

IVW - Schriftenreihe Band 52

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Jürgen Breitel

Zur presstechnischen Verarbeitung
naturfaserverstärkter Thermoplaste

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2005

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-48-4

**Zur presstechnischen Verarbeitung
naturfaserverstärkter Thermoplaste**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jürgen Breitel

aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2004

Vorsitzender: Prof. habil. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart

Referent: Prof. Dr.-Ing. P. Mitschang

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1998 bis 2003 während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) in der Abteilung Verarbeitungstechnik.

Mein besonderer Dank gilt Herrn em. Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel, der während seiner Tätigkeit als Geschäftsführer der IVW GmbH meine Arbeiten ermöglichte, unterstützte und betreute. Ihm zur Seite stand Herr Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang, dem ich auf diesem Wege auch für das entgegengebrachte Vertrauen, die Möglichkeit zur Durchführung und die Betreuung der Arbeiten herzlich danken möchte. Ganz besonders möchte ich mich bei Beiden für die Möglichkeit bedanken, das breite Gebiet der faserverstärkten Thermoplaste von der Herstellung über die Verarbeitung bis hin zum Recycling kennenlernen zu können und die IVW GmbH in verschiedenen Projekten, Arbeitsgruppen und im Rahmen von öffentlichen Veranstaltungen vertreten und präsentieren zu dürfen.

Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und ganz herzlich für die Unterstützung, die er mir während meines Studiums und bei der Suche einer Promotionsstelle zukommen ließ. Herrn em. Prof. Dr.-Ing. W Brockmann möchte ich für die Übernahme des Koreferats und die wertvollen Hinweise zu aktuellen beruflichen Fragestellungen danken.

Ein besonderer Dank gilt den Kollegen der IVW GmbH für die Unterstützung und die freundliche Arbeitsumgebung, speziell den Kollegen M. Sommer, L. Medina, M. Päßler und E. Natter für die besondere Unterstützung bei den durchgeführten Arbeiten, sowie auch M. Schlottermüller, R. Lahr, R. Velthuis und Dr. V. Mattus für die offene Diskussionsbereitschaft.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau und meinen Töchtern, die mich während der Arbeiten unterstützten, mir geduldig zur Seite standen und mich immer wieder motivierten. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Teile der hier beschriebenen Arbeiten wurden vom Ministerium für Wirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft und Weinbau des Landes Rheinland-Pfalz gefördert.

für Tanja, Jasmin und Serena

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungen und Formelzeichen	VIII
Abstract	XII
1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Märkte und Marktprognosen.....	5
1.3 Problematik	9
1.4 Zielsetzung der Arbeit	11
2 Materialien	13
2.1 Naturfasern.....	14
2.1.1 Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der Naturfasern.....	14
2.1.2 Aufbau der Fasern.....	15
2.1.3 Fasergewinnung.....	16
2.1.4 Eingesetzte Naturfasern und textile Halbzeuge	18
2.2 Matrixsysteme	23
2.3 Modifizierungsmöglichkeiten und Haftvermittler	25
2.3.1 Fasermodifizierung.....	26
2.3.2 Haftvermittler	29
2.3.3 Applikationsmöglichkeit: Lösemittelimprägnierung	34
2.3.4 Applikationsmöglichkeit: Blenden mit dem Matrixsystem	35
2.3.5 Applikationsmöglichkeit: Suspensionsauftrag	35
3 Statische Pressversuche	36
3.1 Intention.....	36
3.2 Probenherstellung und Charakterisierung der Verbunde	37
3.3 Untersuchung der Pressparameter Druck und Temperatur.....	41
3.3.1 Untersuchungen an holzfaserverstärkten Verbunden	42

3.3.2	Verifikation für hanffaserverstärkte Verbunde	45
3.4	Betrachtungen zur Presszeit	48
3.5	Einfluss der Faserbehandlung auf die Verbundeigenschaften	49
3.5.1	Einfluss des Waschens und Trocknens.....	49
3.5.2	Einfluss der Mercerisierung	52
3.6	Einsatz von Haftvermittlercompounds	55
3.6.1	Einfluss der Presszeit auf die Haftvermittlerdiffusion.....	55
3.6.2	Variation der Polypropylenmatrix	71
3.6.3	Einfluss der Haftvermittlerapplikation: Blendfolien	78
3.6.4	Einfluss der Haftvermittlerapplikation: Suspensionsauftrag.....	80
3.6.5	Einfluss des Haftvermittlergehaltes auf das Werkstoffverhalten.....	86
3.6.6	Übersicht der Ergebnisse der statischen Pressversuche	90
4	Fließpressen naturfaserverstärkter Thermoplaste	92
4.1	Probenherstellung und Charakterisierung der Verbunde	93
4.2	Fließpressen naturfaserverstärkter Stäbchengranulate.....	95
4.2.1	Herstellung naturlangfaserverstärkter Stäbchengranulate	96
4.2.2	Einfluss der Fließweglänge auf die Eigenschaften der Verbunde ...	97
4.2.3	Modifizierung der Jute-PP-Verbunde mit Haftvermittlern	101
4.3	Fließpressen sisalfaserverstärkter Thermoplaste	104
4.3.1	Halbzeugloses Direktverfahren	104
4.3.2	Modifizierung der Sisal-PP-Verbunde mit Haftvermittlern	105
4.3.3	Entwicklung von neuen Halbzeugen: Pellets.....	108
5	Vergleich der optimierten Materialien und Pressverfahren.....	116
6	Zusammenfassung	118
7	Literatur	120

Abbildungsverzeichnis

Bild 1.1:	Naturfasereinsatz für Verbundwerkstoffe im Automobil in Deutschland und Österreich 1996 bis 2000	6
Bild 1.2:	Marktanteile verschiedener Materialien für Türinnenverkleidungsträger	6
Bild 1.3:	Vorgehensweise	12
Bild 2.1:	Querschnitt eines Flachsstängels und Aufbau einer technischen Faser	15
Bild 2.2:	Schema aerodynamische Vlieslegung.....	19
Bild 2.3:	Schema der Vliesverfestigung durch Nadeln.....	20
Bild 2.4:	Vernadeltes Hanfvlies mit Ausschnittsvergrößerung	20
Bild 2.5:	Leicht vereinzelbare textile Faserhalbzeuge	21
Bild 2.6:	Textile Halbzeuge aus Flachs: Nadelvlies, Gewebe mit Leinwandbindung und UD-Gelege	22
Bild 2.7:	Flächengewichtsverteilung der eingesetzten Faservliese.....	23
Bild 2.8:	Thermogravimetrische Analyse von Naturfasern (hier: Fichtenholz)	24
Bild 2.9:	Viskositätsverläufe der eingesetzten Matrices.....	25
Bild 2.10:	Einfluss der Alkalisierungsdauer auf das Schrumpfverhalten von mercerisierten Hanffaservliesen	28
Bild 2.11:	Faseroberflächen bei unbehandelten und bei mercerisierten Flachsfasern.....	29
Bild 2.12:	Pfropfungsmechanismus PP-MAH	31
Bild 2.13:	Aktivierung der MAH-Gruppe und Reaktion mit Wasser.....	33
Bild 2.14:	Reaktion PP-MAH mit Cellulose	33
Bild 3.1:	Temperaturverlauf in der statischen Presse	38
Bild 3.2:	Lage der Probekörper zur Dichtebestimmung	39
Bild 3.3:	Temperaturverlauf in der Kavität, Laborpresse: $T_{\max} = 187 \text{ °C}$	43
Bild 3.4:	Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 1 MPa	43
Bild 3.5:	Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 5 MPa	44
Bild 3.6:	Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 10 MPa.....	44
Bild 3.7:	Einfluss Verarbeitungsdruck und –temperatur auf die Zugfestigkeit von HF-FKV	45
Bild 3.8:	Faserzerstörung durch den Pressdruck.....	46
Bild 3.9:	Schliffbild Hanf-PP.....	46

Bild 3.10:	Einfluss der Presstemperatur auf die Zugeigenschaften von hanffaserverstärktem PP	47
Bild 3.11:	Thermogravimetrische Analyse von NMT	47
Bild 3.12:	Schliffbilder der Verbunde mit ungetrockneten und vorgetrockneten Fasern	50
Bild 3.13:	Einfluss der Faserbehandlung auf die Zugfestigkeit der FKV	50
Bild 3.14:	Einfluss der Faserbehandlung auf die Biegefestigkeit der FKV	51
Bild 3.15:	Einfluss der Faserbehandlung auf die Schlagzähigkeit der FKV	51
Bild 3.16:	Bruchflächen der Hanf-FKV, links: Fasern getrocknet, mitte: mercerisiert 10 min, rechts: mercerisiert 30 min	53
Bild 3.17:	Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Zugfestigkeit der FKV	53
Bild 3.18:	Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Biegefestigkeit der FKV	54
Bild 3.19:	Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Schlagzähigkeit der FKV	55
Bild 3.20:	Einfluss der kritischen Reynoldszahl auf den Umschlagspunkt des Strömungsfeldes	58
Bild 3.21:	Einfluss der charakteristischen Länge L auf den Umschlagspunkt des Strömungsfeldes bei $Re_{krit} = 2300$	59
Bild 3.22:	Mengenströme und Konzentrationsverläufe bei einseitiger Diffusion über der Grenzschichtdicke s nach [82]	62
Bild 3.23:	Hanffaserbündel im Vlies	67
Bild 3.24:	Berechneter Haftvermittlerstrom und PP-MAH-Gehalt während der Pressverarbeitung	68
Bild 3.25:	Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scherrate von 11 s^{-1} für verschiedene PP-MAH-Gehalte	68
Bild 3.26:	Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scherrate von 105 s^{-1} für verschiedene PP-MAH-Gehalte	69
Bild 3.27:	Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scherrate von 340 s^{-1} für verschiedene PP-MAH-Gehalte	69
Bild 3.28:	Einfluss der Scherrate auf die Massenstromdichte bei einer Presstemperatur von 190°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte	70
Bild 3.29:	Einfluss der Scherrate auf die Massenstromdichte bei einer Presstemperatur von 200°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte	70
Bild 3.30:	Einfluss der Scherrate auf die Massenstromdichte bei einer Presstemperatur von 210°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte	71
Bild 3.31:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Zugfestigkeit	72

Bild 3.32:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Biegefestigkeit.....	73
Bild 3.33:	Bruchflächen der Hanf-FKV, oben: unmodifiziert, unten: mit ca. 0,13 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert	74
Bild 3.34:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Schlagzähigkeit.....	74
Bild 3.35:	Schliffbilder der PP-Copol-Verbunde.....	75
Bild 3.36:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Zugfestigkeit	76
Bild 3.37:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Biegefestigkeit	76
Bild 3.38:	Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Schlagzähigkeit	77
Bild 3.39:	Einfluss Compoundierschritt auf die Zugfestigkeit der FKV	78
Bild 3.40:	Einfluss Compoundierschritt auf die Biegefestigkeit der FKV	79
Bild 3.41:	Faser-Matrix-Haftung der Verbunde mit ca. 0,01 Gew.% PP-MAH_1 ..	80
Bild 3.42:	Einfluss Compoundierschritt auf die Schlagzähigkeit der FKV	80
Bild 3.43:	Bruchfläche des mit PP-MAH-Suspension modifizierten Verbundes und der Referenzprobe.....	81
Bild 3.44:	Einfluss der HV-Applikation auf die Zugfestigkeit der FKV	82
Bild 3.45:	Einfluss der HV-Applikation auf die Biegefestigkeit der FKV	82
Bild 3.46:	Einfluss der HV-Applikation auf die Schlagzähigkeit der FKV	83
Bild 3.47:	Schliffbilder der mit PP-MAH-Suspension modifizierten Verbunde mit optimierter Festigkeit	83
Bild 3.48:	Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Zugfestigkeit	84
Bild 3.49:	Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Biegefestigkeit	84
Bild 3.50:	Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Schlagzähigkeit	85
Bild 3.51:	Einfluss des Haftvermittlercompounds auf die Zugfestigkeit von Hanf-PP-Verbunden	87
Bild 3.52:	Einfluss des Haftvermittlercompounds auf die Biegefestigkeit von Hanf-PP-Verbunden	87
Bild 3.53:	Einfluss des HV-Compounds auf die Schlagzähigkeit von Hanf-PP-Verbunden.....	88

Bild 3.54:	Bruchfläche der Hanf-PP-Zugproben mit unterschiedlichen Haftvermittlercompounds.....	89
Bild 4.1:	LFT-Stäbchengranulat, daraus hergestelltes Bauteil und Sisal-PP-Pellets	96
Bild 4.2:	Quer- und Längsschnitt des Jute-PP-LFT Stäbchengranulats	97
Bild 4.3:	Einfluss des Fließwegs auf die Zugfestigkeit von Jute-PP	98
Bild 4.4:	Schliffbilder von Jute-PP-LFT mit unterschiedlichen Fließweglängen ..	98
Bild 4.5:	Einfluss des Fließwegs auf die Biegefestigkeit von Jute-PP	99
Bild 4.6:	Bruchflächen von Jute-PP in Abhängigkeit der Entnahmerichtung	99
Bild 4.7:	Einfluss des Fließwegs auf die Schlagzähigkeit von Jute-PP.....	100
Bild 4.8:	Faser-Matrix-Grenzfläche von Jute-PP	100
Bild 4.9:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Zugfestigkeit von Jute-PP.....	101
Bild 4.10:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Biegefestigkeit von Jute-PP.....	102
Bild 4.11:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Schlagzähigkeit von Jute-PP.....	102
Bild 4.12:	Bruchfläche von Jute-PP ohne Haftvermittler und mit 0,20 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert	103
Bild 4.13:	Faser-Matrix-Haftung in Jute-PP ohne Haftvermittler und mit 0,20 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert.....	103
Bild 4.14:	Direktplastifizierte Platte	105
Bild 4.15:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Zugfestigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP	106
Bild 4.16:	Faser-Matrix-Haftung in Sisal-PP ohne und mit Haftvermittler	106
Bild 4.17:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Biegefestigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP	107
Bild 4.18:	Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Schlagzähigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP	107
Bild 4.19:	Sisal-PP-Pellets (links) und Annahmeverhalten im Plastifizierer	109
Bild 4.20:	Verlauf der Pressarbeit bei der Verarbeitung von Sisal-PP-Pellets	109
Bild 4.21:	Verlauf der Pressarbeit bei der Verarbeitung von Direktplastifikat	110
Bild 4.22:	Sisal-PP-Compound-Platte mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4 aus Pellets gepresst.....	111
Bild 4.23:	Faserverteilung in der Bruchfläche bei Sisal-PP mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4	112

Bild 4.24:	Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Zugfestigkeit von Sisal-PP-Verbunden	113
Bild 4.25:	Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Biegefestigkeit von Sisal-PP-Verbunden	113
Bild 4.26:	Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Schlagzähigkeit von Sisal-PP-Verbunden	114
Bild 4.27:	Faser-Matrix-Haftung bei Sisal-PP-Comp. mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4	115
Bild 5.1:	Vergleich der naturfaserverstärkten FKV mit etablierten Werkstoffen	116
Bild 5.2:	Dichtebezogener Vergleich der naturfaserverstärkten FKV mit etablierten Werkstoffen.....	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Anforderungen an Naturfasern zum Einsatz in FKV	2
Tabelle 1.2:	Verfügbarkeit der Naturfasern für textile und technische Zwecke in 1999	5
Tabelle 1.3:	Marktpreise von Naturfasern für den Einsatz in Verbundwerkstoffen, Deutschland 1999 und 2000.....	7
Tabelle 2.1:	Nomenklatur der Faserarten am Beispiel Flachs.....	16
Tabelle 2.2:	Übersicht der Röst- und Aufbereitungsverfahren	17
Tabelle 2.3:	Zusammensetzung der eingesetzten Naturfasersorten	18
Tabelle 2.4:	Eingesetzte Naturfasern	19
Tabelle 2.5:	Eigenschaften der verwendeten Faservliese.....	22
Tabelle 2.6:	Eigenschaften der eingesetzten Polypropylentypen.....	25
Tabelle 2.7:	Übersicht der eingesetzten Haftvermittler.....	32
Tabelle 3.1:	Untersuchte Material- und Verarbeitungsparameter.....	36
Tabelle 3.2:	Dichte der eingesetzten Naturfasern	39
Tabelle 3.3:	Stoffdaten zur Abschätzung des diffusiven Stofftransports	57
Tabelle 4.1:	Vergleich der Pressparameter	93

Abkürzungen und Formelzeichen

AltautoV	Altautoverordnung
CO ₂	Kohlendioxid
comp.	compoundiert, regranuliert und zu Folien extrudiert
direkt	als Granulat gemischt und zu Folien extrudiert
E-Modul	Elastizitätsmodul
EP-Harz	Epoxidharz
EU	Europäische Union
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
Gew.%	Gewichtsprozent
GMT	glasmattenverstärkter Thermoplast
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HF-	holzfaserverstärkt
HFR	Hauptfließrichtung
HMTA	Hexamethylentetramin
HV	Haftvermittler
k.A.	Keine Angabe
L	Lumen
L/D-Verhältnis	Verhältnis von Länge zu Durchmesser
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
LFT	Langfaserverstärkter Thermoplast
LFT-D	LFT-Direkt-Verfahren, Herstellung der LFT-Pressmasse durch einen In-line-Compoundierprozess unter Zuführung der Glasfaserrovings und des Thermoplast- bzw. Additivgranulats
LLDPE	Polyethylen extra niedriger Dichte
MAH	Maleinsäureanhydrid
MFI _{230/2,16}	Melt Flow Index, gemessen bei 230 °C mit einem Auflagegewicht von 2,16 kg
Mol%	relativer Molanteil
NF-	naturfaserverstärkt
NFR	Nebenfließrichtung
NMT	naturfasermattenverstärkter Thermoplast
OH-Gruppe	Molekülgruppe, bestehend aus Sauerstoff und Wasserstoff
p	Pressdruck
P	Primärwand
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PKW	Personenkraftwagen

PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PP-Copol	Polypropylencopolimerisat
PP-GMA	glycidmethacrylatgefropftes Polypropylen
PP-HEMA	hydroxyethylmethacrylatgefropftes Polypropylen
PP-Homo	Polypropylenhomopolymer
PP-LFT	LFT-Stäbchengranulat mit Polypropylenmatrix
PP-MAH	maleinsäureanhydridgefropftes Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
ROH	Molekül, gebildet aus einer OH-Gruppe und einem Rest R
S1, S2	1. und 2. Sekundärwand
S3	Tertiärwand
SMC	Sheet Moulding Compound
t	Presszeit
T	Presstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VR	Vlieslegerichtung
x-y-Ebene	Ebene, die aus der Hauptrichtung (hier Vlieslegerichtung) und der senkrecht dazu stehenden Richtung (hier Vliesbreite) aufgespannt wird.
z-Richtung	Normale der x-y-Richtung

Lateinische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	[m ²]	Bezugsfläche (z.B. Phasengrenzfläche)
A _Z	[1]	Assoziationsfaktor nach Wilke und Chang
c	[kg/mol]	molare Dichte des Systems
c _i	[kg/mol]	molare Dichte der Komponente i im System
c _{i,Kern}	[kg/mol]	molare Dichte der Komponente i im Kern
c _{i,Phasengrenze}	[kg/mol]	molare Dichte der Komponente i an der Phasengrenze
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
dA	[m ²]	infinitesimales Flächenelement
dc	[kg/mol]	infinitesimale Änderung der molaren Dichte, infinitesimaler Konzentrationsgradient
dN _i	[mol/s]	infinitesimaler Stoffstrom der Komponente i
ds	[m]	infinitesimales Wegelement
Zeichen	Einheit	Bedeutung
dx	[m]	infinitesimales Längenelement in Übertragungsrichtung

Δh	[m]	Höhenunterschied
ΔH	[J/mol]	Aktivierungsenergie für den Fließprozess
\dot{H}_i	[kg/s]	übertragener Höchstmassenstrom der Wirkkomponente des Haftvermittlers
K	[m ²]	Permeabilität
K_i		Kennwert allgemein
L	[m]	charakteristische Länge
M_i	[kg/mol]	molare Masse der Komponente i
\overline{M}_w	[kg/mol]	Gewichtsmittel der Molekülmassenverteilung des Polymers
n	[1]	festgelegte Anzahl beliebiger Größe
\dot{n}	[mol/s m ²]	Stoffstromdichte
\dot{N}_i	[mol/s]	Stoffstrom der Komponente i
$\dot{n}_{i, \text{Fick}}$	[mol/s m ²]	Durch äquimolare Diffusion transportierte Stoffstromdichte der Komponente i
$\dot{n}_{i, \text{Stefanstrom}}$	[mol/s m ²]	Durch einseitige Diffusion zusätzlich transportierte Stoffstromdichte der Komponente i
p	[Pa]	Gesamtdruck des Systems
p_i	[Pa]	Partialdruck der gasförmigen Komponente i im System
R	[J/mol K]	Ideale Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J/mol K}$
Re	[1]	Reynoldszahl
s	[m]	Wegkoordinate
T	[°C], [K]	Temperatur (aktuelle Bezugstemperatur)
U	[1]	Umdrehung
v	[m/s]	Bezugsgeschwindigkeit (z.B. Fließgeschwindigkeit, Schließgeschwindigkeit)
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
V_{Mi}	[m ³ /mol]	auf die Siedetemperatur bei 1,013 bar bezogenes Molvolumen der Komponente i
w_i	[kg/kg]	Gewichtsanteil der Komponente i
x	[m]	Übertragungsrichtung
x_i	[mol/mol]	Molmassenanteil der Komponente i

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
ω	[m/s]	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
φ	[m ³ /m ³]	Volumenanteil (z.B. Faservolumengehalt)
ρ	[kg/m ³]	Dichte
Σ		Summe

Indices

0	Bezugsgröße
G	Glasübergang
HV	Haftvermittlercompound
krit	kritische
PP	Polypropylen
PP-Homo	Polypropylenhomopolymer
PP-MAH	maleinsäureanhydridgepfropftes Polypropylen
w	Gewicht

Umrechnung benutzter Nicht-SI-Einheiten in SI-Einheiten

1 a	Jahr, 1a = 1314900 s
1 Å	Ångström, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
1 bar	Bar, 1 bar = 10 ⁵ Pa
1 min	Minute, 1 min = 60 s
1P	Poise, 1 P = 0,1 Pa
1 t	Tonne, 1 t = 1000 kg
1 t/a	Tonnen pro Jahr, 1 t/a = 3,1688 x 10 ⁻⁵ kg/s

Abstract

The work presented here supports the industrial use of natural fibre reinforced composite materials under mass production circumstances. Potentials for optimising the materials' properties are offered and evaluated with regard to their effect on the process chain material – coupling agent – processing. The possibility to use these materials in mass production applications are improved by optimising each partial stage.

Throughout the world there exists a great variety of suitable applications for this group of composites affecting the raw materials choice. The Europe's market is stamped by the requirements of the automotive industry, the important markets of Japan and the USA are dominated by civil engineering and landscaping applications. A yearly increase of 18 % in Europe, 25 % in Japan and 14 % in the US is expected. The US market offers the largest market volume of more than 480000 t exceeding the European Market for nearly five times.

To enhance the fields of application for natural fibre reinforced thermoplastics the common techniques of the film-stacking and the compression moulding process are used to manufacture optimised composites based on polypropylene and bast (hemp, flax) as well as leaf (sisal) and wood (spruce) fibres. Therefore new semi finished parts for the compression moulding process had to be developed.

Within the manufacturing of natural fibre reinforced polypropylene using the film-stacking process material and process parameters were identified to transfer the gathered knowledge to the compression moulding process. It has been seen that most problems are caused by the organic origin of the fibres. Especially the addiction of the fibres to decompose when treated with higher temperatures under pressure hampers their use in thermoplastic composites.

By investigating wood fibres as reinforcements, which differ from bast fibres in their chemical composition the influence of the process parameters temperature and pressure on the composite properties were evaluated and verified for hemp fibre reinforced polypropylene. The minimum process time was observed and in order to enhance the fibre-matrix-adhesion by using coupling agents the diffusion of the coupling agent molecules was determined theoretically. Therefore a model was evalu-

ated dealing with the maximum mass flow of coupling agent being transferred in the fibre-matrix-interface because of mass transfer mechanisms.

In order to optimise the wetting of the fibres with the matrix different possibilities to modify the fibres were investigated. Drying the fibres prior to the manufacturing of the composite is an easy and effective way to improve the fibre-matrix-adhesion. The tensile strength of all composites rose conspicuously. The removal of dust and water soluble substances by washing led to a higher tensile strength only with the sisal fibre reinforced composite. Washing the other fibres led to decreasing fibre wetting.

Fibre substances like lignin and pectin were removed using the mercerisation technique. Composites made from these chemically retted fibres show the more disintegrated fibre structure and a worse wet ability of the fibre surface with the polypropylene. Hence the tensile and bending strength was not enhanced. The Charpy impact strength of the composite raised distinctly.

The use of coupling agents based on maleic acid crafted polypropylene led to an increasing tensile strength up to 58 % compared to the composite manufactured with pre-dried fibres. The bending strength raised about 109 %. The Charpy decreased about 60 to 80 %. Flax fibre reinforced composites showed the highest tensile strength, sisal fibre reinforced composites offered the highest Charpy. No differences between copolymeric and homopolymeric polypropylene when using PP-MAH as coupling agents were determined.

The kind of application of the coupling agent in the compound has an major effect on the amount of coupling agent to be added. The closer the coupling agent is brought to the fibres surface at the beginning of the impregnation step the less amount has to be used. If using an aqueous suspension the least amount had to be added as the coupling agent remains directly on the fibre surface after drying. Mixing the coupling agent with the polypropylene hinders the well dispersed PP-MAH to act in the fibre-matrix-interface effectively, so the amount of coupling agent has to be increased.

The comparison of coupling agent containing compounds which differ in the amount of coupling agent and the molar mass distribution showed the amount of coupling agent related to the mass of fibres to be the important parameter to dose the PP-MAH. The mean molar mass distribution had no effect on the compounds' properties.

Transferring the knowledge gained from the film-stacked composites to the compression moulding process offered the possibility to use jute long fibre reinforced granules (LFT) under optimised processing conditions. The composites gained from the molten and pressed granules showed the highly dependency of the mechanical properties to the fibre direction in the part. If the fibres are able to flow along the cavity and direct themselves into parallelism the tensile and bending strength increases in the main flow direction and decreases perpendicular to this direction. The impact strength decreases with raising orientation of the fibres. The jute fibre surface presents a better adhesion to the polypropylene as the surfaces of the hemp, flax and sisal fibres, which could be improved by adding PP-MAH as coupling agent.

A newly developed pelletised semi finished part with sisal fibre reinforcement and the development of a direct impregnation process using solely a horizontal plasticating unit completes the work. Using an established plasticating extruder offers the possibility for the compression moulding industry to process natural fibre reinforced polypropylene with less investment. The compression moulded sisal fibre reinforced polypropylene showed varying fibre directions and disproportionate fibre-matrix-adhesion. As a result of the plasticating process in some parts bended fibres are still visible after compression moulding. Hence the used single-screw plasticator is not able to equalize the molten material. Increasing the compaction pressure was not possible as some parts showed beginning fibre degradation. Adding PP-MAH improved the fibre-matrix-adhesion but the positive effect of the materials' strength was not as clear as found for the film-stacked composites. Regarding the additional expenditures for compounding and the coupling agent costs the use of PP-MAH in compression moulded parts seems not to be useful.

Compared to the compression moulded glass fibre reinforced polypropylene from GMT and LFT-materials the natural fibre reinforced composites cannot reach the high level of material properties. Optimising the fibre-matrix-interface increases the properties but they are still lower than the properties of the glass fibre reinforced composites. Therefore the natural fibre reinforced materials are not able to substitute the traditional GMT and LFT, they rather should be used in new applications with lower demands.

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Mit Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde der Gesellschaft die Endlichkeit der Erdölvorkommen ins Gedächtnis gerufen. Der aufkommende Gedanke des Umweltschutzes führte zur verstärkten Forderung, den Einsatz von Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen zu forcieren. Anfang der 90er Jahre bedingte der breite Einzug neuer aktiver und passiver Sicherheitssysteme in das Automobil, wie Airbags, Antiblockiersysteme, Traktionskontrollen und Allradantrieb, einen deutlichen Anstieg des Fahrzeuggewichts und dadurch die Zunahme des Kraftstoffverbrauchs. Steigende Kraftstoffpreise und schärfere Abgasauflagen, sowie die Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls und der Verträge von Rio de Janeiro, erhöhen den Druck auf die Industrie verbrauchsgünstige und umweltfreundliche Fahrzeuge zu entwickeln.

Nachdem die Optimierung des Luftwiderstands der Fahrzeuge mittlerweile im Fahrzeugbau zur Selbstverständlichkeit wurde, ist die Senkung des Fahrzeuggewichtes ein weiteres Entwicklungsziel, das positiv auf den Fahrzeugverbrauch einwirken soll. Hochfeste Stähle, Aluminium und der partielle Einsatz hochbelastbarer Faserverbundstrukturen tragen zur Reduzierung der Karosseriemasse bei [1]. Auch im Innenraum findet ein Umdenken hin zu faserverstärkten Kunststoffen statt, wobei der Einsatz neuer Materialentwicklungen mit verbesserten Eigenschaften die bisher eingesetzten Holzfaserverformstoffe [2, 3] oder gefüllten Thermoplaste [4, 5, 6] ersetzen sollen. Naturfaserverstärkte Kunststoffe erscheinen für diesen Einsatzbereich prädestiniert zu sein, da sie dem Ruf nach geringerer Dichte und natürlichen Ursprungs gerecht werden.

Im Automobilbau verwendete Verkleidungsteile aus naturfaserverstärkten Kunststoffen basieren auf Polypropylen, Polyurethan, Phenolharz und Epoxidharz. Eine Optimierung der Faseranbindung an die Matrix erfolgt aus Kostengründen nicht.

Die Anforderungen, die an Naturfasern im industriellen Einsatz zur Verstärkung von FKV gestellt werden und die Hauptprobleme, die diesem Einsatz entgegenstehen, sind in Tabelle 1.1 gegenübergestellt.

Tabelle 1.1: Anforderungen an Naturfasern zum Einsatz in FKV

Voraussetzungen für den Einsatz von Naturfasern in FKV im industriellen Einsatz	Hauptprobleme beim Einsatz von Naturfasern in FKV im industriellen Einsatz
Anbausicherheit und Einhaltung von Spezifikationen	Wasseraufnahme und Gleichgewichtsfeuchte der Fasern
Wirtschaftliche Erzeugung	Begrenzte Lagerfähigkeit der textilen Halbzeuge
Geeignete Aufarbeitungs- und Produktionsverfahren	Temperatur- und Druckempfindlichkeit der Fasern bei der Verarbeitung
Standardisierte Faserqualität	Eigenschaftseinbußen durch die werkstoffliche Verwertung
Reproduzierbares mechanisches Eigenschaftsniveau	Keine Möglichkeit zur Verbrennung außerhalb der Verwertungsquoten der AltautoV
Reproduzierbare optische Eigenschaften	
Beständigkeit gegen Feuchte und biologischen Abbau im Verbund	
Geringe Emissionen und reproduzierbares Geruchsverhalten	

Bis vor wenigen Jahren wurde den naturfaserverstärkten Kunststoffen, speziell den Thermoplasten, auch in Deutschland ein hohes Marktpotential mit deutlichen Zuwachsraten außerhalb der Automobilindustrie prophezeit [7]. Dies führte zu Anstrengungen der öffentlichen Hand, Einsatz und Anbau nachwachsender Rohstoffe mit Forschungsgeldern zu unterstützen [8] und auf die Etablierung einer Naturfaserwirtschaft in Deutschland als zweites „Standbein“ der Landwirtschaft zu dringen. So existierten 1998 fünf Unternehmen in Deutschland, die sich mit dem Aufschluss von Faserpflanzen und der Erzeugung von Naturfasern für technische Zwecke auseinandersetzten. Der geringe Einsatz dieser Werkstoffe aufgrund der oben genannten Probleme führte zum Aufbau von Überkapazitäten und zum Konkurs zweier Unternehmen. Die Folge ist ein Ausweichen der Industrie auf am Weltmarkt angebotene Fasern, was wiederum große Nachteile für den einheimischen Naturfasermarkt nach sich zieht. Das schwindende Interesse der Öffentlichkeit am Öko-Image und der Industrie an einheimischen Fasern, sowie der Wegfall von Faseraufschlusskapazität im Lande, hemmt den großserientechnischen Einsatz dieser Materialien in anderen, höher belasteten Strukturen.

Das in Deutschland fast ausschließlich von der Automobilindustrie geprägte Anwendungsfeld [9] wird von Anwendungen im Innenraum als Verkleidungsträger dominiert [2, 10]. Dies sind einfache, niedrig beanspruchte Teile, für die ein niedriges Kosten-

limit von den Herstellern vorgegeben wird. Durch den Einsatz billiger Fasern, z.B. gerissener Konfektionsabfälle, und sehr kostengünstiger Matrixmaterialien, wie Phenolharze oder Polypropylen, können diese Bauteile im vorgegebenen Kostenrahmen verwirklicht werden. Je nach Bauteil müssen zur Erreichung der geforderten mechanischen Eigenschaften Glasfasern oder metallische Einleger eingearbeitet werden, die einer rein werkstofflichen Verwertung der Bauteile entgegenstehen. Im Bereich der Türverkleidungsträger wird bereits verstärkt auf holz- oder bastfaserverstärkte Kunststoffe [11] zurückgegriffen. Ökologische Vorteile der Bauteile sind zwar erwünscht, werden jedoch kaum gefordert, und beim Erlös nicht als Bonus berücksichtigt.

Mit der Einführung der EU-Richtlinie 2000/53/EG über Altfahrzeuge [12] und den darin festgesetzten Verwertungsquoten, die unabhängig vom zu verwertenden Material anzuwenden sind, wurde der Einsatz von Werkstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe noch unattraktiver. Die im Vorfeld vielfach geforderte Sondereinstufung für Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen zur Verbrennung wurde nicht gewährt. Gemäß der Gesetzgebung [13, 14] sind alle verwendeten Materialien bei der Erfüllung der Verwertungsquote gleich zu berücksichtigen, unabhängig von der Herkunft oder den dadurch erreichten Einsparungen im Primärenergieverbrauch. Dies hat zur Folge, dass bei der Herstellung von Türverkleidungsträgern im Automobilbau verstärkt auf unverstärkte Kunststoffe zurückgegriffen wird, da diese eine einfache werkstoffliche Verwertung ermöglichen. Eine Erhöhung des metallischen Anteils im Fahrzeug, der einen höheren Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs bedingt, jedoch werkstofflich sehr einfach zu rezyklieren ist, würde die Einhaltung der gesetzlich geforderten Verwertungsquote vereinfachen. Die so festgelegten Verwertungsquoten hemmen somit nicht nur den Einsatz von Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen, sondern den Einsatz faserverstärkter Kunststoffe im Automobil allgemein.

In anderen für Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen interessanten Marktbe-
reichen, wie dem Bauwesen, dem Landschaftsbau oder dem Sport- und Freizeitbe-
reich erfolgt der Einsatz naturfaserverstärkter Kunststoffe nur sehr zögerlich. Beson-
ders im Bauwesen existieren Ansätze neue Produkte zu entwickeln und eine erhöhte
Funktionalität der Bauteile zu erreichen. Da die Verwendung dieser Produkte mit den
etablierten Methoden der Holz- oder Metallverarbeitung im Bauwesen erfolgen soll
[15], müssen die Bauteile mehrfach überdimensioniert werden, um z.B. ausreichend

nagelfähig zu sein. Die belastungsgerechte und kostenoptimierte Auslegung der Bauteile ist dadurch nicht möglich und im Vergleich mit den kostengünstigen Materialien Holz oder Stahl sind die Neuentwicklungen oftmals teurer.

Mit der Entwicklung von Koffern für Musikinstrumente [16] oder Tablettts [17] aus naturfaserverstärkten Kunststoffen, eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten für diese Werkstoffe im Sport- und Freizeitbereich. Bei der Herstellung von Sportgeräten wurden Naturfasern bereits als Mittellage in einem Sandwichaufbau mit Kohlenstofffasergewebe als Decklagen und Epoxidharz als Matrix eingesetzt. Ein Einsatz dieser Materialien ohne Aufbringen von Kaschierungen ist bisher noch nicht denkbar, da der Verbraucher pflanzenspezifische Nachteile, wie die Empfindlichkeit gegenüber Feuchte und der deshalb forcierte mikrobiologische Abbau der Pflanzen, auch für naturfaserverstärkte Kunststoffe assoziiert. Dies stünde einer Marktdurchdringung der Produkte entgegen.

In Nordamerika steigt die Nachfrage nach naturfaserverstärkten Thermoplasten seit Mitte der 90er Jahre an. Extrudierte Profile aus holzfaserverstärkten Thermoplasten werden zum Bau von Zäunen, Spielgeräten oder den dort beliebten Holzdecks und Holzveranden eingesetzt [18, 19] und ersetzen so kesseldruckimprägnierte Massivhölzer. Außer der Möglichkeit, direkt geeignete Profile mit holzähnlichen Oberflächen zu extrudieren und so diverse Bearbeitungsschritte der Hölzer einzusparen, wird die steigende Nachfrage durch die Gesetzgebung unterstützt, die die Verwendung von Chrom-Kupfer-Arsenat, einem Holzschutzmittel, das zur Kesseldruckimprägnierung in Amerika eingesetzt wurde, auf Spielplätzen und anderen öffentlichen Einrichtungen, untersagt. Neueste Entwicklungen zielen auf den Einsatz der Profile im Fensterbau ab.

Auf dem japanischen Markt liegt der Schwerpunkt in der Verwendung einheimischer Hölzer in Thermoplast-Holz-Extrudaten [20]. Verwendung finden die hergestellten Profile z.B. in Lärmschutzwänden oder zur Herstellung von Schranksystemen [18]. Neben Werkstoffen auf Basis Polyethylen oder Polypropylen erfolgt auch die Herstellung von PVC-basierten Verbunden [21]. Seit 1999 werden diese Materialien auch zur Herstellung von Fertighäusern in Japan genutzt [22].

1.2 Märkte und Marktprognosen

Eine ausreichende Betrachtung potentieller Einsatzbereiche neuer Materialien und den daraus resultierenden Marktpotentialen setzt eine ausreichende Verfügbarkeit der Materialien voraus.

Im Jahr 1999 betrug die Masse der in der Welt erzeugten, aufgeschlossenen Fasern über 24 Millionen Tonnen (Tabelle 1.2), wovon Wolle und die traditionellen Langfasern aus Baumwolle, Flachs und vereinzelt auch Hanf zur Herstellung von Textilien verwendet wurden. Der Großteil der technischen Naturfasern wird zur Herstellung von Zellstoff eingesetzt. In der EU wurden in 1999 lediglich ca. 10 % der verarbeiteten Fasermenge in anderen technischen Anwendungsfeldern, z.B. als Verstärkungsfasern in Verbundwerkstoffen oder zur Herstellung von Dämmstoffen, genutzt [9].

Tabelle 1.2: Verfügbarkeit der Naturfasern für textile und technische Zwecke in 1999 [9]

Faser	Wichtigste Herkunftsländer	Produktion 1999 [t]
Baumwolle	China, USA, Indien, Pakistan	18.200.000
Jute	Indien, Bangladesch, China	2.900.000
Wolle	Australien	1.430.000
Flachs	China, EU, Osteuropa	630.000
Juteähnliche Fasern, z.B. Kenaf	Indien, Bangladesch, China	470.000
Sisal	Südamerika, China, Ostafrika	380.000
Kokos	Indien, Sri Lanka	270.000
Ramie	China	170.000
Abaca	Philippinen, Ecuador	98.000
Hanf	China, EU, Osteuropa	71.000
Gesamt 1999		24.619.000

Der bedeutendste Abnehmer für Naturfasern im Verbundwerkstoffbereich ist die Automobilindustrie. Eine Umfrage unter Automobilzulieferern der EU in 1999 zeigte ein Marktvolumen von 21.300 t, wovon allein durch deutsche und österreichische Unternehmen etwa 68% der Fasern verarbeitet wurden. Die deutsche Automobilindustrie ist mit ca. 2/3 der Naturfasergesamtmenge der wichtigste Abnehmer in Europa. Zusätzlich wurden durch sie in 1999 ca. 50.000 – 60.000 t Baumwoll-Reißfasern und 50.000 – 70.000 t Holzfasern verarbeitet [9].

Innerhalb der letzten Jahre bis 2001 verzeichnete dieser Markt eine mittlere jährliche Zuwachsrate von 22%. Neuere Marktprognosen der Automobilhersteller bis zum Jahre 2005 gehen trotz der aktuellen Altfahrzeuggesetzgebung von einem jährlichen Zuwachs von 14 – 15% aus. Das Gesamtvolumen für den Einsatz naturfaserverstärkter Kunststoffe in deutschen PKW wird in 2005 nach vorsichtigen Schätzungen etwa 26.000 t betragen [23].

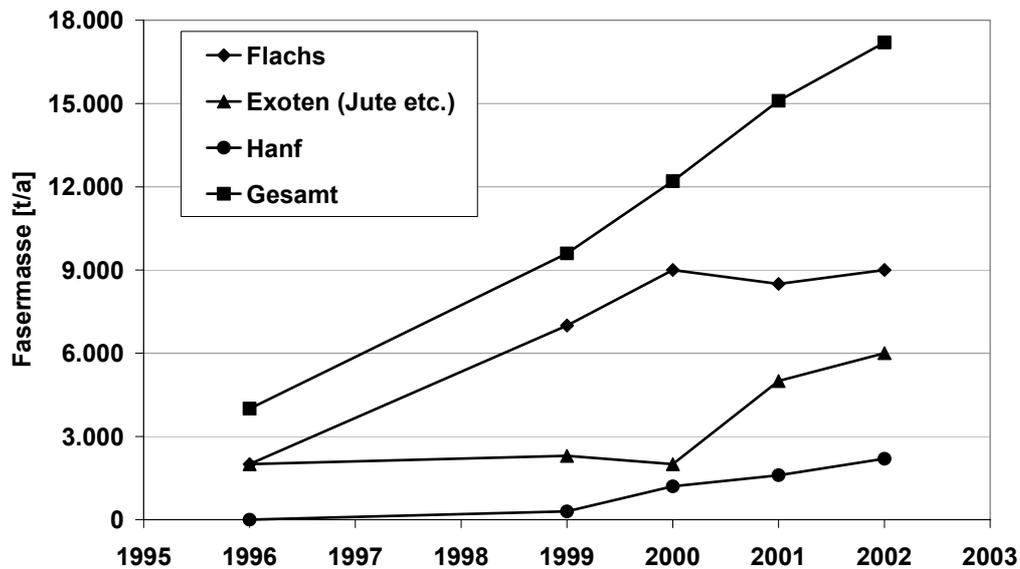


Bild 1.1: Naturfasereinsatz für Verbundwerkstoffe im Automobil in Deutschland und Österreich 1996 bis 2000 [23]

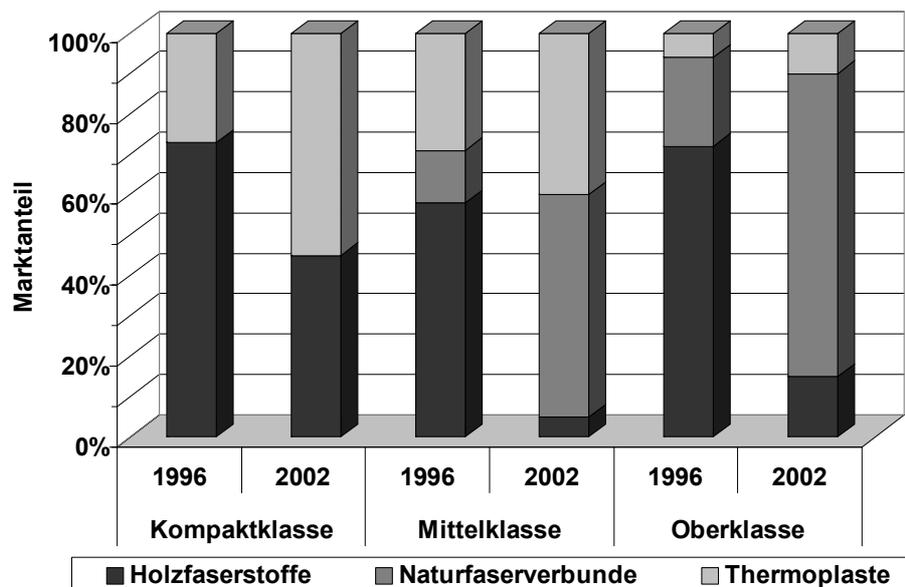


Bild 1.2: Marktanteile verschiedener Materialien für Türinnenverkleidungsträger [2]

Die Verwendung von Flachsfasern konsolidiert sich auf relativ hohem Niveau. Hanf und tropische Naturfasern, wie Sisal, Jute und Kenaf, verzeichnen eine steigende Nachfrage, die speziell aus dem verstärkten Einsatz der gröberen Sisal- und Hanffasern als Fließhilfe für Kunststoffe in Flachsvliesen resultiert. Mit dem geplanten Aufbau einer technischen Hanffaserindustrie in Rumänien, deren Kapazität bei etwa 7.000 t/a liegen soll, könnten verstärkt Hanffasern in der Automobilindustrie eingesetzt werden [9].

Neben dem vermehrten Einsatz in deutschen Automobilen ist durch die zunehmende Verwendung in anderen europäischen PKW eine weitere Steigerung des Marktvolumens zu erwarten [9]. Zusätzlich zeichnen sich neue Anwendungsbereiche beim Bau von Lastkraftwagen [24] und in Schienenfahrzeugen [25] ab.

In Abhängigkeit der Fahrzeugklasse variiert neben der Preisgestaltung auch das Anforderungsprofil an die Bauteile und dadurch an die eingesetzten Materialien. Im Segment der Klein- und Kleinstfahrzeuge ist das Anforderungsprofil an z.B. Türverkleidungen hauptsächlich durch den niedrigen Preis bestimmt. Im Bereich der Mittelklassefahrzeuge überwiegen Design- und Qualitätsansprüche, sowie Marketingstrategien der Automobilhersteller. Beim Bau von Oberklassefahrzeugen muss eine Gewichtsminimierung der Bauteile angestrebt werden, wodurch das Anforderungsprofil weiter verschärft wird [2].

Tabelle 1.3: Marktpreise von Naturfasern für den Einsatz in Verbundwerkstoffen, Deutschland 1999 und 2000 [9]

Naturfaser	Preis in €/kg*
Flachskurzfasern aus der EU, für FKV	0,46 – 0,67
Flachs-Schwungwerg aus Osteuropa	ab 0,36
Hanf kurzfasern aus der EU, für FKV	0,46 – 0,62
Hanf werg aus Osteuropa, gute Qualität (1998)	ca. 0,51
Jutefasern neu, aus Bangladesch, für FKV	0,56 – 0,62
Sisalfasern neu, aus Afrika und Südamerika, für FKV	0,56 – 0,74
Kenaffasern neu, aus Bangladesch, für FKV	0,54 – 0,62
Kokosfasern, beste Qualität	0,36 – 0,41
<i>Reißbaumwolle aus sortenreinen Konfektionsabfällen</i>	<i>0,15 – 0,20</i>

* ursprünglich in DM/kg angegeben. Umrechnungsfaktor: 1€ = 1,95583 DM.

Sobald nicht nur Preisvorstellungen das Anforderungsprofil beherrschen, können naturfaserverstärkte Kunststoffe steigende Marktanteile erreichen. Substituiert wer-

den im Bereich der Tragstrukturen für Türinnenverkleidungen zunehmend holzfaserbasierte Werkstoffe. Bei den Kompaktfahrzeugen zeichnet sich der zunehmende Einsatz kostengünstiger unverstärkter Thermoplaste ab [2].

Nicht nur das Eigenschaftsprofil und die Verfügbarkeit, sondern auch die Rohstoffpreise haben einen enormen Einfluss auf das Marktpotential naturfaserverstärkter Kunststoffe. Tabelle 1.3 gibt einen Eindruck der in 1999 und 2000 erzielten Faserpreise. Zum Vergleich sind Rezyklatfasern aus Konfektionsresten, die sogenannte Reißbaumwolle, angeführt.

Die Gesamtwachstumsrate des westeuropäischen Marktes für holz- und naturfaserverstärkte Kunststoffe soll bis zum Jahre 2010 jährlich etwa 18 % betragen [19].

Der nordamerikanische Markt wird hauptsächlich von holzfaserverstärkten Verbunden dominiert. Mit einem Gesamtvolumen von 480.675 t in 2002 übertraf dieser den Westeuropäischen Absatzmarkt für naturfaserverstärkte Kunststoffe von 84.825 t bei weitem, ca. 80 % wurden in der nordamerikanischen Bauindustrie eingesetzt. Das Einsatzgebiet Infrastruktur, z.B. Bau von Strandpromenaden, Piers u.ä., besitzt mit 11,3 % den zweitgrößten Marktanteil, gefolgt von der Automobilindustrie und dem Industrie- und Verbrauchersegment (Campingtische, Parkbänke, Paletten). Markuntersuchungen prophezeien dem Einsatz thermoplastischer naturfaserverstärkter Extrudate zum Bau von Terrassen und Fenstern, durch neue Anwendungsgebiete zum Bau von Türen und Zäunen, eine jährliche Steigerung von 30 % für die nächsten acht Jahre. Die jährliche Wachstumsrate des gesamten nordamerikanischen Markt wird für das nächste Jahrzehnt mit 14 % prognostiziert. Momentan beträgt die Marktdurchdringung der holz- und naturfaserverstärkten Kunststoffe lediglich 4 % der in Frage kommenden Einsatzgebiete [19].

Ähnliche Wachstumsraten von jährlich über 25 % verzeichnet der japanische Markt [18]. Haupteinsatzgebiet ist auch hier das Bauwesen und der Landschaftsbau. Eine Vorreiterrolle übernehmen japanische Unternehmen beim Einsatz holzfaserverstärkter Thermoplaste in der Möbelindustrie, wo bereits komplette Schranksysteme am Markt erhältlich sind. Neueste Entwicklungen japanischer Firmen nutzen die Möglichkeit das Eigenschaftsprofil der Verbundwerkstoffe zu beeinflussen, und rüsten die Werkstoffe für die Möbelherstellung mit photokatalytisch wirksamen Titandioxid aus. Dies bewirkt eine Eindämmung des Bakterienwachstums auf den Oberflächen. An-

wendungsziele sind Kliniken, Wartezimmer, Toiletten, aber auch Restaurants und Kindergärten [18].

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass der europäische Markt von den Einsatzmöglichkeiten in der Automobilindustrie geprägt ist. Weitere, in anderen Regionen etablierte, Anwendungsfelder sind das Bauwesen, der Landschaftsbau und die Möbelindustrie, aber auch der Freizeitbereich. In diesen Anwendungsfeldern ist das größte Wachstumspotential zu erwarten, womit noch höhere Wachstumsraten als die bereits prognostizierten 14 – 18 % pro Jahr verwirklicht werden könnten.

1.3 Problematik

Der Einsatz naturfaserverstärkter Kunststoffe in technischen Anwendungen erfolgt nahezu ausschließlich in etablierten Bereichen, in denen bewährte Materialien substituiert werden. Außer dem engen Kostenrahmen erweisen sich die Materialeigenschaften oft als eigentliche Hürde bei der Etablierung der hier betrachteten Materialien. Die essentielle Fragestellung ist dabei die Verbesserung der Benetzungseigenschaften der hydrophilen Faser durch die hydrophobe Matrix unter strikter Einhaltung der Kostenziele. Neben einer Optimierung der Verbundeigenschaften und der Faser-Matrix-Grenzfläche auf das jeweilige Anforderungsprofil hin, kann durch die versierte Wahl von Halbzeugen, Additiven und Verarbeitungsverfahren eine kostenoptimale Herstellung des Bauteils unter Großserienbedingungen erreicht werden.

Stand der Technik ist das Formpressen von Naturfaser-Hybridvliesen, zu deren Herstellung die Naturfasern mit den Polymerfasern gemischt und zu Vliesen vernadelt werden. Im Verarbeitungsschritt wird das Material über Matrixschmelzpunkt erwärmt und zu Bauteilen verpresst, wobei die Imprägnierung und Konsolidierung in der Kavität vollzogen wird. Problematisch an diesem Prozess sind relativ lange Aufheizzeiten der Materialien von bis zu 20 Minuten, da das Halbzeug durch die eingeschlossene Luft isolierend wirkt. Durch die Nutzung von Kontaktheizungen kann die Aufheiztemperatur zwar verkürzt werden, die Adhäsionsneigung des schmelzflüssigen Matrixmaterials an den Heizflächen und die Degradationsneigung der Fasern bei hohen Kontakttemperaturen beeinträchtigen die Handhabbarkeit. In Formpressvliesen liegen die Fasern ungeschützt gegen biologische Abbauprozesse vor, weshalb sie nur begrenzt lagerfähig sind.

Weitere Einschränkungen existieren im Einsatz von Haftvermittlern zur Modifizierung der Faser-Matrix-Haftung und in der Designfreiheit der Bauteile, da das flächige Halbzeug die gesamte Kavität überdecken muss, denn durch die Vernadelung wird ein Fließen der Fasern unterbunden. Haftvermittlersysteme können nur entweder compoundiert mit dem Matrixsystem oder als Polymerfasern in das Vlies eingebracht werden. Die Kosten für compoundierte Matrixfasern betragen in etwa das vier- bis sechsfache der reinen PP-Fasern. PP-Granulat oder -Folien sind deutlich günstiger, als die zusätzlich im Spinnprozess verarbeiteten PP-Fasern am Markt erhältlich.

Das Fließpressen naturfaserverstärkter Thermoplaste ermöglicht die Herstellung komplexerer Bauteile, da die Fasern mit der Matrix während des Pressvorgangs in der Kavität fließen können. Bei diesem Prozess wird ein schmelzflüssiges Plastifikat in das temperierte Werkzeug eingelegt und durch schnelles Schließen der Kavität unter Erzeugung eines Pressdrucks zum Fließen gebracht. In der Regel erfolgt keine vollständige Werkzeugbelegung, damit die Fasern sich während des Fließens ausrichten können. Mit diesem Verfahren können auch Verrippungen und Hinterschneidungen erzeugt werden. Die Problematik dieses Prozesses sind die kaum am Markt erhältlichen Halbzeuge. Es existieren langfaserverstärkte flächige Halbzeuge, die naturmattenverstärkten Thermoplaste NMT, die in einem Umluftofen erwärmt und als Plastifikatpaket in das Werkzeug eingelegt werden. Die Aufheizzeiten sind mit denen der Verarbeitung glasmattenverstärkter Thermoplaste GMT identisch und mit ca. 8 Minuten kürzer, als die der Formpressvliese. Problematisch ist jedoch die Temperatur-Zeit-Führung, da der Aufheizprozess nicht unter Luftabschluss verläuft und die Selbstentzündungsgefahr der Plastifikate bei ungewollten Anlagenstillstandszeiten gegeben ist.

Stäbchengranulate, die mit Glaslangfaserverstärkung seit Jahren am Markt etabliert sind, können nur mit Naturkurzfaserverstärkung bezogen werden. Ihr Anwendungsfeld ist das Spritzgussverfahren, die Verarbeitung im Plastifizier-Press-Verfahren ist jedoch auch möglich, da dort jedoch nicht die hohen Drücke der Spritzgussverarbeitung verwirklicht werden können, ist das Eigenschaftsniveau der Verbunde niedrig. Endlosfaserstränge, die zur Herstellung der Stäbchengranulate in der Regel eingesetzt werden, müssen wegen der begrenzten Faserlängen aus Naturfasern über Textilprozesse hergestellt werden. Die dazu aufzuwendenden Mehrkosten durch den Bedarf langer, spinnfähiger Fasern sprengt meist den gesetzten Kostenrahmen.

