

**Mechanische Charakterisierung von
Microzellulose verstärkten Verbundwerkstoffen
mit Vorzugsorientierung**

Masterarbeit

Verfasst von:

Karl-Ludwig Ritter von Poschinger
H0440182

Betreut von:

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn.
Wolfgang Gindl-Altmutter

Fachlich mitbetreut von:

Dipl.-Ing. Stefan Veigel

Institut für Holzforschung Department für
Materialwissenschaften und Prozesstechnik
Universität für Bodenkultur Wien

März 2012

Danksagung

Diese Diplomarbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2011 bis März 2012 am Institut für Holzforschung verfasst.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meines Studiums unterstützt haben, und es mir ermöglicht haben in diesem kurzen Zeitraum meine Masterarbeit zu verfassen.

Mein Dank geht an erster Stelle an meine Eltern, die es mir nicht nur ermöglicht haben, mein Studium an der Universität für Bodenkultur zu absolvieren, sondern auch in schweren Stunden meines Studiums hinter mir standen und mich bestärkt haben.

Bedanken möchte ich mich auch ganz besonders bei meinen Geschwistern, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Wolfgang Gindl-Altmutter, der es mir ermöglicht hat in so kurzer Zeit meine Masterarbeit zu verfassen und mir jederzeit für Fachfragen zur Verfügung stand.

Ich möchte mich besonders bei Dipl. Ing. Stefan Veigel bedanken, der aufgrund seines außerordentlichem fröhlichen Engagements, die Arbeit zu einer Freude werden ließ.

Mein Dank gilt außerdem Stefano D`Amico für den Aufbau der DMA, Dr. Johannes Konnerth für das Einrichten der Klimakammer an der Zwick und Dr. Christoph Buksnowitz für die Arbeitsvorbereitung an der Zwick HIT für die Schlagzugversuche.

Bei Prof. Dr. Ingo Burgert von der ETH Zürich, Wood Material Science, möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir eine Arbeit, die noch nicht veröffentlicht ist, für die Einarbeitung in dieser Masterarbeit zur Verfügung gestellt hat.

Abstract

This paper shows the preparation of polyvinylalcohol (PVOH) - fibrillated cellulose (MFC) composite films and their mechanical characterisation. MFC was made from beech sulfite pulp (Lenzing AG, Austria) and used as the reinforcement component. PVOH was used as a matrix. Different suspensions were mixed with a different percentage of Cellulose (0%, 1%, 10%, 50%) in a 10% PVOH solution. The MFC- PVOH films were produced by casting the suspension in petri dishes. The films achieved a thickness of about 40 to 100 μm . In order to introduce a certain degree of preferred orientation into the cellulose reinforcement, specimens were stretched and twisted at elevated temperature. The tensile properties were subsequently characterised.

As a result of this research, it has been shown that MFC is an excellent reinforcement in the matrix component PVOH. By stretching (10%, 20%, 30%) films with different cellulose content (0%, 1%, 10%), the tensile strength and the Young's modulus could be significantly improved, indicating that a certain degree of preferred orientation was achieved.

Keywords: MFC, PVOH, reinforcement, unstretched, stretched, twisted, stretched- twisted, composite

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	10
1.1 Problemdefinition	10
1.2 Zielsetzung	11
2 Grundlagen	12
2.1 Zellulose	12
2.1.1 Zellstoffaufbereitung	15
2.1.2 Homogenisieren	16
2.1.3 Nanocellulose	18
2.1.4 Naturfaserwerkstoffe	20
2.1.5 MFC - Filme	23
2.1.6 Herstellung von MFC-Filmen	24
2.1.7 Anwendungsbereich für MFC	24
2.2 Polyvinylalkohol	25
2.3 Verbundwerkstoffe	26
2.3.1 Orientierung von Fibrillen	26
2.3.2 Composites	28
2.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	30
3 Material und Methodik	32
3.1 Herstellung von mikrofibrillierter Buchezellulose	33
3.2 Herstellung von flüssigem Polyvinylalkohol	34
3.3 Herstellverfahren von Filmen	34
3.4 Herstellung von Filmen	36
3.5 Herstellung von Probenkörpern	38
3.5.1 Herstellung von unverstreckten Probenkörpern	38
3.5.2 Herstellung von verstreckten Probenkörpern	39
3.5.3 Herstellung von verdrehten Prüfkörpern	41
3.5.4 Herstellung verstreckt verdrehter Probenkörper	43
Mechanische Charakterisierung von Microzellulose verstärkten Verbundwerkstoffen mit Vorzugsorientierung	

3.6 Bestimmung der Bruchenergie	44
3.7 Dynamisch mechanische Analyse	46
4 Ergebnisse	47
4.1 Einfluss des Zellulosegehalts	47
4.2 Einfluss der Verstreckung und Verdrehung	49
4.2.1 Einfluss der Verstreckung	49
4.2.2 Einfluss der Verdrehung	50
4.3 Einfluss auf verstreckt-verdrehte Proben	51
4.4 Bruchenergie	53
4.5 Dynamisch mechanische Analyse	53
5 Zusammenfassung	57
6 Literaturverzeichnis	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Hierarchische Struktur des Holzes (MOON et al., 2011)	12
Abbildung 2:	Inter- bzw. Intramolekulare (strichliert) H- Brücken zwischen den Zelluloseketten (GREER et al., 2011)	13
Abbildung 3:	Aufbau der Holzzellwand von der Faserstruktur bis hin zur Kristallstruktur (ZIMMERMANN et al., 2004)	14
Abbildung 4:	Darstellung der verschiedenen Aufschlussverfahren zur Zellstoffgewinnung (nach ANONYMUS a).	16
Abbildung 5:	Aufbau eines Homogenisatorventils (MÜLLER, 2005)	17
Abbildung 6:	Klassifikation von Nancomposites basierend nach den verwendeten Matrix- Materialien (SIRÓ und PLACKETT, 2010)	26
Abbildung 7:	Aufteilung der Zellwand in ihre unterschiedliche Schichten (IWAMOTO et al., 2005)	27
Abbildung 8a, b:	Zugspannung einer Modellfaser in Abhängigkeit vom Mikrofibrillenwinkel (MFA) (a), Zugspannung in Abhängigkeit des Faserdurchmessers (b) (GINDL, 2011)	28
Abbildung 9:	Spannungs- Dehnungsdiagramm eines Faser- Matrix Composites unter Einfluss der Faserorientierung und relativen Feuchtigkeit (OSORIO- MADRAZO et al., noch nicht veröffentlicht)	29
Abbildung 10:	Prinzipieller Aufbau einer Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) (ANONYMUS b.)	30
Abbildung 11:	Komplexe Darstellung des E- Moduls (SCHIEßL, 2008)	31
Abbildung 12:	Struktur experimenteller Teil	32
Abbildung 13:	Homogenisator AVP-1000/2000 mit Rührwerk IDL RE 100 RPM	33
Abbildung 14a, b:	Lichtmikroskopische Aufnahme (120x90µm) homogenisierter Buchenzellulose nach 15- 20 Durchläufen bei 700bar	34
Abbildung 15:	Filme und Probenkörper mit unterschiedlichem Zellulosegehalt (1%, 10%, 50% von rechts nach links)	36
Abbildung 16a, b:	Stanze für die Herstellung von Probenkörper für Zugprüfung a), Probenkörper mit Funierstreifen an den Enden (b) (nach TIPPELREITHER, 2011)	38
Abbildung 17:	Geometrie des gestanzten Probenkörpers (nach TIPPELREITHER, 2011)	38

Abbildung 18:	Unterschiedlich verstreckte Probenkörper (0%, 20%, 35%, 40%) von rechts nach links	39
Abbildung 19a, b:	Universalprüfmaschine mit angebauter Klimakammer (a), Probenkörper in Klimakammer nach 30% Verstreckung	40
Abbildung 20a, b:	Geometrie der zu verstreckenden Probenkörper (a), Geometrie der verstreckten Probenkörper (b)	40
Abbildung 21a, b:	Schematische Darstellung des großen Probenkörpers (a), Schematische Darstellung des kleinen Probenkörpers (b) für Zugprüfungen	41
Abbildung 22:	Geometrie eines verdrehten Probenkörpers	42
Abbildung 23:	Bemessung des Verdrehungswinkel bei einer verstreckt-verdrehten 2mm breiten Probe	42
Abbildung 24:	Geometrie eines verstreckt- verdrehten Probenkörpers	43
Abbildung 25a, b:	Schematische Darstellung des großen Probekörper (a), Schematische Darstellung des kleinen Probekörper (b) für die Bestimmung der Bruchenergie	44
Abbildung 26a, b:	Schlagpendel (a), Schlag- Blockzug und Joch (b)	45
Abbildung 27:	Schematische Darstellung des Bruchmechanik- Messplatzes zur Durchführung des instrumentierten Kerbschlagversuches (GRELLMAN und REINCHE, 2010)	45
Abbildung 28a, b:	Netzsch DMA 242 C (a) Eingespannter Film mit Temperaturfühler	46
Abbildung 29:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (0%, 10%, 20%, 30%)	47
Abbildung 30a, b:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (0%, 10%)	48
Abbildung 30c, d:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (20%, 30%)	48
Abbildung 31a -c:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von verstreckten (0%, 10%, 20%, 30%) oder verdrehten Filmen	49
Abbildung 32:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und des E-Moduls (GPa) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verdrehung (0x, 10x)	50

Abbildung 33:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und des E-Moduls (GPa) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 10%) sowie bei gleicher Verdrehung und unterschiedlicher Verstreckung (0%, 10%, 20%, 30%)	51
Abbildung 34a, b:	Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von verstreckten- verdrehten (0%, 10%, 20%, 30%) oder verdrehten Filmen	52
Abbildung 35:	Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ nach der Temperatur in °C bei Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt	53
Abbildung 36:	Auftrag des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt	54
Abbildung 37a, b:	Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei reinem PVOH	55
Abbildung 38a, b:	Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei 1% Zellulosegehalt	55
Abbildung 39a, b:	Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei 10% Zellulosegehalt	55
Abbildung 40a, b:	Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei 50% Zellulosegehalt	56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Richtwert für den Energiebedarf zur Herstellung von MFC (nach KLEMM et al., 2011)	18
Tabelle 2:	Familie der Nanozellulosematerialien (nach KLEMM et al., 2011)	19
Tabelle 3:	Einteilung von Fasern (DUNKY, 2004)	20
Tabelle 4:	Eigenschaften auserwählter Fasern mit spezifischen Festigkeitseigenschaften (EICHHORN et al., 2001; MOON et al., 2011)	21
Tabelle 5:	Vor- und Nachteile von Naturfasern bzw. Holzfasern im Vergleich zu man made fibres (VEIGEL, 2008)	22
Tabelle 6:	Einige aktuelle repräsentative Studien zu den Eigenschaften von MFC- Filmen (KLEMM et al., 2011)	23
Tabelle 7:	Dicke und Zellulosefibrillenwinkel der verschiedenen Zellwandschichten (BARISKA, M. 2001)	28
Tabelle 8:	Untersuchungen unterschiedlicher Möglichkeiten zur Filmherstellung	35
Tabelle 9:	Trockenmassen für die Herstellung von Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt	36
Tabelle 10:	Zusammenfassung der Ergebnisse bei Zugbeanspruchung	57

1 Einleitung

1.1 Problemdefinition

Die Vorzüge von natürlichen Fasermaterialien als Verbundwerkstoffe sind bereits seit der Jungsteinzeit bekannt. Zu diesem Zeitpunkt mischte man Lehm mit Stroh und presste daraus Lehmziegel, um diesen mehr Festigkeit zu verleihen. Dabei verringerte man nicht nur die Dichte der Ziegel und somit auch das Gewicht, sondern erhöhte zusätzlich Ihre thermische Isolation (GINDL, 2011).

Mit der zweiten industriellen Revolution gelangten die Nachwachsenden Rohstoffe (NAWAROS) in Vergessenheit und das Zeitalter der Verwendung neuer Materialien wie Leichtmetall, Plastik und Erdöl veränderten das Weltgeschehen (HAHN, 2005).

Erst gegen Ende des 20. Jahrhunderts, zur Zeiten der Ölkrisen in den 70iger Jahren vor dem Hintergrund steigender Ölpreise, am Anfang des 21. Jahrhunderts, durch die Weltwirtschaftskrise, mit den auftauchenden Fragen der Klimaerwärmung und der Energie, rückte die Natur und damit die NAWAROS wieder mehr ins Bewusstsein.

Wissenschaftlern wie Griffith war das Potential der Naturfasern bereits anfangs des 20. Jahrhunderts bekannt. Dieser war der Auffassung, dass die Festigkeit von Fasern mit abnehmendem Durchmesser zunimmt. Dieser Zusammenhang beruht auf der Tatsache, dass mit kleinerem Materialvolumen die statistische Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Materialfehlers stark abnimmt (GRIFFITH, 1921).

Lange Fasern (Kontinuierliche Fasern) werden bereits industriell verwendet. Verwendung finden diese vor allem im Innenbereich von Automobilen etwa bei Türinnenverkleidungen, Hutablagen oder Amaturenbrettern. Hierbei kommen Fasermatten, die mit einem Polymer in Form gepresst werden, zum Einsatz.

Diskontinuierliche Fasern werden beispielsweise bei Verbundwerkstoffen mit Mikrofibrillierter Zellulose (MFC) gebraucht. Seit 2008 ist nun ein starkes Interesse an Nanoverbundwerkstoffen zu bemerken. Waren 2004 nur drei Patente und zwei Veröffentlichungen zu diesem Thema in einem Journal Artikel ausfindig zu machen, konnten 2008 bereits 13 Neuanmeldungen für Patente und 36 Journal Artikel gefunden werden (SIRÓ und PLACKETT, 2010).

1.2 Zielsetzung

Zielsetzung dieser Masterarbeit ist es, die mechanischen Eigenschaften von Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%, 50%) in einer Polyvinylalkohol (PVOH) Matrix, im unterschiedlich Zustand (unverstreckt, verstreckt, verdreht, verstreckt- verdreht) anhand von Filmen zu charakterisieren. Um eine gute Zugfestigkeit sowie einen guten Elastizitätsmodul (E- Modul) der Filme zu erreichen musste ein sehr geringer Fibrillendurchmesser und eine sehr gute Durchmischung zwischen Faser und Matrix erreicht werden.

2 Grundlagen

Holz besteht im Allgemeinen aus drei Hauptkomponenten. Der Zellulose, einem langkettigen Makromolekül, welches 40 - 55% der Zellwand ausmacht, der Hemizellulose, einem kurzkettigen, verzweigten Makromolekül, welches zu 15 - 35% in der Zellwand vorhanden ist und mit der Zellulose zusammen die Gerüstsubstanz der Zellwand bildet und dem Lignin, einem dreidimensionalen Makromolekül, welches als Füllsubstanz in der Zelle dient. Je nach Holzart variiert der Ligninanteil. Im Nadelholz liegt der Gehalt zwischen 28 und 41% und im Laubholz zwischen 18 und 25% (FENGEL und WEGENER, 1989). Neben den drei Hauptbestandteilen besteht das Holz aus Extraktstoffen, zu denen die Terpene, Terpenoide, Harze, Fette, Wachse, Lignane, Flavenoide, Tannine und Stilbene gehören (NIEMZ, 2006). In Abbildung 1 wird die hierarchische Struktur des Holzes grob dargestellt.

