelle der Massenverlust einer Stufe maximal ist.

Es ist anzunehmen, dass dieser Unterschied zwischen den Systemen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen ist. Das verdünnte System verfügt durch den Reaktivverdünner in Form von langkettigen Epoxidkomponenten (als Hauptbestandteil ist an dieser Stelle das 1,4-Bis(2,3-epoxypropoxy)butan zu nennen), welcher zusätzliche und potentiell nicht vollständig vernetzte Epoxy-Gruppen in das Harz-Härter-System einbringt. Unter Einwirkung hoher Temperaturen werden Nachvernetzungen angeregt, die zu einer temporären Stabilisierung führen können. Ein weiterer Effekt, der zu einer verzögerten Degradation führen kann, ist aufgrund der besseren Beweglichkeit dieser Verdünnerkomponenten denkbar. Die langen Ketten verfügen über endständige Epoxy-Gruppen, die partiell das engvernetzte Duromersystem flexibler und somit weniger anfällig gegenüber thermisch induzierter Spannungsbildung und Bewegung der Polymerketten gestalten. Dieser Vorteil gegenüber dem EP-System führt zu einer favorisierten Verwendung im späteren NFK.

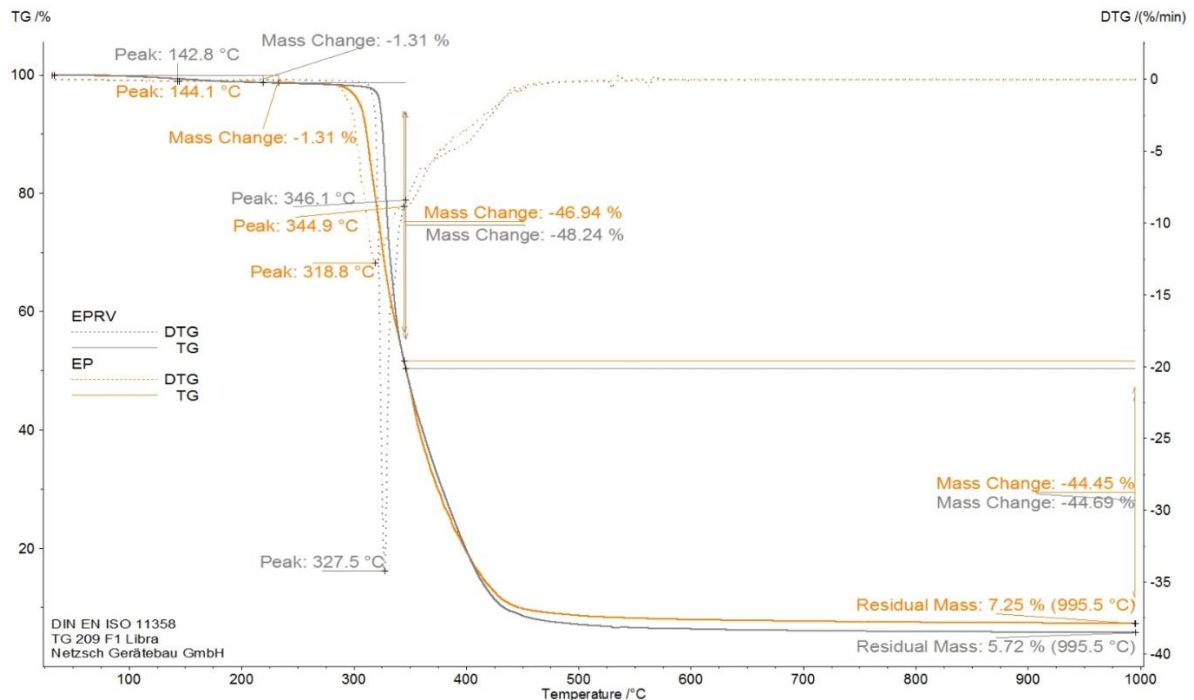


Abbildung 44: Vergleich der TGA-Kurven von EP und EPRV.

4.1.4 Zwischenfazit Harzsystem

Das Ziel dieses Kapitels ist es, die Einflüsse von Temperatur, Zugabe von Reaktivverdünner und beschleunigter Alterung des Harzsystems zu untersuchen. Die Verdünnung des Harzsystems ist relevant für die Weiterverarbeitung als Beschichtung für den späteren FVK. Durch die Verdünnung soll eine homogenere Auftragung auf dem Textil möglich sein. Durch die Charakterisierung mittels mechanischer und thermischer Verfahren können daneben noch weitere Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Biegeprüfungen verschieden bewitterter Proben zeigen, dass eine isotherme Lagerung bei RT bis 500 h keinen nennenswerten Einfluss auf die E -Moduln der Proben hat. Auch bei konstanten 110 °C bis 500 h liegen die Schwankungen innerhalb der Standardabweichungen. Ein Unterschied kann dagegen in beiden Fällen ab 1000 h Lagerung beobachtet werden. Bis auf EP bei RT steigen alle Proben sprunghaft an, was auf eine Nachvernetzung der Proben hindeutet. Die Sprünge sind in allen Fällen jedoch eher gering ausgeprägt. Werden die Werte nach jeweils 1000 h Lagerung mit den 0 h Werten verglichen, ergeben sich Anstiege für EP_{RT} von 1,2 %, für $EP_{110\text{ °C}}$ von 5,2 %, für $EPRV_{RT}$ von 8,7 % und für $EPRV_{110\text{ °C}}$ von 8,4 %. Eine Klimawechsellagerung dagegen hat eher negative Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte der Proben. Hier können zum Teil deutlich stärker abweichende Werte festgestellt werden. Während der E -Modul für EP um ca. 22,7 % und die Biegefestigkeit um etwa 17,7 % sinkt, fällt der E -Modul der EPRV Probe um 24,8 % ab und die Biegefestigkeit um ca. 6,2 %, wobei hier zu erwähnen ist, dass die Standardabweichung dieser Probe höher als die der anderen Proben ist. Die Feuchtigkeit in Kombination mit erhöhten Temperaturen sowie negativen Temperaturen von bis zu -10 °C hat demnach einen stärkeren Einfluss auf die Beständigkeit der Harzproben, als eine konstant hohe Temperatur.

Anhand der DSC-Messungen ergibt sich, dass eine Nachtemperung des Harzsystems (120 °C, 1 h) zu keiner nennenswerten Verbesserung der Proben führt und daher im Folgenden auf diesen Schritt verzichtet wird. Die Zugabe von 10 % Reaktivverdünner erzielt niedrigere mechanische Kennwerte und eine geringere T_G , zeigt dafür jedoch in ihrem thermischen Verhalten vorteilhafte Eigenschaften. Durch eine gesteigerte Zugabe des Reaktivverdünners bis zu 15 % kommt es zu

einem deutlichen Abfall der mittels DSC gemessenen Kennwerte, wodurch aus Sicht der verbesserten Verarbeitung sowie erhöhter thermischer Stabilität die Variante 10 % Reaktivverdünner für den weiteren Verlauf der Arbeit ausgewählt wird. In den nachfolgenden Kapiteln wird das Kürzel EP für das ausgewählte, verdünnte Harzsystem mit 10 % RV verwendet.

4.2 Polyamid-Matrices

Die Polyamide dienen der Einbettung der textilen Halbzeuge und werden in Anlehnung an die Untersuchungen der Verbundwerkstoffsysteme mechanisch mittels Zugprüfungen und zusätzlich mittels DSC-Messungen charakterisiert. Ziel der Untersuchungen ist es, die Einflüsse durch beschleunigte Alterung in Form von Klimawechseltests und isothermer Langzeitlagerung bei Raumtemperatur und 110 °C zu analysieren. Zusätzlich wird als Randbetrachtung eine Feuchteaufnahmeprüfung durchgeführt.

4.2.1 Feuchteaufnahmeprüfung

Die Feuchteaufnahme der Folien wird über einen Zeitraum von ca. 200 h gravimetrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt und zeigen, dass das verwendete PA 6 nach Erreichen der Gewichtskonstanz eine höhere Feuchteaufnahme von etwa 4,5 % aufweist, während PA 11 bei etwa 1,4 % liegt. Da die Kohlenstoffketten zwischen den Peptidbindungen von PA 11 länger sind und somit einen hydrophoberen Charakter haben, ist auch mit einer geringeren Feuchteaufnahme zu rechnen. Für die Untersuchungen der Bewitterung bedeutet das, dass mit einer verringerten Feuchteaufnahme auch die Schädigung der Matrix geringer ausfallen könnte.

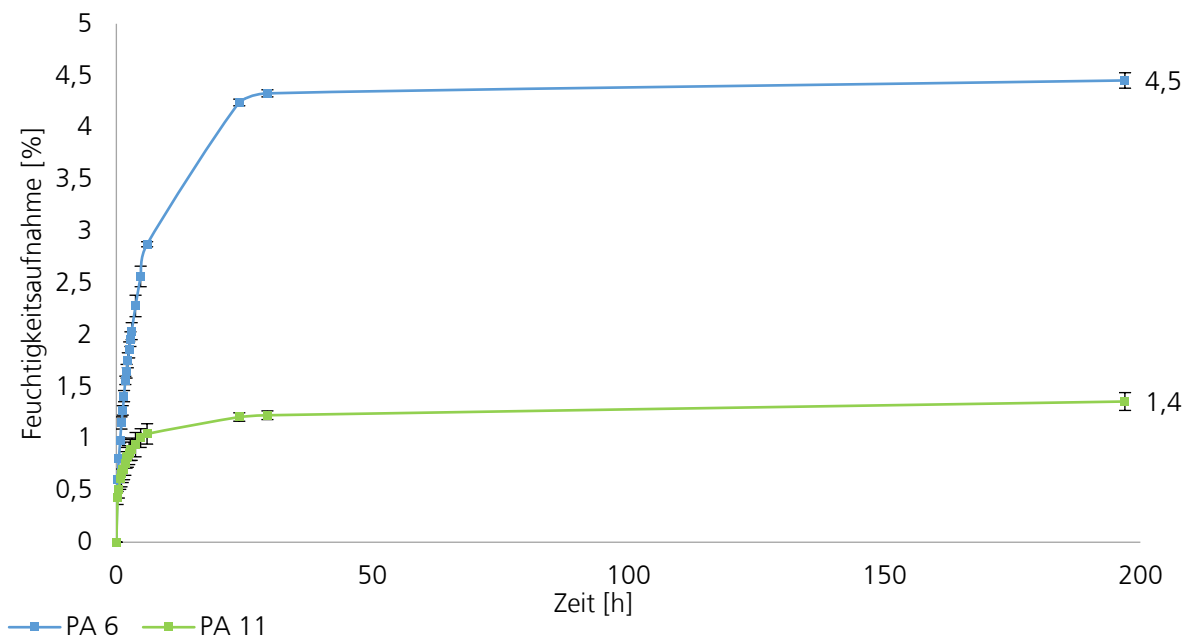


Abbildung 45: Feuchteaufnahmeprüfung der zwei verschiedenen Polyamidfolien PA 6 und PA 11 im direkten Vergleich.

4.2.2 Folienzugprüfungen

Folienzugprüfungen werden von den beiden Polyamiden vor und nach Langzeitbewitterungen durchgeführt. Zu den durchgeführten Bewitterungen zählen neben der Lagerung im Klimawechselschrank auch die Lagerung der Proben für 250 h, 500 h und 1000 h bei Raumtemperatur und 110 °C, analog zu den später folgenden Versuchen der NFK. Bei einer Langzeitlagerung bei RT sind über den genannten Zeitraum keine Veränderungen zu erwarten. Bei einer Temperaturlagerung bei 110 °C hingegen ist von einer Verringerung der Zugfestigkeit auszugehen, aufgrund von versprödhenden Effekten, die auf einen Materialabbau schließen lassen. Durch thermische Alterung können die Molekülketten der Polymere eingekürzt werden und es kommt sowohl zu einer Verringerung der Bruchspannung sowie zu einer Verringerung der Bruchdehnung. [84] In einer Zug-Dehnungs-Kurve der Folien werden die Maximaldehnung und die Maximalspannung anhand des ersten auftretenden Maximums bestimmt, während die Bruchspannung und Bruchdehnung beim endgültigen Versagen der Probe durch einen Bruch aufgenommen werden (siehe Abbildung 46).

Die Maximalspannung kann nach Alterung jedoch auch höher ausfallen, aufgrund von Kristallisierungseffekten/ Temperung, da sich die amorphen Bereiche im Kunststoff bei erhöhten Temperaturen über einen längeren Zeitraum neu orientieren können und so der Kristallisationsgrad erhöht wird, wodurch die maximale Zugspannung steigt. [84,130] Durch die Klimawechselbelastung, die sowohl erhöhte und erniedrigte Temperaturen, als auch Feuchtigkeit beinhaltet, ist von einer moderaten Schädigung durch die Temperaturen, allerdings durch eine größere Schädigung durch die Wasseraufnahme zu rechnen. PA 6 hat eine höhere Sättigungsfeuchte und kann somit mehr Wasser aufnehmen und wieder abgeben als PA 11. Durch die negativen Temperaturen kann sich das Wasser ausdehnen und zusätzlich die Polymerstruktur schädigen.

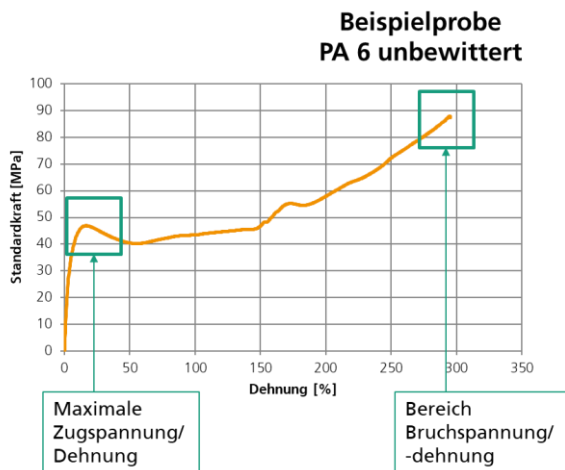


Abbildung 46: Darstellung der für die Auswertung gewählten Werte der Zugspannung und -dehnung.

Im Nachfolgenden wird zunächst auf die PA 6 Proben eingegangen und anschließend auf die PA 11 Proben. In Abbildung 47 sind die maximalen Zugspannungen und Zugdehnungen und in Abbildung 48 die Bruchspannungen und -dehnungen der PA 6 Folien aufgeführt. Auf der X-Achse sind jeweils die Bewitterungsarten (Klima = Klimawechselschranklagerung für 10 Tage, Ofenlagerung bei 110 °C für 250 h, 500 h und 1000 h, RT-Lagerung bei gleichen Verweildauern sowie die unbewitterte Referenz) aufgeführt. Auf der primären Y-Achse sind jeweils in Balkenform die Zugspannungen und auf der sekundären Y-Achse die Zugdehnungen in Punktdarstellung aufgetragen.

Aus Abbildung 47 geht hervor, dass die unbewitterte Referenz und die bei RT gelagerten Proben in einem ähnlichen Wertebereich liegen. Die maximalen Zugdehnungen liegen in einem Bereich von 10 bis 13 %. Die maximalen Zugdehnungen der bewitterten Proben liegen bei 15-16 % und zeigen somit eine leichte Erhöhung. Im Fall der max. Zugspannungen werden für die unbewitterte Probe und die RT-Lagerung Werte im Bereich 34,6 MPa bis 48,8 MPa gemessen – die bewitterten Proben zeigen dagegen auch hier eine leichte Erhöhung der Kennwerte und liegen zwischen 50,9 MPa und 57,8 MPa.

PA 6 - max. Spannung / Dehnung

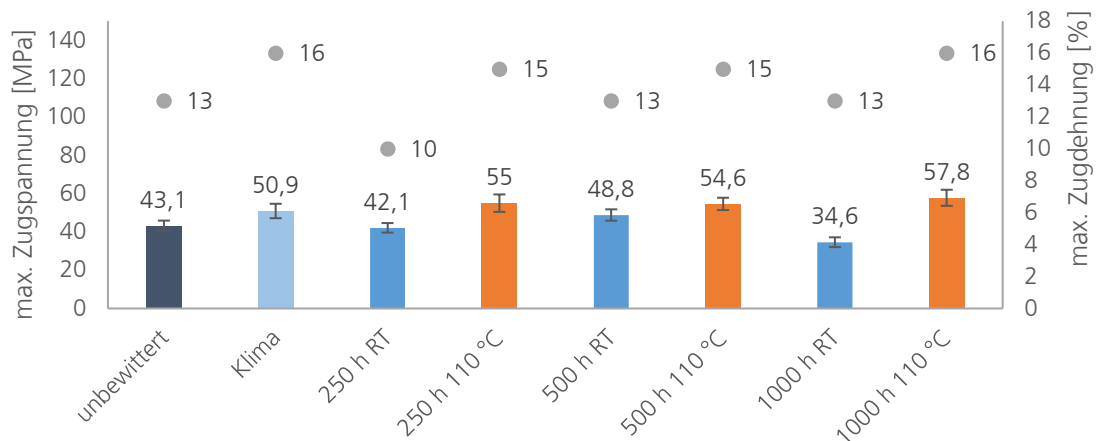


Abbildung 47: Darstellung der maximalen Zugspannungen (Balken) und der maximalen Zugdehnungen (Punkte) von unbewittertem und bewittertem PA 6.

Die Bruchwerte der Proben (vergleiche Abbildung 48) zeigen für die unbewitterte Probe und die RT-Lagerung Werte von 75,9 MPa bis 108 MPa, wobei die unbewitterte Referenz den höchsten Wert aufweist. Die Proben aus der Ofenlagerung zeigen eine deutliche Verringerung ihrer maximalen Bruchspannungen und liegen in einem Bereich von 58 MPa (250 h) bis 42,3 MPa (1000 h). Die Klimawechselprobe ist mit 97 MPa im gleichen Bereich wie die unbewitterten Proben anzusiedeln. Auch die Bruchdehnungen von der Referenz sowie von der Klimawechselprobe und den RT-Proben liegen in einem engen Bereich von 298 % bis 350 %. Den höchsten Wert verzeichnet dabei die unbewitterte Referenzprobe. Die RT-Proben liegen innerhalb der Standardabweichung der Referenzprobe. Leicht geringer liegt der Wert der Klimawechselprobe. Nach der Ofenlagerung findet eine deutliche Reduktion der Bruchdehnungswerte auf 205 bis 240 % statt.

PA 6 - Bruchspannung / -dehnung

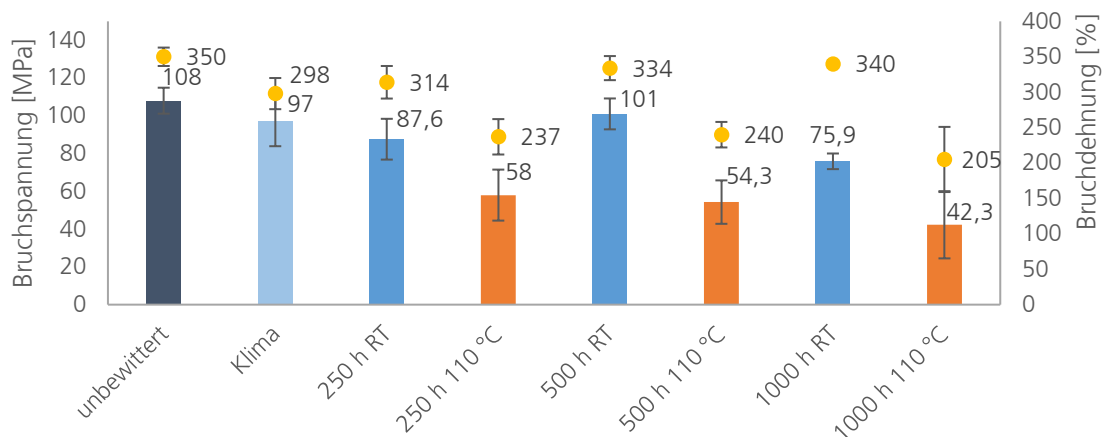


Abbildung 48: Darstellung der Bruchspannungen (Balken) und der Bruchdehnungen (Punkte) von unbewittertem und bewittertem PA 6.

In Übereinstimmung mit der Literatur [84,130] kann festgestellt werden, dass die ersten Maxima von Zugspannung und Zugdehnung leicht erhöht sind durch die Ofenlagerung, was auf die Versprödung durch Kristallisierungsvorgänge zurückzuführen ist. Die Bruchspannungen und Bruchdehnungen dagegen zeigen eine deutliche Verringerung und sind auf den thermooxidativen Abbauprozess der Polymerketten zurückzuführen. Bei der Klimawechselbelastung kann ebenfalls

eine Erhöhung der Maxima festgestellt und somit eine leichte Versprödung beobachtet werden. Die Klimawechselprobe zeigt jedoch keine starke Beeinträchtigung der Bruchdehnung und Bruchspannung.

Analog zu den PA 6-Proben werden auch die PA 11-Proben im Folgenden dargestellt. Die maximalen Spannungen und Dehnungen sind in Abbildung 50 dargestellt, die Bruchspannungen und Bruchdehnungen befinden sich in Abbildung 51.

Das erste Maximum der Spannungs-Dehnungs-Kurve ergibt die maximale Spannung und maximale Dehnung. Im Fall von PA 11 sind die Messungen dieser Maxima der drei ofengelagerten Proben jedoch nicht möglich, da diese Proben über kein Maximum verfügen, das von der Auswertungssoftware erkannt wird. Der Kurvenverlauf (siehe Abbildung 49) zeigt, dass sich an dieser Stelle ein angedeuteter Sattelpunkt befindet, der für die graphische Auswertung der maximalen Zugdehnung abgelesen wird, da er nicht berechnet werden konnte. Diese Werte sind in der Graphik mit meinem * markiert und werden für weitere Zusammenhänge und die Diskussion aufgrund der Ungenauigkeit nicht weiter berücksichtigt.

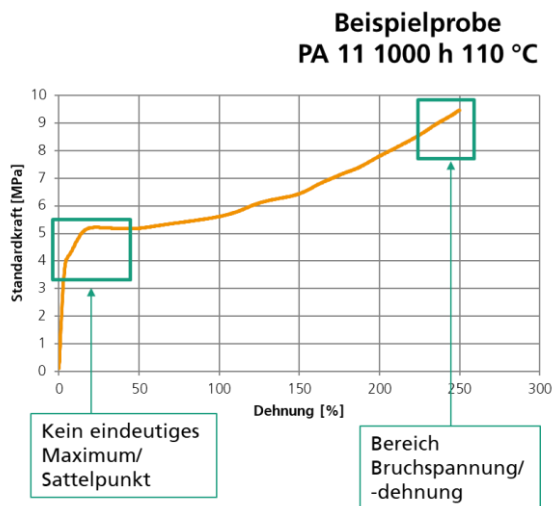


Abbildung 49: Beispielkurve einer ofengelagerten PA 11-Probe ohne eindeutiges Maximum.

Aus Abbildung 50 geht hervor, dass die RT-gelagerten Proben und die unbewitterte Referenz in einem sehr ähnlichen Wertebereich von 38,8 MPa bis 43,5 MPa liegen. Leicht erhöht ist der Wert von der Klimawechselprobe mit 53,4 MPa. Die ofengelagerten Proben zeigen nach 250 h und 500 h eine Verdopplung dieses Wertes auf etwa 92 MPa. Nach 1000 h dagegen fällt der Wert auf lediglich 9 MPa ab. Die Zugdehnungen liegen dagegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich um 5 %. Hier fällt auf, dass die Klimawechselprobe dagegen bei etwa 17 % und somit deutlich über dem Durchschnitt liegt.

PA 11 - max. Spannung / Dehnung

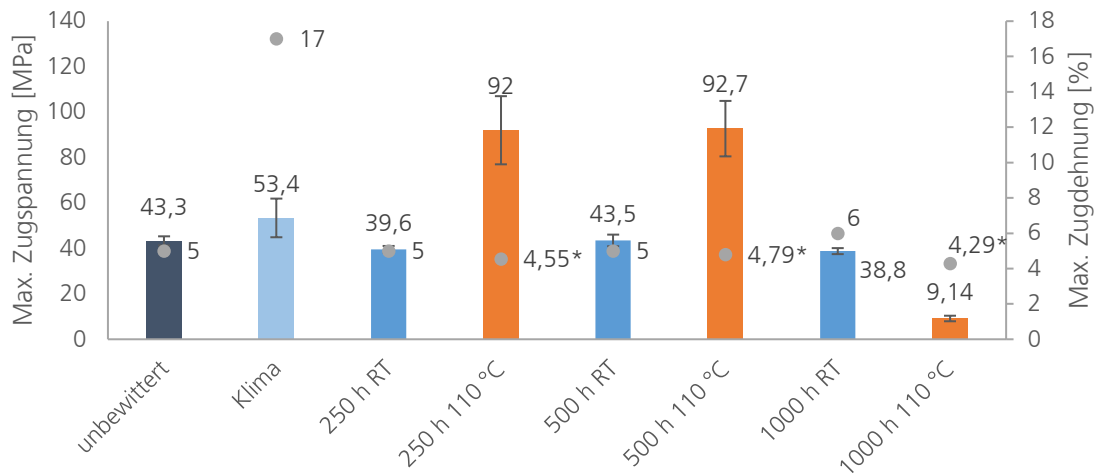


Abbildung 50: Darstellung der maximalen Zugspannungen (Balken) und der maximalen Zugdehnungen (Punkte) von unbewittertem und bewittertem PA 11.

Anders als bei den PA 6 Proben sind bei PA 11 die Unterschiede in den Bruchspannungen sehr gering (siehe Abbildung 51). Bis auf die ofengelagerte Probe bei 1000 h liegen die Bruchspannungen zwischen 81,2 MPa und 91,9 MPa und somit im Bereich der Streuungen. Die Probe „1000 h 110 °C“ fällt hingegen auf 9,1 MPa ab. Die Bruchdehnungen dagegen liegen alle in einem ähnlichen Bereich und innerhalb der Standardabweichungen. Dieser Bereich erstreckt sich von 203 % bis 277 %.

PA 11 - Bruchspannung / -dehnung

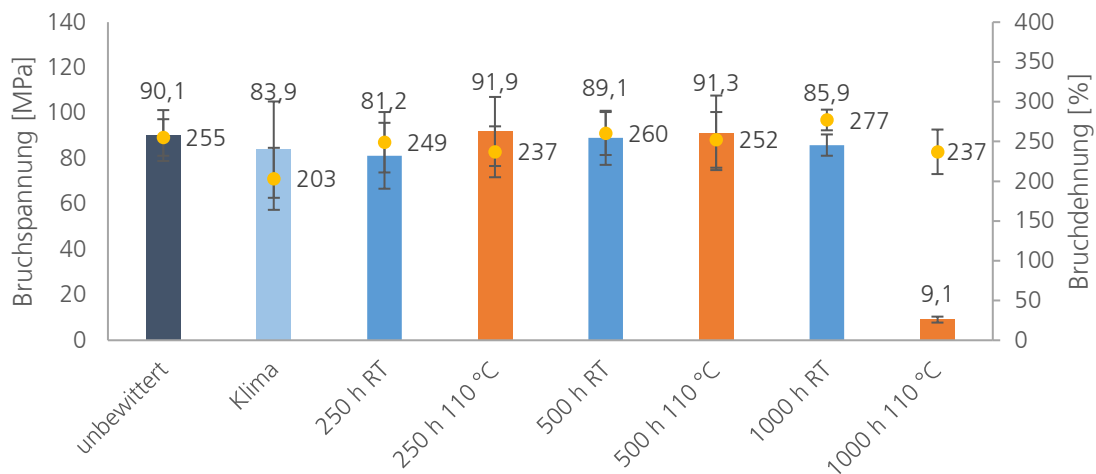


Abbildung 51: Darstellung der Bruchspannungen (Balken) und der Bruchdehnungen (Punkte) von unbewittertem und bewittertem PA 11.

In Übereinstimmung mit der Literatur [84,130] und den Ergebnissen für PA 6 ist auch bei PA 11 eine Erhöhung der Zugspannungen für die ersten Maxima ermittelt worden. Der Effekt der Versprödung ist bei PA 11 deutlich stärker ausgeprägt und zeigt für 1000 h Ofenlagerung einen gegenteiligen Effekt, da es zu einem starken Abfall der Kennwerte kommt. Die Klimawechsellaagerung zeigt einen Anstieg der Zugdehnung, die für die Proben, die im Ofen gelagert wurden, nur grob geschätzt wurden und daher in dieser Diskussion ausgenommen werden. Die Kennwerte der

Bruchspannungen zeigen keine eindeutigen Tendenzen und liegen aufgrund der hohen Streuungen in einem sehr ähnlichen Wertebereich. Lediglich die 1000 h im Ofen gelagerte Probe zeigt einen deutlichen Abfall ihrer Bruchspannung. Bei den Bruchdehnungen sind keine eindeutigen Tendenzen erkennbar.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die PA 6 Proben einen deutlicheren Effekt bei den Bruchspannungen und -dehnungen aufweisen in Bezug auf die Bewitterung, während PA 11 stärkere Unterschiede bei den ersten Maxima der Spannungs-Dehnungs-Kurven für die ofengelagerten Proben zeigen. Somit sind die Effekte der Nachkristallisierung bei PA 11 etwas stärker ausgeprägt, während PA 6 einer tendenziell stärkeren Degradation unter thermooxidativem Einfluss unterliegt. Bei 1000 h dagegen zeigt sich, dass eine deutliche Abbaureaktion im PA 11 stattgefunden haben muss, die im PA 6 nach 1000 h geringer ausfällt.

4.2.3 DSC-Messungen der Polyamide

Um die Effekte der thermooxidativen Alterung der Polyamidfolien zu untersuchen, werden DSC-Messungen von PA 6 und PA 11 durchgeführt. Thermodynamische Effekte, die sich über eine definierte Temperaturkurve mit konstanter Heizrate in Form von endothermen und exothermen Reaktionen äußern, können so detektiert werden. Zusätzlich zu dem Temperatur-Zeit-Programm wird für die Bewitterungstemperatur 110 °C eine 250 min-Messung aufgezeichnet, um eventuell auftretende Kristallisationsvorgänge zu eruieren. Für beide Polymermatrices können allerdings keine Aktivitäten verzeichnet werden (siehe Abbildung 52).

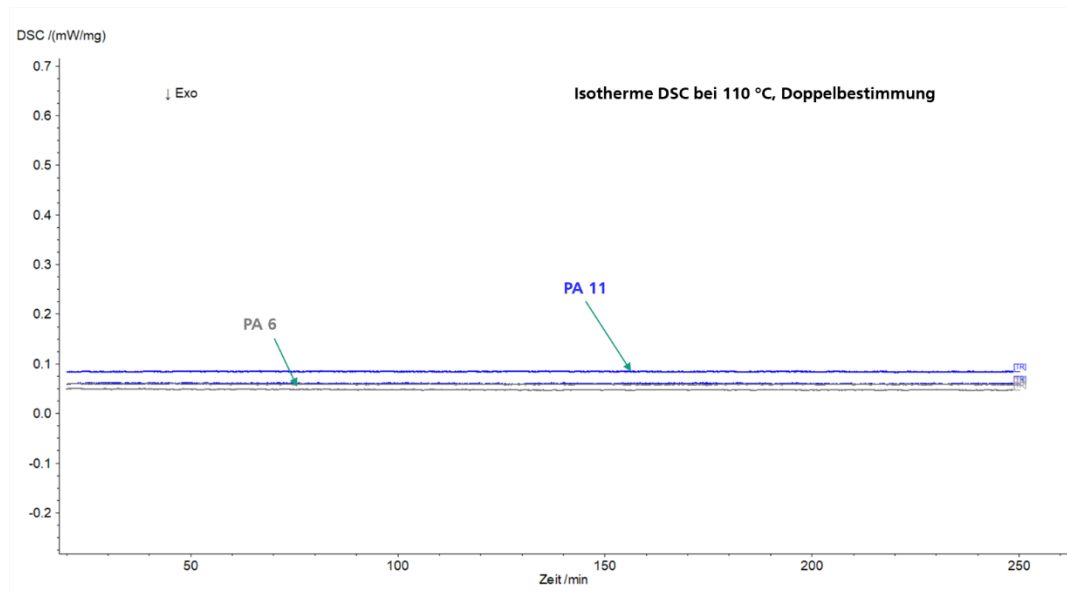


Abbildung 52: Isotherme DSC-Messung bei 110 °C von PA 6 und PA 11.

Die DSC-Messungen mit definiertem Temperatur-Zeit-Programm werden sowohl für die unbewitterten Proben als auch für die Proben nach der Bewitterung im Klimawechselschrank und im Ofen durchgeführt. Analog zu den EP-Proben werden die Messungen an den Polyamiden jeweils mit drei Aufheizkurven von RT bis 250 °C untersucht. Dabei werden die Glasübergangstemperaturen bei der ersten Temperaturstufe (endotherme Anstiege) mithilfe der halben Höhe (Mittelpunkt) der zweiten und dritten Aufheizung bestimmt.

In der nachfolgenden Abbildung sind die ofengelagerten Proben (110 °C für 250 h, 500 h und 1000 h) neben der unbewitterten Referenzprobe von PA 6 dargestellt. Es wird jeweils die DSC-Kurve in mW/mg gegen die Temperatur in °C aufgetragen. Aus Abbildung 53 geht hervor, dass die Proben keine erkennbaren Unterschiede in ihrem thermischen Verhalten in der DSC-Messung

zeigen. Die ermittelten T_G (Mittelwert Doppelbestimmung) liegen für PA 6 mit geringen Abweichungen im Bereich von 52 °C (siehe Tabelle 3) und zeigen keine Tendenzen zu erhöhten Werten.

Tabelle 3: Übersicht über die ermittelten T_G für PA 6.

	T_G [°C]	
	2. Aufheizkurve	3. Aufheizkurve
PA 6	51,6	51,8
PA 6 Klima	52,0	51,9
PA 6 250 h 110 °C	51,9	51,0
PA 6 500 h 110 °C	51,3	51,6
PA 6 1000 h 110 °C	51,6	50,8

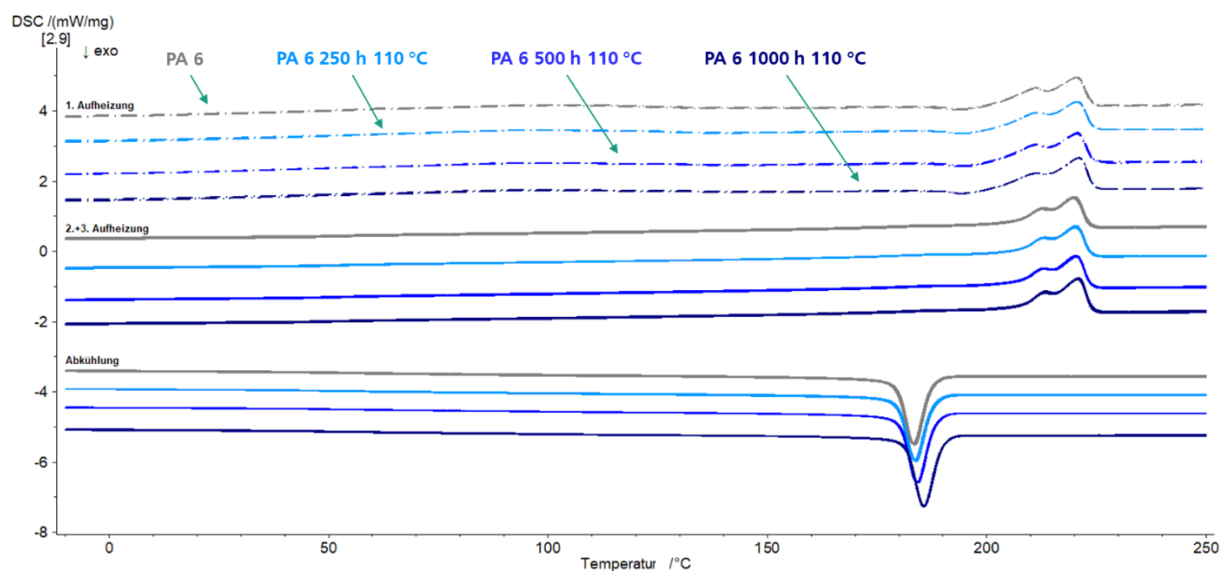


Abbildung 53: DSC-Kurven der unbewitterten Referenz und den drei ofengelagerten Proben von PA 6.

In Abbildung 54 wird die unbewitterte Referenzprobe von PA 6 der Klimawechselprobe gegenübergestellt. Auch bei dieser Messung konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

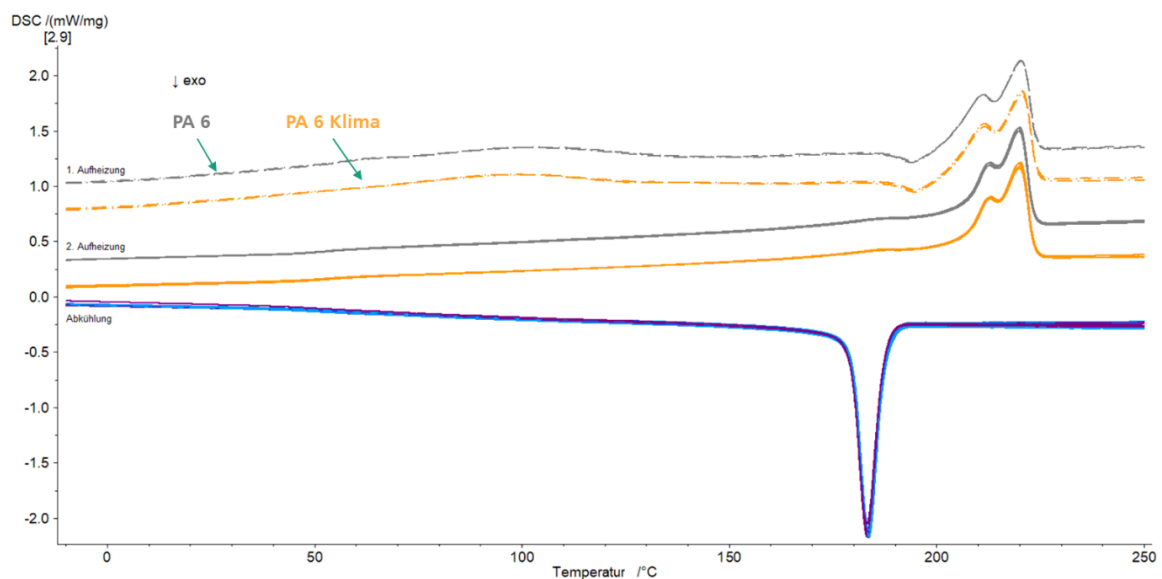


Abbildung 54: DSC-Kurven der unbewitterten Referenz und der Klimawechselprobe von PA 6.

In den Einzelauswertungen werden die Flächen unter den Peaks zur Ermittlung des Kristallisationsverhaltens herangezogen, wie beispielhaft in Abbildung 55 dargestellt ist.