Die Hauptproblematik des breiteren Einsatzes naturfaserverstärkter Thermoplaste in der Pressverarbeitung liegt also in der Verfügbarkeit eigenschafts- und kostenoptimierter Halbzeuge, die eine schnelle Verarbeitung und eine längere Lagerfähigkeit erlauben.

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen Problematik sollen die hier dargestellten Arbeiten einen Beitrag zur Bereitstellung optimierter Halbzeuge und Plastifikate für die presstechnische Verarbeitung naturfaserverstärkter Thermoplaste leisten. Ziel ist die Untersuchung von in Pressprozessen erzeugten Verbunden unter Optimierung des Eigenschaftsprofils, so dass eine Auswahl angepasster, unter Großserienbedingungen verarbeitbarer Werkstoffe für unterschiedliche Anforderungsprofile zur Verfügung steht.

Basierend auf einer Auswahl an natürlichen Blatt- und Bastfasern und Polypropylen als Matrixwerkstoff erfolgt die Herstellung der Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) in statischen Pressversuchen. Hier werden neben den typischen Pressparametern Temperatur, Druck und Zeit auch werkstoffliche Einflussparameter, wie Modifikationsverfahren der Faserhalbzeuge, verschiedene Matrixsorten mit unterschiedlicher Schmelzviskosität oder unterschiedliche Haftvermittlercompounds untersucht. Der in der Kavität stattfindende eindimensionale Fließprozess kann dabei nahezu isotherm geführt werden, wodurch die Effektivität verschiedener Applikationsverfahren der Haftvermittlersysteme in den FKV charakterisiert werden können. Durch die Mechanismen der Stoffübertragung ist diese Effektivität mit den Pressparametern Druck, Temperatur und Zeit gekoppelt. Da eine von der Zeit entkoppelte Untersuchung des Haftvermittlerstoffübergangs in die Faser-Matrix-Grenzfläche nicht möglich ist, wird die durch Transportphänomene maximal übertragbare Haftvermittlermenge mit den Gesetzen der Stoffübertragung theoretisch ermittelt. Bei einem schnellen Stofftransport des Haftvermittlers in die Faser-Matrix-Grenzfläche könnte die Ausbeute des Haftvermittlers durch eine Verlängerung der isothermen Konsolidierungsphase des Pressprozesses gesteigert werden. Im Umkehrschluss könnte die Haftvermittlermenge gegenüber in schnellen Prozessen verarbeiteten FKV erniedrigt und so die Additivkosten gesenkt werden.

Das in den statischen Pressversuchen gewonnene Know-how wird auf den Fließpressprozess übertragen und durch weiterführende Untersuchungen verifiziert. Im Plastifizier-Press-Verfahren werden dazu neue Halbzeuge verarbeitet und deren Eigenschaftsprofil charakterisiert und optimiert. Mit den aus beiden Pressverfahren gewonnenen Kennwerten steht ein Materialportfolio optimierter naturfaserverstärkter Thermoplaste für die Pressverarbeitung zur Verfügung. Bild 1.3 fasst die prinzipielle Vorgehensweise der Arbeiten zusammen.

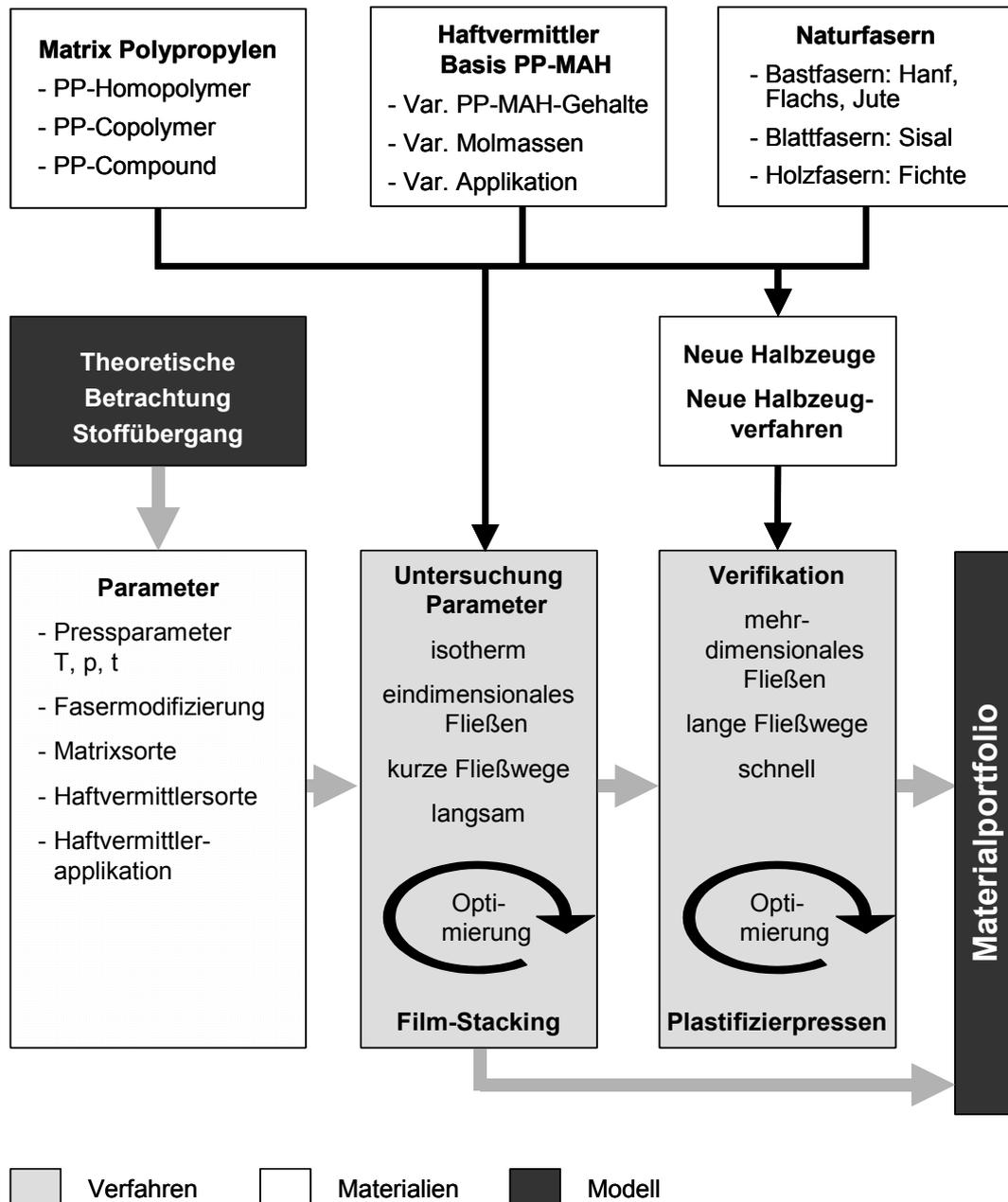


Bild 1.3: Vorgehensweise

2 Materialien

Das Verständnis des Materialverhaltens naturfaserverstärkter Kunststoffe setzt Grundkenntnisse über die am Markt erhältlichen und zur Verstärkung geeigneten Fasern, sowie den dafür entwickelten Faseraufschlussverfahren voraus. Im Mittelpunkt sollen dabei die zur Verstärkung von Polypropylen und im Rahmen der hier dargestellten Arbeiten eingesetzten Fasern und ihre Gewinnung mit den für den Einsatz in FKV wichtigen Eigenschaften stehen. Zum Faseraufschluss der zur Charakterisierung des Verarbeitungsfensters eingesetzten Holzfasern sei auf die Arbeiten von Harms verwiesen [26]. Eine genauere Betrachtung der landwirtschaftlich bedeutenden Pflanzeigenschaften, z.B. des Einflusses von Witterung und Standort auf Faserqualität und Faserertrag, erfolgt in [27, 28]. In der Literatur existieren Untersuchungen, bei denen eine große Artenvielfalt an Fasern zur Verstärkung eingesetzt wurde. Eine ausführliche Darstellung einer Vielzahl von Faserpflanzen ist in [29] gegeben.

Naturfaserverstärkte Kunststoffe werden, analog zu den verbreiteten Faser-Kunststoff-Verbunden mit Glas-, Aramid- oder Kohlenstofffaserverstärkung, durch Einbetten einer reißfesten Faser in die duktile Matrix erhalten. Je nach eingesetzter Matrix kommen die bekannten Verarbeitungstechniken der Harzinjektion [30], des Pressens [31, 32], des Spritzgusses [33, 34] oder des Umformens [35] zum Einsatz. Aufgrund der Hygroskopizität, der Temperaturempfindlichkeit und der begrenzten Faserlänge werden das Handlaminierverfahren, mit oder ohne Aushärtung im Autoklaven, nicht und die Wickeltechnik selten [36] zur Herstellung von Bauteilen genutzt. Stattdessen existieren Verfahrensneuentwicklungen, die speziell auf die Eigenschaften der Naturfasern zugeschnitten sind. Ein Beispiel dafür ist das Express-Verfahren [4], bei dessen Entwicklung auf die thermische Schonung der Fasern besonderen Wert gelegt wurde.

Wie bei allen FKV sind die Eigenschaften der Verbunde durch das Eigenschaftsprofil der verwendeten Fasern, des Matrixmaterials und der Haftung zwischen den Fasern und der Matrix in der Grenzschicht bedingt, durch die äußere Kräfte von der duktilen Matrix auf die Verstärkungsfasern übertragen werden [37]. Sind ein Teil der eingesetzten Fasern nicht in der Belastungsrichtung des Verbundes ausgerichtet, wie dies bei Faservliesen und Geweben der Fall ist, kann nur ein Teil des

Faserverstärkungspotentials im Verbund genutzt werden. Die mechanischen Eigenschaften der Verbundstruktur mit Vlies- oder Gewebeverstärkung sind deshalb, im Vergleich zu unidirektional verstärkten Verbunden, niedriger.

Die zur Herstellung der Verbunde eingesetzten Verarbeitungstechniken können auch zur Abnahme der Fasereigenschaften führen. Luftporen bilden sich aus thermodynamischen Gründen in der Faser-Matrix-Grenzschicht aus und beeinflussen dadurch die kraftübertragende Fläche zwischen Matrix und Verstärkung. Durch geeignete Wahl der Verarbeitungsparameter Druck, Temperatur und Zeit kann die Zahl der so entstehenden Fehlstellen minimiert werden. Bei zu hohem Druck-Temperatur-Zeit-Niveau kommt es zur Degradation der Fasern und der Matrix und dadurch zur Verschlechterung der Verbundeigenschaften [38]. Einen großen Einfluss auf die Verbundeigenschaften übt auch das Kristallisationsverhalten des Matrixmaterials im Verbund aus. Außer durch den bei der Abkühlung oder Aushärtung wirkenden Temperaturverlauf, bewirken Fremdstoffe in der Matrix eine Änderung des Kristallisationsverhaltens. Fasern und Füller können eine Nukleierung der Matrix in Form zusätzlicher Kristallisationskeime bewirken [39].

2.1 Naturfasern

2.1.1 Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der Naturfasern

Zusätzlich zu diesen allgemeinen Betrachtungen über die mechanischen Eigenschaften der FKV, ergeben sich durch die eingesetzten Fasern Abweichungen im morphologischen Verhalten der Verbunde und dadurch weitere Möglichkeiten der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften. Naturfasern sind keine homogen aufgebauten Fasern, sondern bestehen aus verschiedenen Inhaltsstoffen, die einen Faser-Polymer-Verbund bilden. Regeneratfasern, die aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert wurden, besitzen eine homogene Zusammensetzung [40] und sind dadurch mit den anderen synthetischen Fasern, den Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern, direkt vergleichbar.

Die aus Faserpflanzen gewonnenen und momentan zur Verstärkung von Kunststoffen bevorzugten pflanzlichen Fasern, werden bei Bastfasern durch Aufschließen des Stroh gewonnen. Frucht- und Samenfasern zeichnen sich durch ihr Vorkommen in den Samenkapseln oder als Bestandteile der Früchte aus. Je nach Pflanzenart und

technischem Entwicklungsstand haben sich unterschiedlichste Grobaufschlussverfahren zur Gewinnung der technischen Fasern etabliert. Allen pflanzlichen Naturfasern gemein sind die chemischen Komponenten, die in unterschiedlichen Anteilen den Aufbau der Faserpflanze ermöglichen. Bei den pflanzlichen Fasern bilden stets die kristallinen Cellulosemolekülketten das Grundgerüst der Fasern, weshalb auch die Bezeichnung Cellulosefasern verwendet wird. Die Bestandteile des Pflanzenleims, Lignine, Pektin und Hemicellulosen, verkleben die Celluloseketten zu den Naturfasern. Tierische Fasern bestehen aus den Grundstoffen Keratin oder Fibroin.

Die genaue Zusammensetzung der pflanzlichen Faser wird von einer Vielzahl von Einflussfaktoren bestimmt. Durch das gewählte Aufschlussverfahren werden außerdem selektiv Inhaltsstoffe entfernt, weshalb die chemische Zusammensetzung der technischen Faser auch vom gewählten Aufschlussverfahren abhängt.

2.1.2 Aufbau der Fasern

Die für den Einsatz in FKV interessanten technischen Fasern oder Faserbündel müssen aus den geernteten Pflanzenteilen herausgelöst und gereinigt werden. Unaufgeschlossenes Stroh ist kaum von technischem Interesse. Exemplarisch sei hier der Faseraufschluss anhand einer Flachspflanze demonstriert, in deren Stängel etwa 20 bis 50 technische Faserbündel vorhanden sind (Bild 2.1). Der Aufbau anderer Bastfaserpflanzen unterscheidet sich hauptsächlich in den Spiralwinkeln und in der Faserzusammensetzung [41, 42].

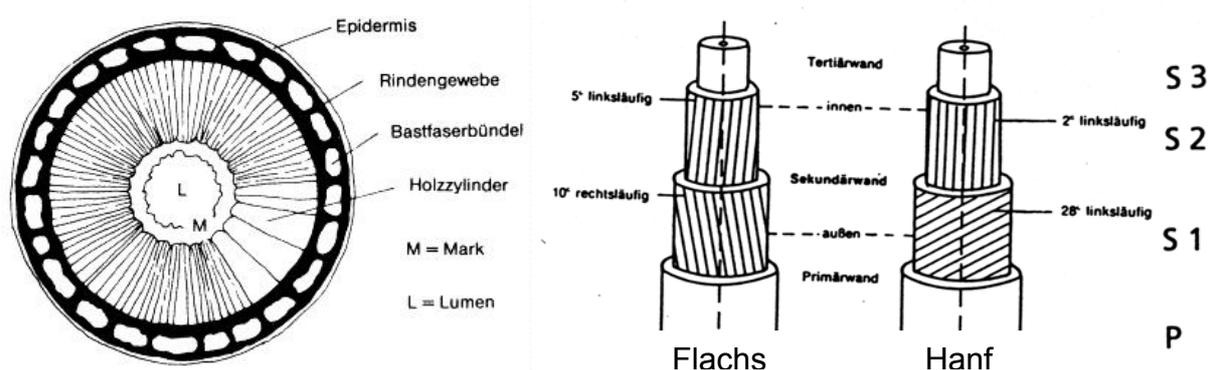


Bild 2.1: Querschnitt eines Flachsstängels [43] und Aufbau einer technischen Faser [44]

Die technischen Faserbündel bestehen aus 10 bis 15 Fasersträngen, die durch weitgehende Faseraufschlussverfahren zugänglich werden [29]. Unter dem Begriff

technische Faser ist ein im Querschnitt verringertes technisches Faserbündel zu verstehen. Die vollständige Zerlegung der technischen Faserbündel in deren Einzelfasern führt zu den Elementarfaseren, die analog zum Stängel aus einem Lumen und mehreren umgebenden Schichten aufgebaut sind, die aus einer Kleberschicht mit Verstärkungsfasern gebildet werden. Die Anordnung der Elementarfaseren in den Faserwänden ist dem Bild 2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1: Nomenklatur der Faserarten am Beispiel Flachs

Bezeichnung	Mittlerer Durchmesser	Maximale Länge	Technischer Einsatz	Aufschlussverfahren
Stroh, Stängel	1 - 3 mm	60 - 120 cm	-	Raufen, Schneiden
Bastfaserbündel, technische Faserbündel, Faserbast	500 µm	60 – 100 cm	Vliese, Dämmstoffe	Röste, mechanischer Aufschluss
Technische Faser, Elementarfaserbündel	50 – 100 µm	30 - 60 cm	Textile Produkte, technische Vliese	Schwingen, Hecheln, Kardieren, Feinauflöser, Tensidaufschluss
Elementarfaser	10 – 26 µm	20 - 50 mm	Extrudate, technische Vliese, Garne, Textilien	Dampfdruckaufschluss, Kotonisierung, Enzymaufschluss, Ultraschallaufschluss
Mesofaser oder -fibrille	500 nm	k. A.	Papiere	Pulpen
Mikrofaser oder -fibrille	4 – 10 nm	k. A.	-	Chemischer Aufschluss und mechanische Dispergierung
Mikrokristalline Cellulose	0,8 – 1 nm	70 – 350 nm	Nanocomposites	Chemischer Aufschluss und mechanische Dispergierung
Elementar- oder Cellulosefibrillen	28 Å	k. A.	-	Keines bekannt

Mit k. A.: keine Angaben verfügbar.

Je nach Faserart variieren die chemische Zusammensetzung der Fasern, die Spiralwinkel und der Elementarfaserquerschnitt in Durchmesser und Form.

2.1.3 Fasergewinnung

Der in den Naturfasern vorhandene natürliche Werkstoffverbund muss zur Verbesserung des Eigenschaftsniveaus und zur Verringerung des Faserdurchmessers aufgelöst werden. Dies geschieht je nach Faserart durch einen etwaigen Röstprozess und weitere Aufschlussverfahren, bzw. Kombinationen derselben.

Die Faserröste hat sich bereits mehrfach als ein Hauptparameter zur Beeinflussung der Fasereigenschaften erwiesen [41]. Zu geringe Röstzeiten führen zu geringen Faserfeinheitsgraden und zu hohen Pektin- und Hemicellulosegehalten, zu lange Röstzeiten zu einem Abbau der Celluloseketten. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick der für die verwendeten Fasersorten gängigen Röstverfahren.

Tabelle 2.2: Übersicht der Röst- und Aufbereitungsverfahren

Faserpflanze	Röstverfahren	Aufbereitung
Flachs, Hanf	Tauröste, Wasserröste, mechanischer Aufschluss, Tensidaufschluss	Klassische Langfasergewinnung, technische Kurzfasergewinnung, mechanische Aufbereitung (z.B. Cottonisierung)
Jute	Wasserröste mit Enzymen und Mikroorganismen	Abziehen der Fasern von Hand, Waschen und Trocknen
Sisal	Keine Röste	Mechanisches Dekortieren, Waschen und Trocknen, eventuell Bleichen in der Sonne
Holz (Fichte)	Keine Röste	Holzschliff, Mechanische, Thermomechanische, Chemische und Chemothermischmechanische Pulpverfahren

Die im Rahmen der Arbeiten eingesetzten Hanf- und Flachsfasern wurden aus tau-gerösteten Pflanzenstängeln gewonnen. Bei der Tauröste bleibt das aufzuschließende Stroh in der Regel zwei Wochen, unter ungünstigen Bedingungen bis zu sechs Wochen, auf dem Feld liegen. Dies führt zu einem guten Stängelaufschluss, jedoch auch zu einem unerwünschten teilweisen Abbau der Cellulose. Regen oder zu lange Röstzeiten begünstigen die Verrottung des Strohs [45].

Die in dem langfaserverstärkten Stäbchengranulat verwendeten Jutefasern wurden wassergerösteten Stängeln entnommen, wozu das aufzuschließende Stroh in ein Wasserbecken gelegt wird. Der Stängelaufschluss erfolgt bei der Kaltwasserröste innerhalb von 14 bis 30 Tagen und bei der Warmwasserröste innerhalb von drei bis fünf Tagen durch die dem Stroh anhaftenden Mikroorganismen [29]. Zur Verbesserung der Röste können weitere Enzyme oder Chemikalien zugegeben werden. Durch den hohen Anteil organischer Substanzen im Abwasser treten Behandlungsprobleme bei der Abwasserentsorgung auf. Mehrere Spülvorgänge und die Trocknung der Stängel runden den Röstvorgang ab [41]. Genaue Angaben über die eingesetzte Art der Wasserröste waren nicht zugänglich, da die Jutefasern zur Verstärkung von Polypropylen in Form von langfaserverstärkten Stäbchengranulaten vom LFT-Hersteller und nicht vom Fasererzeuger bezogen wurden.

Die eingesetzten Sisalfasern wurden durch Auffasern gebrauchter Kaffeesäcke gewonnen. Sisalfasern werden maschinell aus den Blättern der Sisalpflanze gequetscht (dekortiert) und getrocknet.

Tabelle 2.3: Zusammensetzung der eingesetzten Naturfasersorten

Faser	Hanf (Bast, Stängel)	Flachs (Bast, Stängel)	Jute (Bast, Stängel)	Sisal (Blatt)	Holz
Cellulosegehalt [Gew.%]	74,4	60 – 85	51 – 75	65 - 85	39 - 45
Ligningehalt [Gew.%]	3,7	2,2 – 8,5	10 – 15	4 – 12	26 - 34
Hemicellulose- gehalt [Gew.%]	17,9	9 – 20	12 - 20	10 – 12	30 - 33
Pektingehalt [Gew.%]	0,1	2 - 10	0,2 – 1,0	0 – 0,8	0

Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die in der Literatur verfügbare Zusammensetzung der eingesetzten Fasersorten. Die verwendeten Fasern können aufgrund von Wachstumsbedingungen, Aufschlussbedingungen und Züchtungsformen von den Werten abweichen. Im Rahmen der Arbeit erfolgt lediglich eine Abschätzung zwischen Holzfasern und den anderen Fasern, weshalb die genaue Zusammensetzung der Fasern nicht benötigt wurde.

2.1.4 Eingesetzte Naturfasern und textile Halbzeuge

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Pressverfahren wurden sowohl Stängelfasern, als auch Blattfasern, sowie Holzfasern eingesetzt. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick der Fasereigenschaften.

Das direkte Einbringen der endlichen Naturfasern in die Verbundwerkstoffe ist nur äußerst selten möglich. In der Regel werden mit textiltechnischen Prozessen Faserhalbzeuge hergestellt, die eine Handhabung der Fasern erleichtern. Die momentan bedeutendsten Mengen an Naturfasern werden im Faserverbundbereich zur Herstellung von flächigen Bauteilen oder Abdeckungen eingesetzt, wozu meist Mischfaser-
vliese eingesetzt werden, die sowohl Matrix, als auch Fasern in vernadelter Form beinhalten und nach dem Aufheizen über Schmelzpunkt im kalten Werkzeug zum Bauteil konsolidiert werden [46].

Tabelle 2.4: Eingesetzte Naturfasern

Faser	Hanf (Bast, Stängel)	Flachs (Bast, Stängel)	Jute (Bast, Stängel)	Sisal (Blatt)	Holz
Sorte	Männl. Hanf	Faserlein	k. A.	k. A.	Fichte
Vorkommen	gem. Zone	gem. Zone	trop. Zone	trop. Zone	gem. Zone
Aufschluss	Tauröste, mechanischer Aufschluss	Tauröste, mechanischer Aufschluss	Wasserröste, mechanischer Aufschluss, Weichmacher- Behandlung	Keine Röste, mech. dekor- tiert, gezwirnt, gewebt und gerissen	Thermo- mechanisch gepulpt, nach Refiner, ungebleicht
Durchmesser [μm]	28 - 224	28 - 208	15 - 200	52 - 450	10 - 200
Faserlänge [mm]	20 - 128*	33 - 115*	25 - 30*	17 - 172*	1,8 - 4
Faserdichte [g/dm ³]	1,43	1,38	1,40	1,20	1,22

Mit * geschnitten, k. A.: keine Angaben verfügbar.

Vliese werden in einem Zweischrittverfahren hergestellt. Die Faserflocken werden dabei aerodynamisch über Kastenspeiser auf ein Förderband als Faserflor abgelegt (Bild 2.2). Rotierende Paddel lösen die Faserknäuel auf. Über vor- und zurückschwingende Bleche werden die Naturfasern möglichst gleichmäßig verteilt, wodurch eine Vorzugsrichtung der Fasern quer zur Produktionsrichtung entsteht.

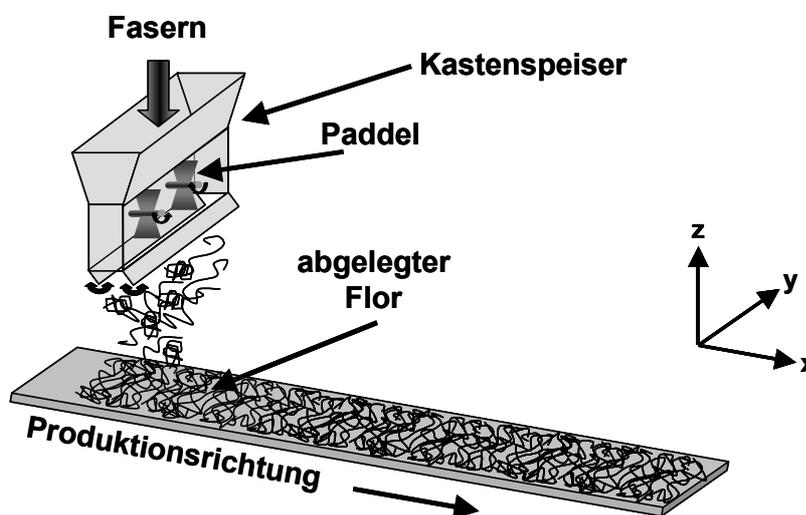


Bild 2.2: Schema aerodynamische Vlieslegung

Im zweiten Schritt erfolgt dann die Verfestigung des Flors zum Vlies. Durch das mehrmalige Legen und Wiederauffasern der Vliese kann eine zunehmende Faser-vereinzelung erreicht werden. Aerodynamisch gelegte Vliese können durch das Ein-

bringen pulveriger oder wässriger Binder mit anschließendem Anschmelzen oder Aushärten im Durchlauftrockner verfestigt werden [47].

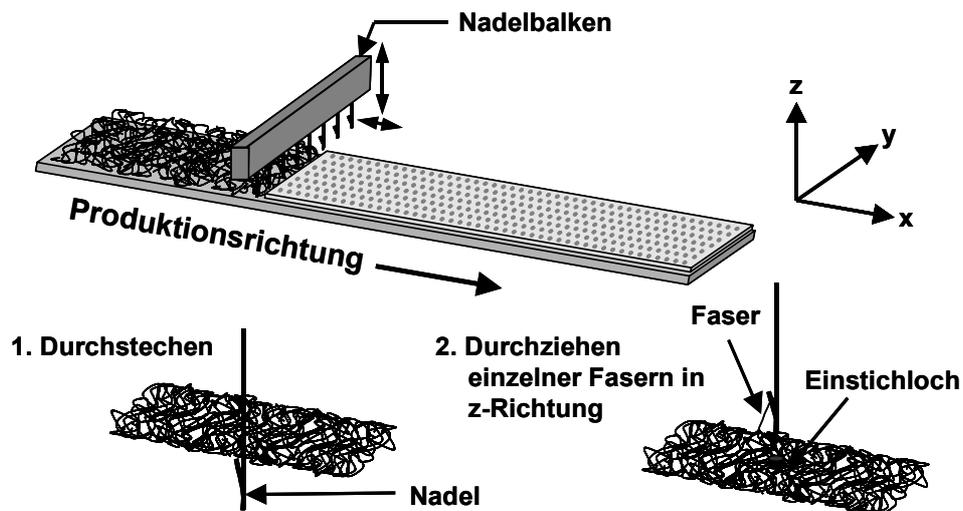


Bild 2.3: Schema der Vliesverfestigung durch Nadeln

Bei der Herstellung von Nadelvliesen durchdringen auf dem Nadelbalken sitzende Nadeln den Faserflor und nehmen, durch ihre Hakenform, beim Herausziehen einzelne Fasern der untersten Lage mit an die Oberfläche (Bild 2.4) [48]. Dadurch resultiert außer der aerodynamisch erzeugten zweidimensionalen Wirrlage der Fasern in der x-y-Ebene, die Ausrichtung eines geringen Faseranteils in z-Richtung.

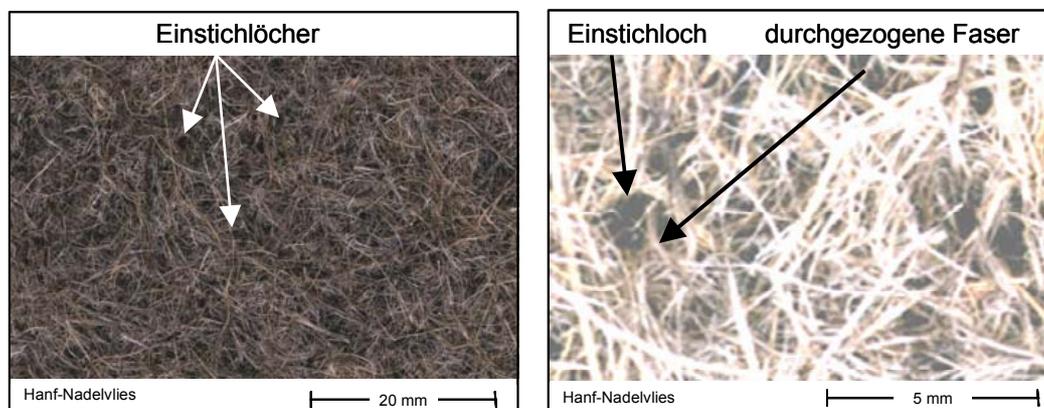


Bild 2.4: Vernadeltes Hanfvlies mit Ausschnittsvergrößerung (aufgehellt, rechts)

Weitere Vliesverfestigungswege sind die aerodynamische Verfestigung mit Druckluft oder die Wasserstrahlverfestigung. Zur Verbesserung des Tränkungsverhaltens können gröbere Naturfasern, meist Sisal oder Hanffasern, in feinen Vliesen, z.B. Flachsfaservliesen, eingearbeitet werden. Nach dem Nadeln bilden diese Störungen der Faserpackung Kanäle, durch die die Matrix das Faserhalbzeug einfacher penetrieren kann.

Eine vereinfachte Form der Vliese sind Kardenbänder. Mittels einer Karde werden die Fasern von anhaftenden Schäben befreit und über eine Anordnung von kämmenden Walzen zu einem gering verfestigten Flor abgelegt. Kardenbänder besitzen im Vergleich zu Vliesen eine geringere Breite und eine geringere Festigkeit. Die in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Verfahren zur Bereitstellung schmelzflüssiger Plastifikate für das Fließpressverfahren können mit Kardenbändern anstatt der eingesetzten Nadelvliesstreifen durchgeführt werden. Voraussetzung jedoch ist die geringe Verfestigung der Fasern im Halbzeug. Bild 2.5 zeigt ein aus Hanffasern hergestelltes Kardenband (rechts) und das verwendete Vliesband (links), das durch Zuschneiden des in Tabelle 2.5 beschriebenen Sisalvlieses gewonnen wurde.



Bild 2.5: Leicht vereinzelbare textile Faserhalbzeuge

Naturfasern sind endliche Fasern, die durch Faseraufschluss- und Faserreinigungsprozesse weiter verkürzt werden. Um ein endloses Fasergebilde zu erhalten, werden Garne oder Zwirne aus den Fasern gesponnen. Diese in der Textiltechnik etablierten Prozesse sind aufgrund der geringeren Faserfeinheiten und -längen der technischen Fasern nur teilweise verwendbar.

Garne und Zwirne bilden in der Regel jedoch das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Geweben und Gelegen, außerdem werden sie in der Wickeltechnik oder zur Herstellung von LFT-Granulaten eingesetzt [49].

Gewebe werden über Webprozesse, die aus der Textilherstellung bekannt sind, hergestellt. Analog zur Textiltechnik sind dabei sämtliche Bindungsarten herstellbar. Aufgrund des sehr hohen Preisniveaus bei geringen Flächengewichten, werden keine für die Konfektionsherstellung entwickelten Gewebe zur Verstärkung von FKV eingesetzt. Ein weiterer Nachteil dieser Gewebe ist die starke Drehung der eingesetzten Garne, woraus nur geringe Steigerungen der Verbundfestigkeit im Vergleich zum unverstärkten Verbund resultieren. Für technische Zwecke aus technischen Hanffasern hergestellte Gewebe sind auch auf dem Markt verfügbar und zeichnen sich durch geringe Garndrehung der Schuss- und Kettfäden aus. Mit einem Preisge-

füge von ca. 6,50 €/m² bei einem Flächengewicht von 395 g/m² sind auch diese Ge-
webe nur für hoch gewinnorientierte Anwendungen einsetzbar.

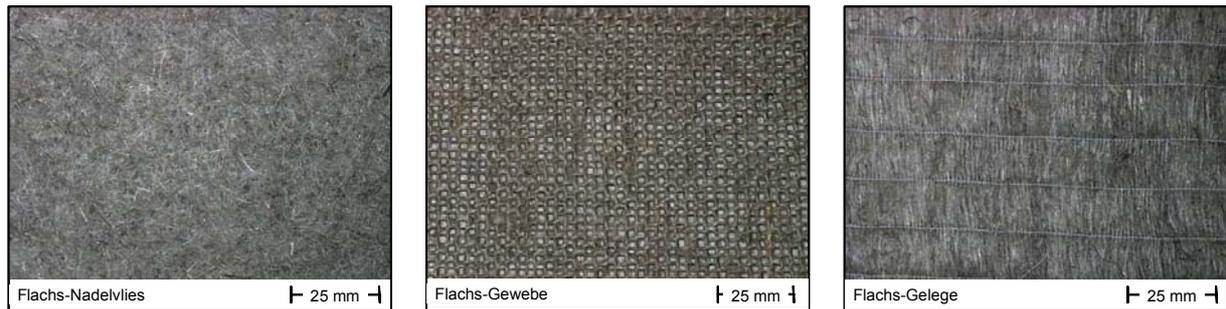


Bild 2.6: Textile Halbzeuge aus Flachs: Nadelvlies, Gewebe mit Leinwandbindung und UD-Gelege (von links nach rechts)

Gelege aus Naturfasern sind bisher selten am Markt erhältlich. Es existieren unidirektional angeordnete Flachsfasern, die zu einer Gelegestruktur mit einem Flächengewicht von 80 – 150 g/m² vernäht sind (Bild 2.6 rechts). Bei den meisten Arbeiten mit unidirektional naturfaserverstärkten Kunststoffen erfolgt die Herstellung der Prüfplatten mit der Wickeltechnik [36] oder durch das gerichtete Einbringen der Fasern von Hand [50]. Großserientechnisch spielt die unidirektionale Ausrichtung der Naturfasern deshalb bisher noch keine Rolle.

Tabelle 2.5: Eigenschaften der verwendeten Faservliese

	Hanf	Flachs	Sisal
Aufbereitung	Tauröste, mech. Aufschluss, Vlies vernadelt	Tauröste, mech. Aufschluss, Vlies vernadelt	Rezyklat aus gerissenen Kaffeesäcken, Vlies vernadelt
Flächengewicht lt. Hersteller [g/m²]	400	400	300
Flächengewicht Verteilung [g/m²]	305 - 445	350 - 470	115 - 375
Flächengewicht Median [g/m²]	378	400	240

Im Rahmen der in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen wurden Nadelvliese aus taugerösteten Flachs- und Hanffasern, sowie aus Sisalrezyklatfasern eingesetzt. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über diese Halbzeuge. Die Halbzeuge zeichnen sich durch eine ungleichmäßige Faserverteilung über der Vliesfläche aus. Speziell das Sisalrezyklatfaservlies weist Fehlstellen bis hin zu Löchern auf. Um die Qualität der Faserverteilung zu charakterisieren, wurden ca. 100 Probekörper von 98 x 158 mm

aus dem Vlies gestanz und gewogen. Die daraus ermittelten Flächengewichte sind in Form von Massenverteilungskurven im Bild 2.7 dargestellt.

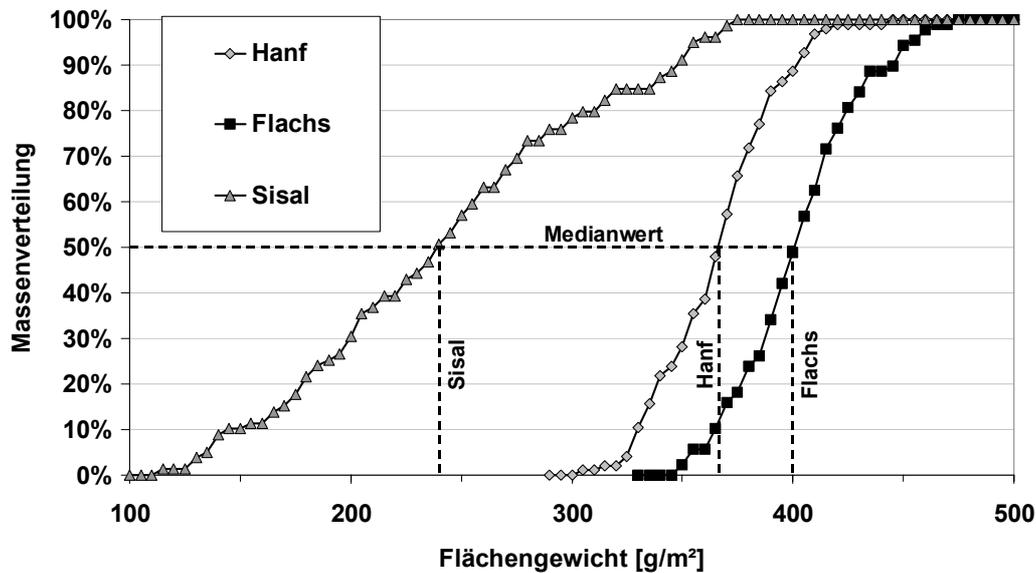


Bild 2.7: Flächengewichtsverteilung der eingesetzten Faservliese

Besonders das Sisalvlies weist dabei eine sehr breite Verteilung mit einem mittleren Flächengewicht von 240 g/m^2 auf, was deutlich von den vom Hersteller angegebenen 300 g/m^2 abweicht. Der Medianwert des Hanfvlieses von ca. 378 g/m^2 weicht von den angegebenen 400 g/m^2 deutlich weniger ab, der für das Flachsvlies ermittelte Wert von 400 g/m^2 stimmt mit den Herstellerangaben überein. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeiten der Faseranteil vor dem Verpressen gravimetrisch eingestellt wurde, beeinflusst diese Abweichung den Fasergehalt der Verbunde nicht. Ein deutlicher Einfluss auf die Eigenschaften zeigen jedoch die lokalen Abweichungen des Faseranteils im hergestellten Verbund, was durch die Streuung des Flächengewichts verursacht wird. Die an den einzelnen Probekörpern ermittelten statisch mechanischen Kennwerte wurden deshalb auf einen einheitlichen Faseranteil im Verbund normiert. Der Normierungsansatz ist zusammen mit den verwendeten Prüfverfahren in Kapitel 3.2 dargestellt.

2.2 Matrixsysteme

Zur Herstellung naturfaserverstärkter Kunststoffe kann nur eine eingeschränkte Zahl an Polymeren eingesetzt werden. Die Zersetzungstemperatur des thermisch empfindlichsten Inhaltsstoff der Naturfasern, des Lignins, von 230 °C (Bild 2.8), bzw. ca. 200 °C bei gleichzeitigem Einwirken des Verarbeitungsdrucks, limitiert den Schmelz-

punkt der einsetzbaren Thermoplaste. In der Regel können Thermoplaste mit einem Schmelzpunkt unter 170 °C problemlos eingesetzt werden, höher schmelzende Polymere, wie Polyamid 11 und Polyamid 12, müssen eine niedrig viskose Schmelze aufweisen um eine Durchtränkung der Fasern zu ermöglichen.

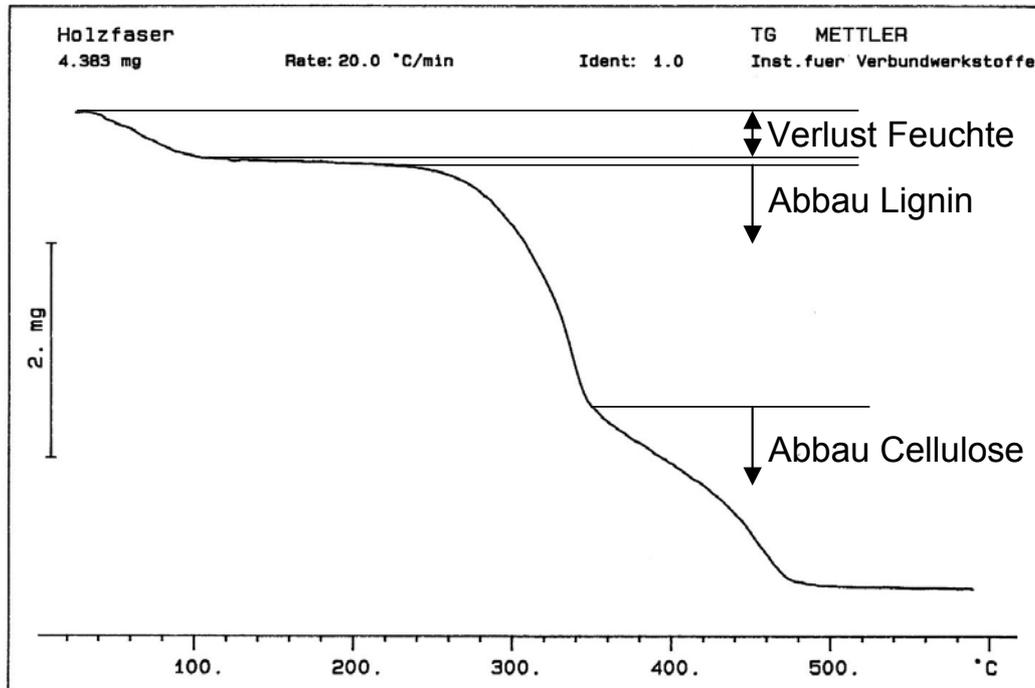


Bild 2.8: Thermogravimetrische Analyse von Naturfasern (hier: Fichtenholz)

Zur Imprägnierung von Naturfasern stehen thermoplastische Kunststoffe zur Verfügung, die im verarbeitungstechnisch relevanten Temperaturbereich von max. 210 °C ausreichend fließfähig sind. Aus der Gruppe der Polyolefine kommt das Polyethylen [51, 52, 53] zum Einsatz. Am weitesten verbreitet in Forschung und Industrie ist das Polypropylen, zu dessen Verstärkung alle existierenden und technisch interessanten Naturfasern untersucht wurden [54, 55, 56]. Ausländische Arbeiten setzen Polystyrol [57] und Polyvinylchlorid [58] ein. In von der Industrie durchgeführten Untersuchungen [59] kam auch ein Acryl-Butadien-Styrol-Blockcopolymer und ein PP-EPDM-Blend als Matrixmaterial zum Einsatz.

Wenige Untersuchungen existieren zur Verstärkung von Polyamiden mit Naturfasern, z.B. zu holzfaserverstärktem PA 6 und PA 12 [60], oder zu cellulosefaserverstärktem PA 6.6 [61, 62], PA 6 und PA 12 [60]. Die hohe Schmelztemperatur von PA 6 und PA 6.6 beeinträchtigt nicht die Einsatzmöglichkeit reiner Cellulosefasern, da Cellulose eine Zersetzungstemperatur von über 350 °C aufweist (Bild 2.8). Die holzfaserver-

verstärkten PA 6-Verbunde zeigen deutliche Degradationserscheinungen der Verstärkungsfasern [60]. Ein hohes Einsatzpotential besitzt auch das PA 11, das aus Rizinusöl synthetisiert wird [63], und ein nicht bioabbaubares Polyamid aus nachwachsenden Rohstoffen mit einer Schmelztemperatur von 185 °C darstellt.

Tabelle 2.6: Eigenschaften der eingesetzten Polypropylentypen

Material	Bezeichnung	Anwendung	Schmelztemperatur [°C]	MFI _{230/2.16} [g/10min]
Polypropylen-copolymerisat	PP-Copol	Organobleche	163	8
Polypropylen-homopolymer	PP-Homo	Organobleche, Direktplastifizieren	163	100
Polypropylen-homopolymer	PP-LFT	LFT	163	52
Polypropylen-Compound	PP-Comp	Direktplastifizieren, Pelletverfahren	130	23

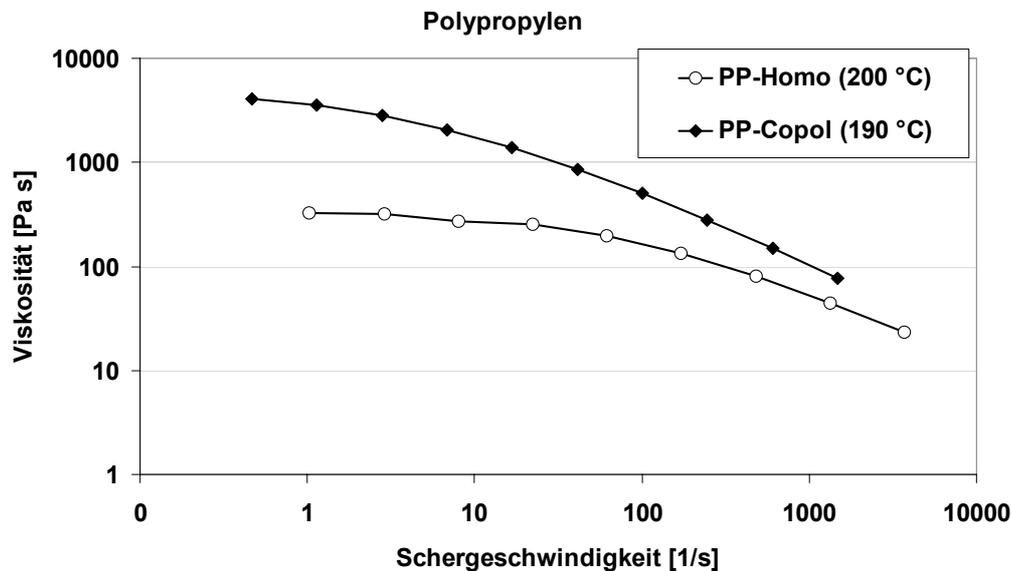


Bild 2.9: Viskositätsverläufe der eingesetzten Matrices

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurde auf das verbreitete Polypropylen zurückgegriffen (Tabelle 2.6). Teilweise wurde auch ein polypropylenbasierter Compound eingesetzt, der als Pulver verfügbar war.

2.3 Modifizierungsmöglichkeiten und Haftvermittler

Naturfasern besitzen aufgrund ihrer Bestandteile Hydroxylgruppen auf der Oberfläche und sind deshalb äußerst polar, bzw. hydrophil. Die Gleichgewichtsfeuchte unbehandelter Naturfasern liegt bei etwa 5 – 12,6 Gew.% [64, 65]. Ist es beim Faseraufschluss das Ziel, den Celluloseanteil der Naturfaser aufgrund besserer me-

chanischer Eigenschaften zu maximieren, nimmt mit abnehmendem Ligninanteil die Polarität der Faser zu. Thermoplastische Kunststoffe sind durch ihre Polymerstruktur meist unpolar, weshalb das Benetzungsverhalten der polaren Fasern mit unpolaren Matrices sehr schlecht ist.

Ein Cellulosemolekül mit einem Polymerisationsgrad von 3000 Glucose-Molekülen, wie es in Naturfasern vorkommt, besitzt 17.996 Hydroxylgruppen, d.h. ca. 18.000 theoretische Möglichkeiten um mit Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen. Ein Gramm Cellulose besitzt $1,11 \times 10^{21}$ OH-Gruppen, wovon sich $9,21 \times 10^{18}$ OH-Gruppen allein an der Oberfläche befinden [66]. Thermoplastische Kunststoffe, wie Polyolefine, PS oder PVC besitzen keine hydrophilen Gruppen. Lediglich PMMA, PET und die Polyamide verfügen über vereinzelte Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose aufbauen könnten. Da die Schmelzpunkte dieser Kunststoffe, mit Ausnahme des PA 11 und PA 12 oberhalb der Zersetzungstemperatur des Lignins liegen, können sie nicht mit Naturfasern verstärkt werden. Aufgrund der langen Monomermoleküle der niedrig schmelzenden Polyamide, die nur eine Gruppe mit geringer Polarität enthalten, ist die Polarität von PA 11 und PA 12 äußerst gering.

Sämtliche Maßnahmen der Faser-Matrix-Modifizierung haben deshalb zum Ziel, den Polaritätsunterschied zwischen der Faseroberfläche und der Matrix zu vermindern. Dazu bieten sich die Hydrophobierung der Faseroberfläche oder das Einbringen von Haftvermittlern, die sowohl polare, als auch unpolare Molekülgruppen besitzen, an.

2.3.1 Fasermodifizierung

Die einfachste Möglichkeit Naturfasern zu hydrophobieren, ist das Waschen und anschließende Trocknen der Fasern. Durch den Waschvorgang werden wasserlösliche Stoffe, wie z. B. Pektin, teilweise oder ganz aus der Faser gelöst. Das Trocknen der Faser allein stellt keine Hydrophobierung der Fasern dar, da die Feuchtaufnahme reversibel verläuft. Das Wasser wirkt im FKV als Trennmittel in der Faser-Matrix-Grenzfläche.

Naturfasern besitzen an ihrer Oberfläche in geringem Umfang Wachse und Fette, die dem Schutz der Pflanze dienen. Durch einen Waschvorgang mit einer Lösung von Ethanol in Wasser können diese Inhaltsstoffe entfernt werden [67].

Eine seit Jahren industriell genutztes und sehr effektives Verfahren zur Veränderung der Faseroberfläche ist das Alkalisieren und Mercerisieren der Naturfasern. Durch das Einwirken von konzentrierter Natronlauge auf die cellulosische Naturfaser erfolgen Orientierungsänderungen der Cellulosestruktur von Cellulose I zu Cellulose II [67]. Durch die Umwandlungen in der Gitterstruktur der Cellulose schrumpfen die Naturfasern deutlich in ihrer Länge und quellen im Durchmesser. Die Alkalisierung bewirkt auch eine Verkürzung der Celluloseketten und die Abnahme des Polymerisationsgrads [67]. Zudem werden wasserlösliche Stoffe, sowie Wachse und Fette entfernt. Wird der Faserschrumpf durch Einspannen der Fasern unterdrückt, kann eine Festigungssteigerung der Fasern durch isometrische Alkalisierung erhalten werden. Der Umwandlungsgrad der Cellulose geht dabei zurück. Eine weitere Steigerung der Faserfestigkeit ist durch eine Belastung der Fasern während des Mercerisierens zu erreichen. Schrumpffrei alkalisierte Fasern zeigen eine deutliche Abnahme des Faserquerschnitts [67].

Bei Untersuchungen zur Einwirkzeit und Konzentration der eingesetzten Natronlauge auf die Fasereigenschaften von Flachsfasern, konnte die maximale Festigkeits- und Steifigkeitssteigerung bei einer Natronlaugekonzentration von ca. 26 Gew.%, einer Behandlungsdauer von 20 Minuten und einer Badtemperatur von 20 °C festgestellt werden [67]. Erfolgt nach der Umsetzung mit Natronlauge, der sogenannten Alkalisierung, eine Neutralisation der Fasern mit Essigsäure, wird das Verfahren als Mercerisierung bezeichnet.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden Hanffaservliese in 30 gewichtsprozentiger Natronlauge alkalisiert, mit Wasser nachgewaschen und mit Essigsäure neutralisiert. Die Behandlungszeiten betragen 10, 20 und 30 min. Auf ein Einspannen der vernadelten Vliese wurde verzichtet, um die Auswirkungen des Mercerisierens auf das Schrumpfverhalten der Vliese und eine eventuelle Stützwirkung der Vernadelung zu charakterisieren. Nach einem abschließenden Trocknungsschritt für sechs Stunden bei 110 °C standen die Vliese zur Charakterisierung und weiteren Verarbeitung bereit.

Zur Untersuchung des Schrumpfverhaltens der Vliese wurden je zwei Vliese pro Faserart mercerisiert und in ihrer Länge und Breite an je fünf Stellen mit einem Messschieber vermessen. Die Differenz zwischen Mittelwert der Ergebnisse und dem

Ausgangsmaß der gestanzten Vliese wurde auf das Ausgangsmaß bezogen und als Schrumpfung des textilen Halbzeugs betrachtet.

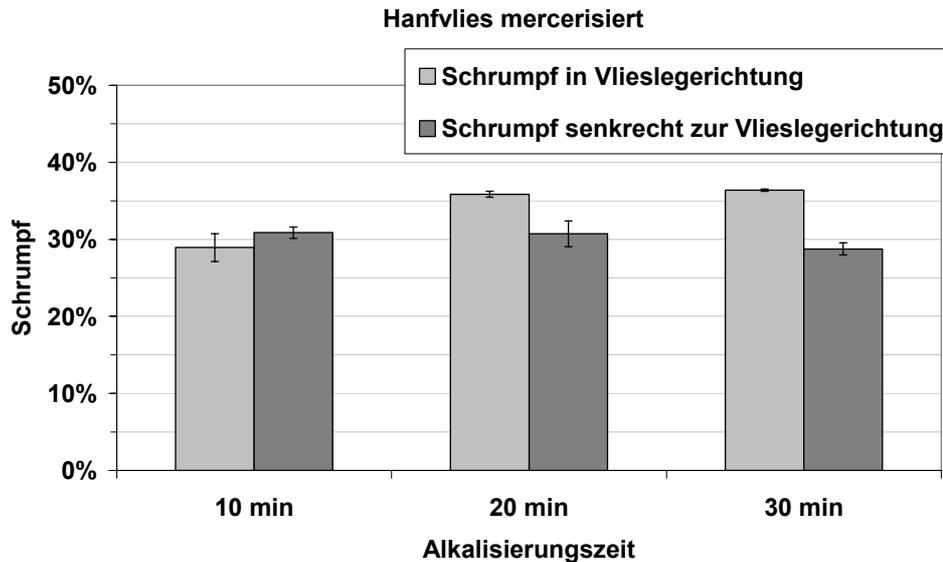


Bild 2.10: Einfluss der Alkalisierungsdauer auf das Schrumpfverhalten von mercerisierten Hanffaservliesen

Die vernadelten Rösthanffaservliese zeigen eine deutliche Abnahme der geometrischen Abmessungen durch den Alkalisierungsschritt (Bild 2.10). Während der maximale Schrumpfung normal zur Vlieslegerichtung bereits nach 10 Minuten erreicht ist, nimmt die Vlieslänge in der Produktionsrichtung weiter ab. Nach einer Behandlungsdauer von 30 Minuten beträgt der Schrumpfung in Vlieslegerichtung ca. 36 %. Die durch den Vernadelungsschritt indizierte Faserverfestigung ist somit kaum in der Lage den während der Mercerisierung auftretenden Faserschrumpfung zu unterdrücken.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der textilen Halbzeuge vor und nach den Mercerisierungsprozessen zeigen die Entfernung der wasserlöslichen Substanzen, der Fette, der Wachse und des Lignins. Die unbehandelten Faserbündel besitzen einen Überzug polymerer Faserbestandteile (Bild 2.11 oben links). Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten (Bild 2.11 oben rechts) sind die Elementarfasern an ihrer Oberfläche vom Überzug befreit, jedoch noch zum technischen Faserbündel verklebt. Eine Einwirkzeit von 30 Minuten (Bild 2.11 unten rechts) bewirkt den Abbau der Kleberschicht zwischen den Fasern und einen teilweisen Faseraufschluss bis zu den Elementarfasern. Die zunehmende Verdrillung der Elementarfasern ist auf die Umwandlung der Molekülstruktur von Cellulose I zu Cellulose II zurückzuführen.