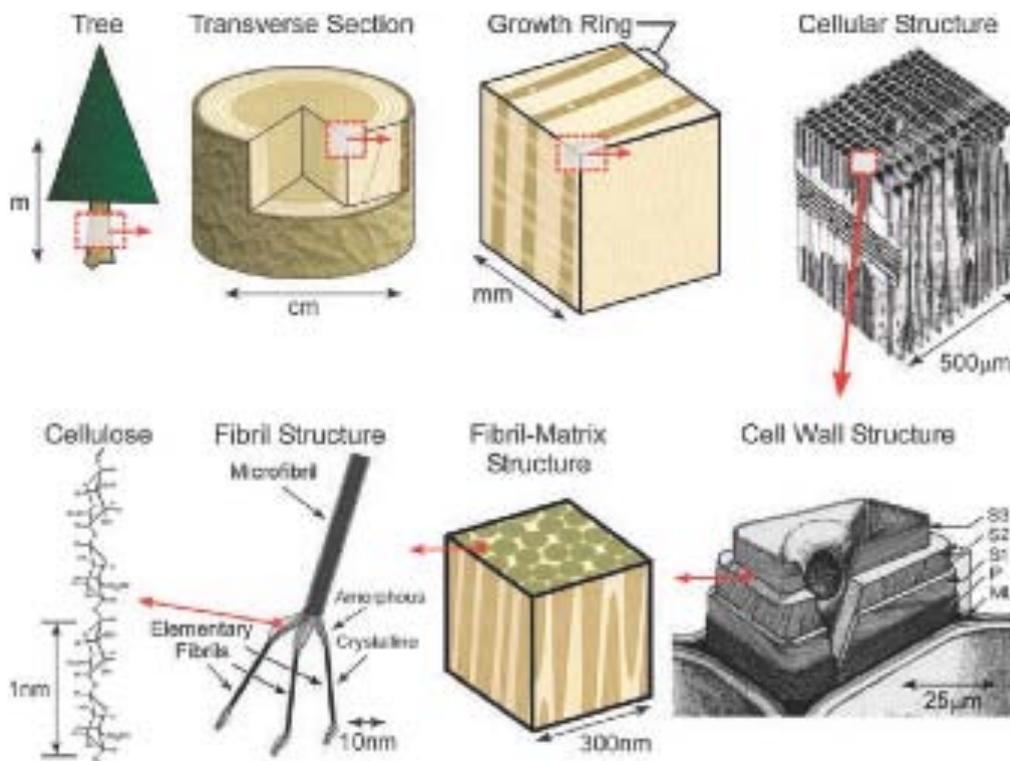


Abbildung 1: Hierarchische Struktur des Holzes (MOON et al., 2011)

2.1 Zellulose

Zellulose ist das meistverbreitete, hochpolymere Makromolekül auf Erden. Ihr Vorkommen ist auf viele unterschiedliche Quellen verteilt. So können neben Pflanzen auch Tiere oder Bakterien der Ursprung der Entstehung sein. Je nach Produzent unterscheiden sich die technischen Eigenschaften der Zellulose. Die mechanischen Eigenschaften der Zellulose hängen hauptsächlich von zwei Mechanische Charakterisierung von Microzellulose verstärkten Verbundwerkstoffen mit Vorzugsorientierung

Faktoren ab. Einerseits von der Biosynthese und somit das Entstehen der kristallinen Zellulosemikrofibrillen und andererseits dem Extraktionsprozess der Zellulosepartikel, welches die Vorbehandlung und das Auflöser der Zellulosefibrillen mit einbezieht (MOON et al. 2011).

ELIAS (2001) und VEIGEL (2008) beschreiben die Zellulose als ein isotaktisches β - (1,4) Polyacetal der Cellobiose, welches aus zwei Glucoseeinheiten besteht. Der Polymerisationsgrad (DP) variiert je nach Quelle der Zellulose und liegt bei nativer Baumwolle bei bis zu 18 000, bei Holzzellulose ungefähr bei 10 000 und bei Zellstoff nur mehr bei 2000 (ELIAS, 2001).

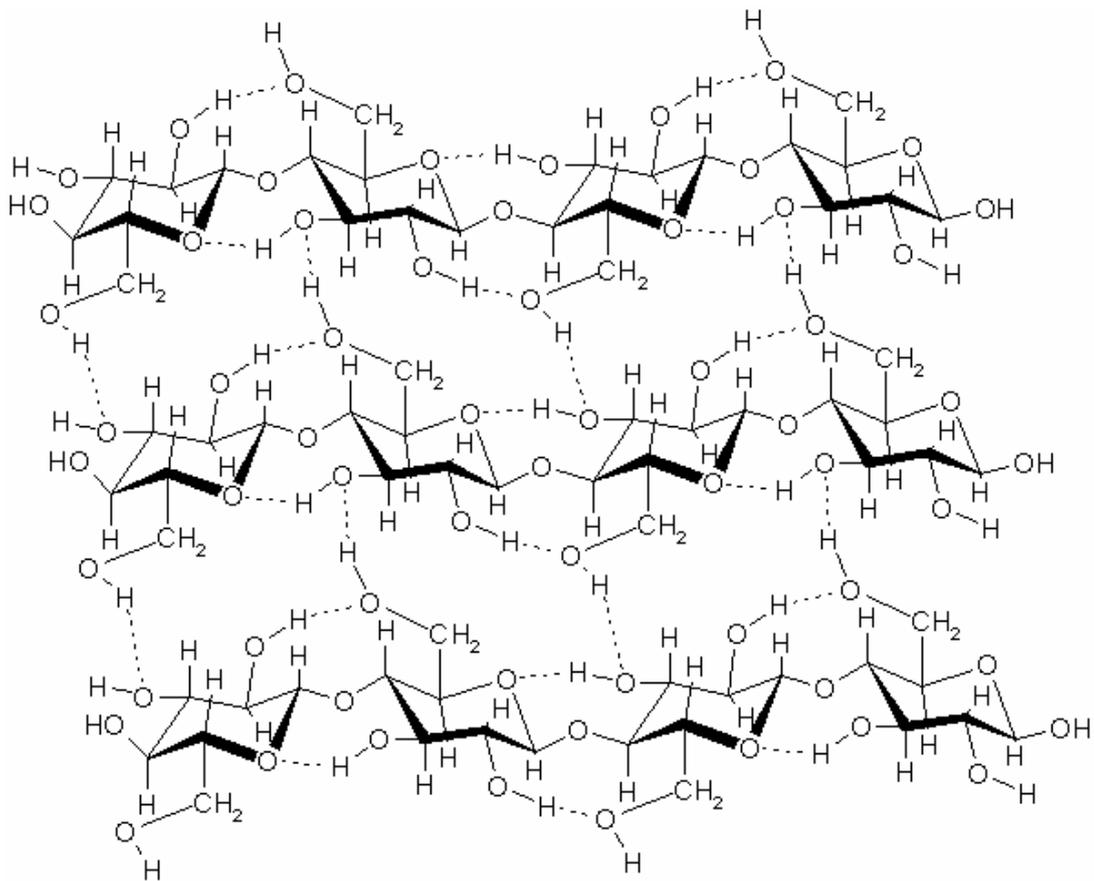


Abbildung 2: Inter- bzw. Intramolekulare (strichliert) H - Brücken zwischen den Zelluloseketten (GREER et al., 2011)

Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (H -Brücken), hier in Abbildung 2 dargestellt, liegen zwischen den 3 OH - Gruppen und den Ringsauerstoffatomen der benachbarten Glucopyranoseeinheiten und verhindern somit die freie Drehbarkeit der benachbarten Gruppen und versteifen das linear ausgerichtete Zellulosemolekül. Durch die intermolekularen H -Brücken sind die einzelnen Mikrofibrillen weiter zu Makrofibrillen verbunden, welche in Verbindung mit Hemizellulose und Lignin in die Zellwand eingebaut werden (Abbildung 3).

Wie in Abbildung 2 dargestellt, machen Inter- und Intramolekulare H-Brücken die Zellulose zu einem relativ stabilen Polymer und geben der Zellulosefaser eine hohe axiale Festigkeit. Die Zellulosefasern sind die Hauptkomponenten für die Festigkeit in der Pflanze. Innerhalb dieser Zellulosefibrillen gibt es Regionen in denen die Zelluloseketten in einer hohen Orientierung vorkommen (Kristalliner Bereich) und Regionen in denen diese ungeordnet sind (Unkristalliner Bereich). (HINTERSTOISSER, 2006; VEIGEL, 2008; MOON et al. 2011; TIPPELREITHER, 2011).

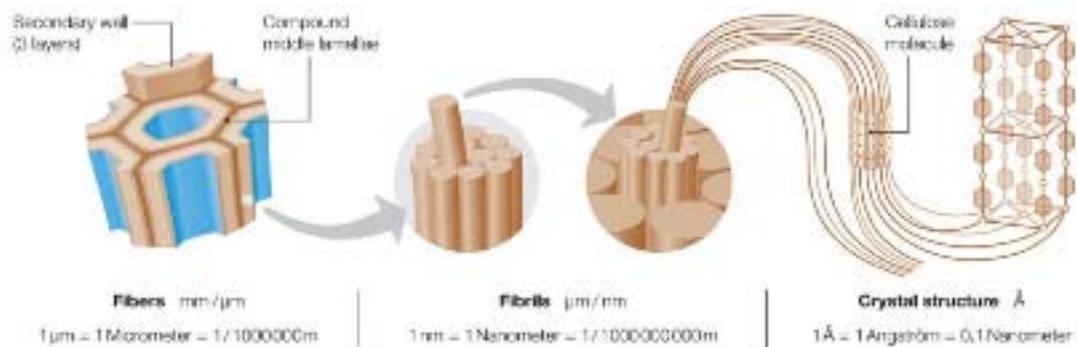


Abbildung 3: Aufbau der Holz Zellwand von der Faserstruktur bis hin zur Kristallstruktur (ZIMMERMANN et al., 2004).

Je nach Orientierung der Glucanketten (parallel oder antiparallel) können Zellulose I (native Zellulose) und Zellulose II (regenerierte Zellulose) als verschiedene Kristallmodifikationen unterschieden werden. Aus den oben genannten Stoffen können weiters Zellulose III und Zellulose IV gewonnen werden. Zellulose I unterteilt sich in Zellulose Ia (trikline Struktur), welche in den meisten Algen und Bakterien vorkommt und Zellulose Ib (monokline Struktur), welche in den höherwertigen Pflanzenzellen und den Zellen der Manteltiere vorkommen (MOON et al. 2011).

MOON et al. (2011) gibt für Zellulose I einen Elastizitäts Modul (E- Modul) in axialer Richtung von 128 - 155 Gigapascal (GPa) an, für Zellulose II einen E-Modul von 98-109 GPa. Die Zugfestigkeit wird für Zellulose I auf 7,5- 7,7 GPa und für Zellulose II auf 4,9- 5,4 GPa angegeben. Bei NORTHOLT et al. (2005) wird die Zugfestigkeit nur auf 3,7 GPa angegeben, wobei dieser Wert für ganz parallel ausgerichtete Zellulosefibrillen angenommen wird.

Die Zellulose I, welche auch als „natürliche“ Zellulose bekannt ist und eine thermodynamisch metastabile Struktur aufweist, kann durch zwei unterschiedliche Prozesse, dem Viskose Prozess (Viskose-, Modal-, Rayonfasern) oder dem Aminoxid Prozess (Lyocell-, Tencelfasern) zu regenerierter Zellulose verwandelt werden. Der wichtigste Unterschiede zwischen Zellulose I und Zellulose II liegt laut GINDL (2011) in der

unterschiedlichen Anordnung der reduzierenden Enden. Während die Makromoleküle in Zellulose I parallel ausgerichtet sind, sind diese in Zellulose II antiparallel ausgerichtet.

2.1.1 Zellstoffaufbereitung

Die Zellstoffaufbereitung läuft je nach Verfahren unterschiedlich ab. Für die Versuche dieser Masterarbeit wurde Buchen- Sulfitzellstoff (BSZ, Lenzing AG, Lenzing, Österreich) verwendet. Abbildung 4 stellt unterschiedliche Möglichkeiten des Aufschlussverfahrens zur Zellstoffgewinnung dar.

Das Sulfitverfahren läuft nach folgendem Schema ab: Zuerst wird ein Behälter mit Hackschnitzeln aufgefüllt, dann gedämpft, mit Kochflüssigkeit beladen, imprägniert, überlaugt, mit Schwefeldioxid (SO₂) beschickt und auf maximale Temperatur erhitzt. Die maximal erreichte Temperatur wird gehalten, bis der erwünschte Kochgrad erreicht wird. Zuletzt wird der Druck gesenkt, die Kochflüssigkeit entfernt, und der Dampfkochtopf entladen (SIXTA, 2006).

In diesem Prozess wird das Lignin unter Molekülverkleinerung einer Sulfonierung unterworfen und somit zu einem wasserlöslichen Salz, der Ligninsulfonsäure transformiert, die leicht aus den Fasern entfernt werden kann. Die vorhandene Hemizellulose wird je nach pH-Wert, welcher im Holz vorhanden ist, durch saure Hydrolyse in Zucker umgewandelt, oder sie verbleibt mit der Zellulose in der Faser. Die Aufschlussflüssigkeit wird durch das Auflösen von Schwefeldioxid hergestellt. Das Verhältnis wird so gewählt, dass ein gewisser Überschuss vom Schwefeldioxid erhalten bleibt. Dabei entsteht ein pH- Wert zwischen 1,5 und 4,0 je nach Prozess und Produkthanforderungen (HON, et al. 2001)

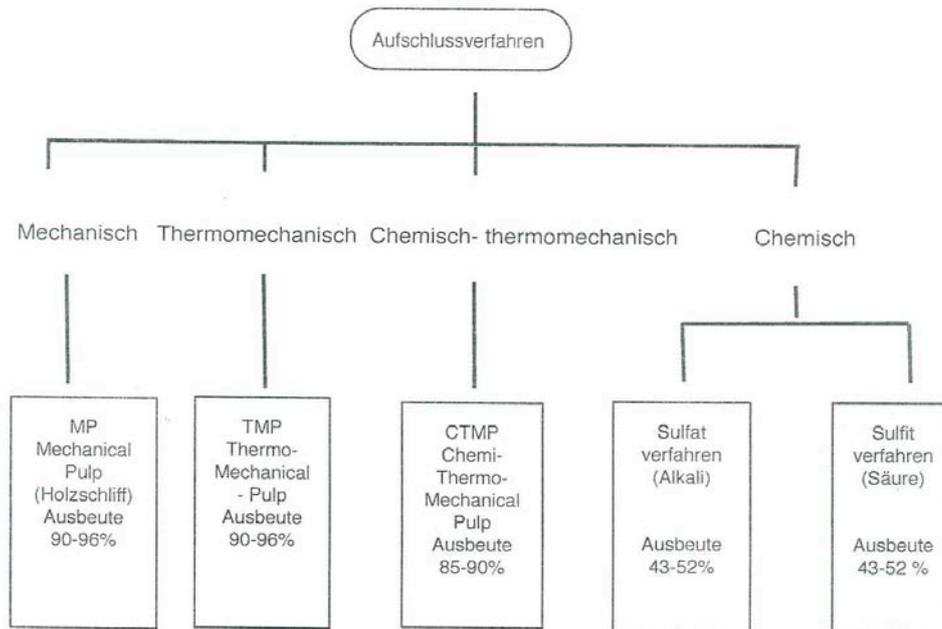


Abbildung 4: Darstellung der verschiedenen Aufschlussverfahren zur Zellstoffgewinnung (nach ANONYMUS a)

2.1.2 Homogenisieren

Hochdruckhomogenisieren ist schon seit über 100 Jahren bekannt. In den letzten Jahrzehnten hat sich das Anwendungsspektrum deutlich erhöht, da die Nachfragen besonders bei den faserhaltigen Zellulose Produkten gestiegen ist. Hohe Kräfte werden aufgewendet, um bei faserhaltigen Produkten wie der Zellulose, die Faserenden aufzuweiten, um somit eine größere Oberfläche zu schaffen und zusätzliches Wasser anlagern zu können, wobei dadurch die Produktviskosität steigt (JAHNKE, 2008).