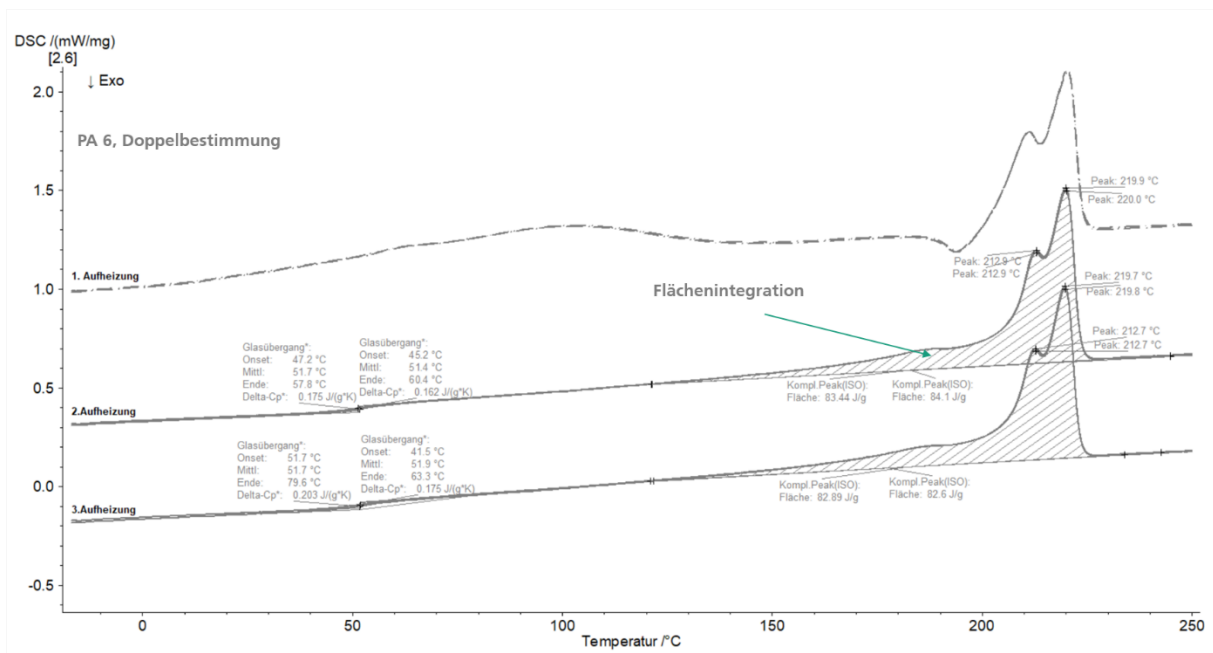


Abbildung 55: DSC-Messung von PA 6 zur Veranschaulichung der Ermittlung des Kristallisationsgrades.

Für PA 6 ergeben sich nach Formel 9 folgende Kristallisationsgrade (siehe Tabelle 4):

Tabelle 4: Kristallisationsgrade von PA 6

	K [%], 2. Aufheizkurve, Mittelwert Doppelbestimmung
PA 6	44,46 ± 0,18
PA 6 Klima	44,35 ± 0,03
PA 6 250 h 110 °C	45,15 ± 0,01
PA 6 500 h 110 °C	46,46 ± 0,11
PA 6 1000 h 110 °C	46,50 ± 0,09

Mit zunehmender Bewitterungsdauer steigen die ermittelten Kristallisationsgrade leicht an.

Analog zu den DSC-Messungen von PA 6 sind in Abbildung 56 die ofengelagerten Proben im Vergleich zur unbewitterten Referenz von PA 11 dargestellt. Anhand der Graphik kann gezeigt werden, dass nur minimale Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu erkennen sind. Zwischen der ersten und zweiten Aufheizung zeigen sich jedoch unterschiedliche Kurvenverläufe. Zur Auswertung werden die Kurvenverläufe der 2. Und 3. Aufheizkurve herangezogen, da die erste Aufheizung der Minimierung der Temperaturvorgeschichte des Materials dient. Die ermittelten T_G von PA 11 liegen bei 48-51 °C und sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Übersicht über die ermittelten T_G für PA 11.

	T_G [°C]	
	2. Aufheizkurve	3. Aufheizkurve
PA 11	48,4	48,5
PA 11 Klima	48,4	48,6
PA 11 250 h 110 °C	51,0	50,8
PA 11 500 h 110 °C	51,4	51,4
PA 11 1000 h 110 °C	49,8	50,4

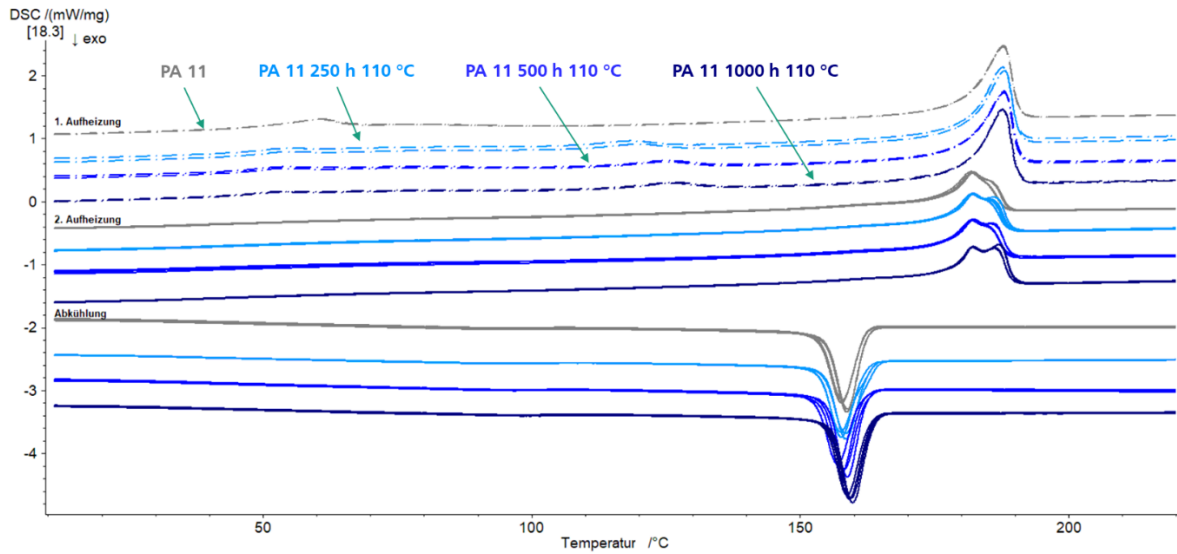


Abbildung 56: DSC-Kurven der unbewitterten Referenz und den drei ofengelagerten Proben von PA 11.

Auch die Klimawechselprobe wird der Referenz von PA 11 gegenübergestellt und ist in Abbildung 57 zu sehen. Die einzelnen Aufheizkurven zeigen zwischen der ersten und zweiten Aufheizung im Unterschied zu den PA 6 Proben leichte Unterschiede.

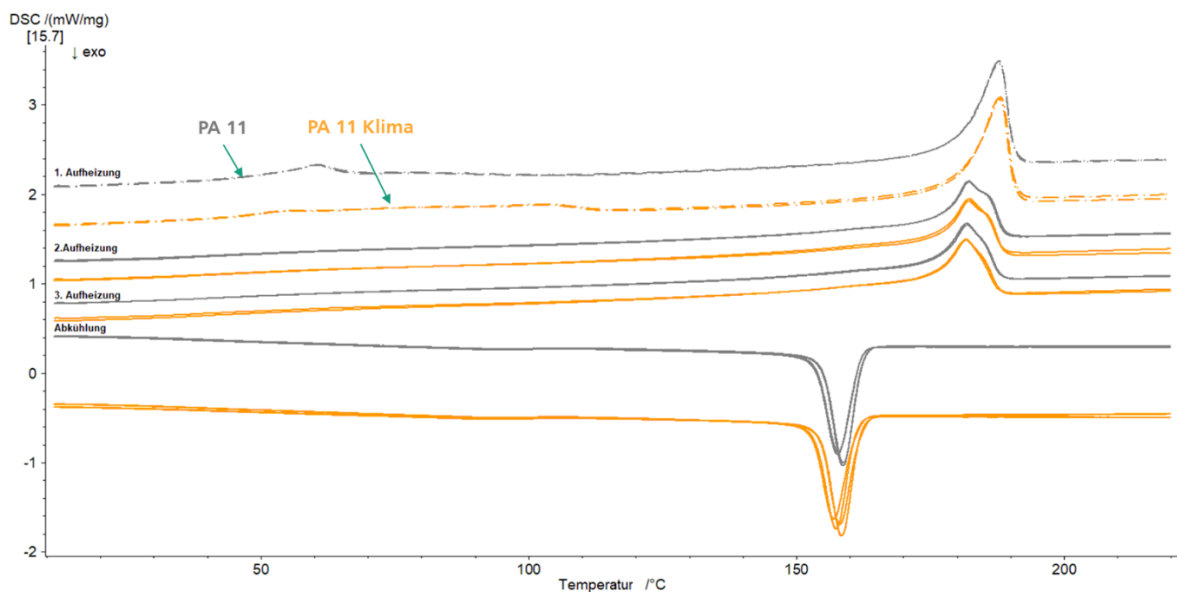


Abbildung 57: DSC-Kurven der unbewitterten Referenz und der Klimawechselprobe von PA 11.

Analog zu PA 6 werden die Kristallisationsgrade von PA 11 nach Formel 9 berechnet und werden in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Kristallisationsgrade von PA 11

	K [%], 2. Aufheizkurve, Mittelwert Doppelbestimmung
PA 11	33,24 ± 0,29
PA 11 Klima	33,04 ± 0,25
PA 11 250 h 110 °C	33,52 ± 0,21
PA 11 500 h 110 °C	33,87 ± 0,42
PA 11 1000 h 110 °C	34,21 ± 0,06

Auch im Fall von PA 11 wird eine leichte Steigerung der Kristallisationsgrade mit zunehmender Bewitterungsdauer im Ofen beobachtet.

Insgesamt haben sich die DSC-Messungen der Proben vor und nach Bewitterung als nahezu identisch herausgestellt. Lediglich sehr feine Unterschiede können detektiert werden und sind auf den Alterungsprozess im Ofen zurückzuführen.

4.2.4 Zwischenfazit Polyamid-Matrices

Ziel dieses Kapitels ist es, die Eigenschaften der Polyamidmatrices zu untersuchen und ihre Sensitivität gegenüber thermooxidativen Bewitterungen zu analysieren. Anhand von Feuchteaufnahmeprüfungen, Zugprüfungen vor und nach beschleunigten Alterungsprozessen sowie DSC-Untersuchungen werden die Polyamidfolien charakterisiert. Erwartungsgemäß hat sich gezeigt, dass PA 6 eine höhere Feuchteaufnahme besitzt im Vergleich zu PA 11, was auf die chemische Polymerstruktur zurückzuführen ist. PA 11 ist aufgrund seiner längeren C-Ketten zwischen den Peptidbindungen hydrophober als PA 6. In Bezug auf die Klimabewitterung hat sich anhand von Zugprüfungen nach der Lagerung im Klimawechselschrank gezeigt, dass sowohl PA 6 als auch PA 11 leicht erhöhte maximale Zugspannungen und maximale Zugdehnungen zeigen, was auf eine Versprödung hindeutet. Die Bruchspannungen und -dehnungen hingegen weisen kaum Unterschiede zur unbewitterten Probe auf, weshalb von einer nur geringfügigen Kettenschädigung ausgegangen werden kann. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den DSC-Messungen wieder, welche keine nennenswerten Unterschiede zwischen der unbewitterten Referenz und der Klimawechselprobe zeigen.

Eine thermooxidative Bewitterung im Ofen bei 110 °C und somit deutlich über den ermittelten T_G von PA 6 und PA 11 hat dagegen einen merklichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der PA-Folien. Hier zeigen beide Polyamide deutliche Abweichungen gegenüber den unbewitterten Proben. Polyamid 6 zeigt insgesamt höhere maximale Dehnungen im Vergleich zu PA 11, die durch die Ofenlagerung leicht steigen. Die maximalen Zugspannungen werden leicht von 43,1 MPa bis 57,8 MPa erhöht nach 1000 h bei 110 °C. Die Bruchspannungen sinken von 108 MPa auf 42,3 MPa. Bei PA 11 steigen die maximalen Zugspannungen von 43,3 MPa auf das Doppelte an und liegen nach 500 h bei 92,7 MPa. Nach 1000 h sinkt die max. Zugspannung auf nur noch 9 MPa. Bei den Bruchspannungen ist kein kontinuierlicher Verlauf zu sehen, wie bei PA 6, sondern ein rapider Abfall bei der Messung nach 1000 h.

Die Kurvenverläufe der Zug-Dehnungs-Kurven der bewitterten Proben zeigen bei PA 11 nach 1000 h keine Maxima mehr, sondern allenfalls Sattelpunkte. Die Maxima, bzw. Sattelpunkte markieren den ersten Bereich, an dem die Probe irreversibel geschädigt wird. Ein direkter Anstieg nach einem Sattelpunkt lässt auf eine verringerte Einschnürung und somit eine stärkere Schädigung des Polymers schließen, die sich in verringerten Bruchdehnungen und Bruchspannungen äußern. Der veränderte Kurventyp weist demnach auf eine Degradation des Polyamids hin.

Die DSC-Messungen spiegeln die Tendenz einer erhöhten Kristallinität wieder. Insgesamt sind die Unterschiede sowohl in den ermittelten T_G und den Kristallisationsgraden jedoch relativ gering. Mit steigender Bewitterungsdauer im Ofen ergeben sich leicht erhöhte Kristallisationsgrade für beide PA-Matrices, während die ermittelten T_G nahezu keine Unterschiede zeigen.

4.3 Textilien

Zur Charakterisierung der mechanischen Kennwerte der Textilien und ihren thermisch und klimawechseltechnisch behandelten Proben werden Zugprüfungen vorgenommen. Zunächst an Garnen, aus welchen die Körper-Gewebe hergestellt werden und zusätzlich an den gewebten textilen Halbzeugen in Form von Textilstreifen. Im Anschluss daran werden weiterführende Untersuchungen an den Streifenprüfkörpern vorgenommen. Hierzu zählen optische Untersuchungen (REM und EDX-Analyse und Farbganzmessungen) sowie TGA-Messungen und Feuchtaufnahmeprüfungen. Am Ende dieses Kapitels wird ein Zwischenfazit gezogen.

4.3.1 Zugprüfungen Garne und Textilstreifen

Garne

Die Eigenschaften des verwendeten Garns werden mittels Garnzugprüfung bestimmt. Für jede Prüfung werden mindestens 10 Garne getestet. Für die Bestimmung der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft wurde die Tex-Zahl des Garns herangezogen. Hierzu wird formal ein Kilometer des Garnmaterials gewogen, um die Einheit g/1000 m zu erhalten, was im Falle des beschichteten Garns jedoch nicht möglich ist, da diese abschnittsweise beschichtet werden. Aus diesem Grund werden die beschichteten Garne in 50 cm lange Abschnitte geteilt, einzeln eingewogen und auf die entsprechende Einheit umgerechnet. Aus jeweils 10 Einzelmessungen wurde dann ein Mittelwert für die Grammaturn berechnet. In den folgenden Darstellungen sind die Garnzugprüfungen von FLA, FLA-Si, FLA-NaOH, FLA-Si-NaOH und FLA-EP mit den Einzelmessungen aufgeführt. Die Kurvenverläufe zeigen, dass die Standardkraft gegen die Dehnung der Garne aufgetragen ist.

In Abbildung 58 sind die Kraft-Dehnungs-Messungen der Flachs-Referenz zu sehen. Die gemittelte Höchstzugkraft liegt bei 5381 ± 628 cN und einer Höchstzugdehnung von $2,87 \pm 0,22$ %. Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft liegt bei $26,90 \pm 3,14$ cN/tex. Mittels APTES-Behandlung sollen die Garne einerseits eine verbesserte thermische Stabilität erhalten und andererseits eine potentiell verbesserte Faser-Matrix-Haftung. Es ist anzunehmen, dass die Fasern durch eine Silanbehandlung zusätzlich untereinander verklebt werden, sodass leicht erhöhte mechanische Kennwerte resultieren. Tatsächlich ist Abbildung 59 zu entnehmen, dass die Höchstzugkraft gegenüber der Flachs-Referenz tendenziell höher ist mit einem gemittelten Wert von 6597 ± 758 cN. Bezogen auf die Garnfeinheit ergibt sich eine maximale Höchstzugkraft von $32,99 \pm 3,79$ cN/tex. Auch die Dehnung ist gegenüber der Referenz erhöht und liegt bei $4,00 \pm 0,22$ %. Faserbündelzugprüfungen in der Literatur zeigen, dass der Unterschied einer silanisierten Probe gegenüber einer unbehandelten Flachsfaser nur geringe Unterschiede aufweisen. [131]

Eine alkalische Behandlung von Naturfasern wird häufig aus zwei Gründen durchgeführt: zum einen sollen sich Celluloseketten chemisch auf Kristallstrukturebene in eine stabilere Form umwandeln und zum anderen wird die Oberfläche angeraut, sodass für Faserverbundanwendungen eine mechanische Verhakung mit dem Matrixmaterial begünstigt wird. Es ist daher zu erwarten, dass die mechanischen Festigkeiten für alkalisch behandelte Fasern steigen. Die Garnzugprüfungen für alkalisch behandelte Flachsfasern sind in Abbildung 60 dargestellt. Es ist eine geringfügig erhöhte Höchstzugkraft gegenüber der Referenzprobe zu erkennen, die für FLA-NaOH bei 5871 ± 812 cN liegt. Der Kennwert ergibt sich aus der Mittelung der Einzelmessungen, wobei die Standardabweichungen sehr hoch sind und der Wert der Referenzprobe in diesen Abweichungsbereich fällt. Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft liegt für FLA-NaOH bei $29,35 \pm 4,06$ cN/tex und liegt somit unter Berücksichtigung der Standardabweichung ebenfalls im gleichen Bereich wie die Referenz. Die gemittelte Dehnung der merzerisierten Probe liegt bei $4,02 \pm 0,26$ %. Anhand dieser Ergebnisse ist anzunehmen, dass eine Kombination aus Merzerisation und Silanisierung ebenfalls zu vorteilhaften mechanischen Eigenschaften führt. Abbildung 61 zeigt die Probe FLA-NaOH-Si. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu denen von Probe FLA-Si. Die Höchstzugkraft von FLA-NaOH-

Si liegt bei 6485 ± 569 cN und die feinheitsbezogene Höchstzugkraft bei $32,43 \pm 2,84$ cN/tex. Die Dehnung ist gegenüber der Flachsreferenz ebenfalls erhöht und liegt bei $3,89 \pm 0,15$ %.

Die Kraft-Dehnungs-Kurven zeigen insgesamt sehr ähnliche Verläufe. Dagegen ist in Abbildung 62 der Kurvenverlauf von Epoxidharz-beschichtetem Flachsgarn dargestellt mit einer deutlich verkürzten Maximaldehnung, die bei $1,87 \pm 0,33$ % liegt. Die Höchstzugkraft liegt bei 5663 ± 814 cN und liegt somit in einem vergleichbaren Bereich wie FLA und FLA-NaOH. Die verwendete Norm sieht für die Messungen keine beschichteten Proben vor, weshalb zwei Möglichkeiten für die Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden können. Zum einen könnte davon ausgegangen werden, dass das Garn selbst für die Zugfestigkeit verantwortlich ist und die Beschichtung diese durch eine Verklebung schützt. In diesem Fall wäre die Feinheit vom Garn zu wählen, wodurch sie für 200 tex eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von $28,31 \pm 4,07$ cN/tex ergäbe. Wird das Gewicht der Harzbeschichtung allerdings mitberücksichtigt, liegt die Garnfeinheit in diesem Fall bei etwa 484 tex und es ergibt sich eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von nur noch $10,39 \pm 1,68$ cN/tex. Die Proben FLA-EP sind nach Behandlung deutlich steifer und brechen bei sehr kleinem Biegeradius. Es ist allerdings zu erwarten, dass durch die Harzbeschichtung verbesserte thermische Beständigkeiten erreicht werden und die Versteifung der Faser im Verbund zu einer deutlich erhöhten mechanischen Stabilität durch verbesserte Kraftübertragung beiträgt.

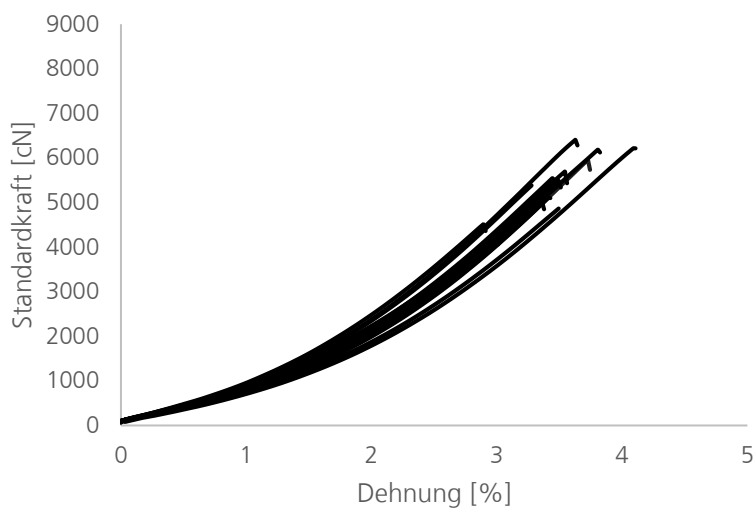


Abbildung 58: Garnzugprüfung der Flachs-Referenz (FLA) Proben.

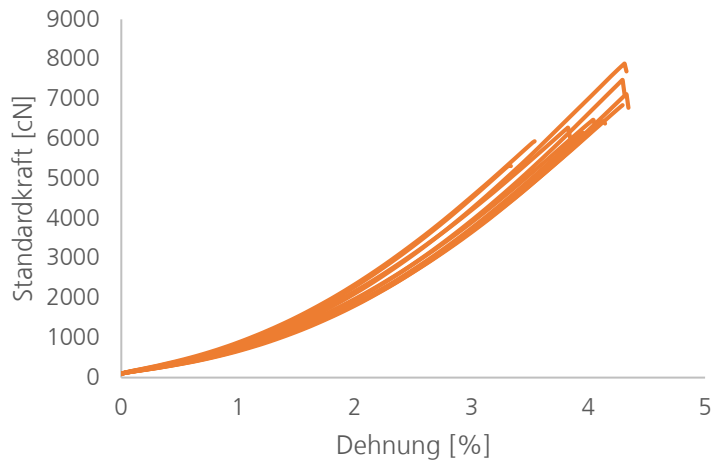


Abbildung 59: Garnzugprüfung des silanisierten Flachgarns FLA-Si.

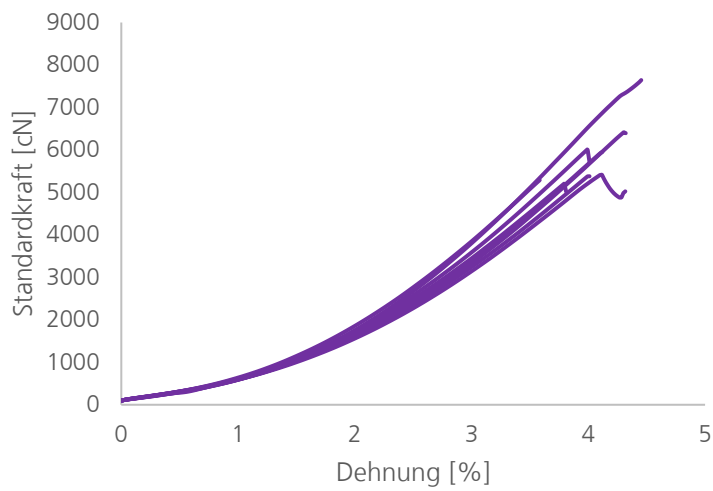


Abbildung 60: Garnzugprüfungen des alkalisch behandelten Flachgarns FLA-NaOH.

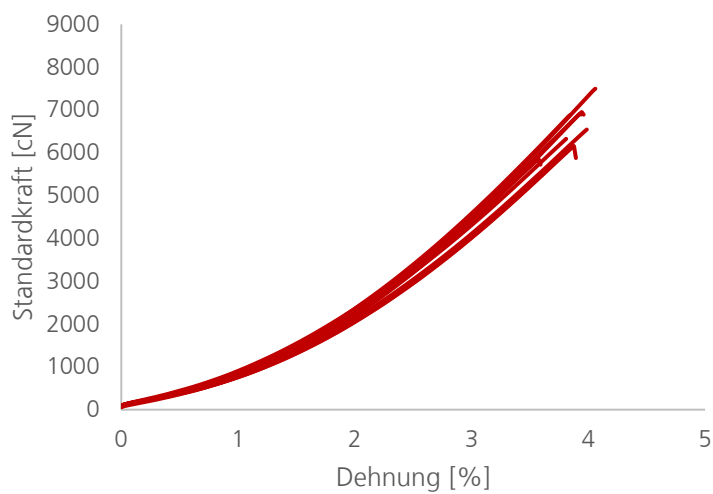


Abbildung 61: Garnzugprüfungen von alkalisch behandeltem und silanisiertem Flachgarn FLA-NaOH-Si.

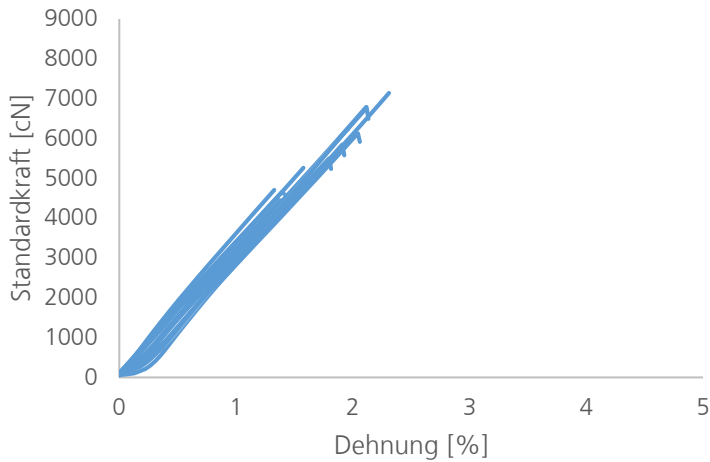


Abbildung 62: Garnzugprüfungen von Epoxidharz-beschichtetem Flachsgarn.

Eine Zusammenstellung einzelner Kraft-Dehnungs-Kurven der Behandlungen ist in Abbildung 63 dargestellt. Es wurden einzelne Messkurven der jeweiligen Parameter ausgewählt. Insgesamt zeigt sich anhand der Garnvorversuche, dass die Merzerisation nur einen sehr geringen Effekt auf die mechanischen Kennwerte der Fasern hat und im Bereich der Standardabweichung der Referenzprobe liegt. Zudem wird beobachtet, dass sich die Garne nach der alkalischen Behandlung leicht entfärben und zerfasern. Von einer Weiterführung der alkalischen Behandlung der textilen Halbzeuge wurde abgesehen. Die Silanisierung hat einen positiven Effekt auf die mechanischen Kennwerte und zeigt keine Anzeichen für Zerfaserung. Die Silanisierung mittels APTES wird daher für weitere Versuche ausgewählt.

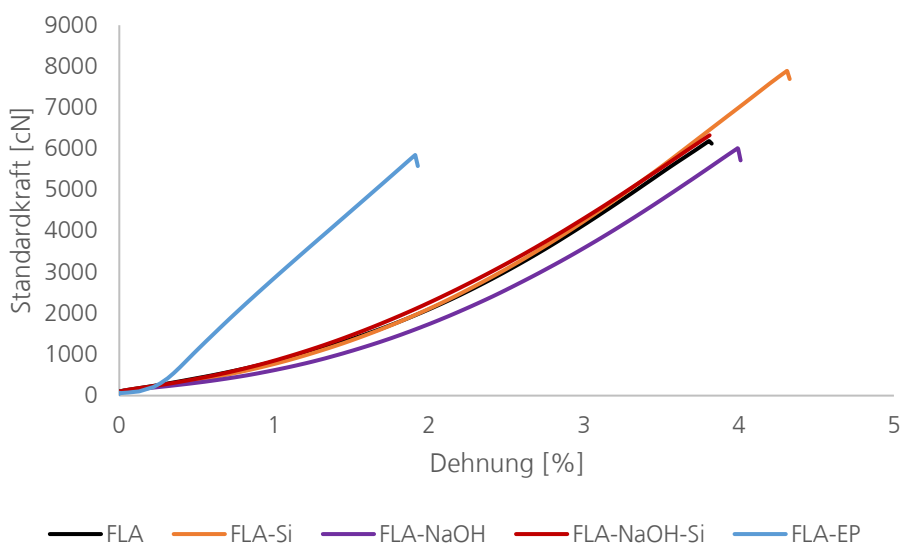


Abbildung 63: Übersicht der einzelnen Garnbehandlungen anhand einzelner Messkurven der Garnproben in einem Kraft-Dehnungs-Diagramm.

Gewebe

Es ist anzunehmen, dass die Messungen der Garne das Verhalten von Geweben nicht vollständig widerspiegeln, da es sich bei den Geweben um komplexere Strukturen handelt und es hierbei zu

weiteren Effekten wie einer Verklebung der Fasern durch Epoxidharzbeschichtung untereinander kommen kann. Die Gewebe werden mechanisch Zuggeprüft und dabei ein Referenzwert für jede Behandlung erhoben. Weiterhin werden die Zugprüfungen nach Klimawechselbewitterung sowie nach isothermen Behandlungen in der Heißpresse durchgeführt, um Rückschlüsse auf ihre thermischen Eigenschaften ziehen zu können.

Zunächst werden unbehandelte Referenzproben mit Proben, die einer Klimawechselbewitterung in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 60068-2-38 unterzogen werden, miteinander verglichen (siehe Abbildung 64). Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Werte für bewitterte und unbewitterte Proben so nah beieinanderliegen, dass sie jeweils im Bereich der Standardabweichungen zu verorten sind. Die bewitterten Proben zeigen Werte, die dabei tendenziell leicht erhöht gegenüber den unbewitterten Proben sind. Einzige Ausnahme bildet hierbei die Referenzprobe des unbehandelten Gewebes FLA. Die unbewitterte Probe liegt hier bei etwa 43 MPa, während die klimabewitterte Probe einen Wert von ca. 32 MPa aufweist und damit unter Berücksichtigung der Standardabweichungen einen geringfügig niedrigeren Wert aufweist als die Referenz.

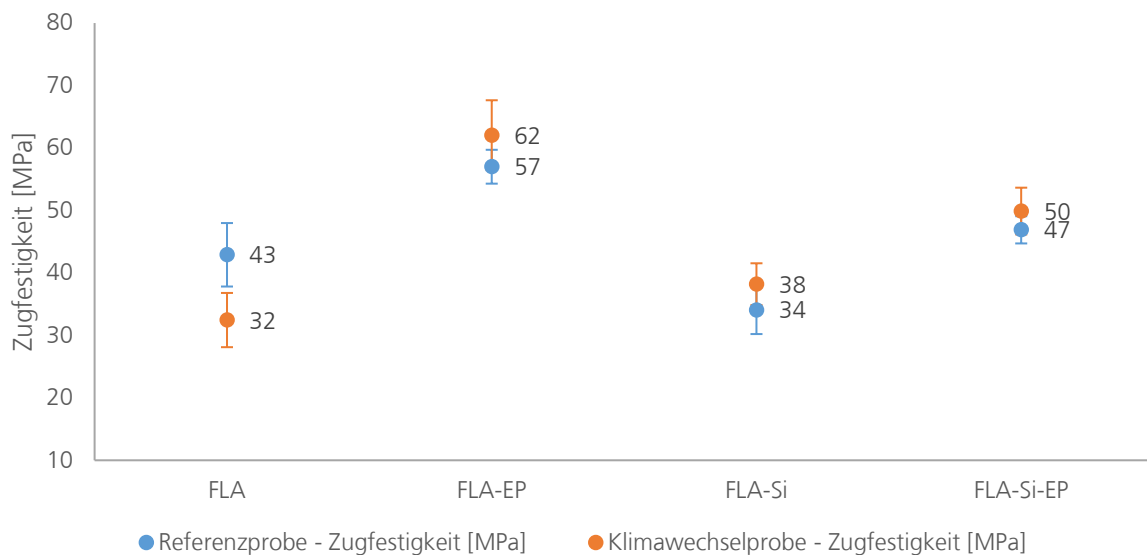


Abbildung 64: Zugfestigkeiten der textilen Referenzhalbzeuge (Blau) und den korrespondierenden Proben, die einem Klimawechseltest unterzogen wurden (Orange) (eigene Veröffentlichung [132]).

Werden die Gewebe mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen einer isothermen Behandlung entsprechend den Schmelztemperaturen von PA 11 und PA 6 ausgesetzt, kann ihr Verhalten für korrespondierende NFK abgeleitet werden, deren Verweildauern in der Heißpresse mit erhöhten Temperaturen um 10 min (= 600 s) liegen. In Abbildung 65 sind die Verläufe für FLA, FLA-EP, FLA-Si und FLA-Si-EP dargestellt für Verweildauern von 30 s bis 600 s und die jeweiligen Zugfestigkeiten aufgetragen. Insgesamt zeigen die EP-beschichteten textilen Halbzeuge deutlich erhöhte mechanische Kennwerte, wobei FLA-EP bei gleichem Harzanteil wie FLA-Si-EP insgesamt am höchsten liegt und Werte zwischen etwa 59 und 63 MPa zeigt, während FLA-Si-EP Zugfestigkeiten von ca. 39-49 MPa aufweist. Unbeschichtete Textilstreifen von FLA und FLA-Si zeigen Zugfestigkeiten von 28-35 MPa und 33-39 MPa, wobei sich die Standardabweichungen zum Teil überlagern. Allen Proben ist gemein, dass sie relativ konstant bleiben und keine eindeutige Tendenz für eine Materialdegradation bzw. sich verschlechternde Zugfestigkeiten aufweisen.

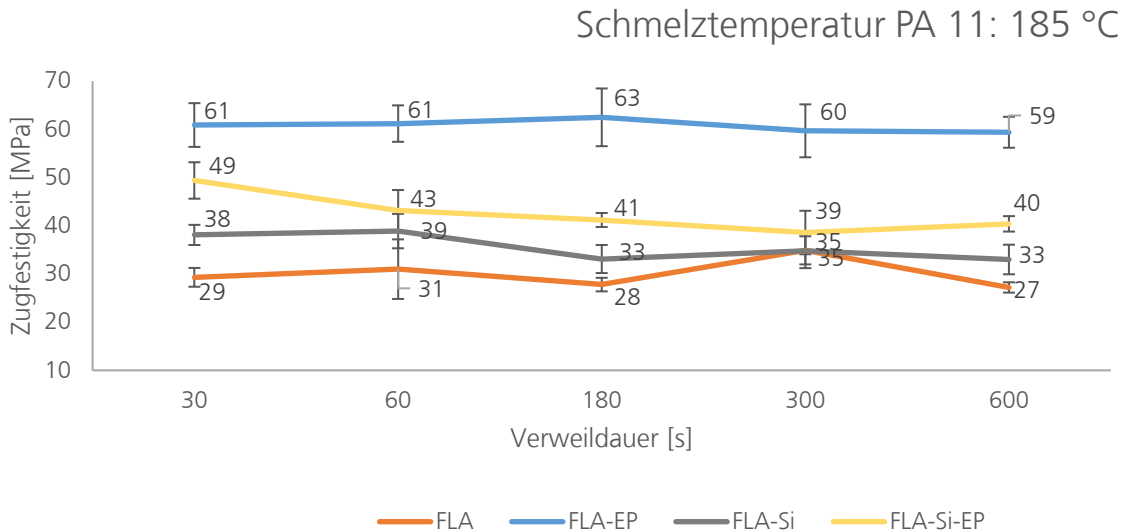


Abbildung 65: Zugfestigkeiten der isotherm bei 185 °C in der Heißpresse behandelten textilen Halbzeuge.

In Kontrast dazu zeigen Proben, die isotherm bei 230 °C in der Heißpresse behandelt werden einen deutlichen Abfall der Materialkennwerte, wie in Abbildung 66 zu sehen ist. Insgesamt ist bei der unbeschichteten Probe FLA zwischen 30 s und 600 s Einwirkdauer ein Verlust von 51 % zu beobachten, während die silanisierte Probe FLA-Si nur ca. 46 % Differenz zwischen 30 s und 600 s Einwirkdauer aufweist. Bis 180 s Einwirkdauer ist der Verlust bei FLA-Si relativ gering, zu erkennen am flachen Kurvenverlauf. Die Probe FLA hingegen zeigt bereits ab über 60 s einen stärkeren Zugfestigkeitsverlust. Die EP-behandelten Proben FLA-EP und FLA-Si-EP starten bei deutlich höheren Kennwerten, zeigen derweil aber auch einen steileren Verlauf zwischen 30 s und 600 s und verlieren dabei ca. 57 % an Zugfestigkeit verglichen mit 30 s Einwirkdauer. Nach 600 s liegt die Zugfestigkeit von FLA-EP noch bei 22 MPa, während FLA nur noch etwa 16 MPa aufweist. Einen flachen Kurvenverlauf und damit einen relativ gesehen schwachen Abfall der Zugfestigkeit zeigt FLA-Si-EP.

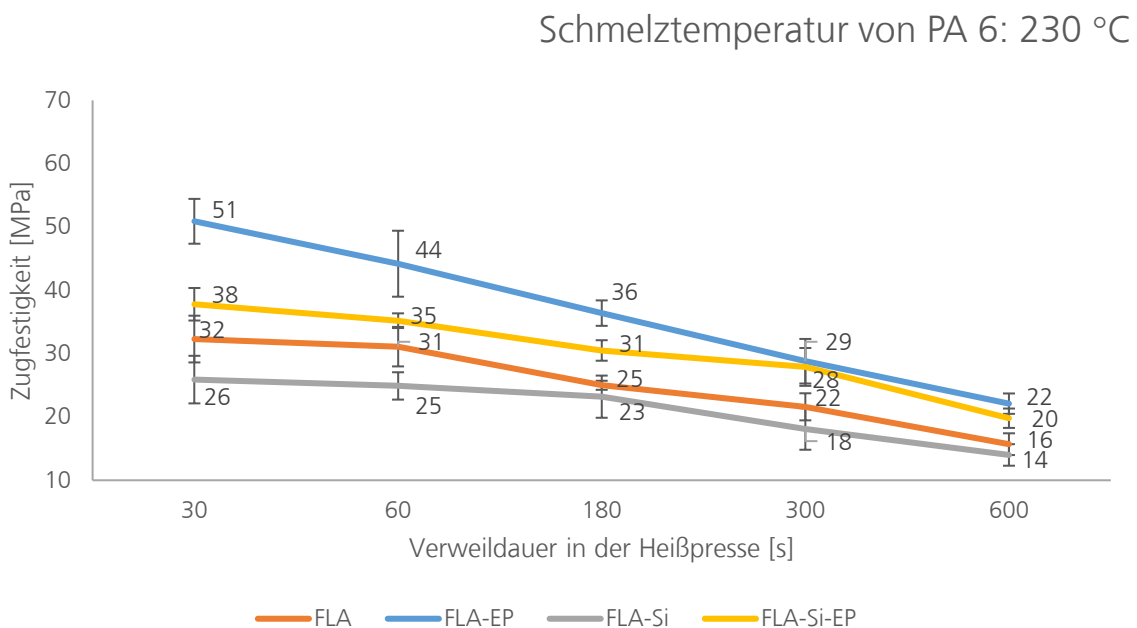


Abbildung 66: Zugfestigkeiten der isotherm bei 230 °C in der Heißpresse behandelten textilen Halbzeuge (eigene Veröffentlichung [132]).

4.3.2 Farbglanzmessungen

Die Farbglanzmessungen werden durchgeführt, um die farblichen Veränderungen der Textilien, die in der Heißpresse isotherm behandelt werden, zu quantifizieren. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde im Rahmen einer wissenschaftlichen Veröffentlichung publiziert (siehe [132]). In Abbildung 67 sind beispielhaft die Zugprüfkörper der unbehandelten Flachsstreifen nach den isothermen Behandlungen in der Heißpresse abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Proben bei 185 °C kaum farbliche Veränderungen zeigen, während die Proben bei 230 °C eine starke Dunkelfärbung annehmen.

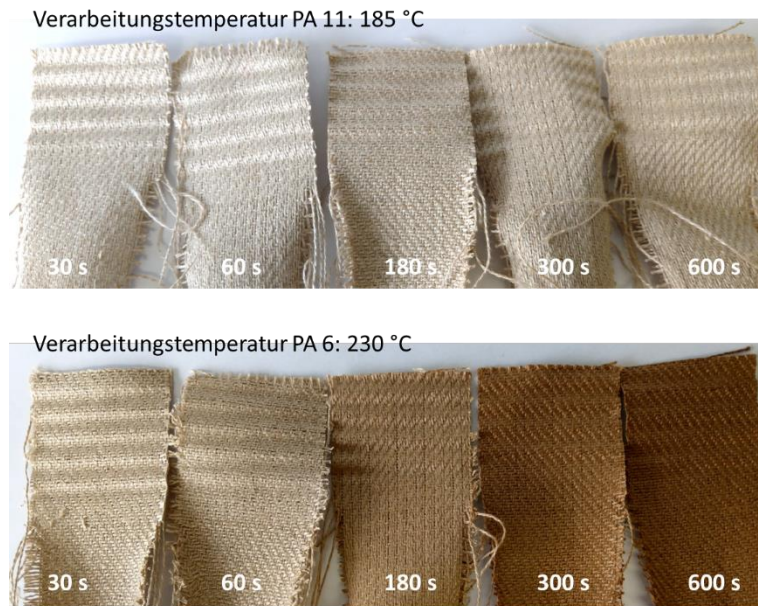


Abbildung 67: Fotografie geprüfter Zugstreifen von FLA nach isothermer Behandlung in der Heißpresse. Die Zugprüfkörper haben eine Breite von 5 cm.