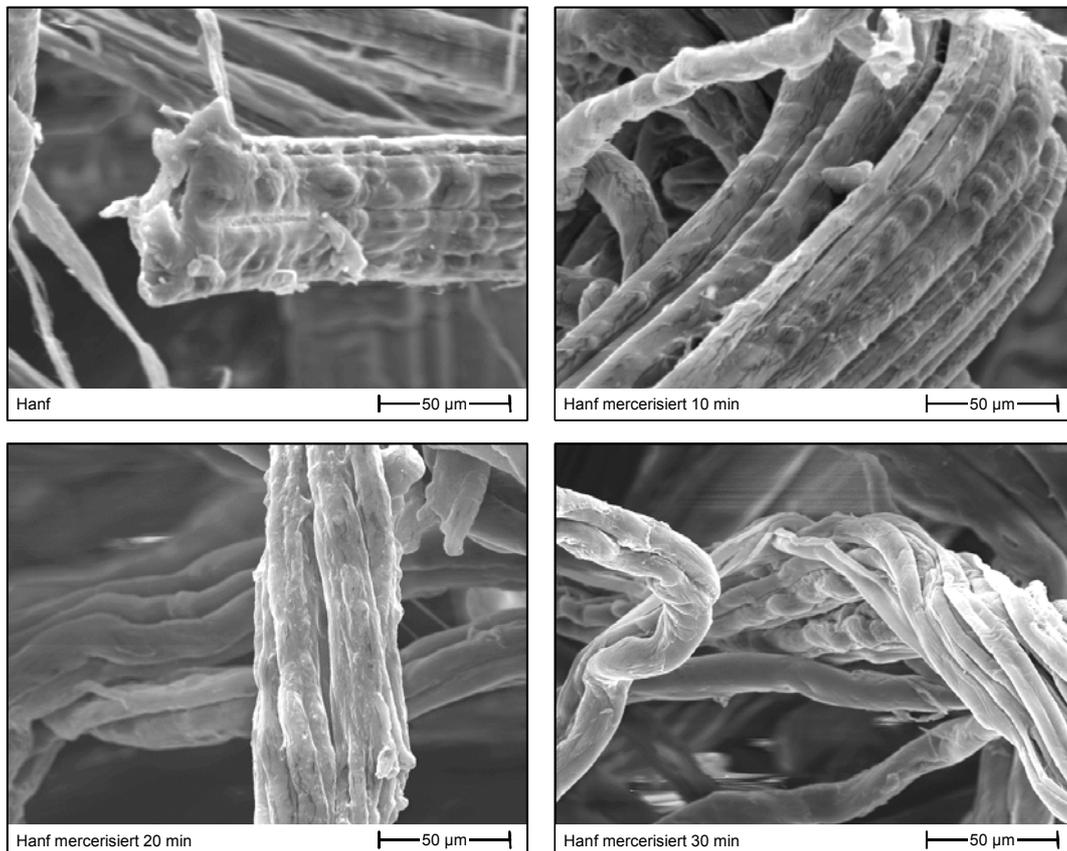


Bild 2.11: Faseroberflächen bei unbehandelten (oben links) und bei mercerisierten Flachsfasern (oben rechts 10 min, unten links: 20 min, unten rechts: 30 min)

2.3.2 Haftvermittler

Ein aus der Technologie der Glasfaserherstellung bekanntes Verfahren ist das Aufbringen von Zusatzstoffen auf die Faseroberfläche als Schichte. Diese bewirken einerseits eine Verbesserung der textilen Verarbeitungseigenschaften, andererseits eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung. Technische Naturfasern benötigen aufgrund ihrer geringen Bruchneigung keine Schichte, um zu Vliesen verarbeitet zu werden. Die Aufbringung eines Haftvermittlers im Zuge der Faseraufbereitung ist nur über einen eigenen Prozessschritt möglich. Haftvermittler werden momentan entweder durch Lösemittelimprägnierung der Fasern oder durch Einarbeiten in die Matrix in den Verbund eingebracht.

Als Haftvermittler werden Substanzen eingesetzt, die über einen polaren und einen unpolaren Molekülrest verfügen und so einerseits mit der polaren Faseroberfläche und andererseits mit der unpolaren Matrixoberfläche kompatibel sind. Die Veranke-

rung des Haftvermittlers erfolgt meist durch eine chemische Reaktion des Haftvermittlers mit den Hydroxylgruppen der Faseroberfläche. Polymerseitig verfügen einige Haftvermittler über Molekülgruppen, die dem Matrixmaterial ähneln.

Zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung in naturfaserverstärkten Polyolefinen haben sich Polyolefinketten mit aufgepfropftem Haftvermittler bewährt. Am weitesten verbreitet ist der Einsatz von maleinsäureanhydridgepfropftem Polypropylen und Polyethylen. Mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte thermoplastische Elastomere auf Basis von Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Blockcopolymeren sind ebenfalls erhältlich [68]. Vergleichende Versuche von PP-MAH mit anderen Haftvermittlergruppen, Glycidmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat auf Polypropylen, zur Modifizierung der Grenzschicht in Holzfaser-Polypropylen-Verbunden, haben die Wirksamkeit aller Haftvermittler gezeigt. Die Verbundeigenschaften konnten in der Reihenfolge PP-HEMA<PP-GMA<PP-MAH gesteigert werden [69].

Maleinsäurehaltige Haftvermittler für Polyolefine werden durch die radikalische Pfropfung von Maleinsäureanhydrid auf Polyethylen- oder Polypropylenketten synthetisiert [70, 71, 72]. Die Verwendung ähnlich polarer, molekular jedoch inkompatibler Haftvermittler führt zu Einbußen in den Verbundeigenschaften, wie dies z.B. der Einsatz von PP-MAH in holzfaserverstärktem HDPE zeigt [73].

Die Pfropfungsreaktion des Maleinsäureanhydrids auf die Polymerkette hat großen Einfluss auf die Wirksamkeit des später im Verbund eingesetzten Haftvermittlers. MAH kann in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Radikalinitiators bei geringen Temperaturen auf, z.B. Polypropylen gepfropft werden [70]. Dabei werden die MAH-Gruppen ein- oder mehrfach an die ungekürzte Polymerkette angelagert, dargestellt als Weg a in Bild 2.12. Der Pfropfungsgrad ist von der Temperatur abhängig und wurde bei 120 °C und einer Reaktionszeit von 8 h zu 12,6 % bestimmt [70]. Alternativ erfolgt die Pfropfungsreaktion auf schmelzflüssiges PP im Extruder unter Zugabe von Peroxiden [71, 74]. Durch die Einwirkung des Maleinsäureanhydrids auf das Polypropylenradikal kommt es zum Kettenbruch (β -Scission) und zur endständigen Anlagerung eines oder mehrerer Maleinsäureanhydridmoleküle (Weg b in Bild 2.12). Der Umsetzungsgrad beträgt etwa 50 % des eingesetzten Maleinsäureanhydrids. Durch den Zusatz von Styrol kann die Ausbeute auf 85 % gesteigert werden [74].

Neben der Pflropfungstemperatur ist die Länge der im PP-MAH vorhandenen PP-Kette vom eingesetzten Polymer abhängig. Pflropfungsversuche auf niedrigviskosem Polypropylen ($MFI_{230/2,16}$: $100 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) führen zu PP-MAH mit sehr geringem Polymerisationsgrad, der Einsatz von hochviskosem Polypropylen ($MFI_{230/2,16}$: $2,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) resultiert in einem deutlich verlängertem hydrophoben Rest [74].

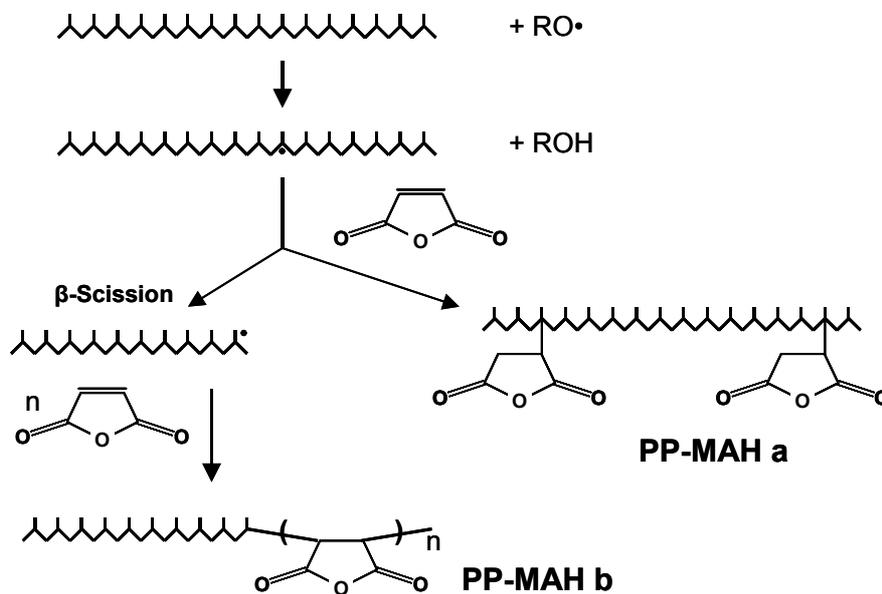


Bild 2.12: Pflropfungsmechanismus PP-MAH [71]

Systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen PP-MAH-haltigen Haftvermittlern haben den deutlichen Einfluss der Pflropfrate und des mittleren Molekulargewichtes des eingesetzten Haftvermittlers auf die erzielbaren Eigenschaftsverbesserungen des Verbunds nachgewiesen [76]. Sehr gute Eigenschaften konnten dort mit einem PP-MAH erzielt werden, dessen Molmasse etwa 10.000 g/mol bei einem Pflropfungsgrad von ca. 5 % betrug. Höhere Pflropfungsgrade bei geringeren Molmassen oder geringere Pflropfungsgrade in Verbindung mit höheren Molmassen bewirkten eine Reduzierung der Verbundeigenschaften. Außer vom optimalen Verhältnis zwischen Pflropfungsgrad und der im Haftvermittler vorhandenen Polypropylenkettenlänge, wurde auch ein Einfluss der sich bildenden Phasengrenzfläche auf die erreichbaren Eigenschaftsverbesserungen vermutet [76].

Am Markt erhältliche Haftvermittlercompounds auf der Basis von maleinsäureanhydridgepropftem Polypropylen weisen gewichtsgemittelte Molekülmassen \bar{M}_w von 12.000 bis 250.000 g/mol auf. Der Gesamtgehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 0,2 und 10 Gew.% im Compound.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Haftvermittler sind in Tabelle 2.7 dargestellt. Es handelt sich dabei ausschließlich um am Markt erhältliche Haftvermittler auf Basis maleinsäureanhydridgefropften Polypropylens. PP-MAH_3 ist aufgrund der hohen Herstellkosten inzwischen nicht mehr am Markt erhältlich.

Tabelle 2.7: Übersicht der eingesetzten Haftvermittler

Name	Mittlere Molmasse [g/mol]	PP-MAH-Gehalt [Gew.%]	Einsatzform
PP-MAH_1	250.000	1	Folien, extrudiert und compoundiert-extrudiert
PP-MAH_2	12.000	4	Folien, extrudiert und compoundiert-extrudiert
PP-MAH_3	10.000	5	Granulat
PP-MAH_4	k.A.	4	Pulver, Bestandteil des PP-Comp.
PP-MAH Suspension	12.000	4	Wässrige Suspension

Die Wirkungsweise von Haftvermittlersystemen hängt neben der Konzentration im Werkstoff und der inneren Heteropolarität wesentlich von der Haftvermittlerkonzentration in der Faser-Matrix-Grenzfläche, der Reaktionsfähigkeit des Haftvermittlers, der Konzentration der erreichbaren reaktiven Gruppen an der Faseroberfläche, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Affinität zur Matrix ab. Eine Betrachtung der in Bild 2.12 dargestellten PP-MAH-Moleküle, die entweder Haftvermittlergruppen entlang der Hauptkette oder als endständige Gruppe besitzen, lässt auf Unterschiede in der Anbindung der Polypropylenmatrix an den Haftvermittler schließen. Die kurzkettigen PP-MAH mit endständigem Maleinsäureanhydrid (PP-MAH b) reagieren mit einzelnen Hydroxylgruppen der Cellulose. Die Polypropylenkette des Haftvermittlers ragt aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergie von der Faser weg und ist dadurch für Verschlaufungen mit anderen Polypropylenketten des Matrixmaterials zugänglich [66]. Langkettige PP-MAH-Moleküle mit mehreren Maleinsäureanhydridgruppen (PP-MAH a) reagieren mit mehreren Hydroxylgruppen der Cellulose und richten sich dadurch parallel zur Cellulosekette aus. Der Haftvermittler bildet einen Überzug auf der Faser, der für Verschlaufungen mit der Matrix kaum zugänglich ist. Die Kraftübertragung zwischen Matrix und Faser erfolgt fast ausschließlich über weitaus schwächere van der Waals-Kräfte.

Von Interesse bei der Betrachtung der Effektivität von PP-MAH im Verbund sind auch etwaige parallel ablaufende Reaktionen, die um die reaktiven Molekülgruppen konkurrieren. Die Stabilität der gebildeten Verbindungen unter den wirkenden Verarbeitungsparametern beeinflusst ebenso die Güte der Faser-Matrix-Haftungsmodifizierung.

Die im Folgenden angeführten Reaktionen gelten für alle PP-MAH-Moleküle, unabhängig der Molmasse. Zur Vereinfachung wird deshalb vom PP-MAH b ausgegangen. Für das PP-MAH a gelten diese sinngemäß. Da das Maleinsäureanhydrid als polare Gruppe hydrophil ist, findet eine Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Maleinsäure statt (Bild 2.13).

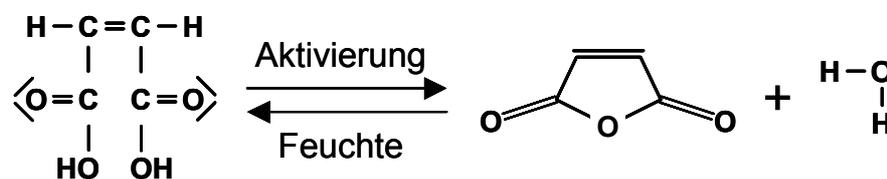


Bild 2.13: Aktivierung der MAH-Gruppe und Reaktion mit Wasser

Diese Reaktion ist reversibel. In einem Trocknungsvorgang unter erhöhter Temperatur spaltet die Maleinsäuregruppe das Wassermolekül ab und es erfolgt die Umlagerung zum reaktiven Anhydrid. Maleinsäureanhydridhaltige Haftvermittlersysteme sollten deshalb vor dem Einbringen in die Matrix bei Temperaturen über 100 °C getrocknet und somit aktiviert werden [75]. Da die im Inneren des Granulats liegenden MAH-Gruppen seit dem Extrusionsprozess keinen Kontakt mit Wasser hatten, sind die Granulate auch ohne Trocknung im Verbund reaktiv. Durch den Trocknungsschritt steigt jedoch die Reaktivität der eingesetzten Haftvermittlermenge.

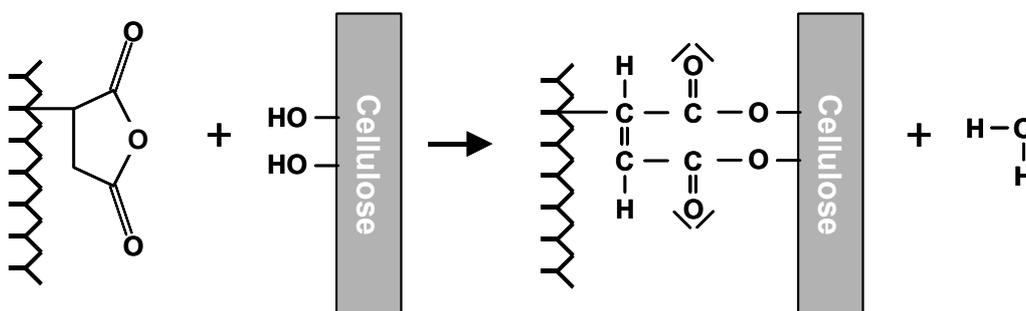


Bild 2.14: Reaktion PP-MAH mit Cellulose

Maleinsäureanhydrid ist sehr selektiv für Hydroxylgruppen und reagiert durch Veresterung der OH-Gruppen oder durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. In Naturfasern existieren verschiedene Reaktionspartner, die über Hydro-

xygruppen verfügen. Bild 2.14 zeigt die Reaktion des PP-MAH mit einer Cellulosekette [76]. Reaktionen des Maleinsäureanhydrids mit OH-Gruppen anderer Faser-substanzen erfolgen analog.

Zusammenfassend betrachtet, unterscheiden sich verschiedene PP-MAH in der Position des Haftvermittlers im Molekül, der verbleibenden Polypropylenkettenlänge, im Propfungsgrad und somit in der Menge der im Compound vorhandenen unreaktierten Fremdstoffen (unreagierte Maleinsäure, peroxidische Initiatoren, Ausbeuteverbesserer), dem Verhältnis beider Kenngrößen und dem Anteil an PP-MAH im Compound. Industriell angebotene Compounds werden in der Regel durch Angabe einer Säurezahl charakterisiert, die nur eine Aussage über alle im Compound vorhandenen Maleinsäureanhydridgruppen zulässt. Die verschiedenen Haftvermittler sind als Pulver, Granulate, Suspension oder als Zusätze in Folien, Fasern oder Spritzgussgranulaten im Handel.

2.3.3 Applikationsmöglichkeit: Lösemittelimprägnierung

PP-MAH als Haftvermittler kann auf unterschiedlichen Wegen in die Faser-Matrix-Grenzschicht eingebracht werden. Die Art der Applikation besitzt einen großen Einfluss auf die zur Verbesserung der Verbundeigenschaften einzusetzende Haftvermittlermenge.

Ein unter Laborbedingungen durchführbares Verfahren ist das Auflösen des Haftvermittlers in siedenden Lösemitteln, meist Toluol oder Xylol, und anschließender Imprägnierung der Fasern durch Tauchen. Schon geringe PP-MAH-Anteile von 1 Gew.% im Lösemittel, bei einer Einwirkzeit von 10 Minuten, bewirken eine Verbesserung der Biegefestigkeit in Hanf-PP-Verbunden um 65 % [77]. Besonders vorteilhaft bei diesem Applikationsweg ist die Unmischbarkeit des Lösemittels mit Wasser. An der Faser anhaftendes Wasser wird von dem Lösemittel verdrängt und kann nicht mit den Maleinsäureanhydridgruppen reagieren oder eine Hydrolyse der gebildeten Esterbindungen bewirken. Die gelösten PP-MAH-Moleküle diffundieren aufgrund der Polarität der Faseroberfläche zu dieser und reagieren mit den Hydroxylgruppen (Bild 2.14). Einem großserientechnischen Einsatz stehen die bedeutenden Mengen an siedenden, leicht entzündlichen und teilweise auch krebserregenden Lösemitteln entgegen, die eine geschlossene Anlagentechnik bedingen und ein vermeidbar hohes Risiko während der Prozessführung darstellen.

2.3.4 Applikationsmöglichkeit: Blenden mit dem Matrixsystem

Gängiger ist die Einarbeitung des PP-MAH-haltigen Compounds in das Matrixmaterial vor der Herstellung des Verbundes über Extrusion. Dies kann getrennt vom Imprägnierschritt mit anschließender Granulierung oder in einem der Verarbeitung vorgeschalteten Extruder durchgeführt werden. Das PP-MAH-Granulat wird in einem Doppelschneckenextruder in einem festen Verhältnis zugegeben. Beide Granulate schmelzen auf und werden über auf den Schnecken sitzende, kämmende Mischeinsätze homogenisiert. Das Material verlässt als Strang den Extruderkopf, wird im Wasserbad abgekühlt und in einem Stranggranulator geschnitten. Nach anschließender Trocknung kann der Compound eingesetzt werden. Um das Eigenschaftsniveau der FKV deutlich zu steigern sind Zusätze an PP-MAH von ca. 3 – 5 Gew.% der Matrix zuzuführen [76].

Weitere Möglichkeiten den Haftvermittler im FKV zu applizieren, ist der Einsatz von Compoundfasern in Mischvliesen, die den Haftvermittleranteil beinhalten, oder das Aufstreuen von Pulvermischungen aus Polymer und Haftvermittler.

2.3.5 Applikationsmöglichkeit: Suspensionsauftrag

Außer in Granulatform sind PP-MAH-haltige Haftvermittlercompounds auch als wässrige Suspension am Markt erhältlich. Die Herstellung der Suspension erfolgt durch Feinstzerkleinerung der PP-MAH-haltigen Compounds mit anschließender Dispergierung und Stabilisierung durch Emulgatoren. Der Zusatz an Emulgator und Netzmittel beträgt ca. 10 Gew.% der eingesetzten Haftvermittlermenge. Typische Auftragsverfahren der Suspension auf die Naturfasern sind Tauchverfahren oder die Tränkung in Walzenstühlen (foulardieren). Die Suspension kann durch Zugabe von Wasser in ihrer Viskosität beeinflusst werden.

Während der anschließenden Trocknung der Vliese lagert sich der Haftvermittler an die Faseroberfläche an. Das zugegebene Netzmittel verbessert die Haftung des Compounds auch auf unmodifizierten Faseroberflächen, die eine hydrophobe Fett- und Wachsschicht aufweisen. Im Verarbeitungsschritt, z.B. im Pressverfahren, wird der Haftvermittler aktiviert, schmilzt auf und reagiert mit den Hydroxylgruppen der Faseroberfläche.

3 Statische Pressversuche

3.1 Intention

Die Verarbeitung von thermoplastischen FKV im Fließpressverfahren ist durch das Fließen der schmelzflüssigen Pressmasse in allen drei Raumrichtungen geprägt. Während dieses Vorganges treten außerdem Temperatur- und somit Viskositätsänderungen der Pressmasse auf, die durch den Kontakt des Polymer-Faser-Gemisches mit der weit unter Schmelzpunkt der Matrix temperierten Kavität und dem aufgebrachtten Pressdruck, bzw. durch das herrschende Schergeschwindigkeitsfeld verursacht werden. So entstehen Wechselwirkungen der einzelnen Einflussparameter, deren getrennte Untersuchung dadurch erschwert wird. Bei naturfaserverstärkten Thermoplasten, die unter Zugabe von Haftvermittlercompounds verarbeitet werden, wird auch die Wirkungsweise der reaktiven Komponente durch die äußeren Verarbeitungsparameter beeinflusst. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der im Rahmen der Arbeit betrachteten Einflussparameter.

Tabelle 3.1: Untersuchte Material- und Verarbeitungsparameter

Verarbeitungsparameter zur Beeinflussung der Bauteileigenschaften	Werkstoffparameter zur Beeinflussung der Bauteileigenschaften
Temperatur	Art des Matrixsystems
Druck	Fasersorte, Faserbestandteile
Plastifikattemperatur	Fasermodifizierung
Staudruck	Art des Haftvermittlercompounds
Einlegeposition	Applikation des Haftvermittlercompounds
	Reaktionszeit des Haftvermittlers

In statischen Pressversuchen, wie dem Film-Stacking-Verfahren, tritt ein eindimensionales Fließen der schmelzflüssigen Matrix durch ein Faserhalbzeug an die Stelle des dreidimensionalen Fließvorganges von Faser und Matrix im Fließpressen. Dadurch ist es möglich, die Auswirkungen einiger Einflussparameter unabhängig von anderen Einflussfaktoren zu charakterisieren. Hierzu zählen die Werkstoffparameter, aber auch die für statische Pressverfahren bedeutenden Verarbeitungsparameter Temperatur, Druck und Presszeit. Die für den Fließprozess bedeutenden Verarbeitungsparameter, wie Staudruck oder Einlegeposition sind über den statischen Pressversuch nicht zugänglich.

Bei den Untersuchungen von Verarbeitungsparametern, wie dem Druck oder der Schließgeschwindigkeit wird das Verarbeitungsfenster einerseits von Mindestanforderungen des Verarbeitungsprozesses, aber auch von den Materialbesonderheiten der NF-FKV determiniert. Hier stand die Schonung der Verstärkungsfasern bei der Parameterwahl im Mittelpunkt.

Aufgrund der nicht auflösbaren Wechselwirkungen zwischen der Presstemperatur und der Presszeit einerseits und der Reaktionszeit und –fähigkeit des eingesetzten Haftvermittlers andererseits, wird der in der Pressmasse stattfindende Stoffübergang des Haftvermittlers theoretisch vereinfacht betrachtet, um dessen Einflusspotential auf die Wahl der Presszeit abschätzen zu können. Sowohl die Auswirkungen der getroffenen Vereinfachungen, als auch die Übertragbarkeit der Berechnungen auf andere Typen der Materialpaarung Naturfaser-Polypropylen-Haftvermittler werden ebenso beleuchtet.

3.2 Probenherstellung und Charakterisierung der Verbunde

Alle in Kapitel 3 beschriebenen Verbunde wurden im Film-Stacking-Verfahren in beheiz- und kühlbaren Presswerkzeugen hergestellt. Kennzeichnend ist die Anordnung textiler Halbzeuge, meist aus Bast- oder Blattfasern, alternierend mit Polymerfolien und anschließendem Verpressen zu flächigen Bauteilen. Die jeweils verwendeten Verarbeitungsparameter sind den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen. Aufgrund der langen Rüstzeiten wird dieses Verfahren zur Herstellung von Serienbauteilen kaum eingesetzt. Im Bereich der Forschung und Prototypenherstellung ist es jedoch das dominierende Verfahren zur Herstellung von Naturfaser-Thermoplast-Verbunden.

Bild 3.1 zeigt den typischen Temperaturverlauf des Film-Stacking-Prozesses, bei dem das Pressgut in die vorgeheizte Kavität eingelegt wurde. Innerhalb etwa 65 Sekunden erreicht das zu verpressende Material eine Temperatur über der Schmelztemperatur der Matrix. Nach einer Haltezeit von 10 bis 15 Minuten wird über das Kühlsystem dem Werkzeug und dem Pressgut Wärme entzogen, bis das Bauteil bei etwa 70°C dem Werkzeug entnommen werden kann. Während des gesamten Pressvorgangs wird der Pressdruck aufgebracht. Die Gesamtzykluszeit zur Verarbeitung von Naturfaser-PP-Verbunden beträgt auf der eingesetzten Anlagentechnik etwa 125 Minuten.

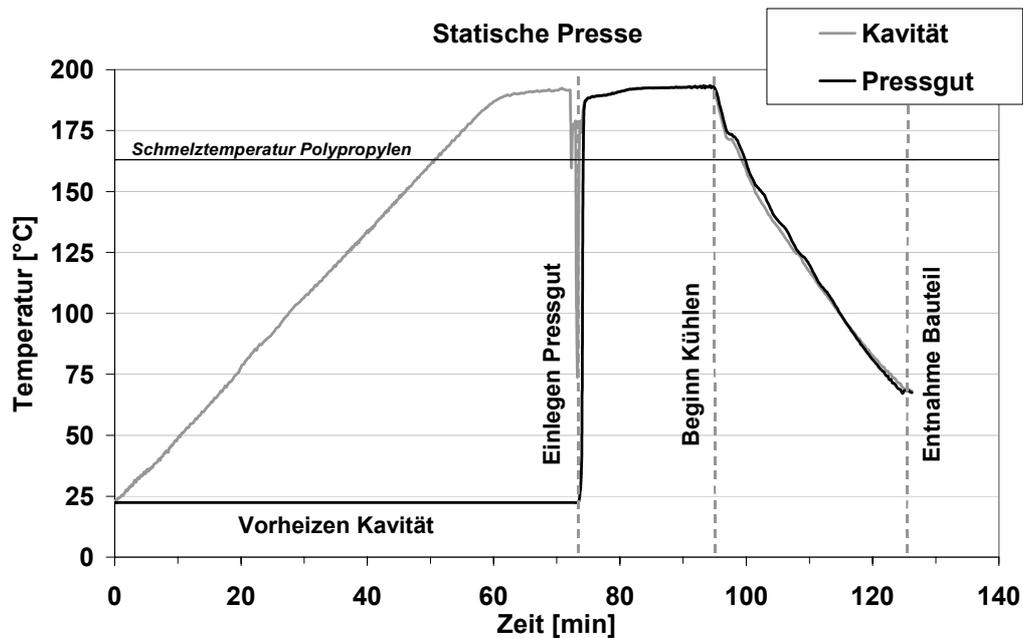


Bild 3.1: Temperaturverlauf in der statischen Presse

Aus den Pressversuchen wurden ebene Platten erhalten, aus denen durch Sägen und Schleifen Probekörper in und senkrecht zur Vlieslegerichtung entnommen wurden.

Es wurden Zugversuche nach DIN EN ISO 527 an je fünf Probekörpern (180 mm x 25 mm x Plattendicke) je Entnahmerichtung durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Die Belastungsgeschwindigkeit wurde zu 2 mm/min gewählt, die Messlänge beträgt 50 mm. Bei allen Verbunde konnten deutliche Abweichungen in den Messwerten festgestellt werden, was auf die Abweichungen der lokalen Fasergehalte der eingesetzten Naturfaservliese zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 2.1.4, insbesondere Bild 2.7). Um diese Abweichungen aus den Betrachtungen zu eliminieren, wurde die Dichte der Probekörper im Bruchbereich der Zugproben bestimmt, der Fasergehalt berechnet und die Zugfestigkeitswerte auf einen festen Faservolumengehalt von 30 % (Hanf-PP 40,2 Gew.%, Flachs-PP 39,4 Gew.%, Sisal-PP 36,1 Gew.%) normiert.

Zur Dichtebestimmung wurde der in Bild 3.2 dargestellte Bruchbereich der Zugstäbe entnommen und die Dichte nach dem Auftriebsverfahren nach Archimedes in einer Flüssigkeit mit bekannter Dichte (hier Isopropanol) bestimmt. Die Dichte der Referenzflüssigkeit wurde ebenfalls über das Auftriebsverfahren mittels eines Glassenkens mit bekanntem Volumen bestimmt.

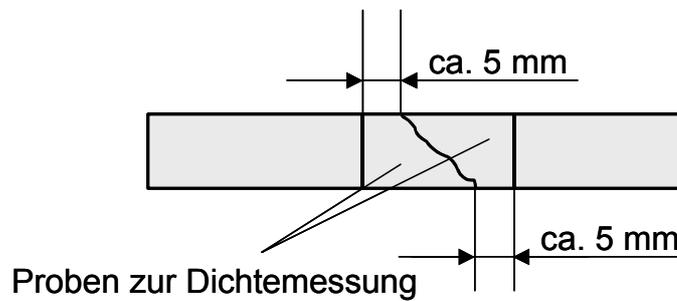


Bild 3.2: Lage der Probekörper zur Dichtebestimmung

Die zur Berechnung des Fasermassengehaltes weiter benötigte Dichte der Fasern wurde mittels Pyknometrie bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Verdrängung einer Flüssigkeit in einem bekannten Volumen durch die zu messende Probe. Beide Verfahren zur Bestimmung der Dichte sind in DIN 53479 beschrieben. Abweichend von der Norm wurde, zur Bestimmung der Faserdichte, fünf Proben gemessen und die Dichte der Referenzflüssigkeit aus dem Pyknometervolumen und der Flüssigkeitsmasse bestimmt. Für alle Wägeversuche stand eine Analysenwaage mit einer Auflösung von 10^{-4} g zur Verfügung. Die Dichte der Polypropylenmatrix und der eingesetzten Haftvermittlersysteme wurde aus Herstellerangaben zu $0,91 \text{ g/cm}^3$ übernommen.

Tabelle 3.2: Dichte der eingesetzten Naturfasern

Fasersorte	Hanf	Flachs	Sisal	Fichte
Dichte [g/cm^3]	1,43	1,38	1,20	1,18

Der Fasermassengehalt w_{Faser} des Verbundes berechnet sich gemäß Gleichung 3.1 mit den Dichten ρ_i zu:

$$w_{\text{Faser}} = \frac{\rho_{\text{Probe}} - \rho_{\text{Matrix}}}{\rho_{\text{Faser}} - \rho_{\text{Matrix}}} \quad (3.1)$$

Der Faservolumengehalt φ_{Faser} folgt aus dem Fasermassengehalt w_{Faser} durch:

$$\varphi_{\text{Faser}} = \frac{w_{\text{Faser}} / \rho_{\text{Faser}}}{w_{\text{Faser}} / \rho_{\text{Faser}} + (1 - w_{\text{Faser}}) / \rho_{\text{Matrix}}} \quad (3.2)$$

Mit Gleichung 3.3, die aus der Mischungsregel abgeleitet wird, kann der am Probekörper ermittelte Messwert K_{gemessen} auf einen einheitlichen Faservolumenanteil φ_{Norm} normiert werden. Als Bezugsgröße wurde auf den am Matrixmaterial ermittelten Kennwert zurückgegriffen, da die mechanischen Eigenschaften der Naturfasern gro-

ßen Streuungen unterliegen, wie der Vergleich verschiedener Quellen zeigt. Gleichung 3.3 wurde zur Normierung der Zugfestigkeit und der Biegefestigkeit eingesetzt.

$$K_{Norm} = \frac{\varphi_{Norm}}{\varphi_{gemessen}} \cdot K_{gemessen} + \left(1 - \frac{\varphi_{Norm}}{\varphi_{gemessen}} \right) \cdot K_{Matrix} \quad (3.3)$$

mit dem gemessenen Kennwert $K_{gemessen}$, gemessenen Faservolumengehalt $\varphi_{gemessen}$ und dem Bezugsfaservolumengehalt φ_{Norm} .

Die Bruchflächen der Zugprobekörper wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Faser-Matrix-Haftung, die Faserverteilung, sowie die Haftungs- und Versagensmechanismen der Verbunde. Die Imprägnierungsqualität der Verbunde wurde an Hand von Schliffproben der Materialien untersucht. Die Proben wurden dazu in Epoxydharz eingebettet, nach dem Aushärten nass geschliffen, getrocknet und mit einem Auflichtmikroskop untersucht.

An den hergestellten Verbunden wurden auch Biegeversuche im Dreipunktverfahren nach DIN EN ISO 178 durchgeführt. Charakterisiert wurden je vier Probekörper (100 mm x 25 mm x Plattendicke) in und senkrecht zur Vlieslegerichtung. Die Belastungsgeschwindigkeit wurde zu 2 mm/min gewählt. Da hier die Bestimmung der Biegeeigenschaften zur Charakterisierung des Imprägnierungsgrades der hergestellten Materialien dient, wurde der Auflagerabstand in Anlehnung an Mayer [78] groß (48:1) im Verhältnis zur Plattendicke gewählt, um eine Schubbelastung der Probekörper zu vermeiden. Die so gewonnene Biegefestigkeit wurde analog zu den Ergebnissen der Zugversuche auf einen einheitlichen Faservolumengehalt von 30 % normiert. Zur Dichtebestimmung wurde jedoch der vollständige Probekörper genutzt. Die gemessenen und normierten Werte wurden gemittelt und die Standardabweichung in Form von Fehlerbalken in den Diagrammen berücksichtigt.

Um die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Verbunde zu untersuchen, wurde die Schlagzähigkeit nach Charpy gemäß DIN EN ISO 179 an je fünf ungekerbten Probekörpern (50 mm x 10 mm x Plattendicke) in und senkrecht zur Vlieslegerichtung bestimmt. Die eingesetzte Schlagmasse betrug 2,16 kg. Auf eine Normierung der Messwerte in Anlehnung an die Ergebnisse der Zug- und Biegeversuche wurde verzichtet, da keine befriedigenden Ansätze zur Berechnung der Schlagzähigkeit eines Verbundes aus den Kennwerten der Fasern und der Matrix existieren.

Außerdem versagte das eingesetzte PP-Copol laut Hersteller im Schlagbiegeversuch bei 23 °C ohne Bruch, weshalb keine Bezugswerte zur Normierung vorliegen.

Die im Kapitel 3.3.1 zur Optimierung der Pressparameter Druck und Temperatur untersuchten holzfaserverstärkten Verbunde wurden auf einer halbautomatischen Laborpresse in einem Tauchkantenwerkzeug der Kavität 80 mm x 100 mm verarbeitet. Aus den Verbundplatten wurden je vier Schulterprobekörper nach DIN 53504 S3A entnommen und Zugversuchen nach DIN 53455 unterworfen. Die Belastungsgeschwindigkeit beträgt 5 mm/min.

Die zur Verifikation der in Kapitel 3.3.1 gewonnenen Ergebnisse untersuchten, hanf-faserverstärkten Verbunde (Kapitel 3.3.2) wurden ebenfalls auf der halbautomatischen Laborpresse in einem Tauchkantenwerkzeug hergestellt. Die Plattengröße betrug 100 mm x 160 mm. Aus je zwei Platten wurden insgesamt vier Probekörper (25 mm x 160 mm x Plattendicke) entnommen und nach DIN EN ISO 527 geprüft. Alle Prüfparameter wurden analog zu den bereits beschriebenen Zugversuchen nach DIN EN ISO 527 gewählt.

Bei der Werkzeugbelegung der im Kapitel 3.3 hergestellten Verbunde, wurden die Fasern möglichst homogen über der Fläche verteilt. Da die Standardabweichung der erhaltenen Messwerte gering ist, kann von einer gleichmäßigen Faserverteilung ausgegangen werden, weshalb auf eine Normierung der Kennwerte auf einen einheitlichen theoretischen Fasergehalt verzichtet wird.

3.3 Untersuchung der Pressparameter Druck und Temperatur

Bei der Herstellung faserverstärkter Kunststoffe muss ein trockenes, meist bereits textiltechnisch verarbeitetes Faserhalbzeug mit einem Polymer imprägniert werden. Thermoplastische Kunststoffe müssen hierzu in eine Schmelze überführt werden, so dass die Hohlräume der textilen Struktur im Imprägnierprozess mit Polymer gefüllt werden können. Je nach eingesetzter Verstärkungsfaser sind nicht nur die Faserzwischenräume zu penetrieren (Makroimprägnierung), sondern, insofern es sich um Faserfilamente handelt, auch die Filamentzwischenräume (Mikroimprägnierung). Dabei muss die vorhandene Luft vollständig aus dem Verbund verfrachtet werden, wozu ein gewisser Druckgradient im Material zu erzeugen ist, der den Fluss der hochviskosen Schmelze in das Faserhalbzeug unterstützt. Bei naturfaserverstärkten Verbunden findet fast ausschließlich die Makroimprägnierung der Fasern statt, da die Cellulose-

ketten mit Pflanzenleim zur Faser verklebt sind und somit kaum imprägnierbare Filamentzwischenräume für die thermoplastische Matrix zur Verfügung stehen.

Bei der Imprägnierung in statischen Pressen wird die Matrix flächig, z.B. als Folie, auf das Faserhalbzeug aufgebracht und durchströmt es in Dickenrichtung. Die sich einstellende Fließgeschwindigkeit v beim eindimensionalen Fließen eines Volumensstroms \dot{V} durch ein homogenes poröses Medium mit der angeströmten Fläche A ist mit dem Fließwiderstand des Halbzeugs (Permeabilität) K , der Fließfähigkeit der Matrix (Viskosität) η und dem anliegenden Druckgradienten $\Delta p/\Delta h$ über das Fließgesetz nach D'Arcy [79] verknüpft.

$$v = \frac{\dot{V}}{A} = -\frac{K}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta h} \quad (3.4)$$

Durch die Variation der Verarbeitungsparameter Druck und Temperatur kann einerseits das Viskositätsverhalten und dadurch das Fließ- und Imprägnierverhalten der Matrix beeinflusst werden, andererseits bewirkt die Erhöhung der Parameter eine verstärkte Degradation der Naturfasern. Wie aus der in Bild 2.8 dargestellten thermogravimetrischen Analyse einer Naturfaser zu erkennen ist, erfolgt zuerst die Degradation der Faserbestandteile Lignin und Pektin ab etwa 230 °C, wohingegen die Cellulose bis etwa 350 °C stabil bleibt. Die zur Imprägnierung benötigte Druckdifferenz kompaktiert das Faserhalbzeug und bewirkt so die Abnahme der Permeabilität. Außerdem sinkt die Degradationstemperatur der Fasern unter erhöhtem Druck.

Um bereits die beginnende Degradation der Verstärkungsfasern charakterisieren zu können, wurden bei den nachfolgenden Untersuchungen Holzfasern eingesetzt, die sich durch einen hohen Ligningehalt von etwa 25 bis 35 Gew.% und einen niedrigen Cellulosegehalt von 40 bis 45 Gew.% auszeichnen. Anhand einer Versuchsreihe mit hanffaserverstärktem Polypropylen (ca. 4 Gew.% Lignin und ca. 75 Gew.% Cellulose) wurden die gewonnenen Ergebnisse für cellulosereiche Fasern verifiziert.

3.3.1 Untersuchungen an holzfaserverstärkten Verbunden

Zur Untersuchung des Verarbeitungsfensters ligninreicher Naturfasern wurden die in Tabelle 2.4 beschriebenen Holzfasern schichtweise alternierend mit PP-Folie in eine Pressform eingebracht und auf einer Laborheizpresse unter Druck aufgeheizt. Der Fasermassengehalt betrug einheitlich 35 Gew.% (ca. 29 Vol.%). Nach einer Press-

zeit von 20 Minuten wurde die Kavität mit dem Pressgut isobar innerhalb von 15 Minuten auf eine Temperatur von 25 °C abgekühlt. Die gewählten Pressparameter betragen 175 °C, 187 °C und 201 °C bei einem Pressdruck von 1 MPa, 5 MPa und 10 MPa. Exemplarisch zeigt Bild 3.3 den in der Kavität gemessenen Temperaturverlauf bei einem Pressdruck von 5 MPa und einer Maximaltemperatur von 187 °C.

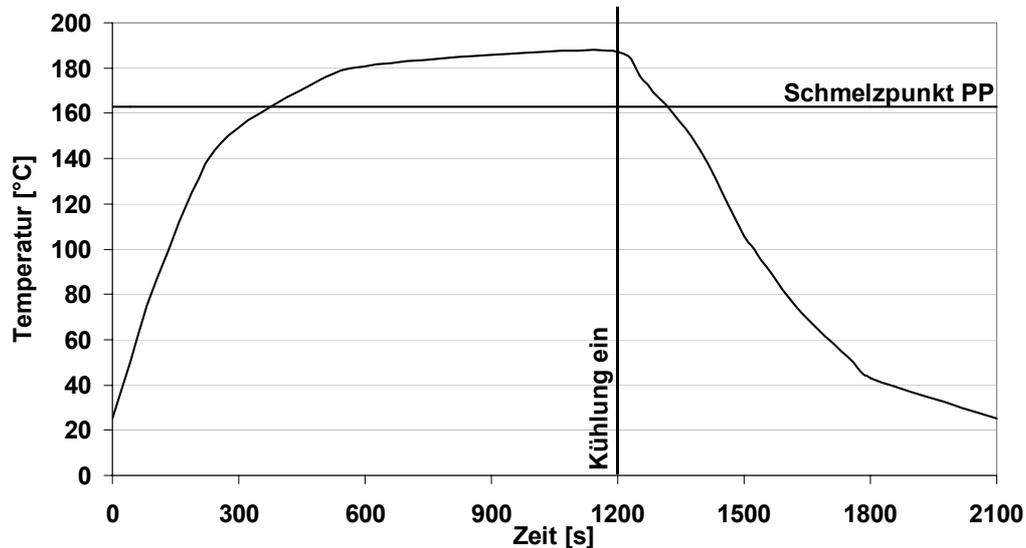


Bild 3.3: Temperaturverlauf in der Kavität, Laborpresse: $T_{\max} = 187 \text{ °C}$

Die so erhaltenen Platten wurden optisch auf Dunkelfärbungen und in Zugversuchen charakterisiert.

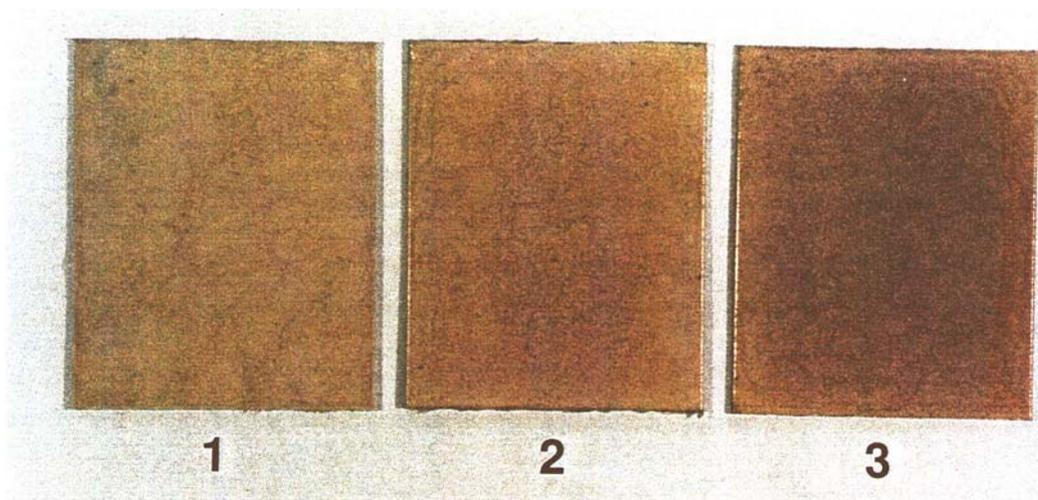


Bild 3.4: Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 1 MPa, Presstemperatur 175 °C (1), 187 °C (2), 201 °C (3)

Die bei 201 °C gepresste Platte zeigt in allen drei Pressreihen die größte Verfärbung. Die nicht dargestellte, bei einer Temperatur von 201 °C und einem Druck von

10 MPa verpresste Platte ist am Rand dunkel und in der Mitte stark verbrannt. Bei einem Verarbeitungsdruck von 5 MPa ist auch die bei 187 °C hergestellte Platte bereits in der Mitte dunkler gefärbt. Das Einwirken des hohen Drucks von 10 MPa führt bei allen Verarbeitungstemperaturen zu starken Verfärbungen der Platten. Da die Verfärbungen von Abbauprodukten des Materials hervorgerufen werden, wird von einer Degradation der thermisch empfindlichen Verstärkungsfasern ausgegangen.

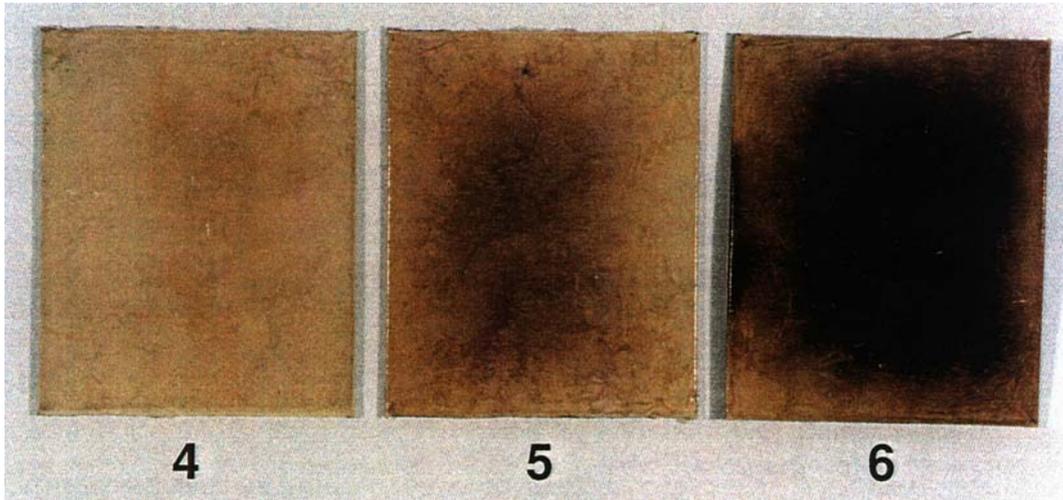


Bild 3.5: Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 5 MPa, Presstemperatur 175 °C (4), 187 °C (5), 201 °C (6)

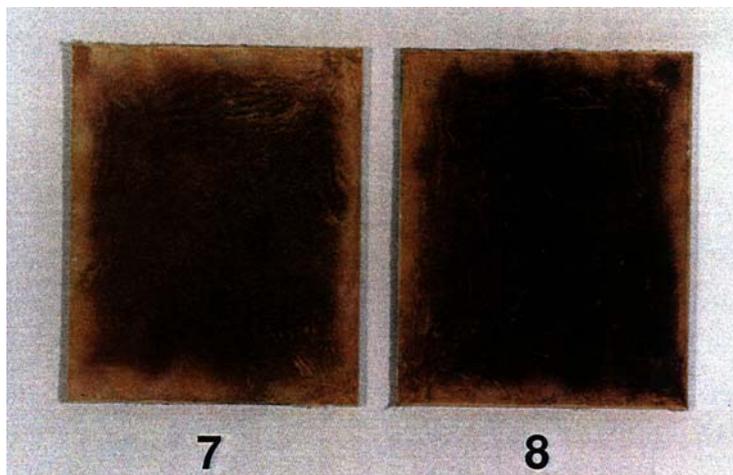


Bild 3.6: Fichte-PP-Verbunde, Pressdruck 10 MPa, Presstemperatur 175 °C (7), 187 °C (8)

Die an den Verbunden gemessene Zugfestigkeit bestätigt diese Annahme. Die bei hohen Temperaturen hergestellten Verbunde weisen eine deutlich geringere Zugfestigkeit als die bei 175 °C hergestellten Verbunde auf (Bild 3.7), was auf den zuneh-

menden Abbau der Verstärkungsfasern zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Verarbeitungsdrucks verstärkt den Einfluss der Temperaturerhöhung.

Wie übereinstimmend die reduzierte Zugfestigkeit bei einem hohen Pressdruck von 10 MPa, bzw. bei einer Temperatur von 201 °C in Bild 3.3 und die Fotos der hergestellten Platten in Bild 3.4 erkennen lassen, führen diese Verarbeitungsparameter zur Degradation der Verstärkungsfasern. Durch das gleichzeitige Einwirken von Temperatur und erhöhtem Druck wird somit die in der TGA gefundene Degradationstemperatur des Lignins von 230 °C (Bild 2.8) deutlich erniedrigt.

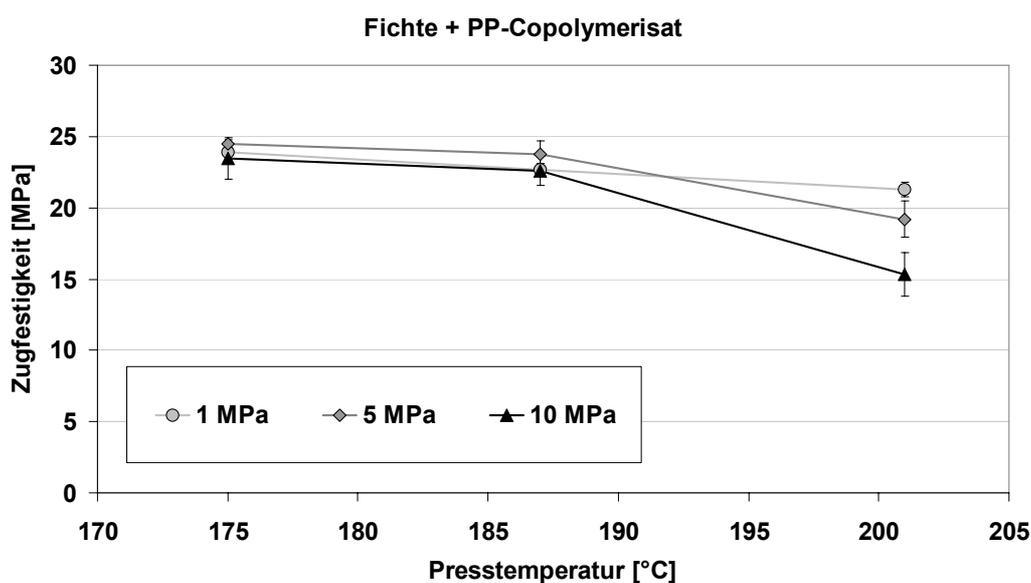


Bild 3.7: Einfluss Verarbeitungsdruck und –temperatur auf die Zugfestigkeit von HF-FKV

Für den hier untersuchten ligninreichen Verbund konnten optimale Verarbeitungsparameter zu 175 °C und 5 MPa bestimmt werden. Da andere Naturfasern, wie der im Folgenden überwiegend genutzte Hanf einen deutlich geringeren Ligninanteil aufweist, ist der Beginn der Faserdegradation erst bei höheren Temperaturen zu erwarten.

3.3.2 Verifikation für hanffaserverstärkte Verbunde

Basierend auf den an holzfaserverstärktem Polypropylen gewonnenen Ergebnissen wurden Pressversuche an hanffaserverstärktem PP-Copolymerisat durchgeführt. Der Gewichtsanteil der getrockneten Fasern betrug 50 Gew.% (38,9 Vol.%) und der Haftvermittleranteil lag bei 0,01 Gew.% PP-MAH_3, bezogen auf die eingesetzte Faser-

menge. Analog zu den in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Untersuchungen an HF-FKV wurden im Film-Stacking-Verfahren Platten hergestellt und Zugversuche durchgeführt.

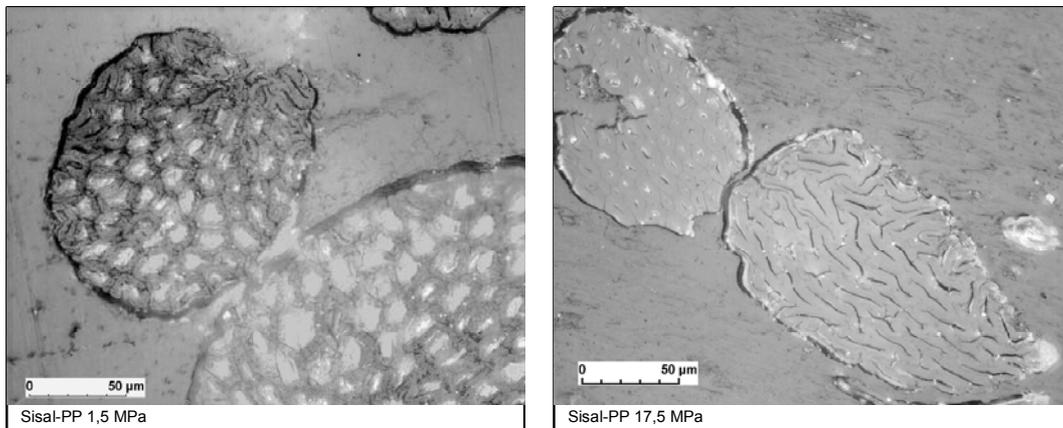


Bild 3.8: Faserzerstörung durch den Pressdruck (links: 1,5 MPa, rechts 17,5 MPa)

Durch hohe Pressdrücke kann die Struktur der Fasern zerstört werden. In Bild 3.8 ist die Kompaktierung der innenliegenden Faserhohlräume, der Lumen, durch das Aufbringen eines mehr als 11-fachen Verarbeitungsdruckes gezeigt. Die Lumen sind fast vollständig kompaktiert und die Zellwände berühren sich. Durch diese Verdichtung nimmt die Faserdichte zu. Ein Bruch der Zellwände im Knickbereich konnte nicht beobachtet werden. Da die Erhöhung des Pressdrucks auch zur Verringerung der Permeabilität des Faserhalbzeugs führt, wurde der Pressdruck zu 1,5 MPa gewählt. Die Schonung der Faserstruktur mit dem zentralen Lumen soll im Hinblick auf eine möglichst geringe Dichte zur Gewichtsoptimierung der FKV im Mittelpunkt stehen.