Die eigentliche Homogenisierung erfolgt, wenn das Material durch ein Homogenisierventil gepumpt wird (Abbildung 5). Dabei ist die Durchsatzrate im Regelfall unabhängig von Druck. Sobald ein Produkt pump fähig ist, kann es mittels eines Homogenisators verarbeitet werden. Die zu homogenisierende Suspension wird mittels eines schwerkraftgespeisten Zuführtrichters beschickt. Haupteinflussfaktoren sind neben der Geometrie des zu homogenisierenden Materials, die Temperatur, der Druck bei der Verarbeitung und die Anzahl der Durchläufe.

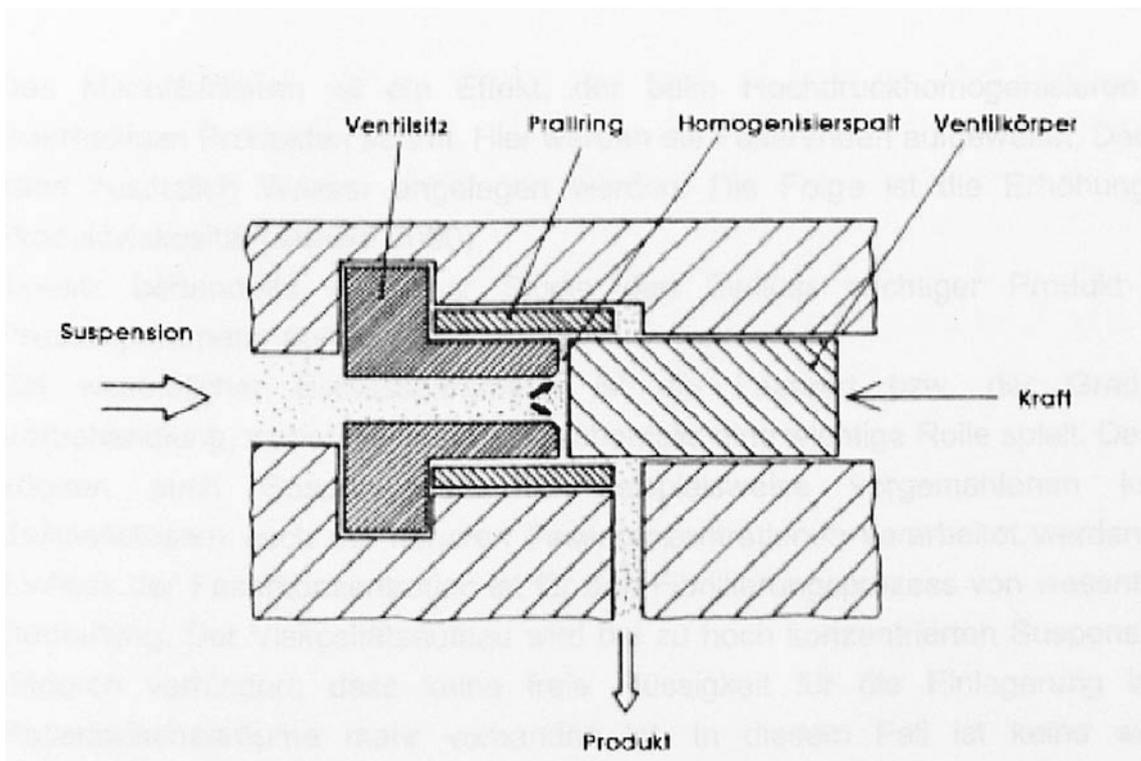


Abbildung 5: Aufbau eines Homogenisatorventil (MÜLLER, 2005)

Die Temperatur, welche einen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben kann, kann in der Praxis weit über 80°C erreichen. Da der Homogenisator mit einem sehr hohen Energieeintrag arbeitet, muss bei Wasser durchschnittlich ein Temperaturanstieg von ca. 2,5°C pro 100 bar kalkuliert werden. Der tatsächliche Temperaturanstieg hingegen ist produktabhängig. Daher wird empfohlen, hitzeempfindliche Produkte direkt nach der Verarbeitung herunterzukühlen (JAHNKE, 2008).

ZIMMERMANN et al. (2004) schlägt neben der oben beschriebenen noch eine chemisch- mechanische Aufbereitung vor. Hierbei wird die Zellsuspension nicht wie oben in destilliertem Wasser, sondern in Schwefelsäure (H₂SO₄) gelöst und später erst mit destilliertem Wasser gereinigt. Zum Schluss wird die Lösung noch mit Natronlauge neutralisiert und mit einem Homogenisator (M- 100) bearbeitet. Laut KLEMM et al. (2011) kann dieser Prozess durch das Hinzufügen von hydrophilen Polymeren wie Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose, Guarkernmehl und anderen Polymeren unterstützt werden. Die Polymere vermindern die Verstopfungstendenz im Homogenisator und ermöglichen es auch, eine höhere Stoffdichte an Zellstoff zu verwenden. Um eine guten Zellstoff zu erhalten muss die Suspension je nach Rohstoff (Holzzellstoff 15-20) homogenisiert werden.

Bei KLEMM et al. (2011) werden noch weitere Vorrichtungen zum Delaminieren von Zellulosefibrillen aufgeführt. So etwa der Hochscher- Refiner und

Kryozerkleinerer der mit verschiedensten Methoden arbeitet: mit Hochleistungsmahlwerkzeugen, Mikrofluidizern, Kombinationen von Schlagen, Reiben und Homogenisieren, Kugelmühlen und Ultraschallbehandlung. Zum heutigen Zeitpunkt, steht leider noch nicht fest, welcher der oben genannten Methoden die effektivste ist, da sich nur wenige Arbeiten mit der Energieeffizienz auseinander gesetzt haben und es andererseits nur sehr schwer zu bestimmen ist, wie viel Delaminierung mit einem bestimmten Energieeintrag erreicht werden kann. Wird ein zu hoher Energieeintrag gewählt, verschlechtert sich nicht nur die Kristallinität, sondern auch das Molekulargewicht M_w der mikrofibrillierten Zellulose (MFC).

In Tabelle 1 werden die Richtwerte für den Energiebedarf zur Herstellung von mikrofibrillierter Zellulose (MFC) dargestellt. Dabei wird deutlich, dass eine Vorbehandlung den Energiebedarf deutlich senkt. Ist die verwendete Enzymmenge klein genug wird der Polymerisationsgrad (DP) kaum beeinflusst.

Tabelle 1: Richtwert für den Energiebedarf zur Herstellung von MFC (nach KLEMM et al., 2011)

Vorbehandlung	Zellstoffart	Energiebedarf (kWh t^{-1})
keine	Kraftzellstoff	12 000 - 70 000
keine	Sulfitzellstoff	27 000
Carboxymethylierung (Substitutionsgrad =0,1)	Kraft-/Sulfitzellstoff	500
enzymatisch/mittels Refiner	Sulfitzellstoff	1500

2.1.3 Nanocellulose

Um den Verstärkungseffekt in Verbundwerkstoffen zu erhöhen, sollte ein gutes Verhältnis von Länge zu Durchmesser (aspect ratio) gewählt werden. Dabei ist es nicht nur ausschlaggebend, welche Zellulose verwendet wird, sondern auch wie diese hergestellt wird. Die bekanntesten Zellulose Typen sind unter den Namen Kristallite, Nanokristalle, Whiskers, Nanofibrillen oder Nanofasern bekannt. Die Herstellung kann durch eine so genannte „Top-down-Methode“ erfolgen, bei der enzymatische/chemische/physikalische Methoden zur Isolierung aus land- und forstwirtschaftlichen Nebenprodukten eingesetzt werden, bis zu einer „Bottom-up-Produktion“, bei der Zellulosefibrillen von Bakterien aus Traubenzucker hergestellt werden (KLEMM et al. 2011).

Die Nanozellulosematerialien lassen sich grob in drei Hauptgruppen gliedern. Die microfibrillierten Zellulose (MFC), die nanokristallinen Zellulose (NCC) und die bakterielle Nanozellulose (BNC). In Tabelle 2 werden die typischen Quellen, so wie die Herstellung und die durchschnittlichen Dimensionen dargestellt (KLEMM et al. 2011).

Tabelle 2: Familie der Nanozellulosematerialien (nach KLEMM et al., 2011)

Nanozellulose type	Quelle	Herstellung/ Dimensionen
MFC	Holz, Zuckerrübe, Kartoffel, Hanf, Flachs	Delaminierung von Holzzellstoff durch mechanischen Druck mit vorangegangener oder nachfolgender chemischer oder enzymatischer Behandlung Durchmesser: 5- 60nm Länge: einige µm
NCC	Holz, Baumwolle, Hanf, Flachs, Weizenstroh, Ramie, Avicel, Tunicin, Cellulose aus Algen und Bakterien	saure Hydrolyse von Zellulose verschiedener Herkunft Durchmesser: 5-70 nm Länge: 100- 250nm (Pflanzenzellulose), 100nm bis einige µm (Zellulose aus Tunicaten, Algen, Bakterien)
BNC	niedermolekulare Zucker und Alkohole	bakterielle Synthese Durchmesser: 20-100nm; unterschiedliche Nanofasernetzwerke

Mikrofibrillierte Zellulose (MFC) wird hauptsächlich durch die Verwendung von Hochdruckhomogenisatoren hergestellt. Durch die mechanische Behandlung kommt es zur Delaminierung der Faser und zur Freisetzung der Mikrofibrillen. Das Haupthindernis für die kommerzielle Verwendung der MFC ist der hohe Energieverbrauch, der sich auf die 25 000 kWh^t⁻¹ beläuft. Ein anders Problem ist die häufige Verstopfung des Homogenisators (KLEMM et al. 2011).

Nanokristalline Zellulose (NCC), auch unter dem Namen Whisker bekannt, wird aus gereinigter Zellulose gewonnen, welche durch saure Hydrolyse und einer darauf folgenden Ultraschallbehandlung gewonnen wird. Je nach Ursprungsquelle, können höherwertige Werkstoffe gewonnen werden. Baumwolle, Holz und Avicel (eine mikrokristalline Zellulose) besitzen

höherwertige Nanokristalle, wohingegen Tunicin (im Meer lebende Manteltierchen), Bakterien und Algen größere Kristalle mit einem höhere Polymerisationsgrad (DP) liefern, welche dem der MFC ähneln. Die Kommerzialisierung der NCC steht laut KLEMM et al. (2011) noch am Anfang, scheint aber vielversprechend, da die optischen Eigenschaften und der Verstärkungseffekt von Nanokristalliner Zellulose bei Nanokompositen, Beschichtungszusätzen der Papierindustrie, der Lebensmittelverpackung, Gasbarrierenschichten und Sicherheitspapier verwendet werden könnte.

Bakterielle Nanocellulose (BNC) wird als einzige Komponente des Biofilms von aeroben Bakterien, den Essigsäurebakterien der Gattung *Gluconacetobacter* hergestellt. Im Gegensatz zu NCC- und MFC-Materialien, welche aus bereits vorhanden Zellulosequellen isoliert werden müssen, wird BNC als Polymer und Nanomaterial aus niedermolekularen Kohlenstoffquellen wie D-Glucose durch einen biotechnischen Aufbauprozess gewonnen (Bottom-up) (KLEMM et al. 2011).

2.1.4 Naturfaserwerkstoffe

Fasermaterialien werden Grundsätzlich in zwei Hauptgruppen, die natürlichen Fasern und den „man made fibres“ unterschieden. Nach DUNKY (2004) stehen die Naturfasern hauptsächlich mit den Glasfasern und Carbonfasern in Konkurrenz (Tabelle 3).

Tabelle 3: Einteilung von Fasern (DUNKY, 2004)

Natürliche Fasern		man made fibres		
Pflanzlich	Tierisch	Basierend auf natürlichen Polymeren	Basierend aus synthetischen Polymeren	anorganisch
Jute	Wolle	Viskose	PP	Glas (GFK)
Flachs	Kamelhaar	Lyocell	PAN	Kohlefasern (CFK)
Hanf	Angora	Zelluloseacetat	PVC	Borfaser
Sisal	Seide		PAN	Aluminiumsilikat
Kenaf			PUR	Asbest
Ramie			Polyester	Siliziumcarbid

Natürliche Fasern		man made fibres		
Kokos			PEEK	Metallfaser
Holz			PTFE	Metalloxide
Baumwolle			PE	Whisker

Vergleicht man die Naturfasern in Bezug auf ihre mechanische Eigenschaften mit den „man made fibres“, so haben diese geringere Festigkeiten aufzuweisen. Stellt man diese jedoch in das Verhältnis zur Dichte, so sieht man deutlich, dass einige Naturfasern durchaus künstliche Fasern ersetzen können (Tabelle 4) (DUNKY, 2004).

Tabelle 4: Eigenschaften auserwählter Fasern mit spezifischen Festigkeitseigenschaften (EICHORN, et al.,2001; MOON, et al., 2011)

Faser	Dichte in g/cm ³	Zugfestigkeit in MPa	E-Modul in GPa	Spezifische Zugfestigkeit in MPa/(g/cm ³)	Spezifischer E-Modul in GPa/(g/cm ³)
Baumwolle	1,5-1,6	287-597	5,5-12,6	285	7,85
Flachs	1,5	345-1035	27,6	460	18,4
Nadelholzzellstoff	1,5	1000	40	714	26
E-Glas	2,5	2000-3500	70	1100	28
S- Glas	2,5	4570	86	1833	34,4
Aramid	1,4	3000-3150	63-67	2196	46
Carbon	1,4	4000	230-240	2857	168
kristalline Zellulose	1,6	7500-7700	110-220	4750	103

Die Vor- und Nachteile von Naturfasern bzw. Holzfasern im Vergleich zu „man made fibres“ werden in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Vor- und Nachteile von Naturfasern bzw. Holzfasern im Vergleich zu man made fibres (VEIGEL, 2008)

Vorteile	Nachteile
Polare und reaktive Oberfläche (OH-Gruppen, H-Brückenbindungen) teilweise allerdings mit Wachs beschichtet	Absorption von Feuchtigkeit und Wasser, dadurch z. T. erheblichen Verarbeitungsprobleme in üblichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen und ungünstiges Verhalten der Endprodukte
Bei synthetischen Fasern aufgrund der inerten Oberfläche geringere Ausbildung von Nebervalenzkräften zum Bindemittel bzw. zur Matrix	Geringe thermische Beständigkeit, Verarbeitungstemperatur zumeist unter 200°C
Nachwachsender Rohstoff, dadurch positiver Marketingaspekt („Öko“-Gedanke) und CO ₂ Neutralität	Niedrige Schüttdichte (große zu verarbeitende Volumina)
Niedrige Dichte, gute spezifische Festigkeit	teilweise nach wie vor mangelnde bzw. fehlende Erfahrungen
Weniger Abrieb in den Verarbeitungsmaschinen	Gefahr der Schimmelbildung bei Lagerung in feuchter Umgebung
Teilweise billiger	

2.1.5 MFC - Filme

Taniguchi und Okamura veröffentlichten 1998 die ersten Berichte über die Eigenschaften von MFC-Filmen, in denen sie behaupteten, dass dieser Filme fester als Papier sein, konnten aber zu dem Zeitpunkt keine absoluten Werte angeben. Aus Tabelle 6 können einige Werte entnommen werden, die aus aktuellen, repräsentativen Studien zu den Eigenschaften von MFC-Filmen stammen.