In der nachfolgenden Abbildung 68 sind systematisch die Farbglanzmessungen aufgeführt. Linksseitig sind die Prüfkörper mit einer Behandlungstemperatur von 185 °C und rechtsseitig die, die mit 230 °C behandelt werden, dargestellt. Auf der X-Achse ist jeweils die Einwirkdauer der jeweiligen Temperatur aufgetragen, während die Y-Achse (Blau) die Helligkeitswerte und die sekundäre Y-Achse die Werte für a^* (Orange) und b^* (Grau) anzeigt. Es werden jeweils Trendlinien der Messwerte ergänzt (gepunktete Linien), um eine Tendenz zu verdeutlichen. Die Fehlerindikatoren zeigen sehr geringe Streuungen und sind in der Graphik kaum zu sehen.

Die bei 185 °C behandelten Proben zeigen sehr konstante Werte über die Einwirkdauern von 0 bis 600 s. Bei den Proben in eine unwesentliche Tendenz zu steigenden a^* - und b^* -Werten auszumachen.

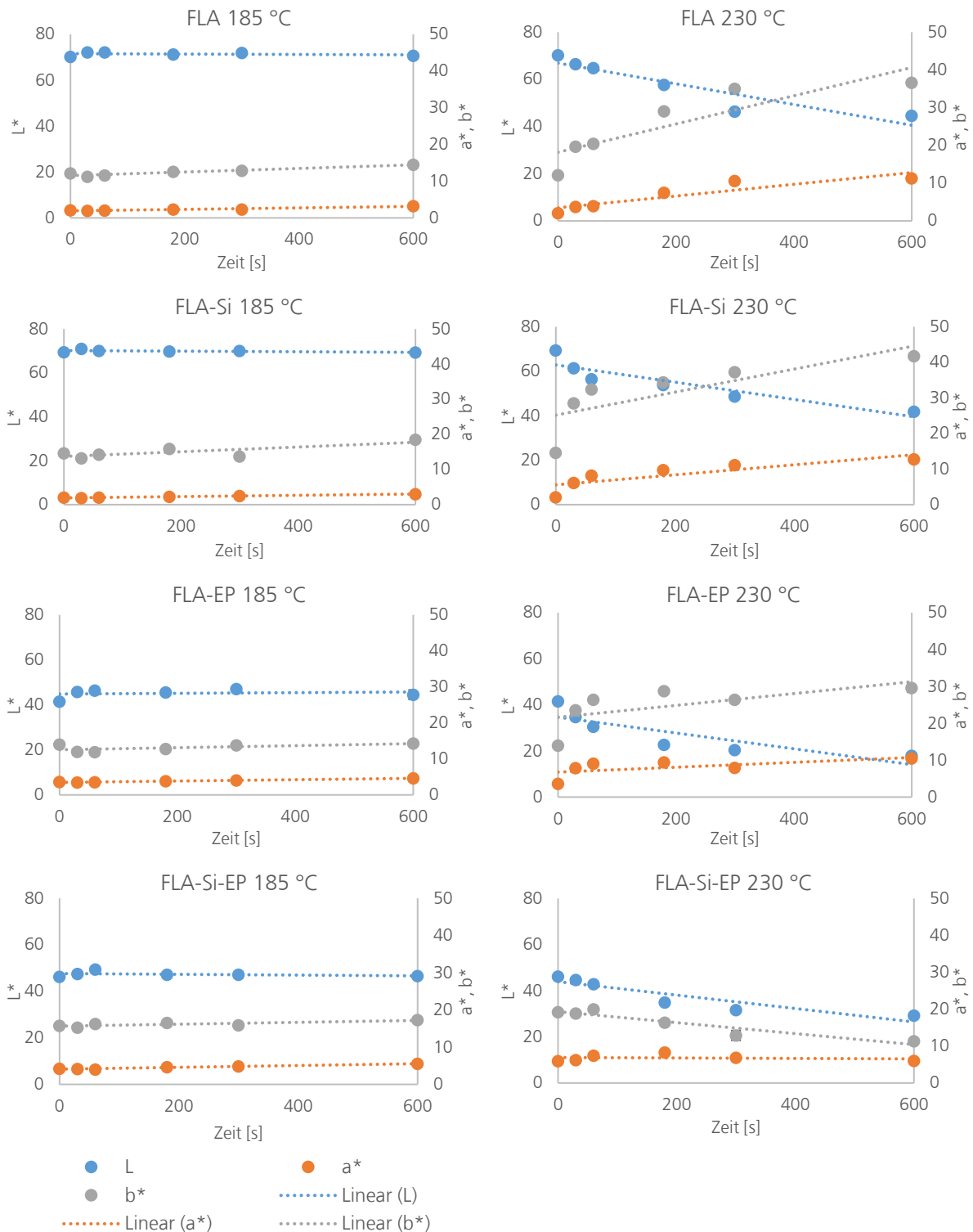


Abbildung 68: Farbglanzmessungen der textilen Halbzeuge nach den Heißpressversuchen bei 185 °C und 230 °C. (eigene Veröffentlichung [132])

Anders sieht dies für die bei 230 °C behandelten Textilprüfkörper aus. Hier zeigt sich, dass eine starke Tendenz zu beobachten ist, dass sich die Werte von höheren L*-Werten zu niedrigeren Werten bewegen. Dies bedeutet, dass die Prüfkörper dunkler werden. Insgesamt zeigt der Initialwert bei 0 s im Vergleich zu 600 s bei FLA einen Verlust von etwa 37 %. Das Gleiche ist auch für FLA-Si-EP zu beobachten. Unwesentlich höher ist dabei der L*-Verlust von FLA-Si mit ca. 40 %. FLA-EP zeigt prozentual einen größeren Wert von 57 %. Es ist daher davon auszugehen, dass

diese Proben sich im Vergleich zu ihrer nicht thermisch behandelten Referenz am stärksten verfärben. Für die Werte a^* zeigt sich für die Proben FLA, FLA-Si und FLA-EP eine steigende Tendenz. Die Proben zeigen demnach eine Veränderung in Richtung des roten Farbbereichs. Der a^* -Wert der Probe FLA-Si-EP dagegen zeigt einen relativ konstanten Verlauf. Die Werte b^* bewegen sich für die drei Proben FLA, FLA-Si und FLA-EP in Richtung positiverer Werte und dementsprechend in Richtung des gelben Farbbereichs. Auch hier bildet die Probe FLA-Si-EP einen Unterschied zu den anderen Proben und zeigt einen konstanten bis leicht fallenden Verlauf.

Werden diese Ergebnisse nun mit den vorangegangenen Streifenzugprüfungen in Verbindung gesetzt, ergibt sich im Wesentlichen eine Korrelation der Kurvenverläufe von Behandlungstemperaturen von 230 °C. Die Proben verfärben sich deutlich mit längerer Einwirkdauer in der Heißpresse und verlieren an mechanischer Zugfestigkeit. Die Intensität der Verfärbung ist allerdings nicht deckungsgleich mit den Kurvenverläufen der Zugprüfungen und gibt damit nur eine Tendenz wieder. Der relativ konstante Verlauf der Proben, die bei 185 °C behandelt werden, spiegelt sich auch in den Farbglanzmessungen wider und zeigt, dass die Schmelztemperatur des verwendeten PA 11 die Fasern kaum schädigen.

4.3.3 TGA der textilen Halbzeuge

Die thermischen Zersetzungseigenschaften der Textilien werden mit TGA-Messungen bestimmt. Hierbei wurden die Proben (Einwaage ca. 20 mg) von 30 °C mit einer konstanten Temperaturzunahme von 10 K/min bis 1000 °C erhitzt. Im Folgenden werden die einzelnen Kurvenverläufe der Proben dargestellt und ausgewertet. Hierbei sind die Massenverluste TG in % dargestellt und auf der primären Y-Achse aufgetragen. Die sekundäre Y-Achse zeigt zusätzliche Informationen in Form eines differentiellen Messsignals DTG des Gewichtsverlusts pro Minute in %/min. Auf der X-Achse ist jeweils die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind manuell eingefügte Stufen in Bereichen von auffälligen Massenverlusten dargestellt und können einzelne Zersetzungsstadien aufzeigen.

In Abbildung 69 ist die unbehandelte Flachsreferenz dargestellt. Der Kurvenbeginn zeigt direkt einen Massenverlust von 5,44 % zwischen 30 °C und etwa 175 °C, welcher vermutlich auf Wasser zurückzuführen ist. Ab etwa 225 °C setzt ein weiterer Massenverlust von etwa 3,73 % ein, bei dem es sich um eine beginnende Zersetzung der Hemicellulose handeln kann. Ab 275 °C startet die nahezu vollständige Zersetzung der Flachsprobe mit einem Massenverlust von 72,53 % der ursprünglichen Einwaage. Die Restmasse besteht aus den verbliebenen 18,29 %. [34] ASIM et al. [36] fassen in einem ausführlichen Review-Artikel zusammen, dass im ersten Schritt zwischen 50 und 100 °C hauptsächlich Wasser aus den Naturfasern entweicht. Zwischen 200 und 370 °C beginnen Hemicellulose, Lignin und Pektin sich zu zersetzen und die glycosidische Bindung der Celluloseketten wird gespalten. Im letzten Schritt ab etwa 340 °C findet die Degradation von Cellulose statt, bis letztendlich nur noch mineralische Rückstände verbleiben. Die Ergebnisse der drei Stadien stimmen mit den Literaturwerten überein.

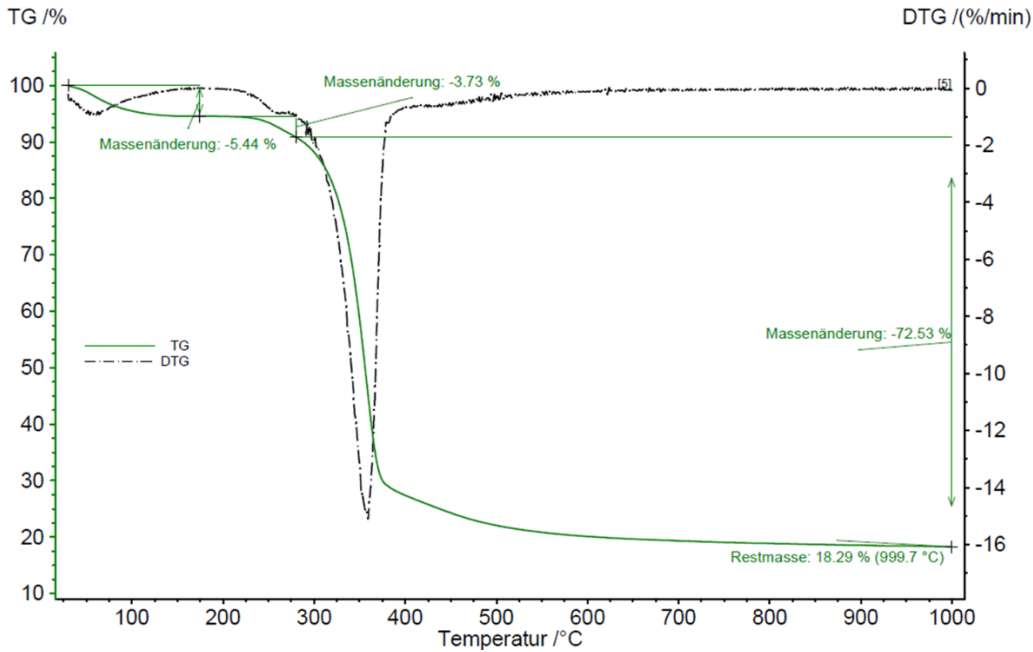


Abbildung 69: TGA-Verlauf der Referenzprobe FLA. Einwaage: 19.2689 mg; Atmosphäre N₂.

Abbildung 70 zeigt eine silanisierte Flachsprobe mit sehr ähnlichem Verlauf zu der unbehandelten Flachsreferenz. Zwischen 30 °C und etwa 125 °C entweicht ca. 0,43 % der eingewogenen Masse gefolgt von weiteren 4,99 % zwischen 125 °C und ca. 225 °C. Der Massenverlust bis 225 °C ist ähnlich wie bei der Probe FLA und möglicherweise auf den Wasserverlust zurückzuführen. Dass dieser bei FLA-Si in zwei Teilen leicht verzögert auftritt, könnte an der Silan-Behandlung liegen, welche die Faser leicht hydrophobiert und eine dünne Schutzschicht auf der Oberfläche bildet. Zwischen 225 °C und 275 °C ist im Fall von FLA-Si eine weitere Massenverluststufe zu erkennen von etwa 2,74 %. Erst dann setzt die Zersetzung von Hemicellulose und glycosidischen Bindungen der Cellulose ein. Eine angedeutete weitere Massenverluststufe ist ab ca. 375 °C zu sehen, bis auch hier ein nicht zersetzlicher Rest von etwa 17,41 % verbleibt. Die angedeutete Stufe ist auch bei FLA leicht zu erkennen und möglicherweise auf die Zersetzung von Cellulose zurückzuführen.

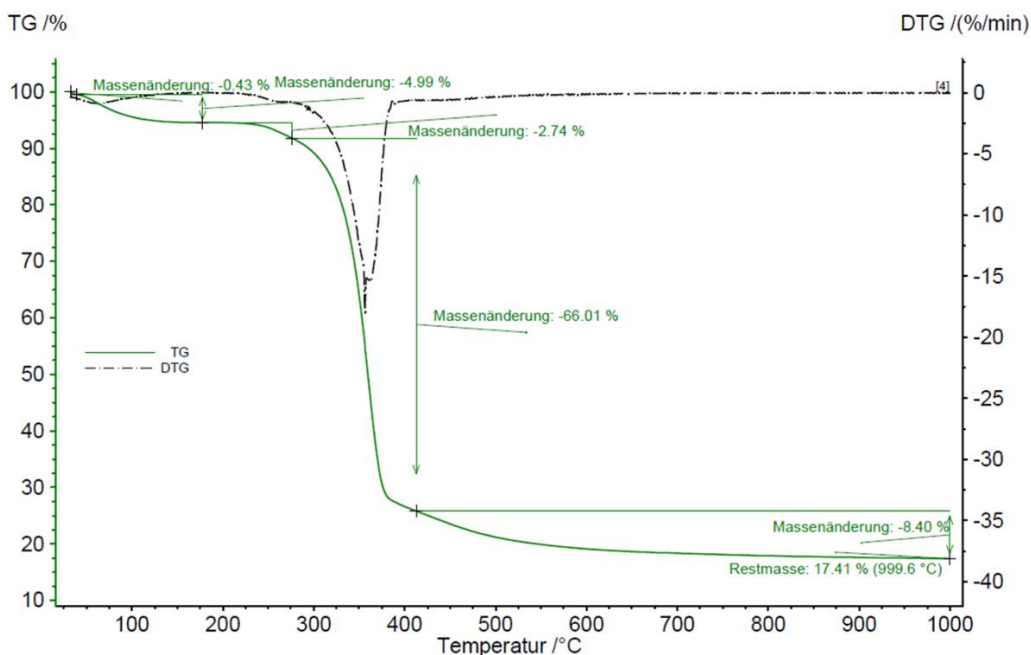


Abbildung 70: TGA-Verlauf der Referenzprobe FLA-Si. Einwaage: 22.8554 mg; Atmosphäre N₂.

Abbildung 71 zeigt die Zersetzungskurve der EP-beschichteten Probe FLA-EP. Im ersten Schritt verliert die Probe etwa 0,2 % Gewicht zwischen 30 °C und etwa 200 °C, was möglicherweise auf Wasserrückstände zurückzuführen ist. Hierbei fällt auf, dass die Probe insgesamt weniger Wasser abgibt, als die Proben FLA und FLA-Si. FLA-EP zeigt dann einen deutlich verzögerten Massenverlust im Vergleich zu den vorangegangenen Proben zwischen etwa 200 °C und 250 °C von ca. 3,81 %. In diesem Temperaturbereich findet die Zersetzung von Hemicellulose und den Bindungen der Celluloseketten statt. Ab ca. 250 °C findet bei FLA-EP die hauptsächliche Massenabnahme statt, welche auf organische Verbindungen des Harzsystems und Cellulose zurückzuführen sind. Der Kurvenverlauf für die Hauptabnahme ist im Vergleich zu FLA und FLA-Si allerdings deutlich flacher und steigt erst bei etwa 300 °C, während es bei FLA und FLA-Si ein fließender Übergang mit starkem Anstieg des Massenverlustes ist.

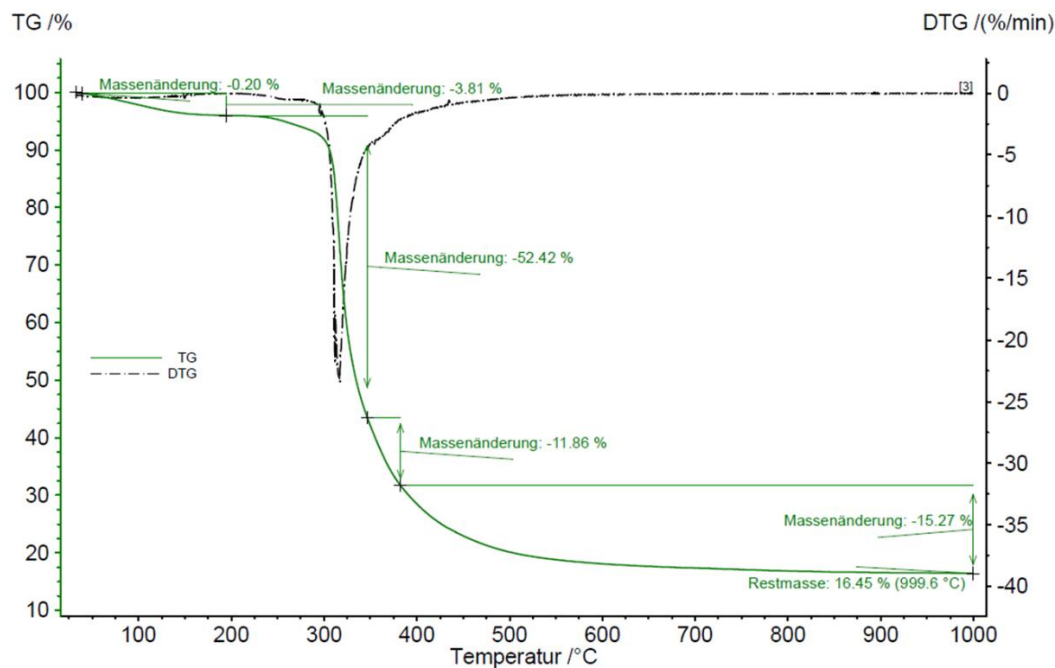


Abbildung 71: TGA-Verlauf der Referenzprobe FLA-EP. Einwaage: 25,2932 mg; Atmosphäre N_2 .

Abbildung 72 zeigt die TGA-Kurve der zunächst silanisierten und anschließend EP-beschichteten Probe FLA-Si-EP. Der erste Massenverlust von 0,15 % ist zwischen 30 °C und ca. 100 °C zu verzeichnen. Die zweite Stufe folgt zwischen 100 °C und 250 °C zu erkennen und liegt bei 3,57 %. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei der ersten Stufe um den Verlust von Wasser handelt, während die zweite Stufe bereits die Zersetzung von Hemicellulose und den Bindungen der Cellulosemoleküle darstellen kann. Der Wasserverlust bei dieser Probe ist verglichen mit den anderen Proben am geringsten, was auf eine geringe Neigung der Wasseraufnahme und eine hydrophobere Beschaffenheit der Fasern durch die chemischen Modifizierungen zurückzuführen ist. Bei 250 °C ist eine weitere Stufe des Massenverlusts erkennbar, die sich kaum von dem letzten Zersetzungsschritt abgrenzen lässt, bis ein Rückstand von 16,65 % übrig bleibt. Ähnlich wie bei FLA-EP ist auch hier nur ein sehr flacher Zersetzungsschritt zu erkennen, bis der Hauptmassenverlust bei etwas über 300 °C eintritt.

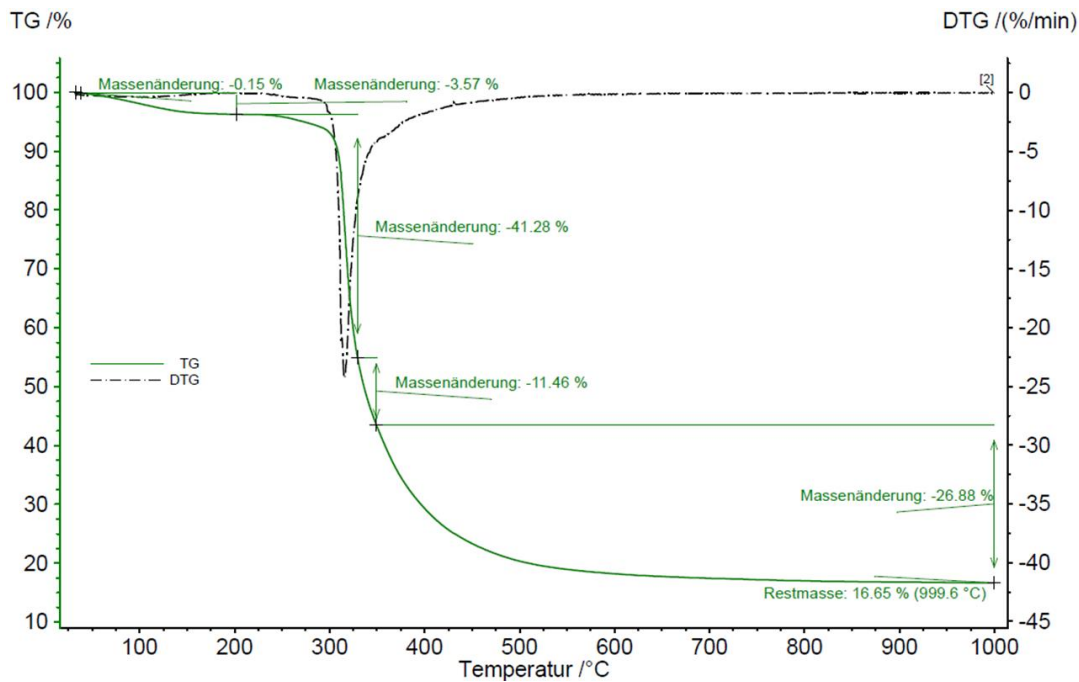


Abbildung 72: TGA-Verlauf der Referenzprobe FLA-Si-EP. Einwaage: 22.7751 mg; Atmosphäre N₂.

Insgesamt zeigen die TGA-Ergebnisse der Fasern, dass die Oberflächenmodifizierungen zu einer verringerten Feuchteaufnahme führen. Es ist zudem eine Steigerung der thermischen Beständigkeit von FLA durch die einzelnen Behandlungen der Silanisierung und EP-Beschichtung im relevanten Temperaturbereich zu erkennen. In einem direkten Vergleich der TG-Kurven (siehe Abbildung 73) ist ein deutlicher Unterschied zwischen EP-beschichteten Proben und nicht beschichteten Proben zu erkennen. Der für den verwendeten technischen Thermoplast PA 6 relevante Temperaturbereich 30 °C-230 °C zeigt ein unterschiedliches Verhalten der thermischen Zersetzung. Die EP-beschichteten Proben FLA-EP und FLA-Si-EP haben einen geringeren Massenverlust als die Proben FLA und FLA-Si. Die Zersetzung von Hemicellulose startet in etwa ab 225 °C und äußert sich durch einen zunächst flachen Kurvenabfall. Die EP-beschichteten Proben zeigen eine leicht verzögerte Zersetzung im Gegensatz zu unbeschichteten Proben. In Übereinstimmung mit der Literatur [36] zeigen die Kurven einen steilen Abfall der Massenabnahme-Kurve im Bereich der Cellulose-Zersetzung um 350 °C. Hierbei verhalten sich die beschichteten und unbeschichteten Proben genau entgegengesetzt zu den vorherigen Beobachtungen: die EP-beschichteten Proben zeigen einen steileren Abfall der Masse. Eine leichte Tendenz zeigt daher verzögerte Degradationen der Proben. Des Weiteren muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass eine TGA mit sehr geringen Einwaagen durchgeführt wird und es daher in einem späteren Verbundwerkstoff zu Schwankungen abhängig von der punktuellen Zusammensetzung kommen kann.

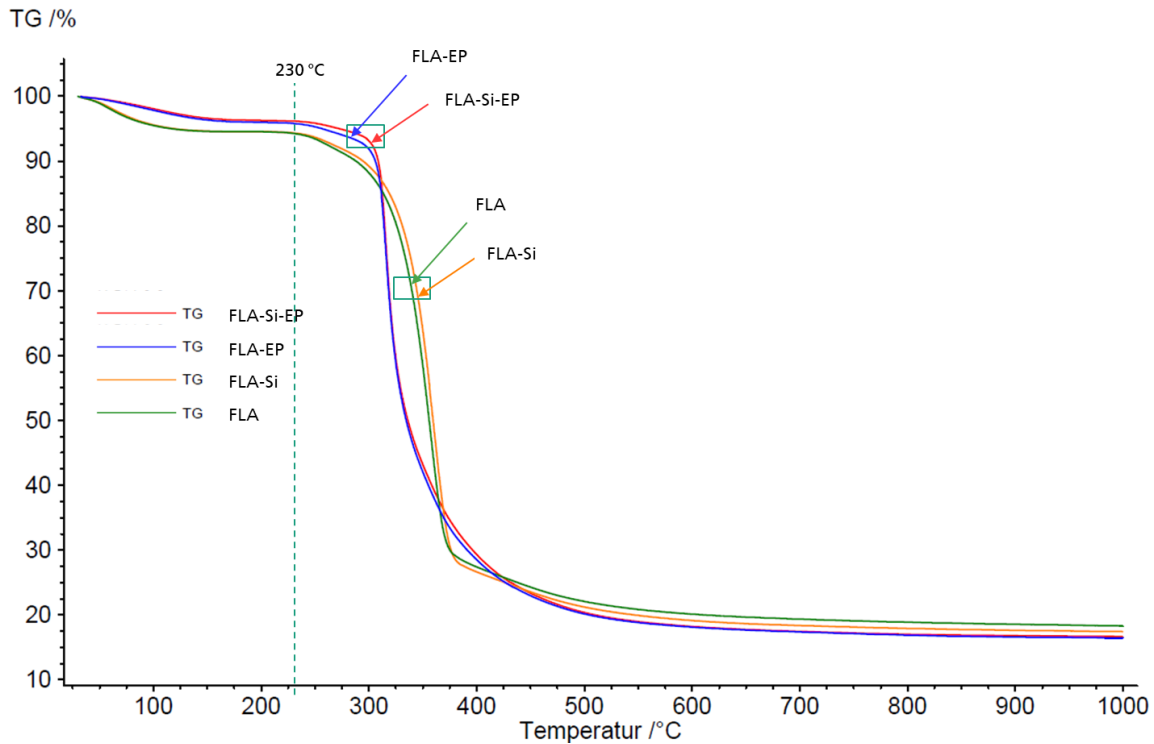


Abbildung 73: Vergleich der TG-Kurven der verschiedenen textilen Halbzeuge.

4.3.4 REM und EDX

REM-Aufnahmen und EDX-Messungen werden durchgeführt, um die bisher gewonnenen Erkenntnisse bildgebend zu unterstützen. EDX-Messungen werden an silanisierten Proben durchgeführt, um eine Silanisierung nachzuweisen. Die Ergebnisse der REM- und EDX-Messungen wurden bereits im Kontext der beschleunigten Alterung von Flachs-Halbzeugen und ihren Composites publiziert [132].

Die EDX-Messung in Abbildung 74 zeigt, dass die Probe FLA-Si im Gegensatz zu FLA – wie zu erwarten war – ein deutliches Signal für Silicium auf der Probenoberfläche liefert. Neben den EDX-Messungen sind hier zusätzlich die Oberflächen der Faseroberflächen vor und nach Klimawechselbewitterung dargestellt.

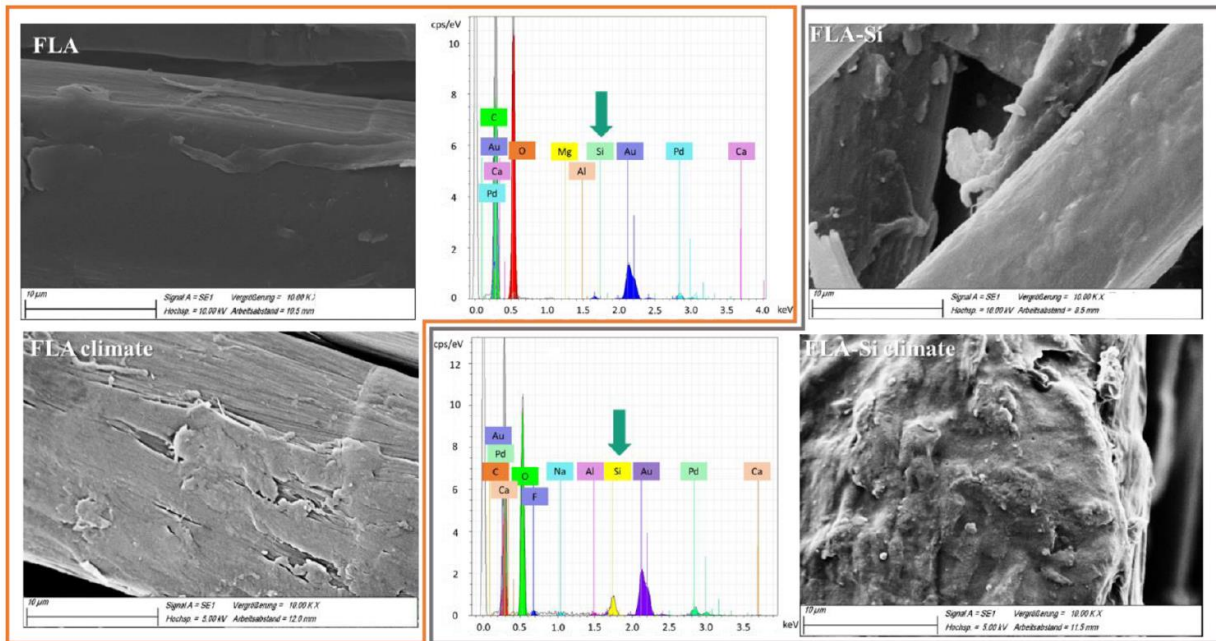


Abbildung 74: REM-Aufnahmen von FLA und FLA nach Klimawechselbewitterung (FLA climate) und FLA-Si sowie FLA-Si climate (nach Klimawechselbewitterung) inkl. zugehörigen EDX-Aufnahmen. (Darstellung entnommen aus eigener Veröffentlichung [132])

Die EDX-Aufnahmen zeigen die Elemente an den Faseroberflächen. Erwartungsgemäß für Naturfasern konnten starke Signale für Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden. Gold und Palladium zeigen ebenfalls erhöhte Signale, welche durch das Besputtern der Probe zur Vorbereitung für die REM-Untersuchung notwendig sind. Zusätzliche Elemente wie Calcium, Magnesium, Natrium und Fluor können durch die Behandlung mit nicht deionisiertem Wasser während des Flachsfaserherstellungsprozesses auf die Fasern gelangt sein und sind daher in geringem Maße erwartbar. Ein deutliches Signal liefert das Silicium, welches in der Referenz-Probe nicht nachgewiesen werden kann, in der silanisierten Probe hingegen einen Ausschlag zeigt. Die Darstellung zeigt weiterhin REM-Aufnahmen vor und nach einer Klimawechselbewitterung. FLA-Si zeigt auf der Oberfläche eine dünne Schicht, bei der es sich um das Silan handelt. Nach der Bewitterung sind feine Risse und Rauheiten auf den Oberflächen zu erkennen, die sich vermutlich daraus ergeben, dass die Proben zunächst hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurden und anschließend auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabgekühlt wurden. Eingedrungenes Wasser kann somit gefrieren, sich ausdehnen und dabei die Celluloseketten teilweise beschädigen.

Proben, die mit EP beschichtet sind und der Klimawechselbewitterung ausgesetzt werden, zeigen nach der Bewitterung rissigere Oberflächen. In Abbildung 75 sind die Proben FLA-EP vor (links) und nach (rechts) Durchlaufen des Klimawechseltests zu sehen. Die Proben zeigen, dass die Oberfläche mit EP überzogen ist. Nach der Bewitterung sind Risse in der EP-Schicht zu erkennen.

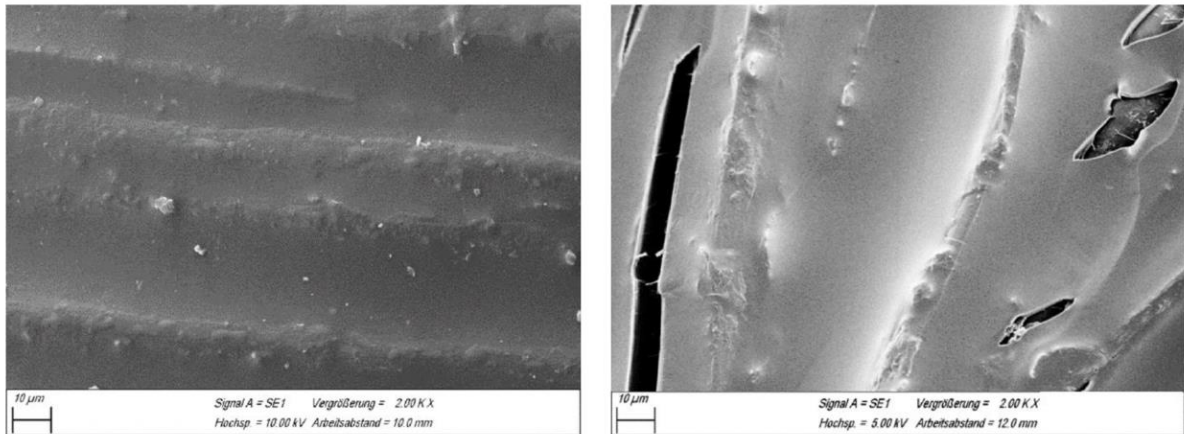


Abbildung 75: FLA-EP (links) und FLA-EP (rechts) nach Klimawechselbewitterung. (Darstellung entnommen aus eigener Veröffentlichung [132])

Ähnliche Beobachtungen können auch bei den Proben FLA-Si-EP und FLA-Si-EP nach Klimawechselbewitterung gemacht werden (siehe Abbildung 76). Auch hier sind in den REM-Aufnahmen nach der Bewitterung leichte Risse zu erkennen.

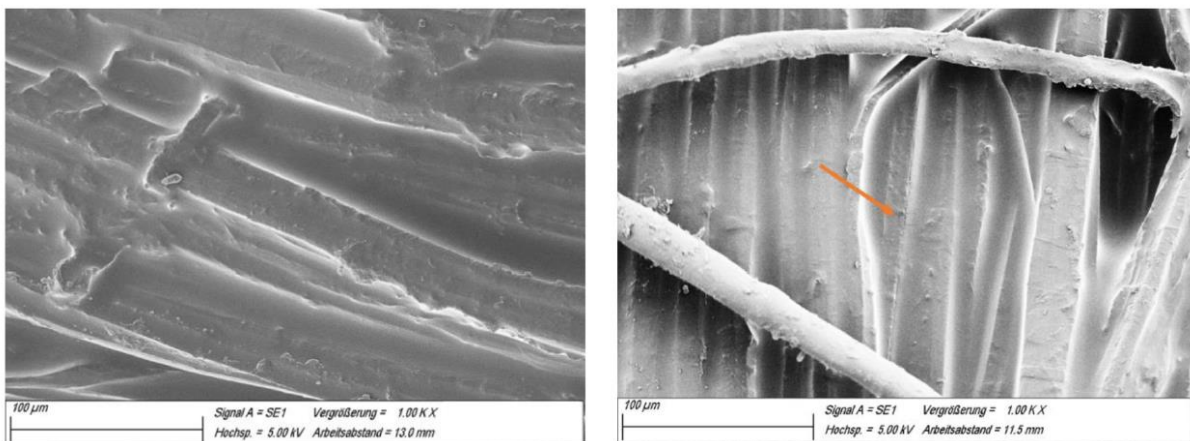


Abbildung 76: FLA-Si-EP (links) und FLA-Si-EP nach Klimawechselbewitterung (rechts). (Darstellung entnommen aus eigener Veröffentlichung [132])

4.3.5 Feuchteaufnahmeprüfung

Die textilen Halbzeuge wurden als Randbetrachtung einer Feuchteaufnahmeprüfung unterzogen, um zu messen, inwiefern auch die Wasseraufnahme durch die Behandlungen gehemmt wird. In der Literatur ist die Feuchteaufnahme von Flachs angegeben mit bis zu 12 %. [133] Je nach Messmethode, Vorbehandlung des Materials und Anbau-spezifischen Eigenschaften des Flachs können diese Werte abweichen.

In Abbildung 77 sind die Proben FLA, FLA-Si, FLA-NaOH, FLA-EP und FLA-Si-EP mit ihren Feuchteaufnahmekurven gegeneinander dargestellt. Von jeder Probe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Erwartungsgemäß liegen die Proben mit einer Epoxidharzbeschichtung (FLA-EP und FLA-Si-EP) in ihren Feuchteaufnahmen am niedrigsten und zeigen sehr ähnliche Werte von 6,7 und 6,8 % Gleichgewichtsfeuchte. Die Proben FLA und FLA-Si unterscheiden sich entgegen der Erwartung, dass eine Silanisierung zu einer verminderten Feuchteaufnahme führt, kaum voneinander und liegen bei etwa 9,4 und 9,5 % Gleichgewichtsfeuchte. RAJAN et al. [134] haben ebenfalls die Feuchteaufnahme von Flachs (in Form von Flachsgarnen) bei hohen relativen Luftfeuch-

tigkeiten von 95 % gemessen und dabei festgestellt, dass die Feuchtaufnahmen von unbehandeltem Flachs und alkalisch behandeltem Flachs keine Unterschiede zeigen. Silanisierter Flachs hingegen weist einen geringfügig niedrigeren Wert für die Feuchtaufnahme auf. [134] Die Gleichgewichtsfeuchte von FLA-NaOH liegt bei ca. 10,1 % und somit leicht über der unbehandelten Referenz. MODIBBO et al. [135] haben verschiedene Naturfasern mit unterschiedlich konzentrierten NaOH-Lösungen behandelt und ebenfalls bei einigen Proben erhöhte Feuchtaufnahmen verzeichnet. Dies wurde mit einer Freilegung der OH-Gruppen begründet, die wiederum mehr Wasser aufnehmen.