Wie in Bild 3.9 an einer Schliiffprobe des bei 190 °C verarbeiteten Materials zu erkennen ist, zeigen die Materialien keine Lufteinschlüsse, weshalb von einem ausreichenden Pressdruck zur Verdrängung der Luft aus dem Hanfvlies während des Imprägnierschrittes ausgegangen werden kann.

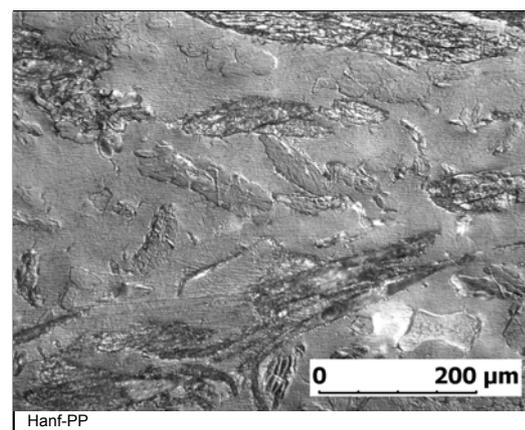


Bild 3.9: Schliiffbild Hanf-PP (190 °C)

Der im Bild 3.10 gezeigte Einfluss der Verarbeitungstemperatur auf die Zugfestigkeit der hergestellten Verbunde lässt auf eine optimale Verarbeitungstemperatur von

190 °C schließen. Verbunde, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden, zeigen ein geringfügig niedrigeres Eigenschaftsniveau, die bei Temperaturen oberhalb von 195 °C verarbeiteten Materialien besitzen eine deutlich geringere Zugfestigkeit, was auf die beginnende Degradation der Naturfasern beim Verarbeitungsdruck in Gegenwart des Haftvermittlersystems schließen lässt.

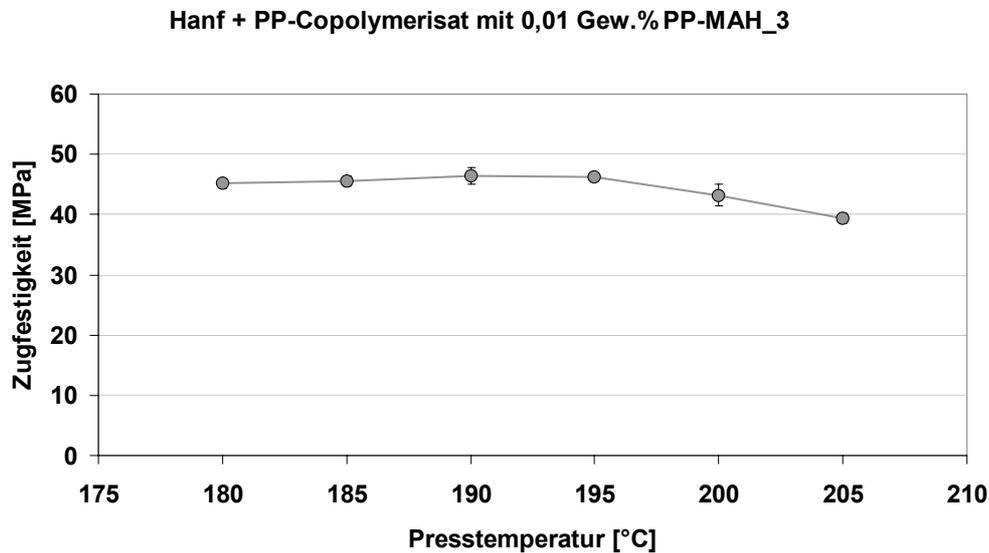


Bild 3.10: Einfluss der Presstemperatur auf die Zugeigenschaften von hanffaserverstärktem PP

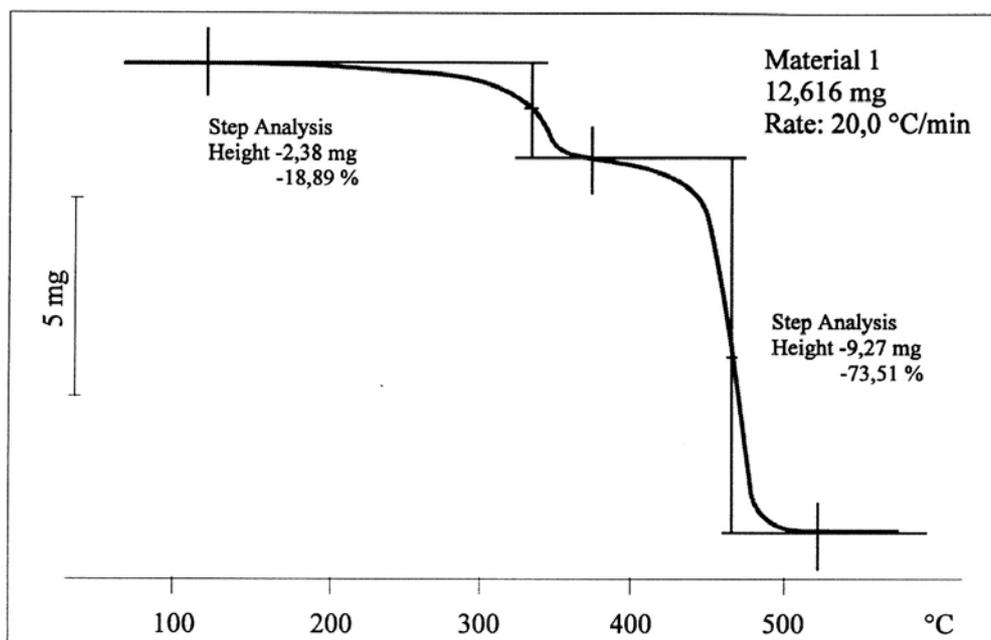


Bild 3.11: Thermogravimetrische Analyse von NMT

Die TGA eines handelsüblichen naturmattenverstärkten Thermoplastes (NMT) der Fa. Quadrant (18 Gew.% Flachs, PP-Copolymer) bestätigt die Sensitivität der NF-FKV gegenüber kombinierter thermischer und mechanischer Belastung durch den beginnenden Abbau des Materials bereits bei einer Temperatur von ca. 200 °C (Bild 3.11). Dabei ist zu beachten, dass die TGA bei Umgebungsdruck und nicht unter wirkendem Pressdruck durchgeführt wird.

Im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem vorigen Kapitel zeigt sich, dass die Zusammensetzung der Fasern die Wahl der Verarbeitungsparameter beeinflusst. Die Zusammensetzung der für die weiteren Pressversuche eingesetzten Hanf-, Flachs, Sisal und Jutefasern sind ähnlich (Tabelle 2.3), so dass die Verarbeitungsparameter innerhalb der Pressverfahren nicht geändert wurden. Für alle weiterführenden statischen Pressversuche wurde ein Verarbeitungsdruck von 1,5 MPa und eine Verarbeitungstemperatur von 190 °C gewählt, die Degradationsvorgänge der Fasern vermeiden sollen.

3.4 Betrachtungen zur Presszeit

Die Zeitspanne, die das Pressgut in der Kavität ist, wird einerseits vom Aufheiz- und Abkühlverhalten der Materialien und des Werkzeugs und andererseits von der benötigten Konsolidierungszeit beeinflusst. Aufheiz- und Abkühlvorgänge sind über Temperatur-Zeit-Diagramme zugänglich (Bilder 3.1 und 3.3). In der Konsolidierungszeit stellt sich eine homogene Temperaturverteilung im Pressgut ein. Neben dem Mindestzeitbedarf zur Verfrachtung letzter Lufteinschlüsse aus dem Verbund, wird bei NF-FKV mit Haftvermittlersystemen die Konsolidierungszeit von der Reaktionszeit des Haftvermittlers mit der Faseroberfläche und dadurch hauptsächlich durch den Stofftransport der reaktiven Komponente determiniert. Die Degradationsneigung der Naturfasern unter den gewählten Temperatur- und Druckbedingungen begrenzt die Höchstkonsolidierungszeit. Die Presszeit ist deshalb innerhalb der vom Material und der Anlagentechnik gegebenen Grenzen zu wählen und wird durch die Pressparameter Druck und Temperatur beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die Pressparameter bei einer festgelegten Presszeit von 20 Minuten bestimmt. Da weder Faserdegradationserscheinungen, noch unimprägnierte Bereiche festzustellen waren, ist die gewählte Presszeit ausreichend. Zur Bewertung des Stoffübergangs auf die Wahl der Presszeit, sei auf Kapitel 3.6.1 verwiesen.

3.5 Einfluss der Faserbehandlung auf die Verbundeigenschaften

3.5.1 Einfluss des Waschens und Trocknens

Um den Einfluss der Fasermodifizierungsverfahren des Waschens und Trocknens auf die Verbundeigenschaften serientechnisch verarbeiteter Bauteile charakterisieren zu können, wurden Nadelvliese aus taugerösteten Hanffasern, taugerösteten Flachsfasern und Sisalrezyklatfasern behandelt und als Verstärkungsmaterial in Polypropylen-Verbunden eingesetzt. Es wurden ebene Platten im Film-Stacking-Verfahren hergestellt. Als Matrixmaterial wurden Folien aus PP-Copol (Tabelle 2.6) eingesetzt.

Zur Fasermodifizierung durch Trocknung wurden die Vliese bei einer Temperatur von 110 °C in einem Umluftofen für sechs Stunden getrocknet. Der Feuchtigkeitsverlust betrug bei den Hanffasern 7,2 Gew.%, bei den Flachsfasern 7,1 Gew.% und bei den Sisalfasern 8,0 Gew.%.

Bei der Fasermodifizierung durch Waschen und Trocknen wurden die Vliese liegend mit Wasser getränkt, im Wasserbad bewegt und für 18 h auf einem Gitter vorge-trocknet. Anschließend erfolgte die Trocknung analog zu den anderen Vliesen. Bei allen Vliesen wurden Staub und wasserlösliche Stoffe ausgewaschen, die im Wasserbad zurückblieben. Der Gesamtmasseverlust nach der Trocknung ergab 9,4 Gew.% beim Hanfvlies, 7,5 Gew.% beim Flachsvlies und 10,5 Gew.% beim Sisalvlies.

Schliffbilder der hergestellten Verbunde zeigen die gute Imprägnierung der Faser-vliese. Bei den mit ungetrockneten Fasern hergestellten Verbunden (Bild 3.12 oben) ist jedoch das schlechte Benetzungsverhalten der Fasern mit der Matrix zu erkennen. In der Faser-Matrix-Grenzfläche ist noch Luft eingeschlossen, die in Form von dunkleren Rändern in den Schliffen zu erkennen ist. Bei den mit getrockneten Fasern hergestellten Verbunden (Bild 3.12 unten) sind diese Hohlräume in geringerem Umfang ebenfalls zu erkennen.

Auffallend ist die Bildung von Lunkern innerhalb matrixreicher Bereiche der mit nicht getrockneten Fasern hergestellten Verbunde, die in Bild 3.12 innerhalb der Kreise zu erkennen sind. Es ist zu vermuten, dass die in den Fasern enthaltene Feuchtigkeit durch den Aufheizprozess während der Verarbeitung aus den Fasern in die fließende

Matrix transportiert wird und in dieser verbleibt. Die Folgen dieser Lunker sind auch deutlich in den mechanischen Eigenschaften der Verbunde zu erkennen.

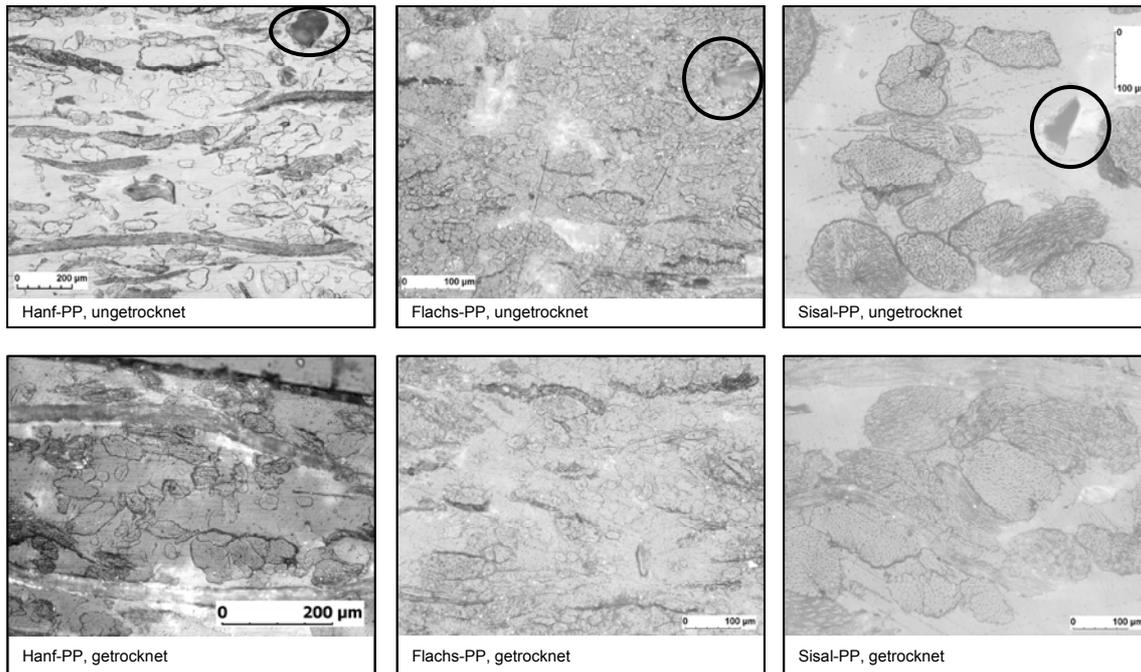


Bild 3.12: Schliffbilder der Verbunde mit ungetrockneten und vorgetrockneten Fasern

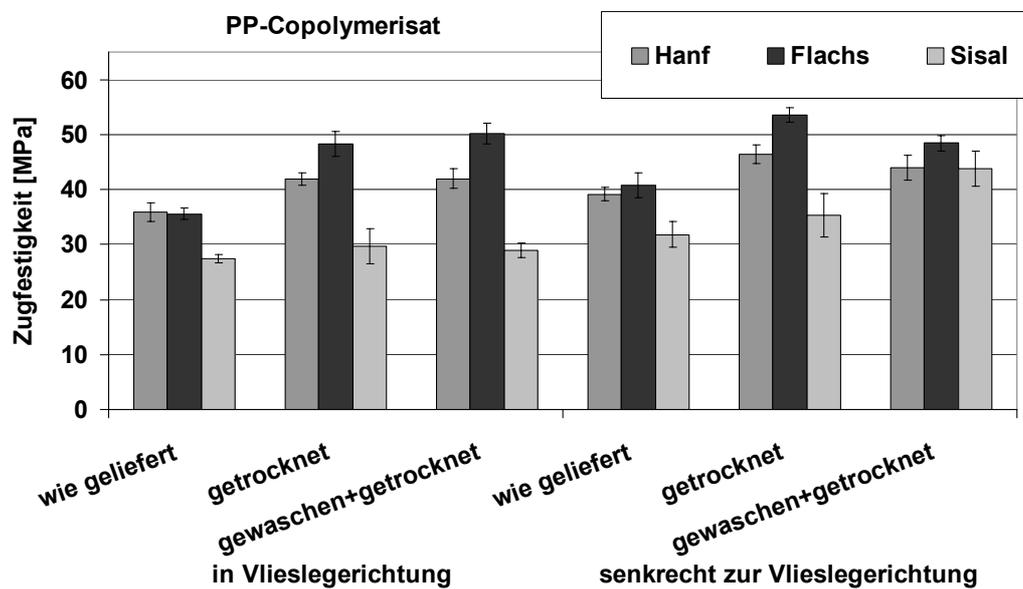


Bild 3.13: Einfluss der Faserbehandlung auf die Zugfestigkeit der FKV

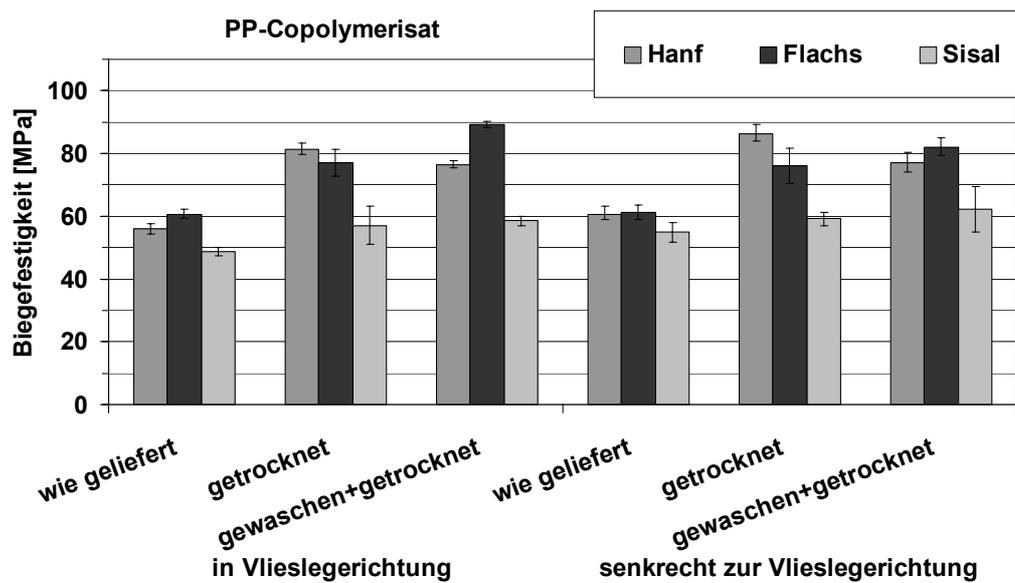


Bild 3.14: Einfluss der Faserbehandlung auf die Biegefestigkeit der FKV

Wie in Bild 3.13 und Bild 3.14 zu erkennen ist, nimmt die Festigkeit der FKV durch das Trocknen der Vliese zu. Die Eliminierung der Feuchtigkeit von der hydrophilen Faseroberfläche führt zur Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung und zu einer Steigerung der Verbundfestigkeit. Eine weitere Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung durch die Entfernung wasserlöslicher Stoffe der Fasern durch den Waschprozess ist nur bei den Flachsfaserverbunden zu erkennen. Senkrecht zur Vlieslegerichtung konnte eine geringe Abnahme der Festigkeit beobachtet werden.

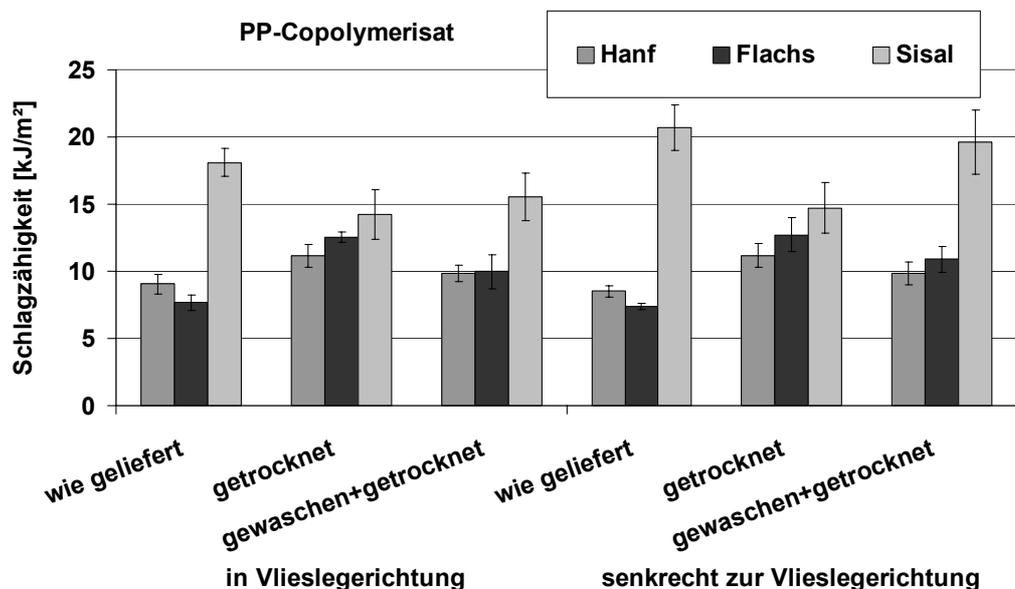


Bild 3.15: Einfluss der Faserbehandlung auf die Schlagzähigkeit der FKV

Sisalfaserverstärkte Verbunde zeigen nur geringe Eigenschaftsverbesserungen durch den Trocknungsprozess, der kombinierte Wasch- und Trocknungsprozess bewirkt die deutliche Festigkeitssteigerung des Sisal-FKV. Die Schlagzähigkeit der getrockneten Bastfaserverbunde steigt durch die verbesserte Faser-Matrix-Haftung an. Die Entfernung der wasserlöslichen Substanzen aus dem Verbund führt zu geringerer Schlagzähigkeit der Verbunde. Die FKV mit Sisal zeigen ein gegenläufiges Bild. Dort wird die geringste Schlagzähigkeit bei dem Verbund mit getrockneten Fasern erreicht.

Durch die Entfernung der in den gelieferten Fasern enthaltenen Feuchte kann eine deutliche Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung erreicht werden, was die Verbesserung der Verbundfestigkeit bewirkt. Durch die verbesserte Kompatibilität wird die Schlagzähigkeit der Verbunde herabgesetzt.

Die Entfernung der auf der Faseroberfläche befindlichen, wasserlöslichen Substanzen führt nur bei den sisalfaserverstärkten Verbunden zu einer Steigerung der Festigkeit bei zugleich hoher Schlagzähigkeit des Verbundes. Bei den bastfaserverstärkten Verbunden kann der Einfluss des Waschvorgangs gegenüber dem Trocknungsschritt vernachlässigt werden.

Alle innerhalb der nachfolgenden Untersuchungen eingesetzten Faservliese wurden, wie oben beschrieben, vor der Verarbeitung vorgetrocknet.

3.5.2 Einfluss der Mercerisierung

Mit den mercerisierten Hanffaservliesen, deren Modifizierung in Kapitel 2.3.1 beschrieben ist, wurden durch Imprägnierung mit PP-Copolymerisat im Film-Stacking-Verfahren Platten hergestellt und deren Eigenschaften charakterisiert.

Bild 3.16 zeigt die Bruchflächen der geprüften Zugprobekörper aus hanffaserverstärkten PP-Copolymerisat; mit getrockneten Fasern (links) und mit mercerisierten Fasern (mitte 10 min, rechts 30 min). Alle Bruchflächen zeigen die schlechte Anbindung der Matrix an die Verstärkungsfasern, was sich durch deutlich sichtbare Hohlräume zwischen der Faser und der Matrix äußert. Im mittleren Bild ist hauptsächlich die Matrix zu erkennen, aus der die Fasern beim Bruch herausgezogen wurden. Der mit den getrockneten Fasern hergestellte Verbund zeigt das duktile Versagensverhalten der Matrix, in dem in der Bruchfläche Polymerfäden zu erkennen

sind. Dies lässt den Schluss zu, dass die Faser-Matrix-Haftung dieses Verbunds besser als bei den mercerisierten Fasern ist und lokal die Matrix die Faseroberfläche benetzte, was beim Faser-Pull-out während des Bruchs zur Dehnung der Matrix und zur Entstehung der Fäden führte.

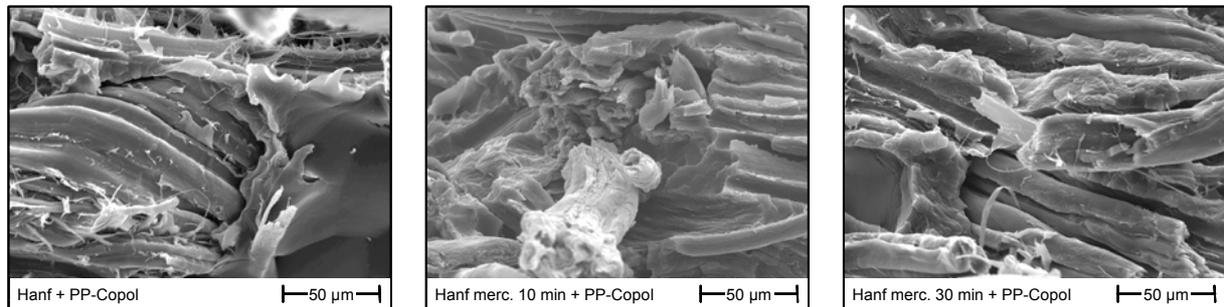


Bild 3.16: Bruchflächen der Hanf-FKV, links: Fasern getrocknet, mitte: mercerisiert 10 min, rechts: mercerisiert 30 min

Besonders deutlich ist der durch die Mercerisierung verursachte Aufschluss der technischen Faserbündel zu sehen. Die Fasern im mittleren Bild weisen einen deutlich geringeren Durchmesser, als die Fasern im linken Bild auf. Im rechten Bild sind bereits vereinzelte Elementarfasern zu erkennen, die jedoch weiterhin als Bündel in die Matrix eingebettet sind, weshalb die vergrößerte Faseroberfläche kaum die Lastübertragung zwischen Faser und Matrix verbessern kann. Diese Effekte sind auch in den mechanischen Eigenschaften der Verbunde zu erkennen.

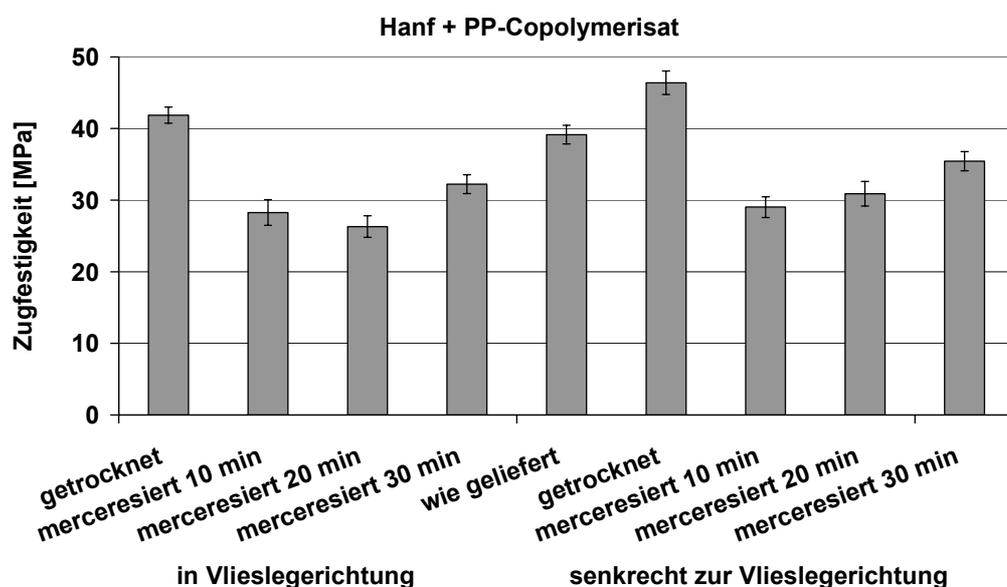


Bild 3.17: Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Zugfestigkeit der FKV

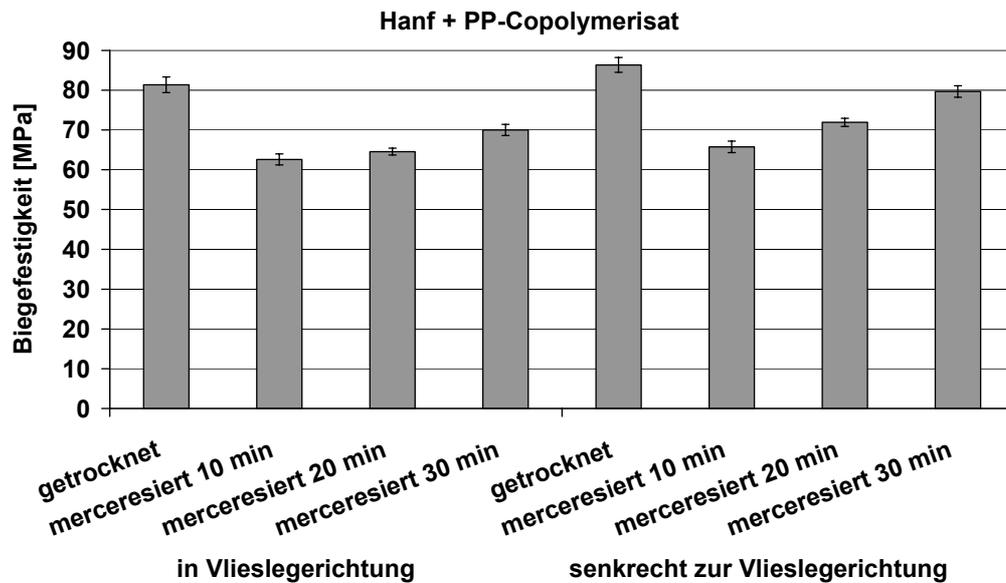


Bild 3.18: Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Biegefestigkeit der FKV

Die Zugfestigkeit der Verbunde zeigt den Einfluss der Faser-Matrix-Haftung und der zunehmenden Faservereinzelung. Die Verschlechterung der Faser-Matrix-Haftung durch den Wegfall von Matrixbrücken zur Faseroberfläche zeigt sich in der deutlichen Verringerung der Zugfestigkeit. Im Zuge des verstärkten Faseraufschlusses kann die lastübertragende Faser-Matrix-Grenzfläche zwar vergrößert werden, die Zugfestigkeit des Verbundes mit für 30 Minuten mercerisierten Fasern erreicht aber nicht den Wert des Referenzmaterials ohne Fasermodifizierung.

Bei den Biegeeigenschaften ist eine Zunahme der Festigkeit mit der Mercerisierungsdauer der Verstärkungsfasern zu erkennen, was ausschließlich auf die zunehmende Faservereinzelung und die Verringerung der Faserdurchmesser zurückzuführen ist. Die Verschlechterung der Faser-Matrix-Anbindung äußert sich auch hier in einem Abfall der Festigkeit im Vergleich zum Verbund mit getrockneten Fasern.

Die Auflösung der Faserbündel durch die Mercerisierung bewirkt eine Zunahme der Schlagzähigkeit der Verbunde. Kurze Einwirkzeiten der Natronlauge führen jedoch zu einer Versprödung des Verbundes. Hier zeigt sich der positive Einfluss der stärker aufgeschlossenen Fasern und der dadurch vergrößerten Faser-Matrix-Grenzfläche, die deutlich höhere Lasten unter dynamischer Beanspruchung übertragen kann, als die im Verbund mit getrockneten Fasern existierende Grenzfläche, die bei kleinerer Oberfläche die bessere Faser-Matrix-Haftung aufweist. Die kurze Einwirkzeit von 10 Minuten führt zur Entfernung der für die Matrix benetzbaren Faseroberflächen-

substanzen, bewirkt aber kaum Verbesserungen im Faseraufschluss und so nur eine geringe Vergrößerung der Faser-Matrix-Grenzfläche.

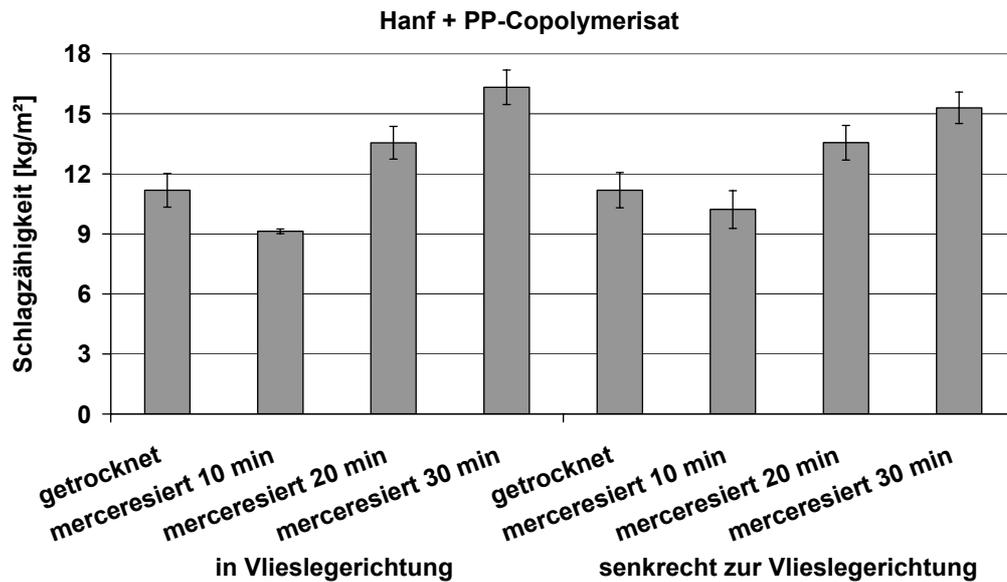


Bild 3.19: Einfluss der Mercerisierungsdauer auf die Schlagzähigkeit der FKV

Die Modifikation der Faseroberfläche und der Verstärkungsfasern durch die Mercerisierung bewirkt für kurze Mercerisierungszeiten den deutlichen Rückgang der Festigkeit und der Schlagzähigkeit des Verbundes. Längere Einwirkzeiten führen zu einem verbesserten Aufschluss der Faserbündel und dadurch zur höheren Schlagzähigkeit der Verbunde. Die Festigkeit der mit mercerisierten Fasern hergestellten FKV erreichen allerdings nicht das Niveau der mit getrockneten Fasern hergestellten Verbunde. Auf die Mercerisierung der im Weiteren genutzten Faservliese wurde deshalb verzichtet. Außerdem besitzt das Mercerisierungsverfahren einen nicht unerheblichen Zeitbedarf, der im Zuge einer großserienrelevanten Herstellung von Naturfaser-FKV keinen zusätzlichen Nutzen erkennen lässt.

3.6 Einsatz von Haftvermittlercompounds

3.6.1 Einfluss der Presszeit auf die Haftvermittlerdiffusion

Neben der Möglichkeit durch Verbesserung des Faseraufchlusses die Lastübertragung im Verbund vom Matrixsystem zur Verstärkungsfasern zu vergrößern, kann durch Modifizierung der Faser-Matrix-Grenzfläche das Eigenschaftsniveau des Verbunds gesteigert werden. Bei den naturfaserverstärkten Thermoplasten kommen meist Haftvermittlersysteme zum Einsatz, die das Bindeglied zwischen Faseroberflä-

che und Matrix bilden. Der einfachste Weg den Haftvermittler, der als geringer Anteil in einem matrixverwandten Compound vorliegt, in den Verbund einzubringen, ist die Einarbeitung in die Matrix, z.B. mittels eines Extruders. Für polypropylenbasierte Verbunde hat sich hier das maleinsäureanhydridgepfropfte Polypropylen bewährt.

Das in der Matrix verteilte PP-MAH sammelt sich, aufgrund der polaren Haftvermittlergruppen und der daraus resultierenden Energieunterschiede zum Matrixmaterial, verstärkt an der Oberfläche der Schmelze an [80] und steht beim Kontakt mit den Fasern in der Faser-Matrix-Grenzfläche zur Verfügung. Der in der Matrix verteilte Haftvermittleranteil kann lediglich durch Stoffübergangsvorgänge in die Faser-Matrix-Grenzfläche gelangen. Eine nähere Betrachtung der Stofftransportphänomene anhand eines vereinfachten Beispiels trägt zum Verständnis von Einflussfaktoren auf die haftvermittelnde Wirkung von PP-MAH im Verbund und somit zum optimierten Einsatz des Haftvermittlers bei.

Ziel dieses Kapitels ist zu Charakterisieren, inwieweit die Presszeit durch den Stoffübergang des Haftvermittlers in die Faser-Matrix-Grenzfläche determiniert wird, oder ob dieser Vorgang gegenüber der Imprägnier- und Konsolidierungszeit vernachlässigt werden kann. Limitierender Faktor ist hier die Degradation der Verstärkungsfasern bei sehr langen Presszeiten.

Exemplarisch soll die Imprägnierung eines Nadelvlieses aus taugerösteten Hanffasern mit einem dünnflüssigen Polypropylen (PP-Homo) mit einem Zusatz an PP-MAH-haltigen Haftvermittlercompound von 5 Gew.%, bezogen auf das Matrixsystem, betrachtet werden. Die wichtigsten Eckdaten fasst Tabelle 3.3 zusammen.

Naturfaserverstärkte Thermoplaste werden vorzugsweise in Pressverfahren oder im Spritzguss verarbeitet. Eines der einfachsten Pressverfahren ist das Film-Stacking-Verfahren, bei dem Polymerfolien mit textilen Halbzeugen in einem geschlossenen Werkzeug positioniert, aufgeheizt, durch Aufbringen von Druck der Verbund konsolidiert und anschließend unter Druck abgekühlt wird. Ausgehend von einem auf über die Schmelztemperatur des Matrixsystems temperierten Werkzeug und unter Annahme isothermer Bedingungen im Werkzeug während des Pressvorgangs, kann der Stofftransport getrennt vom Wärmeübergang betrachtet werden.

Tabelle 3.3: Stoffdaten zur Abschätzung des diffusiven Stofftransports

Faserart	Hanf, geröstet	Matrixart	Polypropylen-Compound
Textiles Halbzeug	Nadelvlies	Halbzeugform	Folie
Flächengewicht	400 g/m ²	Gewichtsanteil PP	w _{PP} = 95 Gew. %
Dichte Hanf	ρ _{Faser} = 1430 kg/m ³	Dichte PP	ρ _{PP} = 910 kg/m ³
Mittlere Faserlänge	57 mm	Mittlere Molmasse PP	$\vec{M}_{w,PP}$ = 125.000 g/mol
Mittlerer Faserdurchmesser	122 μm	Gewichtsanteil Haftvermittler	w _{HV} = 5 Gew. %
Presstemperatur	T = 195 °C	Dichte Haftvermittler	ρ _{HV} = 910 kg/m ³
Schließgeschwindigkeit zur Aufbringung des Pressdrucks	v = 15 mm/s	Mittlere Molmasse Haftvermittler	$\vec{M}_{w,HV}$ = 250.000 g/mol

Die erste Phase des Pressvorgangs wird durch das Schließen der Kavität und dem Aufbringen des Druckes innerhalb kurzer Zeit (ca. 1 s) geprägt. Das Matrixmaterial imprägniert in einer erzwungenen Strömung das textile Halbzeug. Der an der Schmelzefront transportierte Haftvermittler reagiert mit den Hydroxylgruppen der Cellulose über eine Veresterungsreaktion. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle zwischen der Schmelzeoberfläche und der Hauptmasse des Matrixmaterials (Kern). Durch die erzwungene Strömung tritt ein konvektiver Stoffübergang des PP-MAH aus dem Kern in die Grenzschicht auf.

Der konvektiv übertragene Stoffstrom in einem fluiden Medium ist proportional dem Stoffübergangskoeffizienten D , der Phasengrenzfläche dA und der Konzentrationsdifferenz zwischen dem fluiden Medium c_{Kern} und der Phasengrenzfläche $c_{\text{Phasengrenze}}$.

$$d\dot{N}_{PP-MAH} = -D_{PP-MAH} \cdot dA \cdot (c_{PP-MAH,Kern} - c_{PP-MAH,Phasengrenze}) \quad (3.5)$$

Der Stoffübergangskoeffizient ist abhängig vom Geschwindigkeitsfeld des strömenden Mediums. Dies kann laminar oder turbulent sein und kann durch die dimensionslose Reynoldszahl charakterisiert werden.

$$Re = \frac{\omega \cdot L}{\nu} = \frac{\omega \cdot L \cdot \rho}{\eta} \quad (3.6)$$

mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ω , der charakteristischen Länge L , der Dichte ρ und der dynamischen Viskosität η , bzw. der kinematischen Viskosität ν . Für

Reynoldszahlen kleiner der kritischen Reynoldszahl ($Re_{krit} = 2300$, für hydraulisch glatte Rohre) handelt es sich um eine laminare und für Reynoldszahlen größer Re_{krit} um eine turbulente Strömung.

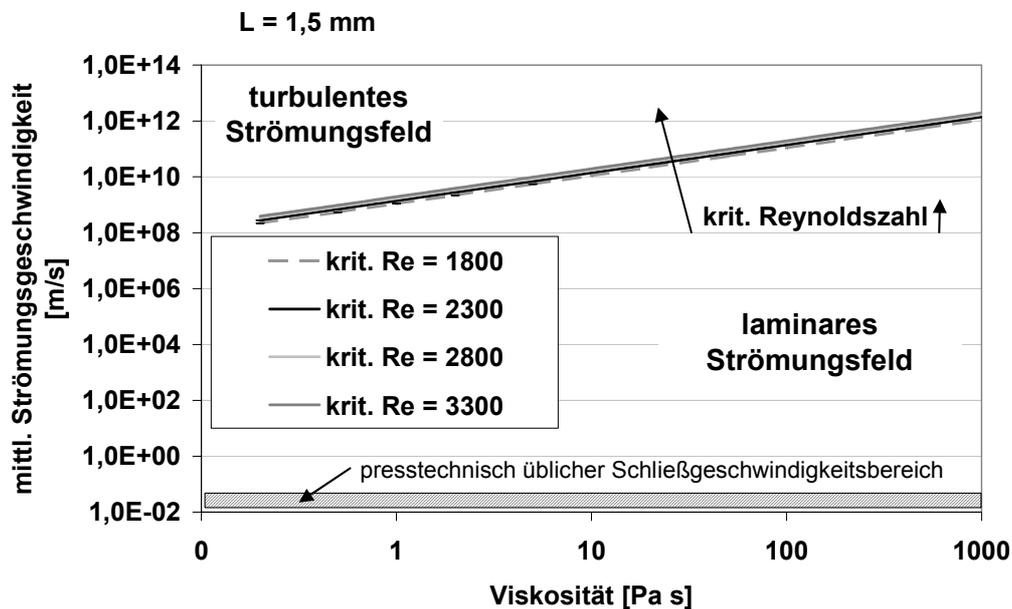


Bild 3.20: Einfluss der kritischen Reynoldszahl auf den Umschlagspunkt des Strömungsfeldes

Die im strömenden Medium ausgebildete Geschwindigkeitsverteilung hat großen Einfluss auf den Stoffübergang, der bei turbulenter Strömungsverteilung ein Vielfaches des Stoffübergangs bei laminarer Strömung beträgt. Bei dieser Betrachtung der im Pressversuch herrschenden Strömungsform wird die berechnete Reynoldszahl mit der kritischen Reynoldszahl einer voll ausgebildeten Strömung in hydraulisch glatten Rohren ($Re_{krit} = 2300$) verglichen. Beim realen Fließvorgang durch ein Nadelvlies existieren Querschnittsänderungen der durchströmten Hohlräume, die die Ausbildung einer stationären Strömung verhindern, außerdem ist die Einlaufströmung in den durchströmten Querschnitt zu beachten. Die sich im Einlaufbereich von Rohren ausbildende Strömungsform, bei der die Strömungsgeschwindigkeit im Querschnitt konstant ist, führt zu einer Stabilisierung der laminaren Strömung und damit zu einem Anstieg der kritischen Reynoldszahl ($Re = 2800$ für hydraulisch glatte Rohre) [81]. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit der durchströmten Querschnitte auf die kritische Reynoldszahl kann im betrachteten Geschwindigkeitsbereich weitgehend vernachlässigt werden, denn experimentelle Messungen an rauen Rohren zeigten Schwankungen der kritischen Reynoldszahl zwischen 2160 und 2410 [81]. Im Ver-

gleich mit der berechneten Reynoldszahl sind diese Einflüsse unerheblich, denn ein Umschlag der während der Imprägnierung herrschenden laminaren Geschwindigkeitsverteilung in ein turbulentes Strömungsfeld ist nahezu ausgeschlossen, wie Bild 3.20 zeigt.

Die charakteristische Länge L ist aus den geometrischen Abmessungen des durchströmten Mediums zu wählen. Bei einer durchströmten Röhre ist der Durchmesser, bzw. ein Äquivalentdurchmesser einzusetzen [82]. Für den hier betrachteten Fall der Strömung schmelzflüssigen Polypropylens durch ein vernadeltes Wirrfaservlies ist als charakteristische Länge der durchströmte Porendurchmesser zu wählen. Dieser ist geometrisch durch die in beliebiger Lage kreuzenden Naturfasern gegeben. Die hier verwendeten Hanfvliese zeigen einige näherungsweise elliptische Poren mit einem Hauptdurchmesser von ca. 1,5 mm (Bild 2.4). Da hier die maximale Reynoldszahl des Strömungsfeldes betrachtet werden soll, wird die charakteristische Länge zu 1,5 mm gewählt. Im hier betrachteten Fließgeschwindigkeitsbereich, der durch die Schließgeschwindigkeit der Presse gegeben ist, sind Abweichungen von L auf den Umschlagspunkt des Strömungsfeldes vernachlässigbar (Bild 3.21).

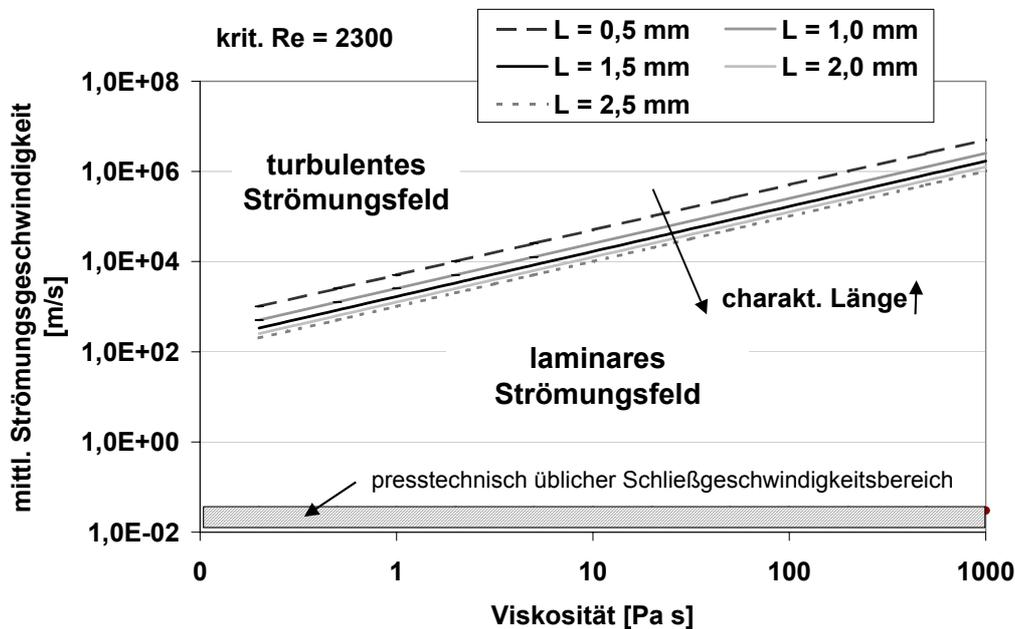


Bild 3.21: Einfluss der charakteristischen Länge L auf den Umschlagspunkt des Strömungsfeldes bei $Re_{krit} = 2300$

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität des strömenden Mediums ist die auf die Polymerschmelze wirkende Schergeschwindigkeit zu beachten. Für die Verarbeitung von Polypropylen im Pressverfahren wird eine Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} angegeben [37]. Rheologische Messungen an haftvermittlermodifiziertem PP (Homopolymer mit 5 Gew.% Haftvermittleranteil, $M_{w,PP-MAH} = 250.000 \text{ g/mol}$) ergaben eine dynamische Viskosität von $167,0 \text{ Pa s}$ bei 190 °C und $80,3 \text{ Pa s}$ bei 230 °C .

Mit dem Arrhenius-Ansatz [83]

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (3.7)$$

mit η_0 := Bezugsviskosität bei T_0

ΔH := Aktivierungsenergie für den Fließprozess

R := Ideale Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

T, T_0 := Temperatur in K

ergibt sich die Aktivierungsenergie für das Stoffsystem zu $\Delta H = 35,5 \text{ kJ/mol}$ und die dynamische Viskosität bei 195 °C und einer Scherrate von $9,48 \text{ s}^{-1}$ zu $\eta = 151,4 \text{ Pa s}$. Die Dichte der Schmelze wurde durch die Dichte von Polypropylen bei 23 °C zu $\rho = 910 \text{ kg/m}^3$ abgeschätzt [63].

Unter der Annahme, dass das Polymer als Folie ganzflächig auf das Vlies aufgebracht ist und schmelzflüssig durch die Kompaktierung des Faser-Matrix-Aufbaus mit der Schließgeschwindigkeit der Presse durch das Vlies strömt, ergibt sich die Fließgeschwindigkeit zu ca. $\omega = 15 \text{ mm/s}$.

Daraus berechnet sich die Reynoldszahl zu $Re = 1,4 \times 10^{-4} \ll Re_{\text{krit}}$. Das schmelzflüssige Polymer strömt also laminar durch das Nadelvlies.

Da laminare Strömungsfelder durch die Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren in Fließrichtung geprägt sind, erfolgt der Stofftransport quer zur Fließrichtung ausschließlich durch Diffusion [82]. Die Stoffübertragung durch Diffusion beinhaltet den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden in einem geschlossenen System ohne Austausch mit der Umgebung oder die Ausbildung einer zeitlich konstanten Stoffstromdichteverteilung unter stationären Bedingungen quer zu einer laminaren Strö-

mung [82]. Ziel dieses Bestrebens ist die Minimierung der inneren Energie des Gesamtsystems [84].

Die Diffusion von Makromolekülen in Polymeren, wie z.B. die Diffusion von PP-MAH in einer PP-Schmelze, muss in Abhängigkeit des Polymerzustandes betrachtet werden. Dabei wird zwischen dem glasähnlichen und dem gummiähnlichen Zustand der Polymere unterschieden. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen erfolgt bei der Glasübergangstemperatur T_G . Die Diffusionsvorgänge in Polymeren bei Temperaturen oberhalb T_G können mit den Diffusionsgesetzen nach Fick beschrieben werden. Zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge unterhalb T_G existieren nach Crank zwar Ansätze, die jedoch nicht ausreichend in der Lage sind, die im Versuch beobachteten Phänomene zu beschreiben [85]. Da die Glasübergangstemperatur von Polypropylen bei statischer Messung $T_G = -10\text{ °C}$ [63] beträgt und hier die Pressverarbeitung des Materials bei 195 °C betrachtet wird, können sämtliche Diffusionsvorgänge mit den Fick'schen Gesetzen beschrieben werden.

Gemäß Fick ist der durch Diffusion übertragene Stoffstrom \dot{N}_1 proportional dem Diffusionskoeffizienten D , der Phasengrenzfläche A senkrecht zur Übertragungsrichtung x und dem Konzentrationsgradienten dc .

$$d\dot{N}_1 = -D \cdot dA \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad (3.8)$$

mit der molaren Dichte als Quotient der Anzahl der Molen und dem Volumen.

Unter der Voraussetzung einer einheitlichen Konzentration der Stoffkomponente 1 in der Phasengrenzfläche und bei Betrachtung der Stoffstromdichte $\dot{n}_1 = \dot{N}_1/A$ vereinfacht sich Gleichung 3.8 zu:

$$\dot{n}_1 = -D \frac{dc_1}{dx} \quad (3.9)$$

Gleichung 3.9 gilt nur bei äquimolarer Diffusion, d.h. dem Austausch gleichgroßer Stoffmengen über die Phasengrenze hinweg.

In dem hier betrachteten Beispiel kann die Faseroberfläche als Phasengrenzfläche betrachtet werden, zu der die Haftvermittlermoleküle diffundieren und mit den Hydroxylgruppen der Naturfasern reagieren. Ausgehend von einer vorgetrockneten Faser, findet der diffusive Stoffübergang einseitig zur Grenzfläche statt. Stefan modifizierte

das 1. Fick'sche Gesetz (3.9) für diesen Anwendungsfall für Mischungen idealer Gase und führte einen zusätzlichen Stoffstrom ein, bestehend aus beiden Komponenten, der aus dem Kern an die Phasengrenzfläche und wieder als Strom der nicht diffundierenden Komponente zurück strömt. Die Stoffstromdichte ergibt sich damit zu:

$$\dot{n}_1 = -D \cdot \frac{c}{c - c_1} \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad (3.10)$$

Aus der Betrachtung der Partialdrücke mit $p_i = c_i / RT$ und $\sum p_i = p$ (Gesamtdruck) ergibt sich eine Zunahme der Konzentration der Komponente 2, die nicht durch die Phasengrenze diffundieren kann, an der Grenzfläche, was einen diffusiven Gegenstrom der Komponente 2 von der Phasengrenzfläche in den Kern hervorruft [82].

Gemäß der Literatur werden die zur Beschreibung von Gasen gewonnenen Zusammenhänge auch für Flüssigkeiten genutzt, obwohl keine äquivalente theoretische Grundlage zur kinetischen Gastheorie existiert [82].

Die Integration der Gleichung 3.10 in den in Bild 3.22 angegebenen Grenzen führt zu:

$$\dot{n}_1 = -D \cdot c \int_{c_{1,Kern}}^{c_{1,Phasengrenze}} \frac{dc_1}{c - c_1} \frac{1}{s} \int_0^s ds \leftrightarrow \dot{n}_1 = \frac{D \cdot c}{s} \cdot \ln \frac{c - c_{1,Phasengrenze}}{c - c_{1,Kern}} \quad (3.11)$$

Der übertretende Stoffstrom $\dot{n}_1 = \dot{n}_{1,Stefanstrom} + \dot{n}_{1,Fick}$ und schematische Konzentrationsverläufe sind in Bild 3.22 dargestellt.

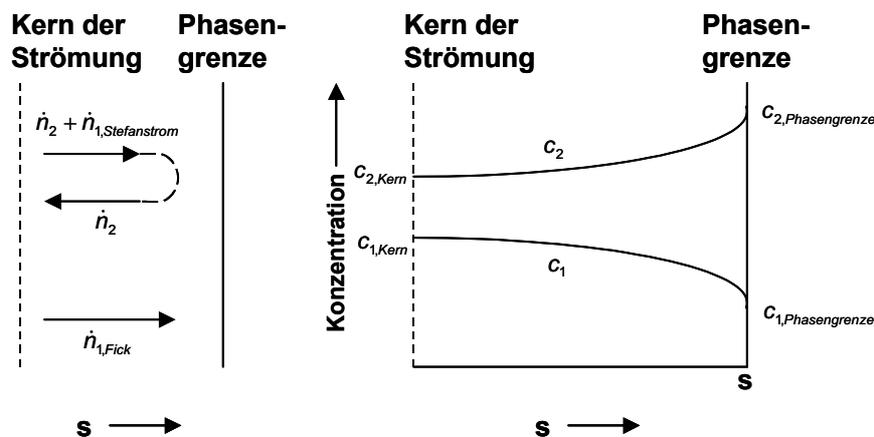


Bild 3.22: Mengenströme und Konzentrationsverläufe bei einseitiger Diffusion über der Grenzschichtdicke s nach [82]

Die durch Diffusion an die Phasenoberfläche transportierte Haftvermittlermenge in Molen ist somit dem Diffusionskoeffizienten D , der molaren Dichte der Mischung c , dem Kehrwert des Abstands der Phasengrenzfläche zum Kern s und dem treibenden logarithmischen Konzentrationsgefälle proportional. Das größte Problem bei der theoretischen Betrachtung dieser Problematik sind die fehlenden Ansätze für den Diffusionskoeffizienten.