Tabelle 6: Einige aktuelle repräsentative Studien zu den Eigenschaften von MFC-Filmen (KLEMM et al. 2011)

MFC- Typ	Modul (GPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnung bis zum Bruch (%)	Anmerkungen
MFC aus Sulfitzellstoff	10.4-13.7	129-214	3.3-10,1	Einfluss von DP und Porosität
MFC aus Sulfitzellstoff	17,5	146	8,6	Effekt des Flächengewichts
MFC aus Kraftzellstoff-Mischungen	17	250	2-6	Relation zum WRV
TEMPO-oxidierter SW/ HW Zellstoff	6.2-6.9	222-233	7.0-7.6	optisch/thermische Eigenschaften
MFC aus Holzmehl nach Extrahieren von Lignin und/ oder Hemi-zellulose	13	223	-	optische Eigenschaften

SW = Weichholz. HW = Hartholz. WRV = Wasserrückhaltevermögen.

2.1.6 Herstellung von MFC-Filmen

Die Herstellung von MFC-Filmen kann laut KLEMM et al. (2011) auf sechs unterschiedliche Arten durchgeführt werden:

- das Gießen aus wässriger MFC-Dispersionen unter Verwendung von wässrigem Matrixmaterial wie Stärke (älteste und einfachste Methode)
- das Gießen von MFC-Dispersionen, denen eine Latexdispersion zugefügt wurde (ermöglicht die Verwendung einer hydrophoben Matrix und liefert gute Dispersionen)
- das Dispergieren der MFC in und die Filmbildung aus einem Lösungsmittel, in dem das Matrixmaterial löslich ist (erfordert normalerweise eine Oberflächenmodifizierung der MFC, um eine gute Dispersion zu erreichen)
- das Dispergieren von getrockneter MFC (modifiziert oder nicht) in einer hydrophoben Matrix
- das Versetzen poröser MFC-Filme mit einem Verstärkungsmaterial, das ihre Eigenschaften verbessert
- die Verwendung von wässrigen MFC-Dispersionen zur Herstellung von Kompositmaterialien mit einer Matrix in Form von Fasern, z.B. bei der Papierherstellung durch Pressen und Formpressen.

Das Gießen der Filme aus wässrigen Lösungen mit Stärke, Hydroxypropylcellulose (HPC), oder Polyvinylalkohol (PVOH) ist relativ einfach, dennoch lässt sich nicht sagen, welche der oben aufgezeigten Methoden, die erfolgversprechenste ist. Ein wichtiges Verarbeitungsproblem ist die erhebliche Menge an Wasser, die zu entfernen ist, neben der nur geringen Konzentration der MFC-Dispersion (KLEMM et al. 2011). Ebenso ist die ebene Lagerung, sowie die Zeit bis zur Bildung, sowie die Blasenbildung bei schnellerem Trocknen der Filme nicht unproblematisch.

2.1.7 Anwendungsbereich für MFC

Der Einsatzbereich von microfibrillierter Zellulose (MFC) ist heute noch sehr gering. Aufgrund der guten technischen Eigenschaften der MFC und dem großen Interesse an erneuerbaren Materialien im Nanometerbereich, wird in absehbarer Zeit hohes Interesse geweckt werden und somit die Zahl der Anwendungen steigen. Derzeit sind schon viele Anwendungen patentiert worden, so dass bei entsprechender Nachfrage, das Angebot für Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen (NAWAROS) steigen wird.

HASSAN und PEPPAS (2000) arbeiteten an Polyvinylalkohol (PVOH) und Nanozellulose, welche als ideales Mittel für biomedizinische Anwendungen diente. Verwendung findet sie als weiches Kontaktlinsenmaterial, als Bandagen zur Abdeckung von Brandwunden, oder als pharmazeutische Verpackung. Weiters ist in der Arbeit von KLEMM et al. (2011) zu lesen, dass die Filme bei Kosmetika, in der Pharmazie, als Hygieneartikel und Wundaufgaben Verwendung finden. MFC kann aber auch für großtechnische Anwendungen, wie beispielsweise als Dispersionsflüssigkeiten für Bohrtechniken, die Erdölförderung und die Ölaufnahme bei Umweltverschmutzung verwendet werden. HAYASHI und SHIMO (2006) berichteten von MFC in Phenolharz für die Erstellung von Kotflügel für Autos. NOGI und YANO (2008) stellten einen klappbaren, biegsamen durchsichtigen Nanocompositfilm her, indem sie ein durchsichtiges Polyacrylharz mit niedrigem E-Modul, einem Zelluloseanteil mit 5 wt%, einem geringen Wäremausdehnungskoeffizienten und einem hohen E-Modul von bakterieller Zellulose kombinierten. AUAD et al. (2008) berichteten, dass MFC benutzt wurde, um Formstabilität bei Polyurethan zu erhalten. Formstabile Polymere sind durch die Aufbringung eines externen Impulses fähig, eine Übergangsform zu halten und ihre originale Dimension wieder herzustellen (TOBUSHI et al. 1996a). ZIMMERMANN et al. (2004) zerstreuten MFC in PVOH und stellten faserverstärkte PVOH Nanocomposites her, mit einem Fibrillen Gehalt von 20 wt%. Dabei erhielten sie einen dreifach höheren E-Modul und eine bis zu fünffach höhere Zugfestigkeit, wenn man diese mit den Ausgangspolymeren vergleicht.

2.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVOH) ist das längste synthetische wasserlösliche Polymer das auf Erden hergestellt wird. Es wird durch die Hydrolyse von Polyvinylacetat gewonnen. Der Grad der Lösbarkeit, der biologischen Abbaubarkeit, so wie andere physikalische Eigenschaften, können durch das Abwechseln des Molekulargewichtes (M_w) und des Grads der Hydrolyse des Polymeres, kontrolliert und gesteuert werden (ROOHANI et al., 2008).

PVOH zeigt eine hervorragende chemische Widerstandsfähigkeit und gehört zu den Materialien, die biokompatibel und biologisch abbaubar sind. Daher gibt es sehr großes Interesse an praktischen Anwendungen für dieses Polymer. PVOH ist im Speziellen ein ideales Material für Anwendungen in der Biomedizin. Es kann Gewebe nachbauen oder sogar ersetzen, als Medikamentenhülle dienen, oder als Verband von Wunden bei Brandopfern verwendet werden (HASSAN und PEPPAS, 2000).

PVOH wird auch sehr gerne in Verbundwerkstoffen als Matrix verwendet (Abbildung 6).

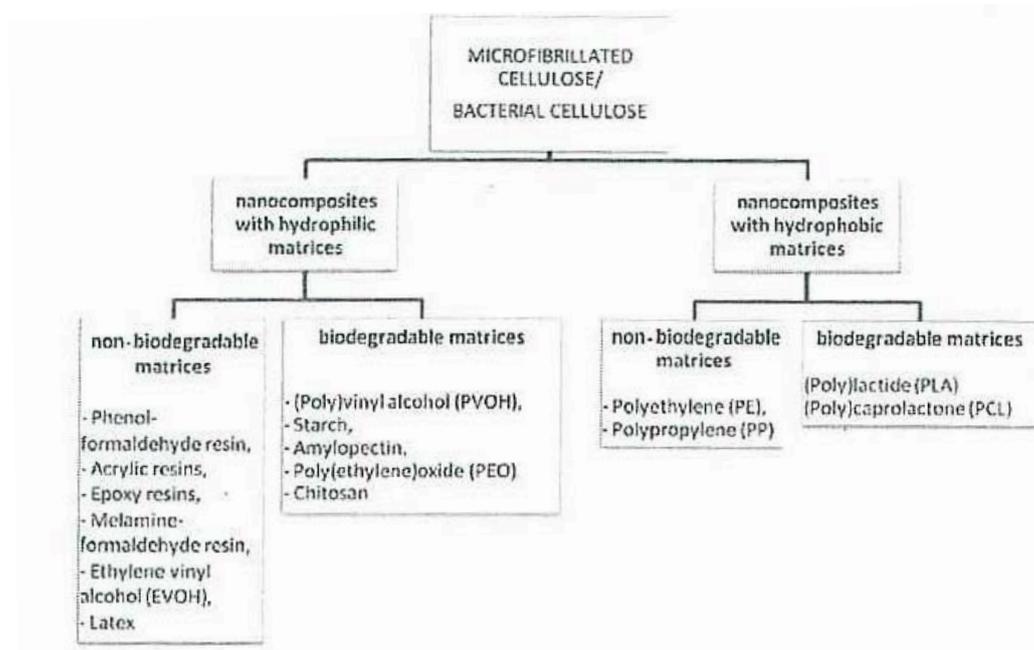


Abbildung 6: Klassifikation von Nanocomposites basierend nach den verwendeten Matrix- Materialien (SIRÓ und PLACKETT, 2010)

2.3 Verbundwerkstoffe

Für die Bildung eines guten Verbundwerkstoffes ist es wichtig ein optimales Mengenverhältnis, Orientierung und Adhäsionsverhalten zwischen Matrix und Fibrillen zu erstellen. Das Verhältnis und die Anordnung entnahm man der Holzzellwand und versuchte diese technisch nachzuahmen, um einen möglichst stabilen Verbundwerkstoff zu erstellen.

2.3.1 Orientierung von Fibrillen

Die Orientierung der Zellulosefibrillen in der Zellwand ist je nach Schicht unterschiedlich. Demnach weisen sie auch unterschiedliche Festigkeiten auf (Abbildung 7).

Die Primärwand (P), welche an die Mittellamelle anschließt, ist sehr dünn und besteht neben Pektin, hauptsächlich aus Hemizellulose, aber auch aus Zellulose (ca. 10%) in Streuungstextur. Daher ist diese plastisch verformbar und kann mitwachsen. Im Laufe der Zeit lagert die Primärwand Lignin ein, und gibt der Zelle zusammen mit ihrer Streuungstextur eine hohe Stabilität gegen Verformung.

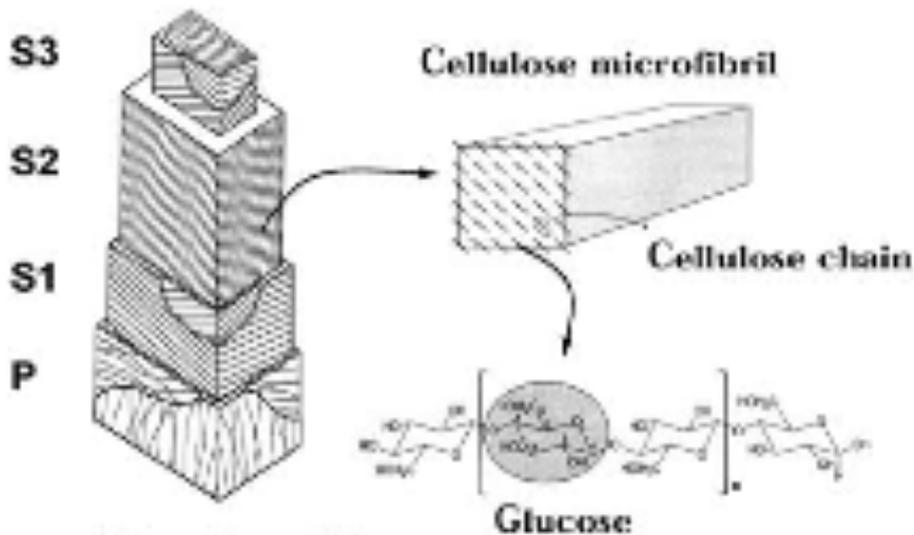


Abbildung 7: Aufteilung der Zellwand in ihre unterschiedlichen Schichten (IWAMOTO et al., 2005)

Die Sekundärwand, welche aus S1, S2 und S3 Schicht besteht enthält hauptsächlich Zellulosefibrillen (90%). Je nach Schicht unterscheiden sich die Dicke, der Zellulosegehalt und die Ausrichtung der Zellulosefibrillen.

In der S1- Schicht (dünne äußere Sekundärwand) verlaufen die Zellulosefibrillen mit geringem Neigungswinkel annähernd quer zur Längsachse.

In der S2- Schicht (zentrale Sekundärwand) verlaufen die Zellulosefibrillen sehr eng gepackt, parallel zueinander in einer flachen Spirale in Richtung Längsachse. Aufgrund ihrer hohen Wandstärke und ihrem hohen Zellulosegehalt, bestimmt die S2- Schicht die Zugfestigkeit des Holzes.

In der S3-Schicht (innere Sekundärwand) verlaufen die Zellulosefibrillen hauptsächlich quer zur Längsachse.

Die Tertiärwand schließt die Zellwand zum Lumen (Zellinneren) hin ab. Sie besteht hauptsächlich aus Lignin und erhöht dadurch vor allem die Widerstandsfähigkeit gegen enzymatische und chemische Einwirkungen.

Die unterschiedliche Orientierung der Fasern, angegeben durch den Mikrofibrillenwinkel (MFA) sowie Dicke oder Menge an Zellulosefibrillen in der Zellwand, verändern die Eigenschaften der Zelle (Tabelle 7). Je größer der MFA bezogen auf die Faserlängsachse, desto kleiner der E-Modul in Faserlängsrichtung, je größer der Faserdurchmesser, desto geringer die Zugfestigkeit (Abbildung 9a,b) (GINDL, 2011).

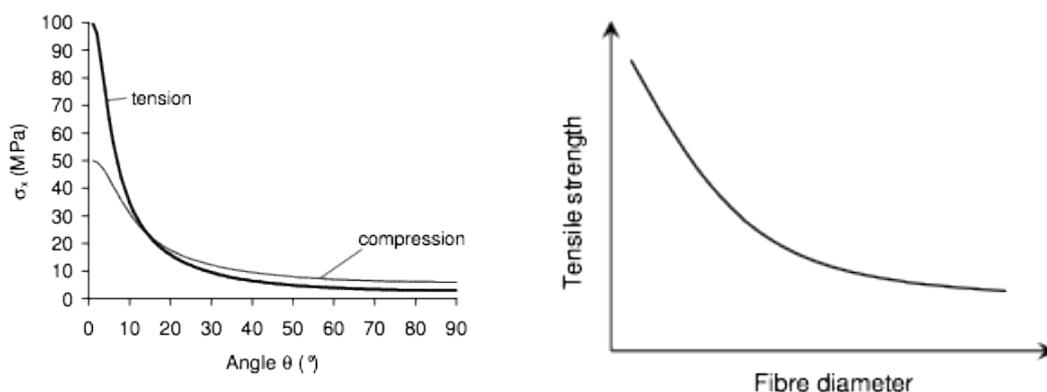


Abbildung 8a,b: Zugspannung einer Modellfaser in Abhängigkeit vom Microfibrillenwinkel (MFA) (a), Zugspannung in Abhängigkeit des Faserdurchmessers (GINDL, 2011)

Tabelle 7: Dicke und Zellulosefibrillenwinkel der verschiedenen Zellwandschichten (BARISKA M., 2001)

	P	S1	S2	S3
Dicke	0,1-0,2 μm	0,2-0,3 μm	1-5 μm	0,1 μm
MFA	keine Orientierung	50-70°	10-30°	60-90°

2.3.2 Composites

Das bekannteste und am weitesten verbreitete Composite auf Erden ist die Holzzellwand. In der heutigen Zeit wird versucht am Beispiel der Zellwand faserverstärkte Polymerverbundwerkstoffe nachzuempfinden und somit die Eigenschaften zu verbessern. Neben der Art der verwendeten Faser und deren Volumenanteil, sowie die verwendete Matrix und deren Adhäsionsverhalten, ist das Längen -Durchmesser Verhältnis (aspect ratio) ausschlaggebend für deren Festigkeit und Dehnbarkeit. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Beschaffenheit und die Anordnung der Fasern im Verbund (Abbildung 8a, b). Nanozellulosefasern können je nach Herstellverfahren in einer dreidimensionalen, zweidimensionalen, vorzugsorientierten oder zufälligen Faserorientierung angeordnet sein. Da die Faserorientierung großen Einfluss auf das mechanische Verhalten hat, versucht man dieses bei der Formgebung zu beachten, oder dieses durch mechanische Beanspruchung (Verstrecken bei höherer Temperatur) zu beeinflussen.