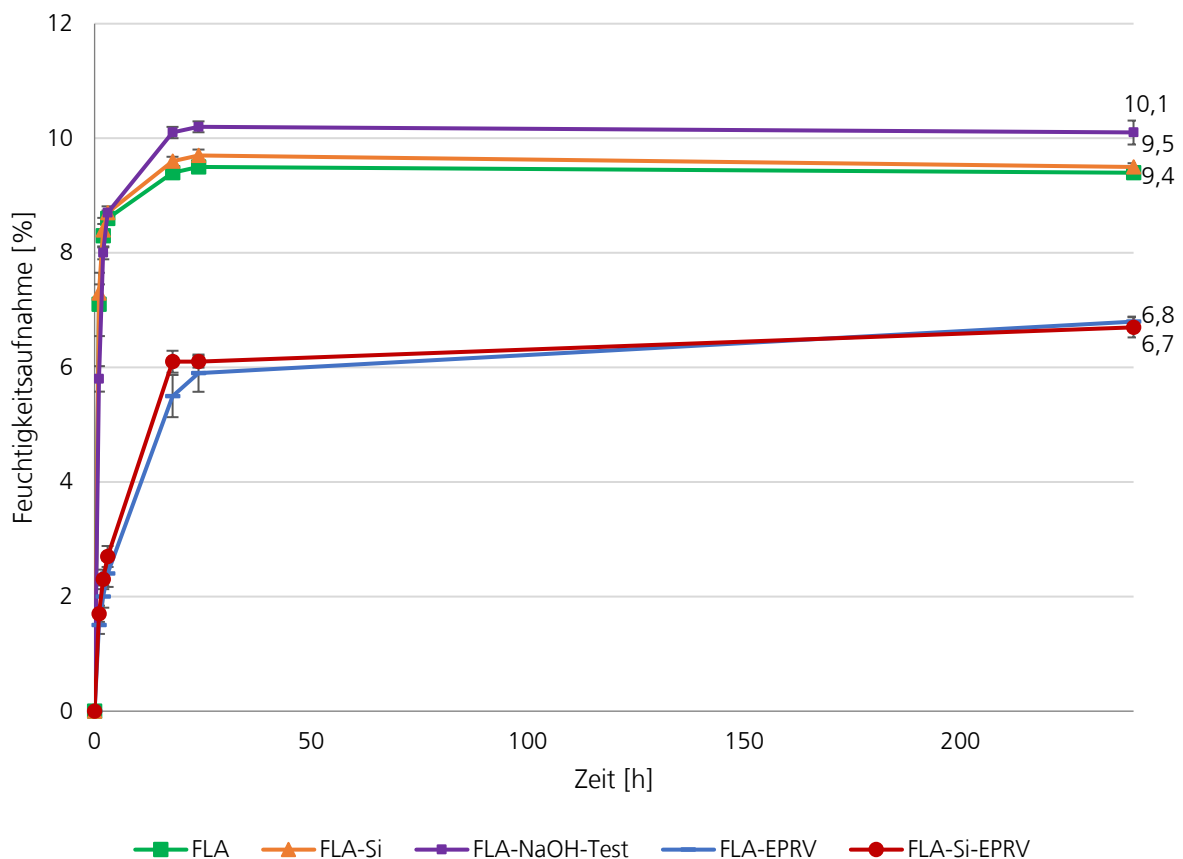


Abbildung 77: Feuchtaufnahmekurven der behandelten und unbehandelten textilen Halbzeuge.

Durch eine Merzerisation werden Pflanzenbegleitstoffe aus den Fasern entfernt und die Oberfläche durch Reaktion mit der Lauge hydrophobiert. [37,40] In diesem Fall hat die Probe jedoch vergleichsweise mehr Wasser absorbiert. Möglicherweise wurde die Oberfläche nicht vollständig merzerisiert und das Anrauen der Oberfläche hat demnach zu einer verstärkten Kapillarwirkung geführt, sodass die effektive Feuchtaufnahme erhöht wurde.

4.3.6 Zwischenfazit Textilien

Ziel dieses Kapitels ist es, die Eigenschaften der textilen Halbzeuge für den späteren Einsatz in NFK zu untersuchen und mit verschiedenen Methoden ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften zu eruieren. Wie vermutet, sind dabei die Ergebnisse der Garnprüfungen nicht mit den Messungen der Gewebestreifen zu vergleichen und stimmen nur bedingt überein. Gewebe sind komplexer aufgebaut und verfügen im Bereich der mechanischen Prüfungen über Effekte durch Quervernetzungen/ Verklebungen, die in Garnen nicht zum Tragen kommen. Während die Silanierung für die Garnzugprüfungen einen großen Unterschied aufzeigt und die EP-Behandlung in einem ähnlichen Kennwert-Bereich wie FLA liegt, ist es bei den Streifenzugprüfungen umgekehrt.

Durch die Beschichtung kommt es zu einer Steigerung der mechanischen Zugkennwerte. Die Silanisierung wird mittels REM-EDX nachgewiesen und für weitere Versuche im NFK ausgewählt, da sich im Vergleich zu einer NaOH-Behandlung ein Schutzfilm um die Fasern legt, statt zu zerfasern und von einer besseren Haftung an der PA-Matrix auszugehen ist.

Anhand der isothermen Heißpresstests kann dargelegt werden, dass eine thermische Belastung mit der Schmelztemperatur von PA 11 im betrachteten Zeitintervall keinen nennenswerten Einfluss auf die thermische Degradation der Fasern hat. Bei der thermischen Belastung mit der Schmelztemperatur von PA 6 hingegen wird bei allen betrachteten Behandlungsmethoden sowie bei der unbehandelten Referenz ein Abfall der mechanischen Kennwerte verzeichnet. Bezogen auf den Ausgangswert von 30 s Verweildauer der jeweiligen Probe, zeigt FLA-Si-EP einen flachen Kurvenabfall. Deutlich höhere Ausgangswerte zeigen dabei FLA-EP und FLA-Si-EP. Die Erkenntnisse aus den mechanischen Streifenprüfungen korrelieren mit den durchgeführten Farbglanzmessungen. Hier ist mit Zunahme der Verweildauer in der Heißpresse bei 230 °C eine deutliche Verfärbung ins Dunkle zu beobachten.

TGA-Messungen zeigen für FLA-EP und FLA-Si-EP eine verzögerte Zersetzung im relevanten Temperaturbereich bis 230 °C, was auch auf einen verringerten Feuchtegehalt zurückzuführen sein kann, wie die Messungen der Gleichgewichtsfeuchte zeigen. Ab etwa 300 °C beginnt für die EP-beschichteten Proben ebenfalls eine starke Zersetzung im Vergleich zu unbeschichteten Proben. In diesem Zusammenhang ist wichtig zu erwähnen, dass die TGA-Proben verglichen mit den flächigen Halbzeugen für die Herstellung von NFK deutlich kleiner sind und daher nicht die Realität abbilden können. TGA-Proben können durch ihre geringere Größe ein anderes Verhältnis von Oberfläche bzw. Schnittfläche zu Volumen haben. Durch die Schnittfläche können Temperatur und Feuchtigkeit über den Faserquerschnitt leichter in das textile Halbzeug eindringen. Insgesamt ist die Beobachtung der verzögerten Degradation durch die EP-Behandlung festzustellen, allerdings kann unter den genannten Aspekten keine hundertprozentige Aussage über die Erhöhung der thermischen Stabilität getroffen werden. Die Behandlungen zeigen jedoch eine erhöhte mechanische Festigkeit, was für die Eigenschaften der korrespondierenden NFK vorteilhaft sein kann. Aus diesem Grund werden für die herzustellenden NFK die vielversprechendsten Methoden zur Textilverbehandlung ausgewählt. Zum einen die Silanisierung, da sie durch einen flacheren Abfall der mechanischen Kennwerte beim Heißpressversuch (230 °C) suggeriert, dass die thermische Beständigkeit auch im Verbund vorteilhaft sein kann. Zum anderen wird die Duomerbeschichtung ausgewählt, da sich insgesamt höhere mechanischen Kennwerte ergeben und die Feuchteaufnahme deutlich reduziert wird. Zudem wird die Kombination beider Behandlungen ausgewählt, um sie auf mögliche Vorteile im Verbund zu untersuchen.

4.4 Verbundwerkstoffe

Die Verbundwerkstoffe werden auf Basis der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Textilprüfungen hergestellt. Bei den ausgewählten Vorbehandlungsmethoden, die im Fertigungsprozess der NFK gewählt werden, handelt es sich um Silanisierung, EP-Beschichtung und eine Kombination aus beiden. Hierfür werden zwei Matrixsysteme, PA 6 (als höherschmelzender Thermoplast) und PA 11 (als biobasierte Variante mit niedrigerem Schmelzpunkt als PA 6), herangezogen und miteinander verglichen. Im Fokus der Untersuchungen steht der Verbund aus PA 6, da es sich in der vorliegenden Arbeit um die Erweiterung des Gebrauchs von Naturfasern im Bereich technischer Thermoplaste und somit höherschmelzender Kunststoffe handelt. Für die Untersuchung der NFK werden verschiedene Prüfmethoden herangezogen. Zunächst wurden die Parameter zur Herstellung der Verbundwerkstoffe an der Heißpresse evaluiert und mittels CT-Untersuchung validiert. Die mechanischen Prüfungen erfolgen mittels Zug- und Biegeprüfungen sowohl als Referenzmessung als auch nach durchgeführten Bewitterungen. Die Bruchflächen der Zugprüfungen werden mittels REM-Aufnahmen bewertet. Zusätzlich werden TGA-Messungen der Verbundwerkstoffe durchgeführt, um Rückschlüsse auf die thermische Stabilität ziehen zu können. Am Ende des Kapitels wird ein Zwischenfazit zu den Ergebnissen gezogen.

4.4.1 Prozessoptimierung NFK-Herstellung

Wie eingangs bereits erwähnt, werden am Anfang der NFK-Herstellung unterstützend CT-Aufnahmen zur Evaluierung der Prozessparameter bzw. zum Ausschluss von Fertigungsfehlern herangezogen. Die nachfolgend gezeigten CT-Aufnahmen wurden zum Teil bereits in einer Veröffentlichung publiziert. [136] Zu den einzustellenden Parametern zählen die Vorkonditionierung der einzelnen Bestandteile des NFK (PA-Folien und Gewebe), Lagenaufbau, und Heißpressparameter (Druck, Presstemperatur, Verweildauer, Kühltemperatur).

Der Lagenaufbau wurde im Rahmen des Projekts *DeFiCoat* definiert und für die folgenden Prüfungen eine Dicke von etwa 4 mm angestrebt. Die textilen Halbzeuge sind jeweils in Längsrichtung der Kettfäden ausgerichtet, sodass alle Lagen in gleicher Richtung übereinander liegen. Da es sich um kein konkretes Bauteil handelt, welches speziellen konstruktiven Anforderungen entsprechen muss, wird keine Optimierung der Ausrichtung der einzelnen Lagen, beispielsweise Verdrehungen um 45° oder 90° vorgenommen. Für die Anordnung werden insgesamt vier Textillagen und 10 Lagen PA-Folie gewählt und alternierend übereinandergestapelt (siehe Abbildung 78). Es werden je zwei PA-Folien statt einer einzelnen verwendet, um nach dem Heißpressvorgang eine vollständig imprägnierte Faser Oberfläche zu erhalten.

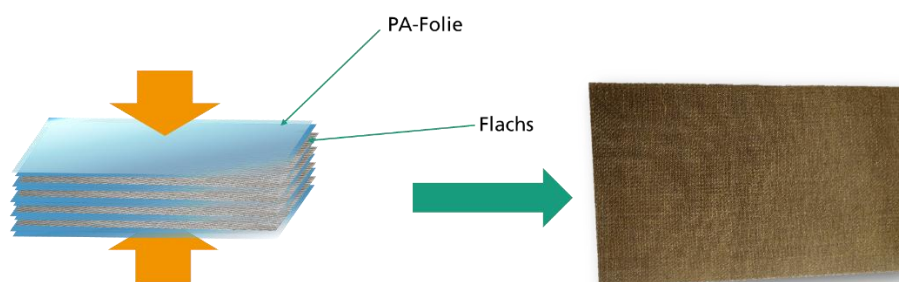


Abbildung 78: Anordnung der textilen Halbzeuge und der PA-Folien vor dem Heißpressvorgang und resultierender NFK in den Maßen von ca. 35 cm x 27 cm.

Die CT-Aufnahmen für die Proben vor der Prozessoptimierung an der Heißpresse sind in Abbildung 79 dargestellt. Die dunklen Bereiche zeigen Einschlüsse von Luft in der Struktur, die durch beispielsweise zu geringe Anpressdrücke und zu kurze Vortrocknung der textilen Halbzeuge und PA-

Matrices zustande kommen. Zu Anfang werden die NFK nur auf 100 °C abgekühlt. Die NFK-Platten sind bei Auffahren der Heißpresse aufgesprungen, da die ausgedehnte Luft und Restfeuchte nicht langsam entweichen kann und sich schlagartig ausdehnt. Dies kann durch Einstellung der Abkühltemperatur auf 80 °C vermieden werden.

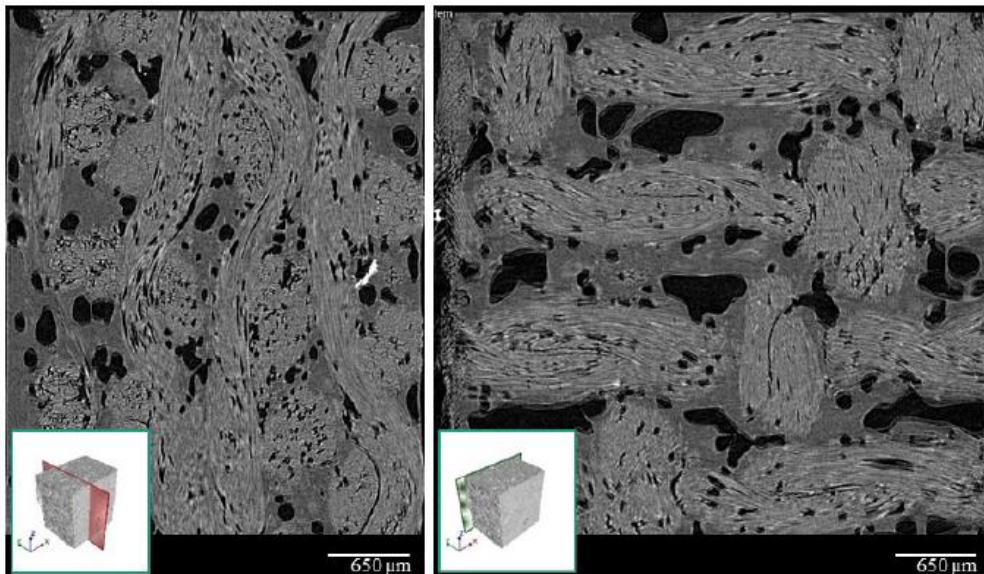


Abbildung 79: F-EP-PA 6 vor Prozessoptimierung. [136]

Durch Anpassung der Konditionierung können in den CT-Aufnahmen keine größeren Lufteinschlüsse beobachtet werden, als die, die in den natürlich vorkommenden Hohlräumen der Naturfasern zu finden sind. Die Konditionierung wird anschließend festgelegt auf die in Kapitel 3.2 aufgeführten Parameter.

In Abbildung 80 sind die CT-Aufnahmen der optimierten Probe F-EP-PA6 dargestellt sowie in Abbildung 81 die Probe F-PA6. In beiden Fällen fügt sich die PA-Matrix mit den Fasern und behandelten Fasern zu einem Verbund zusammen, ohne dass Lufteinschlüsse in der Matrix oder an den Grenzflächen zu beobachten sind.

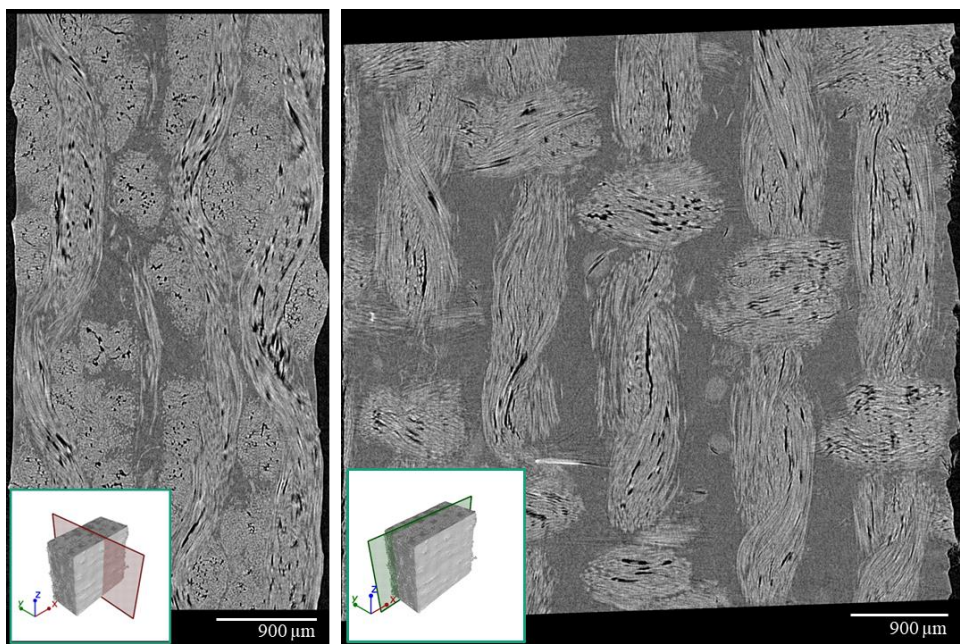


Abbildung 80: F-EP-PA6 nach Prozessoptimierung

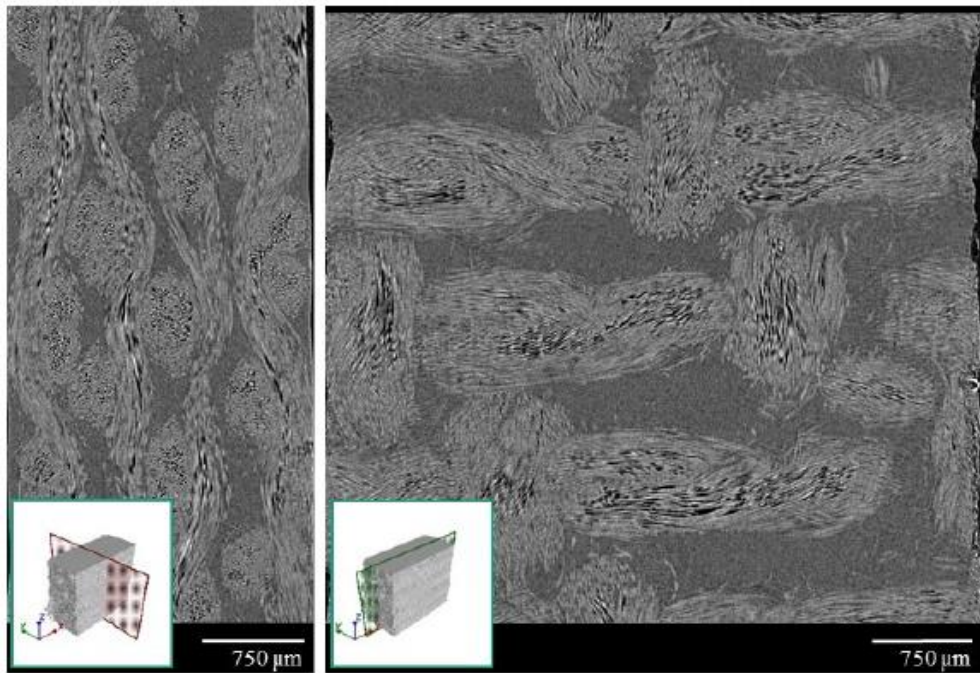


Abbildung 81: F-PA6 nach optimierten Prozessparametern. [136]

4.4.2 Zugprüfungen der NFK

Zur Evaluierung der mechanischen Kennwerte der NFK werden aus jeder Platte je 5 Zugprüfkörper in Richtung der Kettfäden herausgesägt und geprüft. Die Proben werden nach Behandlung der textilen Halbzeuge sowie nach den eingesetzten Matrices unterschieden. Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits in einer Veröffentlichung publiziert. [132]

In Abbildung 82 sind die Ergebnisse der Zugprüfungen der NFK mit PA 6-Matrix dargestellt. Auf der linken Y-Achse (in Balkendarstellung) sind die Zug-Moduln aufgetragen, auf der rechten Y-Achse (Punktdarstellung) die Zugfestigkeiten. Die X-Achse zeigt die Probenbezeichnungen und ist gestaffelt in F-PA6, F-EP-PA6, F-Si-PA6 und F-Si-EP-PA6 (blaue Farbgebung). Zusätzlich sind in der Graphik die Ergebnisse der korrespondierenden Proben nach Durchführung eines Klimawechseltests (orange/gelbe Farbgebung) dargestellt.

Die Zug-Moduln der unbewitterten Proben zeigen für die Probe F-EP-PA6 die höchsten Werte mit etwa 8,2 GPa. Die Probe mit unbehandelten Flachsgeweben F-PA6 folgt mit einem Zug-Modul von 6,6 GPa. F-Si-PA6 zeigt einen ähnlichen Wert von etwa 5,9 GPa und liegt innerhalb der Standardabweichungen von F-PA6. Den geringsten E -Modul von 4,8 GPa weist die Probe F-Si-EP-PA6 auf – entgegen der Erwartung, dass die EP-Beschichtung, wie bei F-EP-PA6, zu einem stark erhöhten Kennwert führt. Die Zugfestigkeiten dagegen zeigen sowohl für die unbehandelte Probe F-PA6 mit 98 MPa, als auch für die Probe F-EP-PA6 mit 93 MPa sehr ähnliche Werte. Die Probe F-Si-PA6 liegt bei 80 MPa, während die Probe F-Si-EP-PA6 auch hier den geringsten Wert zeigt mit 67 MPa.

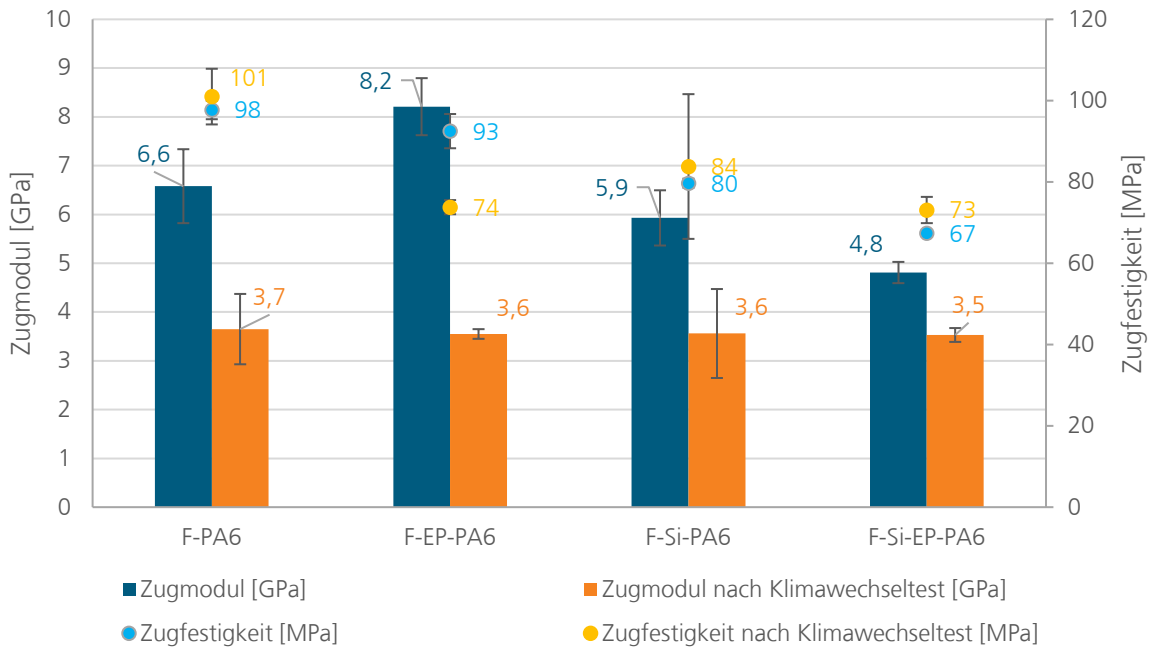


Abbildung 82: Zugprüfungen der NFK mit PA 6-Matrix. Zug-Moduln (Balken) in GPa und Zugfestigkeiten (Punkte) in MPa. (eigene Veröffentlichung [132])

Durch eine Klimawechselbewitterung mit Temperaturschwankungen im Bereich $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Einfluss von einer relativen Luftfeuchtigkeit $>93\%$ ist von einer Schädigung auszugehen, die aufgrund der erhöhten Hydrophobierung der EP-behandelten und silaniserten Gewebe geringer ausfallen sollte. Die Ergebnisse der Bewitterung zeigen allerdings, dass alle Proben auf ein ähnliches Niveau abfallen und ihre E -Moduln um etwa die Hälfte sinken und nun zwischen $3,7\text{ GPa}$ (F-PA6) und $3,5\text{ GPa}$ (F-Si-EP-PA6) liegen. Auffällig ist hierbei, dass die Standardabweichungen für die EP-beschichteten Proben F-EP-PA6 und F-Si-EP-PA6 relativ gering sind, im Vergleich zu den unbeschichteten Proben. Die Zugfestigkeiten der Proben zeigen ein abweichendes Ergebnis. Für die Proben F-PA6, F-Si-PA6 und F-Si-EP-PA6 sind die Werte im Vergleich zu den unbewitterten Proben leicht gestiegen – wobei die Probe F-Si-PA6 starke Streuungen und somit eine hohe Standardabweichung aufweist und F-PA6 ebenfalls in der Standardabweichung der unbewitterten Probe liegt. Somit sind die Absolutkennwerte keine valide Basis für Interpretationen. F-EP-PA6 hingegen startet mit hohen Ausgangswerten, zeigt aber eine deutliche Verringerung der Kennwerte durch die Bewitterung. Eine mögliche Erklärung für die gestiegenen Zugfestigkeiten ist eine Wasseraufnahme der PA-Matrix während des Klimawechseltests. Die Polyamidmatrix kann aufgrund ihrer Amid-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen aus der nahezu gesättigten Umgebung der künstlichen Bewitterung aufnehmen. [69] Die Wasseraufnahme wirkt im Polyamid wie ein Weichmacher, sodass die Festigkeit verringert wird. Zusätzlich kann sich die Dehnbarkeit erhöhen. [137] Gemeinhin gilt allerdings, dass die Festigkeit eines Materials zum Teil genauer über eine Biegeprüfung bestimmt werden kann, als über eine Zugprüfung. [106] Dies liegt daran, dass bei einem Zugversuch selbst minimale Abweichung durch eine schräge Einspannung zu einer inhomogenen Spannung im Prüfkörper führt, die gerade bei spröden Proben nicht durch Verformung ausgeglichen werden kann. [106] Da es sich um mehrlagige, naturfaserverstärkte Composites handelt, ist es möglich, dass einzelne Lagen nicht ideal übereinander liegen und auch beim Heißpressvorgang verrutscht sein können. Inhomogenitäten im Material können daher bei Zugversuchen zu größeren Abweichungen führen, als es bei Biegeprüfungen der Fall ist.

Die Dehnungen der NFK unbewittert und nach Bewitterung sind in Tabelle 7 dargestellt. Hier zeigt sich, dass in allen Fällen eine gesteigerte Dehnung durch die Bewitterung auftritt. Dies kann an der Feuchteaufnahme des PA sowie an einer Feuchteaufnahme der Fasern liegen.

Tabelle 7: Übersicht über die Zugdehnungen der PA 6-Composites im Vergleich zu ihren bewitterten Analoga.

Zugdehnungen [%]	F-PA6	F-EP-PA6	F-Si-PA6	F-Si-EP-PA6
Nicht bewittert	3,58 ± 0,32	2,33 ± 0,20	6,13 ± 0,28	5,05 ± 0,38
Klimawechselbewittert	5,60 ± 0,50	4,40 ± 0,30	8,10 ± 0,39	6,50 ± 0,30

Eine Verringerung der *E*-Moduln bedeutet, dass der linear-elastische Bereich am Anfang einer Zugdehnung elastischer geworden ist. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Wasseraufnahme durch den Klimawechseltest darstellen. Die Aufnahme von Wasser wirkt ähnlich wie ein Weichmacher und verringert somit die Steifigkeit. Zusätzlich kann es durch die Wasseraufnahme zu einer verringerten Kraftübertragung zwischen Fasern und Matrix kommen. Sowohl Polyamid als auch die Naturfasern nehmen Wasser aus der Umgebung auf und können dadurch zu einer verringerten Faser-Matrix-Haftung und somit insgesamt zu verringerten mechanischen Kennwerten führen.

Um die Eigenschaften des technischen Thermoplasts PA 6 mit denen eines PA 11 zu vergleichen, das eine niedrigere Schmelztemperatur und einen hydrophoberen Charakter aufgrund von längeren und damit unpolaren Kohlenstoffketten zwischen den Peptidbindungen hat, sind in der nachfolgenden Abbildung 83 die Zugprüfungsergebnisse der NFK mit PA 11 Matrix dargestellt. Auch hier werden zunächst unbewitterte Proben und anschließend klimawechselbewitterte Proben geprüft.

Für die unbewitterten Proben ist eine ähnliche Kennwertabstufung zu beobachten, wie bei den PA 6-Proben. Auch hier liegt der *E*-Modul der Probe F-EP-PA11, analog zu F-EP-PA6, mit 8,1 GPa am höchsten, gefolgt von F-PA-11 mit 6,9 GPa. Im Unterschied zu den PA 6-Proben liegen F-Si-EP-PA11 und F-Si-PA11 in einem ähnlichen Bereich mit 4,9 GPa und 4,6 GPa. Somit liegen auch die Absolutkennwerte der PA 11-Proben sehr nah an den Proben von PA 6. Auch die Zugfestigkeiten der PA 11-Composites liegen leicht über den Werten der PA 6-Composites und zeigen die gleichen Tendenzen.

Im Unterschied zu den PA 6-Composites sind die Ergebnisse nach den Bewitterungen in der Klimawechselumgebung insgesamt höher. Die PA 11-Proben haben höhere *E*-Moduln für die Proben mit EP-Beschichtung. F-EP-PA11 liegt nach der Bewitterung noch bei 5,4 GPa und F-Si-EP-PA11 bei 4,1. Die unbeschichteten Proben liegen bei 3,6 GPa (F-PA11) und 3,3 GPa (F-Si-PA11). Die gestiegenen Zugfestigkeiten deuten auch hier auf eine Wasseraufnahme der Matrices hin.

Da die *E*-Moduln auch in diesem Fall sinken, kann von einer Verminderung der Faser-Matrix-Kraftübertragung ausgegangen werden, was möglicherweise auf den Feuchteeintrag und den negativen Temperaturen des Klimawechseltests zurückzuführen ist.

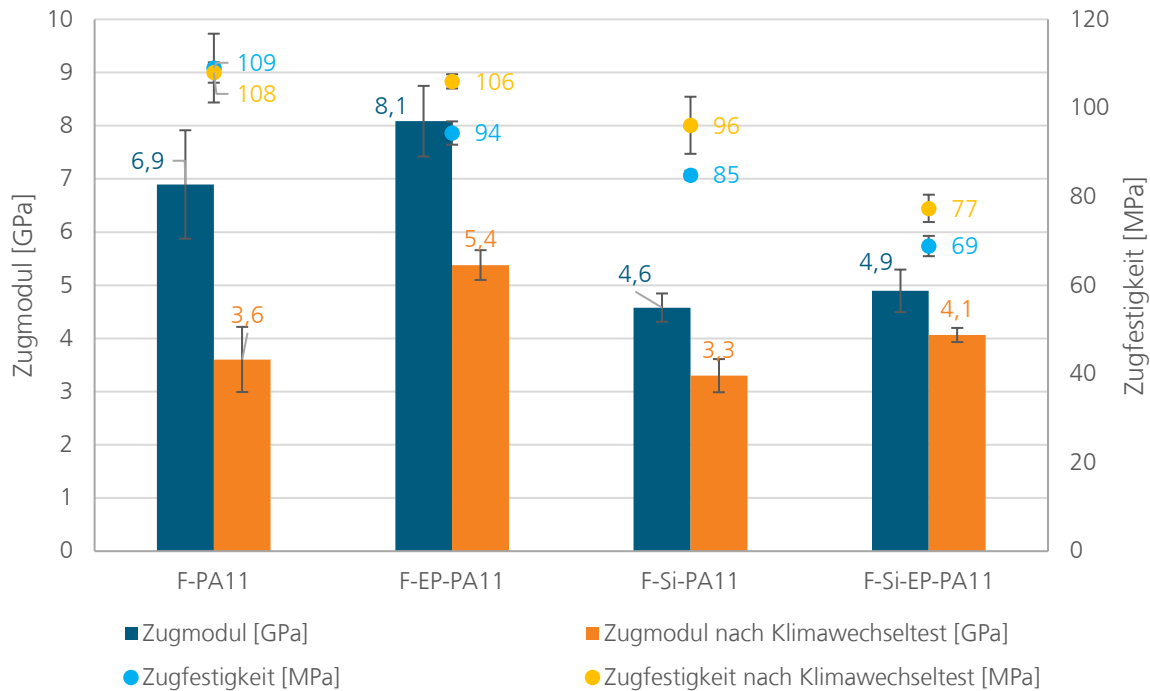


Abbildung 83: Zugprüfungen der NFK mit PA 11-Matrix. Zug-Moduln (Balken) in GPa und Zugfestigkeiten (Punkte) in MPa (eigene Veröffentlichung [132]).

PA 11 hat im Gegensatz zu PA 6 eine höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Hauptkette zwischen den Peptidbindungen, weshalb PA 11 im Allgemeinen weniger polar ist und zu einer geringeren Wasseraufnahme neigt. PA 6 kann im Durchschnitt etwa 10 % Wasser bis zur Sättigung aufnehmen, während PA 11 bei 1,85 % liegt. [69] Eigens durchgeführte Feuchteaufnahme-tests zeigen bei den vorliegenden Polyamiden für PA 6 eine Sättigungsfeuchte von etwa 4,5 % und für PA 11 1,4 %. Daher ist der insgesamt geringere Abfall der mechanischen Kennwerte möglicherweise auf eine geringere Schädigung und Delamination durch den Feuchteeintrag zurückzuführen. Eine geringere Feuchteaufnahme führt zu einem geringeren Abfall in der Festigkeit und Steifigkeit.

In Tabelle 8 sind die Zugdehnungen der PA 11-Composites aufgeführt. Auch hier zeigt sich eine Zunahme der Zugdehnungswerte für die bewitterten Proben. Die Kennwerte liegen in einem sehr ähnlichen Wertebereich wie die PA 6-Composites.

Tabelle 8: Übersicht über die Zugdehnungen der PA 11-Composites im Vergleich zu ihren bewitterten Analoga.

Zugdehnungen [%]	F-PA11	F-EP-PA11	F-Si-PA11	F-Si-EP-PA11
Nicht bewittert	3,64 ± 0,40	2,38 ± 0,15	7,69 ± 0,29	5,80 ± 0,35
Klimawechselbewittert	5,34 ± 0,13	4,36 ± 0,30	8,66 ± 0,37	6,81 ± 0,46

4.4.1 Biegeprüfungen der NFK

Biegeprüfungen dienen neben Zugprüfungen als Charakterisierungsmethode von Kunststoffen und FVK, die näher an den tatsächlichen Beanspruchungen in der Gebrauchsphase eines Werkstoffs liegen. Die Biegeprüfungen unterteilen sich in diesem Kapitel analog zu den Zugprüfungen in die zwei verschiedenen PA-Matrices PA 6 und PA 11 sowie in unbewitterte Proben und deren Pendants, die einer Klimawechselbewitterung unterzogen werden.

In Abbildung 84 sind die Biegeprüfungen der in Längsrichtung (Kettfadenrichtung) präparierten Prüfkörper dargestellt. Auf der linken Y-Achse sind die Biegemoduln (Balkendarstellung) in GPa

aufgeführt. Auf der rechten Y-Achse befinden sich die Biegefestigkeiten (Punktdarstellung) in MPa. Die Farbgebung wird so gewählt, dass analog zu den Zugprüfungen die unbewitterten Proben in Blau dargestellt sind, die bewitterten Proben jeweils in Orange/ Gelb. Die höchsten Werte für die Biegemoduln zeigen die Proben F-EP-PA6 mit einem Biegemodul von 6,4 GPa. Die NFK F-PA6 und F-Si-PA6 zeigen sehr ähnliche Werte von 5,6 GPa und 5,7 GPa, wobei F-PA6 eine sehr hohe Standardabweichung aufweist. Den niedrigsten Biegemodul hat die Probe F-Si-EP-PA6 mit einem Wert von 4,2 GPa. Die Biegefestigkeiten folgen dabei den gleichen Abstufungen, wobei F-EP-PA6 mit 135 MPa den höchsten Wert aufweist, gefolgt von der silanisierten Probe F-Si-PA6 mit 95 MPa und F-PA6 mit 89 MPa. Die Biegefestigkeit der Probe mit silanisierten und EP-beschichteten Proben zeigt derweil den niedrigsten Wert von 83 MPa.

Nach dem Klimawechseltest wird ein ähnliches Verhalten beobachtet, wie zuvor bei den Zugprüfungen. Die Biegemoduln sinken auf ein ähnliches Niveau ab, wobei sich bei den Biegeprüfungen die Probe mit dem unbehandelten Referenz-Gewebe F-PA6 mit 3,6 GPa von den anderen drei Proben im Bereich 2,2-2,6 GPa deutlich unterscheidet. In diesem Fall sinken jedoch auch die Biegefestigkeiten nach der Klimawechselbewitterung deutlich. F-PA6 und F-Si-EP-PA6 zeigen eine Verringerung um 37, bzw. 32 % auf 56 MPa. F-Si-PA6 verringert sich um 56 % auf 42 MPa und den größten Verlust um 63 % zeigt F-EP-PA6 mit 50 MPa. Die Abnahme der Festigkeiten kann bei den Zugprüfungen nicht beobachtet werden. Eine Festigkeitsabnahme deutet darauf hin, dass die PA-Matrix Wasser aufgenommen hat, das wie ein Weichmacher wirkt und die Festigkeit herabsetzt. Eine Wasseraufnahme wirkt bei den vorliegenden NFK zusätzlich destruktiv aus zwei Gründen: Zum einen können Hydrolyseprozesse eine wasserinduzierte Kettenspaltung der Polyamide bewirken. Unter Einwirkung erhöhter Temperaturen werden diese des Weiteren beschleunigt. Zum anderen wird in dem durchgeführten Klimawechseltest auf Temperaturen unter dem Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt. Dabei kann in den NFK eingedrungenes Wasser zunächst zu Spannungen und schließlich auch zu Degradationen im Material durch die Ausdehnung des gefrorenen Wassers im Material führen.

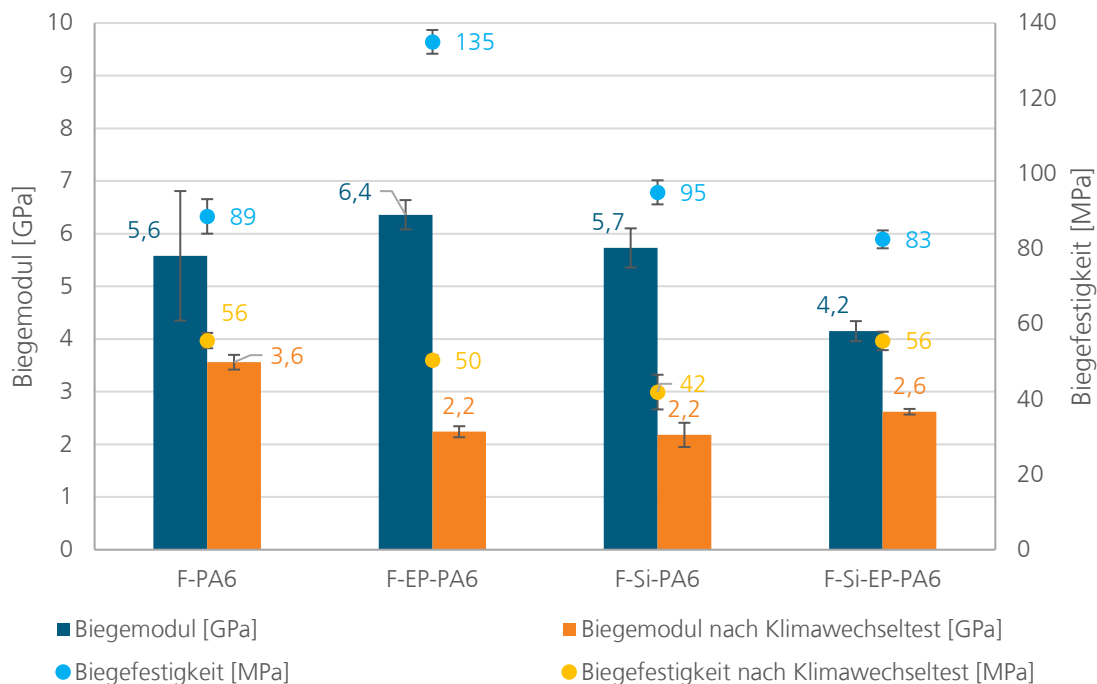


Abbildung 84: Biegeprüfungen (in Längsrichtung) der PA 6-Composites unbewittert (blau) und klimawechselbewittert (orange).