Im Allgemeinen hängt der Diffusionskoeffizient von der Temperatur, vom Druck, von der Konzentration und vom System diffundierender Stoff - Gemischpartner ab [86]. Es existieren jedoch einfache Ansätze zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten, z.B. mit dem empirischen Ansatz nach Wilke und Chang [86], der für die Diffusion eines Stoffes 1 in einem Lösungsmittel 2 ohne Dissoziation und bei großer Verdünnung des gelösten Stoffes, d.h. weniger als 5 Mol.%, für Flüssigkeiten gilt.

$$D_2 = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{\eta_2} \cdot \frac{(A_z \cdot M_2)^{0,5}}{V_{M1}^{0,6}} \quad (3.12)$$

- mit
- D_2 : Diffusionskoeffizient in cm^2/s
 - T : Bezugstemperatur in K
 - η_2 : dynamische Viskosität des Lösungsmittels in cP
 - M_2 : molare Masse des Lösungsmittels in kg/kmol
 - V_{M1} : auf die Siedetemperatur bei 1,013 bar bezogenes Molvolumen des gelösten Stoffes in cm^3/mol
 - A_z : Assoziationsfaktor, für Wasser 2,6, für Methanol 1,9, für Ethanol 1,5, für nicht assoziierende Stoffe 1,0

Das Molvolumen der Komponente 1 kann mit der Beziehung: $V_{M1} = M_1/\rho_1$ aus der mittleren Molmasse und der Dichte der Komponente 1 berechnet werden. Für das betrachtete Beispiel ergibt sich $V_{M,PP-MAH} = 274.700 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dabei ist zu beachten, dass der eingesetzte Haftvermittler ein Compound aus PP-MAH und PP und unreaktierten Maleinsäuremolekülen, sowie peroxidischen Reaktionsinitiatoren darstellt. Gegenüber dem Gehalt an PP-MAH und PP können die anderen Stoffe jedoch vernachlässigt werden. Da der PP-MAH-Anteil im Haftvermittler 1 Gew.% beträgt, besteht der Rest des Compounds aus PP, das durch die auftretende β -Scission (Bild 2.12) unterschiedliche Molmassenverteilungen aufweist. Die mittlere Molmassenverteilung des Haftvermittlers ist als Stoffwert angegeben und wird näherungsweise so-

wohl für das PP-MAH, als auch für das PP des Haftvermittlers angenommen. Die mittlere Molmasse des Polypropylens in der Matrix kann aus den Molanteilen und den mittleren Molmassen des PP-Homo und des aus dem Haftvermittler stammenden PP berechnet werden. Die Gewichtsanteile w_i der Matrix und des Haftvermittlers können mit Kenntnis der Molmassen M_i in Molmassenanteile x_i umgerechnet werden:

$$x_j = \frac{w_j / M_j}{\sum_i w_i / M_i} \quad (3.13)$$

Der Molanteil des Haftvermittlercompounds ergibt sich zu $x_{HV} = 2,6$ Mol%, der Molanteil des PP-Homopolymers zu $x_{PP-Homo} = 97,4$ Mol%. Die Molmasse der Matrix berechnet sich damit zu $\bar{M} = x_{PP-Homo} \cdot \bar{M}_{PP-Homo} + x_{HV} \cdot \bar{M}_{HV} = 128.250$ kg/kmol.

Der Gewichtsanteil an PP-MAH in der Matrix beträgt 0,05 Gew.%. Dies entspricht einem Molanteil $x_{PP-MAH} = 0,03$ Mol%, der Molanteil an PP ergibt sich somit zu 99,97 Mol%. Bezogen auf die Matrix beträgt der Molanteil an PP aus dem Haftvermittlercompound $x_{PP,HV} = 2,57$ Mol%. Die mittlere Molmasse des in der Matrix vorhandenen Polypropylens errechnet sich analog zu $\bar{M}_{PP} = 128.175$ kg/kmol. Durch den geringen Molanteil von nur 0,03 Mol% ist die große Verdünnung der übergehenden Komponente in der kontinuierlichen Phase sichergestellt und die Nutzung des Ansatzes für den Diffusionskoeffizienten (Gleichung 3.12) ist zulässig.

Mit einer experimentell ermittelten und mit Gleichung 3.7 auf die Versuchstemperatur übertragenen dynamischen Viskosität des PP $\eta_2 = 164,5$ Pa s und einem abgeschätzten Assoziationsfaktor von 1,5 (vergleichbar mit Ethanol) ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu $D_1 = 5 \cdot 10^{-15}$ m²/s.

Die in Gleichung 3.11 ermittelte treibende logarithmische Konzentrationsdifferenz kann, gemäß der Literatur [82], durch ein logarithmisches Mittel ersetzt werden:

$$c_{2m} = \frac{c_{2,Phasengrenze} - c_{2,Kern}}{\ln \frac{c_{2,Phasengrenze}}{c_{2,Kern}}} \quad \text{mit } c_{2,i} = c - c_{1,i} \quad (3.14)$$

Gleichung 4.7 erhält dadurch die Form:

$$\dot{n}_1 = -\frac{D}{s} \cdot \frac{c}{c_{2m}} \cdot (c_{1,Phasengrenze} - c_{1,Kern}) \quad (3.15)$$

Mit Hilfe der Gleichung 3.15 kann der aus dem Kern in die Phasengrenzfläche transportierte Molenstrom der Komponente 1 berechnet werden.

Um eine Übertragung der Gleichung auf das betrachtete Beispiel zu ermöglichen, sind einige Vereinfachungen zu treffen. Der Stoffübergang soll als stationärer Vorgang betrachtet werden. Da der übertragene Stoffstrom vom treibenden Konzentrationsgefälle der übergehenden Komponente abhängt und dies mit fortschreitender Diffusion abnimmt, weil sich die Haftvermittlerkomponente durch die Reaktion an der Faseroberfläche verringert, ist zur Abschätzung des während der Pressphase maximal übertragbaren Haftvermittlerstroms die Betrachtung des sich zu Beginn einstellenden Stoffstroms durch Diffusion sinnvoll. Vereinfachend soll von einer konstanten Konzentration des Haftvermittlers im Kern und einer vollständigen, instantanen Reaktion des Haftvermittlers an der Phasengrenze ausgegangen werden. Daraus folgt, dass die Haftvermittlerkonzentration in der Phasengrenze null und im Kern gleich der zugegebenen Konzentration ist. Die Berücksichtigung des realen Haftvermittlerverbrauchs mit fortschreitender Reaktions- und Verarbeitungszeit führt zu einer Verminderung der übertragenen Molenstromdichte.

Einen ähnlichen Einfluss hat die Beachtung der real existierenden Veresterungsreaktion, anstatt der vollständigen instantanen, d.h. unendlich schnell verlaufenden Reaktion. Veresterungen sind Gleichgewichtsreaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit und Richtung von der Konzentration der Reaktionspartner und der Produkte abhängt. Bei einer unvollständigen Reaktion mit endlicher Reaktionsgeschwindigkeit verbleibt ein Teil des PP-MAH in der Grenzfläche, woraus eine Abnahme des treibenden Konzentrationsgefälles resultiert. Ein anderer Teil des Haftvermittlers in der Phasengrenzfläche wird, aufgrund der langen Verweilzeit, durch den in den Kern fließenden Stefanstrom (vgl. Bild 3.22) aus der Phasengrenzfläche transportiert. Beides bewirkt die Verringerung der effektiv in die Phasengrenzfläche transportierten Haftvermittlermenge.

Im realen Diffusionsprozess ergeben sich ausschließlich zeitabhängige Molenstromdichten für den Haftvermittler, sobald eine Gleichgewichtsreaktion in der Phasengrenze betrachtet wird. Zu Beginn der Reaktion stellt die Summe aus dem Fick'schen Stoffstrom und dem Stefan'schen Stoffstrom aus dem Kern in die Phasengrenze den maximal übertragenen Stoffstrom des Haftvermittlers dar, da der Haftvermittlergehalt

in der Phasengrenze null ist und dadurch kein durch den Stefanstrom aus der Phasengrenzfläche übertragener Haftvermittlerstrom existiert.

Da bei einer Veresterungsreaktion neben dem Ester auch Wasser entsteht, bewirkt dies eine Verringerung des Haftvermittlerumsatzes während der Reaktion. Der Einsatz ungetrockneter Fasern und dadurch die Zufuhr von Wasser in die Phasengrenzfläche führt somit zu einer Verringerung des diffusiv transportierten Haftvermittlerstroms, da das Reaktionsgleichgewicht zu den Edukten verschoben wird.

Die zur Berechnung der Molenstromdichte benötigte molare Dichte der Matrix kann mit: $c = \rho/\bar{M}$ berechnet werden. Die Konzentrationen der Einzelkomponenten ergeben sich durch Multiplikation der molaren Dichte der Matrix c mit dem jeweiligen Molanteil x_i . Die molare Dichte des betrachteten Systems beträgt $c = 0,007096 \text{ kmol/m}^3$, die des Haftvermittlers im Kern $c_{1,\text{Kern}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und die des Polypropylens im Kern $c_{2,\text{Kern}} = 0,007094 \text{ kmol/m}^3$. Die molare Dichte des Haftvermittlers in der Phasengrenzfläche ist durch die vollständige Reaktion gegeben $c_{1,\text{Phasengrenze}} = 0$. Aus einer Massenbilanz und unter Beachtung der Massenerhaltung ergibt sich die molare Dichte des Polypropylens in der Phasengrenzfläche zu $c_{2,\text{Phasengrenze}} = 0,007096 \text{ kmol/m}^3$.

Der Abstand zwischen dem Kern und der Phasengrenzfläche s ist eine geometrische Größe, die für das betrachtete Beispiel zu ermitteln ist. Innerhalb dieser Betrachtungen wird von einem Stoffübergang in einem imprägnierten Faservlies ausgegangen. Mit den zur Ermittlung der Reynoldszahl betrachteten Porendurchmessern ergibt sich der Abstand zur Hälfte des Porendurchmessers: $s = 0,75 \text{ mm}$.

Die Stoffstromdichte ergibt sich somit aus Gleichung 4.12 zu $\dot{n}_1 = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ kmol/m}^2\text{s}$.

Anschaulicher ist die Angabe des durch stationäre Diffusion in die Phasengrenze zwischen Faser und Matrix transportierten Massestroms an Haftvermittler, wozu die Phasengrenzfläche ermittelt werden muss. Im betrachteten Fall wird ein vernadeltes Rösthanfvlies mit einem Flächengewicht von 400 g/m^2 eingesetzt. Idealisiert soll die Faserform durch starre Zylinder mit typischen Abmessungen approximiert werden. Aufgrund der Molekülgröße des Haftvermittlers reagiert das PP-MAH ausschließlich mit den an der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen, weshalb die innere Oberfläche der Fasern vernachlässigbar ist. Als mittlerer Faserdurchmesser wurden $122 \text{ }\mu\text{m}$ und als mittlere Faserlänge 57 mm an Einzelfasern ermittelt. Das mittlere

Gewicht einer Faser betrug etwa 0,001 g. Aus dem Flächengewicht und der Faser-einzelmasse kann die spezifische Faserzahl zu 400.000 m^{-2} berechnet werden. Aus der Faseroberfläche und der spezifischen Faserzahl ergibt sich die spezifische Oberfläche zu $A_{\text{spezifisch}} = 8,75 \text{ m}^2/\text{m}^2$. Werden die Berührungspunkte der Zylinder gegenüber der Oberfläche vernachlässigt, kann die spezifische Oberfläche als Phasengrenzfläche eingesetzt werden.

Dies stellt eine weitere Vereinfachung dar, da die Fasern als starre Röhren ohne Berührungspunkte betrachtet werden. Reale Fasern zeigen variierende Faserdurchmesser und -längen, sowie unterschiedliche Aufschlussgrade. Einzelne Fasern entsprechen sogar aufgefächerten Elementarfaserbündeln (Bild 3.23).

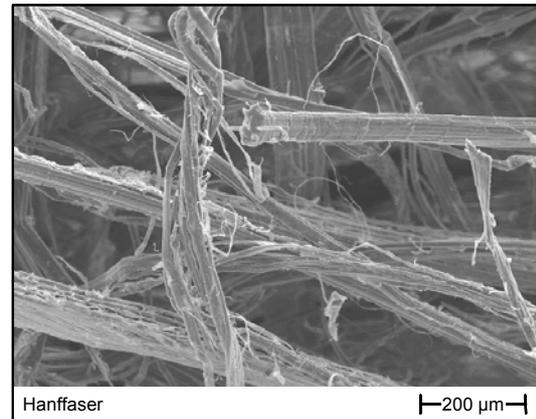


Bild 3.23: Hanffaserbündel im Vlies

Dadurch steigt die spezifische Oberfläche des Vlieses deutlich an. Zwischen den zur Faser verkleisterten Elementarfasern existieren Hohlräume, die zusätzlich zum Lumen der Elementarfasern die innere Oberfläche der Fasern bilden. Die spezifische Oberfläche des Vlieses wird dadurch nochmals vergrößert. Aufgrund der Größenverhältnisse der Haftvermittlermoleküle und der Porengröße ist die innere Oberfläche für die Haftvermittler jedoch nicht zugänglich.

Der maximal übertragbare Massenstrom an PP-MAH \dot{H}_1 in die Grenzfläche ergibt sich damit durch

$$\dot{H}_1 = \dot{n}_1 \cdot A_{\text{Phasengrenze}} \cdot M_1 \quad (3.16)$$

zu $\dot{H}_1 = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ kg/s m}^2$.

Der hier berechnete Massenstrom nimmt im realen Verlauf durch den in der Reaktion verbrauchten Haftvermittleranteil mit der Zeit ab. Bild 3.24 zeigt den berechneten Verlauf des Haftvermittlerstroms und des PP-MAH-Anteils, bezogen auf die Faser-masse im Pressprozess. Durch die Temperaturerhöhung nimmt der Haftvermittlerstrom zu, die Verringerung des treibenden Konzentrationsgefälles durch den Reakti-onseinfluss und die Temperaturerniedrigung während des Kühlschrittes bewirkt den

Rückgang des Haftvermittlerstroms. Begrenzt werden die Kurven durch das Überschreiten der Matrixschmelztemperatur.

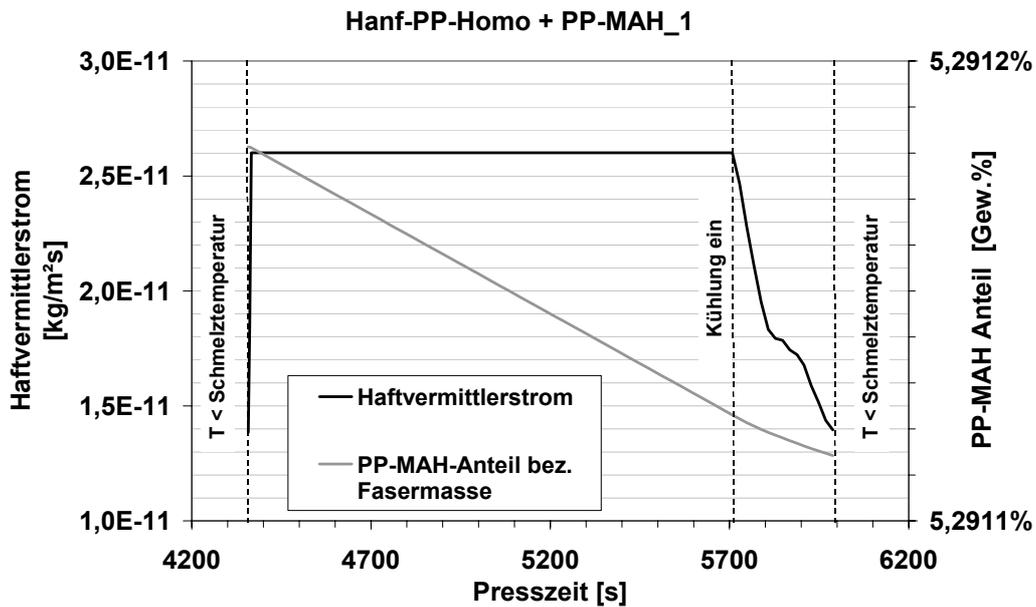


Bild 3.24: Berechneter Haftvermittlerstrom und PP-MAH-Gehalt während der Pressverarbeitung im Matrixmaterial

Die insgesamt übertragene Haftvermittlermenge wurde zu $4,034 \times 10^{-8}$ kg pro 1 m^2 Vliesfläche berechnet. Der Stofftransport außerhalb der Schmelze wurde dabei vernachlässigt. Der Stofftransport in den Auf- und Abkühlphasen wird vereinfacht vom Wärmefluss entkoppelt betrachtet.

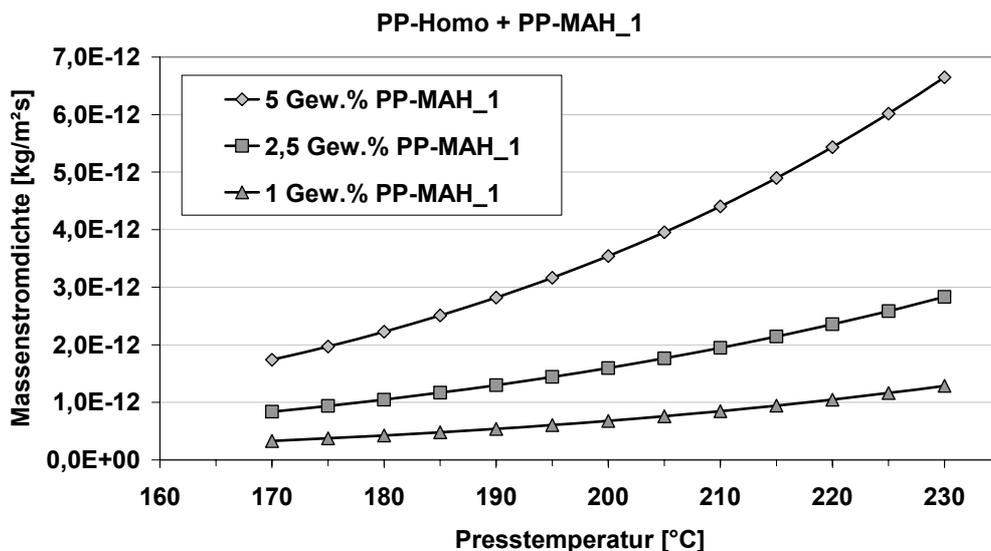


Bild 3.25: Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scherrate von 11 s^{-1} für verschiedene PP-MAH-Gehalte

Der über Diffusionsvorgänge übertragbare Massenstrom wird auch durch die Verarbeitungsparameter Druck und Temperatur beeinflusst. Die Temperatur des Systems beeinflusst fast alle Stoffdaten. So ist die Viskosität der Polymere direkt mit der Temperatur verknüpft. Der Diffusionskoeffizient ist außer von der Viskosität auch direkt von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur nimmt der Stofftransport in die Phasengrenzfläche zu, wie dies Bild 3.25 bis 3.27 verdeutlichen.

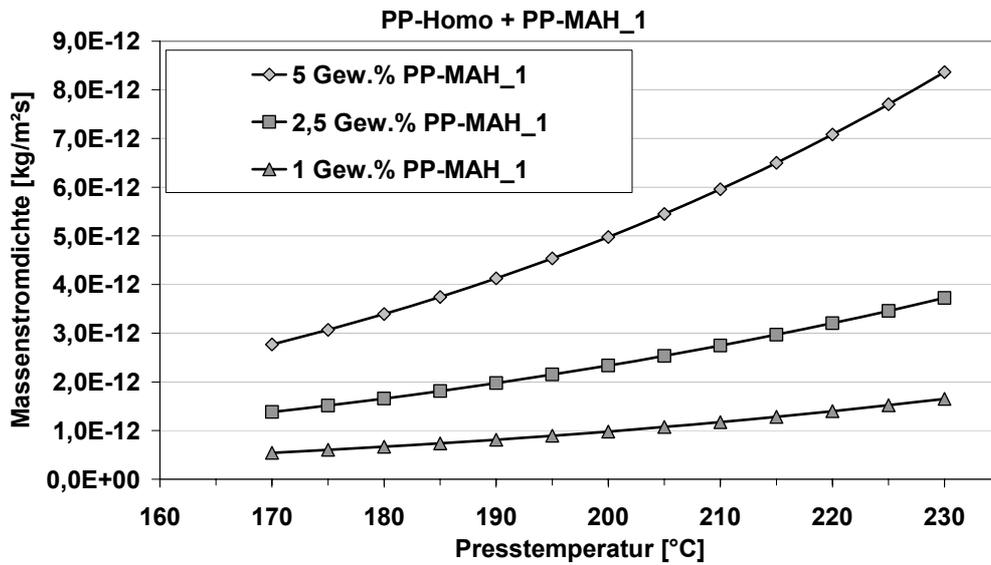


Bild 3.26: Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scher- rate von 105 s⁻¹ für verschiedene PP-MAH-Gehalte

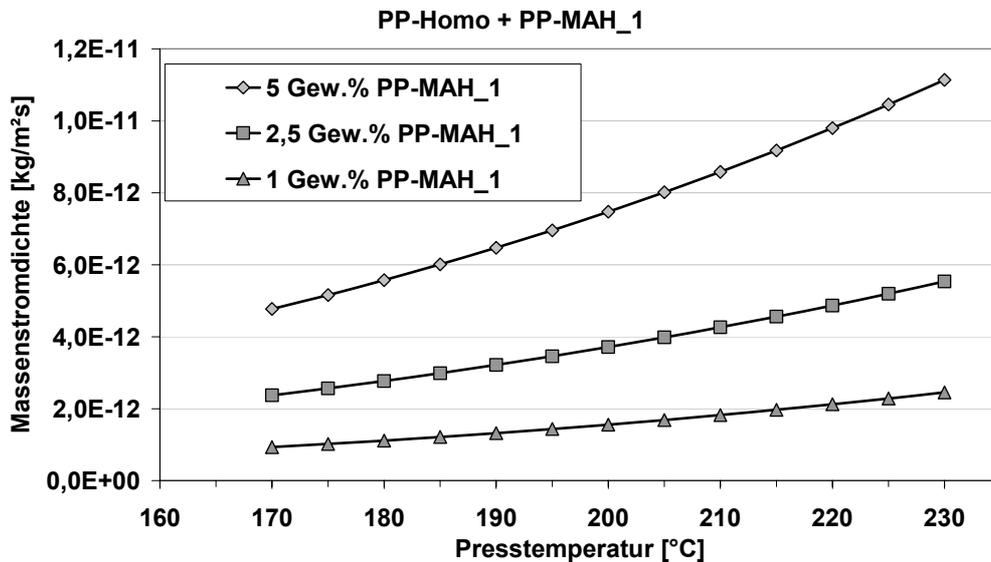


Bild 3.27: Einfluss der Presstemperatur auf die Massenstromdichte bei einer Scher- rate von 340 s⁻¹ für verschiedene PP-MAH-Gehalte

Der Einfluss des Verarbeitungsdruckes auf die Viskosität der Polymere ist nach Mayer [78] bis zu einem Verarbeitungsdruck von etwa 350 bar unbedeutend. Somit ergibt sich keine direkte Beeinflussung des betrachteten Vorgangs durch Änderungen des Verarbeitungsdruckes, da dieser zur Schonung der Hohlstruktur der Elementarfasern in der Regel weniger als 30 bar beträgt.

Die Viskosität des Matrixsystems wird außer von der Temperatur auch vom eingesetzten Polymer und von der Scherrate beeinflusst.

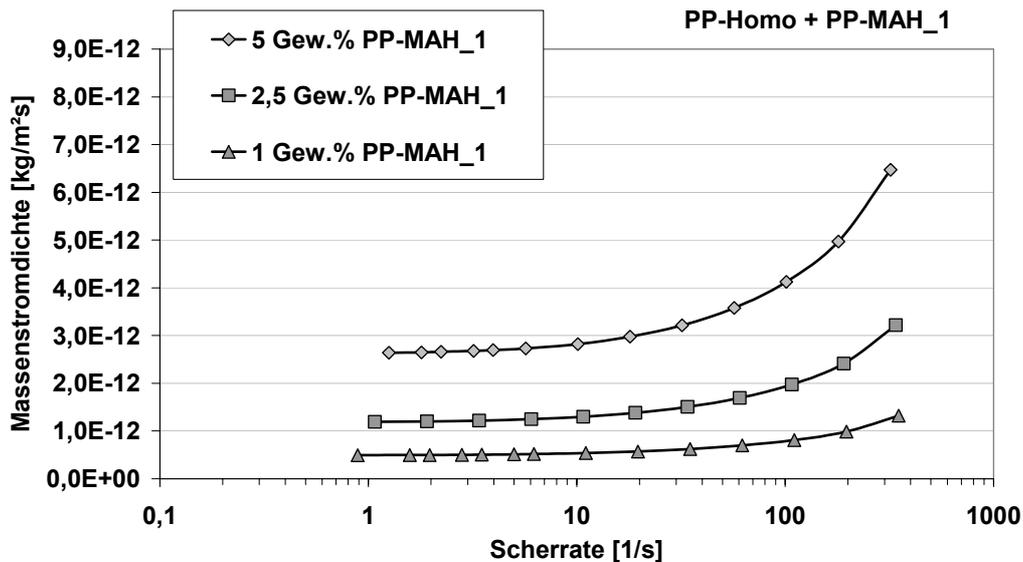


Bild 3.28: Einfluss der Scherrate auf die Massenströmdichte bei einer Presstemperatur von 190°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte

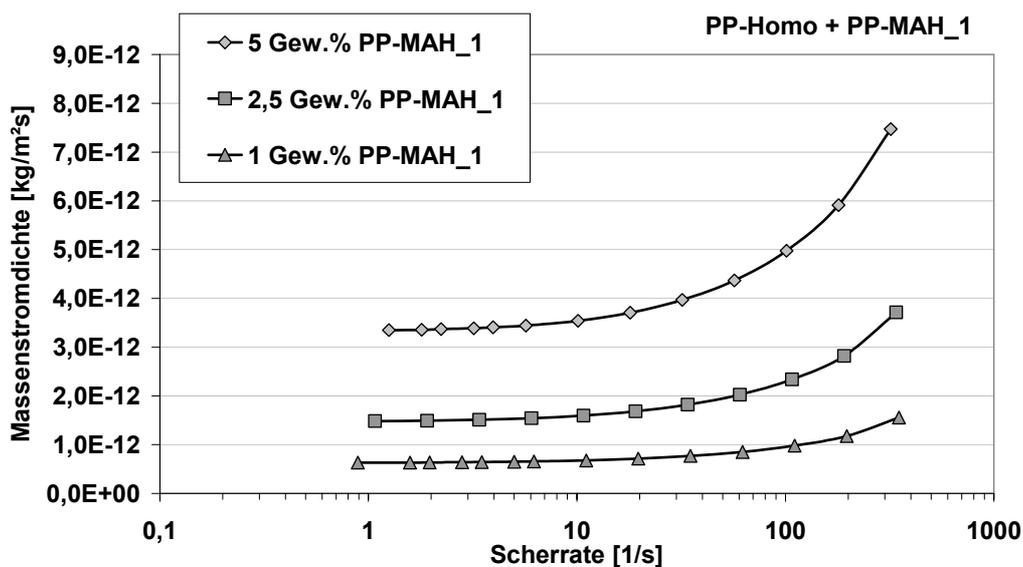


Bild 3.29: Einfluss der Scherrate auf die Massenströmdichte bei einer Presstemperatur von 200°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte

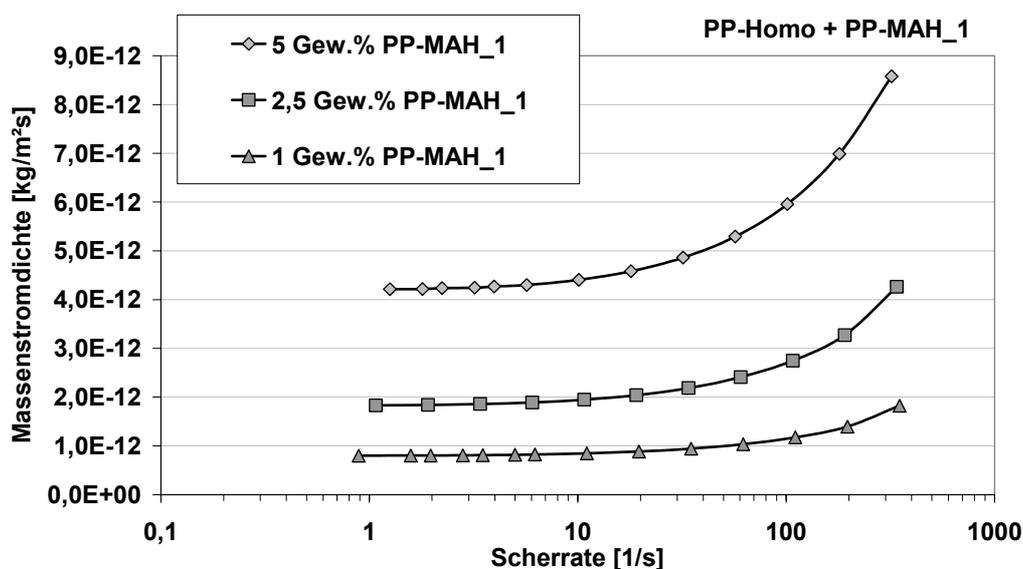


Bild 3.30: Einfluss der Scherrate auf die Massenstromdichte bei einer Presstemperatur von 210°C für verschiedene PP-MAH-Gehalte

Bild 3.28 bis 3.30 zeigen, dass die mit der Steigerung der Scherrate verbundene Viskositätserniedrigung des Matrixsystems die Massenstromdichte, und somit die übertragene Haftvermittlermenge in die Faser-Matrix-Grenzfläche, steigert. Für eine Scherrate von 320 s^{-1} und bei einer Temperatur von 190 °C berechnet sich der maximal übertragene Stoffstrom (5 Gew.% PP-MAH_1 in PP-Homo) zu $\dot{H}_1 = 5,7 \cdot 10^{-11} \text{ kg/s m}^2$, was in etwa einer Verdopplung gegenüber einer Scherrate von 10 s^{-1} entspricht.

Zusammenfassend bleibt zu bemerken, dass der bei der Imprägnierung von Naturfaservliesen mit haftvermittlerhaltigem Polypropylen durch Diffusion in die Faser-Matrix-Grenzfläche übertragene Haftvermittlerstrom äußerst gering ist. Mit dem hier präsentierten Modell kann ein Maximalwert der übertragenen Stoffstromdichte in Abhängigkeit der eingesetzten Materialien, deren Konzentrationen, der Temperatur und der Zeit abgeschätzt werden. Der daraus kalkulierbare, maximal durch Diffusion übertragene Massenstrom an Haftvermittler ist mit großen Fehlern behaftet, da er direkt von der wahren Faseroberfläche des textilen Halbzeugs abhängt, die nicht direkt zugänglich ist.

3.6.2 Variation der Polypropylenmatrix

Auf dem Markt sind neben Polypropylen-Copolymeren auch reine Polypropylen-Homopolymere erhältlich. Durch die Unterschiede in der Molmassenverteilung vari-

iert auch die Viskosität der Schmelze. Um den Einfluss unterschiedlicher Polypropylene und deren Imprägnierverhalten auf die mechanischen Eigenschaften der Naturfaser-FKV zu untersuchen, wurde zur Herstellung hanffaserverstärkter Verbunde neben dem PP-Copolymerisat auch ein PP-Homopolymer eingesetzt. Die Herstellung und Charakterisierung der Platten erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben, die eingesetzten Hanffaservliese wurden, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, vor der Verarbeitung getrocknet. Als Haftvermittlersystem wurde PP-MAH_2 mit dem Matrixsystem compounding und der Compound zu Folien extrudiert.

Des Weiteren wurden Platten aus sisal- und flachsfaserverstärktem PP-Copol hergestellt, bei denen der Haftvermittlergehalt an PP-MAH_2 auf ca. 1,3 Gew.%, bezogen auf die Fasermasse, eingestellt wurde. Die Verarbeitungsbedingungen wurden gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.2 gewählt. Unterschiede im Imprägnierverhalten des deutlich höher viskosen PP-Copol im Vergleich zum PP-Homo (siehe Bild 2.9) konnten nicht festgestellt werden.

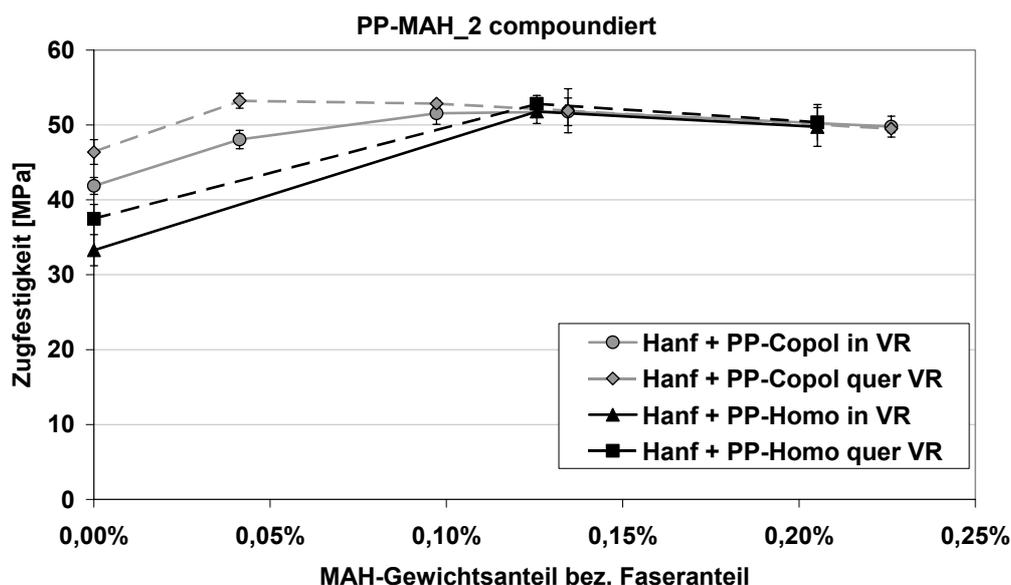


Bild 3.31: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Zugfestigkeit

Durch den Ersatz des PP-Copolymerisats durch das PP-Homopolymer konnte die Faser-Matrix-Haftung zu den Rösthanffasern kaum beeinflusst werden. Die im Zugversuch ermittelte Verbundfestigkeit ist beim faserverstärkten PP-Homo niedriger, als beim auf PP-Copol basierenden Verbund. Durch Zugabe von PP-MAH als Haftver-

mittler kann die Verbundfestigkeit um 15 % bis 55 % auf ein identisches Niveau gesteigert werden (Bild 3.31).

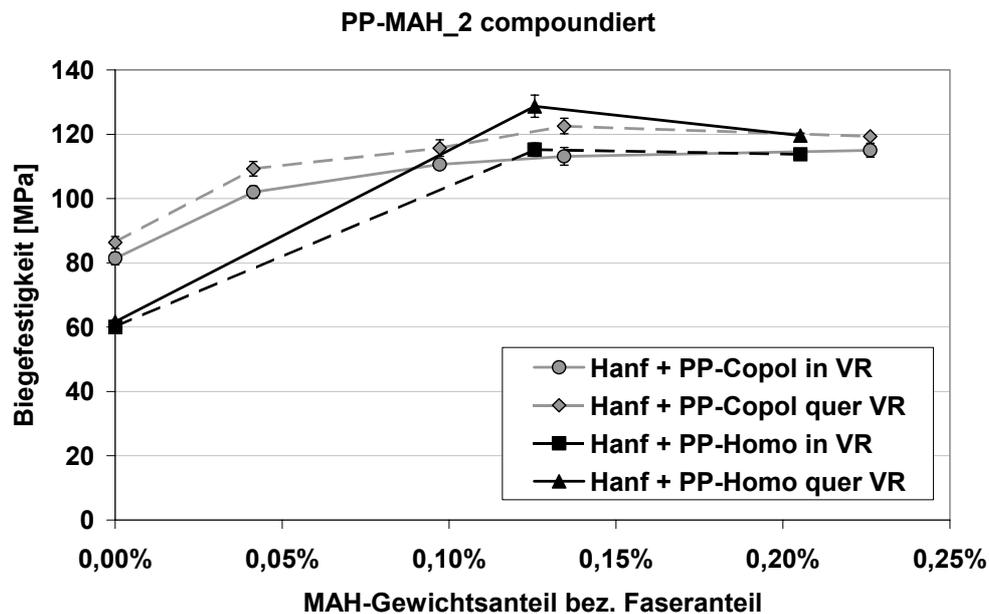


Bild 3.32: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit der Verbunde entspricht im Verlauf der Zugfestigkeit; der homopolymerbasierte Verbund ohne Haftvermittlerzusatz zeigt eine geringere Festigkeit als der Copolimerisatbasierte. Durch Zugabe des PP-MAH kann auch hier das Eigenschaftsniveau deutlich um 42 % bis 108 % gesteigert werden, der homopolymerbasierte Verbund erreicht quer zur Vlieslegerichtung sogar eine geringfügig höhere Biegefestigkeit.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Zugprobenbruchfläche lassen ebenso keinen Unterschied zwischen den unterschiedlichen Matrixsystemen erkennen. In Bild 3.33 sind dazu oben die Verbunde ohne Haftvermittlerzusatz und unten die Verbunde mit einem Zusatz von 0,13 Gew.% abgebildet. Bei den Verbunden ohne PP-MAH ist die Faser-Matrix-Grenzfläche deutlich als Hohlraum wahrnehmbar, weshalb von einer schlechten Benetzbarkeit der Faseroberfläche mit den Matrizes ausgegangen werden kann. Durch Zugabe des Haftvermittlersystems nimmt die Benetzbarkeit zu, die Matrix berührt die Faser. Das dominierende Versagensmuster bei den Verbunden mit Haftvermittler ist der Faser- und Matrixbruch, wogegen bei den oberen Bildern der Faserauszug überwiegt. Gut zu erkennen ist der matrixversprö-

dende Einfluss des Haftvermittlersystems, da die Bruchfläche der Matrices flächig-spröde und nicht faserig-duktil, wie in den oberen Bildern, ausgeprägt ist.

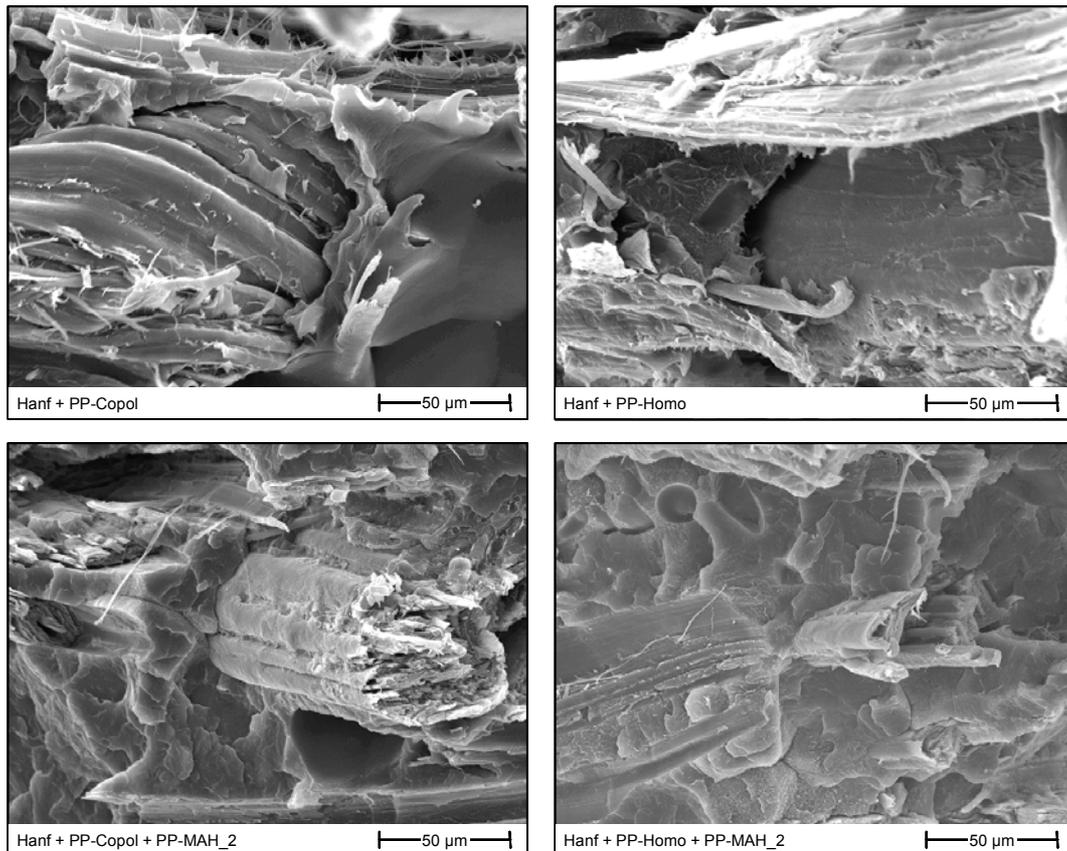


Bild 3.33: Bruchflächen der Hanf-FKV, oben: unmodifiziert, unten: mit ca. 0,13 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert

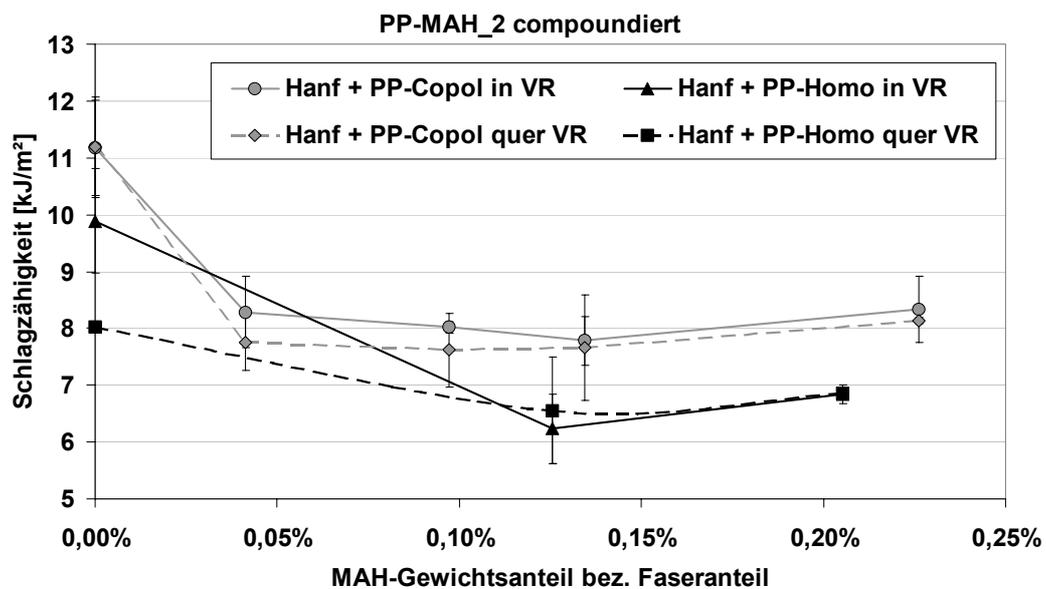


Bild 3.34: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss unterschiedlicher Polypropylene auf die Schlagzähigkeit

Das Versagensverhalten beeinflusst hauptsächlich die dynamischen Eigenschaften der Verbunde, was an Hand der Schlagzähigkeit deutlich wird. Nach Zugabe des Haftvermittlers zeigen die Verbunde eine deutliche Abnahme der Schlagzähigkeit. Für hohe Haftvermittlergehalte nimmt die Schlagzähigkeit zu. Die copolymerisatbasierten Verbunde besitzen eine geringfügig höhere Schlagzähigkeit, als die mit PP-Homo hergestellten Verbunde (Bild 3.34).

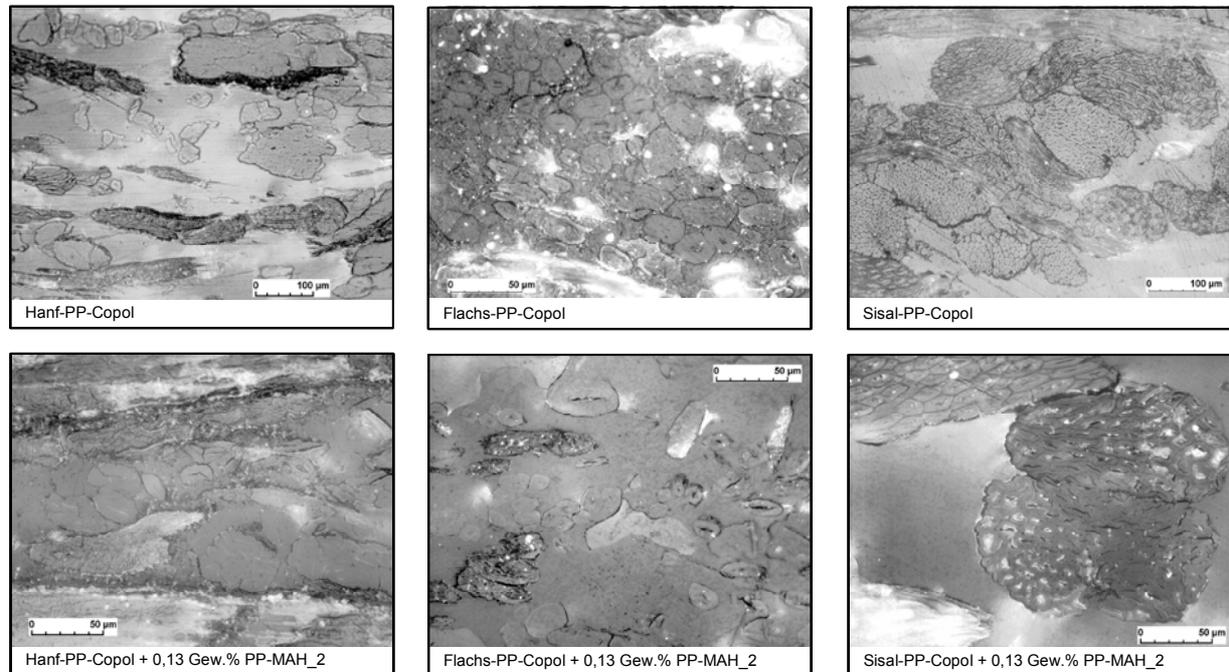


Bild 3.35: Schliffbilder der PP-Copol-Verbunde

Analog zu diesen Verbunden wurden Platten mit Flachs- und Sisalfaserverstärkung hergestellt. Als Matrixsystem wurde das PP-Copol eingesetzt. Bild 3.35 zeigt Schliffbilder der Verbunde ohne (obere Bildreihe) und mit 0,13 Gew.% PP-MAH_2 als Haftvermittler (untere Bildreihe). Die hanffaserverstärkten Verbunde sind links, die flachsfaserverstärkten mittig und die sisalfaserverstärkten Verbunde rechts dargestellt. Zur besseren Darstellung der Faser-Matrix-Grenzfläche sind die mit Haftvermittler hergestellten Verbunde in einer stärkeren Vergrößerung abgebildet.

Durch die Zugabe des Haftvermittlersystems ist bei allen Verstärkungsfaserarten eine Verbesserung der Benetzbarkeit durch die Matrix feststellbar. So zeigen einige Fasern in mit Haftvermittler ausgerüsteten Verbunden dünnere dunkle Umrandungen der Kontur, andere Fasern sind, speziell bei den Bastfaser-FKV kaum noch von der Matrix zu unterscheiden.

Die verbesserte Faser-Matrix-Haftung ist auch in der Steigerung der Verbundfestigkeit feststellbar. Sowohl die Zugfestigkeit, als auch die Biegefestigkeit der Verbunde nimmt in Gegenwart des Haftvermittlers zu (Bilder 3.36 und 3.37).

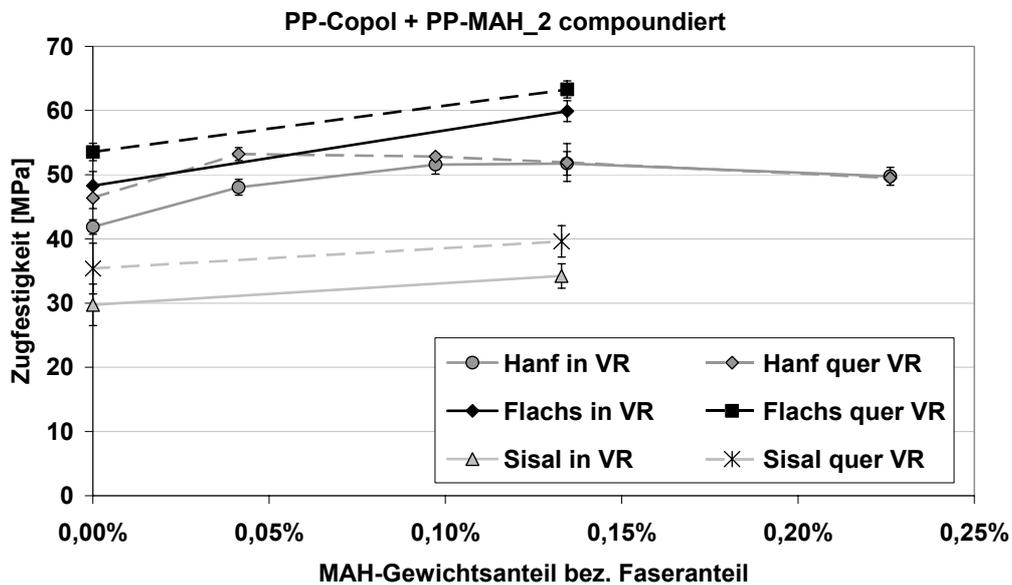


Bild 3.36: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Zugfestigkeit

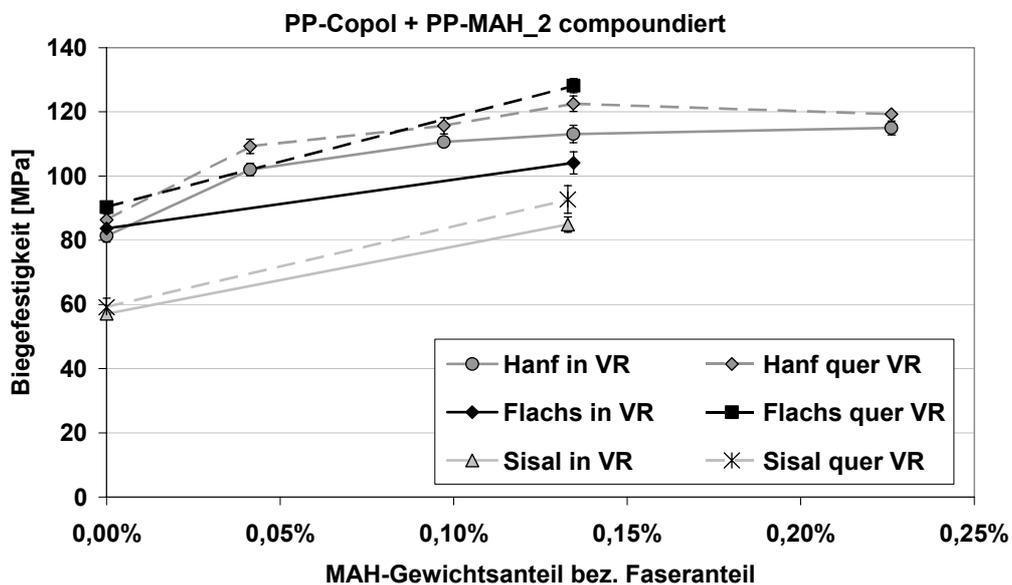


Bild 3.37: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Biegefestigkeit

Die bastfaserverstärkten Verbunde erreichen ein höheres Festigkeitsniveau, als das sisalfaserverstärkte Polypropylen. Die Flachsfaser-PP-Verbunde besitzen die höchste Zugfestigkeit, die Biegefestigkeit ist auf dem Niveau der Hanffaserverbunde.

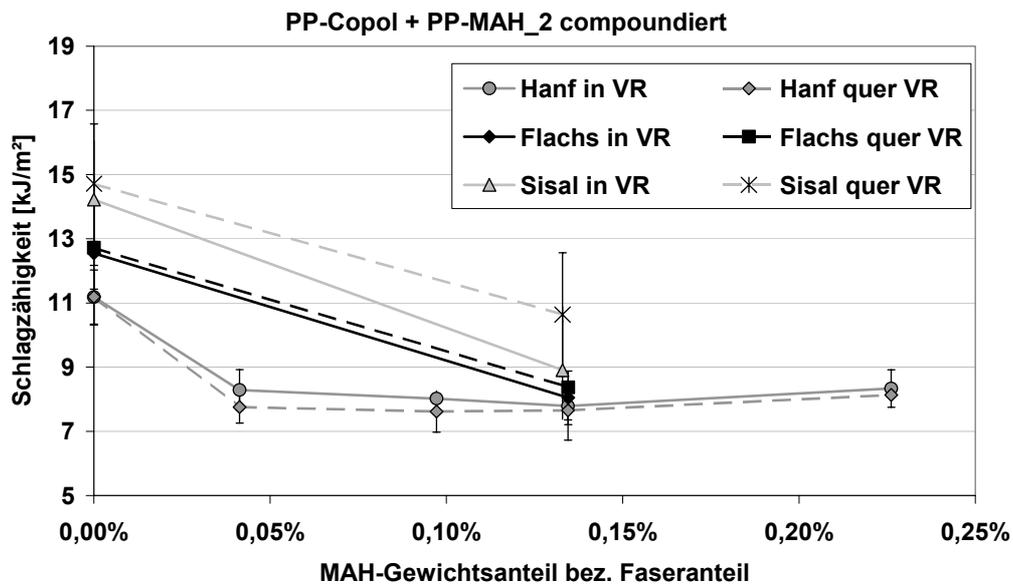


Bild 3.38: Einbringen des Haftvermittlers durch Extrusion: Einfluss der Faserart auf die Schlagzähigkeit

Wie schon zuvor bei den hanffaserverstärkten Verbunden, nimmt auch bei den mit Flachs- und Sisalfasern-PP-Copolymerisat-Verbunden die Schlagzähigkeit in Gegenwart des PP-MAH als Haftvermittler deutlich ab (Bild 3.38). Die Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung und die Versprödung des Matrixsystems führen auch hier zum verschlechterten Kraftabbau bei Schlagbeanspruchung.

Werden die Verbunde hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils verglichen, zeigt sich ein höheres Eigenschaftsprofil der Bastfaserverbunde bei statischer Belastung. Die Sisalfaserverbunde ertragen dagegen größere dynamische Lasten. Die Zugabe von PP-MAH bewirkt die Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung und dadurch die Verbesserung der Verbundfestigkeit, die dynamisch aufgebrachte und bis zum Bruch ertragbare Energie wird dabei jedoch deutlich reduziert. Unterschiede in den Verbundeigenschaften bei der Nutzung von PP-Homopolymer anstatt PP-Copolymerisat sind nur bei den ohne Haftvermittler hergestellten Verbunden und bei der Schlagzähigkeit der Verbunde festzustellen. Das Imprägnierverhalten beider Matrixsysteme ist trotz des großen Viskositätsunterschieds im Rahmen der gewählten Pressparameter identisch.

3.6.3 Einfluss der Haftvermittlerapplikation: Blendfolien

Eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung in naturfaserverstärkten Thermoplasten hängt, wie bereits festgestellt, von der dort verfügbaren Haftvermittlermenge ab. Die theoretische Betrachtung der Haftvermittlerdiffusion in die Grenzfläche in Kapitel 3.6.1 hat den Stoffübergang als sehr zeitaufwendigen Vorgang identifiziert, d.h. für die Modifizierung der Verbunde ist die Verfügbarkeit des Haftvermittlers in der Grenzfläche während des Imprägnierschrittes von Bedeutung, da der nachfolgende Stofftransport während des Konsolidierungsschrittes vernachlässigbar ist.