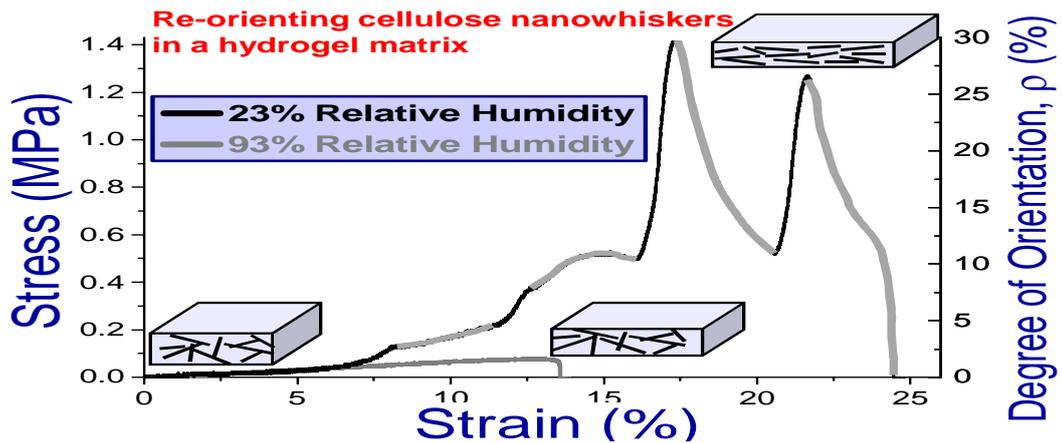


Abbildung 9: Spannungs- Dehnungsdiagramm eines Faser- Matrix Composites unter Einfluss der Faserorientierung und relativen Feuchtigkeit (OSORIO-MADRAZO et al., noch nicht veröffentlicht)

Abbildung 9 zeigt ein Spannungs- Dehnungsdiagramm eines unterschiedlich stark orientierten Composites bei unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit mit einem Hydrogel als Matrix und Zellulose -Nanowhiskers als Fibrille. Bei niedrigerer relativer Feuchtigkeit, sowie bei hoher Orientierung der Fasern, hält der Composite sowohl die größte Spannung als auch Dehnung aus.

2.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

SCHIEßL (2008) beschreibt in ihrer Arbeit die Grundlagen der dynamisch mechanischen Analyse (DMA). Untersucht wird das mechanische Verhalten einer Probe in Abhängigkeit eines speziellen Temperaturprogramms unter Einwirkung einer sinusförmigen Belastung. In Abbildung 10 wird der prinzipielle Aufbau einer DMA dargestellt.

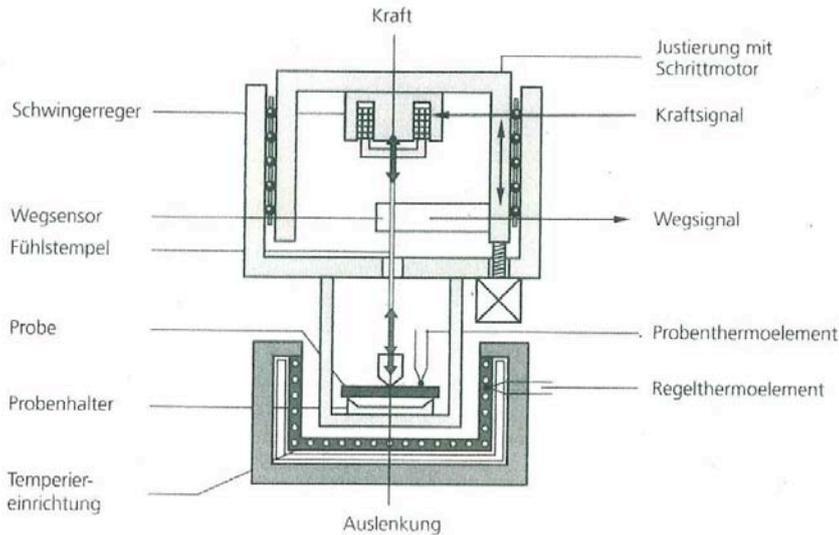


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau einer Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) (ANONYMUS b.)

Kunststoffe weisen ein viskoelastisches Verhalten auf, d.h. sie zeigen zeitgleich viskose (Flüssigkeit) und elastische (Festkörper) Eigenschaften auf. Um diese Werkstoffe charakterisieren zu können, muss ein komplexer Elastizitätsmodul (E^*) herangezogen werden. In Abhängigkeit zu der aufgebracht oszillierenden Belastung werden der Verlust- (E'') und Speichermodul (E') und der Dämpfungsfaktor ($\tan \delta$) einer Probe als Funktion der Temperatur, Zeit und Frequenz bestimmt. Die Verformung wird neben den entsprechenden Kräften ebenso aufgezeigt. Charakteristisch für diese dynamisch-mechanischen Tests ist, dass dem Material nur kleine Deformationen aufgezwungen werden, daher geht man davon aus, dass das Hook'schen Gesetzes Gültigkeit behält.

Das Werkstoffverhalten, welches von der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit abhängt, wird bei SCHIEßL (2008) als stark variierend beschrieben. Das Material kann nahezu elastisch und spröde, weit unterhalb der Glas temperatur T_G sein, darüber viskoelastisch und zäh, bis hin zu einem rein viskosen Verhalten bei hohen Temperaturen. Aufgrund dieser Tatsachen sind Polymere als viskoelastisch zu bezeichnen. Durch die

Verwendung der DMA ist es möglich diese mechanischen Eigenschaftsveränderungen aufzuzeichnen.

Bei der DMA kann auf unterschiedlichste Weise geprüft werden. Eine Möglichkeit, die auch in dieser Masterarbeit verwendet wurde, ist die Prüfung auf Zugspannung. Andere Versuchsanordnungen sind Scherung, Dreipunktbiegung, Torsion oder Druckspannung. Größen die bestimmt werden können, sind der Komplexe Elastizitätsmodul (E^*), der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' und der Verlustmodul $\tan \delta$.

Der Speichermodul E' zeigt die Möglichkeit auf, Energie einer mechanischen Belastung durch elastische Verformung zu speichern und anschließend wieder abzugeben, ähnlich wie bei einer Feder.

Das Verlustmodul E'' zeigt die Energie auf, die bei einer mechanischen Belastung vom Werkstoff durch plastische Verformung in Reibungswärme verloren geht.

Das Verhältnis aus Verlustmodul und Speichermodul, wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben und ist ein Maß für die Dämpfung.

Der Betrag $|E^*|$ also die Länge des Zeigers wie in Abbildung 11 dargestellt ist die Größe, die z.B. in einem herkömmlichen Zugversuch ermittelt wird und gemeinhin als E-Modul bezeichnet wird.

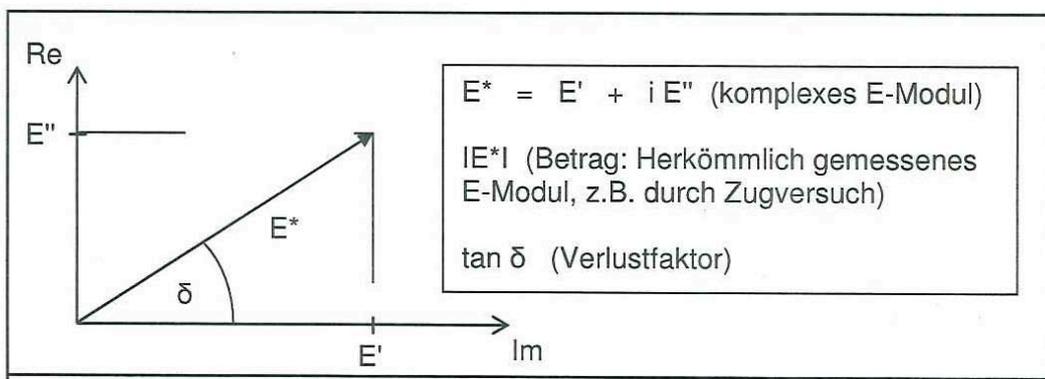


Abbildung 11 : Komplexe Darstellung des E-Moduls (SCHIEBL, 2008)

3 Material und Methodik

Der Verlauf der Arbeit wird unten grob grafisch dargestellt.

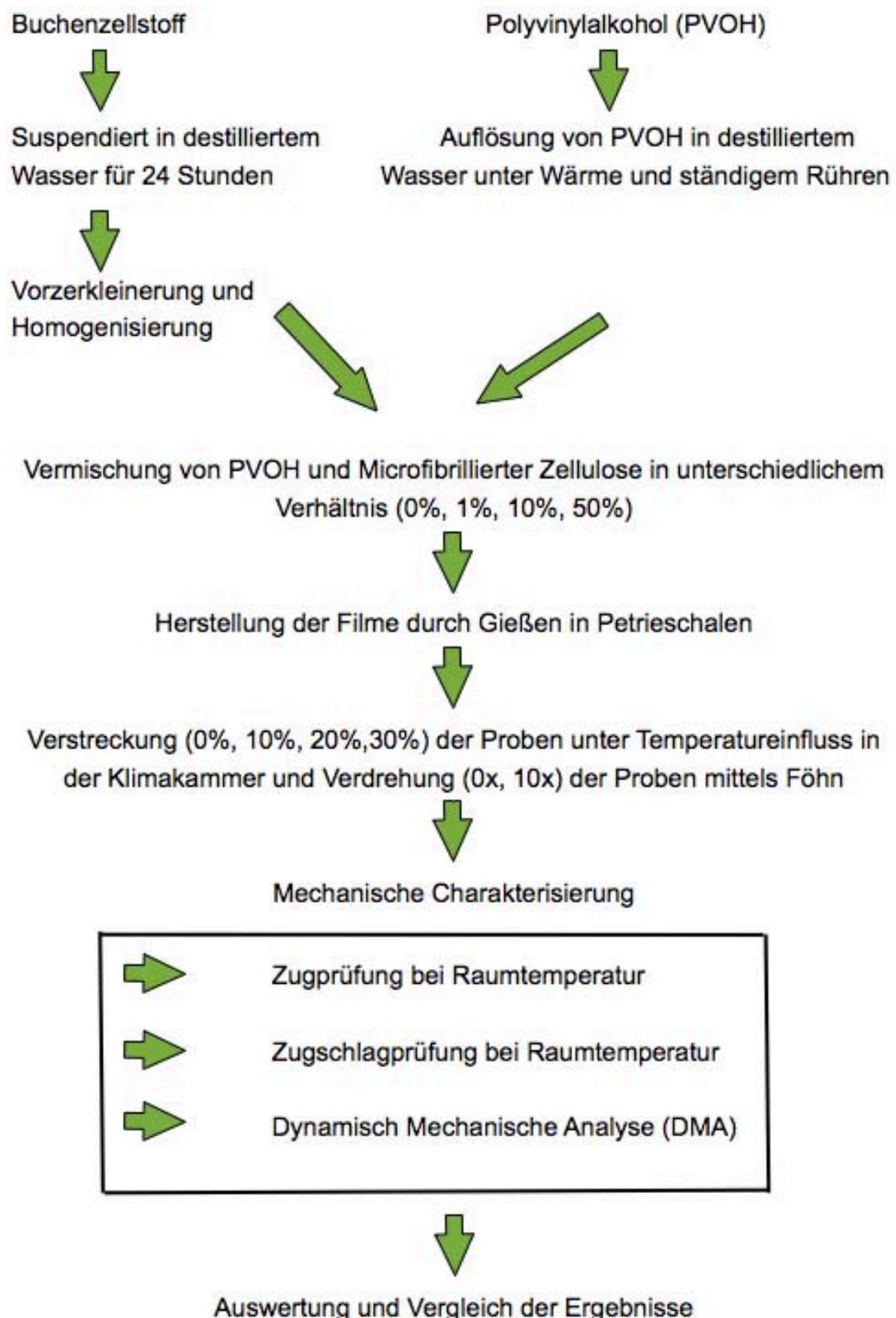


Abbildung 12: Struktur experimenteller Teil

Mechanische Charakterisierung von Microzellulose verstärkten Verbundwerkstoffen mit Vorzugsorientierung

3.1 Herstellung von mikrofibrillierter Buchezellulose

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von mikrofibrillierter Zellulose (MFC), diente tiefgefrorener Sulfitzellstoff mit einem Wassergehalt von 50%, aus Buche (*Fagus silvatica*) der Firma Lenzing (BSZ, Lenzing AG, Lenzing, Österreich).

Die ausgewählte Fasersuspension wurde mittels eines Ultra Turrax® bei 21 500 min⁻¹ 3-4 Minuten in destilliertem Wasser grob zerkleinert und anschließend für 24 Stunden stehen gelassen, um weiteres Aufquellen zu ermöglichen und somit das Homogenisieren zu vereinfachen.

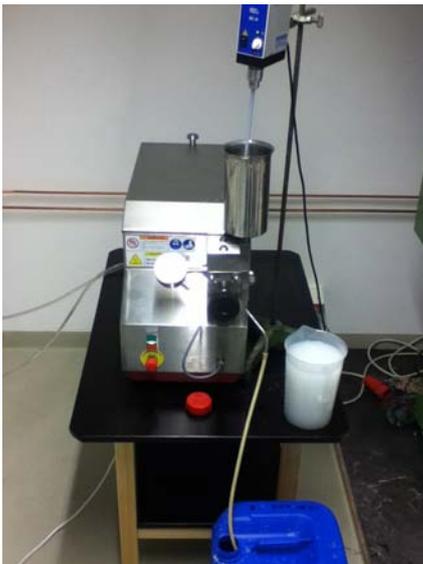


Abbildung 13: Homogenisator AVP-1000/2000 mit Rührwerk IDL RE 100 RPM

Mit einem Homogenisator (Abbildung 13) der Firma APV Typ AVP-1000 wurde dieser anschließend bei Steigerung des Druckes um 100 bar je Durchlauf bis zu 700 bar homogenisiert. Dabei war es wichtig, abzuwarten bis der Druck konstant wurde, und diesen erst dann weiter zu erhöhen, um das Entstehen eines Überdruckes zu vermeiden. Um eine gute mikrofibrillierte Zellulose (MFC) zu erhalten, war es notwendig den Zellstoff bei 700bar, unter ständigem Rühren, 15-20 Durchläufen zu unterziehen. Die maximal erreichte Temperatur lag dabei zwischen 80 und 85°C. Wie man in Abbildung 14 a, b gut erkennen kann, ist der Zellstoff nicht vollkommen gleichmäßig homogenisiert. In Abbildung 14a sieht man deutlich wie eine Zellulosefaser in ihre einzelnen Fibrillen aufgespalten wird. In Abbildung 14b kann man bereits vollkommen aufgespaltene Zellulosefibrillen wahrnehmen. Die Größenordnung der Fibrillen liegt in der Länge im Mikrometer (μm) Bereich, der Durchmesser hingegen liegt zwischen 5 und 60 Nanometer (nm).