Die Ergebnisse der Vier-Punkt-Biegeprüfungen der PA 11-Composites sind in Abbildung 85 dargestellt. Bei den unbewitterten Proben ist wie bei den PA 6-Composites ein ähnlicher Verlauf zu erkennen. F-EP-PA11 zeigt mitunter den höchsten Biegemodul von 6,8 GPa, gefolgt von F-PA11 mit 5,9 GPa. F-Si-EP-PA11 liegt in einem ähnlichen Bereich wie das PA 6-Äquivalent bei 4,9 GPa. Die Probe F-Si-PA11 dagegen zeigt den geringsten E -Modul von 3,3 GPa. Die Biegefestigkeiten zeigen eine analoge Abstufung zueinander, wie die Biegemoduln von 116 MPa für F-EP-PA11, 78 MPa und 84 MPa von F-PA11 und F-Si-EP-PA11 und 49 MPa für F-Si-PA11. Nach Durchführung der Klimawechseltests ergibt sich eine ähnliche Verteilung wie für die Zugprüfungen der PA 11-Composites. Auch hier zeigen die Zugmoduln insgesamt eine Verringerung ihrer Biegemoduln, wobei F-Si-PA11 den geringsten Verlust aufweist, da zuvor ein ähnlich geringer Wert vorliegt. Die Proben mit EP-behandelten Geweben verzeichnen einen Abfall von etwa 25 %, während die Probe mit unbehandelten Geweben einen um fast 40 % reduzierten Biegemodul aufweist.

Ähnlich der Biegeprüfungen der PA 6-Composites wird für die PA 11-Proben ein Verlust der Biegefestigkeiten verzeichnet. Auch hier kann die Wasseraufnahme durch den Klimawechseltest zu Hydrolysereaktionen und Delaminationsprozessen führen, wenn auch weniger stark ausgeprägt.

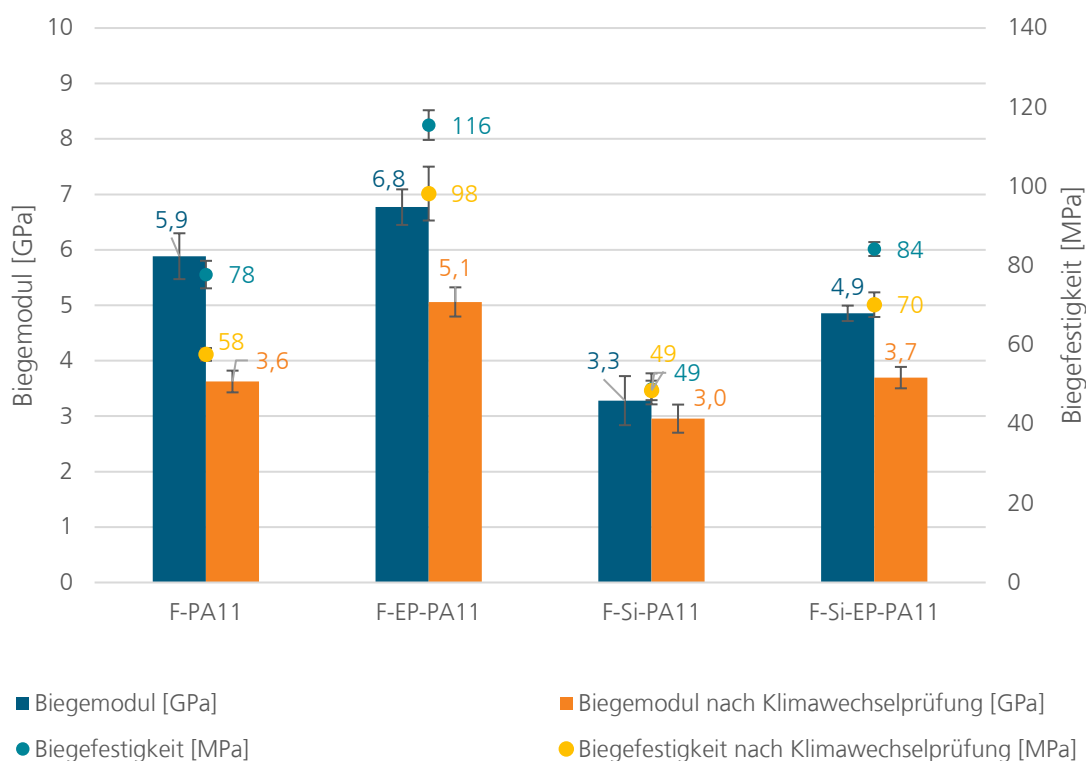


Abbildung 85: Biegeprüfungen (in Längsrichtung) der PA 11-Composites unbewittert (blau) und klimawechselbewittert (orange).

4.4.2 Zugprüfungen nach Langzeitlagerung an ausgewählten Proben (DeFiCoat)

Zusätzlich wurden in Kooperation mit den kanadischen Projektpartnern des Projekts *DeFiCoat* isotherme Langzeitlagerungen der Proben F-EP-PA6 und F-PA6 durchgeführt und gemeinsam publiziert [138]. Die Langzeitlagerungen wurden parallel bei zwei Temperaturen durchgeführt, wobei die Temperaturen auf 110 °C und 23 °C gehalten wurden. Letztere diente einem Vergleich, um den Einfluss auf die mechanischen Kennwerte der NFK von dauerhaft erhöhten Temperaturen herauszustellen.

In Abbildung 86 und Abbildung 87 sind die Zugeigenschaften der beiden Proben bei Raumtemperatur abgebildet. Die Zugfestigkeiten der Proben zeigen für F-PA6 einen Anfangswert von 69,2 MPa und steigen mit der Dauer von 1000 h sukzessive auf 80,5 MPa an. Die EP-beschichteten Proben dagegen zeigen einen um etwa 22 % höheren Ausgangswert von 84,7 MPa und steigen ebenfalls mit Zunahme der Dauer auf über 90 MPa. Nach 1000 h zeigt F-EP-PA6 einen um etwa 16 % höheren Wert für die Zugfestigkeit als der NFK mit unbehandelten Flachsgewebe. Die Zugmoduln der gleichen Proben zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Werte für die F-PA6 Proben liegen insgesamt unter denen von F-EP-PA6. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Standardabweichungen zum Teil sehr groß sind und sich überschneiden. Insbesondere die F-EP-PA6 Proben zeigen einen sehr deutlichen Anstieg von 0-1000 h auf einen etwa doppelt so hohen Wert. Eine Ursache hierfür ist der Alterungsprozess, bei welchem potentiell die teilkristallinen Bereiche des PA durch Anlagerung amorpher Polymerketten in ihrer Kristallinität steigen und somit erhöhte *E*-Moduln und Festigkeiten einhergehen. Zusätzlich kann es mit der Zeit zu einer Nachvernetzung im Duromer kommen, was wiederum die Sprödigkeit erhöht.

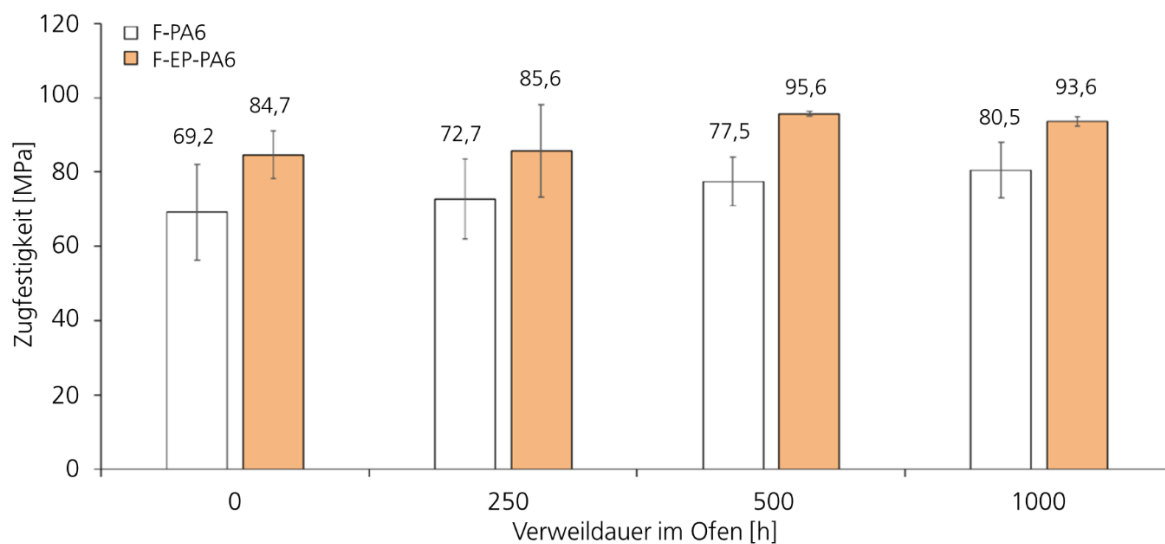


Abbildung 86: Zugfestigkeiten der Proben F-PA6 und F-EP-PA6 bei RT. (eigene Veröffentlichung [129]).

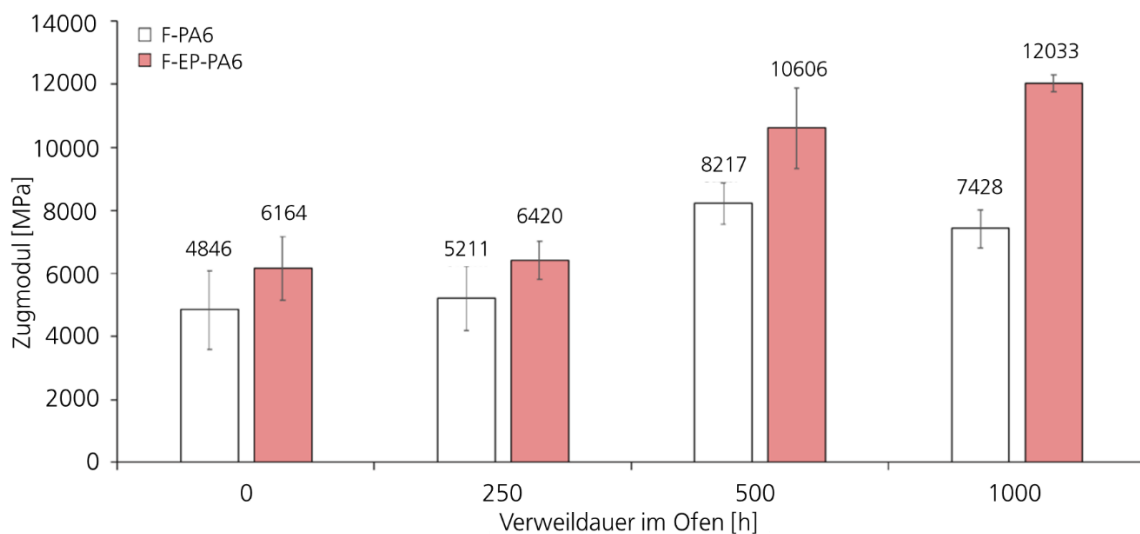


Abbildung 87: Zugmoduln der Proben F-PA6 und F-EP-PA6 bei RT. (eigene Veröffentlichung [129])

In Abbildung 88 und Abbildung 89 sind die Ergebnisse der Zugprüfungen nach thermooxidativen Bedingungen von 110 °C für 0 bis 1000 h abgebildet. Ungeachtet der Bewitterungsdauer liegen die Composites mit EP-behandelten Flachsfasern in ihren mechanischen Kennwerten höher als die Proben mit unbehandelten Flachsgeweben. Bei beiden Composites ist in dem Zeitraum von 0 bis 1000 h eine tendenzielle Abnahme der Zugfestigkeiten zu beobachten. Das Verbundsystem in sich ist sehr komplex und besteht aus den Komponenten Fasern, Matrix und Beschichtung. Für die Beschichtung, sprich das EP-System, wurde im Kapitel Epoxidharz-Charakterisierung analog eine Bewitterung unter den Bedingungen RT und 110 °C von 0 bis 1000 h durchgeführt. Hierbei ist zu beobachten, dass das Harzsystem bis 500 h Alterung relativ konstant bleibt, während nach 1000 h ein leichter Anstieg in den mechanischen Kennwerten zu verzeichnen ist. Demnach ist davon auszugehen, dass die Naturfasern und/oder die Polyamidmatrix im Alterungsprozess beteiligt sind und an Zugfestigkeit verlieren. Die nachgestellte Alterung im Ofen bei 110 °C wurde daher auch an der Matrix (siehe Polyamid-Matrices) durchgeführt. PA 6 zeigt durch die Ofenlagerung einen leichten Anstieg der Sprödigkeit in Form von tendenziell erhöhten maximalen Spannungen und Dehnungen. Die Bruchspannungen und Bruchdehnungen dagegen fallen ab. Die Abnahme der Zugfestigkeit kann mit der thermisch induzierten Kettenspaltung der Polyamidketten erklärt werden. [84,139–141] Zusätzlich wirkt sich auch bei Naturfasern eine Langzeitbewitterung negativ auf die mechanischen Kennwerte aus, wodurch auch im Fall von Flachs Zersetzungsprozesse stattfinden können, selbst wenn die Einzelbestandteile der Faser für kurze Einwirkdauern bis ca. 200 °C thermisch stabil sind. [34]

Die *E*-Moduln der Proben zeigen analoges Verhalten zu den bei RT gelagerten Proben. Die Kennwerte der Moduln verdoppeln sich nahezu im betrachteten Zeitraum, sodass hier von einer Versprödung ausgegangen werden kann. [84]

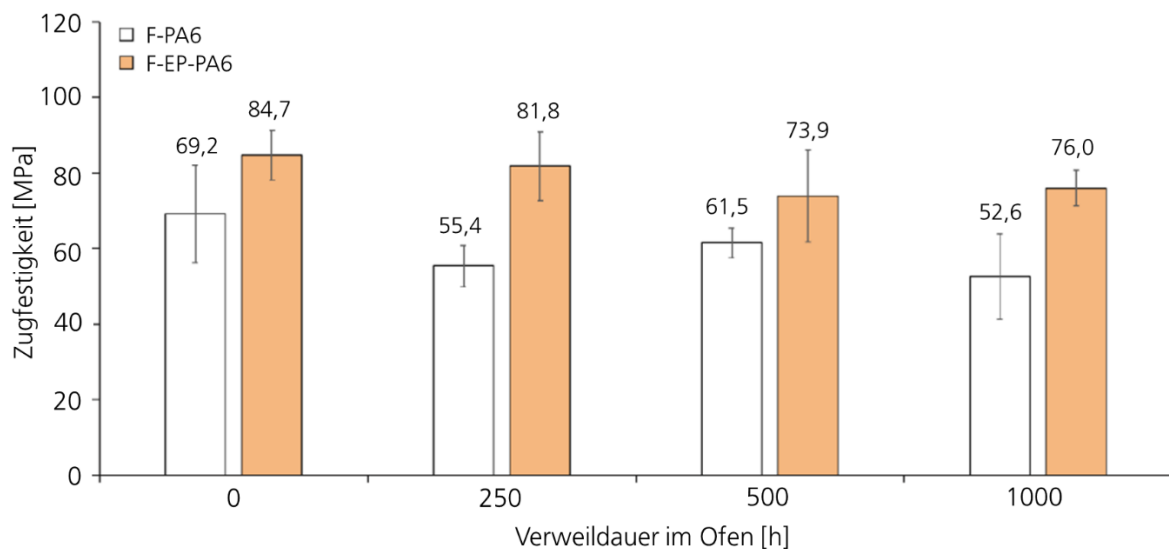


Abbildung 88: Zugfestigkeiten der Proben F-PA6 und F-EP-PA6 bei 110 °C. [138]

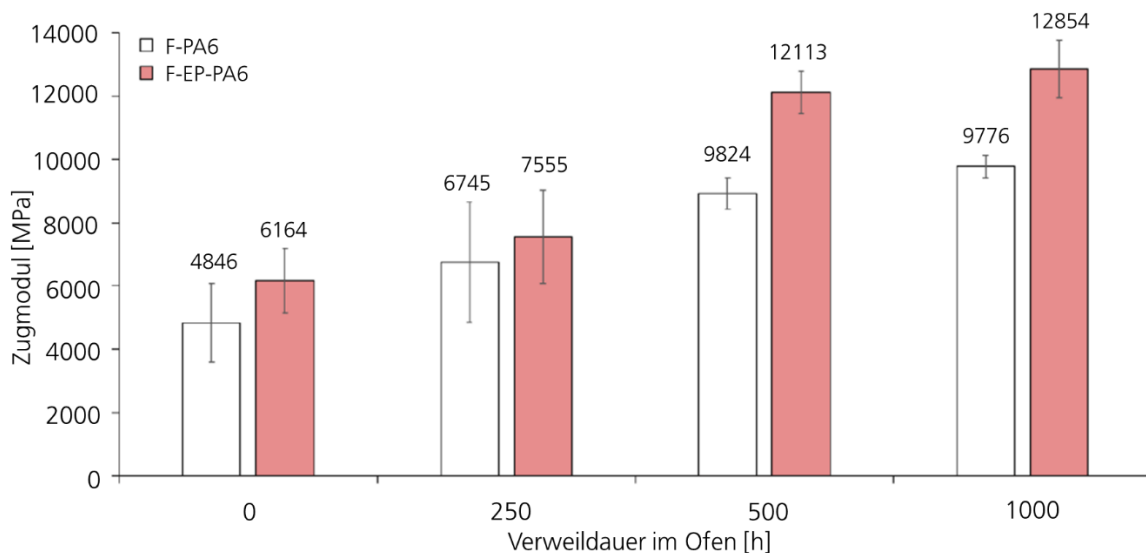


Abbildung 89: Zugmoduln der Proben F-PA6 und F-EP-PA6 bei 110 °C. [138]

4.4.3 REM-Aufnahmen der NFK

Analog zu den bewitterten textilen Halbzeugen werden auch die Querschnitte geprüfter Zugprüfkörper der NFK unter einem Rasterelektronenmikroskop begutachtet, um etwaige Unterschiede zwischen unbewitterten und bewitterten Proben zu analysieren. Die Querschnitte sind nicht geschliffen, um die Oberflächen herausgezogener Fasern aus der Matrix genauer beurteilen zu können. Aufgrund der gesenkten Zugeigenschaften nach der Klimawechselbewitterung sind insgesamt stärkere Delaminationen und ggf. eine brüchigere Matrix zu erwarten. Für einen besseren Vergleich werden zunächst die NFK mit PA 6-Matrix jeweils nach Behandlungsmethode (vor und nach Bewitterung) geordnet bewertet und anschließend die PA 11-Composites. Es werden für die Beurteilung jeweils die gleichen Vergrößerungen (1.000x) herangezogen. Die ausgewählten Stellen zeigen die eingebetteten Fasern. Besondere Stellen, an denen bspw. freiliegende Fasern, anhaftende Matrix und Fiber-Pullouts zu erkennen sind, werden mit Pfeilen markiert. Freiliegende Fasern, Löcher (Fiber-Pullouts) in der Matrix kennzeichnen Delaminationseffekte und stehen für generell schlechte Kraftübertragung und somit geringere mechanische Kennwerte. Brechen Fasern mit gerader Bruchkante, ohne dass die aus der Matrix herausgezogen werden, kann dies auf eine zu starke Faser-Matrix-Haftung hindeuten, sodass die Proben spröde sind. [86] Grundsätzlich ist bei der bildgebenden Analytik in Form von REM-Aufnahmen zu beachten, dass diese nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus einem makroskopischen Gefüge liefern und somit keine alleinige Beurteilung über kraftschlüssige Verbindungen von Verbundwerkstoffen erlauben. Daher dienen diese Aufnahmen lediglich der Unterstützung der Ergebnisse aus den mechanischen Prüfungen.

In Abbildung 90 sind die PA 6-Verbundwerkstoffe aufgeführt: jeweils auf der linken Seite befinden sich die unbewitterten Proben, auf der rechten Seite jeweils die Klimawechselproben.

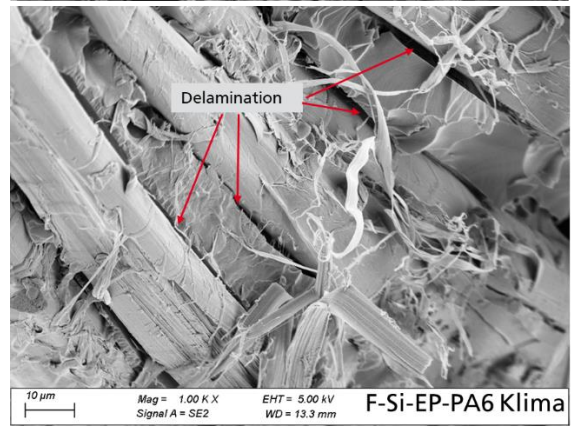
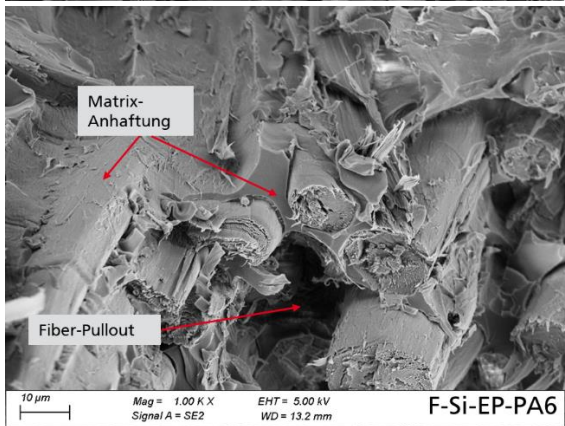
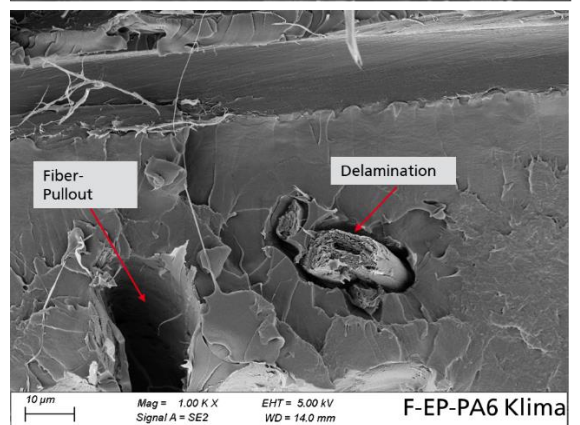
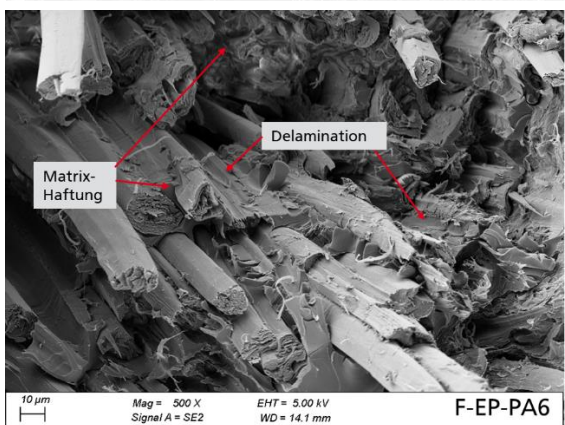
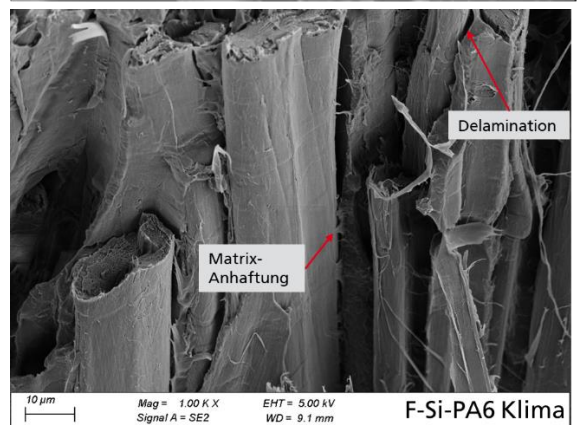
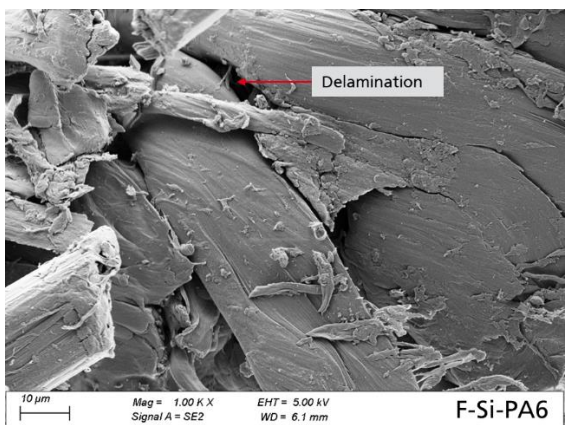
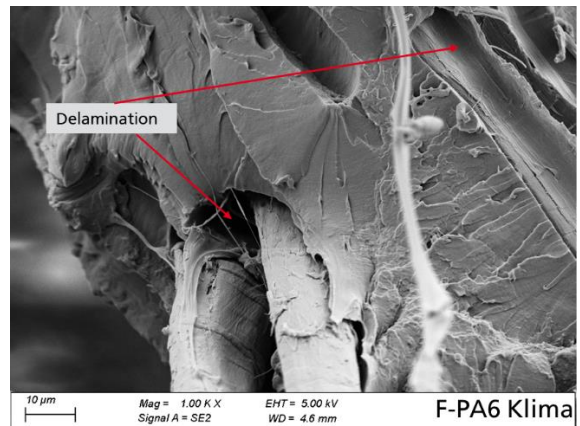
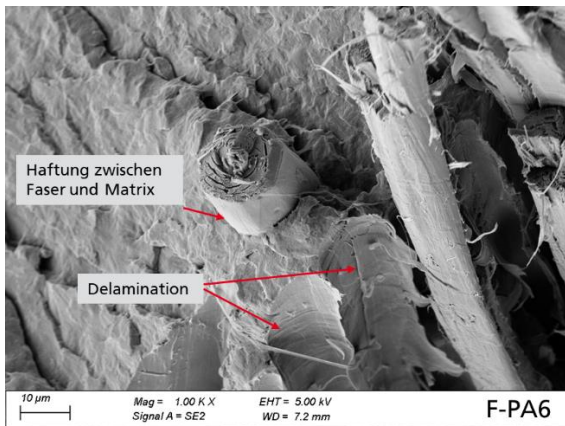


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Zugprüfkörpern der PA 6-NFK vor und nach Bewitterung mittels Klimawechseltest.

F-PA6 zeigt eine herausstehende Flachsfaser, die an ihrer Faser-Matrix-Grenzschicht eine gute Anhaftung vermuten lässt. In derselben Aufnahme befinden sich jedoch auch mehrere Stellen, an

denen Fasern von der Matrix getrennt wurden und delaminiert vorliegen. In der Klimawechselprobe F-PA6 Klima sind ebenfalls mehrere Delaminationen zu erkennen.

In der Aufnahme von F-Si-PA6 ist ebenfalls eine Faser mit Separation von der Matrix zu erkennen. Die Aufnahme der klimawechselbewitterten Probe zeigt an einigen Stellen Reste der Matrix an der Faseroberfläche (Matrix-Anhaftungen) sowie auch Delaminationen der Fasern von der Matrix. Die Proben mit einer EP-Beschichtung auf der Faseroberfläche sind spröder und es wird insgesamt beobachtet, dass in den Faserfraktionen mehr Rückstände von Matrix oder EP-Beschichtung verbleiben. Eine genaue Unterscheidung, ob es sich um die PA-Matrix oder die EP-Beschichtung handelt, ist anhand von REM-Aufnahmen nicht möglich. Bei F-EP-PA6 sind neben diesen Rückständen jedoch auch mehrere Delaminationen zu sehen. Etwas besser zu erkennen sind die geringeren Anhaftungen von Fasern an der Matrix bei der bewitterten Probe F-EP-PA6 Klima, bei welcher mehrere Fiber-Pullouts (in der Abbildung ist exemplarisch ein Pullout gezeigt) und Delaminationen zu beobachten sind.

F-Si-EP-PA6 zeigt analog zu F-EP-PA6 im unbewitterten Zustand mehrere Stellen mit Rückständen von Matrix bzw. EP-Beschichtung auf und zwischen den Fasern. Auch in dieser Aufnahme sind Fiber-Pullouts zu erkennen. Deutlicher sind die Delaminationen bei der klimawechselbewitterten Probe F-Si-EP-PA6 Klima in der Aufnahme zu sehen. Die einzelnen Schichten von EP bzw. Matrix zeigen zwischen den Fasern deutlich erkennbare Lücken, was eine geringere Kraftübertragung zur Folge hat und dadurch zu verringerten mechanischen Kennwerten führt.

Die nachfolgende Abbildung 91 beinhaltet die Gegenüberstellung der PA 11-Verbundwerkstoffe. Herausstehende Fasern ohne Anhaftungen von Matrix auf der Oberfläche, wie bei F-PA11, deuten auf eine geringe Faser-Matrix-Haftung hin. Eine geringere Haftung führt unter Krafteinwirkung zur Delamination. Gleichzeitig sind in der Aufnahme von F-PA11 mehrere Stellen zu erkennen, in denen die Fasern ohne sichtbare Lücken in der Matrix eingebettet sind. Die Probe F-PA11 Klima zeigt ebenfalls Stellen, an denen Matrix-Reste auf den Faseroberflächen verbleiben, während gleichzeitig freigelegte Fasern für eine Delamination sprechen.

Die Aufnahme von F-Si-PA11 deutet vergleichsweise gute Faser-Matrix-Anhaftungen an, da sich auf den Fasern über die Probenoberfläche mehrere Stellen befinden, an denen Rückstände der Matrix zu erkennen sind. Das Versagen der Probe ist somit nicht eindeutig auf eine geringe Kraftübertragung zwischen Fasern und Matrix zurückzuführen. Die korrespondierende Klimawechselprobe F-Si-PA11 Klima hingegen zeigt zusätzlich an mehreren Stellen Delaminationen in Form von freiliegenden Fasern.

Die Probe mit EP-beschichteten Fasern F-EP-PA11 ist in der Darstellung darunter zu finden und zeigt äquivalent zu den PA 6-Proben zusammenhaftende Faserbereiche mit Matrix bzw. EP-Beschichtung in den Zwischenräumen, was auf eine vergleichsweise gute Kraftübertragung schließen lässt. Nach der Klimawechselbewitterung (F-EP-PA11 Klima) sind freiliegende Fasern zu erkennen und Lücken zwischen Faser und Matrix/ EP-Beschichtung.

Ein ähnliches Bild liefern die Aufnahmen von F-Si-EP-PA11, in welchen mehrere Stellen mit Fasern zu erkennen sind, die einige Rückstände an Matrix bzw. EP-Beschichtung auf der Oberfläche zeigen. Bei der bewitterten Probe F-Si-EP-PA11 Klima sind zudem auch Fiber-Pullouts zu erkennen.

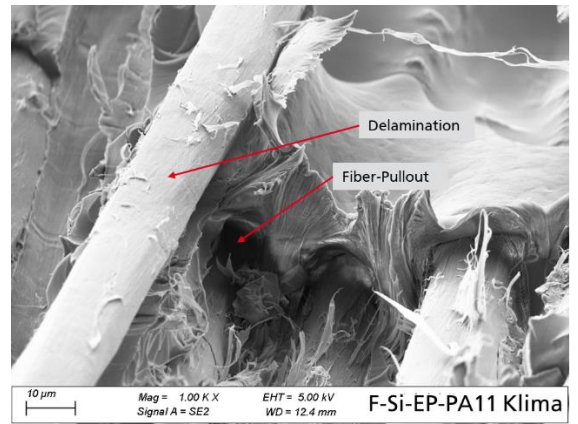
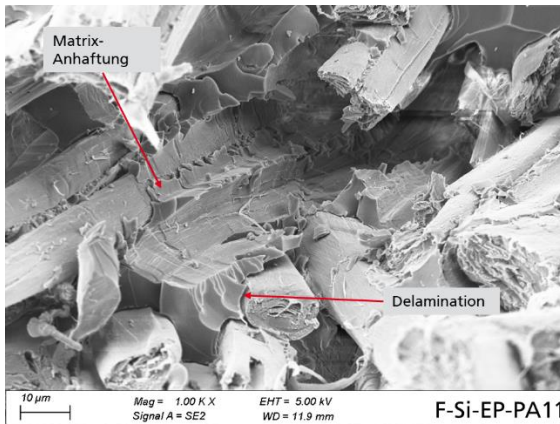
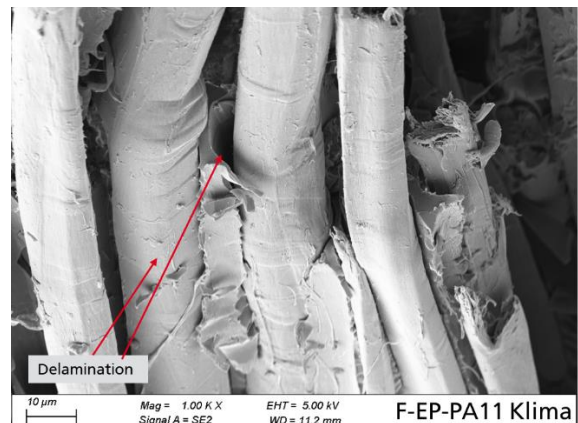
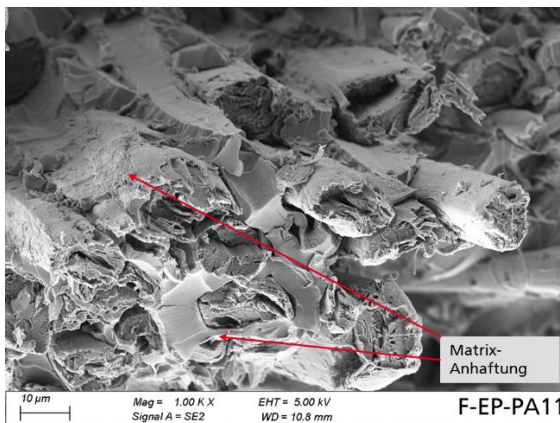
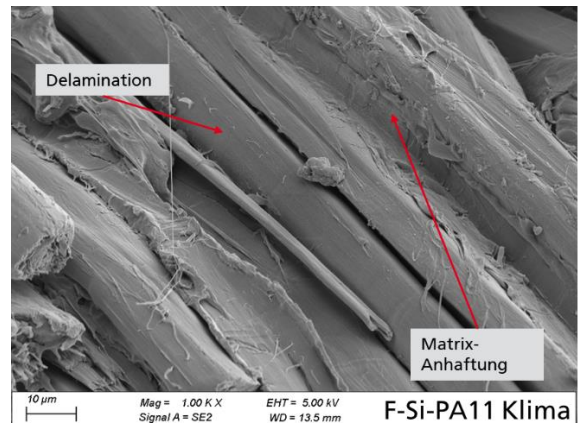
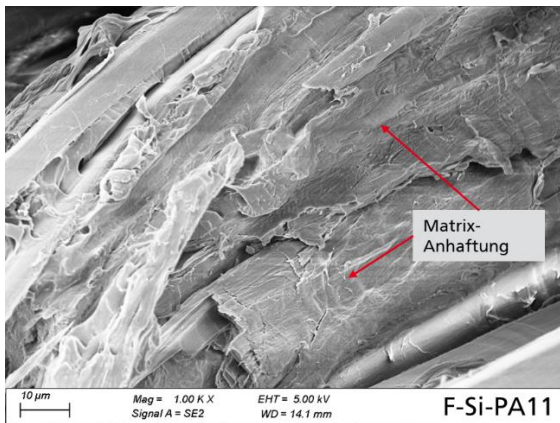
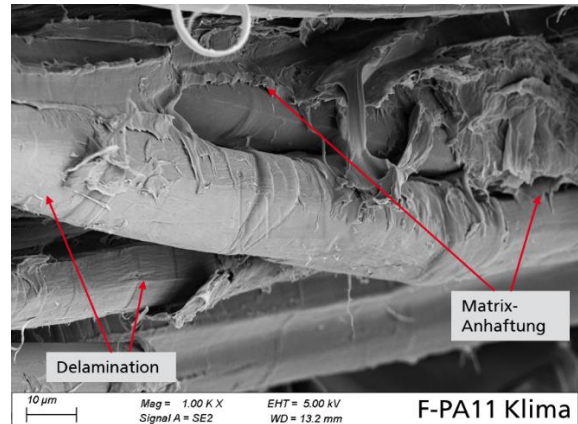
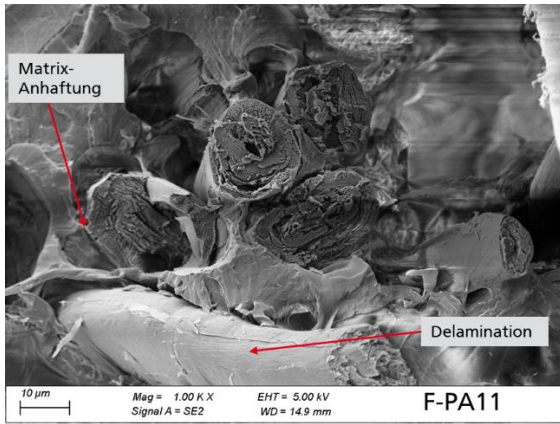


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Zugprüfkörpern der PA 11-NFK vor und nach Bewitterung mittels Klimawechseltest.

Insgesamt ist es nicht eindeutig möglich, allein auf Basis der REM-Aufnahmen eine Aussage über die Grenzflächenqualität der Verbundwerkstoffe zu treffen. In nahezu allen Proben konnten sowohl Stellen mit Matrix-Anhaftungen und somit einer kraftschlüssigen Verbindung zwischen Fasern und Matrix beobachtet werden als auch delaminierte Fasern und Fiber-Pullouts. Im Wissen über die mechanischen Kennwertverluste nach den Klimawechselbewitterungen können einige beobachtete Delaminationen als Grund für das mechanische Versagen herangezogen werden. Größere Differenzen in den mechanischen Kennwerten vor und nach der Bewitterung sind gerade bei den Proben F-PA6 bzw. F-PA11 und F-EP-PA6 bzw. F-EP-PA11 zu beobachten. In diesen Fällen sind auch auf den REM-Aufnahmen nach der Bewitterung stark ausgeprägte Delaminationen und weniger Stellen mit Rückständen von Matrix auf den Faseroberflächen zu finden.

4.4.4 TGA-Messungen NFK

Die TGA-Messungen der NFK werden im Folgenden gestaffelt nach Matrix aufgeführt. In Abbildung 92 sind zunächst die TGA-Kurven der drei verwendeten Polymere dargestellt. Bei dem verwendeten Epoxidharz handelt es sich um EP mit 10 % Reaktivverdünner, wie in Kapitel 4.1 definiert. Im Nachfolgenden wird eine EP-Beschichtung mit 10 % Reaktivverdünner daher mit EP abgekürzt. Während das EP nach ca. 325 °C beginnt thermisch zu degradieren, ist dies bei den Polyamiden erst im Bereich 375-400 °C zu beobachten. Beide Polyamide zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Ein leichter Unterschied ist dabei für den Anfangsbereich zu beobachten, in dem PA 6 vermeintlich einen höheren Massenverlust aufweist. In diesem Bereich wird Wasser freigesetzt. PA 6 hat in diesem Bereich eine Massenabnahme von 2,3 % während PA 11 bei etwa 0,9 % liegt. Der Peak des Zersetzungsmaximums (detektiert als DTG-Peak) liegt für PA 11 bei 441,8 °C und für PA 6 etwas verzögert bei 461,0 °C.