Für den effektiven Einsatz eines Haftvermittlersystems ist somit die Verteilung der Haftvermittlermoleküle im Matrixsystem wichtig. Um diesen Einfluss charakterisieren zu können, wurden hanffaserverstärkte Verbunde im Film-Stacking-Verfahren mit dem Matrixsystem PP-Homo und PP-MAH_1 hergestellt, bei denen der Haftvermittler entweder direkt mit dem PP-Granulat in einem Extruder aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse zu einer Folie extrudiert wurde (direkt) oder bei denen der Haftvermittler in einem vorgeschalteten Compoundierextruder dem Polymer beigemischt, der erhaltene Strang granuliert und daraus die Folie extrudiert wurde (compoundiert). Es ist anzunehmen, dass durch den Compoundierschritt der Haftvermittler gleichmäßiger im Matrixsystem verteilt vorliegt, als in den direkt extrudierten Folien. Die Herstellung und Charakterisierung der Verbunde erfolgte, wie im Kapitel 3.2 beschrieben.

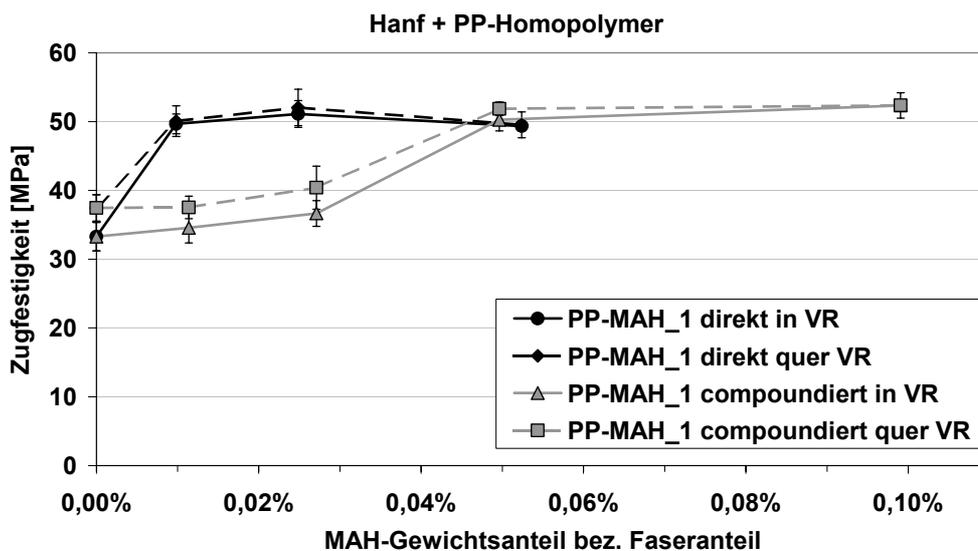


Bild 3.39: Einfluss Compoundierschritt auf die Zugfestigkeit der FKV

Aus dem Verlauf der Zugfestigkeit (Bild 3.39) in Abhängigkeit der eingesetzten Haftvermittlermenge wird der große Einfluss der Haftvermittlerverteilung in der Matrix auf die erreichbaren Verbundeigenschaften deutlich. Durch die Einarbeitung des Haftvermittlers steht nur ein begrenzter Anteil in der Faser-Matrix-Grenzfläche zur Verfügung. Dadurch muss, um identische Eigenschaften des Verbunds zu erreichen, mehr Haftvermittler in den Verbund eingebracht werden.

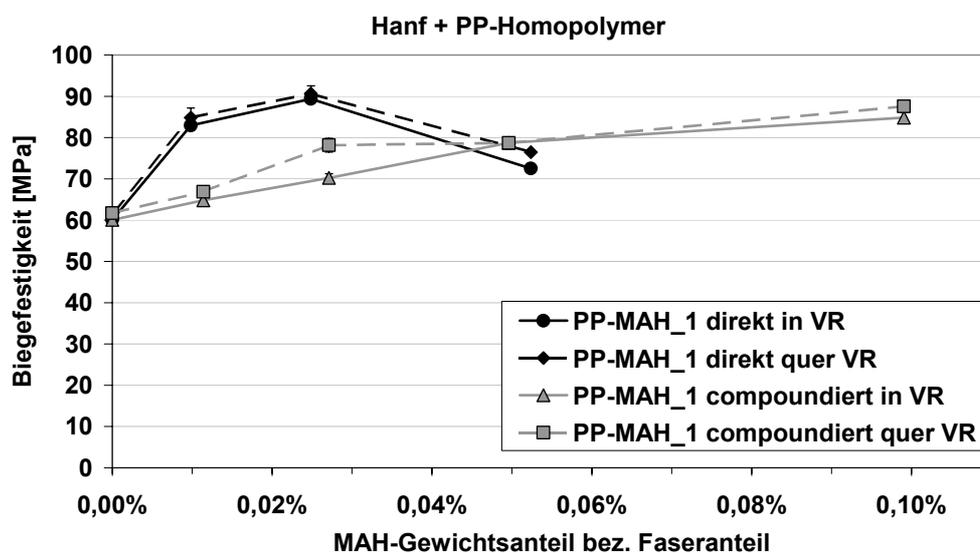


Bild 3.40: Einfluss Compoundierschritt auf die Biegefestigkeit der FKV

Im Umkehrschluss kann bei direkter Extrusion der Matrixfolien mit geringen Haftvermittleranteilen eine hohe Verbundfestigkeit erreicht werden. Die Zugabe von nur 0,01 Gew% PP-MAH, bezogen auf die Fasermasse, bewirkt nach der Compoundierung und Extrusion die Steigerung der Verbundeigenschaften um ca. 1 – 4 %. Wird der Haftvermittler direkt mit der Matrix zu einer Folie extrudiert, erfolgt eine Steigerung der Zugfestigkeit um 35 – 48 % (Bild 3.29). Der Einfluss auf die Biegefestigkeit der Verbunde ist ebenso deutlich (Bild 3.40).

Vergrößerungen der im Zugversuch erzeugten Bruchfläche dieser Verbunde zeigt eine bessere Anbindung der Matrix, die ohne Compoundierschritt verarbeitet wurde (Bild 3.41 links). Die Matrix benetzt die Faseroberfläche und durch die Zugbeanspruchung wurden einzelne Elementarfasern aus dem Faserbündel gezogen. Bei der zuvor compoundierten Matrix ist ein geringer Spalt an der Faser-Matrix-Grenzfläche festzustellen. Durch die Zugbelastung wurde das ganze Faserbündel aus der Matrix gezogen, bevor es durch Faserbruch versagte.

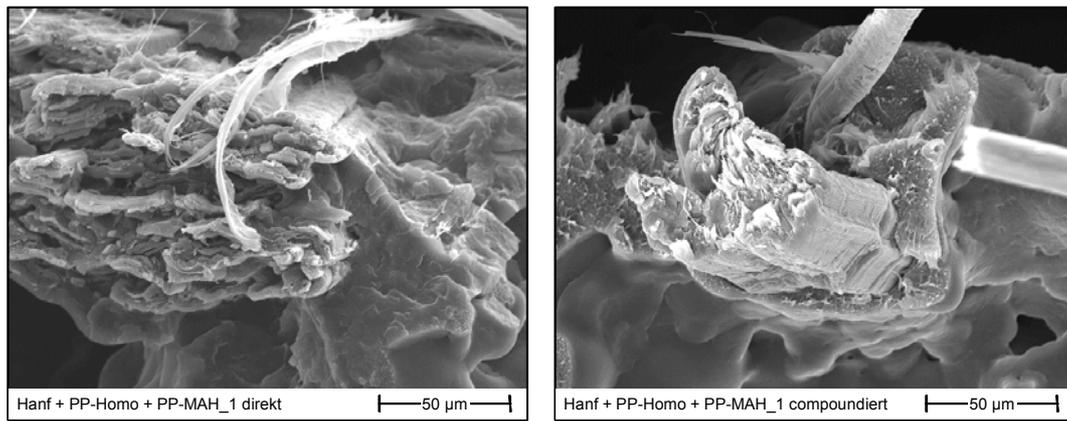


Bild 3.41: Faser-Matrix-Haftung der Verbunde mit ca. 0,01 Gew.% PP-MAH_1

Wie in den vorherigen Kapiteln ausgeführt, bewirkt die Zugabe des Haftvermittlers eine Versprödung des Verbundes und dadurch eine verminderte Schlagzähigkeit. Liegt der Haftvermittler nicht in der Faser-Matrix-Grenzfläche, sondern im Matrixsystem vor, müsste dieser Effekt verstärkt festzustellen sein. Die Schlagzähigkeit der hier untersuchten Verbunde zeigt zwar die Versprödung des Materials durch die Zugabe des Haftvermittlers, das Niveau der Schlagzähigkeit ist jedoch vom Compoundierschritt unabhängig.

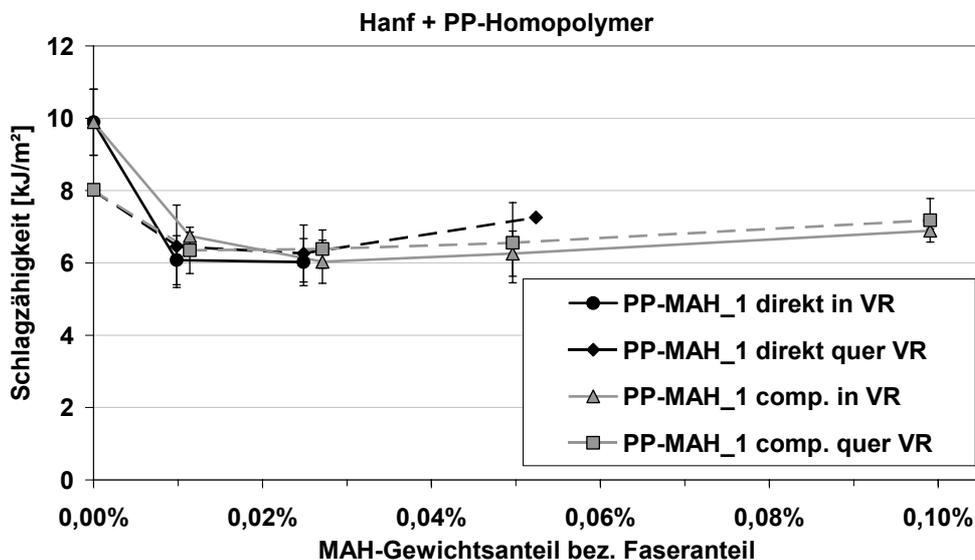


Bild 3.42: Einfluss Compoundierschritt auf die Schlagzähigkeit der FKV

3.6.4 Einfluss der Haftvermittlerapplikation: Suspensionsauftrag

Mit den in Kapitel 2.3 vorgestellten Haftvermittlersuspensionen eröffnet sich die Möglichkeit der Haftvermittlerapplikation auf die Faser während des Trocknungsschrittes vor der Verarbeitung. Zusätzlich wird der Haftvermittler direkt auf die Faseroberfläche

appliziert, wo er in der Faser-Matrix-Grenzfläche zur Verfügung steht. Um das im vorhergehenden Kapitel gefundene Optimierungspotential zu verifizieren, wurden vorgetrocknete Hanf-, Flachs- und Sisalfaservliese mit einer wässrigen PP-MAH-Suspension getränkt und für zehn Stunden bei einer Temperatur von 110 °C im Umluftschrank getrocknet. Die aufgebrauchte Haftvermittlermenge wurde durch Wägen bestimmt.

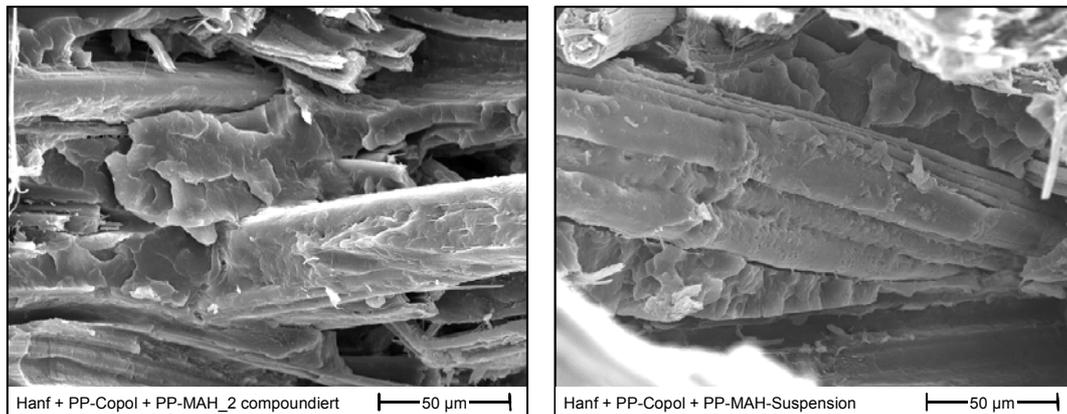


Bild 3.43: Bruchfläche des mit PP-MAH-Suspension modifizierten Verbundes (rechts) und der Referenzprobe (links)

Als Referenz wurden Verbunde mit PP-MAH₂ als Haftvermittler hergestellt. Dazu wurde der Haftvermittler mit dem Polypropylen compoundiert und aus dem erhaltenen Granulat Folien gepresst, die zur Herstellung der Verbunde im Film-Stacking-Verfahren genutzt wurden. PP-MAH₂ bildet auch die Haftvermittlerkomponente der PP-MAH-Suspension. Die Verarbeitungs- und Prüfparameter sind dem Kapitel 3.2 zu entnehmen

Unabhängig vom Applikationsverfahren bewirken beide Haftvermittlersysteme eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung, was durch die gute Benetzbarkeit der Faseroberflächen mit der Matrix (Bild 3.43) und auch durch die Steigerung der Verbundfestigkeit (Bilder 3.44 und 3.45) zu erkennen ist. Bei den mit der Haftvermittlersuspension ausgerüsteten Verbunden wird die maximale Zugfestigkeit bereits bei einem PP-MAH-Gehalt von 0,019 Gew.%, bezogen auf die Fasermasse, erreicht. Für größere Haftvermittleranteile stellt sich ein leicht abfallendes Eigenschaftsniveau der Festigkeit ein. Die im Dreipunktbiegeversuch ermittelte Festigkeit durchläuft ein Maximum bei einem Haftvermittlergehalt von 0,177 Gew.%.

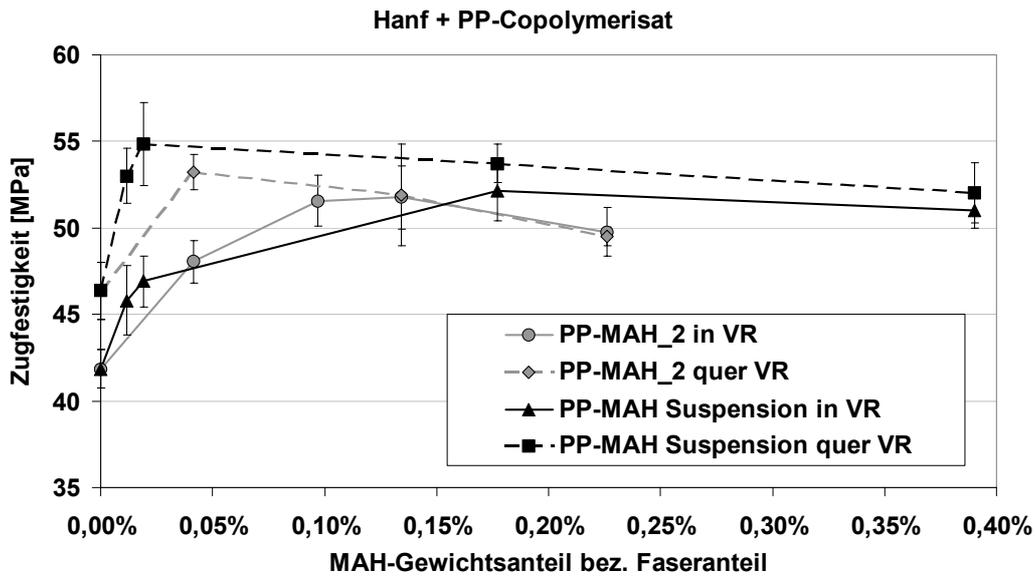


Bild 3.44: Einfluss der HV-Applikation auf die Zugfestigkeit der FKV

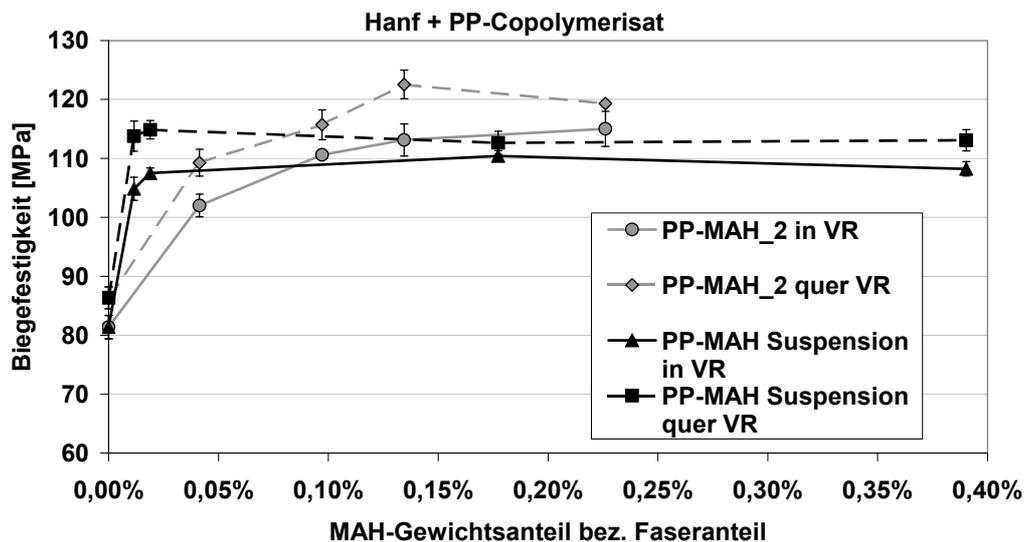


Bild 3.45: Einfluss der HV-Applikation auf die Biegefestigkeit der FKV

Die mit haftvermittlerhaltiger Folie hergestellten Verbunde zeigen auch die Zunahme der Festigkeit durch Zugabe des Haftvermittlersystems. Um die vergleichbare Zugfestigkeit des mit der Suspension modifizierten Verbundes zu erreichen, muss der Haftvermittleranteil in etwa verdoppelt werden. Die Biegefestigkeit dieser Verbunde erreicht bei einem Haftvermittlergehalt von 0,133 Gew.% das Maximum, das über dem der anderen Verbunde liegt.

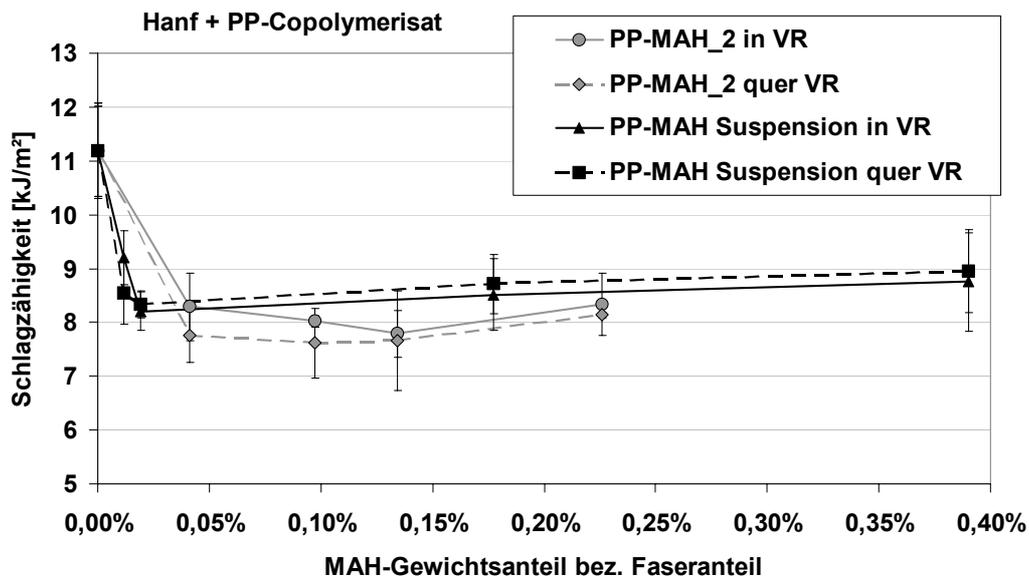


Bild 3.46: Einfluss der HV-Applikation auf die Schlagzähigkeit der FKV

Wie anhand Bild 3.46 zu erkennen ist, bewirkt das Haftvermittlersystem auch bei diesen Verbunden die Reduzierung der Schlagzähigkeit. Die mittels Suspensionsauftrag hergestellten Verbunde zeigen eine etwas höhere Schlagzähigkeit, was durch die Konzentration des Haftvermittlers in der Faser-Matrix-Grenzfläche zu einer geringeren Versprödung des Polypropylens führen könnte. Anhand der in Bild 3.43 dargestellten Bruchflächen kann dies jedoch nicht bestätigt werden.

Außer mit Hanffaserverstärkung wurden auch Verbunde mit Flachs- und Sisalfasern hergestellt, um das Verarbeitungs- und Eigenschaftspotential der PP-MAH-Suspension mit anderen Naturfasern zu quantifizieren.

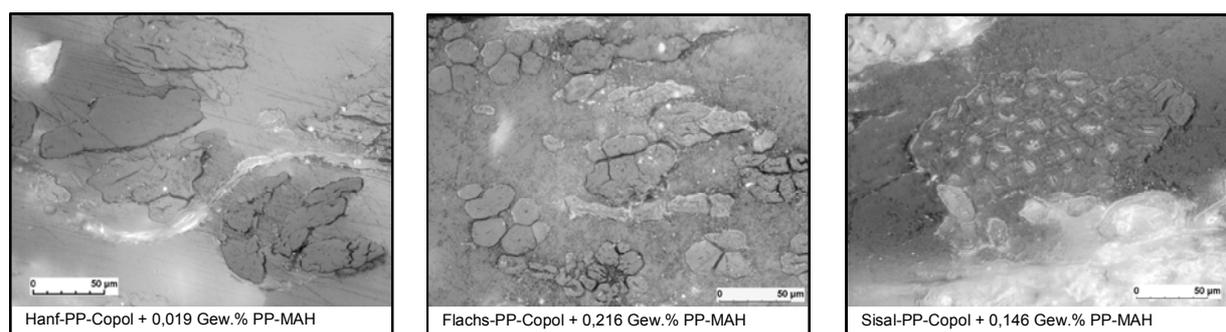


Bild 3.47: Schliffbilder der mit PP-MAH-Suspension modifizierten Verbunde mit optimierter Festigkeit

Bild 3.47 zeigt Schliffbilder der hergestellten Verbunde. Die Imprägnierung der Fasern mit Matrix zeigt keine Fehlstellen, eine Imprägnierung der in den Faserbündeln erkennbaren Poren fand jedoch kaum statt. Die Benetzung der Faseroberfläche ist

gut, lediglich der sisalfaserverstärkte Verbund weist vereinzelt geringe Hohlräume zwischen der Faser und der Matrix auf.

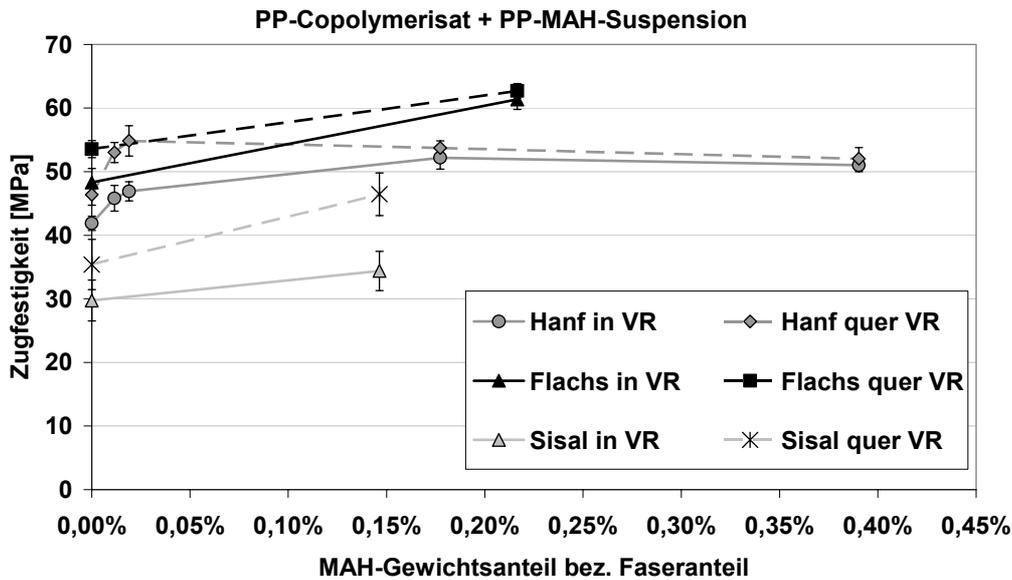


Bild 3.48: Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Zugfestigkeit

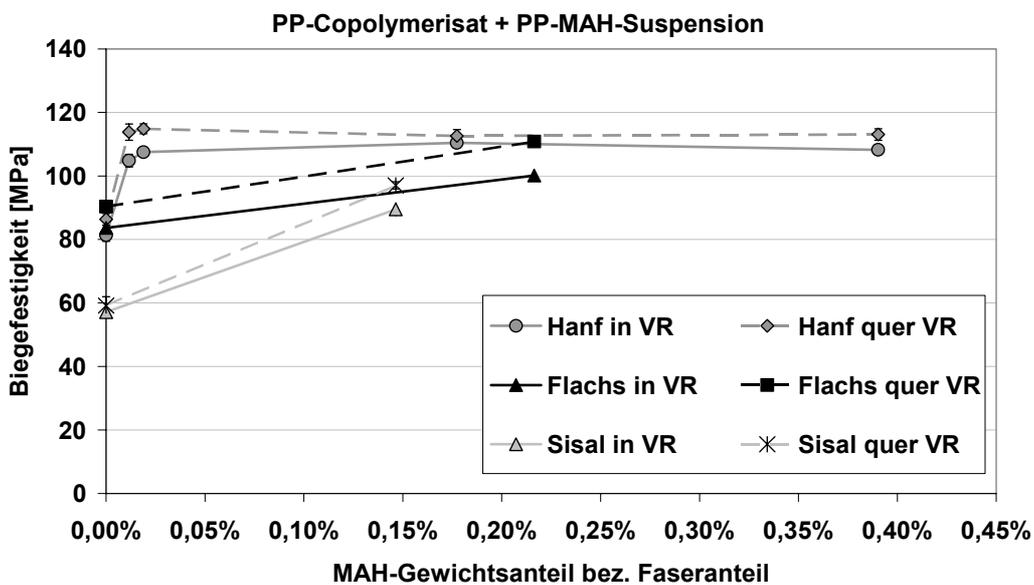


Bild 3.49: Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Biegefestigkeit

In Übereinstimmung mit den an hanffaserverstärkten Materialien gewonnenen Erkenntnissen führt der Einsatz der Haftvermittlersuspension zu einer Verbesserung der Verbundfestigkeit (Bild 3.48 und 3.49) und zur Verringerung der Schlagzähigkeit (Bild 3.50). Die flachfaserverstärkten Materialien besitzen die höchste Zugfestigkeit

der betrachteten Verbunde. Die Biegefestigkeit der bastfaserverstärkten Materialien ist in etwa identisch. Die sisalfaserverstärkten Verbunde offerieren die geringste Festigkeit und Steifigkeit, durch ihre Duktilität jedoch die höchste Schlagzähigkeit. Eine fundierte Aussage über den Mindest- oder Optimalgehalt an Haftvermittler für die flachs- und sisalfaserverstärkten Verbunde kann nicht getroffen werden, da jeweils nur ein Referenzmaterial hergestellt wurde.

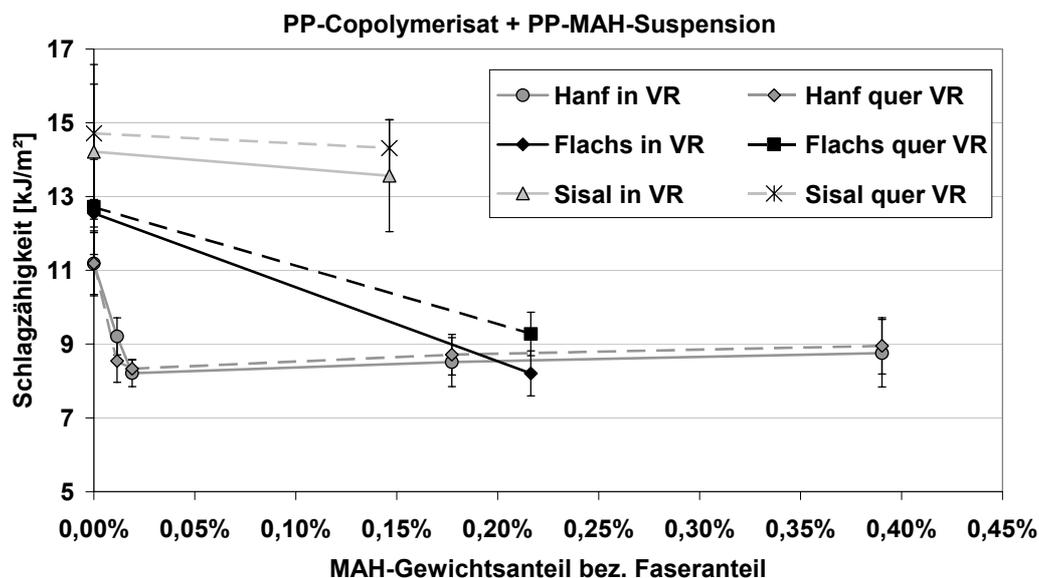


Bild 3.50: Auftrag des Haftvermittlers als Suspension: Einfluss des PP-MAH-Gehaltes auf die Schlagzähigkeit

Außer zusammen mit dem Polypropylen können Haftvermittlersysteme auch direkt in Form von Suspensionen auf das Faserhalbzeug aufgebracht werden. Durch die Möglichkeit die Suspension mit Wasser zu verdünnen, können auf einfachem Wege auch äußerst geringe Haftvermittlermengen direkt in die Faser-Matrix-Grenzschicht eingebracht werden, wo schon geringe PP-MAH-Gehalte eine deutliche Steigerung der Faser-Matrix-Haftung bewirken. Vor dem Hintergrund einer kostenoptimierten Herstellung von Verbunden aus naturfaserverstärkten Thermoplasten erscheint dies ein sehr effizienter Weg der Haftvermittlerapplikation zu sein, der auf der anderen Seite längere Trocknungszeiten der Vliese, aufgrund der zusätzlich eingebrachten Wassermenge, bedingt.

3.6.5 Einfluss des Haftvermittlergehaltes auf das Werkstoffverhalten

Maleinsäureanhydridgepfropftes Polypropylen ist in Form verschiedener Compounds am Markt erhältlich, die sich durch Unterschiede im Haftvermittlergehalt und zugleich in der Molmassenverteilung auszeichnen. Es konnten keine Compounds identifiziert werden, die sich in nur einer Kenngröße unterscheiden. Inwieweit sich diese Parameter auf die Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung der Verbunde auswirkt, ist in diesem Kapitel zu klären.

Hanffaserverstärktes PP-Homopolymer wurde mit PP-MAH_1 und PP-MAH_2 modifiziert, indem der Haftvermittler mit dem Polymer compoundiert und zu Folien extrudiert wurde. Die Plattenherstellung erfolgte im Film-Stacking-Verfahren mit den in Kapitel 3.2 dargestellten Parametern. Die Charakterisierung und Auswertung der Ergebnisse erfolgte analog zu den bisherigen Untersuchungen. Das Gewichtsmittel des PP-MAH_1 beträgt mit 250.000 g/mol etwa das 20-fache des Gewichtsmittels des PP-MAH_2, der PP-MAH-Gewichtsanteil im Compound beträgt mit 1 % jedoch nur ein Fünftel. Die Haftvermittler wurden im Compoundierschritt in Anteilen von 3 Gew.% und 5 Gew.% dem PP-Homo zugegeben. Zusätzlich wurde ein Compound mit einem PP-MAH_1-Anteil von 1 Gew.%, bezogen auf das PP-Homo, hergestellt. Durch die unterschiedlichen PP-MAH-Gehalte in den Haftvermittlercompounds ergab sich ein auf die eingesetzte Fasermasse bezogener PP-MAH-Anteil zwischen 0,01 Gew.% und 0,4 Gew.%. Der Anteil in mit PP-MAH_1 hergestellten Verbunden ist dabei geringer als der in mit PP-MAH_2 modifizierten FKV.

Beide Haftvermittler bewirken die deutliche Steigerung der Zugfestigkeit um 42 % bis 57 % und der Biegefestigkeit um bis zu 108 %. Das mit PP-MAH_1 modifizierte Material zeigt das Erreichen einer haftvermittlerunabhängigen Zugfestigkeit von ca. 52 MPa ab einem PP-MAH-Gehalt von 0,05 Gew.%, bezogen auf die Fasermasse. Die mit PP-MAH_2 modifizierten Verbunde erreichen das Niveau bei der geringsten zugegebenen Haftvermittlermenge von 0,13 Gew.%. Ein ähnliches Bild zeigt der Einfluss des Haftvermittlergehaltes auf die Biegefestigkeit. Das mit PP-MAH_2 modifizierte Material zeigt keine weitere Zunahme der Biegefestigkeit ab einem Haftvermittlergehalt von 0,13 Gew.%. Die Biegefestigkeit der mit PP-MAH_1 modifizierten Verbunde steigt linear mit der zugegebenen Haftvermittlermenge an.

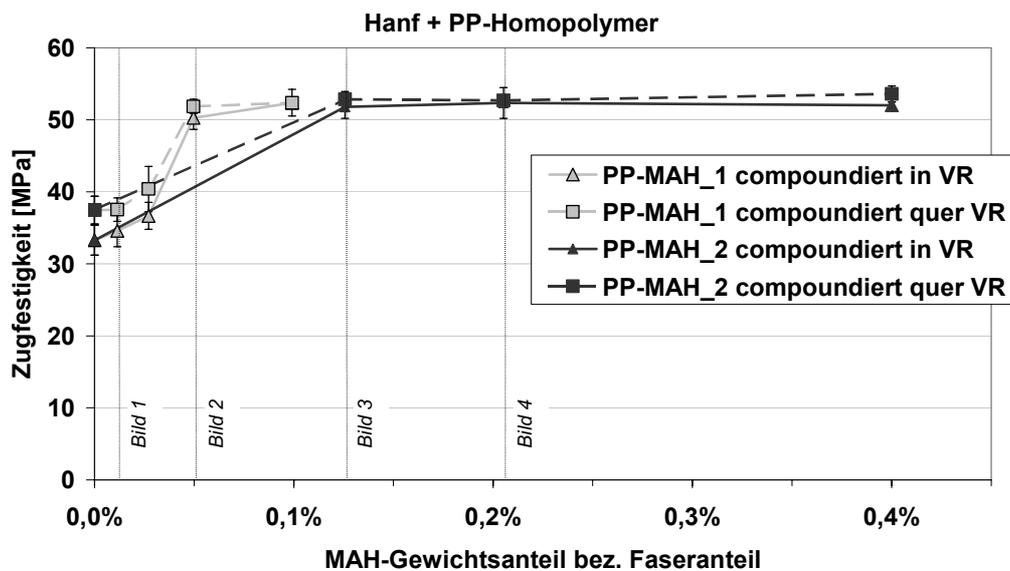


Bild 3.51: Einfluss des Haftvermittlercompounds auf die Zugfestigkeit von Hanf-PP-Verbunden

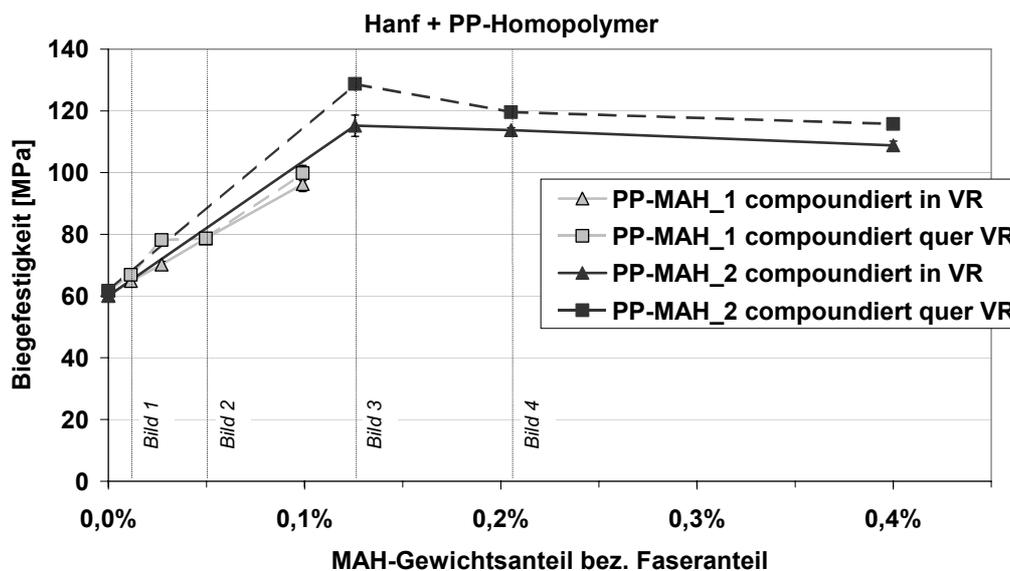


Bild 3.52: Einfluss des Haftvermittlercompounds auf die Biegefestigkeit von Hanf-PP-Verbunden

Aus dem Vergleich beider Diagramme (Bild 3.51 und 3.52) kann auf ein einheitliches Materialverhalten beider Verbunde, unabhängig von der Molmassenverteilung des eingesetzten Haftvermittlers geschlossen werden. Lediglich der PP-MAH-Gehalt bewirkt die Änderung der Festigkeit.

Die Schlagzähigkeit der Verbunde zeigt ein entsprechendes Verhalten, denn bereits geringe Anteile an PP-MAH führen zum deutlichen Rückgang der Schlagzähigkeit.

Höhere PP-MAH-Anteile wirken sich dagegen kaum auf das niedrige Schlagzähigkeitsniveau aus.

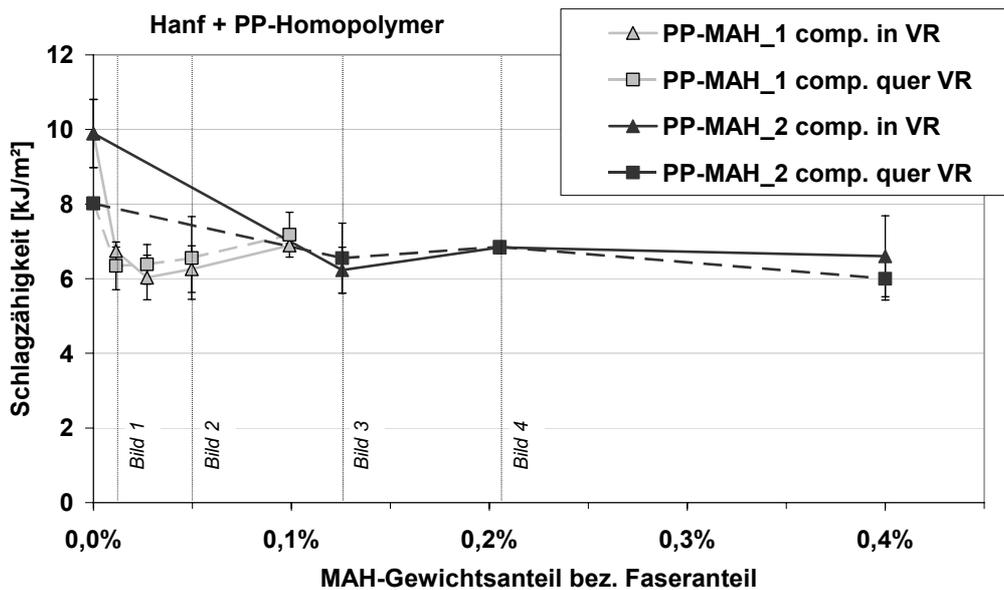


Bild 3.53: Einfluss des HV-Compounds auf die Schlagzähigkeit von Hanf-PP-Verbunden

In Bild 3.54 sind dazu die Bruchflächen einiger Verbunde dargestellt. In den Bildern 3.51 bis 3.53 sind Referenzlinien mit der Angabe des jeweiligen Bruchflächenbildes eingezeichnet. Im Bild 1 beträgt der Haftvermittleranteil 0,01 Gew.%, im Bild 2 0,05 Gew.%, im Bild 3 0,13 Gew.% und im Bild 4 0,21 Gew.%, jeweils auf die Fasermasse bezogen. Die Bruchfläche des hanffaserverstärkten PP-Homo ist in Bild 3.33, oben rechts dargestellt. Sollte das Verhalten der untersuchten Verbunde unabhängig von der Molmassenverteilung der eingesetzten Haftvermittlercompounds nur vom fasermassenbezogenen PP-MAH-Gehalt abhängen, müsste auch anhand der Bruchflächen ein einheitliches Bild abzuleiten sein.

Bild 1 zeigt eine flächig-spröde Polypropylenmatrix, in die Hanffaserbündel eingebettet sind. Die Faseroberfläche ist kaum von der Matrix benetzt und in der Faser-Matrix-Grenzfläche ist teilweise ein Hohlraum zu erkennen, der auf eine schlechte Anbindung schließen lässt. Der in Bild 2 dargestellte Verbund wird auch von einer spröden Matrix und Faserbündel mit unbenetzter Oberfläche gebildet, teilweise wurden die Faserbündel durch die Bruchkraft in kleinere Faserbündel zerteilt. Hohlräume in der Faser-Matrix-Grenzfläche sind kaum zu erkennen. Der Auszug der Fasern scheint das dominierende Versagensverhalten zu sein. In Bild 3 ist der Verbund mit

der größten Festigkeit dargestellt. Die Fasern sind überwiegend gebrochen und teilweise sind Risse in den Matrixbereichen zu erkennen. Einige Faserbündel sind durch den Bruch bis in die Elementarfasern zerteilt. Das Versagensverhalten ist vom Bruch der Matrix, der Fasern und dem Aufspießen der Faserbündel gekennzeichnet. In Bild 4 nimmt die Zahl der erkennbaren Elementarfasern deutlich zu und die Matrixbereiche zeigen tiefe Risse, die sich bis in die Faserbündel auswirken. Die vier Bruchbilder zeigen ein einheitliches Verhalten, dass von der Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung und der zunehmenden Versprödung der Matrix dominiert wird. Abweichungen durch die Veränderungen im Matrixsystem, die durch die unterschiedlichen Haftvermittlercompounds verursacht werden könnten, sind keine erkennbar.

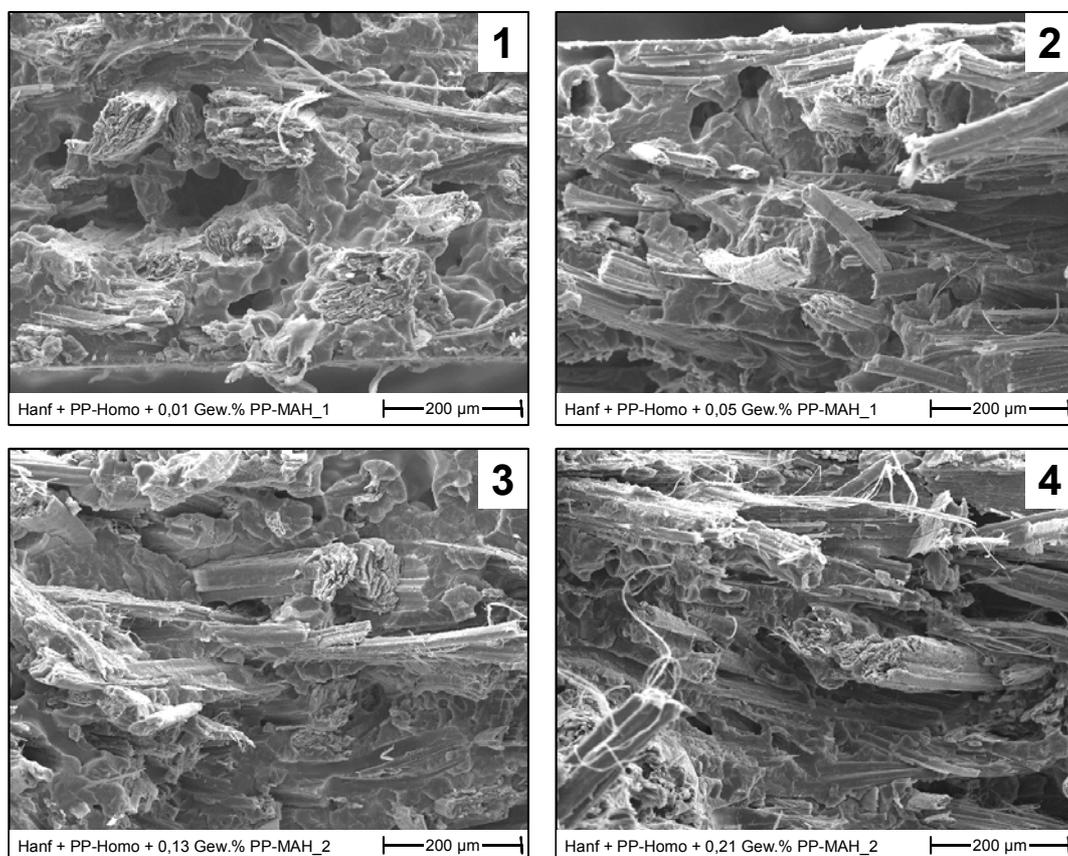


Bild 3.54: Bruchfläche der Hanf-PP-Zugproben mit unterschiedlichen Haftvermittlercompounds

Somit liegt der Schluss nahe, dass Unterschiede in der Molmassenverteilung der eingesetzten Haftvermittlercompounds bei den hier verwendeten geringen Anteilen am Matrixsystem keine bedeutende Rolle spielen. Lediglich der für die Faser-Matrix-Grenzfläche zur Verfügung stehende Anteil an PP-MAH bewirkt eine Änderung der Verbundeigenschaften.

3.6.6 Übersicht der Ergebnisse der statischen Pressversuche

Im Zuge der presstechnischen Verarbeitung naturfaserverstärkter Thermoplaste in statischen Pressverfahren konnten Verarbeitungs- und Materialparameter festgelegt werden, die zur Umsetzung im Fließpressverfahren wichtig sind. Die bedeutenden Problematiken in der Verarbeitung von Naturfasern in Thermoplasten werden durch die organische Herkunft der Fasern verursacht. Speziell die Degradationsneigung der Fasern unter erhöhtem Druck und Temperatur und die unbefriedigende Faser-Matrix-Haftung der Verbunde, erschweren den Einsatz dieser FKV.

Durch den Vergleich von Holz- und Bastfasern, die sich in den Anteilen der chemischen Bestandteile unterscheiden, konnte der Einfluss der Verarbeitungsparameter Druck und Temperatur auf die Verbundeigenschaften gezeigt werden. Das optimale Temperatur-Druck-Regime wird von der chemischen Zusammensetzung der Fasern determiniert und wurde für geröstete Bastfasern zu 190 °C Pressmassentemperatur und 1,5 MPa Pressdruck identifiziert. Der während der Verarbeitung aufzubringende Mindestzeitbedarf wird durch das Aufheizverhalten der Fasern in der temperierten Kavität und das Imprägnierverhalten der Matrix bestimmt. Im Hinblick auf den Einsatz von Haftvermittlersystemen wurde der maximale Stofftransport des Haftvermittlers in die Faser-Matrix-Grenzfläche modelliert. Aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit muss der Stofftransport nicht bei der Festlegung des Mindestzeitbedarfs berücksichtigt werden.

Um die Anbindung der Fasern an die Matrix zu optimieren, wurde der Einfluss verschiedener Verfahren zur Fasermodifizierung und der Einsatz eines Haftvermittlercompounds untersucht. Das Trocknen der Faserhalbzeuge vor der Verarbeitung hat sich als einfaches und effektives Mittel zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung gezeigt. Bei allen FKV konnte die Zugfestigkeit gesteigert werden (Hanf 16 – 19 %, Flachs 31 – 36 %, Sisal 8 – 11 %). Durch das Entfernen von Staub und wasserlöslichen Substanzen im Waschprozess konnte lediglich die Zugfestigkeit der Sisal-FKV um bis zu 37 % verbessert werden. Teilweise führte der Waschprozess jedoch zu einer Verschlechterung der Faser-Matrix-Haftung.

Mittels des Mercerisierverfahrens wurden Faserbestandteile aus den Verstärkungsfasern entfernt und die Fasern zu FKV verarbeitet. Der verbesserte Faseraufschluss wird von einer schlechteren Benetzbarkeit der Faseroberfläche mit der Matrix beglei-

tet, weshalb keine Steigerungen der Verbundfestigkeit zu erkennen waren. Die Schlagzähigkeit der Verbunde konnte jedoch deutlich gesteigert werden.

Der Einsatz von Haftvermittlercompounds auf Basis Maleinsäureanhydrid, die als Bindeglied in der Faser-Matrix-Grenzschicht fungieren, bewirkte die Steigerung der Zugfestigkeit um bis zu 58 % im Vergleich zu den mit getrockneten Fasern hergestellten Verbunden. Die Biegefestigkeit der Verbunde konnte um bis zu 109 % gesteigert werden. Die Schlagzähigkeit ging dabei auf etwa 60 % – 80 % zurück. Die größte Zugfestigkeit konnte dabei mit Flachs als Verstärkungsfasern erzielt werden, die beste Schlagzähigkeit mit sisalfaserverstärkten Verbunden. Unterschiede in den Verbundeigenschaften durch den Ersatz des PP-Copolymerisats durch ein PP-Homopolymer konnten unter dem Zusatz des Haftvermittlers nicht beobachtet werden.

Die Applikation des Haftvermittlercompounds im FKV hat deutliche Auswirkungen auf die Effektivität und somit auf die einzusetzende Menge des Haftvermittlers. Je näher der Haftvermittler der Faseroberfläche zu Beginn des Imprägnierschrittes ist, desto geringer ist die einzusetzende Menge zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung. Geringste Mengen wurden bei der Applikation des Haftvermittlers als wässrige Suspension auf das Faserhalbzeug benötigt. Wird der Haftvermittler mit der Matrix innig compoundiert, behindert die homogene Verteilung des HV-Compounds im Matrixsystem die effektive Verfügbarkeit des Haftvermittlers in der Faser-Matrix-Grenzschicht, weshalb zur Erreichung der identischen Verbundfestigkeit eine größere Menge an Kopplungssubstanz einzubringen sind.

Der Vergleich verschiedener Haftvermittlercompounds, die über die identische reaktive Komponente verfügen, zeigt, dass das Verhältnis der Maleinsäuregruppen zur Fasermasse der entscheidende Parameter zur Dosierung des Haftvermittlers darstellt. Die mittlere Molmassenverteilung des Compounds zeigte im Rahmen der geringen eingesetzten Haftvermittleranteile keinen Einfluss auf die Verbundeigenschaften.

4 Fließpressen naturfaserverstärkter Thermoplaste

Das Fließpressen glasfaserverstärkter Kunststoffe ist ein seit Jahren am Markt etabliertes Verarbeitungsverfahren. Allgemein wird zwischen der Verarbeitung duroplastischer und thermoplastischer Pressmassen unterschieden. Kennzeichnend für den Prozess ist das dreidimensionale Fließen der Pressmasse bis zum Erreichen der Werkzeugränder, dass durch das Schließen der Kavität und der Aufbringung des Verarbeitungsdrucks hervorgerufen wird. Die Pressmasse, bestehend aus einer Mischung der Fasern und der Matrix, bedeckt dabei nicht vollständig die Kavität, um den Fließprozess und die damit verbundene Umorientierung der Verstärkungsfasern in Fließrichtung zu ermöglichen.

Das Fließpressen faserverstärkter Thermoplaste findet breite Anwendung bei der Verarbeitung glasmattenverstärkter Thermoplaste (GMT) [87, 88]. Bereits Anfang der 90er Jahre wurde ein naturfaserverstärktes Pendant mit Sisal- oder Flachsfaserverstärkung entwickelt und am Markt positioniert [89]. Die Aufheizung der flächigen Halbzeuge erfolgt analog dem GMT-Prozess im Umluftofen. Bei der Verarbeitung wird das über Schmelztemperatur der Matrix erhitzte Plastifikat in die temperierte Kavität eingelegt und zu Bauteilen verpresst.

Im Bereich der faserverstärkten Thermoplaste konnten mit der Entwicklung langfaserverstärkter Pressgranulate (LFT), bzw. der Serieneinführung des LFT-Direktverfahrens erfolgreich neue Wege der Halbzeugfertigung und der halbzeuglosen Herstellung glasfaserverstärkter Thermoplaste beschrritten werden. Die in Schneckenplastifizierern und Extrudern erzeugten fließfähigen Plastifikate, sind im Bereich der naturfaserverstärkten LFT-Granulate noch nicht [90] für Serienanwendungen verfügbar. Tröster et al. [91] und Reußmann et al. [92] berichten über die momentan aktuelle Entwicklung des LFT-Direkt-Verfahrens, bei dem die Compounding der Matrix und das Einarbeiten der Fasern in einer Anordnung aus Ein- und Zweisneckenextrudern vollzogen wird. Die Verarbeitung von Naturfasern wird noch als Zukunftspotential des Verfahrens angeführt. Schlößer et al. [93] dagegen zeigen die Möglichkeiten des Pressens von Plastifikaten aus naturmattenverstärkten Thermoplasten (NMT) in der Serienproduktion automobiler Außenbauteile auf. Auch bei diesen Verarbeitungsverfahren ist der thermischen Degradationsneigung naturfaserverstärkter Thermoplaste Rechnung zu tragen. Tabelle 4.1 zeigt typische Verarbei-

tungsparameter des Fließpressens in Abhängigkeit der Verstärkungsfaser und des Halbzeugs.

Tabelle 4.1: Vergleich der Pressparameter

Material	Nadel-GMT	NMT	PP-GF-LFT	PP-NF-LFT
Faser	Glas	Flachs, Sisal	Glas	Jute
Matrix	PP	PP	PP	PP
Ofentemp. [°C]	235	200		
Umluft ein	ja	ja		
Plastifizierer Temp. Zone 1 (Einzug) [°C]			200	155
Temp. Zone 2 [°C]			205	160
Temp. Zone 3 [°C]			205	160
Temp. Zone 4 [°C]			205	165
Temp. Zone 5 [°C]			220	165
Temp. Zone 6 (Austrag) [°C]			230	170
Staudruck [bar]			40	30 - 100
Vortrocknen	nein	nein	nein	ja
Plastifikattemp. [°C]	235	200	235	185 – 200
Plastifizierzeit [s]	480	480	110	110
Werkzeugtemp. [°C]	70 - 80	70 - 80	70 - 80	70 - 80

Innerhalb der hier dargestellten Untersuchungen kam ein Jute-PP-Stäbchengranulat (LFT) zum Einsatz. Aus Sisalfasern und Thermoplastpulver wurde ein dosierfähiges Halbzeug (Pellet) hergestellt und analog zum LFT im Plastifizier-Press-Prozess verarbeitet. Als Referenzmaterial wurden Sisalfasern und verschiedene Thermoplastpulver im Plastifizierer zur direkten Herstellung von Pressmassen ohne Halbzeugschritt genutzt.