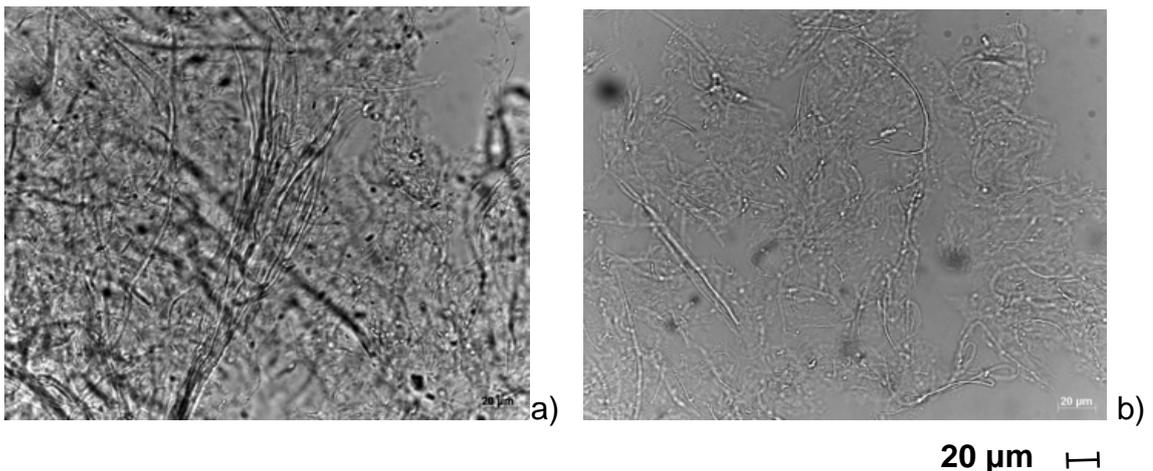


Abbildung 14 a, b: Lichtmikroskopische Aufnahme von homogenisiertem Buchenzellulose nach 15- 20 Durchläufen bei 700bar

3.2 Herstellung von flüssigem Polyvinylalkohol

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von flüssigem Polyvinylalkohol (PVOH) diente Mowiol® 10-98 mit einem Molekulargewicht (M_w) von ungefähr 61,000g/mol. Destilliertes Wasser und PVOH wurden unter ständigem Rühren mit einem Glasstab bei ca. 80°C so lange vermischt, bis sich alles aufgelöst hatte. Es wurde eine 10% PVOH Lösung hergestellt.

3.3 Herstellverfahren von Filmen

Um die Eigenschaften von Zellulose/PVOH - Filmen testen zu können, war es notwendig herauszufinden, welches Herstellverfahren für Folien das am besten geeignete war.

Die Herstellung von Filme wurde durch Gießen in Petrischalen mit unterschiedlichen Unterlagsmaterialien untersucht. In Tabelle 8 werden die Ergebnisse dieser Voruntersuchung dargestellt. Hierbei ging es darum herauszufinden, welche Möglichkeiten es für die Herstellung von Folien gibt und welches das beste Verfahren ist. Die Verwendung von Frischhaltefolien in Petrischalen (Durchmesser 19cm) hatten den großen Vorzug, dass nach dem Herausnehmen der Folien die Petrischalen ohne Reinigung gleich weiter verwendet werden konnten. Der Nachteil hingegen lag darin, dass sich kleine Falten auf der Unterseite der Folien aufzeigten, welche beim Prüfen der Proben vielleicht zu Festigkeitsverlusten hätte führen können. Außerdem bedeutete das Aufbringen der Folien in die Petrischalen im Vergleich zu den anderen

Verfahren einen größeren zeitlichen Aufwand. Die Verwendung von PE - LD Folien mit Fett wiesen das Problem auf, dass die Suspensionsflüssigkeit zum Teil zwischen Folie und Fett geriet, was die Folie einerseits unbrauchbar machte und gleichzeitig die Reinigung der Petrischalen erschwerte.

PTFE- Spray (Sprayflon®) hingegen erwies sich als die beste Methode. Sprayflon®, ein trockenes silikonfreies und nicht schmutzendes Trenn- Gleit und Schmiermittel hat eine hervorragende abweisende Eigenschaft und wirkt als wirksames Trennmittel bei Kunststoffen und Gummiverarbeitung. Zwar war das Herauslösen der Folien verglichen mit den anderen Verfahren um einiges schwieriger, dennoch war die Folienqualität die Beste. Daher wurde dieses Verfahren ausgewählt, um die Probenkörper herzustellen.

Die Verwendung von Fett (Graisse Robinets), stellte sich als das schlechteste Verfahren heraus. Als Probeversuch, wurde reiner PVOH bei 80°C getrocknet. Dieser Versuch zeigte einerseits, dass das Trocknen von Filmen unter erhöhten Temperaturen zu sehr starker Blasenbildung führte, was die Filme unbrauchbar machte, und andererseits, dass die Folien bei Verwendung bloßen Fettes sich nicht mehr herausnehmen ließen.

Tabelle 8: Untersuchungen unterschiedlicher Möglichkeiten zur Filmherstellung

Herauslösbarkeit	Frischhalte Folie	PE - LD Folie + Fett	PTFE-Spray	Fett
Zelluloseanteil 50% mit 12% PVOH Luftgetrocknet	sehr einfach, Petrischale Sauber	sehr gut und einfach	sehr einfach	-
Zelluloseanteil 10% mit 12% PVOH Luftgetrocknet	sehr einfach	sehr gut und einfach	schwer herauslösbar leicht gerissen	-
Zelluloseanteil 1% mit 12% PVOH Luftgetrocknet	schwer herauslösbar	sehr einfach, Problem keine gerade Fläche	schwer herauslösbar Rest bleibt in Petrieschale hängen	-

Herauslösbarkeit	Frischhalte Folie	PE - LD Folie + Fett	PTFE-Spray	Fett
Reines PVOH 12% bei 80°C getrocknet	-	-	-	extrem schwer heraus- lösbar
Optische Bewertung	leichte Falten, kaum Luftblasen	unterschied liche Folien- stärke, kaum Luftblasen	gleich- mäßige Folienstärke, kaum Luftblasen	Sehr viele Luftblase, nicht verwend- bar

3.4 Herstellung von Filmen

Um den Verstärkungseinfluss der Zellulose feststellen zu können, wurden unterschiedliche Mischungen von Zellulose (0%, 1%, 10%, 50%) und PVOH hergestellt (Abbildung 15). Dazu wurde die Trockenmasse des homogenisierten Materials bestimmt, indem nach gutem Schütteln des Ausgangsmaterials eine Probe entnommen wurde. Diese wurde im feuchten Zustand gewogen und anschließend nach dem Trocknen bei 103°C im Darrofen erneut gemessen. Die Differenz ergab einen Trockenmasseanteil von 0,55% Zellulose.



Abbildung 15: Filme und Probenkörper mit unterschiedlichem Zellulosegehalt (1%, 10% und 50% von rechts nach links)

Anschließend wurden vier unterschiedliche Mengen an 10% PVOH Lösungen hergestellt, wobei diese mit einem unterschiedlichem Zelluloseanteil (0%, 1%,

10%, 50%) angereichert wurden. Tabelle 9 zeigt die Werte für die Herstellung der Filme für PVOH und Zellulose in Bezug auf die Trockenmasse.

Tabelle 9: Trockenmassen für die Herstellung von Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt

Menge in g (Trockenmasse)	Zellulose-anteil 50%	Zellulose-anteil 10%	Zellulose-anteil 1%	Reiner PVOH
Zellulose (g)	15	3	1/3	-
PVOH (g)	15	27	33	10

Für die Herstellung der Filme wurden Petrischalen mit einem Durchmesser von 19 cm mit PTFE-Spray eingesprüht. Es wurden 5 Filme je Probe hergestellt. Die Substanz je Film lag bei 2g Trockenmasse und wurde, wie oben beschrieben, für jede einzelne Mischung neu bestimmt. Um das Verdampfen der Flüssigkeiten zu beschleunigen, wurden die Filme für 3 Tage unter einen Luftabzug gestellt. Nach dem Aushärten wurden sie mit einem Spatel vorsichtig aus den Petrischalen gelöst. Die getrockneten Filme wiesen eine durchschnittliche Stärke zwischen 0,04mm und 0,1 mm auf.

3.5 Herstellung von Probenkörpern

Die Herstellung der Probenkörper unterscheidet sich je nach Art der Bearbeitung.

3.5.1 Herstellung von unverstreckten Probenkörpern

Die unverstreckten Filme wurden mittels einer Stanzvorrichtung nach der Arbeit von Tippelreither (2011) in Form gebracht. In Abbildungen 16 und 17 werden die Stanze und die Geometrie der Probenkörper dargestellt, die für die Herstellung der unverstreckten Probenkörper verwendet wurden.

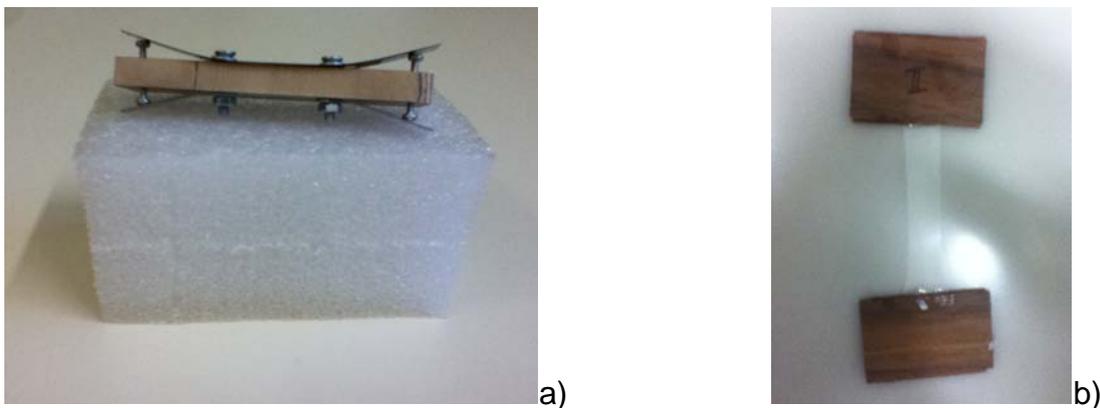


Abbildung 16a,b: Stanze für die Herstellung von Probenkörper für Zugprüfung (a)
Probenkörper mit Funierstreifen an den Enden (b) (nach TIPPELREITHER, 2011)

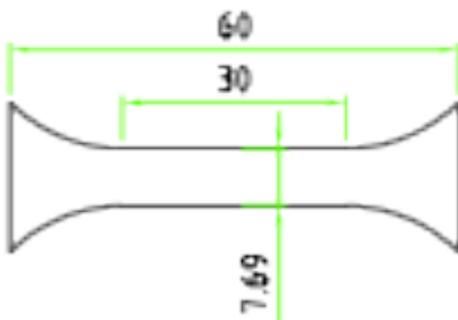


Abbildung 17: Geometrie des gestanzten Probenkörpers (nach TIPPELREITHER, 2011)

Zum Einspannen des Prüfkörpers in die Spannbacken der Prüfmaschine wurden Furnierstreifen (20x30mm) an den Enden mit Superkleber (LOCTITE 431) angebracht und anschließend bei Raumtemperatur gelagert. Somit wurde die Prüflänge der gestanzten Probenkörper auf eine Gesamtlänge von 40 mm

reduziert. Durch die Taillierung der unverstreckten Probenkörper kam es zu einem Bruch im verjüngten Bereich (Abbildung 17).

3.5.2 Herstellung von verstreckten Probenkörpern

Der höchstmögliche Verstreckungsgrad der unterschiedlichen Proben wurde in einem Vorversuch getestet. Probenkörper mit einem Zellulosegehalt von 50% konnten nicht einmal bis zu 10% verstreckt werden ohne zu reißen, daher wurden keine weiteren Prüfungen an diesen durchgeführt. Probenkörper mit 1% und 10% Zellulosegehalt oder Proben mit reinem PVOH konnten bis zu 35% verstreckt werden. Eine 40% -ige Verstreckung führte auch bei diesen Probenkörpern bereits zum Bruch (Abbildung 18).

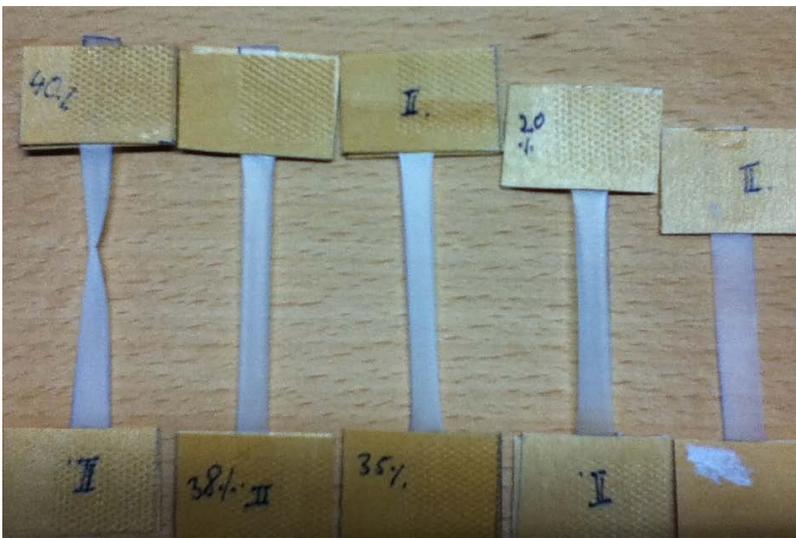


Abbildung 18: Unterschiedlich verstreckte Probenkörper (0%, 20%, 35%, 38%, 40% von rechts nach links) bei 10% Zellulosegehalt

Die Herstellung von verstreckten Probenkörpern wurde auf 10%, 20% und 30% Verstreckung beschränkt. Je Probe (0%, 1%, 10%, 50% Zelluloseanteil) wurden 3 Probenkörper hergestellt. Die Proben wurden zu diesem Zweck nicht tailliert, sondern rechteckig (60x8mm) mit einer Schere zugeschnitten und wie bei den unverstreckten Filmen mit Furnierstreifen und Superkleber verklebt. Die verstreckte Probe wurde an den Furnierverstärkungen abgetrennt und mit einer Prüflänge von 20mm erneut verklebt und anschließend bei Raumtemperatur auf Zug geprüft (Abbildung 20a, b). Die Verstreckung der Proben erfolgte bei 125°C und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm min⁻¹ (Abbildung 19a, b). In Abbildung 21a, b werden die Proben des kleinen und großen Prüfkörpers schematisch dargestellt.