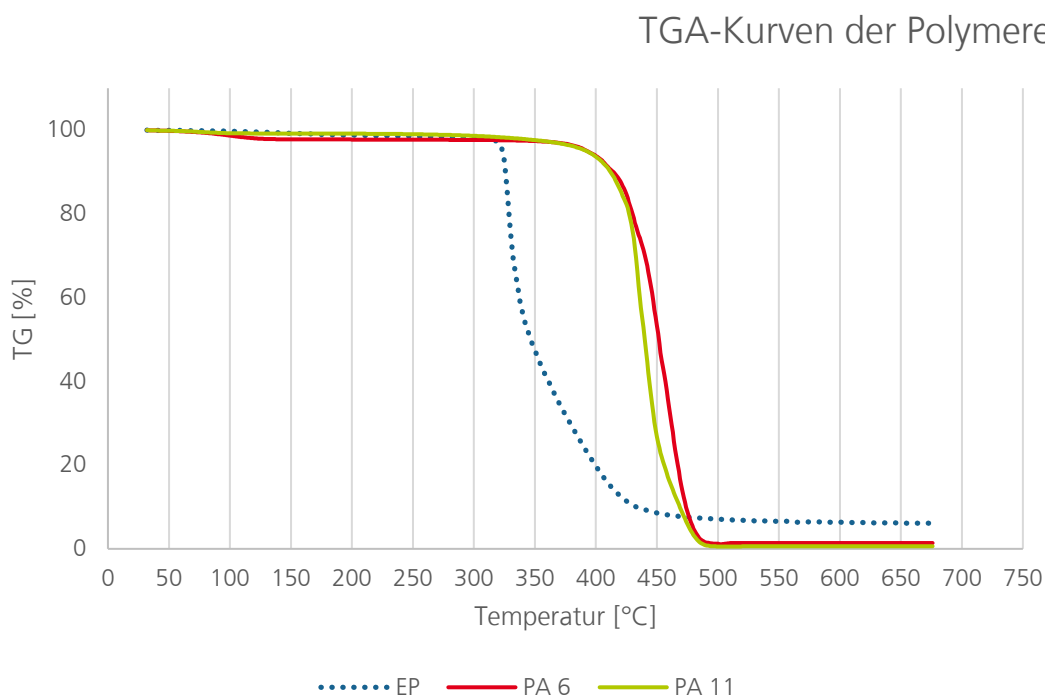


Abbildung 92: TGA-Kurven der Beschichtung EP (=Epoxidharzsystem mit 10 % Reaktivverdünner) sowie der beiden Polyamidmatrices PA 6 und PA 11.

Im Verbundwerkstoff ergeben sich Mischkurven aus dem Matrix-Polymer, ggf. der Duromer-Beschichtung und den Naturfasern. Für die Referenz-NFK F-PA6 und F-PA11 zeigen sich jeweils zwei DTG-Peaks (siehe Abbildung 93 und Abbildung 94). In beiden Fällen liegt der erste Zersetzungspunkt bei etwa 360 °C und der zweite bei 437 °C für F-PA6 bzw. 462 °C für F-PA11. Die Peaks

bei 360 °C korrelieren mit denen der reinen Flachsproben. Die Peaks von PA 11 und PA 6 im NFK hingegen verhalten sich umgekehrt zu ihren Einzelmessungen. Der Beginn der jeweiligen Peaks zeigt allerdings keinen scharfen Übergang und ist somit in einem ähnlichen Bereich wie die reinen Matrices zu verorten.

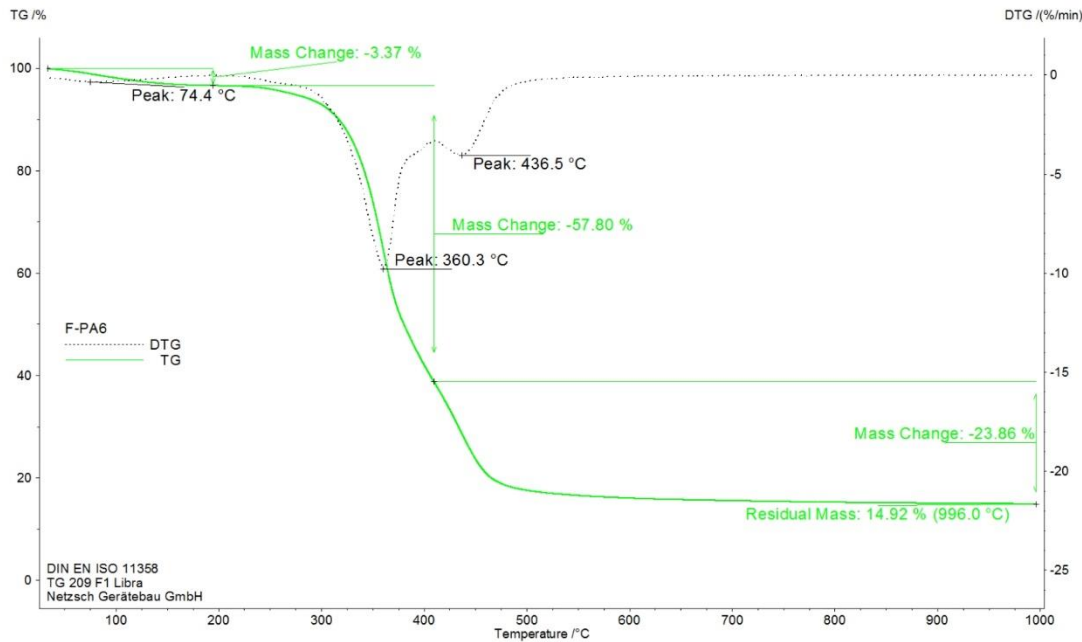


Abbildung 93: TGA-Kurve von F-PA6.

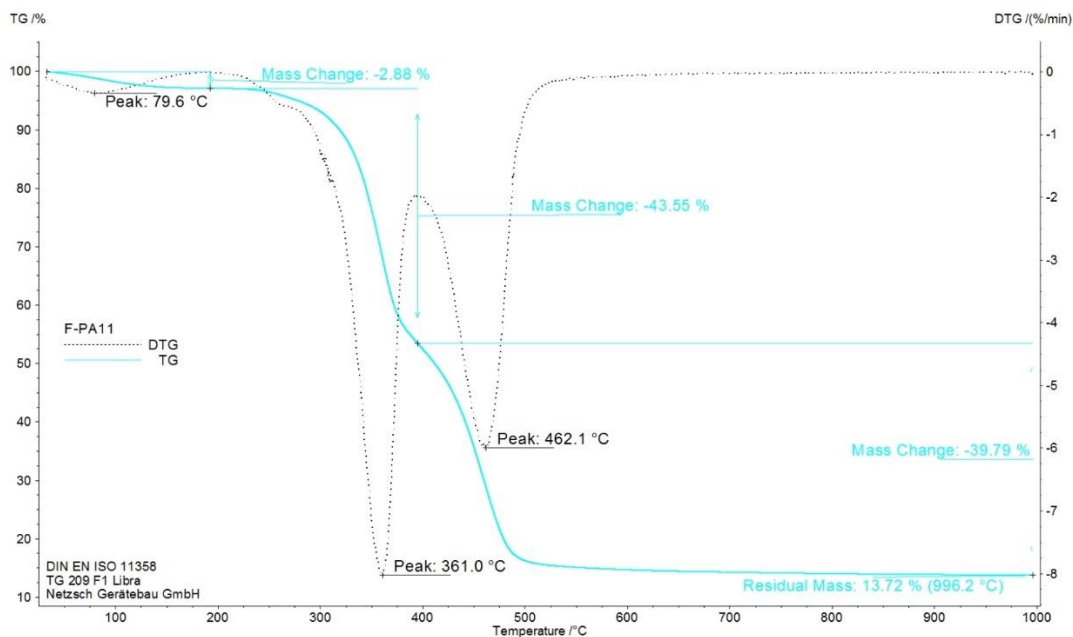


Abbildung 94: TGA-Kurve von F-PA11.

Im direkten Vergleich zeigt sich nahezu kein Unterschied bei den Verläufen der Massenabnahmekurven von F-PA6 und F-PA11 im Temperaturbereich bis ca. 350 °C (siehe Abbildung 95). Danach unterscheiden sich die zweiten Zersetzungsstufen der Polymermatrices voneinander.

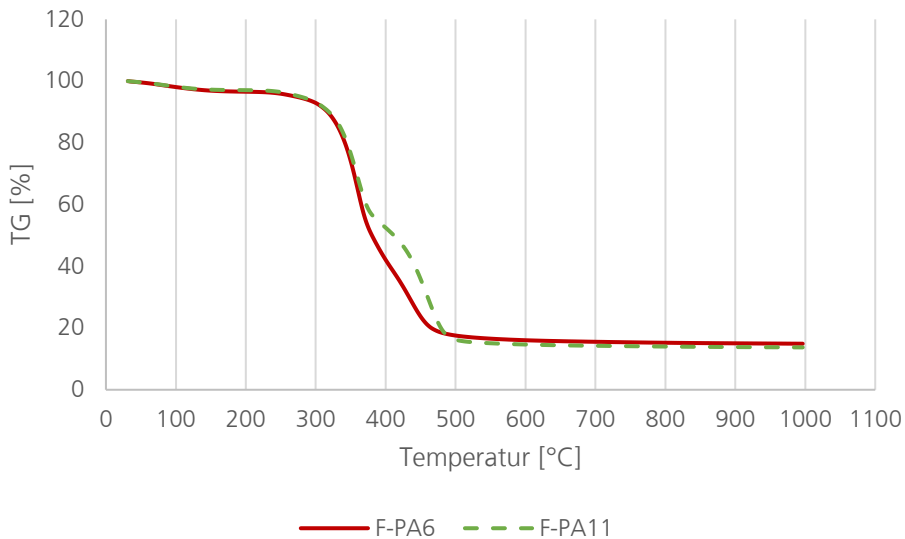


Abbildung 95: TGA-Kurven der Referenz NFK F-PA6 und F-PA11.

Die TGA-Kurven der NFK mit silanisierten Flachsgeweben sind in den folgenden Darstellungen für F-Si-PA6 (siehe Abbildung 96) und F-Si-PA11 (siehe Abbildung 97) aufgeführt. In beiden Fällen ist im Bereich von 80-100 °C ein kleiner Massenverlust von 3-4 % zu verzeichnen, der mutmaßlich auf Wasser zurückzuführen ist. Beide NFK zeigen um 365 °C einen größeren Massenverlust, welcher mit der TGA-Kurve von reinem Flachs korreliert. F-Si-PA6 zeigt bei höheren Temperaturen im Verlauf der DTG-Kurve eine Schulter im Bereich 425-440 °C, während F-Si-PA11 einen deutlichen DTG-Peak bei etwa 460 °C zeigt. Beide Signale korrelieren mit den Kurven der NFK-Referenzproben (F-PA6 und F-PA11) und unterscheiden sich durch die Silanisierung kaum.

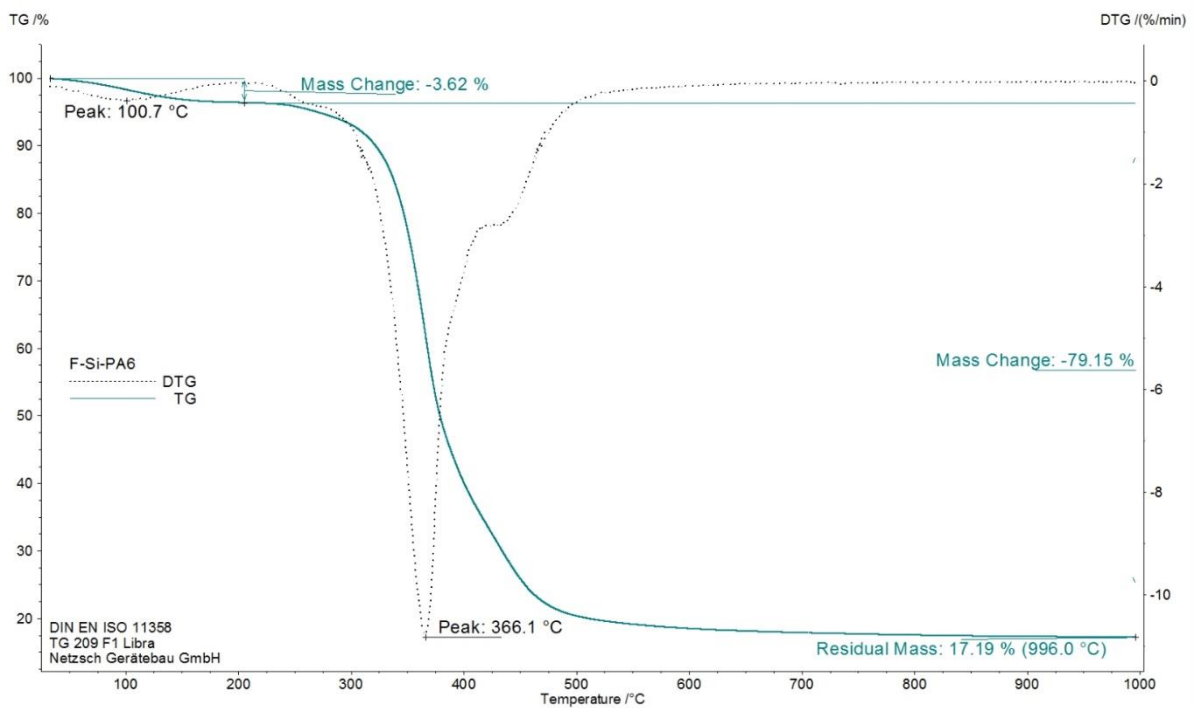


Abbildung 96: TGA-Kurve von F-Si-PA6.

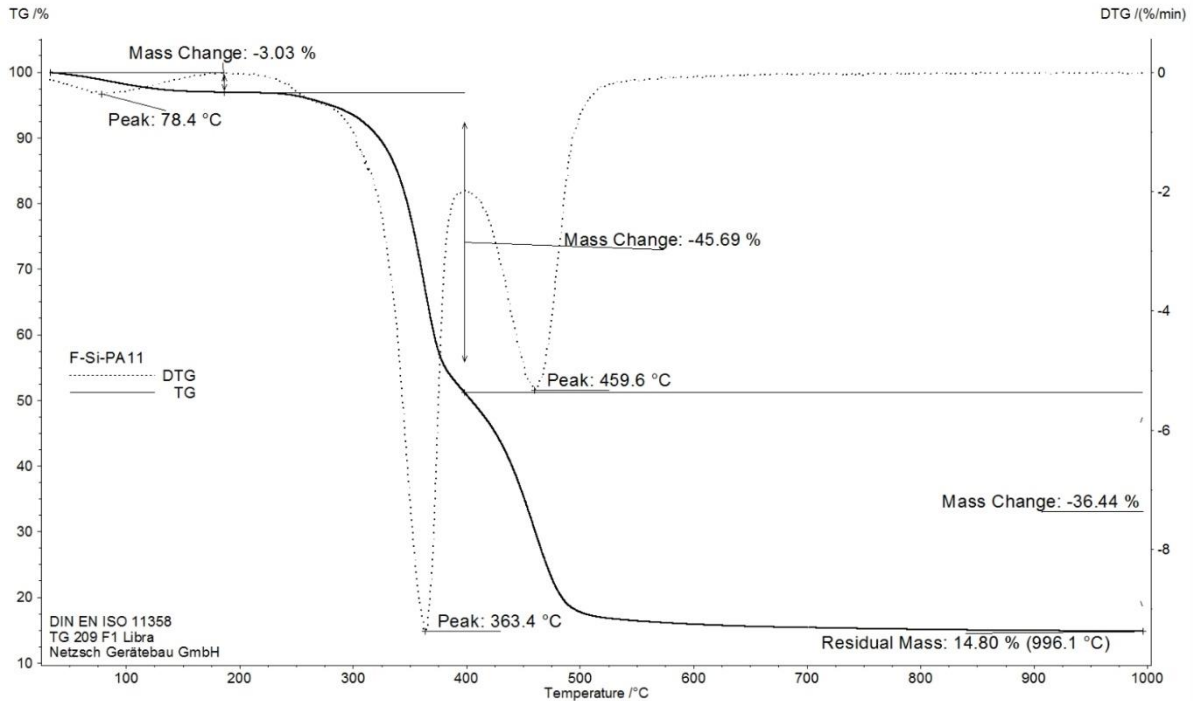


Abbildung 97: TGA-Kurve von F-Si-PA11.

Im direkten Vergleich der beiden Proben (siehe Abbildung 98) ist zu erkennen, dass die Probe mit der PA 11 Matrix einen zusätzlichen Massenverlustbereich im Kurvenverlauf aufzeigt, während dieser bei PA 6 lediglich mithilfe der DTG-Kurve detektiert wird. Die beiden Kurvenverläufe sind sehr ähnlich zu denen der NFK-Referenzen.

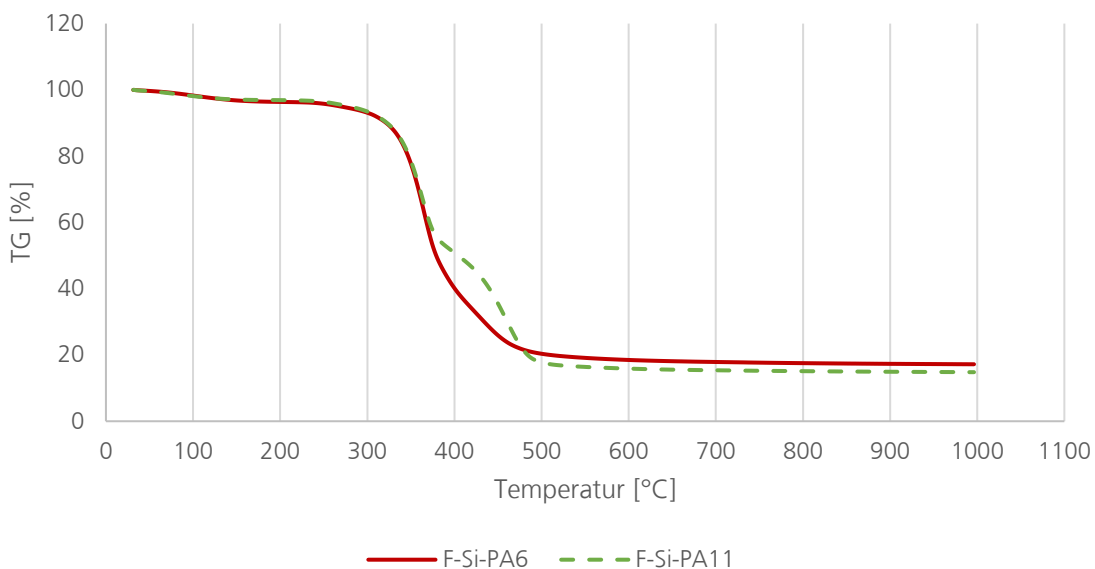


Abbildung 98: TGA-Kurven von F-Si-PA6 und F-Si-PA11 im direkten Vergleich.

Eine EP-Beschichtung auf den Flachsgeweben soll zu einer Verzögerung des Massenverlusts führen. Im Folgenden werden daher die TGA-Kurven der NFK F-EP-PA und F-Si-EP-PA mit vorangegangenen Proben verglichen. Abbildung 99 zeigt den beschichteten Flachs in PA 6 Matrix, Abbildung 100 analog den Flachs in einer PA 11 Matrix. In beiden Fällen ist zunächst ein gering ausgeprägter Peak in der DTG-Kurve im Bereich bis 120 °C zu erkennen, welcher vermutlich auf den Verlust von Wasser zurückzuführen ist. Der Massenverlust ist geringfügig kleiner für den NFK mit

PA 11 Matrix, was mit der reduzierten Gesamtfeuchteaufnahme des Polyamids gegenüber PA 6 korreliert. Im Vergleich zu unbeschichteten Flachsgeweben ist bei den EP-beschichteten Proben zu erkennen, dass ein großer Massenverlustpeak in der DTG-Kurve bereits um 320 °C zu verzeichnen ist. Unbeschichteter Flachs zeigte bisher einen Maximalwert bei etwa 360 °C und kann auf die Naturfasern zurückgeführt werden. Auch bei den Textilproben ohne Matrix kann beobachtet werden, dass EP-beschichteter Flachs einen früheren Maximalpeak in der DTG-Kurve zeigt, als unbeschichteter Flachs. Die Verläufe im Vergleich zeigen jedoch im Vorfeld einen früher einsetzenden Massenverlust für unbeschichtete Gewebe. Ein zweiter Peak ist für F-EP-PA6 bei 405 °C zu erkennen. Dieser ist ebenfalls verglichen mit den NFK der unbeschichteten Flachsproben zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Probe F-EP-PA11 hingegen zeigt für den zweiten Peak nur eine geringfügige Abweichung zu einer geringeren Temperatur von etwa 455 °C.

Im Vergleich zu den NFK-Proben mit unbeschichteter Textilverstärkung sind die detektierten Peaks der beschichteten Variante deutlich definierter und haben einen schmaleren Peak. Der Beginn der Zersetzung setzt somit später ein, auch wenn der Maximalwert niedriger liegt.

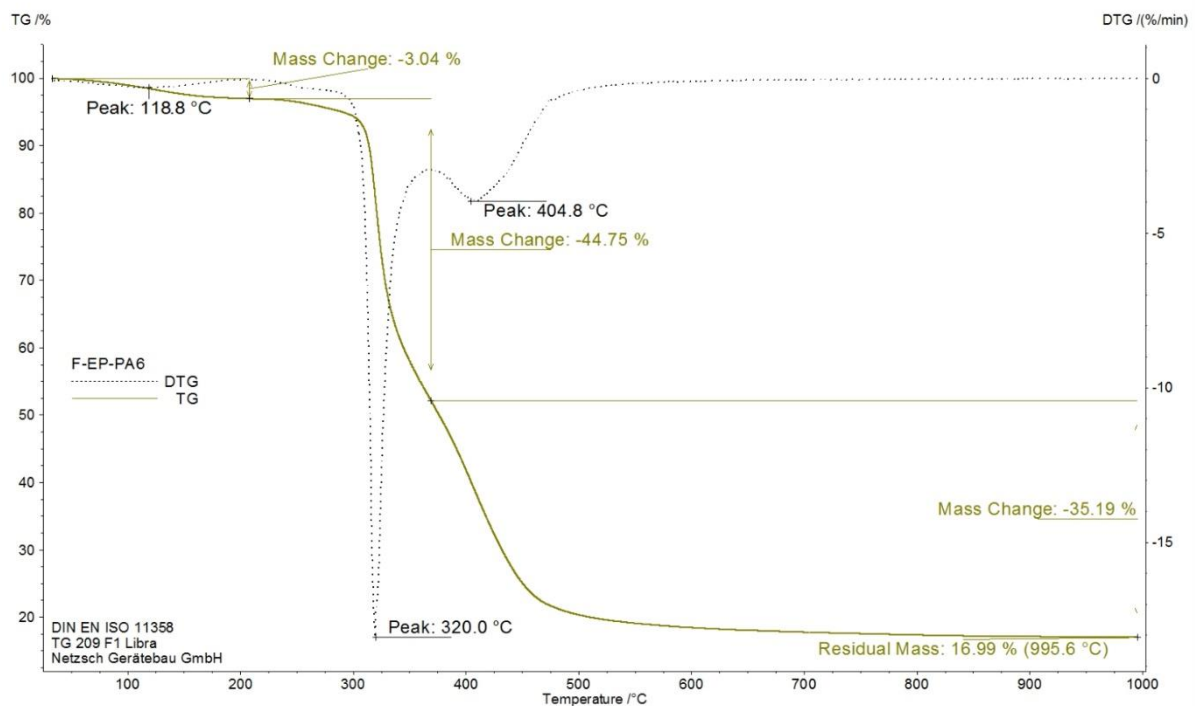


Abbildung 99: TGA-Kurve von F-EP-PA6.

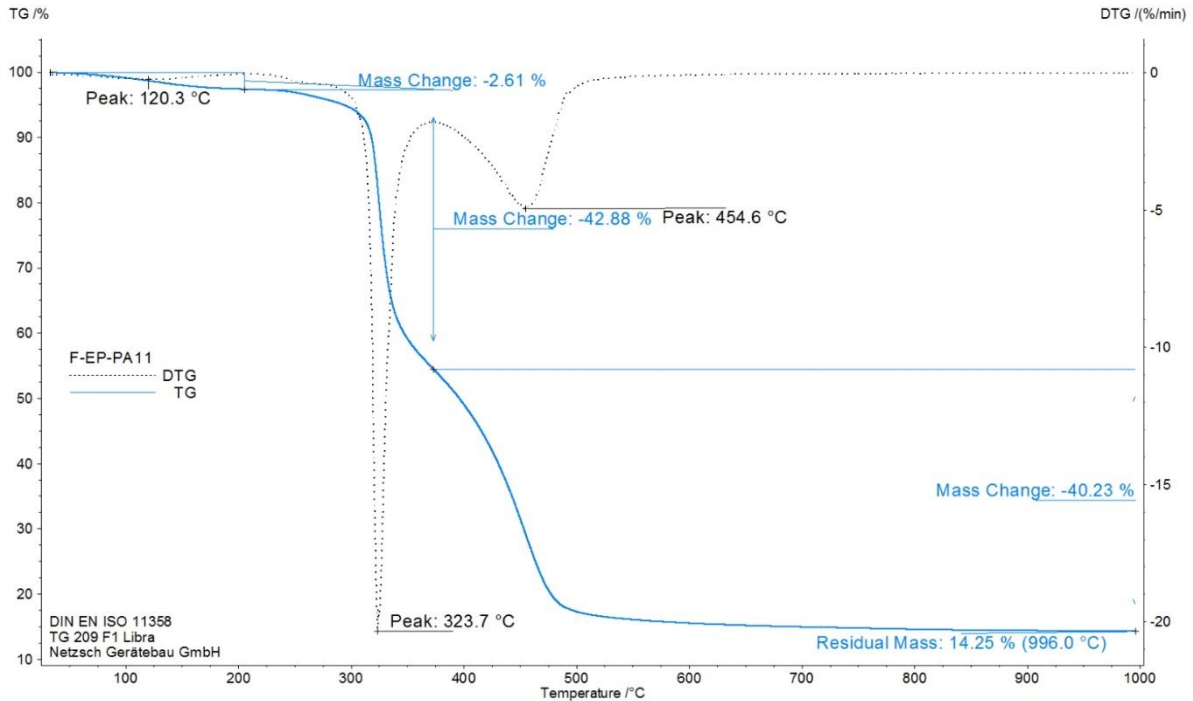


Abbildung 100: TGA-Kurve von F-EP-PA11.

Im direkten Vergleich (siehe Abbildung 101) der beiden betrachteten Proben zeigt sich auch hier eine deutlichere Ausprägung der Matrix-Zersetzung von PA 11 im Vergleich zu PA 6. Diese Beobachtung wird bereits bei den zuvor untersuchten Proben festgestellt.

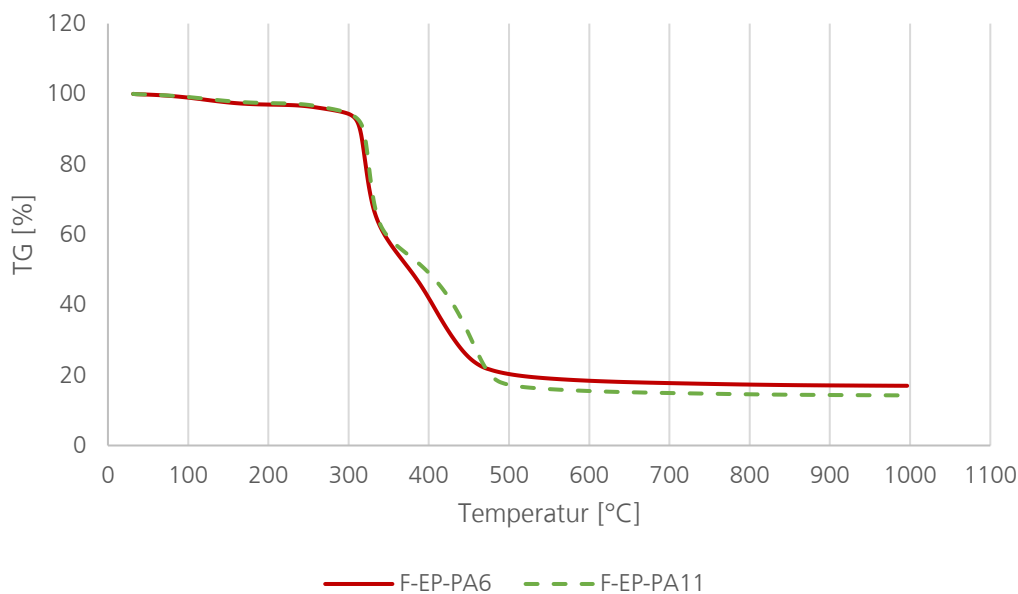


Abbildung 101: Vergleich der TGA-Kurven von F-EP-PA6 und F-EP-PA11.

Die TGA-Kurven von silanisierendem und EP-beschichtetem Flachs in Polyamidmatrix sind in Abbildung 102 und Abbildung 103 dargestellt. Analog zu den Proben F-EP-PA6 und F-EP-PA11 können bei diesen Proben zunächst der Wasserverlust im Bereich bis 120 °C und ein zu niedrigeren Temperaturen hin verschobener Peak der Faserzersetzung um 320 °C beobachtet werden. Der Zersetzungspeak der Matrix von F-Si-EP-PA6 ist ebenfalls zu einem geringeren Wert von etwa 410 °C verschoben, während dieser Peak bei F-Si-EP-PA11 bei 453 °C liegt. Auch hier ist im Vergleich mit

NFK aus unbeschichteten Flachs-Geweben ein deutlich definierter Zersetzungspeak der Gewebe zu erkennen dessen Einsetzen erst bei höheren Temperaturen stattfindet, als es bei den anderen Proben der Fall ist.

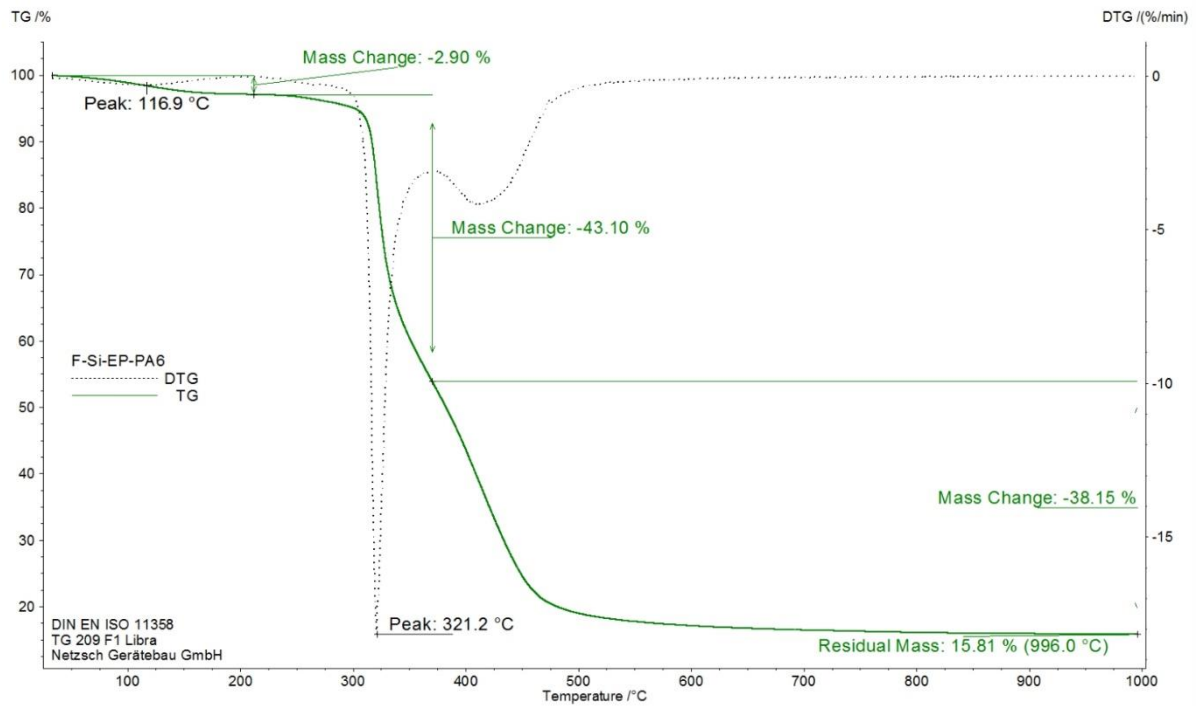


Abbildung 102: TGA-Kurve von F-Si-EP-PA6.

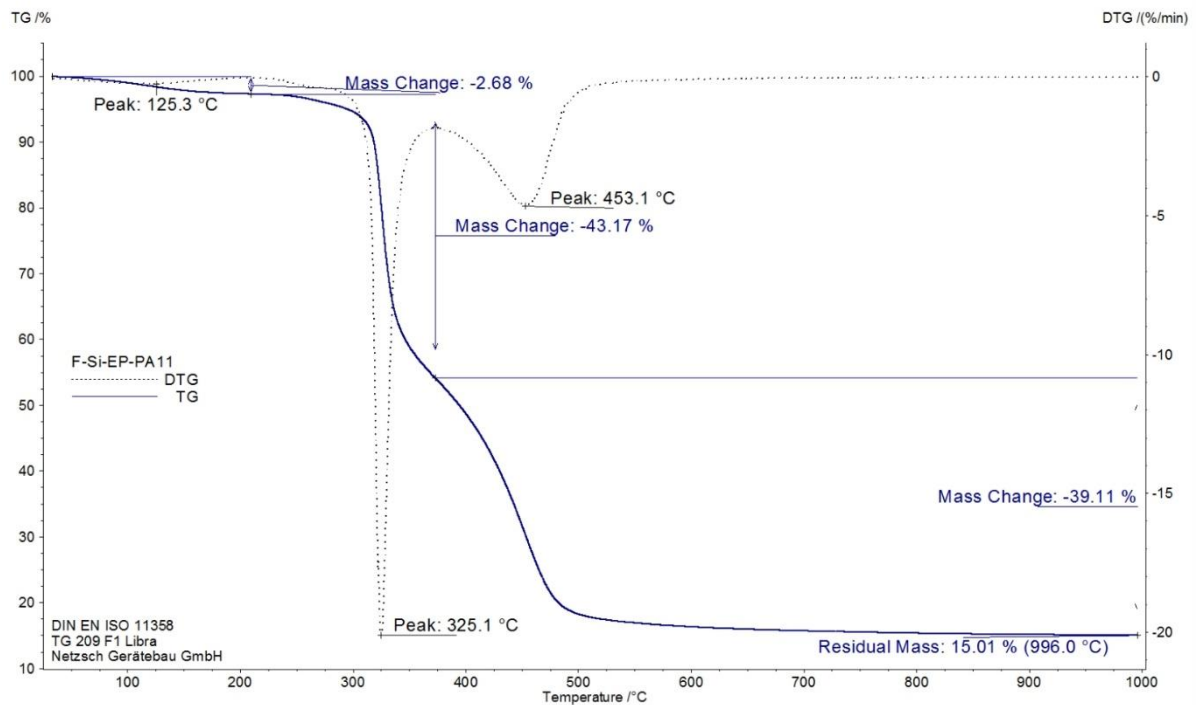


Abbildung 103: TGA-Kurve von F-Si-EP-PA11.

Die Massenverlustkurven der beiden betrachteten Matrices sind in Abbildung 104 gegenübergestellt. Auch hier ist für den Anfangstemperaturbereich ein analoger Verlauf zu beobachten, während bei Temperaturen von 350 °C und höher eine deutlichere Ausprägung der Matrixzersetzungsstufe von PA 11 zu erkennen ist.

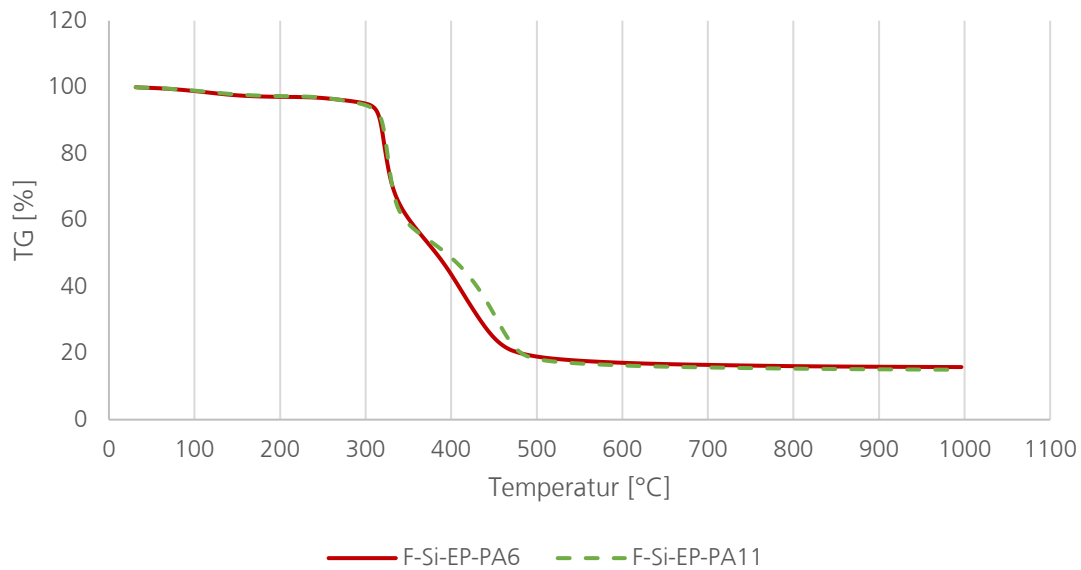


Abbildung 104: Vergleich der TGA-Kurven von F-Si-EP-PA6 und F-Si-EP-PA11.

Werden die TG-Verläufe der jeweiligen Polymertypen PA 6 (siehe Abbildung 105) und PA 11 (siehe Abbildung 106) untereinander verglichen, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den TGA-Messungen der textilen Halbzeuge zu erkennen, dass eine Verzögerung bei EP-behandelten Proben stattfindet. Die EP-Beschichtung bewirkt zwar, dass der Maximalpeak der Zersetzung zu geringeren Temperaturen hin verschoben wird, im Anfangsbereich und damit dem relevanten Temperaturabschnitt bewirkt es jedoch eine Verzögerung des Zersetzungsbeginns. Diese Beobachtung ist sowohl bei der PA 6 Matrix als auch bei der PA 11 Matrix zu erkennen.

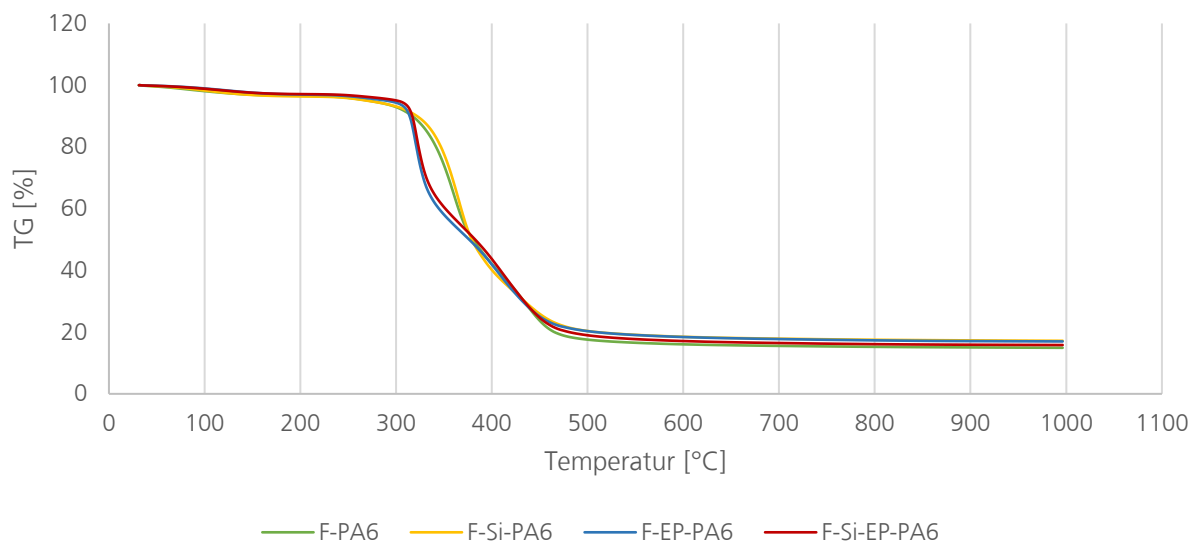


Abbildung 105: Vergleich der TG-Kurven der Proben in PA 6 Matrix.