4.1 Probenherstellung und Charakterisierung der Verbunde

Aus den Materialien wurden ebene Platten mit einem Fasergewichtsanteil von 30 % (Jute 21,8 Vol.%, Sisal 24,5 Vol.%) gepresst und hinsichtlich des Verarbeitungs- und Eigenschaftsprofils, sowie des Einflusses unterschiedlicher Haftvermittlergehalte charakterisiert.

Basierend auf den in Kapitel 3 dargestellten Ergebnissen, wurde die Plastifikattemperatur auf 190 °C festgelegt. Der Pressdruck bewirkt den dreidimensionalen Fluss des

Plastifikats in der Kavität und ist deshalb mit 17,5 MPa deutlich höher, als der in den statischen Pressversuchen gefundene Verarbeitungsdruck. Vor der Verarbeitung wurden die einzusetzenden Halbzeuge, sowie das Haftvermittlergranulat, bei einer Temperatur von 110 °C für 12 h entweder in einem Granulattrockner (Stäbchengranulat, PP-MAH_2) oder in einem Umlufttrockenschrank (Sisalvlies, Pellets) getrocknet.

Die oben aufgeführten Halbzeuge wurden im absatzweise arbeitenden Plastifizier-Press-Prozess zu ebenen Platten verpresst. Die Plattendicke ergab sich aus der eingelegten Pressmasse zu 2,7 – 4,0 mm. Bei dem verwendeten Plattenwerkzeug handelt es sich um ein öltemperierbares Tauchkantenwerkzeug, das während der Pressverarbeitung über eine nahezu konstante Oberflächentemperatur verfügt. Bei allen Pressungen betrug die Matrizen- und die Matrizenoberflächentemperatur 70 °C und die Matrizenunterflächentemperatur 80 °C.

Zur Plastifizierung der Halbzeuge kam ein Einschnecken-Horizontal-Plastifizierer mit einem Schneckendurchmesser von 80 mm und einem L/D-Verhältnis von 26:1 zum Einsatz. Der Austragsdüsendurchmesser betrug 80 mm. Der Staudruck wurde zu 50 bar gewählt. Verpresst wurden die Halbzeuge auf einer servohydraulischen parallelgeregelten Rahmenpresse. Die Plastifizierzeit betrug ca. 165 Sekunden, die Presszykluszeit 70 Sekunden.

Aus den erhaltenen Platten wurden aus dem Fließbereich je fünf Probekörper in Hauptfließrichtung und senkrecht dazu in Nebenfließrichtung für die Charakterisierung der Zugeigenschaften (180 mm x 25 mm), der Biegeeigenschaften (100 mm x 25 mm) und der Schlagzähigkeit (50 mm x 10 mm) entnommen. Die Dicke der Probekörper entsprach der Plattendicke.

Zur Charakterisierung der mechanischen Materialeigenschaften unter quasistatischer Last wurden Zugversuche nach DIN EN ISO 587 durchgeführt. Die Einspannlänge der Probekörper betrug 100 mm. Sämtliche Messungen fanden unter einer quasistatischen Belastung mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min bei 23 °C und 55 %r.F. statt. Zusätzlich wurden Dreipunktbiegeversuche nach DIN EN ISO 178 durchgeführt. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug 5 mm/min, das Verhältnis von Stützweite zu Plattendicke 16:1. Schlagbiegeversuche nach DIN EN ISO 179 an ungekerbten Probekörpern mit einer Schlagmasse von 2,16 kg vervollständigen das

zerstörende Werkstoffprüfprogramm. Die Kennwerte der fünf innerhalb einer Richtung aus den Platten entnommenen Probekörper wurde arithmetisch gemittelt, die Standardabweichung berechnet und als Fehlerbalken in die Diagramme übernommen.

Auf eine Normierung der Kennwerte analog zu den Untersuchungen in Kapitel 3 wurde verzichtet, da die Platten eine inhomogene Faserausrichtung aufwiesen. Bei den mit Naturvliesen verstärkten Verbunden im vorigen Kapitel sind die Fasern unge-richtet, so dass sich theoretisch ein fast homogenes Eigenschaftsprofil des Materials einstellt. Bei fließgepressten Bauteilen ist die Orientierung der Fasern in verschiedenen Bereichen der Bauteile erwünscht. Eine Extrapolation der quer zur Faserrichtung gemessenen Eigenschaften zu höheren Fasergehalten verfälscht die Materialeigenschaften, da diese quer zur Verstärkungsfaser von den Matrixeigenschaften bestimmt werden. Aus der Größe der Standardabweichung der Messwerte kann außerdem auf die Homogenität der Faserverteilung geschlossen werden. Diese Betrachtungen sind dem jeweiligen Unterkapitel zu entnehmen.

Untersuchungen zur Faser-Matrix-Haftung, zum Versagensverhalten und zur Faserverteilung wurden analog zu Kapitel 3 mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Bei den im Folgenden angeführten Betrachtungen werden die Begriffe „in Hauptfließrichtung“ (HFR) und „in Nebenfließrichtung“ (NFR) zur Kennzeichnung der Lage der Probekörper in den Bauteilen, bzw. Platten benutzt. Die Hauptfließrichtung ist gegenüber der Nebenfließrichtung durch einen deutlich längeren Fließweg des Materials bis zum Erreichen des Kavitätsrandes gekennzeichnet und befindet sich senkrecht zur eingelegten Plastifikatlänge. Die Bezugsgröße der Probekörper ist die Länge der Proben.

4.2 Fließpressen naturfaserverstärkter Stäbchengranulate

Im Rahmen der hier dargelegten Ergebnisse wurden Fließpressversuche mit jutefaserverstärktem Polypropylen durchgeführt. Das Material wurde als LFT-Stäbchengranulat unter Serienbedingungen im Imprägnierprozess (Kapitel 4.2.1) hergestellt und im Plastifizier-Press-Verfahren verarbeitet. Bild 4.1 links (A) zeigt das LFT-Stäbchengranulat und die dem Plastifizierer entnommene Pressmasse. Bild 4.1 rechts zeigt ein im Fließpressverfahren hergestelltes Versuchsbauteil mit Rippen.

Das eingesetzte LFT-Granulat ist ein mit 30 Gew.% Jutefasern verstärktes Polypropylen, bei dem produktionsbedingt verzwirnte Jutefasern mit der Matrix ummantelt wurden. Das Stäbchengranulat weist eine Faserlänge entsprechend der Granulatlänge von 25 mm, bei einem Granulatquerschnitt von 3,4 x 2,2 mm auf. Die Faserbündel sind, außer an den Schnittflächen, vom Polypropylen umschlossen.

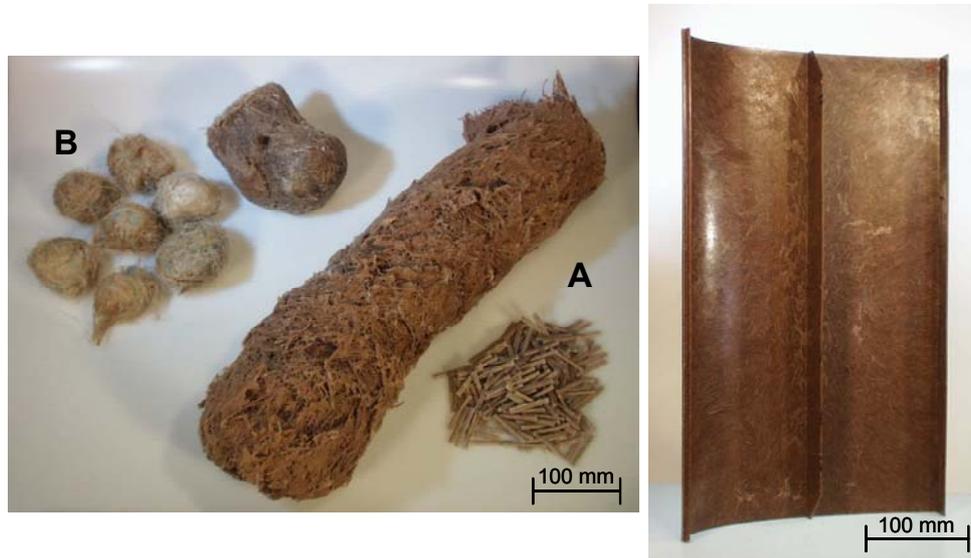


Bild 4.1: LFT-Stäbchengranulat (links A), daraus hergestelltes Bauteil (rechts) und Sisal-PP-Pellets (links B)

Je 400 g Stäbchengranulat wurden mit Haftvermittlercompound PP-MAH_2 als Granulat von Hand vermischt und dem Plastifizierer zugegeben, um ein homogenes Mischungsergebnis zu erzielen. Mit den in Tabelle 4.1 dargestellten Verarbeitungsparmetern wurde eine Pressmassentemperatur von 191 °C erreicht.

4.2.1 Herstellung naturlangfaserverstärkter Stäbchengranulate

Das LFT-Stäbchengranulat wurde im Imprägnierverfahren, bei dem ein endloser Faserstrang über die Oberfläche eines porösen Rades aus Sintermetall gezogen wird, hergestellt [94]. Das Matrixmaterial dringt durch einen Extruder verflüssigt durch die Poren des Rades an die Oberfläche und imprägniert die Fasern. Nach einer Kalibrierung über geeignete Düsen kann das Stäbchengranulat geschnitten werden. Da Naturfasern nicht endlos sind, müssen textile Halbzeuge, speziell Garne oder Zwirne eingesetzt werden, die in der Lage sind, die im Prozess eingebrachten Zugkräfte zur Erzeugung des Imprägnierungsdrucks zu ertragen. Nachteilig beim Einsatz verzwirn-

ter Fasern ist die Faserdrehung, die im Granulat erhalten bleibt und nur durch hohe Staudrücke während des Plastifizierens vermindert werden kann [32].

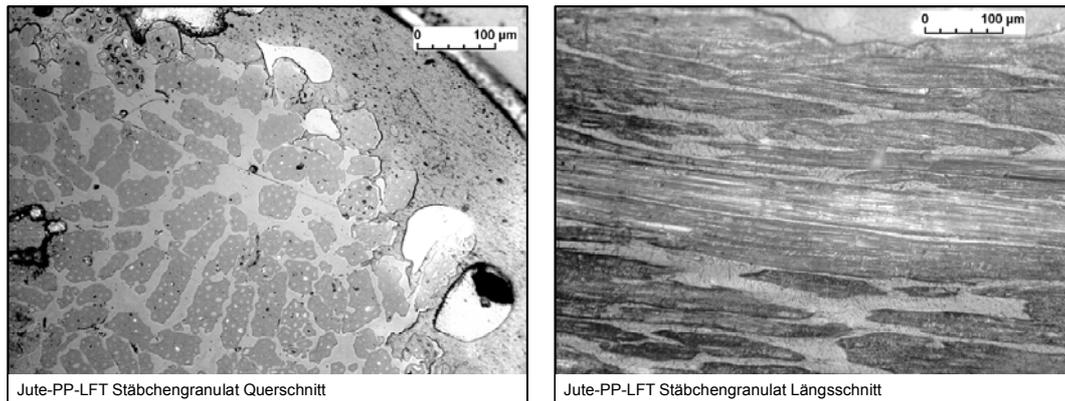


Bild 4.2: Quer- und Längsschnitt des Jute-PP-LFT Stäbchengranulats

Die Verstärkungsfasern liegen nicht unidirektional, sondern in Bogenform im Stäbchengranulat vor. Dies ist auch im Längsschnitt des Stäbchengranulats zu erkennen (Bild 4.2 rechts). Das mittlere Faserbündel ist entlang der Längsachse geschnitten, die ober- und unterhalb liegenden Faserbündel schief zur Längsachse, was durch die Faserdrehung im Zwirn hervorgerufen wird. Die Faserbündel sind bereits im unverarbeiteten Halbzeug fast vollständig imprägniert, wie im Querschnitt des Halbzeugs in Bild 4.2 links zu erkennen ist.

4.2.2 Einfluss der Fließweglänge auf die Eigenschaften der Verbunde

Im Fließpressprozess wird das Plastifikat in der Kavität positioniert und verpresst. Je nach der dabei zurückzulegenden Fließweglänge richten sich die Verstärkungsfasern entlang der Strömung aus. Um den Einfluss dieses Effektes auf die Vereinzelung der verzwirnten Jutefasern im Bauteil zu untersuchen, wurden Platten mit mittig in der Kavität und Platten mit in Randlage positionierter Pressmasse hergestellt, so dass die Fließweglänge nahezu verdoppelt werden konnte.

Bei den aus LFT-Stäbchengranulat hergestellten Verbunden existiert ein deutlicher Einfluss der im Bauteil vorhandenen Fließwege auf das mechanische Eigenschaftsprofil der Verbunde. Versuche mit kurzen Fließwegen, zeigen wahllos orientierte Verstärkungsfasern, was sich in einer niedrigeren Verbundfestigkeit auszeichnet. Die Abhängigkeit der Messwerte von der Fließrichtung ist deutlich geringer, als bei den Materialien mit langen Fließwegen. Quer zur Faserrichtung beträgt die Zugfestigkeit der Materialien mit langen Fließwegen weniger als 50 %.

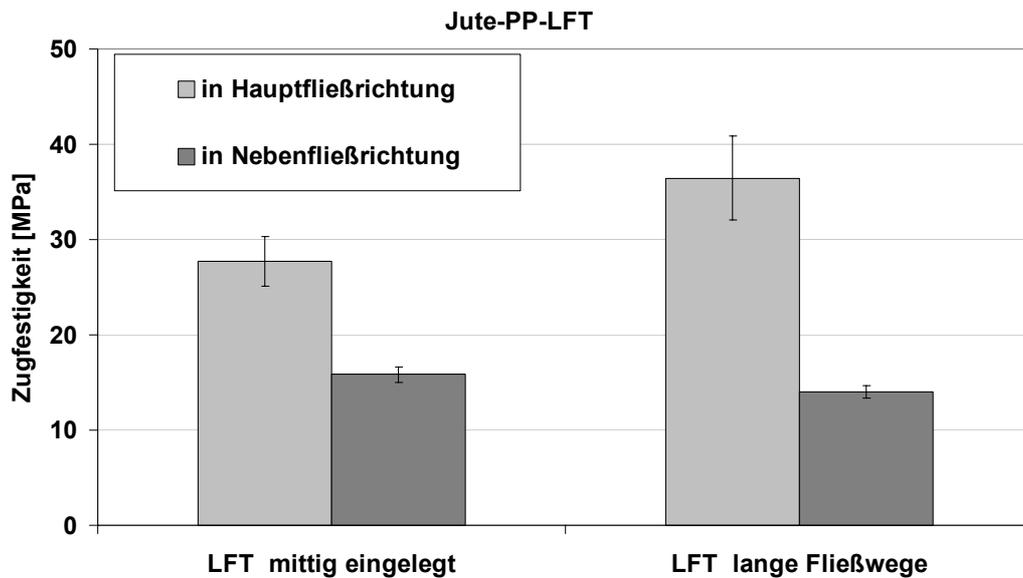


Bild 4.3: Einfluss des Fließwegs auf die Zugfestigkeit von Jute-PP

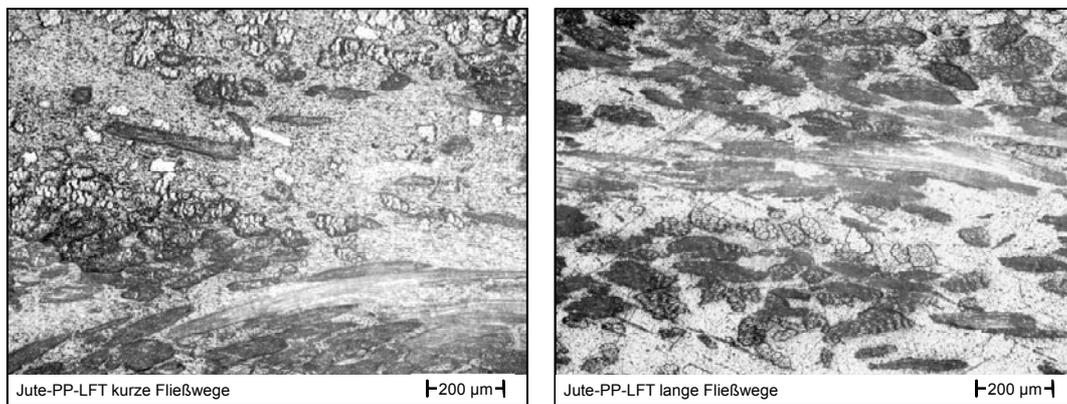


Bild 4.4: Schlibbilder von Jute-PP-LFT mit unterschiedlichen Fließweglängen

Bild 4.4 zeigt die Faserverteilung der Verbunde. In dem mit kurzen Fließwegen hergestellten Material (links) sind die Faserbündel ohne Vorzugsrichtung angeordnet. In etwa die Hälfte der Fasern ist senkrecht, die andere Hälfte in Längsrichtung der Fasern geschnitten. Der Verbund, der mit längeren Fließwegen verpresst wurde, zeigt ähnlich elliptische Schnittflächen der Fasern, was auf parallel liegende Faserbündel schließen lässt. Im Gegensatz zum linken Bild ist die Zwirnstruktur weiter aufgelöst und die Faserbündel vereinzelter.

Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit von der Fließrichtung ist auch im Biegeversuch zu erkennen. Durch die längeren Fließwege wird die Faserausrichtung verstärkt und ein höheres Eigenschaftsniveau erreicht. So übertrifft die an Verbunden mit längeren Fließwegen gemessene Biegefestigkeit, die der Verbunde mit geringer Fa-

serausrichtung um ca. 34 %. In Nebenfließrichtung geht dagegen die Biegefestigkeit um fast 11 % zurück.

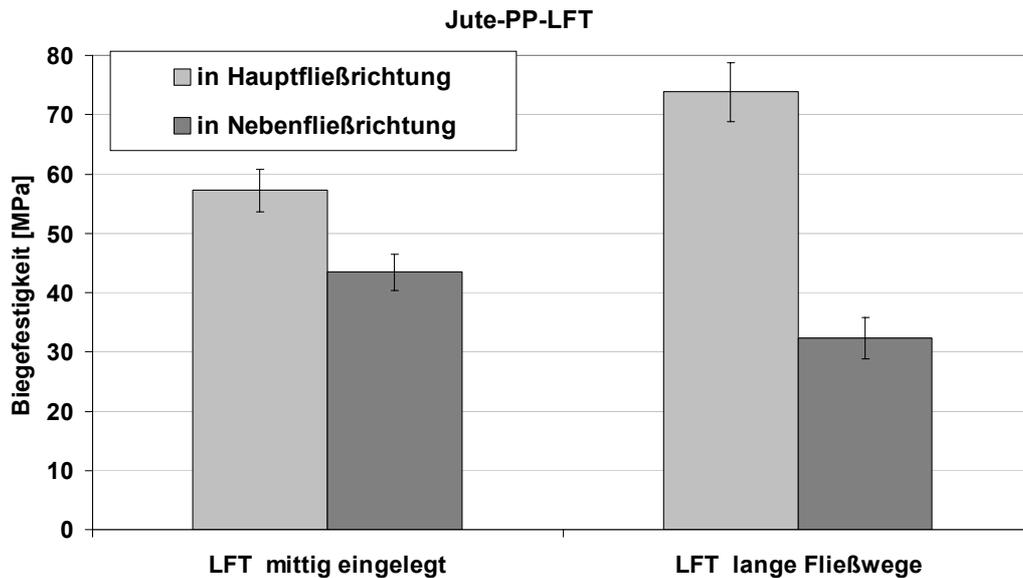


Bild 4.5: Einfluss des Fließwegs auf die Biegefestigkeit von Jute-PP

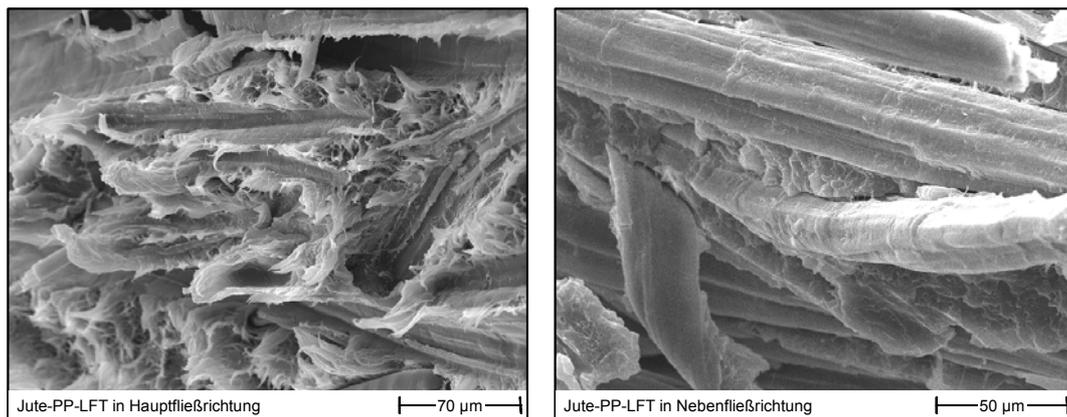


Bild 4.6: Bruchflächen von Jute-PP in Abhängigkeit der Entnahmerichtung

Der Einfluss der Entnahmerichtung auf die Materialeigenschaften ist auch in der Bruchfläche der Verbunde mit in Randlage eingelegtem Plastifikat zu erkennen (Bild 4.6 links). Das Versagensverhalten des in Hauptfließrichtung belasteten Verbunds wird durch den Auszug der Verstärkungsfasern dominiert. Zurück bleiben duktile Polymerfasern, die durch die Zugbelastung entstanden sind. Die in Nebenfließrichtung belastete Struktur versagt auch in der Faser-Matrix-Grenzfläche, allerdings löst sich die Matrix von den Verstärkungsfasern ab. Der Verbund versagt spröde, die Bildung duktiler Polymerfasern ist nicht zu erkennen (Bild 4.6 rechts).

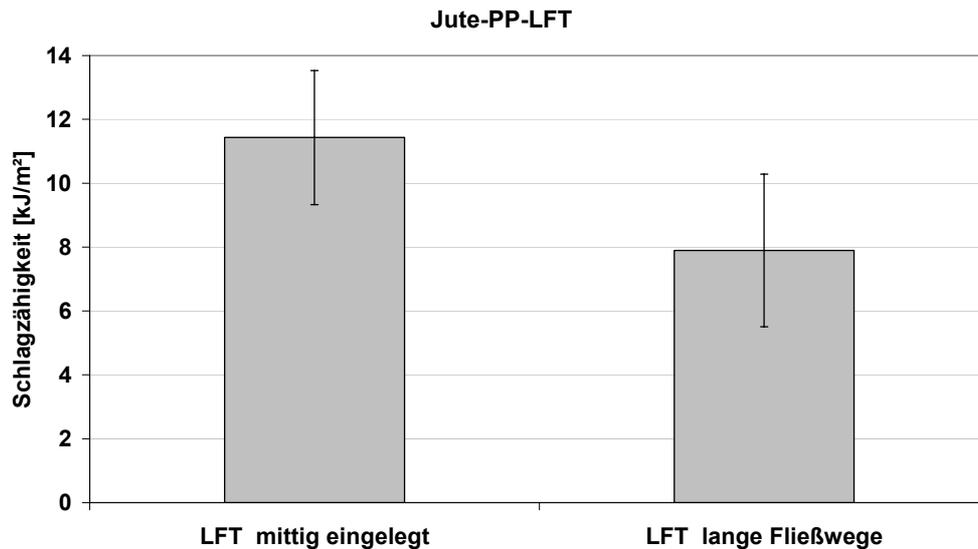


Bild 4.7: Einfluss des Fließwegs auf die Schlagzähigkeit von Jute-PP

Die Schlagzähigkeit der Verbunde wird ebenso von der Faserausrichtung beeinflusst. Die FKV mit geringer Faserausrichtung sind deutlich schlagzäher, als die anderen Verbunde. Eine Abhängigkeit der Messwerte von der Entnahmerichtung konnte nicht festgestellt werden, die Streuung der Messwerte ist davon unabhängig. Die große Standardabweichung der Schlagzähigkeit kann auf die inhomogene Faserverteilung der Verbunde zurückgeführt werden.

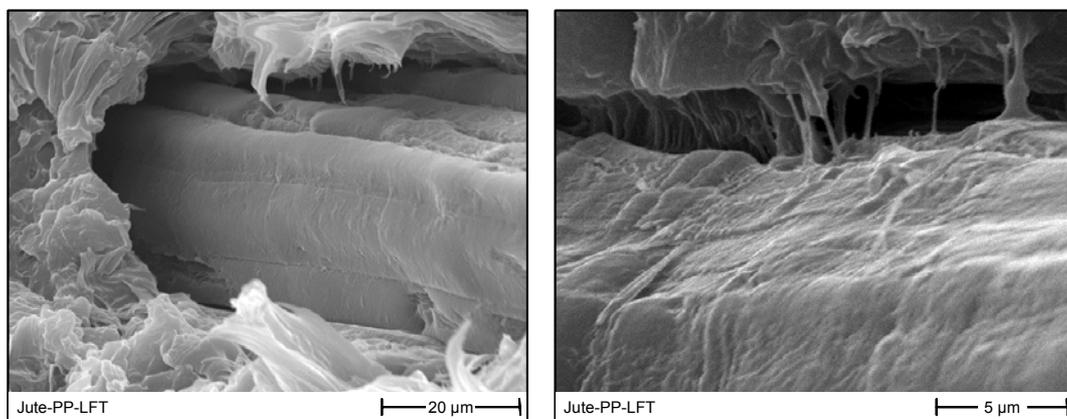


Bild 4.8: Faser-Matrix-Grenzfläche von Jute-PP

Die in Bild 4.6 links vorhandenen Polymerfasern nach Zugbelastung lassen auf eine geringe Benetzung der Faseroberfläche mit der Matrix schließen. Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerungen der Faser-Matrix-Grenzfläche (Bild 4.8) zeigen einen Spalt von ca. 1 bis 2 µm zwischen der Faseroberfläche und der umgebenden Matrix. Bei hohen Vergrößerungen von 1:7.500 sind jedoch Matrixbrücken (Länge ca. 2 µm, Durchmesser ca. 300 nm) zwischen der Faser und dem Polymer zu erkennen, die

unter Zugbelastung zur Bildung der Polymerfasern in der Grenzfläche und zum duktilen Versagen des Verbunds führen.

Die Ursache der Matrixbrücken zur polaren Faseroberfläche ohne Zugabe eines Haftvermittlers könnte im zur Herstellung der Fasern verwendeten Aufschlussverfahren liegen. Jutefasern müssen mittels eines Weichmacher-Petroleum-Gemisches modifiziert werden, um spinnfähig zu sein. Rückstände dieses Gemisches verbleiben an der Faseroberfläche und können dort lokal als hydrophobes Netzmittel wirken.

4.2.3 Modifizierung der Jute-PP-Verbunde mit Haftvermittlern

Die Untersuchungen mit hanf-, flachs- und sisalfaserverstärkten Verbunden haben den positiven Einfluss von PP-MAH auf die Verbundfestigkeit gezeigt (vgl. Kapitel 3). Im Fließpressverfahren wurden Verbunde aus Jute-PP-LFT unter Zugabe von PP-MAH_2 hergestellt, um die Faser-Matrix-Haftung zu optimieren und die Verbundeigenschaften zu steigern. Die Aufbringung des Haftvermittlers als Suspension wurde nicht eingesetzt, da die Fasern im Halbzeug bereits mit der Matrix ummantelt sind und dadurch die Verteilung des Haftvermittlers auf der Granulatoberfläche aus Polypropylen zu erwarten ist. Die eingesetzte Haftvermittlermenge beträgt 0,12 Gew.%, bzw. 0,2 Gew.%, bezogen auf die Fasermasse.

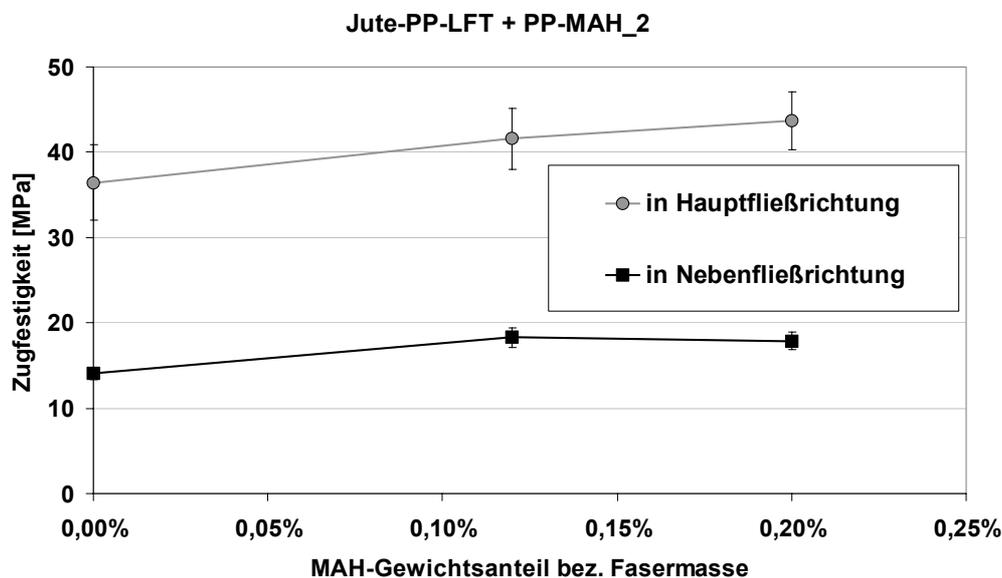


Bild 4.9: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Zugfestigkeit von Jute-PP

Durch die Additivierung der LFT-Stäbchengranulate mit PP-MAH_2 während des Plastifizierens kann eine Steigerung der Zugfestigkeit um ca. 20 % (Bild 4.9) und der Biegefestigkeit um ca. 12 % (Bild 4.10) erreicht werden. Durch die nahezu Verdopp-

lung der eingebrachten Haftvermittlermenge konnte nur eine geringe Steigerung der Zugfestigkeit erreicht werden, die Biegefestigkeit bleibt im Rahmen der Standardabweichung konstant. Wie bereits bei den statischen Pressversuchen in Kapitel 3.6 gezeigt wurde, nimmt auch bei den fließgepressten Materialien die Schlagzähigkeit unter Zugabe des Haftvermittlers ab, die große Streuung der Messwerte lässt jedoch nur die Tendenz erkennen.

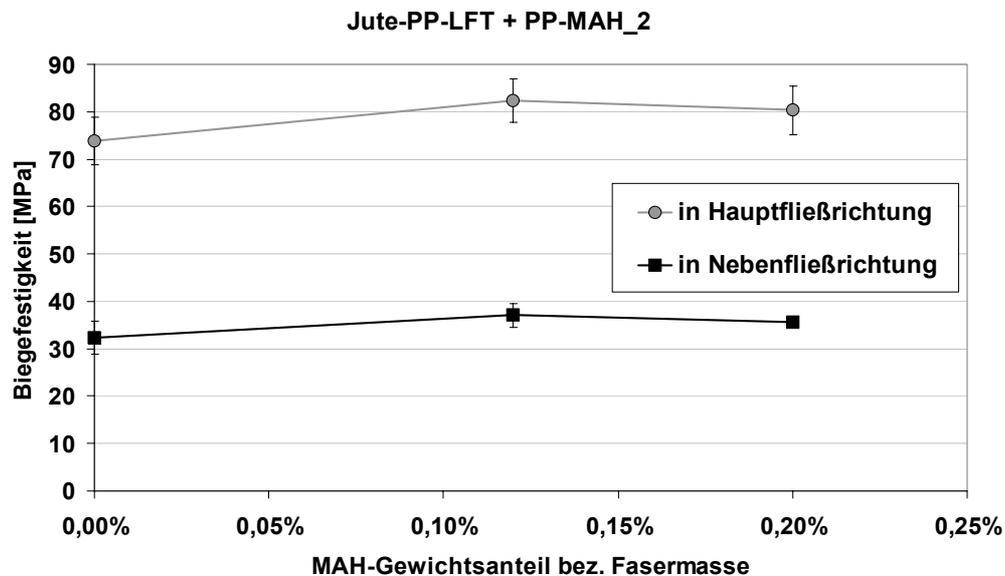


Bild 4.10: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Biegefestigkeit von Jute-PP

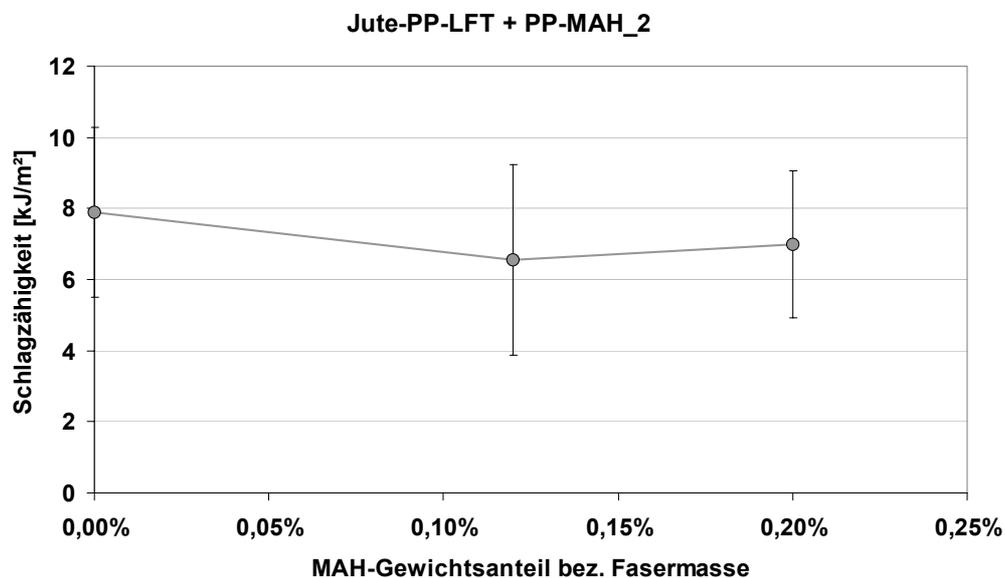


Bild 4.11: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Schlagzähigkeit von Jute-PP

Die mikroskopische Untersuchung der Bruchflächen der modifizierten FKV zeigt einerseits eine gute Faser-Matrix-Haftung, andererseits ein sprödes Matrixsystem. In

der Bruchfläche erfolgte fast ausschließlich Faserbruch und kein Faserauszug (Bild 4.12 rechts). Die Jutefasern sind durchweg mit Polymer überzogen, die Polymerbereiche zeigen eine glattflächige, spröde Bruchfläche. Das unmodifizierte Material zeigt dagegen die schlechte Anbindung der Fasern an die Matrix, das dominierende Versagensverhalten ist der Auszug der Fasern aus der Matrix.

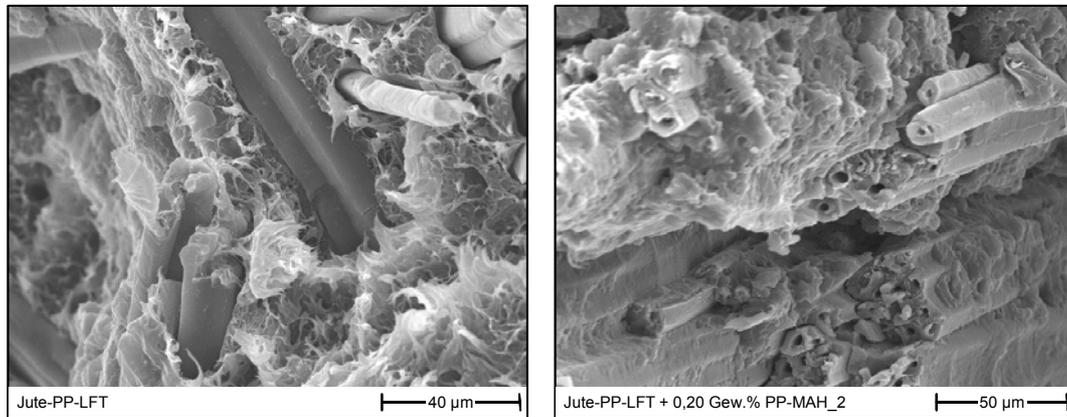


Bild 4.12: Bruchfläche von Jute-PP ohne Haftvermittler (links) und mit 0,20 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert

Die Verbesserung der Benetzbarkeit ist auch an den Schliffproben in Bild 4.13 zu sehen. Die Verstärkungsfasern des Verbundes ohne Haftvermittler sind trotz vollständiger Imprägnierung gut wahrnehmbar, da die Faser-Matrix-Grenzfläche als Hohlraum zu erkennen ist. Mit PP-MAH ausgerüstete FKV weisen vorwiegend nur das Faserlumen als Hohlräume auf, der Übergang zwischen Faseroberfläche und Matrix ist kaum wahrzunehmen (Bild 4.13 rechts).

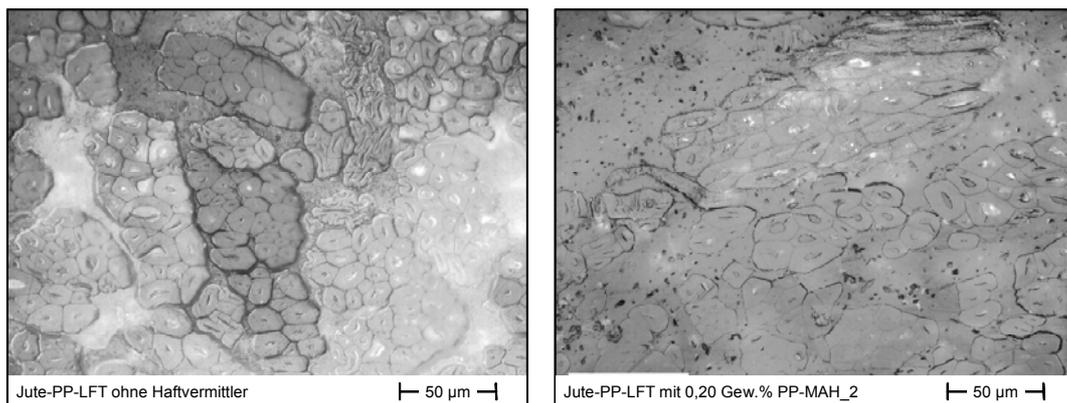


Bild 4.13: Faser-Matrix-Haftung in Jute-PP ohne Haftvermittler (links) und mit 0,20 Gew.% PP-MAH_2 modifiziert

Die Eigenschaften der aus jutefaserverstärkten Polypropylen-Stäbchengranulaten hergestellten Verbunde zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Faserverteilung.

Lange Fließwege begünstigen die Ausrichtung der Fasern, was zur Festigkeitssteigerung in Faserrichtung, jedoch zur Abnahme der Festigkeit senkrecht zur Faserrichtung und zur Verminderung der Schlagzähigkeit führt. Die Jutefaseroberfläche weist im Vergleich zu den Hanf-, Flachs- und Sisalfasern eine etwas bessere Benetzbarkeit durch das Matrixsystem auf, die durch Zugabe von Haftvermittlercompounds auch beim bereits imprägnierten Stäbchengranulat noch gesteigert werden kann.

4.3 Fließpressen sisalfaserverstärkter Thermoplaste

4.3.1 Halbzeugloses Direktverfahren

Die Idee die Halbzeugfertigung mit dem Plastifiziervorgang zu kombinieren und so eine deutliche Kostensenkung durchführen zu können, wurde mit dem LFT-D-Prozess bereits in die Verarbeitung von glasfaserverstärkten Thermoplasten übernommen [91]. Es existieren auch Untersuchungen zur Verarbeitung von Naturfasern mit dieser Anlagentechnik, wobei der Einzug der Naturfasern ohne vorherigen Halbzeugschritt, wie die Vliesherstellung, sehr problematisch ist [92]. Im Zweischneckenextruder werden die Verstärkungsfasern mechanisch stark belastet. Die Kombination aus mindestens drei Doppelschneckenextrudern lässt diese Technologie nur für große Stückzahlen wirtschaftlich arbeiten, was der Herstellung sehr preisgünstiger naturfaserverstärkter Bauteile mit meist geringen Stückzahlen entgegen steht. Kleine Verarbeiter thermoplastischer Pressmassen verfügen meist über deutlich kostengünstigere Einschneckenplastifizierer, die zur Verarbeitung glasfaserverstärkter Thermoplaste eingesetzt werden. Da momentan noch kaum naturfaserverstärkte Pressgranulate am Markt erhältlich sind, wird diese Anlagentechnik nicht zur Herstellung naturfaserverstärkter Fließpressmassen eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vereinfachtes Direktplastifizierverfahren entwickelt, das auf der Nutzung eines Plastifizierers zur Bereitstellung naturfaserverstärkter Thermoplast-Pressmassen beruht. Gering vernadelte Vliese oder alternativ Kardenzbänder werden unter Zugabe von Thermoplastgranulat oder -pulver taktgesteuert dem Plastifizierer zugegeben. Nach dem Aufschmelzen des Thermoplastes erfolgt der Austrag des Plastifikats, der Transfer in die Kavität und das Verpressen zum Bauteil. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde ein PP-Homopolymer (PP-Homo, Tabelle 2.6), mit und ohne Haftvermittler (PP-MAH_2, Tabelle 2.7), und ein PP-Compound-Pulver (PP-Comp, Tabelle 2.6), mit Haftvermittleranteil (PP-MAH_4),

eingesetzt. Die Sisalvliese (vgl. Kapitel 2.1.4, insbesondere Bild 2.5) wurden in Streifen (0,1 x 10 m) geschnitten, getrocknet und mit Trennpapier aufgerollt.

Bei der Direktplastifizierung der Sisalfasern und des Polypropylenpulvers wurde das Sisalband in der Einfüllöffnung des Plastifizierers positioniert, bis durch die Schneckendrehung ein Einzug des Fasermaterials erfolgte. Zeitgleich wurde das Matrixgranulat oder -pulver über eine volumetrische Dosiereinheit in den Einzug zugegeben.

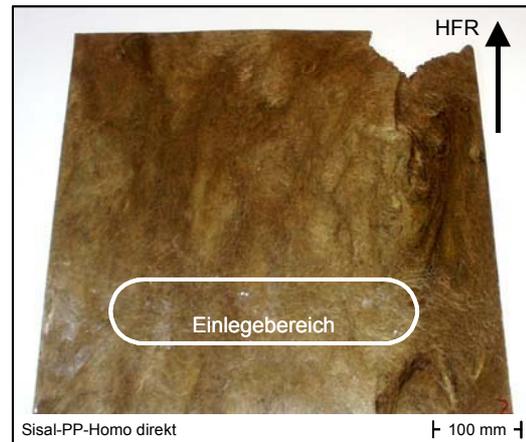


Bild 4.14: Direktplastifizierte Platte

Der Übergang zweier Faserrollen wurde durch Überlappen der Vliesbahnen erreicht, woraus nur geringe Abweichungen im Faser-Matrix-Verhältnis resultieren. Im Zuge der Kompaktierung der Pressmasse durch den Staudruck im Plastifizierer kann von einer Homogenisierung des Plastifikats ausgegangen werden. Faserreiche Bereiche aufgrund der Rollenüberlappungen waren weder im Plastifikat noch in den hergestellten Platten aufzufinden.

Die Fließfähigkeit der erzeugten Plastifikate war niedriger, als die Jute-PP-LFT-Plastifikate, da die Kavität ohne Temperaturerhöhung auch trotz dünnflüssigem Matrixsystem (PP-Homo) nicht gefüllt werden konnte (Bild 4.14).

4.3.2 Modifizierung der Sisal-PP-Verbunde mit Haftvermittlern

Sisalfaserverstärktes Polypropylen wurde im Direktverfahren auch unter Zugabe von PP-MAH als Haftvermittler verarbeitet. Zum Einsatz kam einerseits PP-MAH_2 als Haftvermittler in einer Mischung mit PP-Homo, beides in Granulatform, andererseits PP-MAH_4 als Bestandteil in PP-Comp, das als Pulvermischung vorlag. Beide Matrixsysteme konnten identisch verarbeitet werden. Die Ergebnisse der mit PP-Comp hergestellten Platten sind in Kapitel 4.3.3 im Vergleich zu den Sisal-Pellets angeführt, die ebenfalls mit PP-Comp als Matrixsystem hergestellt wurden. Der Fasergehalt betrug jeweils 30 Gew.% (24,5 Vol.%).

Die Zugabe des PP-MAH_2 erfolgte in fasermassebezogenen Anteilen von 0,21 % und 0,35 %. Die Zugfestigkeit der Verbunde steigt in Hauptfließrichtung mit Zugabe

des Haftvermittlers an. Senkrecht zur Fließrichtung ist kein Einfluss auf die Zugfestigkeit innerhalb der Standardabweichung feststellbar (Bild 4.15).

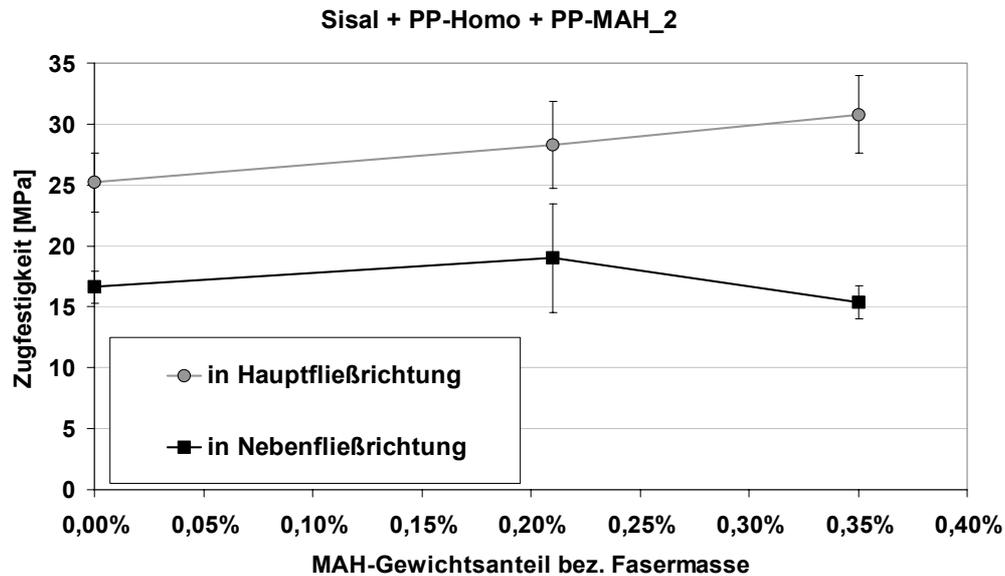


Bild 4.15: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Zugfestigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP

Mikroskopische Aufnahmen der Verbunde in Bild 4.16 zeigen analog zu den bisherigen Versuchen die verbesserte Benetzbarkeit der Faseroberfläche durch die Matrix. Der beim unmodifizierten Material zwischen Faserbündel und Matrix wahrnehmbare Hohlraum verschwindet durch die Zugabe des Haftvermittlers.

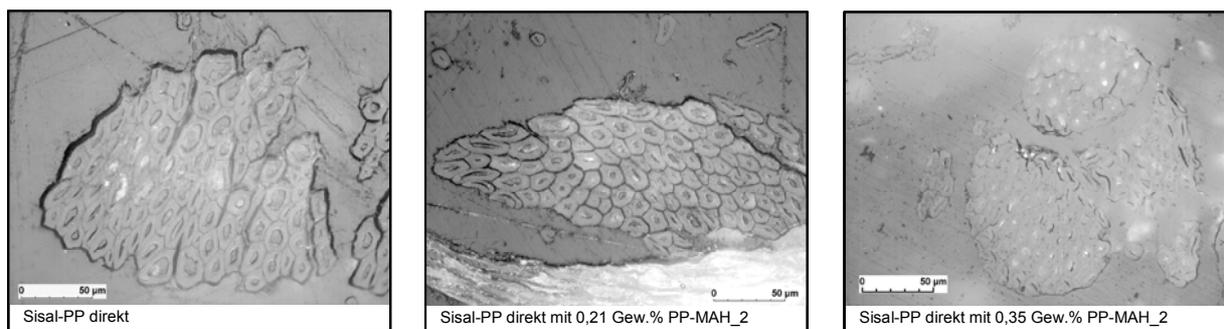


Bild 4.16: Faser-Matrix-Haftung in Sisal-PP ohne und mit Haftvermittler

Die Biegefestigkeit der Verbunde zeigt den identischen Verlauf, in Hauptfließrichtung nimmt die Festigkeit in geringem Umfang zu, normal zu dieser kann der haftvermittelnde Einfluss durch die deutliche Streubreite der Messergebnisse nicht verifiziert werden. Die Schlagzähigkeit der Verbunde ist nahezu unverändert bei allen Verbunden gleich niedrig, da bei den in Kapitel 3.6 beschriebenen sisalfaserverstärkten Verbunden mit PP-Copol, ohne Zugabe eines Haftvermittlers, etwa die 2,5-fache

Schlagzähigkeit gemessen wurde. Selbst bei Zugabe von 0,15 Gew.% PP-MAH_2 zu diesen Verbunden konnte die Schlagzähigkeit zu mindestens 9 kJ/m² bestimmt werden (vgl. Bilder 3.34 und 3.38).

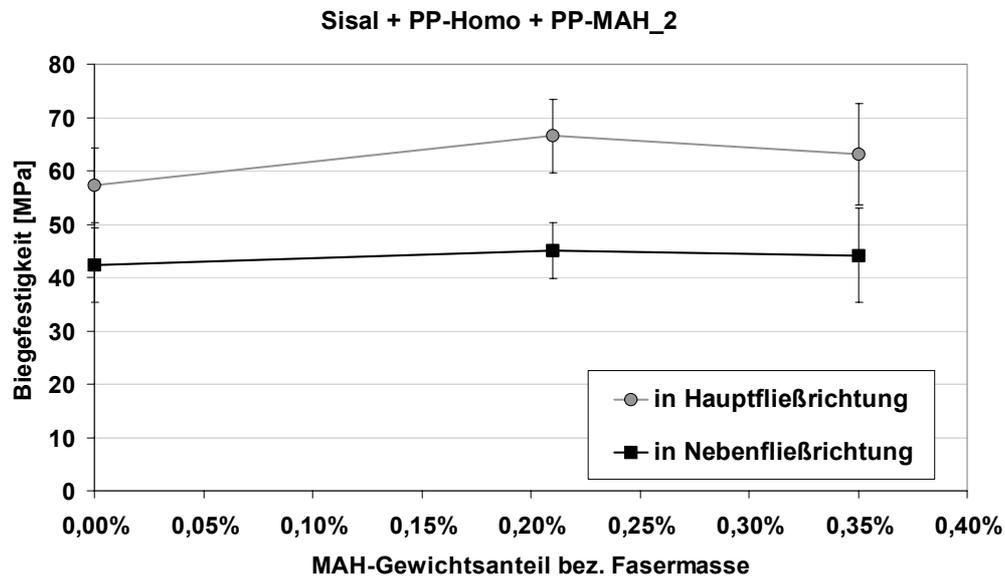


Bild 4.17: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Biegefestigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP

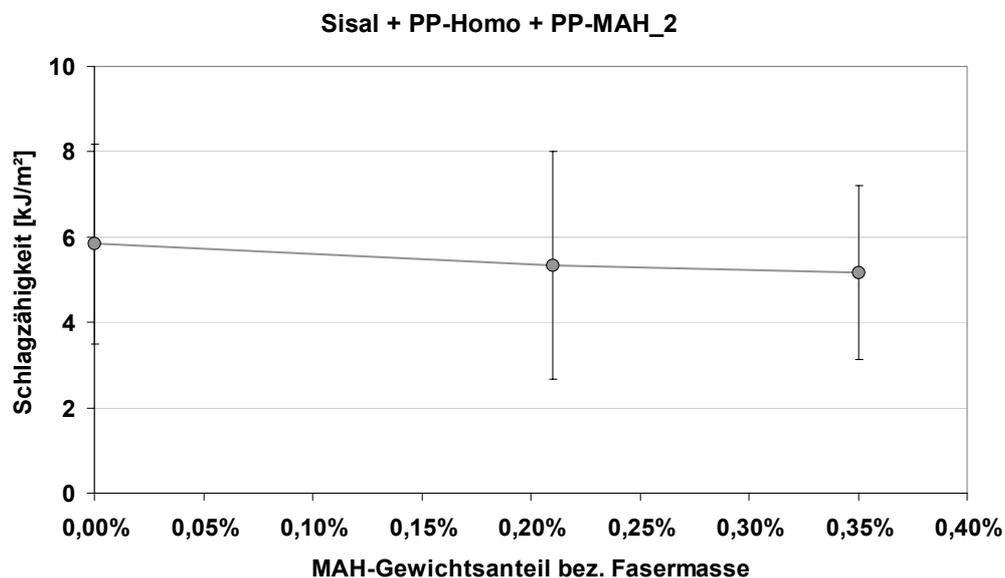


Bild 4.18: Einfluss des Haftvermittlergehalts auf die Schlagzähigkeit von im Direktverfahren verarbeiteten Sisal-PP

Mit dem vereinfachten Direktverfahren ist es gelungen mit geringem Anlagenaufwand unter Nutzung eines Plastifizierers und einer volumetrischen Dosiereinheit naturfaserverstärkte Pressmassen für den Fließpressprozess zur Verfügung zu stellen. Die

mechanischen Eigenschaften der hergestellten Verbunde sind in Hauptfließrichtung im Bereich der mit Sisalvlies verstärkten Verbunde, die in Kapitel 3.6 mitbetrachtet wurden. Die Festigkeit in Nebenfließrichtung und die Schlagzähigkeit sind deutlich geringer und konnten durch Zugabe von PP-MAH als Haftvermittler nicht verbessert werden.

4.3.3 Entwicklung von neuen Halbzeugen: Pellets

Alternativ zum Direktplastifizieren wurden Sisal-Thermoplast-Pellets (Bild 4.19) entwickelt, die anstatt LFT-Stäbchengranulat im Plastifizier-Press-Verfahren verarbeitet werden können [32]. Als Matrixmaterial wurde ein Polypropylen-Compound (PP-Comp Tabelle 2.6) und als Haftvermittler eine PP-MAH-haltige Suspension (Tabelle 2.7) eingesetzt.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von naturfaserverstärkten Thermoplastpellets entwickelt, bei dem die Fasern während der Halbzeugherstellung nicht verkürzt und nur kurzfristig einer Temperatur von über 190 °C ausgesetzt werden. Besonders vorteilhaft erscheint die Möglichkeit den Haftvermittler, maleinsäureanhydridgepfropftes Polypropylen (PP-MAH), direkt auf die Fasern aufbringen zu können. Das PP-MAH wird in Form einer wässrigen Haftvermittlersuspension in Gegenwart von destilliertem Wasser auf die Fasern aufgebracht und dient auch als Bindersystem, das Fasern und Matrix fixiert. Die Fasern werden dazu mit PP-MAH-Suspension imprägniert und mit dem Matrixpulver zu Pellets verarbeitet. Nach dem anschließenden Trocknungsschritt für 40 Minuten bei 120 °C erfolgt das kurzzeitige Anschmelzen der äußersten Matrixpulverschicht bei 210 °C für etwa eine Minute und ein lagerstabiles und dosierbares Halbzeug für den Plastifizierpressprozess wird erhalten. Die Pellets sind dimensionsstabil, obwohl im Kern noch unaufgeschmolzenes Polypropylenpulver vorhanden ist. Die Fasern zeigen keine Temperaturbeeinträchtigung und ihr Geruch ist heuartig, wie beim Ausgangsmaterial. Bei den hier betrachteten Materialien wurde ein PP-MAH-Gehalt von 0,33 Gew.%, bezogen auf die Fasermasse, bei einem Fasergewichtsanteil von 30 % (24,5 Vol.%) eingestellt. Die Pellets wurden händisch geformt.