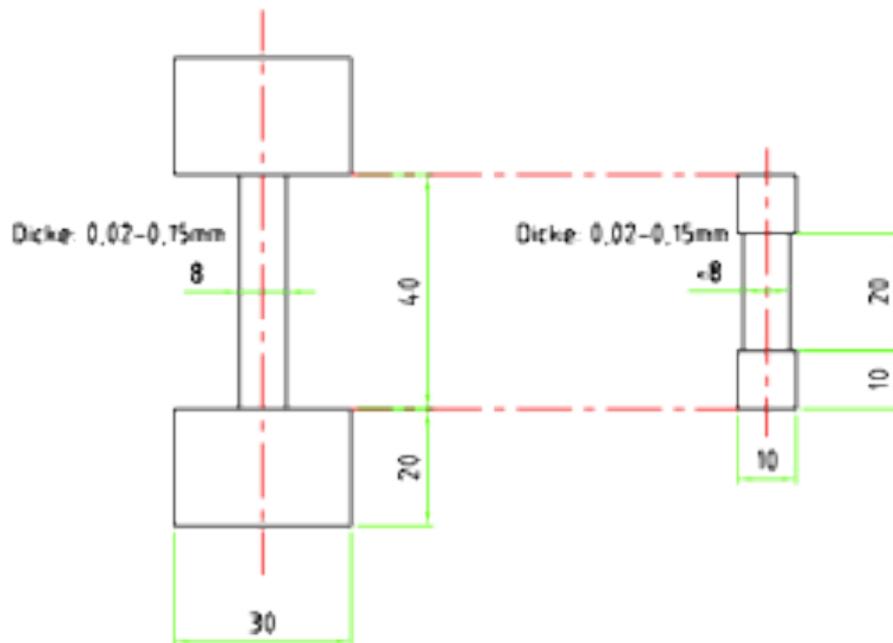


a)



b)

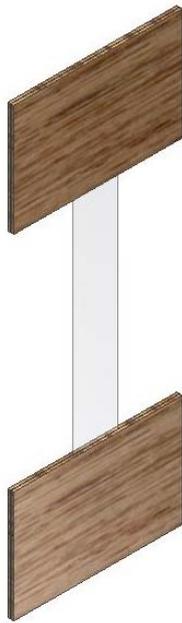
Abbildung 19a,b: Universalprüfmaschine mit angebaute Klimakammer (a), Probenkörper in Klimakammer nach 30% Verstreckung (b)



a)

b)

Abbildung 20a,b: Geometrie der zu verstreckenden Probenkörper (a), Geometrie der verstreckten Probenkörper (b)



a)



b)

Abbildung 21a,b: Schematische Darstellung des großen Probenkörpers zur Verstreckung (a), Schematische Darstellung des kleinen Probenkörpers für Zugprüfungen

3.5.3 Herstellung von verdrehten Prüfkörpern

Die Herstellung eines verdrehten Probenkörpers (Abbildung 22) erfolgte zunächst an 8mm breiten Proben in der Klimakammer. Dieser Versuch scheiterte jedoch meist an den hohen Scherkräften am Probenende, sowie durch das schnelle Abkühlen der Proben beim Öffnen der Klimakammer. Für die Erstellung von verdrehten oder verstreckt- verdrehten Proben wurde daher einerseits darauf geachtet, dass die verwendete Probenbreite auf 2mm reduziert wurde, um die Scherkräfte zu verringern und andererseits durch das Verdrehen unter ständiger Wärmezufuhr gewährleistet, dass die Probe nicht abrupte abkühlte.

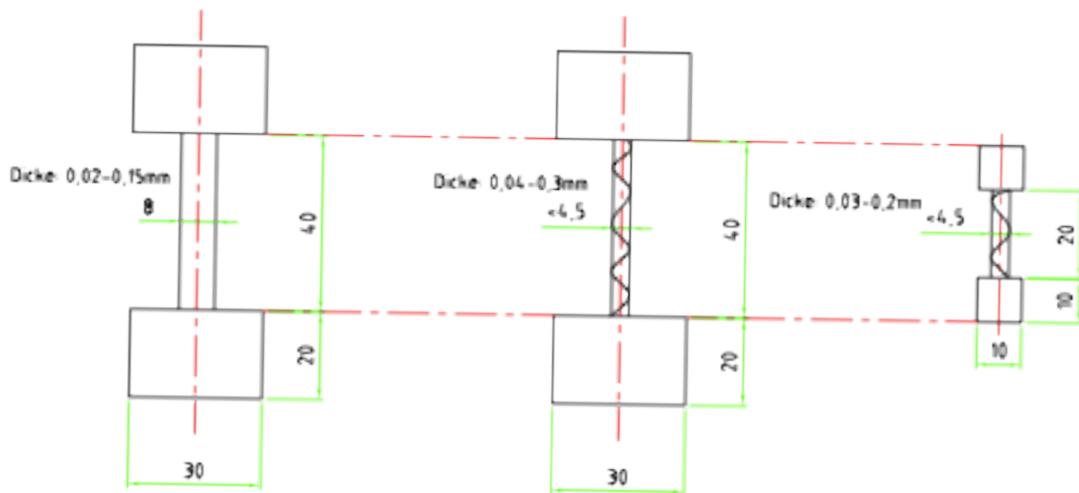


Abbildung 22: Geometrie eines verdrehten Probekörpers

Das Verdrehen erfolgte an der Universalprüfmaschine. Dabei wurde eine Spannbacke fix, die andere drehbar angeordnet. Die Verdrehung der Proben wurde auf 10 Umdrehungen festgelegt, da 8mm breite Proben nach 15 Umdrehungen, 2mm breiten Proben nach 17 Umdrehungen versagten. Je nach Dicke, Breite oder Verstreckungsgrad des Probekörpers unterschieden sich die Verdrehungswinkel der Proben. Der durchschnittliche Verdrehungswinkel der Proben lag bei $40,26^\circ$. In Abbildung 23 wird die Bemessung des Verdrehungswinkels von einem verstreckt verdrehten 2mm breiten Probekörper dargestellt.



Abbildung 23: Bemessung des Verdrehungswinkel bei einer verstreckt- verdrehten 2mm breiten Probe

3.5.4 Herstellung verstreckt verdrehter Probekörper

Die Herstellung von verstreckt- verdrehten Probekörper erfolgte an 2mm breiten Proben. Zuerst wurden die Proben mit einem Heißluftföhn, Steinel HL

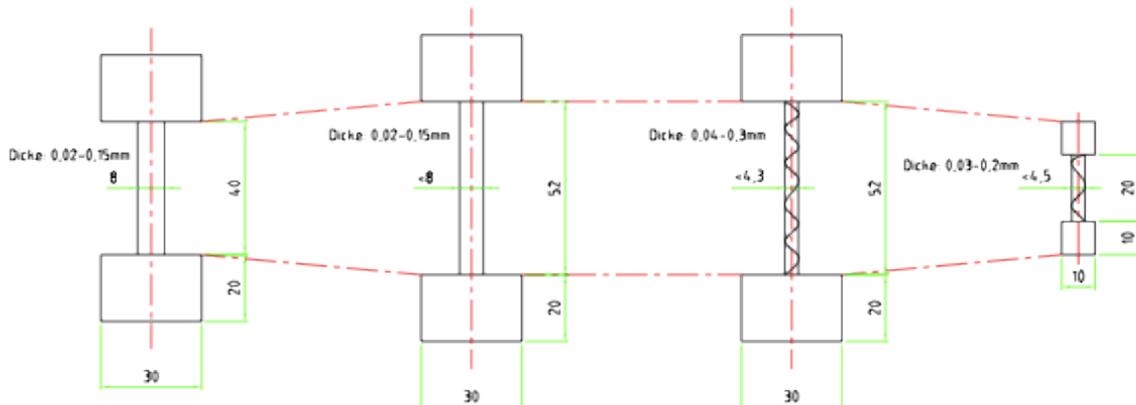


Abbildung 24: Geometrie eines verstreckt- verdrehten Probekörpers

1800 E, in einem Abstand von ca. 10cm zum Probekörper bei einer Temperatur von 100-110 °C verstreckt und anschließend verdreht. Nach dem Verstrecken und dem Verdrehen der Probe wurde diese im abgelösten Zustand (ohne Furnierplättchen) zwischen zwei Backpapieren bei ca. 75°C für 3 Sekunden mit einem Bügeleisen glatt gebügelt. Dies sollte der Probe eine möglichst gleichmäßige Dicke verleihen. Der Probekörper verdrehte sich dadurch meist sehr ungünstig, und schrumpfte dabei um ca. 8%. Anschließend wurden der verstreckt- verdrehte Film auf Echtholzfunierkanten mit einem Bügeleisen durch Erhitzung aufgeklebt. Die Zugprüfung erfolgte anschließend an der Universalprüfmaschine bei Raumtemperatur.

3.6 Bestimmung der Bruchenergie

Für die Bestimmung der Bruchenergie wurde ein Prüfkörper, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, gefertigt. Der einzige Unterschied zu der oben beschriebenen Herstellung der Probenkörper ist der größere Abstand zwischen den beiden Furnierplättchen. Dieser beträgt in diesem Fall 25mm.

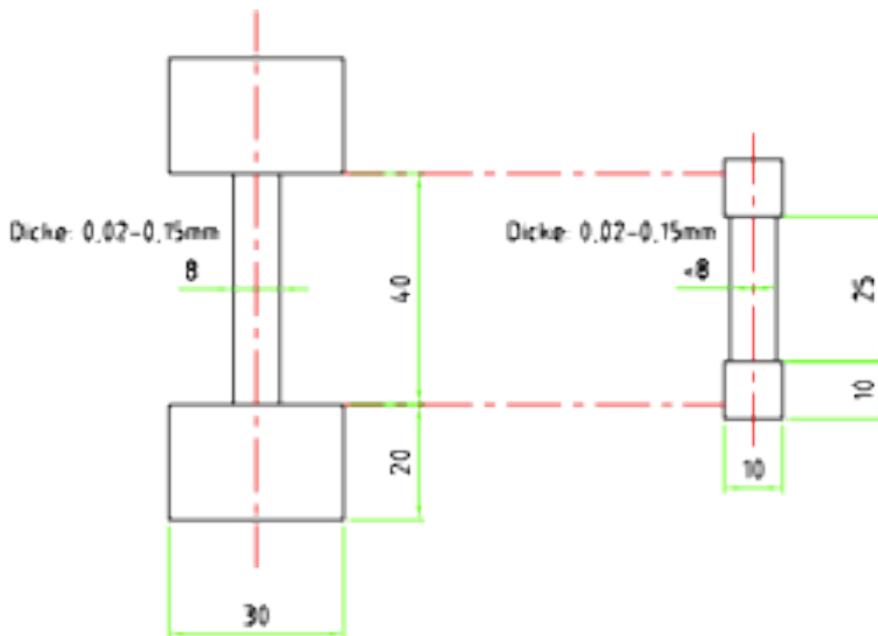


Abbildung 25a,b: Schematische Darstellung des großen Probenkörpers (a), Schematische Darstellung des kleinen Probenkörpers für die Bestimmung der Bruchenergie

Die Bruchenergie der Prüfkörper wurden mittels eines Schlagpendels bestimmt. Für den Schlagzug-Versuch wurden Probe und Joch in einer entsprechenden Klemmschablone nach ISO Norm 8256 verwendet, danach ausgerichtet und verspannt. Wie der Abbildung 26b entnommen werden kann, wurde ein Ende der Probe in den Schlagzug Block eingespannt, das andere in ein 30g schweres Joch. Das freie Probenende mit dem Joch wurde vom Pendelhammer abgeschlagen und somit die Bruchenergie bestimmt (Abbildung 26a, 27).



a)



b)

Abbildung 26a,b: Schlagpendel (a), Schlag-Blockzug und Joch (b)

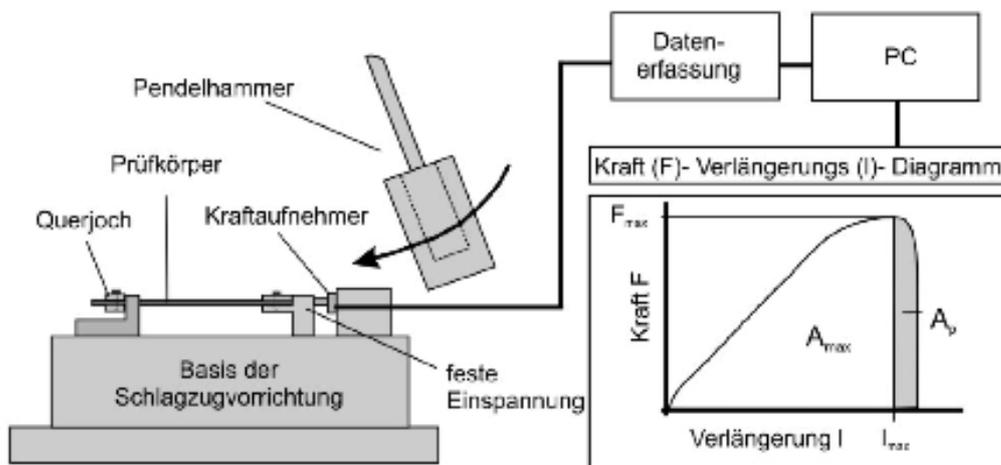


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Bruchmechanik-Messplatzes zur Durchführung des instrumentierten Kerbschlagversuches (GRELLMAN und REINCHEN, 2010)

3.7 Dynamisch mechanische Analyse

Für die dynamisch mechanische Analyse (DMA) wurden die Probenkörper in 6mm breite Streifen geschnitten. Vor jeder Messung wurde die exakte Probenbreite und Probendicke ermittelt und im Computer eingegeben. Beim Einspannen der Probe musste darauf geachtet werden, dass an der DMA die Ausgangsposition auf „lock“ stand, um die Feinmechanik der DMA nicht zu beschädigen. Vor dem Prüfen wurde diese wieder „entlockt“. Während der Prüfung wurde die Feinmechanik ständig mit gasförmigen Stickstoff (N_2) umspült, um so die Messtechnik bei konstanter Temperatur zu halten und das Messergebnisse zu verfeinern.

Zum Prüfen der Probe wurde die Probenkammer geschlossen und mit gasförmigem Stickstoff auf $-30^{\circ}C$ heruntergekühlt und anschließend mit Heizdrähten auf $120^{\circ}C$ aufgeheizt. Somit konnte die Glasübergangstemperatur (T_G) für die unterschiedlichen Zellulosefilme bestimmt werden (Abbildung 28a,b).



a)



b)

Abbildung 28a,b: Netzsch DMA 242 C (a) Eingespannter Film mit Temperaturfühler (b)

4 Ergebnisse

Um die Ergebnisse der Zugproben besser miteinander vergleichen zu können, werden diese im Folgenden unterschiedlich aufgeschlüsselt dargestellt. Da mit zunehmender Probenbreite die Fehler in der Probe ansteigen, können die 8mm und 2mm breiten Proben nicht direkt miteinander verglichen werden.

4.1 Einfluss des Zellulosegehalts

Wie aus den Arbeiten von ZIMMERMAN et al. (2004), LU et al. (2008) und anderen Arbeiten bereits bekannt ist, steigt die Zugfestigkeit sowie der E-Modul bei bestimmter Zugabe von Zellulose. Die Arbeit von OSORIO-MADRAZO et al. (noch nicht veröffentlicht) beweist auch, dass mit zunehmender Orientierung der Fibrillen in einem Composite die Zugfestigkeit sowie die Dehnung zunehmen. Diese Ergebnisse lassen sich auch in dieser Arbeit nachweisen.