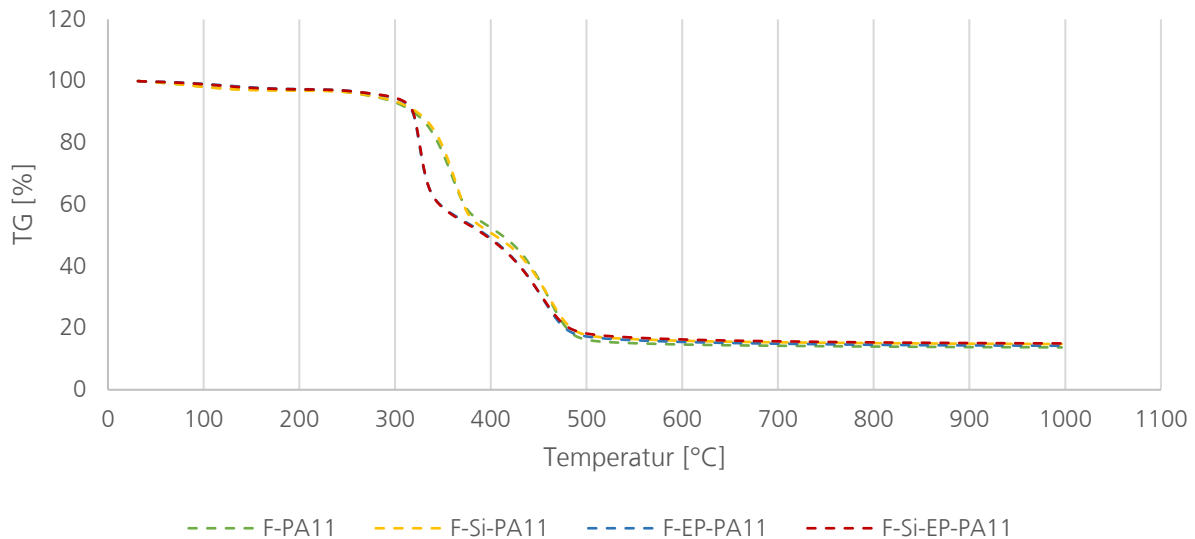


Abbildung 106: Vergleich der TG-Kurven der Proben in PA 11 Matrix.

4.4.5 Zwischenfazit NFK

Ziel dieses Kapitels ist es, die thermischen Eigenschaften der Fasern im NFK zu bewerten unter Berücksichtigung der verschiedenen Vorbehandlungen (unbehandelt, silanisiert, EP-Beschichtung), Langzeituntersuchungen (Klimawechseltest) und in Bezug zu den zwei verschiedenen PA-Matrices zu setzen. Zur Untersuchung dienen in erster Linie mechanische Untersuchungen der Composites und thermogravimetrische Analysen.

Im ersten Schritt werden Verarbeitungsparameter definiert, die eine gleichbleibende Qualität der NFK liefern und damit Luft einschließen im Verbund weitestgehend ausschließen. Mittels CT-Untersuchungen kann dies bestätigt werden.

Im weiteren Verlauf werden die NFK zunächst auf ihre mechanischen Eigenschaften geprüft und anschließend in Relation zu ihren Eigenschaften nach Durchführung der Klimawechseltests gesetzt. Die Untersuchungen ergeben, dass die NFK nach der Klimabewitterung weitestgehend herabgesetzte mechanische Eigenschaften, respektive Zug- und Biegemoduln aufweisen. Eine qualitative Zusammenfassung der verschiedenen Tendenzen ist Tabelle 9 aufgeführt. Die Tendenzen werden für die NFK über alle Vorbehandlungen gemittelt, da sich hier ein gemeinsamer Trend ergibt. Zusätzlich werden in der Tabelle die Ergebnisse der Folienzugprüfungen, der EP-Biegeprüfungen sowie der Textilzugprüfungen aufgeführt. Es werden jeweils die Tendenzen der klimabewitterten Proben gegenüber den unbewitterten Referenzen aufgezeigt.

Die Ergebnisse der steigenden Zugfestigkeiten der NFK nach der Durchführung eines Klimawechseltests widersprechen den Ergebnissen der Biegefestigkeiten, die nach der Bewitterung reduziert sind. Eine Erklärung für diese kontroversen Ergebnisse liegt möglicherweise darin begründet, dass Zugprüfungen für die Definition von Festigkeitswerten nur bedingt geeignet sind, da sie vergleichsweise anfällig gegenüber Inhomogenitäten in der Ausrichtung sowohl der Prüfkörper in der Einspannung als auch der Fasern im FVK sind. [106] Die Festigkeitswerte der Zugprüfungen können daher nicht mit denen der Biegeprüfungen verglichen werden, liefern jedoch innerhalb einer Versuchsreihe von Zugprüfungen eine Vergleichsmöglichkeit. Ein weiterer Grund ist möglicherweise, dass die Biegeprüfungen insgesamt sensibler für Delaminationen und Oberflächenschädigungen sind aufgrund ihrer Randfaserdehnungen, die beim Biegeversuch auftreten. Zudem handelt es sich bei Naturfasern um ein Naturprodukt mit größeren Schwankungen in Querschnitt und Faserverteilung im Composite gegenüber synthetischen Fasern mit definiertem Querschnitt. Die Naturfasern zeigen derweil, wenn sie als solche und nicht in einer Matrix vorliegen, eine leichte

Tendenz, verringerte Werte nach den Bewitterungen zu erzielen. Hier ist jedoch anzumerken, dass nahezu alle Werte innerhalb der Standardabweichungen liegen.

PA neigt aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung zu Wasseraufnahme, ebenso wie Naturfasern. Hohe Luftfeuchtigkeiten regen Quellvorgänge an, die zu hydrolytischer Zersetzung führen können. Während die erhöhten Temperaturen von 65 °C zu einer Beschleunigung dieser Prozesse geführt haben können, können die negativen Temperaturen von -10 °C zu einer zusätzlichen Degradation durch Ausdehnung von Wasser führen. Anhand der reinen Folienuntersuchungen kann dies nicht eindeutig bestätigt werden, da bis auf die Bruchdehnung bei PA 11, die Bruchwerte ansonsten unverändert sind.

Die isothermen Versuche an ausgewählten NFK (F-PA6, F-EP-PA6) zeigen derweil eine thermooxidative Alterung mit dem Resultat, dass bei einer Langzeitlagerung bei 110 °C die Zugfestigkeiten sinken und die Zugmoduln steigen. Bei einer Raumtemperlagerung steigen sowohl die Zugmoduln, als auch die Zugfestigkeiten. In diesem Experiment werden die Proben keiner erhöhten Luftfeuchte ausgesetzt, sodass der wesentliche Unterschied der unterschiedlichen Befunde auf die Temperatur zurückgeführt werden kann. [84]

Analog dazu ist den isothermen Ofenlagerungen der PA-Folien eine Reduktion der Bruchspannungen und -dehnungen zu entnehmen. Eine isotherme Lagerung bei RT hat keinen Effekt auf die Materialeigenschaften der PA. EP-Proben zeigen eine Steigerung des E-Moduls, was auf eine Nachvernetzung hindeutet. Eine Langzeitlagerung bei RT hat auch auf EP keinen Effekt.

Tabelle 9: Qualitativer Vergleich der Ergebnisse der Proben nach Durchführung von beschleunigten Alterungsprozessen.

	NFK-PA 11 _{Klima}	NFK-PA 6 _{Klima}	NFK-PA 6 _{RT, Kanada}		NFK-PA 6 _{110 °C, Kanada}	
Zugmodul _{NFK}	↓	↓	↑		↑	
Zugfestigkeit _{NFK}	↑	↑	↑		↓	
Biegemodul _{NFK}	↓	↓				
Biegefestigkeit _{NFK}	↓	↓				
	PA 11 _{Klima}	PA 6 _{Klima}	PA 6 _{RT}	PA 11 _{RT}	PA 6 _{110 °C}	PA 11 _{110 °C}
Max. Zugspannung _{PA}	↑	↑	=	=	↑	↑*
Max. Zudehnung _{PA}	↑	↑	=	=	↑	
Bruchspannung _{PA}	=	=	=	=	↓	↓
Bruchdehnung _{PA}	↓	=	=	=	↓	=
	FLA _{Klima}	FLA-Si _{Klima}	FLA-EP _{Klima}		FLA-Si-EP _{Klima}	
Zugfestigkeit _{Gewebe}	↑	↓	↓		↓	
	EP _{Klima}	EP _{RT}		EP _{110 °C}		
Biegemodul _{EP}	↓	=		↑		
Biegefestigkeit _{EP}	=					

*bis 500 h, bei 1000 h: ↓

Anhand der TGA-Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Zersetzungskurven der Polymere EP und PA jeweils nahezu stufenlos stattfinden. Im Anfangsbereich wird eine geringfügige Massenabnahme detektiert, die wahrscheinlich auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen PA 6 und PA 11 zeigt sich in der Massenabnahme zu Beginn der TGA-Kurve. Hier verliert PA 6 mit etwa 2,3 % etwas mehr an Gewicht im Vergleich zu PA 11 mit 0,9 %, was mit der verringerten maximalen Feuchteaufnahme von PA 11 zusammenhängt. Die TGA-Kurven der NFK zeigen korrelierende Stufen für Wasserabgabe und Faserzersetzung verglichen mit den textilen Halbzeugen. Es kann des Weiteren beobachtet werden, dass eine EP-Beschichtung zu schmalere Zersetzungspeaks in den DTG-Kurven führt. Auch wenn die Maximalwerte dieser Peaks im Vergleich zu unbeschichteten Proben zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind, beginnt die Degradation erst verzögert. Eine EP-Beschichtung kann daher zu einer

geringfügig verbesserten thermischen Beständigkeit der NF und des NFK im verarbeitungsrelevanten Bereich führen.

V. Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel werden die eingangs gestellten Forschungshypothesen aufgegriffen und anhand der Ergebnisse der Untersuchungen diskutiert. Im Anschluss an die zusammengefassten Ergebnisse wird ein Ausblick in Bezug auf das Gesamtthema der vorliegenden Arbeit gegeben.

1. Die Behandlung der Oberfläche mittels (modifiziertem) Harzsystem hat einen Effekt auf die mechanischen Kennwerte von textilem Halbzeug und korrespondierendem NFK.

Die Behandlung der Flachsfaseroberflächen zeigt unterschiedliche Verhaltensweisen in Bezug auf mechanische Prüfungen sowie auf Kurz- und Langzeitbewitterungen. Im Fall des textilen Halbzeugs kann gezeigt werden, dass die mechanischen Kennwerte bei Streifenzugprüfungen deutlich höhere mechanische Kennwerte lieferten, als die unbehandelten Flachsproben. Ein wesentlicher Grund hierfür ist möglicherweise die Verklebung der Fasern in Längs- und Querrichtung, wodurch eine bessere Kraftübertragung zustande kommt. Es werden zwei Behandlungsmethoden, die Silanisierung und die EP-Beschichtung zur Evaluierung herangezogen. Zwar zeigt die Silanisierung einzelner Garne eine Steigerung der mechanischen Kennwerte, dieselbe Behandlung liefert im gewebten Halbzeug insgesamt geringere Werte als die unbehandelte Referenz. In beiden Fällen, dem unbehandelten FLA und dem FLA-Si, kann eine Beschichtung mittels Harzsystem zu einer Erhöhung der mechanischen Kennwerte führen. Im Fall von FLA wird eine Steigerung der Zugfestigkeit um etwa 32,6 %, im Fall von FLA-Si etwa 38,2 % erzielt.

Im korrespondierenden NFK können zum Teil ebenfalls erhöhte mechanische Kennwerte durch die Beschichtung der Flachsfasern festgestellt werden. Dies kann allerdings primär für die Proben mit nicht-silanisierten Geweben beobachtet werden, da die Proben F-Si-EP-PA6 durchweg eine Verringerung der Kennwerte zeigen. Anzumerken ist hier, dass einige der Werte innerhalb der jeweiligen Standardabweichungen liegen – diese sind in Tabelle 10 aufgeführt und mit * gekennzeichnet – wodurch keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Für die Proben mit PA 11 liegen unterschiedliche Ergebnisse vor. In den Biegeprüfungen können durchweg relativ hohe Steigerungen der mechanischen Kennwerte festgestellt werden. Die Zugwerte weisen zum Teil große Streuungen auf und zeigen tendenziell eine Verringerung der mechanischen Kennwerte.

Im Vergleich dazu sind die Werte für die Zugdehnungen bei allen Proben durch die EP-Beschichtung gesunken, durch eine Silanisierung jedoch gesteigert. Durch die erhöhte Steifigkeit und Festigkeit der Composites mit beschichteten Flachsfasern reduziert sich im gleichen Zug die Dehnfähigkeit.

Tabelle 10: Tendenzen der Steigerung (grün) und Verringerung (rot) der mechanischen Kennwerte durch Faservorbehandlungen im Composite. (* Bedeutet, dass die Proben hohe Streuungen aufweisen, die innerhalb der jeweiligen Bezugswerte liegen – diese und gleichbleibende Werte sind grau hinterlegt)

Probe	Zugmodul	Zugfestigkeit	Biegemodul	Biegefestigkeit	Zugdehnung
F-PA6	<i>Entspricht Bezugspunkt für alle PA 6-Composites = „100 %“</i>				
F-EP-PA6	↑	↓*	↑*	↑	↓
F-Si-PA6	↓	↓	=	↑*	↑
F-Si-EP-PA6	↓	↓	↓	=	↑
F-PA11	<i>Entspricht Bezugspunkt für alle PA 11-Composites = „100 %“</i>				
F-EP-PA11	↑	↓	↑	↑	↓
F-Si-PA11	↓	↓	↓	↓	↑
F-Si-EP-PA11	↓	↓	↓	=	↑

Abschließend lässt sich die Forschungsfrage nicht eindeutig, sondern lediglich mit der Tendenz „Ja“ beantworten: die Beschichtung hat einen Effekt auf die mechanischen Kennwerte. Tendenziell erhöhen sich die mechanischen Kennwerte der textilen Halbzeuge und zum Teil auch die der korrespondierenden NFK. Im Verbund mit verschiedenen Behandlungen kann es zu weiteren Effekten kommen, die im Hinblick auf Faser-Matrix-Grenzschicht-Gefüge untersucht werden müssen. Silanisierungen zeigen im Allgemeinen bei den untersuchten Proben eine Verringerung der mechanischen Kennwerte.

2. *Die Beschichtung bildet eine thermische Isolationsschicht zwischen Naturfaser und Thermoplast.*

Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erhöhung der thermischen Stabilität der Naturfasern durch verschiedene Behandlungen. Die Beschichtung mittels Duromer bildet dabei den Mittelpunkt und wird mit weiteren Behandlungsmethoden verglichen. Die Effektivität auf das genannte Ziel wird mithilfe von Heißpressversuchen einerseits und Klimawechseltests andererseits untersucht. Die textilen Halbzeuge zeigen in den Heißpresstests, dass eine Beschichtung mit EP zu durchweg erhöhten Zugfestigkeiten führt. Die Zugfestigkeiten zeigen folgende (absteigende) Reihenfolge: FLA-EP>FLA-Si-EP>FLA≈FLA-Si. Letztere zeigen sehr ähnliche Kennwerte, mit sich überschneidenden Standardabweichungen.

Die Gewebestreifen werden zunächst unbehandelt geprüft und anschließend den zwei Schmelztemperaturen der Polyamide in der Heißpresse ausgesetzt. Dieser Versuch zeigt, dass im Fall von 185 °C kein nennenswerter Einfluss auf die Zugfestigkeiten stattfindet. FLA-Si-EP zeigt eine leichte Tendenz, dass sich die Festigkeiten verringern, FLA und FLA-Si leichte Schwankungen. Insgesamt bleiben alle Proben relativ konstant und es werden auch nach 600 s noch deutlich höhere Zugfestigkeiten (59 MPa) für FLA-EP festgestellt im Vergleich zu den anderen drei Proben im Bereich von etwa 27-40 MPa. Da sich bei keiner der vier Proben eine Verschlechterung der Kennwerte ergibt, kann in diesem Fall auch nicht von einer thermischen Isolationsschicht gesprochen werden.

Anders sieht das aus bei den analogen Versuchen bei 230 °C. Die Startreihenfolge der mechanischen Eigenschaften der Proben zeigt auch hier die beiden beschichteten Proben an erster Stelle. Der Startwert der Proben nach 30 s Verweildauer zeigt jedoch, dass hier bereits eine Verringerung der Zugfestigkeiten vorliegt. Insgesamt sinken die Zugfestigkeiten der vier Proben analog, sodass auch nach 600 s noch die höchsten Kennwerte von den beiden EP-beschichteten Halbzeugen erzielt werden. Die Degradation ist demnach durch die EP-Beschichtung in Bezug auf die Endresultate abgeschwächt worden. Wird der Ausgangswert (0 s in der Heißpresse) in Relation zu den Anfangswerten gesetzt, ergeben sich folgende Ergebnisse (siehe Tabelle 11). Bis auf FLA zeigen die anderen Proben bei 185 °C nur sehr geringe Veränderungen nach 600 s in der Heißpresse. Bei 230 °C sind die prozentualen Verluste der Zugfestigkeiten in einem sehr ähnlichen Bereich um 60 %, wobei die EP-behandelten Proben am Ende immer noch die höchsten Absolutwerte erzielen.

Tabelle 11: Prozentualer Vergleich der Zugfestigkeiten der textilen Halbzeuge nach Heißpresstests in Bezug zur Referenzprobe „0 s“.

	Zugfestigkeitsverlust in % von 0 s (= „100 %“) → 600 s	
	185 °C	230 °C
FLA	-37	-63
FLA-EP	+4	-61
FLA-Si	-3	-59
FLA-Si-EP	-15	-57

Insgesamt lässt sich die Aussage Forschungshypothese daher bestätigen, da eine EP-Behandlung zu einer thermischen Isolationsschicht führt.

3. *Behandelte Fasern zeigen eine verringerte Verfärbung nach Hitzeeinwirkung aufgrund erhöhter thermischer Stabilität der Komponenten.*

Es ist davon auszugehen, dass wenn eine Probe extern zugeführter Hitze ausgesetzt wird, eine Verfärbung aufgrund von Degradationsprozessen stattfindet. Die Degradationsprozesse mit Dunkelfärbung sind auf die verschiedenen Bestandteile der Naturfasern zurückzuführen. Zur Untersuchung werden für diese Hypothese Farb-/Glanz-Messungen durchgeführt, um eine quantifizierbare Aussage über die Verfärbung treffen zu können. Dafür werden von allen Behandlungen der Fasern Referenzwerte aufgenommen und mit den Proben nach Aufenthalt in der Heißpresse für verschiedene Verweildauern verglichen.

In Tabelle 12 sind die prozentualen Veränderungen des Helligkeitswerts L für die einzelnen Gewebeproben dargestellt und nach Temperaturen aufgeschlüsselt für den Vergleich zwischen 0 s und 600 s Aufenthalt in der Heißpresse. Im Fall 185 °C treten nahezu keine Veränderungen der Helligkeiten auf. Alle Proben zeigen tendenziell eine Aufhellung, die auch auf Schwankungen in der Präparation zurückzuführen sein können. Eine Degradation kann in diesem Fall nicht festgestellt werden. Bei Temperaturen von 230 °C dagegen sind deutliche Unterschiede zu verzeichnen. Proben ohne EP-Beschichtung FLA und FLA-Si zeigen eine starke Dunkelfärbung mit einer prozentualen Veränderung von -37 % bzw. -40 %. Die beschichteten Fasern zeigen ähnliche Werte (FLA-Si-EP -37 %) bis stark erhöhte Werte (FLA-EP -57 %). Die Probe FLA-Si-EP ist bei den EP-beschichteten Proben daher tendenziell besser.

Tabelle 12: Prozentuale Veränderung des Helligkeitswerts nach CieLAB-System der Gewebestreifen nach Aufenthalt in der Heißpresse bei zwei verschiedenen Temperaturen. Positive Werte stehen für eine Aufhellung, negative Werte für eine Dunkelfärbung.

Veränderung des Helligkeitswerts L in % von 0 s → 600 s		
	185 °C	230 °C
FLA	+1	-37
FLA-EP	+7	-57
FLA-Si	0	-40
FLA-Si-EP	+1	-37

Die aufgestellte Hypothese, dass sich beschichtete Fasern weniger stark verfärben durch die Hitzeeinwirkung wird damit widerlegt. Die beschichteten Fasern weisen zum Teil eine stärkere Verfärbung auf als unbeschichtete. Rein optisch betrachtet erscheint es daher, als habe die EP-Beschichtung selbst einen sehr starken Einfluss auf die Verfärbung des Systems. Die mechanischen Kennwerte zeigen analog dazu auch eine Reduktion.

4. *Die Beschichtung der Naturfasern im Biocomposite führt zu einer verzögerten thermischen Degradation in Bezug auf die NFK-Eigenschaften.*

Die thermische Degradation wird anhand von TGA-Untersuchungen analysiert. Bei einer Gegenüberstellung von textilem Halbzeug mit und ohne Beschichtung sowie ihren korrespondierenden NFK zeigt sich, dass die Beschichtungen zu einer verzögerten Degradation führen. Die Kurvenverläufe bei den textilen Halbzeugen weisen große Unterschiede auf. So ist bei den beschichteten Proben insgesamt ein geringerer Anfangsverlust von Wasser zu verzeichnen und auch die Degradation der weiteren Bestandteile setzt bei unbeschichteten Proben schneller ein. Dieser Unterschied ist insbesondere im verarbeitungsrelevanten Temperaturbereich zwischen 230 °C und

300 °C deutlich erkennbar. Während die nicht beschichteten Proben in ihren DTG-Kurvenbereichen der aufgezeichneten TGA-Kurven über einen längeren Zeitraum eine Zersetzung zeigen, ist dieser Bereich bei beschichteten Proben nur sehr schmal. Dies führt zu einer besseren Vorhersagbarkeit der Zersetzungsprozesse der textilen Halbzeuge.

Bei den korrespondierenden NFK ist dieser Unterschied weniger stark ausgeprägt. Hier sind Werkstoffe mit unbeschichteten Fasern geringfügig beständiger gegenüber Temperatureinwirkungen im betrachteten Bereich bis 300 °C. Die Abbildung 107 verdeutlicht die Erkenntnisse in einer Gegenüberstellung von textilen Halbzeugen (oben), PA 6-Composites (mittig) und PA 11-Composites (unten).

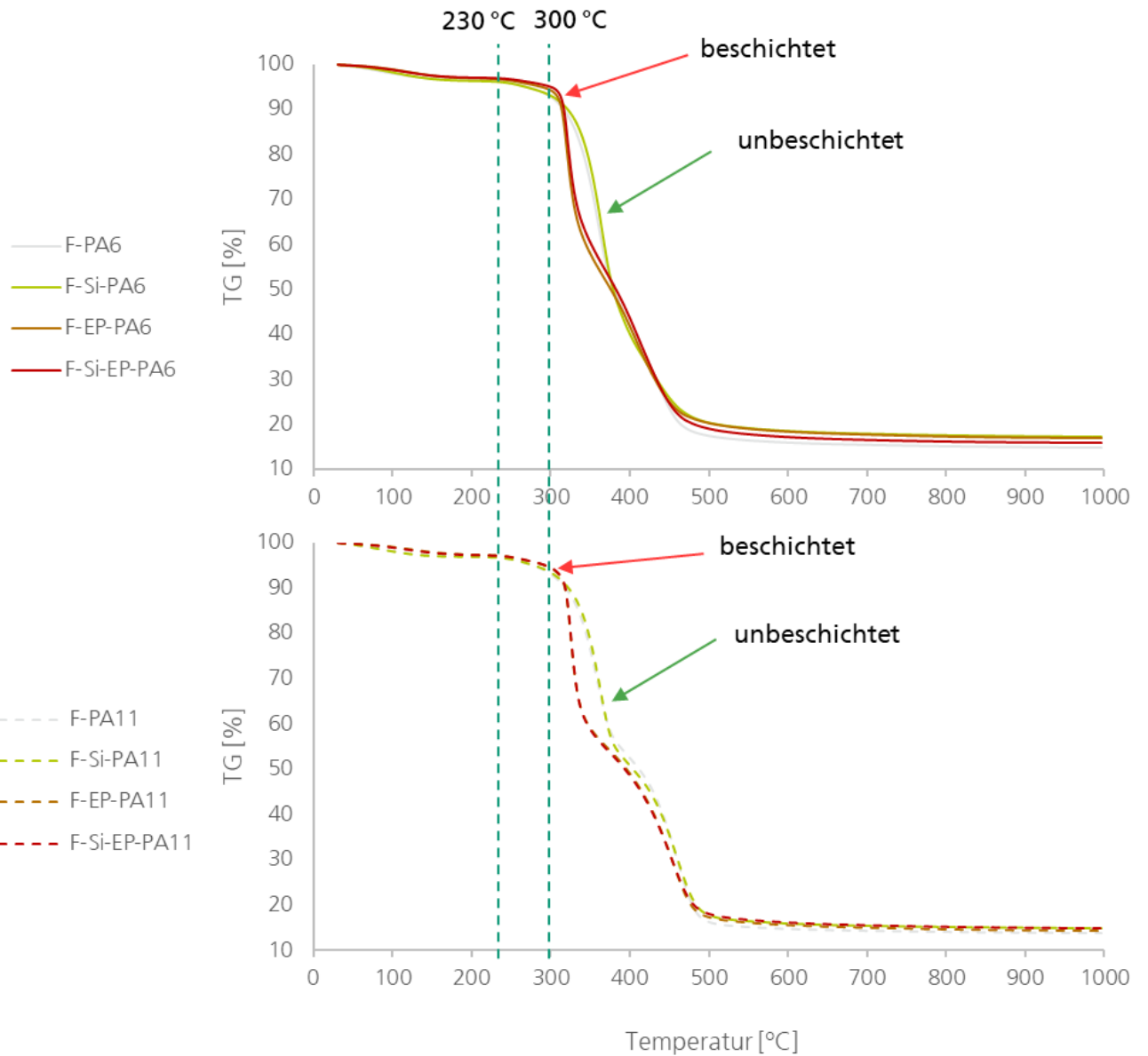
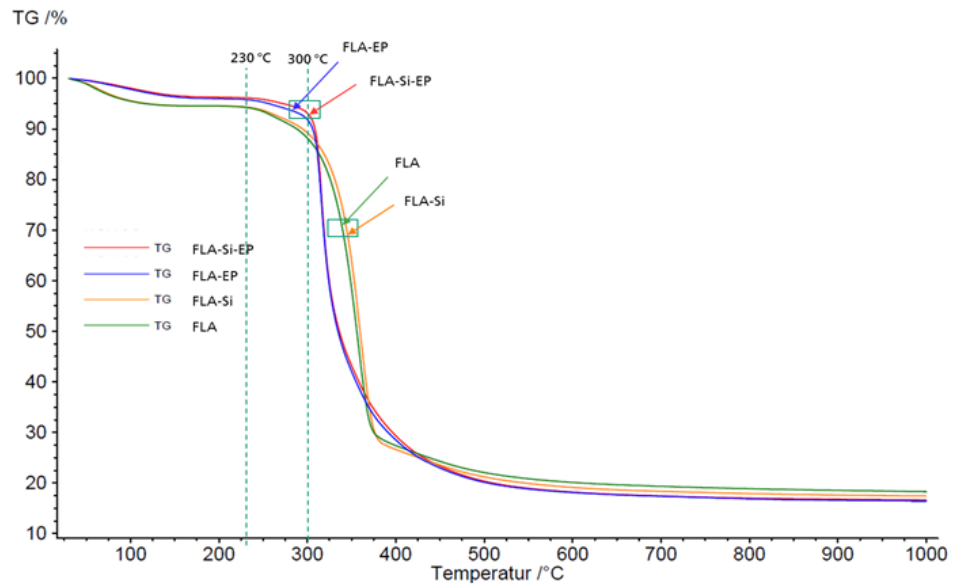


Abbildung 107: Gegenüberstellung der TGA-Kurven von textilen Halbzeugen und korrespondierenden NFK.

Zusammengefasst kann die eingangs formulierte Hypothese daher anhand der durchgeführten TGA-Messungen für die behandelten Fasern, jedoch nicht für die korrespondierenden NFK, bestätigt werden.

5. *Die Behandlung der Fasern führt im NFK zu einer reduzierten Anfälligkeit gegenüber einer thermooxidativen Alterung mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit.*

Eine durchgeführte Feuchteaufnahmeprüfung zeigt, dass die textilen Halbzeuge mit einer EP Beschichtung zu geringeren Gesamtfeuchtegehalten neigen. Zur Untersuchung der thermooxidativen Beständigkeit wurden die Proben, sowohl die textilen Halbzeuge als auch die NFK, in einer Klimakammer bewittert. Die bewitterten textilen Halbzeuge liegen dabei jeweils innerhalb der Standardabweichungen ihrer unbewitterten Referenzproben und sind daher nur wenig von den klimatischen Bedingungen beeinflusst. Lediglich bei der unbehandelten Probe FLA zeigt sich, dass die Bewitterung zu einer Reduktion der mechanischen Kennwerte führt.

Das bewitterte Harzsystem zeigt nach einer Klimawechselbewitterung Verluste in seinen mechanischen Kennwerten. Dies kann aufgrund von Schädigungen durch eindringendes Wasser im Klimawechselprogramm von 65 °C bis -10 °C und durch dessen Ausdehnung erklärt werden. Durchgeführte isotherme Langzeitbewitterungen haben einen geringeren Effekt auf die mechanischen Kennwerte und zeigen einen leichten Anstieg der Biegemoduln, was auf eine Nachvernetzung hindeutet. Die Nachvernetzung konnte anhand von DSC-Messungen bestätigt werden. Insgesamt zeigt das Harzsystem daher eine größere Anfälligkeit gegenüber einer Klimawechselbewitterung mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit, als eine reine thermooxidative Bewitterung bei erhöhten Temperaturen.

Bei den NFK spielen derweil weitere Effekte in die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften mit herein. Die Kanten der bewitterten Prüfkörper sind nicht versiegelt, sodass eine hohe Luftfeuchtigkeit dazu führt, dass Wasser in die Fasern und in die Matrix eindringen kann. In den Ergebnissen zeigen sich entsprechend starke Reduktionen der *E*-Moduln – sowohl Biegemoduln als auch Zugmoduln – und Anstiege der Dehnungen. Diese Resultate lassen darauf schließen, dass Wasser zu Quellungen in den Fasern und infolgedessen zu Delaminationseffekten mit verringerten Kraftübertragungen in den Composites führt. Bei den PA 11-Composites sind Unterschiede zwischen den NFK mit beschichteten und unbeschichteten Flachsgeweben zu erkennen. Die EP-Beschichtung führt in diesem Fall zu einem geringeren Verlust der *E*-Moduln. Bei den PA 6-Composites dagegen zeigen Proben mit unbehandeltem Flachs die höchsten *E*-Moduln nach Klimawechselbewitterung. Die unterschiedliche Anfälligkeit gegenüber hohen Luftfeuchtigkeiten kann mit einer verringerten Feuchteaufnahmefähigkeit des PA 11 zusammenhängen, das aufgrund seiner geringeren Polarität eine geringere Affinität zu Wasser aufweist. Eine durchgeführte Feuchteaufnahmeprüfung bestätigt dies.

Die Polyamide zeigen nach analog durchgeführten Klimawechseltests erhöhte maximale Zugdehnungen, die mit den Befunden aus den NFK-Prüfungen korrelieren. Leichte Anstiege in den maximalen Zugspannungen sowie geringfügig erhöhte Kristallisationsgrade zeigen zudem einen Alterungseffekt durch die Klimabewitterung. In Bezug auf eine thermooxidative Alterung im Ofen (bei 110 °C) ergeben sich für beide Matrices deutlich reduzierte mechanische Kennwerte nach 1000 h.

Insgesamt kann die gestellte Hypothese daher für die PA 6-Composites negiert werden. Im Falle der Fasern sind die Einflüsse von Feuchtigkeit und Temperaturschwankungen zwischen -10 °C und 65 °C vernachlässigbar gering. Für die PA 11-Composites dagegen kann ein Zusammenhang zwischen verbesserter Beständigkeit gegenüber Klimawechselbedingungen und der EP-Beschichtung hergestellt werden, sodass in diesem Fall eine geringere Anfälligkeit gegenüber der thermooxidativen Alterung bestätigt werden kann.

Fazit

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass im Bereich der thermischen Stabilitätserhöhung von Naturfasern ein großer Forschungsbedarf besteht und keine einheitliche Herangehensweise für die Entwicklung thermisch stabilisierter Fasern existiert. Marktzahlen zu dem Bereich FVK, insbesondere für NFK, sind nur geringfügig vorhanden und oftmals nicht aussagekräftig, da eine Unterteilung in Kurzfasern, Langfasern, konstruktive Bauteile, Interieur und Exterieur nicht ausreichend vorgenommen wird. Eine aktualisierte und aufgeschlüsselte Statistik kann vorteilhaft sein, um weitere Forschungsinitiativen im Bereich Naturfaserverbund zu stärken.

Einige Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zeigen zum Teil widersprüchliche Resultate, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es weitere Effekte gibt, die analysiert werden müssen. Insgesamt geben die Ergebnisse einen Einblick in eine Möglichkeit zur Reduktion der thermischen Degradation im Heißpressprozess. Der Einfluss von Feuchtigkeit in Bezug auf NFK ist neben der thermischen Belastung ein großer Faktor sowohl für die Herstellung, als auch für den Gebrauch und die Langlebigkeit. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass bei der Herstellung konstante Bedingungen herrschen. Damit sind unter anderem gleiche Konditionierungsschritte zur Sicherstellung gleicher Feuchtigkeitsgehalte, gleiche Temperaturen, Verweildauern und Nachbehandlungsschritte gemeint. Des Weiteren muss bei der Herstellung auf eine gleiche Ausrichtung der Gewebe geachtet werden. Um immer den gleichen Anteil an Harzsystem zu gewährleisten, werden die Proben während des Beschichtungsprozesses mehrmals gravimetrisch überprüft. Dennoch handelt es sich um einen manuellen Vorgang, der dadurch eine potentielle Fehlerquelle birgt.

Weitere Untersuchungen für die Erhöhung der thermischen Beständigkeit können auf Basis vorliegender wissenschaftlicher Arbeiten erfolgen, die zumindest als Randbetrachtung auch thermische Untersuchungen beinhalten. Hierzu zählen z. B. Grafting von Acrylonitril [142], weitere Silanbehandlungen, Acetylierung und Benzoylierung. [37–39] Da diese Behandlungen nicht gezielt für die Betrachtung thermischer Stabilitätserhöhungen von Naturfasern genutzt wurden, ist es sinnvoll in diesen Bereichen eine größere Studie in Betracht zu ziehen. Weiterhin sollten jegliche Fasermodifizierungen vor dem Hintergrund der ökologischen Sinnhaftigkeit durchgeführt werden. Grundsätzlich sind Systeme mit mehreren Komponenten auf das Recycling bezogen problematisch, da sie keinem regulären Abfallstrom für die Wiederverwendung zugeführt werden können. Die Einbringung neuer (Beschichtungs-) Komponenten sollte daher vor dem Einsatz in Produkten für Endverbraucher sorgfältig geprüft werden.

VI. Literaturverzeichnis

- [1] M. Hohmann, "Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren 1950 bis 2018," <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>.
- [2] Umweltbundesamt, "Biobasierte und biologisch abbaubare Kunststoffe," 4/2/2020, <https://www.umweltbundesamt.de/biobasierte-biologisch-abbaubare-kunststoffe#21-konnen-biobasierte-kunststoffe-recycelt-werden>.
- [3] Bundesregierung, "EU soll bis 2050 klimaneutral sein," <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/mehr-klimaschutz-in-der-eu-1790042>.
- [4] G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften*, Carl Hanser, München, 1992.
- [5] Franz Holstein GmbH, "Technisches Datenblatt: 100 % Leinen Langfaser nassgesponnen vorgarngesponnen," .
- [6] M. Höher and L. Strimitzer, *Fachinformationen Naturfaserverbundwerkstoffe: Innovative Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen - Herstellung Eigenschaften und Anwendung*, Wien, 01.07.2014.
- [7] J. R. Duflou, D. Yelin, K. van Acker et al., "Comparative impact assessment for flax fibre versus conventional glass fibre reinforced composites: Are bio-based reinforcement materials the way to go?," *CIRP Annals*, vol. 63, no. 1, pp. 45–48, 2014.
- [8] A. Gomez-Campos, C. Vialle, A. Rouilly et al., "Natural Fibre Polymer Composites - A game changer for the aviation sector?," *Journal of Cleaner Production*, vol. 286, p. 124986, 2021.
- [9] S. Joshi, L. Drzal, A. Mohanty et al., "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 3, pp. 371–376, 2004.
- [10] M. R. Bambach, "Direct Comparison of the Structural Compression Characteristics of Natural and Synthetic Fiber-Epoxy Composites: Flax, Jute, Hemp, Glass and Carbon Fibers," *Fibers*, vol. 8, no. 10, p. 62, 2020.
- [11] D. Chandramohan and K. Marimuthu, "A Review on Natural Fibers," *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, no. 8, pp. 194–206, 2011.
- [12] Van den Oever, M. J. A., H. L. Bos, and Van Kemenade, M. J. J. M., "Influence of the Physical Structure of Flax Fibres on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Polypropylene Composites," *Applied Composite Materials*, no. 7, pp. 387–402, 2000.
- [13] H. L. Bos, *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*, University Press, Eindhoven, 2004.
- [14] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites – A review," *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, no. 6, pp. 296–317, 2014.
- [15] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink et al., "Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff," *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 22, pp. 3422–3458, 2005.
- [16] X. Zhou, W. Li, R. Mabon et al., "A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis," *Energy Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 52–79, 2017.
- [17] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan et al., "Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, no. 5, pp. 1072–1092, 2014.
- [18] Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview," *Macromol. Mater. Eng.*, pp. 1–24, 2000.