Bild 4.19: Sisal-PP-Pellets (links) und Annahmeverhalten im Plastifizierer

Die Verarbeitung der aus Sisalfasern hergestellten Pellets erfolgte analog zur LFT-Verarbeitung. Die Halbzeuge wurden dazu von Hand in die Einfüllöffnung des Plastifizierers dosiert. Bild 4.19 rechts zeigt das gute Annahmeverhalten der Pellets im Plastifizierer. Die Plastifizier- und Pressparameter sind der Tabelle 4.1 und dem Kapitel 4.2 zu entnehmen. Die Plastifikattemperatur betrug 188 °C. Als Referenzmaterial wurde sisalfaserverstärktes PP-Comp. im Direktverfahren hergestellt. Zur Darstellung der Verfahrensweise sei auf das vorherige Kapitel verwiesen.

Sisal-PP + 0,326 Gew.% PP-MAH_4 Pellet

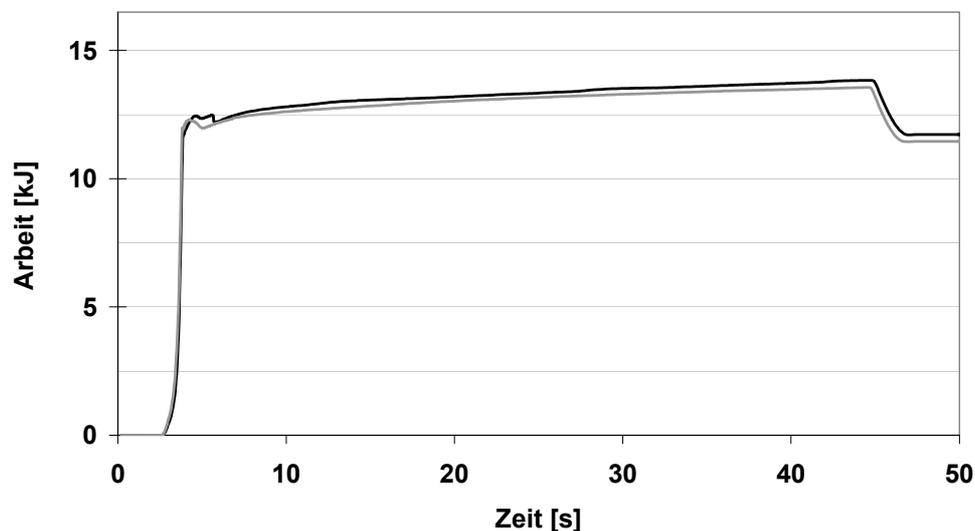


Bild 4.20: Verlauf der Pressarbeit bei der Verarbeitung von Sisal-PP-Pellets

Während des Pressvorgangs der aus dem Plastifizieren der Pellets und dem Direktplastifizieren erhaltenen Pressmassen, wurde der Verlauf der von der Presse aufbrachten Kraft und der vom Querhaupt zurückgelegte Weg über der Zeit erfasst. Aus diesen Daten ist die von der Presse verrichtete Arbeit über der Zeit zu-

gänglich. Bild 4.20 zeigt den Verlauf der Pressarbeit bei der Verarbeitung der Plastifikate, die aus der Verarbeitung der Pellets erhalten wurden.

Das erste Kurvenmaximum, das nach etwa 4,5 bis 5 Sekunden erreicht wird und im Bereich von 12,0 bis 12,3 kJ liegt, gibt den maximalen Arbeitsaufwand zum Füllen der Kavität an. Daraus kann jedoch nicht auf den Füllzustand des Werkzeuges geschlossen werden. Das Plastifikat ist vielmehr soweit abgekühlt, dass kein Fließen mehr stattfindet. Im weiteren Pressprozess steigt die Arbeit um etwa 1,5 kJ an, was zum Ausgleich des Bauteilhöhenschumpfes im Werkzeug während des weiteren Abkühlprozesses aufgebracht werden muss.

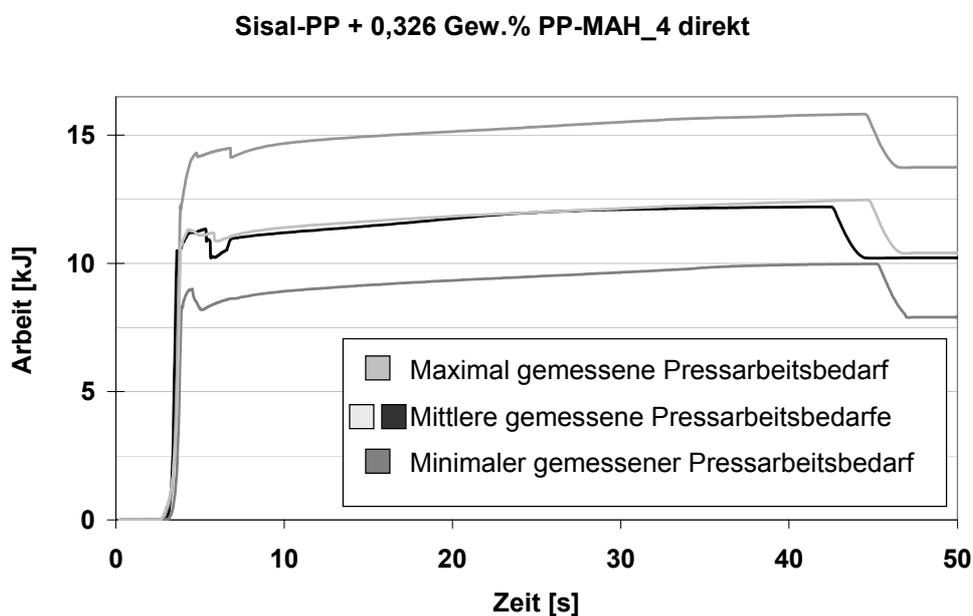


Bild 4.21: Verlauf der Pressarbeit bei der Verarbeitung von Direktplastifikat

Bild 4.21 enthält die äquivalente Darstellung der Arbeit, die zum Verpressen der im Direktplastifizieren erzeugten Plastifikate aufzubringen ist. Die mittleren zusammenliegenden Kurven geben exemplarisch den Arbeitsbedarf der Mehrheit an Pressungen wieder, die beiden anderen Kurven entsprechen dem höchsten und niedrigsten erfassten Arbeitsbedarf. Der zum Fließpressen der Plastifikate benötigte Arbeitsaufwand lag im Bereich von 11,1 bis 11,2 kJ, woran sich eine Steigerung um 1,2 bis 1,3 kJ bis zum Öffnen der Kavität anschließt. Der nach dem Maximum verzeichnete Arbeitsbedarf sinkt innerhalb von etwa 20 Sekunden auf Null ab. Bei den Darstellungen wird allerdings nach einem anfänglichen Abfall ein konstanter Wert erfasst, was mit der Umschaltung der Pressensteuerung vom kraftgeregelten Programmschritt

zum geschwindigkeitsgeregelten Programmschritt zusammenhängt. Der Arbeitsbedarf zur Öffnung des Werkzeugs wird deshalb nicht betrachtet.

Bei der untersten Kurve, d.h. der Pressung mit dem geringsten Arbeitsaufwand, beträgt die bis zum Erstarren des Plastifikats verrichtete Arbeit etwa 8,8 kJ, die maximal zu verrichtende Arbeit 9,8 kJ.

Den größten Arbeitsbedarf zur Herstellung einer Platte gibt die oberste Kurve wieder, deren erstes Maximum 14,5 kJ und das Hauptmaximum etwa 15,6 kJ beträgt.

Von besonderem Interesse bei der Analyse des Pressarbeitsverlaufes ist einerseits der absolute Arbeitsbedarf, andererseits die Streubreite der Arbeitsverläufe mehrerer aufeinanderfolgender Verarbeitungsdurchgänge, da qualitativ aus einem Vergleich der Zahlenwerte auf die Viskosität des Plastifikats und aus der Streubreite der Werte auf die Homogenität der Plastifikate geschlossen werden kann.

Daraus ist abzuleiten, dass die aus den Pellets erhaltenen Plastifikate deutlich homogener als die zu Beginn aus dem Direktplastifizieren erhaltenen Plastifikate waren. Dies kann durch die breite Flächengewichtsverteilung der Sisalvliese (Bild 2.7) verursacht werden, die auch als Faserhalbzeug im Direktplastifizierprozess eingesetzt wurden, so dass die Viskosität der erzeugten Plastifikate aufgrund der Abweichungen des Faser-Matrix-Verhältnisses schwankte. Vergleichend bleibt festzustellen, dass zum Verpressen der Plastifikate, die durch Direktplastifizieren der Sisalfasern und des Polypropylenpulvers hergestellt wurden, ein um etwa 1 kJ geringerer Arbeitsbedarf nötig ist, als bei der Verarbeitung der Plastifikate aus Pellets.



Bild 4.22: Sisal-PP-Compound-Platte mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4 aus Pellets gepresst

Die Platten weisen je nach den verwendeten Halbzeugen große Unterschiede in der Faserrichtung und der Faserimprägnierung auf. Die aus dem Pelletplastifikat verpressten Platten besitzen bogenförmig in unterschiedlichen Radien angeordnete Verstärkungsfasern, die vereinzelt gering bis nicht imprägniert sind. Die Fasern fließen parallel zum Einlegebereich in Hauptfließrichtung HFR (Bild 4.22).

Teilweise sind auch noch die in Pellets kreisförmig liegenden Fasern im Bauteil erkennbar. Das Fließvermögen des Plastifikats ist geringer, als das der jutebasierten Plastifikate, was durch ein schlechtes Werkzeugfüllverhalten deutlich wurde.

Die im Direktverfahren imprägnierten Sisalfaserplatten zeigen eine bevorzugte Ausrichtung der Fasern in Fließrichtung, in Nebenfließrichtung gerichtete Fasern sind kaum festzustellen. Dies entspricht der für direktplastifiziertes Sisal-PP-Homo gefunden Faserausrichtung in der Platte (Bild 4.14). Die Imprägnierung der Fasern mit Matrix ist durchweg einwandfrei, die Färbung der Platten entspricht den aus Pellets hergestellten Platten. Der Geruch der sisalverstärkten Platten ist unabhängig von der Halbzeugwahl deutlich wahrnehmbar und entspricht dem verstärkten Eigengeruch der Fasern vor der Verarbeitung.

Die ungleiche Faserverteilung der Verbunde ist auch in Bild 4.23 zu erkennen. Das direktplastifizierte Material links zeigt überwiegend in eine Richtung ausgerichtete Fasern, im aus Pellets hergestellten Verbund liegen die Fasern regellos und teilweise auch gebogen vor. Beim direktplastifizierten Material sind teilweise flächige Matrixbereiche zwischen den Fasern zu erkennen, die auf ein eher zäh-duktilen Materialverhalten schließen lassen. Diese Bereiche sind bei dem aus Pellets hergestellten Material kaum zu erkennen, die Fasern sind besonders an den Berührungspunkten in die Matrix eingebettet.

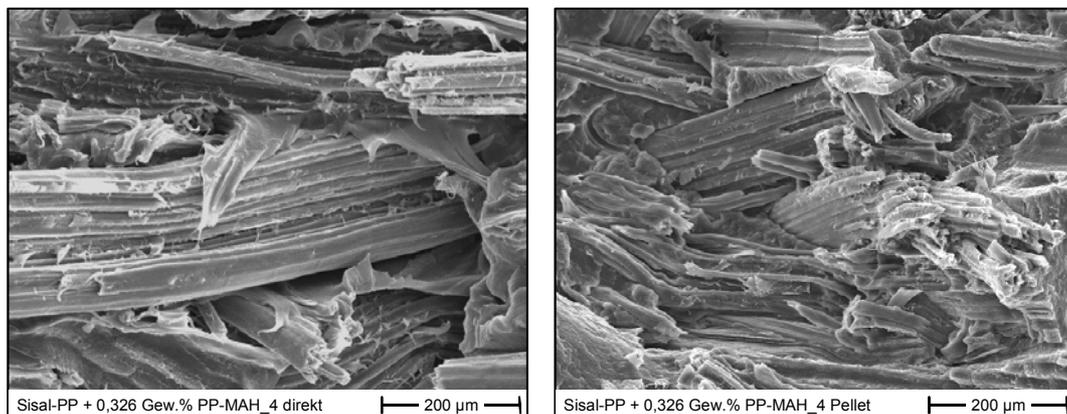


Bild 4.23: Faserverteilung in der Bruchfläche bei Sisal-PP mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4 (links: direkt, rechts: Pellet)

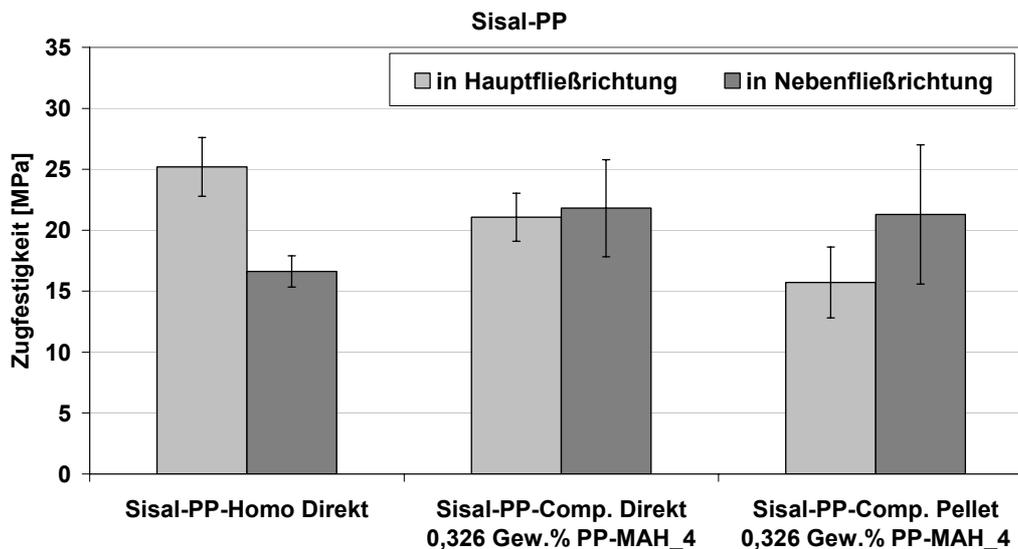


Bild 4.24: Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Zugfestigkeit von Sisal-PP-Verbunden

Die Ergebnisse der statisch-mechanischen Werkstoffcharakterisierung zeigen kaum Unterschiede der Sisal-PP-Comp-Verbunde. Sowohl die Zugfestigkeit, als auch die Biegefestigkeit liegen auf gleichem Niveau, lediglich die in Hauptfließrichtung gemessene Zugfestigkeit des aus Pellets erhaltenen Verbunds ist niedriger als die Zugfestigkeit des Direktplastifizierten.

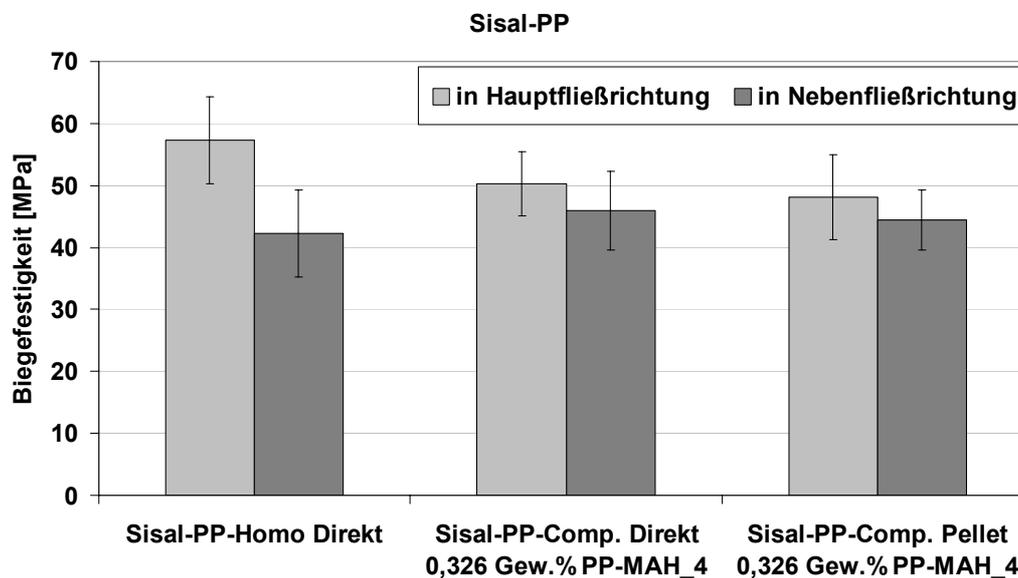


Bild 4.25: Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Biegefestigkeit von Sisal-PP-Verbunden

In den Bildern 4.24 bis 4.26 sind auch die Eigenschaften von direktplastifiziertem sisalfaserverstärktem PP-Homopolymer zum Vergleich eingetragen. Das mit PP-Homo

hergestellte Material weist eine höhere Zug- und Biegefestigkeit in Hauptfließrichtung bei verminderter Festigkeit in Nebenfließrichtung, auf.

Die Schlagzähigkeit der Verbunde zeigt ein uneinheitlicheres Bild. Die Schlagzähigkeit der Sisal-PP-Comp-Verbunde ist um ca. 100 % höher, als die des Sisal-PP-Homo-Verbunds. Dies wird durch den Einsatz des PP-Compounds hervorgerufen, der als Vliesbindesystem für die Automobilindustrie schlagzäh modifiziert wurde. Alle drei Materialien zeigen stark schwankende Messwerte, was auf die inhomogene Faserverteilung zurückgeführt werden kann.

Die Anbindung der Fasern an die Matrix ist bei dem sisalfaserverstärkten PP-Comp trotz des Einsatzes von PP-MAH als Haftvermittler nicht optimal. Zwar können sehr gut imprägnierte Faserbündel in beiden Materialien gefunden werden, wie dies Bild 4.27 zeigt, es existieren aber auch weniger benetzte Fasern, bei denen die Matrix nicht an die Faseroberfläche heranreicht (Bild 4.23). Das Versagensverhalten ist vielschichtig, es kann Faserbruch, aber auch Faserauszug innerhalb eines Verbundes beobachtet werden. Die Matrixbereiche haben flächig-spröde und in anderen Bereichen des Verbundes faserig-duktil versagt.

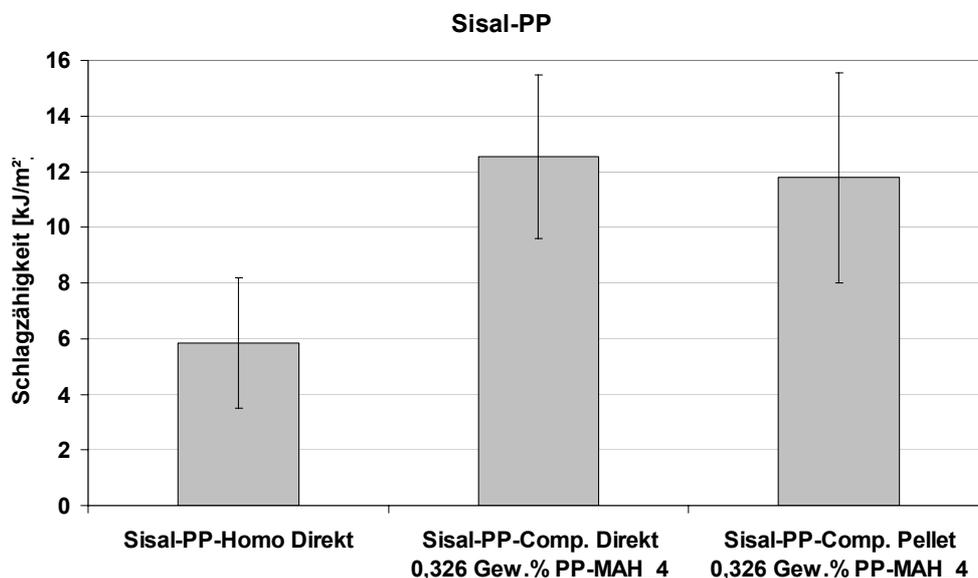


Bild 4.26: Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Schlagzähigkeit von Sisal-PP-Verbunden

Die Ursache dieser Inhomogenität kann der eingesetzte PP-Compound sein, der durch Blenden verschiedener Polymere hergestellt wurde. Da die Schmelztemperatur mit 130 °C deutlich unter der des reinen Polypropylens mit 163 °C liegt

(Tabelle 2.6) ist von der Einarbeitung eines anderen Thermoplasten auszugehen. Das Benetzungsverhalten der Faseroberfläche mit verschiedenen Matrizes ist trotz des PP-MAH als Promotor nicht identisch, da, wie bereits in Kapitel 2.3.2 angeführt, nur bedingte Verträglichkeit der PP-Kette des Haftvermittlers mit anderen Thermoplasten erreicht werden kann.

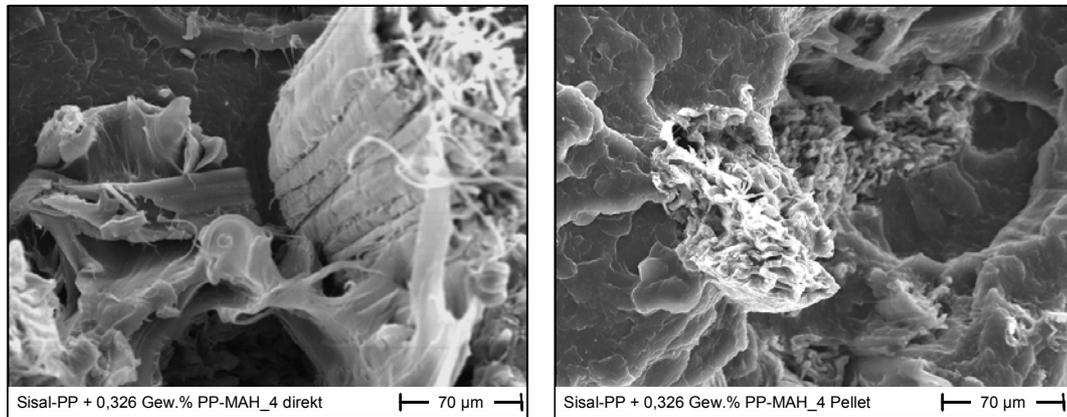


Bild 4.27: Faser-Matrix-Haftung bei Sisal-PP-Comp. mit 0,33 Gew.% PP-MAH_4
(links: direkt, rechts: Pellet)

Anhand der in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 betrachteten Verbunde konnte die Tauglichkeit sowohl der neu entwickelten Halbzeuge (Pellets), als auch des vereinfachten Direktplastifizierverfahrens zur Bereitstellung sisalfaserverstärkter Pressmassen für den Fließpressprozess gezeigt werden.

Die fließgepressten Sisal-PP-Verbunde zeichnen sich durch eine ungleichmäßige Faserverteilung im Bauteil und teilweise durch die im Material variierende Faser-Matrix-Haftung aus. In einigen Bauteilen war die während des Plastifizierprozesses in das Plastifikat eingebrachte Faserorientierung auch noch im Bauteil in Form von bogenförmig angeordneten Verstärkungsfaserbündeln zu erkennen. Daraus ist zu schließen, dass der eingesetzte Einschneckenplastifizierer das Plastifikat nicht ausreichend homogenisierte. Da die Sisalfasern speziell unter Zugabe von PP-MAH teilweise Verfärbungen zeigten, die auf die beginnende Degradation der Fasern schließen lassen, wurde von der Erhöhung des Staudrucks über 50 bar oder einer Erhöhung der Plastifikattemperatur abgesehen.

Die Zugabe von maleinsäureanhydridgepfropftem Polypropylen als Haftvermittler verbesserte die Benetzbarkeit der Faseroberfläche mit der Matrix. Die in Kapitel 3 gefundene deutliche Steigerung der Verbundfestigkeit konnte ebenso wenig beo-

bachtet werden, wie der drastische Abfall der Schlagzähigkeit. Im Hinblick auf den anlagentechnischen Mehraufwand zur Trocknung und Einarbeitung des Haftvermittlers, sowie den zusätzlichen Materialkosten, erscheint der Einsatz des Haftvermittlers in diesen Materialien wenig zielführend zu sein.

5 Vergleich der optimierten Materialien und Pressverfahren

Naturfaserverstärkte Kunststoffe werden als Substitut für etablierte Werkstoffe, z.B. holzfaserverstärkte Pressmassen eingesetzt. Vielfach wird der Ersatz von glasmattenverstärkten Kunststoffen angestrebt. Im folgenden Bild 5.1 sind fließgepresste glasmattenverstärkte Werkstoffe zusammen mit den im Rahmen dieser Arbeit optimierten Werkstoffe dargestellt. Bild 5.2 vergleicht die dichtebezogenen Kennwerte. Gegenüber anderen Portfolios von FKV, in denen die Zug- oder Biegefestigkeit der Steifigkeit gegenüber gestellt wird, erfolgt hier der Vergleich mit den Ergebnissen der ungekerbten Schlagzähigkeit, der besonders im bedeutenden Einsatzfeld der Automobilindustrie (siehe Kapitel 1) besonderes Interesse geschenkt wird.

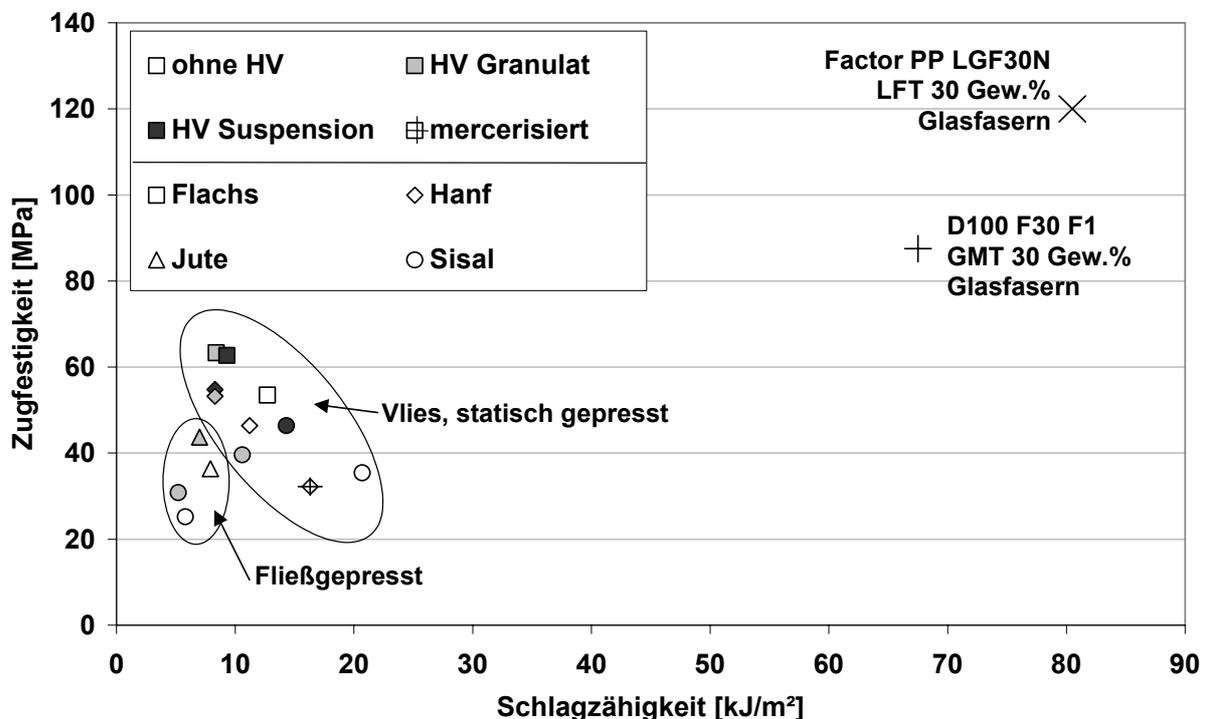


Bild 5.1: Vergleich der naturfaserverstärkten FKV mit etablierten Werkstoffen

Die Kennwerte des verpressten LFT-Stäbchengranulats Factor PP LGF30N wurden von der Fact GmbH und die Kennwerte des verpressten GMT D100 F30 F1 von der Quadrant AG aus den über das Internet verfügbaren Datenbanken übernommen.

Die statisch aus Vliesen gepressten Verbunde zeigen im Vergleich zu den fließgepressten FKV ein höheres Eigenschaftsniveau, besonders die Schlagzähigkeit ist deutlich höher. Bastfaserverstärkte Verbunde weisen, besonders die mit Flachsfasern verstärkten, eine deutlich höhere Zugfestigkeit, als die Sisalfaserverstärkten auf. Die höchste Schlagzähigkeit der naturfaserverstärkten Verbunde wurde mit statisch verpresstem Sisal-PP erzielt. Die Zugabe von Haftvermittlern bewirkt die Steigerung der Verbundfestigkeit, besonders bei den statisch verpressten Verbunden. Die Schlagzähigkeit dieser FKV nimmt dabei deutlich ab. Durch die Mercerisierung der Hanffasern konnte die Schlagzähigkeit gegenüber mit nur getrockneten Fasern hergestellten Verbunden gesteigert werden. Die Festigkeit der Verbunde geht jedoch stark zurück. Im Vergleich zu den glasfaserverstärkten Pressmassen GMT und LFT kann weder die Verbundfestigkeit noch die Schlagzähigkeit mit naturfaserverstärkten Verbunden erreicht werden.

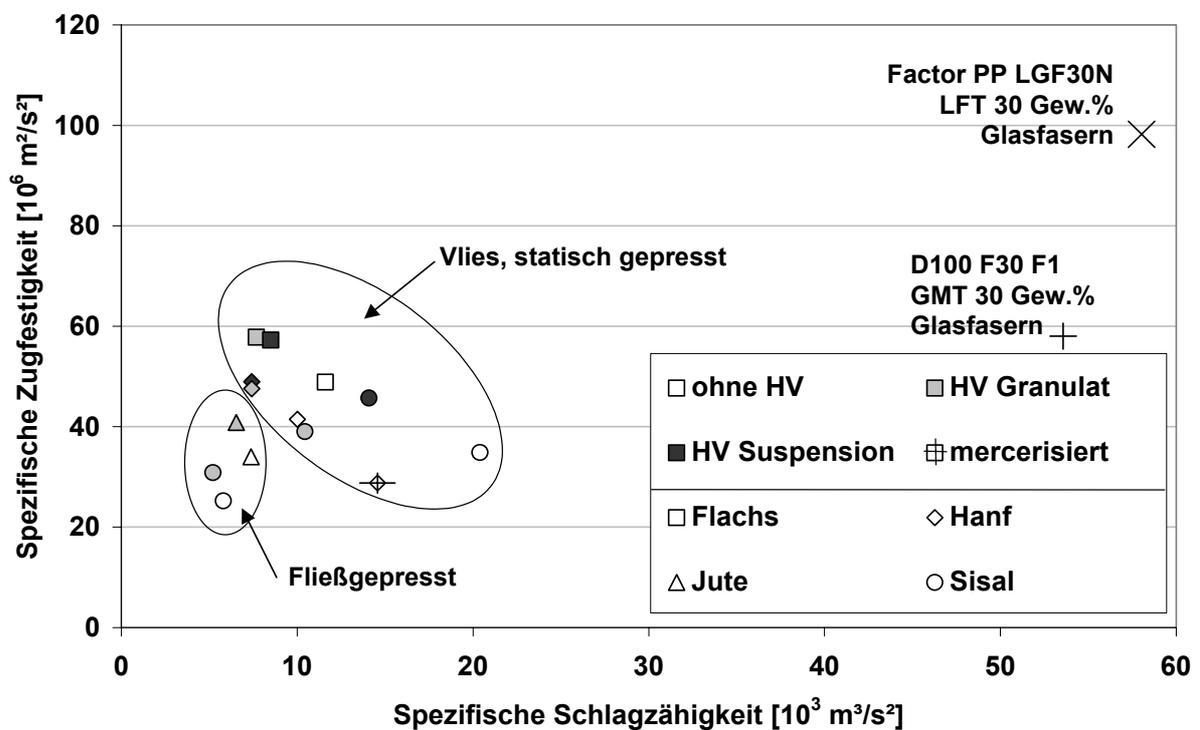


Bild 5.2: Dichtebezogener Vergleich der naturfaserverstärkten FKV mit etablierten Werkstoffen

Das Eigenschaftsniveau der optimierten naturfaserverstärkten Thermoplaste reicht nicht an die der glasfaserverstärkten Pressmassen heran. Das Ziel des Einsatzes dieser Werkstoffklasse muss vielmehr in neuen Anwendungen gesucht werden, deren Anforderungsprofil eher geringe Werkstoffeigenschaften voraussetzt.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Bereitstellung optimierter Halbzeuge und Plastifikate für die presstechnische Verarbeitung naturfaserverstärkter Thermoplaste. Weltweit ergeben sich unterschiedliche Anwendungsgebiete für diese Materialgruppe, was sich auf die Wahl der eingesetzten Werkstoffe auswirkt. In Europa wird der Markt von Anwendungen im Automobil geprägt, wogegen in den wichtigen Märkten Japan und USA der Einsatz im Bauwesen und Landschaftsbau überwiegt. Die Marktprognosen sehen für die nächsten Jahre ein weiteres, jedoch reduziertes Wachstum voraus. In Europa werden 18 %, in Japan 25 % und im größten Markt USA 14 % jährliches Wachstum erwartet. Durch die Steigerung der kostenspezifischen Bauteileigenschaften wird eine Festigung bis Steigerung des Wachstums erwartet.

Am Markt existieren eine Vielzahl natürlicher Fasern, die für den Einsatz in FKV geeignet sind und deren Eigenschaftsprofil hauptsächlich durch ihre Zusammensetzung determiniert ist. Die Degradationsneigung der Fasern limitiert die Zahl der einsetzbaren Thermoplaste deutlich. Im Mittelpunkt der Arbeiten stand deshalb das verbreitete Polypropylen, das zur Imprägnierung der Fasern geeignet ist.

Zur Optimierung der Faser-Matrix-Anbindung wurden einfache kostengünstige Verfahren charakterisiert, die eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften ermöglichen. Ebenso wurden etablierte Fasermodifizierungsverfahren auf ihre Anwendbarkeit für Naturfaservliese unter Serienbedingungen hin betrachtet. Durch den Zusatz geeigneter Haftvermittlerpolymere ist die deutliche Steigerung der Verbundeigenschaften möglich. Die Untersuchung der typischen Kenngrößen Haftvermittlergehalt und Molmassenverteilung, sowie der Applikationsmöglichkeiten der Haftvermittler führte zur Steigerung des Eigenschaftsniveaus unter Minimierung des Haftvermittlereinsatzes. Dabei hat sich gezeigt, dass die Einbringung des Haftvermittlers möglichst in die Faser-Matrix-Grenzfläche besonders vorteilhaft ist, da

mittlers möglichst in die Faser-Matrix-Grenzfläche besonders vorteilhaft ist, da der Stofftransport des Haftvermittlers während der Pressverarbeitung zu vernachlässigen ist.

Um diese Aussagen über die Haftvermittlereffektivität treffen zu können, wurde ein Abschätzungstool für den Stofftransport des Haftvermittlers aus der Matrix in die Faser-Matrix-Grenzfläche entwickelt, das eine Aussage über den maximal erreichbaren Stoffstrom unter idealen Voraussetzungen ermöglicht.

Die in statischen Pressversuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden auf den Fließpressprozess übertragen und an neuen Halbzeugen und an einem vereinfachten Halbzeugdirektverfahren verifiziert. Der positive Einfluss der Haftvermittlersysteme auf die Verbundeigenschaften konnte hier nur bedingt festgestellt werden. Die eingesetzten Halbzeuge haben sich in den Untersuchungen als serientaugliche Rohstoffe für den Plastifizier-Press-Prozess erwiesen.

Ein direkter Eigenschaftsvergleich der optimierten Materialien mit langglasfaserverstärkten Pressmassen zeigt das weitaus geringere Eigenschaftsniveau der naturfaserverstärkten Verbunde. Als Einsatzgebiete kommen deshalb nur neue Anwendungsfelder oder die Substitution von Materialien mit geringeren Eigenschaften, besonders bei dynamischer Beanspruchung, in Frage. Der Ersatz glasfaserverstärkter Verbunde kann nur in Einsatzgebieten mit geringen Anforderungen erfolgen.

7 Literatur

- [1] Braess, H.-H.: „Das Original“ Die BMW 3er-Reihe: Konzept, Technik, Design. Hrsg. BMW Group Mobile Tradition. Landshut/Ergolding: Bosch Druck 2000.
- [2] Ankele, R.: Natural fibres for technical applications in automotive industry. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 17-1ff.
- [3] Fries, K.-W.; Müller, H.; Leyrer, H.; Russ, S.: Schwere Türverkleidungen. Kunststoffe. 90 (2000), S. 60 - 63.
- [4] Schlößer, T., Knothe, J.: Naturfaserverstärkte Fahrzeugteile. Kunststoffe. 87 (1997), 9, S. 1148 - 1152.
- [5] Schüssler, A.: Automobilinnenteile aus Naturfaservliesen. Kunststoffe. 88 (1998), 7, S. 1006 - 1008.
- [6] Schäfer, D.: Kurznaturfaserverstärkte Kunststoffe im Kfz-Innenbereich - Aufbereitung und Verarbeitung. '2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel (1999), S.18-1ff.
- [7] Tubach, M., Kessler, R. W.: Marktsituation und Einsatzbereiche von Flachs. Textilveredlung. 29 (1994), 1/2, S. 2 - 8.
- [8] Herrmann, B.: Naturfaserverstärkte Werkstoffe: Perspektiven und Forschungsförderung in Deutschland. '2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel, (1999), S. 36-1 - 36-6.
- [9] Kaup, M., Karus, M.: Aktuelle Marktübersicht Naturfasern für technische Textilien in der EU. '3. International Symposium Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen', Erfurt, Erfurt: ewk-Verlag (2001), Vortrag 201.
- [10] Willmeroth, G.: Technologies for the use of natural fibre reinforced polyurethane for serial production in the automotive industry. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 20-1 - 20-3.

- [11] Beckmann, A., Kleinholz, R.: Anforderungen an Naturfasern aus der Sicht eines Kfz-Zulieferers für Innenraumteile. '2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel (1999), S. 30-1 - 30-9.
- [12] Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge. ABl. der EG Nr. L 269/34, 2000.
- [13] Verordnung über die Überlassung und umweltverträgliche Entsorgung von Altautos (Altauto-Verordnung – AltAutoV). BGBl. I S. 1666, 1997.
- [14] Gesetzentwurf der Bundesregierung: Entwurf eines Gesetzes über die Entsorgung von Altfahrzeugen (Altfahrzeug-Gesetz – AltfahrzeugG), Lesefassung zu Artikel 3 des Gesetzentwurfs. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn (2001).
- [15] Steyer, C.: Untersuchungen zur Verarbeitungstechnik naturfaserverstärkter Thermoplaste für Schalungselemente. '5. Internationale Tagung "Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe"', Chemnitz, Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz (1998), S. 155 - 156.
- [16] Odenwald, S.; Greismann, G.: Aus Alt wird Neu - Geschlossener Stoffkreislauf bei der Herstellung von Instrumentenkoffern. '10. Internationale Chemnitzer Tagung: Stoffliche Verwertung nachwachsender Rohstoffe', Chemnitz, Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz (2002),
- [17] Medina, L., Breitel, J., Schledjewski, R., Lahm, M., Jungmann, H.: Formpressen duromer gebundener Naturfaserhalbzeuge. '4. Narotech', Erfurt.
- [18] Sperber, V. E.: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet holzgefüllter Kunststoffe: USA - Japan - Europa. 'Int. Wood and Natural Fibre Symposium', Institut für Werkstofftechnik-Kunststoff- und Recyclingtechnik (Ed.), Kassel, (1998), 14-1 - 14-9.
- [19] Netcomposites.com: Rapid Growth for \$775 Million Natural & Wood Plastic Composites Market. www.netcomposites.com/news.asp?1620. 29.3.2003.

- [20] Sakata, I., Morita, M., Tsuruta, N., Morita, K.: Activation of Wood Surface by Corona Treatment to Improve Adhesive Bonding. *Journal of Applied Polymer Science*. 49 (1992), S. 1251-1258.
- [21] Ochiai, T.: Production and application of wood-fiber filled PVC materials. '2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel (1999), S. 24-1 – 24-2.
- [22] Sperber, V. E.: Marktentwicklung für holzgefüllte Kunststoffe. '2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel (1999), S.41-1 - 41-5.
- [23] Kaup, M., Karus, M., Ortmann, S.: Auswertung der Markterhebung 2002: Naturfasereinsatz in Verbundwerkstoffen in der deutschen und österreichischen Automobilindustrie – Status 2002, Analyse und Trends. www.nova-institut.de, Februar 2003.
- [24] Kolkman, A., Paschen, A., Gries, T., Merten, T.: Verbundstrukturen aus natürlichen und mechanisch wiederverwerteten Faserstoffen für Automobil-Innenverkleidungen. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 22-1 – 22-9.
- [25] Riedel, U.: Naturfaserverstärkte Polymere: Stand der Technik und Perspektiven. '4. Internationale AVK-TV Tagung für verstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen'. Baden-Baden, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V., Győr: Palatia Kft (2001), S. B10-1 – B10-8.
- [26] Harms, H.: Holz - ein vielseitiger Chemierohstoff. 'Europakonferenz für nachwachsende Rohstoffe', Gmunden, (1998).
- [27] Schulz, J.: Entwicklung ausgewählter Qualitätsparameter der Hanffaser im Wachstumsverlauf. '5. Int. Tagung "Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe"', Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz, (1998), S. 29 - 38.
- [28] Graf, T., Vetter, A., Rudel, H.: Ertrags- und Qualitätsbeeinflussende Faktoren beim Faseranbau. '3. International Symposium Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen', Erfurt, Erfurt (2001), Vortrag 202.

- [29] Schenek, A: Naturfaser-Lexikon. Frankfurt: Deutscher Fachverlag GmbH 2000.
- [30] Brouwer, W. D.: Natural Fibre Composites: Where Can Flax Compete with Glass?. SAMPE Journal. 36 (2000), 6, S. 18 – 23.
- [31] Wielage, B.; Köhler, E.; Odenwald, S.; Lampke, T.; Bergner, A.: Flachsfaser-verstärktes Polypropylen. Kunststoffe. 89 (1999), 8, S. 60 - 62.
- [32] Breitel, J., Sommer, M., Schledjewski, R., Mitschang, P.: Plastifizierpressen naturfaserverstärkter Thermoplaste. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 11-1 – 11-25.
- [33] Cichocki, F. R.: Thermal expansion anisotropy in injection-moulded natural-fibre composites. Advanced composites letters. 10 (2001), 6, S. 287 - 291.
- [34] Aurich, T, Menning, G.: Determination of interfacial shear strength and critical fibre length in injection moulded flax fibre reinforced polypropylene. Advanced composites letters. 10 (2002), 6, S. 299 - 303.
- [35] Breitel, J., Wöginger, A., Lahr, R., Schledjewski, R., Mitschang, P.: Stempelumformen naturfaserverstärkter Thermoplasthalbzeuge. '10. Internationale Chemnitzer Tagung: Stoffliche Verwertung nachwachsender Rohstoffe', Chemnitz, Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz (2002), S. 175 – 178.
- [36] Frommann, L., Mieck, K.-P.: Anwendung der Filament-Winding-Technik für naturfaserverstärkte Verbunde. '5. Int. Tagung "Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe"', Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz, (1998), S. 145 –152.
- [37] Neitzel, M., Breuer, U.: Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde. München, Wien: Hanser-Verlag 1997.
- [38] Krobjilowski, A., Müller, D. H.: Beeinflussung der Eigenschaften naturfaserverstärkter Thermoplaste durch thermische Einwirkung während der Verarbeitung. '4. Internationale AVK-TV Tagung für verstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen'. Baden-Baden, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V., Győr: Palatia Kft (2001), S. B11-1 – B11-8.

- [39] Felix, J.-M., Gatenholm, P.: Effect of transcristalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites. *Journal of material science*. 29 (1994), S. 3043 - 3049.
- [40] Mieck, K.-P.; Lützkendorf, R.; Reußmann, T.; Nechwatal, A.; Eilers, M.; Biehl, D.: Lyocell-faserverstärkte Kunststoffverbunde - Entwicklungsstand und Einsatzchancen. *Technische Textilien*. 45 (2002), 5, S. 82 - 86.
- [41] Rowell, R. M., Stout, H. P.: Jute and Kenaf. In ‚Handbook of Fiber Chemistry‘. Menachem Lewin, Eli M. Pearce (Ed.). New York: Marcel Dekker, Inc. 1998. S. 465 – 504.
- [42] Li, Y.; Mai, Y.; Ye, L.: Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*. 60 (2000), 11, S. 2037 - 2055.
- [43] Satlow, G., Zaremba, S., Wulfhorst, B.: Flachs sowie andere Bast- und Hartfasern. *Chemiefasern / Textilindustrie*. 44/96 (1994), S. 765 - 785.
- [44] Fink, H.-P., Purz, H.-J., Walenta, E.: Struktur cellulosischer Naturfasern. 'International Wood and Natural Fibre Symposium', Symposium', Kassel, Hrsg. Gesamthochschule Kassel, Kassel (1998), Vortrag 3.
- [45] Sharma, H.S.; Faughey, G.; Lyons, G.: Comparison of physical, chemical and thermal characteristics of water-, dew-, and enzyme-retted flax fibres. *Journal of applied polymer science*. 74 (1999), 1, S. 139-144.
- [46] Köhler, E., Bergner, A., Odenwald, S.: Naturfaser-Polypropylen-Hybridvliesstoffe - Universelle Halbzeuge zur Herstellung von 3D-Leichtbaustrukturen. '5. Int. Tagung "Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe"', Hrsg. TU Chemnitz, Chemnitz, (1998), S. 135 –143.
- [47] Merten, T.: Akustisch wirksame Vliesstoffe für die Automobil-Innenverkleidung. *Technische Textilien*. 43 (2000), 3, S. 36 - 40.
- [48] Mieck, K.-P.; Reußmann, T.: Flax versus Glass. *Kunststoffe*. 85 (1995), 3, S. 366 - 370.

- [49] Gleich, K.: Langfaserverstärkte Thermoplaste im Strangablegeverfahren - ein neues Verfahren. '27. Internationale AVK-Tagung, Composites für Europa', Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e.V.(Ed.), Baden-Baden, (1996).
- [50] Chen, H. L., Porter, R. S.: Composite of Polyethylene and Kenaf, a Natural Cellulose Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*. 54 (1994), S. 1781 - 1783.
- [51] Raj, R. G., Kokta, B. V.: Linear low-density polyethylene filled with silane-coated wood fibers. *High-Tech Fibrous Materials*. (1991), S. 102 - 113.
- [52] Hedenberg, P., Gatenholm, P.: Conversion of Plastic/Cellulose Waste into Composites. II. Improving Adhesion Between Polyethylene and Cellulose Using Ozone. *Journal of Applied Polymer Science*. 60 (1995), S. 2377 - 2385.
- [53] Karmaker, A. C., Hinrichsen, G.: Processing and characterization of jute fiber reinforced thermoplastic polymers. *Polymer-Plastics Technology Engineering*. 30 (1991), 5/6, S. 609 - 629.
- [54] Mattus, V.; Neitzel, M.: Optimierte Herstellung von Holzfaser-Polypropylen-Verbunden. In: 27. Internationale AVK-Tagung, Composites für Europa, Baden-Baden, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe (AVK) e.V. Würzburg: Universitätsdruckerei H. Stürtz AG (1996). S. A19-1 – A19-6.
- [55] Joly, C., Kofman, M., Gauthier, R.: Polypropylene/Cellulosic Fiber Composites: Chemical Treatment of the Cellulose Assuming Compatibilization between the two Materials. *Journal of macromolecular science Part A, Pure and applied chemistry A*. 33 (1996), 12, S. 1981 – 1996.
- [56] Hornsby, P. R., Hinrichsen, E., Tarverdi, K.: Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres, Part 2 Analysis of composite microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Science*. 32 (1996), S. 1009 – 1015.

- [57] Takatani, M., Ikemiya, A., Nagata, Y., Kiteyama, T., Okamoto, T.: The properties of woodflour/thermoplastic polymer composites with a high wood content: the effect of repeated moulding. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 8-1 – 8-5.
- [58] Kokta, B. K., Maldas, D., Daneault, C., Beland, P.: Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers. I. Effect of Isocyanate as a Bonding Agent. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 29 1/2, S. 87 - 118.
- [59] Colberg, M., Sauerbier, M.: Spritzgießen naturfaserverstärkter Kunststoffe. *Kunststoffe* 87 (1997), 12, S. 1780 - 1782.
- [60] Klason, C., Kubat, J., Strömvall, H.-E.: The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part 1. Filling without Processing Aids or Coupling Agents. *International journal of polymeric materials*. 10 (1983), S. 159-187.
- [61] Garcia-Ramirez, M., Cavallé, J. Y., Dufresne, A., Tékély, P.: Cellulose-Polyamide 66 Blends. Part II: Mechanical Behavior. *Journal of polymer science part B polymer physics*. 33 (1995), S. 2109 - 2124.
- [62] Garcia-Ramirez, M., Cavallé, J. Y., Dupeyre, D., Péguy, A.: Cellulose-Polyamide 66 Blends. I. Processing and Characterization. *Journal of polymer science part B polymer physics*. 32 (1994), S. 1437 - 1448.
- [63] Domininghaus, H: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 5. Auflage. Berlin: Springer 1998.
- [64] Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Webster, D.: FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochimica Acta Part A*. 53 (1997), S. 2383 - 2392.
- [65] Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J.: Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 59 (1994), S: 1329-1336.

- [66] Gauthier, R., Joly, C., Coupas, A. C., Gauthier, H., Escoubes, M.: Interfaces in Polyolefin/Cellulosic Fiber Composites: Chemical Coupling, Morphology, Correlation with Adhesion and Aging in Moisture. *Polymer Composites*. 19 (1998), 3, S. 287 - 300.
- [67] Gassan, J.: *Naturfaserverstärkte Kunststoffe, Korrelation zwischen Struktur und Eigenschaften der Fasern und deren Composites*. Aachen: Shaker-Verlag 1997.
- [68] Hedenberg, P., Gatenholm, P.: Conversion of plastic/cellulose waste into composites. 1. Model of the interphase. *Journal of Applied Polymer Science*. 56 (1995), S. 641 - 651.
- [69] Takase, S., Shiraishi, N.: Studies on Composites from Wood and Polypropylenes. II. *Journal of Applied Polymer Science*. 37 (1989), S. 645-659.
- [70] Minoura, Y., Ueda, M., Mizunuma, S., Ora, M.: The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*. 13 (1969), S. 1625-1640.
- [71] Roover, B. de, Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., Momtaz, A.: Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995), S. 829 - 842.
- [72] Sathe, S. N., Rao, G. S. S., Devi, S.: Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*. 53 (1994), S. 239 - 245.
- [73] Raj, R. G., Kokta, B. V.: Reinforcing high density Polyethylene with cellulosic Fibers I (The Effect of Additives on Fiber Dispersion and Mechanical Properties). *Polymer Engineering and Science*. 31 (1991), 18, S. 1358 - 1362.
- [74] Fritz, H. G., Ruch, J.: Polypropylen/Flachsfaser-Composites für den Automobilssektor: Generierung, Verarbeitung und Eigenschaftsprofile. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 9-1 – 9-15.

- [75] Gauthier, R., Joly, C., Coupas, A. C., Gauthier, H., Escoubes, M.: Interfaces in Polyolefin/Cellulosic Fiber Composites: Chemical Coupling, Morphology, Correlation with Adhesion and Aging in Moisture. *Polymer Composites*. 19 (1998), 3, S. 287 - 300.
- [76] Mieck, K.-P.: Faser-Matrix-Haftung in Kunststoffverbunden aus thermoplastischer Matrix und Flachs (2. Die Anwendung von funktionalisiertem PP). *Die angewandte makromolekulare Chemie*. 225 (1995), S. 37 - 49.
- [77] Specht, K., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., Kleinholz, R.: Structural optimized natural fiber / PP composites for automotive interiors. '4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium', Kassel, Hrsg. Universität Kassel, Kassel (2002), S. 7-1 – 7-13.
- [78] Mayer, C.: Prozessanalyse und Modellbildung bei der Herstellung gewebeverstärkter thermoplastischer Halbzeuge. Hrsg. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH 2000.
- [79] D'Arcy, H.: *Les Fontaines Publiques de la ville de Dijon; Exposition et Application des Principes a suivre des Formules a employer dans les Questions de Distribution d'Eau*. Paris: Dalmont Victor 1856.
- [80] Bonner, J. G., Hope, P. S.: Compatibilisation and reactive blending. In: *Polymer Blends and Alloys*. Hrsg. M. J. Folkes, P. S. Hope. Glasgow: Blackie Academic & Professional 1993.
- [81] Truckenbrodt, E.: *Strömungsmechanik, Grundlagen und technische Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1968.
- [82] Weiß, S., Militzer, K.-E., Gramlich, K.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Leipzig, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1993.
- [83] Blinzler, M.: Werkstoff- und prozesseitige Einflussmöglichkeiten zur Optimierung der Oberflächenqualität endlosfaserverstärkter thermoplastischer Kunststoffe. Hrsg. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH 2003.

- [84] Batzer, H.: Polymere Werkstoffe Band 1, Chemie und Physik. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1985.
- [85] Crank, J: The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press 1975.
- [86] Sattler, K.: Thermische Trennverfahren. 2. Auflage. Weinheim, New York: VCH-Verlag 1995.
- [87] Jansz, J.: GMT – ein Werkstoff stellt sich vor. In: Glasmattenverstärkte Thermoplaste GMT. Hrsg. Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg (1995), S. A/1 – A/33.
- [88] Edelmann K.: Prozessintegrierte Analyse des Fließverhaltens von faserverstärkten thermoplastischen Pressmassen für die Serienfertigung. Kaiserslautern: Hrsg. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel 2001.
- [89] Baumgartl, H., Schlarb, A. K.: Naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe. '2. Symposium "Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie"', (1993).
- [90] Reußmann, T., Lützkendorf, R. Mieck, K.-P.: Verfahren und Trends bei der Herstellung von naturfaserverstärkten Verbunden. In: '5. Internationale AVK-TV Tagung für verstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen'. Baden-Baden, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V., Győr: Palatia Kft (2002), S. D3-1 – D3-10.
- [91] Tröster, S., Brüssel, R., Eyrer, P., Geiger, O., Henning, F.: Herstellung von Faserverbundwerkstoffen mit In-Line-Compoundierter thermoplastischer Matrix im Direkt-Verfahren. In: '4. Internationale AVK-TV Tagung für verstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen'. Baden-Baden, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V., Győr: Palatia Kft (2001), S. B3-1 – B3-10.
- [92] Reußmann, T., Mieck, K.-P., Brüssel, R.: Verfahren zur Direktverarbeitung von Naturlangfasern im Plastifizier-Press-Prozess. '3. International Symposium Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen', Erfurt, Erfurt (2001), Vortrag 208.

-
- [93] Schlösser, T., Gayer, U.: W 168 Unterbodenverkleidung aus naturfasermattenverstärktem Polypropylen (NMT). Technischer Bericht 0003-98, Mercedes-Benz FT4. Ulm, 1999.
- [94] Lutz, A.: Beitrag zur Entwicklung innovativer Fertigungstechniken für die Verarbeitung thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe. Dissertation Universität Kaiserslautern. Berlin : Mensch-und-Buch-Verlag, 1999.