- [19] E. Grundmann, ed., *Faserpflanzen aus ökologischem Anbau: Anbau, Verarbeitung, Markt ; Tagungsband [zur Fachtagung]*, 19. Juni 2007, Kassel-Wilhelmshöhe, Verl. Lebendige Erde, Darmstadt, 2007.
- [20] Handwebmuseum Rupperath, "Vom Flachs zum Leinen - Handwebmuseum Rupperath," 11/16/2020+00:00, <https://www.handweb-museum.de/vom-flachs-zum-leinen/>.
- [21] Gesamtverband Leinen e. V., "Anbau und Ernte von Flachs," 5/8/2021.000Z, <https://online-library.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/%28SICI%291439-2054%2820000301%29276%3A1%3C1%3A%3AAID-MAME1%3E3.0.CO%3B2-W?download=true>.
- [22] K. Charlet, J. P. Jernot, S. Eve et al., "Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 1, pp. 54–61, 2010.
- [23] The Textile Institute, *Handbook of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2000.
- [24] T. Gries, D. Veit, and B. Wulfhorst, *Textile Fertigungsverfahren: Eine Einführung*, Hanser, München, 2019.
- [25] S. Ahmad, A. Rasheed, and Y. Nawab, *Fibers for Technical Textiles*, Springer International Publishing, Cham, 2020.
- [26] Thomas Weisser, *Einfluss textiler Parameter auf das Drapierverhalten von flächigen technischen Textilien*, University of Leoben, 2017/11/21.
- [27] Webstuhlratern, "Bindungen," 4/28/2022, <http://webstuhlratern.ch/bindungen/>.
- [28] H. Krieger, *Methode zur Auslegung von Gelegen mit lokal angepassten Fertigungsparametern für Hochleistungs-Faserverbundkunststoffe*, Shaker, Aachen, 2015.
- [29] S. Eibl, "Gesundheitsgefährdung durch lungengängige Kohlenstofffasern beim Abbrand von Carbonkunststoffen," <https://www.universimed.com/ch/article/pneumologie/gesundheitsgefaehrdung-durch-lungengaengige-kohlenstofffasern-beim-abbrand-von-carbonkunststoffen-2098532>.
- [30] H. Schürmann, *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [31] C. Chen, Y. Yang, Y. Zhou et al., "Comparative analysis of natural fiber reinforced polymer and carbon fiber reinforced polymer in strengthening of reinforced concrete beams," *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121572, 2020.
- [32] J. Kandasamy, A. Soundhar, M. Rajesh et al., "Natural Fiber Composite for Structural Applications," in *STRUCTURAL HEALTH MONITORING SYSTEM FOR SYNTHETIC, HYBRID AND NATURAL FIBER*, M. Jawaid, A. Hamdan, and M. T. Hameed Sultan, Eds., pp. 23–35, Springer, [S.I.], 2020.
- [33] S. Fakirov, ed., *ENGINEERING BIOPOLYMERS: Homopolymers, blends, and composites*, HANSER PUBLICATIONS, CINCINNATI, 2015.
- [34] J. Gassan and A. K. Bledzki, "Thermal degradation of flax and jute fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 82, pp. 1417–1422, 2001.
- [35] M. V. Ramiah, "Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 14, pp. 1323–1337, 1970.
- [36] M. Asim, M. T. Paridah, M. Chandrasekar et al., "Thermal stability of natural fibers and their polymer composites," *Iranian Polymer Journal*, vol. 29, no. 7, pp. 625–648, 2020.
- [37] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau et al., "Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview," *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, 2012.
- [38] J. S. S. Neto, R. A. A. Lima, D. K. K. Cavalcanti et al., "Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid natural fiber-reinforced composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 10, p. 47154, 2019.

- [39] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout et al., "Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, no. 1, pp. 226–234, 2009.
- [40] M. J. John and R. D. Anandjiwala, "Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites," *Polymer Composites*, vol. 29, no. 2, pp. 187–207, 2008.
- [41] M. Y. Hashim, M. N. Roslan, A. M. Amin et al., "Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer composite: A Brief Review," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, no. 6, pp. 1382–1388, 2012.
- [42] P. Herrera-Franco and A. Valadez-González, "Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 3, pp. 339–345, 2004.
- [43] T. H. Sydenstricker, S. Mochnaz, and S. C. Amico, "Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites," *Polymer Testing*, vol. 22, no. 4, pp. 375–380, 2003.
- [44] Y. Xie, C. A. Hill, Z. Xiao et al., "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010.
- [45] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos et al., "Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments," *Thermochimica Acta*, vol. 440, no. 2, pp. 111–121, 2006.
- [46] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau et al., "Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 2, pp. 159–169, 2012.
- [47] U. Tayfun, M. Dogan, and E. Bayramli, "Influence of Surface Modifications of Flax Fiber on Mechanical and Flow Properties of Thermoplastic Polyurethane Based Eco-Composites," *Journal of Natural Fibers*, vol. 13, no. 3, pp. 309–320, 2016.
- [48] A. Atiqah, M. Jawaid, S. M. Sapuan et al., "Physical and thermal properties of treated sugar palm/glass fibre reinforced thermoplastic polyurethane hybrid composites," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3726–3732, 2019.
- [49] E. Robles, L. Csóka, and J. Labidi, "Effect of Reaction Conditions on the Surface Modification of Cellulose Nanofibrils with Aminopropyl Triethoxysilane," *Coatings*, vol. 8, no. 4, p. 139, 2018.
- [50] R. P. de Melo, M. F. Marques, P. Navard et al., "Composites of Plasticized Polyamide 66 and Chemically Modified Vegetal Fibers," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, no. 15, pp. 1619–1631, 2017.
- [51] P. Georgiopoulos, E. Kontou, and G. Georgousis, "Effect of silane treatment loading on the flexural properties of PLA/flax unidirectional composites," *Composites Communications*, vol. 10, pp. 6–10, 2018.
- [52] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. ben Salah et al., "Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose," *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 3203–3208, 2002.
- [53] S. C. Jana and A. Prieto, "On the development of natural fiber composites of high-temperature thermoplastic polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 86, pp. 2159–2167, 2002.
- [54] F. Ahmad, F. Bateni, M. Samadi et al., "Application of Thermoplastics in Protection of Natural Fibres," in *Thermoplastic Elastomers*, A. El-Sonbati, Ed., InTech, [Place of publication not identified], 2012.
- [55] G. Nam, N. Wu, K. Okubo et al., "Effect of Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composite Using Resin Impregnation," *Agricultural Sciences*, vol. 05, no. 13, pp. 1338–1343, 2014.

- [56] M. M. Owen, U. S. Ishiaku, A. Danladi, et al., eds., *The effect of surface coating and fibre loading on thermo-mechanical properties of recycled polyethylene terephthalate (RPET)/epoxy-coated kenaf fibre composites*, AIP Publishing, 2018.
- [57] S. Thitithanasarn, K. Yamada, U. S. Ishiaku et al., "The Effect of Curative Concentration on Thermal and Mechanical Properties of Flexible Epoxy Coated Jute Fabric Reinforced Polyamide 6 Composites," *Open Journal of Composite Materials*, vol. 02, no. 04, pp. 133–138, 2012.
- [58] I. van de Weyenberg, J. Ivens, A. de Coster et al., "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 9, pp. 1241–1246, 2003.
- [59] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [60] K. K. Chawla, *Composite Materials*, Springer New York, New York, NY, 2012.
- [61] D. Wöhrle, "Kunststoffe," *Chemie in unserer Zeit*, vol. 53, no. 1, pp. 50–64, 2019.
- [62] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: verstehen und zuverlässig auswählen*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [63] A. Franck, B. Herr, H. Ruse et al., *Kunststoff-Kompodium*, Vogel Communications Group GmbH & Co. KG, Würzburg, 2011.
- [64] Polymerdatabase, "Melting points of polymers," 11/2/2022, <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tm%20C.html>.
- [65] Kunststoffe.de, "Polyimide (PI)," 11/2/2022, <https://www.kunststoffe.de/a/grundlagenartikel/polyimide-pi-285537>.
- [66] Kern, "Polyetherimid," 11/2/2022, https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polyetherimid-pei?n=2501_1.
- [67] Kern, "Polyethersulfon (PES)," 11/2/2022, https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polyethersulfon-pes?n=2441_1.
- [68] A. Mittal, "Melting point of plastics: The ultimate guide," 11/2/2022, <https://plasticranger.com/melting-point-of-plastics/>.
- [69] W. Keim, ed., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [70] H.-J. Endres and A. Siebert-Raths, *Engineering biopolymers: Markets, manufacturing, properties, and applications*, Hanser Publishers, Cincinnati, 2011.
- [71] M. Winnacker and B. Rieger, "Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research," *Macromolecular rapid communications*, vol. 37, no. 17, pp. 1391–1413, 2016.
- [72] H. Batzer, ed., *Polymere Werkstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985.
- [73] J. C. Farias-Aguilar, M. J. Ramírez-Moreno, L. Téllez-Jurado et al., "Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na₀ as catalyst," *Materials Letters*, vol. 136, pp. 388–392, 2014.
- [74] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, Hanser, München, 2016.
- [75] Reichelt Chemietechnik GmbH + Co., "Polyamid 6," 3/17/2022, <https://www.rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/8>.
- [76] IfBB, "Biopolymers Facts Statistics 2021: Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use," no. 8, 2021.
- [77] Reichelt Chemietechnik GmbH + Co., "Polyamid 11," <https://www.rct-online.de/de/Rct-Glossar/detail/id/9>.
- [78] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.

- [79] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn et al., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [80] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1–11, 2015.
- [81] Sicomin Epoxy Systems, "Sicomin GreenPoxy 56," 3/18/2022, <http://sicomin.com/datasheets/product-pdf1172.pdf>.
- [82] Sicomin Epoxy Systems, "Life Cycle Analysis GreenPoxy," 2022.
- [83] E. A. Baroncini, S. K. Yadav, G. R. Palmesse et al., "Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 45, 2016.
- [84] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen: Band 1*, Hanser, München, 2007.
- [85] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Kunststoff-Schadensanalyse*, Hanser, München, 1992.
- [86] *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen ; mit 46 Tabellen*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [87] E. Witten and V. Mathes, "Der Markt für Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) 2020: Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen," 11/3/2022, https://www.avk-tv.de/files/20201111_avk_marktbericht_2020.pdf.
- [88] Bundesregierung, "Generationenvertrag für das Klima: Klimaschutzgesetz 2021," 5/13/2022, <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/klimaschutzgesetz-2021-1913672#:~:text=Mit%20der%20%C3%84nderung%20des%20Klimaschutzgesetzes,August%202021%20in%20Kraft%20getreten.>
- [89] AVK–Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V. (Hrsg.), *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- [90] E. Witten and V. Mathes, "Der europäische Markt für Faserverstärkte Kunststoffe/ Composites 2021: Marktentwicklungen, Trends, Herausforderungen und Ausblicke," 2022.
- [91] FNR, "Bioverbundwerkstoffe: Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC)," https://veranstaltungen.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Bioverbundwerkstoffe_2019_Web.pdf.
- [92] E. Witten and A. Schuster, "Der Composites-Markt Europa: Marktentwicklungen, Herausforderungen und Chancen,".
- [93] G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften*, Carl Hanser, München, 2006.
- [94] J.-K. Kim and Y. W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, Elsevier Sciences, Amsterdam, New York, 1998.
- [95] A. S. Maxwell, W. R. Broughton, G. Dean et al., "Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials: NPL Report, DEPC MPR 016," 2015.
- [96] Sicomin Epoxy Systems, "Sicomin Greenpoxy 56: High Biomass Carbon Content," http://sicomin.com/datasheets/product-pdf_fr186.pdf.
- [97] jura-plast, "Technisches Datenblatt juramid Flachfolie PA 11," 2018.
- [98] jura-plast, "Technisches Datenblatt juramid Flachfolie PA 6," 2018.
- [99] C. Cherif, *Textile Werkstoffe für den Leichtbau*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [100] Deutsches Institut für Normung e. V., "Textilien - Garne von Aufmachungseinheiten - Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugdehnung von Garnabschnitten unter Verwendung eines Prüfgeräts mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit: Deutsche Fassung," April 2010, vol. 59.080.20, no. 2062.

- [101] Deutsches Institut für Normung e. V., "Textilien - Zugeigenschaften von textilen Flächengebilden - Teil 1: Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraft-Dehnung mit dem Streifen-Zugversuch: Deutsche Fassung," August 2013, vol. 59.080.30, 13934-1.
- [102] W. Grellmann and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, Hanser, München, 2015.
- [103] Zwick/ Roell, "Zugfestigkeit," 2/4/2022, [https://www.zwickroell.com/de/branchen/werkstoffpruefung-materialpruefung/zugversuch/zugfestigkeit/#:~:text=Die%20Zugfestigkeit%20Rm%20\(auch,eine%20Probe%20belastet%20werden%20kann.](https://www.zwickroell.com/de/branchen/werkstoffpruefung-materialpruefung/zugversuch/zugfestigkeit/#:~:text=Die%20Zugfestigkeit%20Rm%20(auch,eine%20Probe%20belastet%20werden%20kann.)
- [104] Deutsches Institut für Normung e. V., "Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 4: Prüfbedingungen für isotrop und anisotrop faserverstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe: Deutsche Fassung," Juli 1997, vol. 83.120, 527-4.
- [105] Kunststoffrohrverband e. V., "Elastizitätsmodul - E-Modul," 3/19/2022, <https://www.krv.de/artikel/elastizitaetsmodul-e-modul>.
- [106] Tec-Science, "Biegeversuch," 11/2/2022, <https://www.tec-science.com/de/werkstofftechnik/werkstoffpruefung/biegeversuch/>.
- [107] Deutsches Institut für Normung e. V., "Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften: Deutsche Fassung," Mai 2011, vol. 83.120, no. 14125.
- [108] Y. Yang, L. Teng, and S. Seetharaman, "Kinetic Studies on Evaporation of Liquid Vanadium Oxide, VO_x (Where x = 4 or 5)," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43, no. 6, pp. 1684–1691, 2012.
- [109] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Pub, Oxford, Ames, Iowa, 2010.
- [110] Uni Freiburg, "Thermische Analyse," 7/22/2022, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_2_3.xhtml.
- [111] Deutsches Institut für Normung e. V., "DIN EN ISO 11357-1:2017-02, Kunststoffe_- Dynamische Differenz-Thermoanalyse_(DSC)_- Teil_1: Allgemeine Grundlagen (ISO_11357-1:2016); Deutsche Fassung EN_ISO_11357-1:2016,".
- [112] M. Rady and E. Arquis, "A Comparative Study of Phase Changing Characteristics of Granular Phase Change Materials using DSC and T-History Methods," *Tech Science Press, Fluid Dynamics & Materials Processing*, no. 6, pp. 137–152, 2010.
- [113] E. Donth, *The glass transition: Relaxation dynamics in liquids and disordered materials*, Springer, Berlin, 2001.
- [114] Kummer Semiconductor Technology, "T_g - Glasübergangstemperatur bei Epoxies,".
- [115] arm-alysis, "Auswertung von DSC Messungen – Dynamische Differenzkalorimetrie – Schmelzverhalten," *arm-alysis*, 21.07.2016.
- [116] Analysieren & Prüfen, "Kristallinität / Kristallinitätsgrad," 3/22/2023, <https://analyzing-testing.netzsch.com/de/training-know-how/glossar/kristallinitaet-kristallinitaetsgrad>.
- [117] B. Wunderlich, *Crystal structure, morphology, defects*, Academic Press, New York, 1973.
- [118] S. Geier, "Optimierung von Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften nanoskaliger Polyamid 6-Verbundwerkstoffe durch Analyse von Struktur/Eigenschafts-Korrelationen," 2011.
- [119] Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu et al., "Influence of Annealing on Structure of Nylon 11," *Macromolecules*, vol. 33, no. 16, pp. 5999–6005, 2000.
- [120] R. Brown, ed., *Handbook of polymer testing: Physical methods*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1999.
- [121] Universität Rostock, "Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse: REM/ EDX," 4/1/2022, http://web.physik.uni-rostock.de/cluster/students/fp3/REM_D.pdf.
- [122] K. D. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.

- [123] Polymerservice Merseburg, "Energiedispersive Röntgenspektroskopie – Lexikon der Kunststoffprüfung," 11/28/2022, https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Energiedispersive_R%C3%B6ntgenspektroskopie.
- [124] "DIN EN 60068-2-38 Klima-Wechselschrank VDA Norm,".
- [125] M. Shamsuyeva, B. P. Chang, N. Vellguth et al., "Surface Modification of Flax Fibers for Manufacture of Engineering Thermoplastic Biocomposites," *Journal of Composites Science*, vol. 4, no. 2, p. 64, 2020.
- [126] D. Durmus, "CIELAB color space boundaries under theoretical spectra and 99 test color samples," *Color Research & Application*, vol. 45, no. 5, pp. 796–802, 2020.
- [127] Sensor Instruments, "Was ist Farbe?," 6/14/2022, <https://www.sensorinstruments.de/whatiswhat.php?subpage=11&language=de>.
- [128] N. Vellguth, H.-J. Endres, and M. Shamsuyeva, "Entwicklung speziell beschichteter Naturfasern zur Herstellung von neuartigen Bioverbundwerkstoffen aus technischen Thermoplasten," 2020.
- [129] S. Kim, J. Kim, S. H. Lim et al., "Effects of mixing temperatures on the morphology and toughness of epoxy/polyamide blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, no. 8, pp. 1055–1063, 1999.
- [130] H. W. Starkweather, G. E. Moore, J. E. Hansen et al., "Effect of crystallinity on the properties of nylons," *Journal of Polymer Science*, vol. 21, no. 98, pp. 189–204, 1956.
- [131] B. Wang, S. Panigrahi, L. Tabil et al., "Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 26, no. 5, pp. 447–463, 2007.
- [132] N. Vellguth, M. Shamsuyeva, H.-J. Endres et al., "Accelerated ageing of surface modified flax fiber reinforced composites," *Composites Part C: Open Access*, vol. 6, p. 100198, 2021.
- [133] S. Ahmad, A. Rasheed, and Y. Nawab, eds., *Fibers for Technical Textiles: Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, Springer Nature Switzerland AG, Cham, 2020.
- [134] R. Rajan, K. Joseph, M. Skrifvars, et al., eds., *Evaluating the influence of chemical modification on flax yarn*.
- [135] U. U. Modibbo, B. A. Aliyu, I. I. Nkafamiya et al., "The effect of moisture imbibition on cellulosic bast fibre as industrial raw materials," *International Journal of Physical Sciences*, no. 2, pp. 163–168, 2007.
- [136] N. Vellguth, T. Rudeck, M. Shamsuyeva et al., "Thermal Stability of Natural Fibers via Thermoset Coating for Application in Engineering Thermoplastics," *Key Engineering Materials*, vol. 809, pp. 433–438, 2019.
- [137] IKET, "Quellen von Polyamiden durch Feuchtigkeitsaufnahme," <https://www.iket-horb.de/2019/12/12/quellen-polyamid-feuchtigkeit/>.
- [138] M. Shamsuyeva, B. P. Chang, N. Vellguth et al., "Surface Modification of Flax Fibers for Manufacture of Engineering Thermoplastic Biocomposites," *Journal of Composites Science*, vol. 4, no. 2, p. 64, 2020.
- [139] S. Liang, H. Nouri, and E. Lafranche, "Thermo-compression forming of flax fibre-reinforced polyamide 6 composites: influence of the fibre thermal degradation on mechanical properties," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 23, pp. 7660–7672, 2015.
- [140] Y. Shu, L. Ye, and T. Yang, "Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, no. 2, pp. 945–957, 2008.
- [141] D. Jubinville, M. Abdelwahab, A. K. Mohanty et al., "Comparison in composite performance after thermooxidative aging of injection molded polyamide 6 with glass fiber, talc, and a sustainable biocarbon filler," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 17, p. 48618, 2020.

- [142] S. Mishra, M. Misra, S. S. Tripathy et al., "Graft Copolymerization of Acrylonitrile on Chemically Modified Sisal Fibers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, no. 2, pp. 107–113, 2001.

VII. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
<i>APTES</i>	3-Aminopropyltriethoxysilan
<i>BPA</i>	Bisphenol A
<i>CT</i>	Computertomographie
<i>DIN</i>	Deutsches Institut für Normung
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>EN</i>	Europäische Norm
<i>EP</i>	Epoxidharz (Sicom Greenpoxy SR 56 + SD 8822), bzw. verdünntes Epoxidharzsystem (10 % Reaktivverdünner)
<i>EPRV</i>	Epoxidharz-System mit Reaktivverdünner (10 wt%)
<i>F</i>	Flachs (im Verbundwerkstoff): F-PA6
<i>FLA</i>	Flachs als textiles Halbzeug
<i>FVK</i>	Faserverbundkunststoff
<i>ISO</i>	International Organization for Standardization
<i>NaOH</i>	Natriumhydroxid
<i>NF</i>	Naturfaser(n)
<i>NFK</i>	Naturfaserverstärkter Kunststoff
<i>PA</i>	Polyamid
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop(ie)
<i>REM/ EDX</i>	Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
<i>RT</i>	Raumtemperatur
<i>RV</i>	Reaktivverdünner
<i>Si</i>	silanisiert
T_G	Glasübergangstemperatur
<i>TGA</i>	Thermogravimetrische Analyse
<i>wt%</i>	Gewichtsprozent

VIII. Anhang



Druckdatum 17/09/2018

Technisches Datenblatt

Seite 1 von 1

Produkt: juramid Flachfolie

überarbeitet am 01.02.2016

Stoff / Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

Bezeichnung : juramid PA 6 Flachfolie
Artikel - Nr. : 132-1-0300-0100-000

Hersteller : jura-plast GmbH
Rosenstr. 6
D - 91244 Reichenschwand

Tel +49 (0)9151 / 8631-0
Fax +49 (0)9151 / 8631-30
E-Mail folien@jura-plast.de

Notrufnummer: w.o.

Abmessungen

Folienbreite: bis ca. 800 mm
Folienstärke: 0,100 mm
Farbe: transparent, Einfärbung möglich
Kern 152 mm IW

<u>Technische Eigenschaften</u>	<u>Einheit</u>	<u>Prüfmethode</u>	<u>Wert</u>
Dichte	g/cm ³	ISO 1183	1,13
Schmelztemperatur	°C	DSC	220 °C

Folieneigenschaften bei 50my Folie bei 23 °C/50 % RH

Zugfestigkeit	N/mm ²	ISO 527	83
Reißdehnung	%	ISO 527	350
Weiterreißfestigkeit	-	ISO 6383-1	32
Wasserdampfdurchlässigkeit	g/m ² 24 h*	DIS 15106-1 / -3	35

*bei 23°C und 85% RH in 50 µm Folie

Sonstiges:

Einfärbung: möglich
Druck: möglich
Lebensmittelkontakt: ja, weitere Informationen auf Anfrage

Diese Angaben sind nach bestem Wissen und unter Beachtung der erforderlichen Sorgfalt erarbeitet worden. Der Kunde hat die Produkte in eigener Verantwortung daraufhin zu überprüfen, ob sie für seine speziellen Bedürfnisse geeignet sind.

Technisches Datenblatt

Seite 1 von 1

Produkt: juramid Flachfolie

überarbeitet am 17.09.2018

Stoff / Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

Bezeichnung : juramid PA 11 Flachfolie
Artikel - Nr. : 130-2-0300-0100-000
130-2-0600-0100-000

Hersteller : jura-plast GmbH
Rosenstr. 6
D - 91244 Reichenschwand

Tel +49 (0)9151 / 8631-0
Fax +49 (0)9151 / 8631-30
E-Mail folien@jura-plast.de

Notrufnummer: w.o.

Abmessungen

Folienbreite: bis 950 mm
Folienstärke: 0,100 mm
Farbe: transparent, Einfärbung möglich
Kern 152 mm IW

Technische Eigenschaften	Einheit	Prüfmethode	Wert
Dichte	g/cm ³	ISO 1183	1,02
Schmelztemperatur	°C	DSC	186 °C

Folieneigenschaften bei 50my Folie bei 23 °C/50 % RH

Zugfestigkeit	N/mm ²	ISO 527	57
Reißdehnung	%	ISO 527	>200

Sonstiges:

Einfärbung: möglich
Coronisierung: möglich

Diese Angaben sind nach besten Wissen und unter Beachtung der erforderlichen Sorgfalt erarbeitet worden. Der Kunde hat die Produkte in eigener Verantwortung daraufhin zu überprüfen, ob sie für seine speziellen Bedürfnisse geeignet sind.



Technisches Datenblatt

100% Leinen Langfaser nassgesponnen vorgarngekocht Nm 9,7/2 natur für Kette

Technische Daten

Eigenschaft	Nennwert	Toleranz zum Nennwert	
Material	Leinen nassgesponnen Langfaser		
Feinheit	Nm 9,7/2 – 103x2 tex		
Farbe	natur		
Ausrüstung	vorgarngekocht		
Festigkeit	47,6 N	15%	
Dehnung	3,3%	12%	
Drehung Zwirn	200 T/m S		
Dichte	1,4 g/cm ³		
Elastizitätsmodul	85 GPa (kN/mm ²)		
spezifischer Elastizitätsmodul	71 GPa (kN/mm ²)		
max. Gebrauchstemperatur	200°C		
Zersetzungstemperatur	260-320°C		

Aufmachung Kettgarn

Van der Wiele-Hülsen Zeichnungsnummer 98-041498 vom 5.7.2007

Hülsenmaße: Außen Ø: 22 mm

Innen Ø: 10 mm

Länge: 145 mm

Bewicklung: ca. 400 g/Spule

Laufänge: ca. 1.900 m

Die aufgeführten Werte sind Richtwerte, die in der laufenden Produktion ermittelt werden. Sie stellen keine Garantie dar. Elastizitätsmodule und Temperatureigenschaften gemäß Literatur Textilfasern: Haudek-Viti.

Stand 10/2017

GREENPOXY 56 High Biomass Carbon Content

The system GREENPOXY 56 is out coming from the latest innovations in green chemistry.

The system GREENPOXY 56 is a produce with a high content of carbon from vegetable origin.

The Green Carbon content of our system is certified by an independent laboratory using Carbon 14 measurements.

This is a significant technological advance on the following points: clarity, color, performance and guarantees of industrial tonnages availability.

SICOMIN obtains a rate of 56% of the molecular structure from plant origin, with the pair SR GREENPOXY 56 / SD GP 505 v2.

Other systems GREENPOXY 56, SD XXXX are possible (please see TDS).

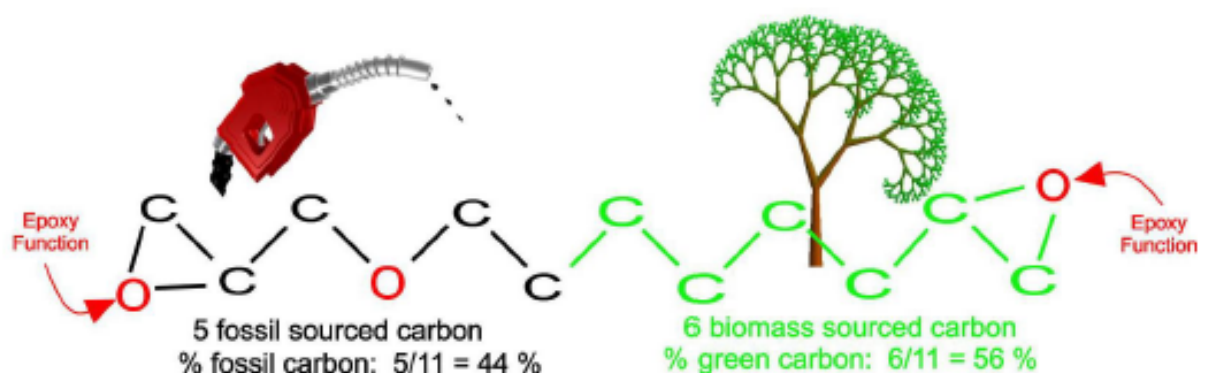
The rate of final Green carbon content will depend on the hardener choice.

SR GREENPOXY 56 is an epoxy resin which has 56% of its molecular structure coming from plant origin.

This percentage is function of the origin of the carbon contained in the molecule.

Below, as shown in this hypothetical molecule of 11 carbons, 6 being coming from green chemistry, so it contains 56% green carbon.

Hardener SD GP 505 v2 follows the same logic and contains the maximum rate possible of biomass carbon.



GREENPOXY 56 has an average viscosity enabling the manufacturing of various parts

Applications

- Hand lamination for tooling or industrial parts
- RTM processes (infusion, injection...)
- Filament winding
- Hot or cold press
- Casting
- Bonding

SR GREENPOXY 56 Resin

Aspect / colour		Yellow liquid
Chemical nature		Epoxy
Storage		2 years, cristalisation free
Viscosity (mPa.s)	15 °C	2500 ± 500
Rheometer CP 50 mm	20 °C	1400 ± 280
Shear rate 10 s ⁻¹	25 °C	800 ± 160
	30 °C	500 ± 100
	40 °C	250 ± 50
% Green Carbon		56 ± 2
Color (Gardner) ISO 4630		2 max
Density NF EN ISO 2811-1	20 °C	1.198 ± 0.005
Refractive index DIN 514423-2	25 °C	1.535 ± 0.002

SD GP 505 V2 Hardener

Aspect / colour		Reddish yellow liquid
Typical reactivity		Fast
Viscosity (mPa.s)	15 °C	1800 ± 360
Rheometer CP 50 mm	20 °C	1200 ± 240
Shear rate 10 s ⁻¹	25 °C	820 ± 165
	30 °C	580 ± 115
	40 °C	320 ± 60
% Green carbon		58 ± 3
Color (Gardner) ISO 4630		17 max
Density NF EN ISO 2811-1	20 °C	0.986 ± 0.005



SR GREENPOXY 56 / SD GP 505 V2 Mix Properties

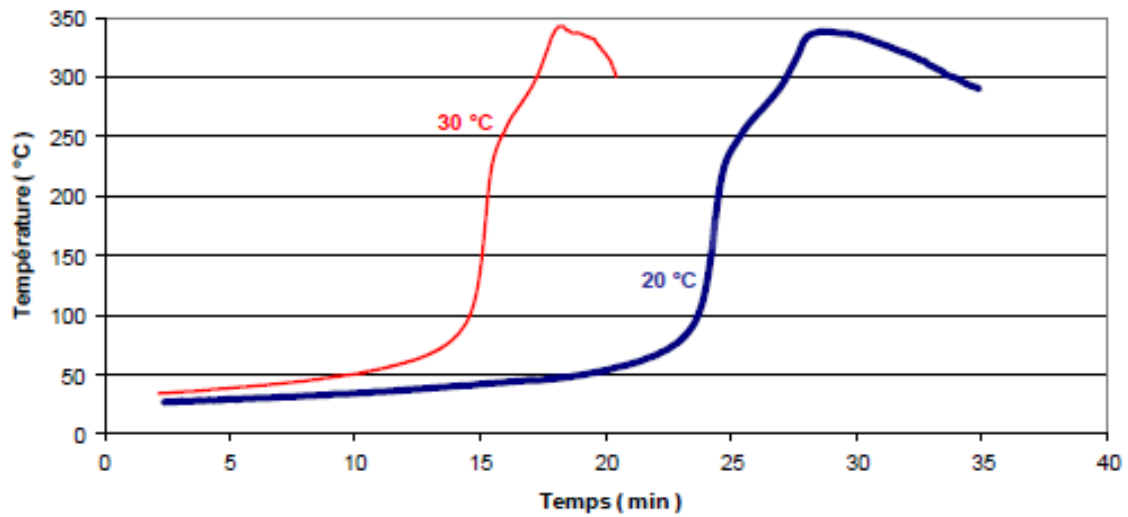
Weight ratio		100 / 42 g
Volume ratio		100 / 50 ml 2 / 1
% Green carbon		> 56 %
Mix viscosity (mPa.s)		
Rheometer CP 50 mm	20 °C	1400 ± 280
Shear rate 10 s ⁻¹	30 °C	780 ± 160

Reactivity – Mass Exotherm On 500 G Mix

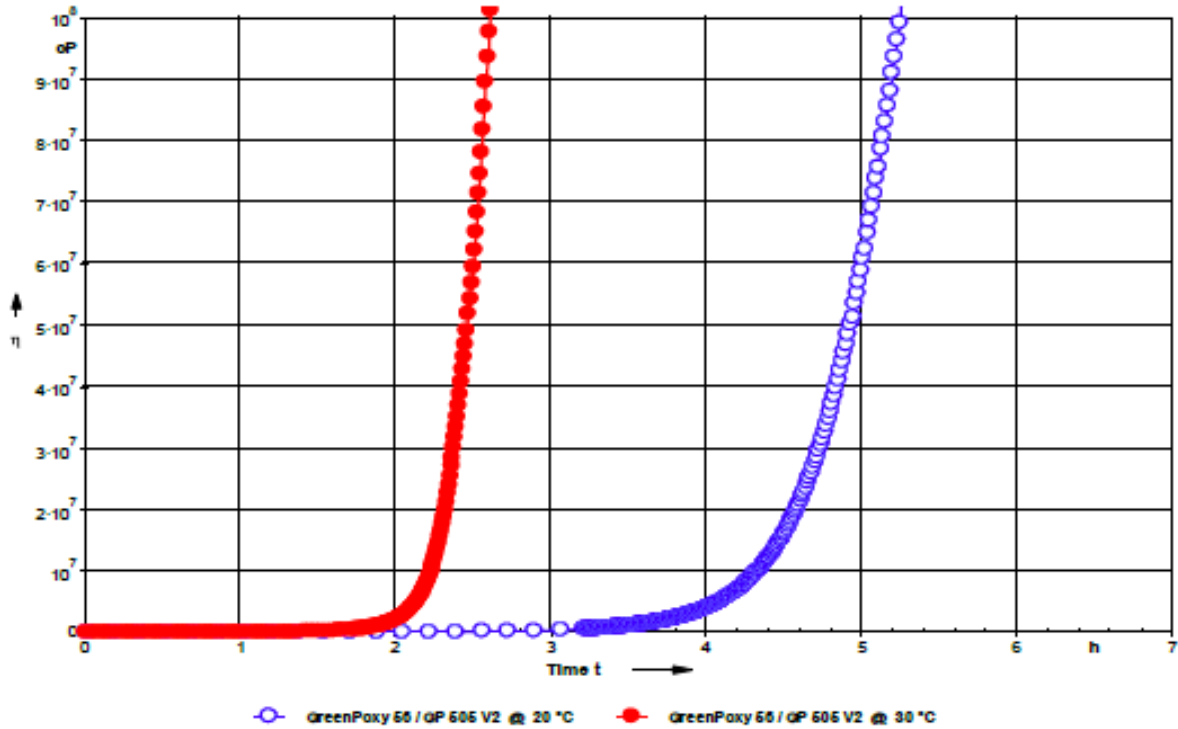
		SR GREENPOXY 56 / SD GP 505 V2
Exothermic peak:		
	20 °C	340 °C
	30 °C	340 °C
Time to reach exothermic peak :		
	20 °C	28'
	30 °C	18'
Time to reach 50 °C ::		
	20 °C	19'
	30 °C	10'

Exotherms on 500 g mix @ 20 et 30 °C:

NB: Large casting develop very exotherm temperature and high smokes densities



Reactivity – 1 mm film viscosity evolution



Gel time on 1 mm thickness:

@ 20 °C	3 h 20'
@ 30 °C	1 h 45'

Gel time: Intersection $G' = G''$ / rheometer CP50 - Shear rate 10 s^{-1}

Other possibilities

	Mixing By weight	% C Green	Tg 1 maximum or Onset (°C)	Best use
SR GREENPOXY 56 / SD Surf Clear	100 / 37	41	SD SC : 75	Clear laminates
SR GREENPOXY 56 / SD Glass One	100 / 42	40	SD GO: 69	Clear laminates
SR GREENPOXY 56 / SD GP 505	100 / 47	56	DP 505: 71	
SR GREENPOXY 56 / SD 1213	100 / 50	37	1213 : 43	Large clear casting
SR GREENPOXY 56 / SD 280x	100 / 37	41	2808 : 66 2803 : 72 2801 : 80	Multipurpose
SR GREENPOXY 56 / SD 477x	100 / 29	43	4775: 80 4771: 74	Multipurpose
SR GREENPOXY 56 / SD 550x	100 / 37	41	5505 : 78 5503 : 85 5502 : 84	Multipurpose
SR GREENPOXY 56 / SD 597.20	100 / 21	46	597.20 : 100	Very large casting
SR GREENPOXY 56 / SD 720x	100 / 37	41	7208 : 84 7203 : 82 7201 : 80	Multipurpose
SR GREENPOXY 56 / SD 860x	100 / 37	41	8605 : 67 8601 : 58	Multipurpose
SR GREENPOXY 56 / SD 882x	8824 100 / 21 8822 100 / 31	46 43	8824 : 90 8822 : 71	Infusion

Mechanical properties on pure cast resin

		GREENPOXY 56 / GP 505 V2	GREENPOXY 56 / GP 505 V2	GREENPOXY 56 / GP 505 V2
Curing cycle		7 days 23 °C	24 h 23 °C + 24 h 40 °C	24 h à 23 °C + 8 h 60 °C
Tension				
Modulus of elasticity	N/mm ²	3 100	3 100	2800
Maximum resistance	N/mm ²	64	66	67
Resistance at break	N/mm ²	64	66	67
Elongation at max. load	%	3.2	3.8	4.0
Elongation at break	%	3.2	3.8	4.1
Flexion				
Modulus of elasticity	N/mm ²	2 900	2 800	2 700
Maximum resistance	N/mm ²	99	96	95
Elongation at max. load	%	4,5	4,2	4,5
Elongation at break	%	6,5	4,9	5,2
Charpy impact strength				
Resilience	kJ/m ²	14	21	13
Glass transition				
Tg1	°C	55	61	84 / 78
Tg1 maximum	°C	-	-	84

Tests carried out on samples of pure cast resin, without prior degassing, between steel plates.

Measures undertaken according to the following norms:

Tension: NF T 51-034

Flexion: NF T 51-001

Charpy Impact strength: NF T 51-035

Water absorption: Internal. Polymerisation according to cycle, machining, weighing, time spent in distilled water at 70 °C / 48 hours, weighing 1 hour after emerging.

Glass transition DSC: ISO 11357-2: 1999 -5°C to 180°C under nitrogen gaz
 Tg1 or Onset: 1st point at 20 °C/mn
 Tg1 maximum or Onset: second passage

8.1 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Natalie Vellguth
Geburtsdatum	27. November 1992
Geburtsort	Goslar
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

04/2018 bis 07/2023	Promotion (Doktorandin und wissenschaftliche Mitarbeiterin) am Fraunhofer Anwendungszentrum HOFZET (Hannover) des Fraunhofer-Instituts für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI und der Leibniz Universität Hannover
10/2015 bis 02/2018	M. Sc. Material- und Nanochemie, Leibniz Universität Hannover
10/2011 bis 09/2015	B. Sc. Chemie, Leibniz Universität Hannover
07/2011	Abitur, Christian von Dohm Gymnasium Goslar

8.2 Publikationsliste

Im zeitlichen Rahmen der Dissertation sind Beiträge in wissenschaftlichen Journalen, auf Konferenzen und in Form von Projektberichten entstanden, die im direkten oder indirekten Bezug zum Promotionsthema stehen. Nachfolgend sind diese chronologisch aufgeführt:

Veröffentlichungen

N. Vellguth, M. Shamsuyeva, S. Kroll, F. Renz, H.-J. Endres, Electrical conductivity in biocomposites via polypyrrole coating, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 2373-2381, **2018**.

N. Vellguth, T. Rudeck, M. Shamsuyeva, F. Renz, H.-J. Endres, Thermal Stability of Natural Fibers via Thermoset Coating for Application in Engineering Thermoplastics, *Trans Tech Publications Ltd.*, 809, 433-438, **2019**.

M. Shamsuyeva, B. P. Chang, N. Vellguth, M. Misra, A. Mohanty, H.-J. Endres, Surface Modification of Flax Fibers for Manufacture of Engineering Thermoplastic Biocomposites, *Journal of Composites Science*, 4, 64, **2020**.

N. Vellguth, M. Shamsuyeva, H.-J. Endres, F. Renz, Accelerated Ageing of surface modified flax fiber reinforced composites, *Composites Part C: Open Access*, 6, 100198, **2021**.

Konferenzbeiträge/ Präsentationen

N. Vellguth, Vortrag: Beschichtung von Naturfasern zur Erhöhung der thermischen Stabilität für den Einsatz als Endlosfaserverstärkung in technischen Thermoplasten, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e. V., 22. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Kaiserslautern, 26.-28. Juni **2019**.

L. Marrot, N. Vellguth, J. Winkelmann, M. Wolf, D. B. DeVallance, Introduction of biochar for the manufacture of flax conductive fabrics, 7th Edition of the International Conference on Intelligent Textiles & Mass Customisation, ITMC, 13.-15. November **2019**, Marrakesh, Marokko.

N. Vellguth, Webinar: Oberflächenmodifizierung von Naturfasergeweben für den Einsatz in technischen Thermoplasten, 24.11.**2020**.

Berichte

N. Vellguth, M. Shamsuyeva, H.-J. Endres, Schlussbericht des BMBF-Projekts: Entwicklung speziell beschichteter Naturfasern zur Herstellung von neuartigen Bioverbundwerkstoffen aus technischen Thermoplasten – DeFiCoat, Fkz. 031B0502, Hannover, TIB, **2020**.