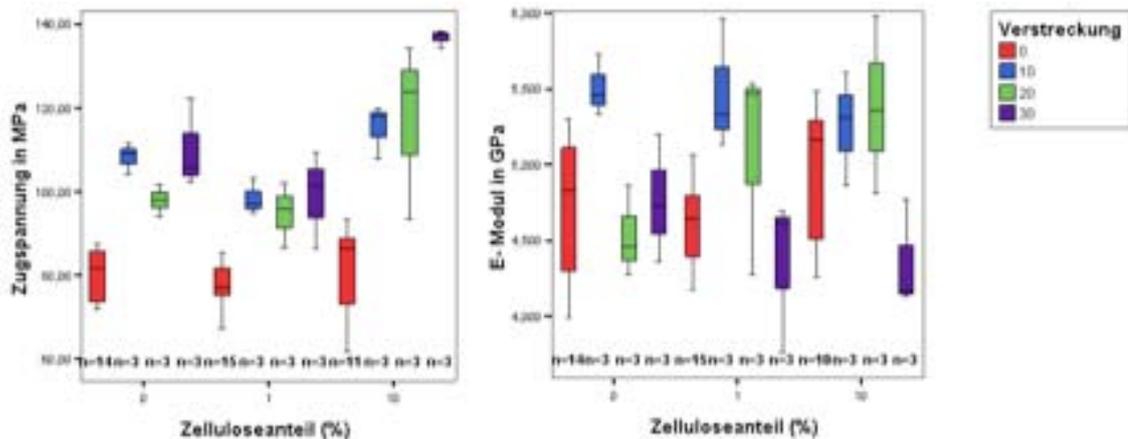
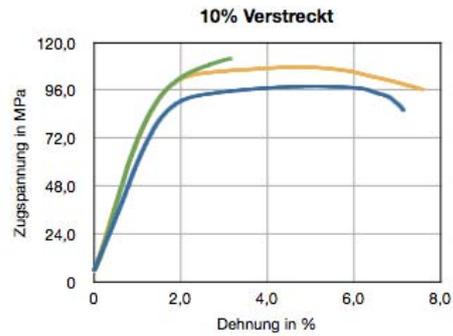
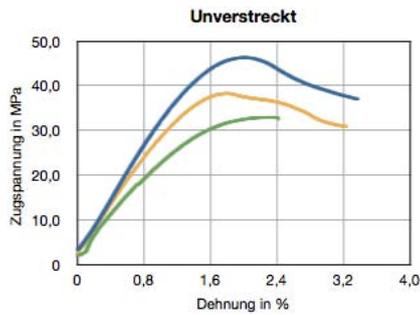
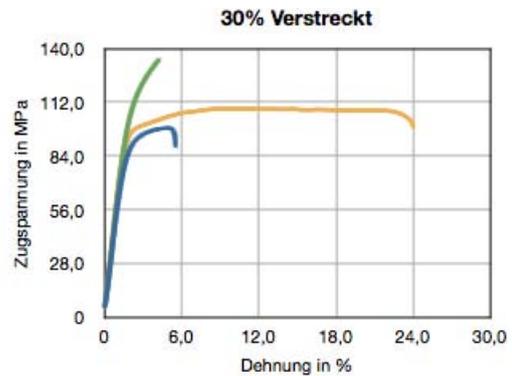
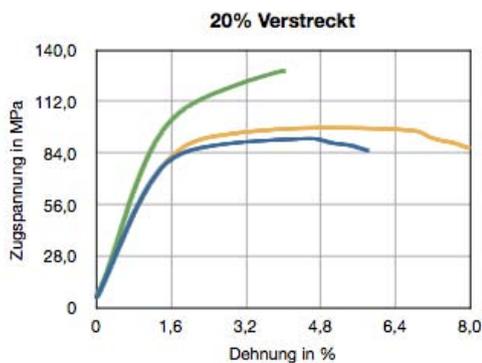


Abbildung 29: Darstellung der Zugspannung (MPa) und des E-Moduls (GPa) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (0%, 10%, 20%, 30%)

Die Zunahme der Zugspannung sowie des E-Moduls sind durch die Erhöhung des Zellulosegehaltes bei unverstreckten Proben in Abbildung 29 und 30a nur leicht, aber tendenziell erkennbar. Vergleicht man die Werte mit der Arbeit von LU et al. (2008) kann man feststellen, dass die Zugspannung bei 10% Zelluloseanteil knapp doppelt so hoch sein müsste (60 MPa), als die Werte die in dieser Arbeit erreicht wurden (30 MPa). Betrachtet man den E-Modul vergleichsweise mit der Arbeit von LU et al. (2008), weist dieser bei reinem PVOH einen kleineren E-Modul auf (4 GPa). Der Einfluss des Zellulosegehaltes auf die Zugfestigkeit nimmt bei zunehmender Verstreckung leicht zu. Der Einfluss des Zellulosegehaltes auf den E-Modul nimmt hingegen nur bei 1% Zellulosegehalt zu (Abbildung 29). Der steigende Zellulosegehalt (Abbildung 30a-d) wirkt sich negativ auf die Dehnbarkeit der Filme aus.



× 1 Prozent Zellulose × 10 Prozent Zellulose ▽ PVOH a) × 1 Prozent Zellulose × 10 Prozent Zellulose ▽ PVOH b)
Abbildung 30a,b: Darstellung der Zugfestigkeit (MPa) und Dehnung (%) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (0%, 10%)



× 1 Prozent Zellulose × 10 Prozent Zellulose ▽ PVOH c) × 1 Prozent Zellulose × 10 Prozent Zellulose ▽ PVOH d)
Abbildung 30c,d: Darstellung der Zugfestigkeit (MPa) und Dehnung (%) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verstreckung (20%, 30%)

4.2 Einfluss der Verstreckung und Verdrehung

Der Einfluss von Verstreckung und der Verdrehung wird im folgenden zwei Kapiteln kurz dargestellt.

4.2.1 Einfluss der Verstreckung

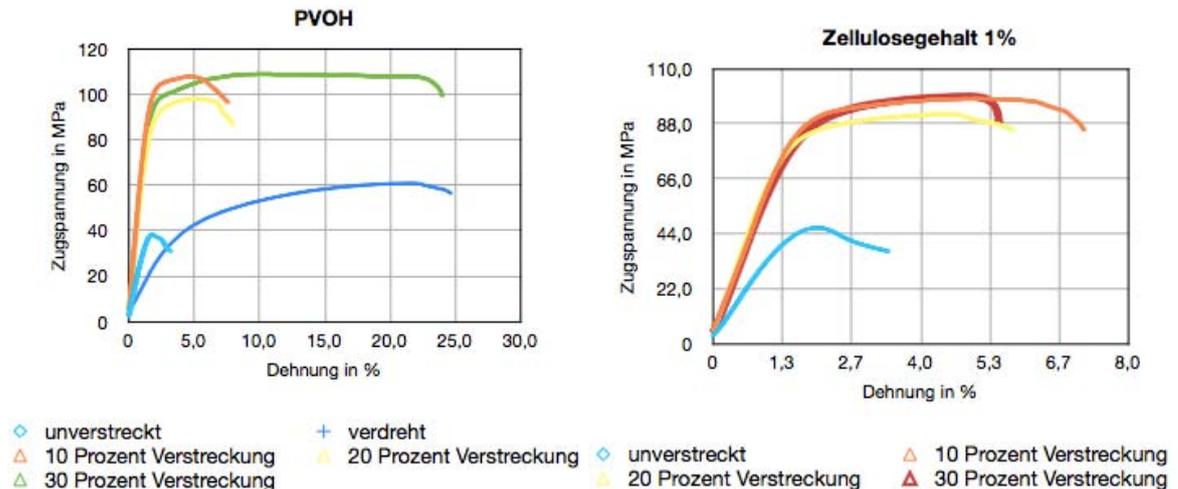


Abbildung 31a,b: Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von verstreckten (0%, 10%, 20%, 30%) oder verdreht Filmen

Den Einfluss des Verstreckungseffektes bei Filmen auf die Zugspannung (MPa) kann man bei reinem PVOH, 1% Zellulosegehalt sowie bei 10% Zellulosegehalt sehr gut erkennen. Reiner PVOH kann eine Verbesserung zwischen 150 und 170% aufweisen (Abbildung 24a), Filme mit 1% Zellulosegehalt weisen dagegen nur eine Verbesserung von ca. 100% auf (Abbildung 31b). Bei einem Zellulosegehalt von 10%, können hingegen zwischen 200 und 280% höhere Zugspannung gemessen werden (Abbildung 31c). Die Verstreckung wirkt sich somit bei Filmen mit Zellulose besser auf die Zugspannung aus, als wie bei reinem PVOH.

Der Einfluss der Verstreckung bei Filmen mit höherem Zellulosegehalt wirkt sich auf die Dehnung (%) schlechter aus, als bei Filmen ohne Zellulose. Reiner verstreckter PVOH kann eine extrem hohe Dehnbarkeit zwischen 100 und 500% erreichen, je nach Verstreckungsgrad (Abbildung 24a). Filme mit 1% Zellulosegehalt können je nach Verstreckung eine Dehnbarkeit zwischen 80 und 120% aufweisen (Abbildung 31b). Bei 10% Zellulosegehalt ist die Dehnbarkeit hingegen auf 30 bis 60% je nach Verstreckungsgrad beschränkt (Abbildung 31c).

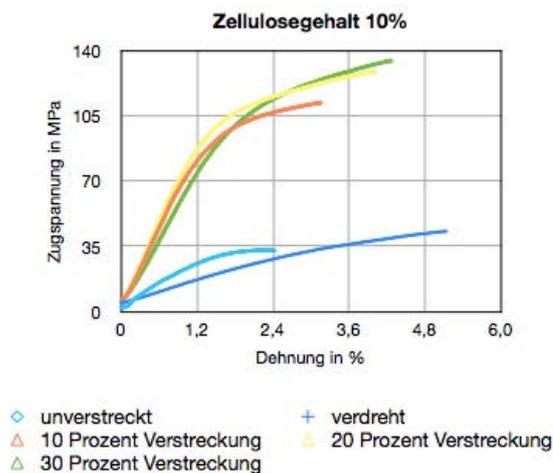


Abbildung 31c: Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von verstreckten (0%, 10%, 20%, 30%) oder verdrehten Filmen

2.4.2 Einfluss der Verdrehung

Die Verdrehung im ungestreckten Zustand führt bei reinem PVOH Filmen zu einer starken Erhöhung (500%) der Dehnbarkeit (Abbildung 31a). Filme mit 10% Zellulosegehalt können durch Verdrehung die Dehnbarkeit dagegen nur um 100% erhöhen (Abbildung 31c). Negativ wirkt sich die Verdrehung auf die Zugspannung und den E-Modul der Filme aus. Bei reinem PVOH Filmen wirkt sich die Verdrehung auf Zugspannung nicht so stark negativ aus, wie bei Filmen mit 10% Zellulosegehalt. Die Verdrehung wirkt sich im gleichen Maß negativ auf den E-Modul der PVOH Filme wie auf die Filme mit 10% Zellulosegehalt aus (Abbildung 32).

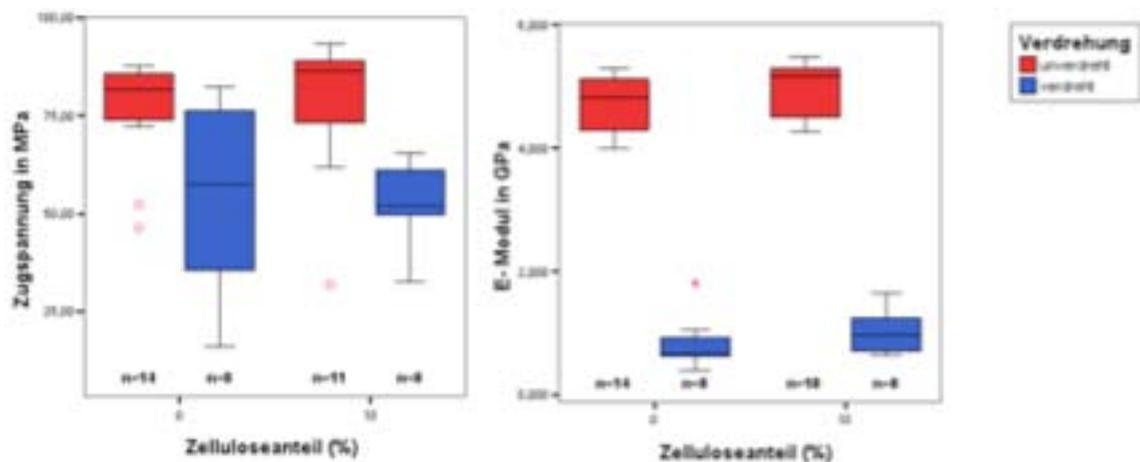


Abbildung 32: Darstellung der Zugspannung (MPa) und des E-Moduls (GPa) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 10%) sowie bei unterschiedlicher Verdrehung (0x, 10x)

4.3 Einfluss auf verstreckt-verdrehte Proben

Die hier abgebildeten Grafiken beziehen sich auf 2mm breite Proben, und können daher nicht direkt mit den oben stehenden Grafiken verglichen werden, da sich mit zunehmender Probenbreite die Fehlerhäufigkeit erhöht. Dennoch können sie als Referenzwert berücksichtigt werden.

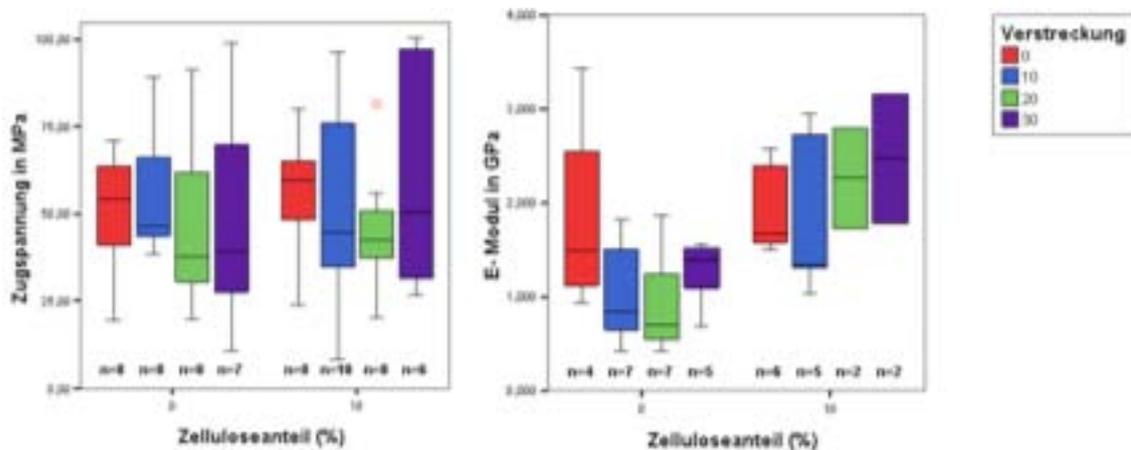


Abbildung 33: Darstellung der Zugspannung (MPa) und des E-Moduls (GPa) von Filmen bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 10%) sowie bei gleicher Verdrehung und unterschiedlicher Verdrehung (0%, 10%, 20%, 30%)

Die Verdrehung wirkt sich wie in Abbildung 32 dargestellt, negativ auf die Zugspannung und den E-Modul von Proben aus. Die Verdrehung hingegen wirkt sich durch Orientierung der Fibrillen positiv auf die Proben aus (Abbildung 31a-c).

Die Verdrehung bei verstreckten Proben wirkt sich bei reinem PVOH negativ auf die Dehnung sowie die Zugspannung und auf den E-Modul aus (Abbildung 34a). Die Dehnung verringert sich um ca. 20%, die Zugspannung um ca. 18%, je nach vorheriger Verdrehung (Abbildung 34a). Der E-Modul fällt anfangs, kann sich aber bei 30% Verdrehung fast wieder auf den Wert wie bei reiner Verdrehung erhöhen (Abbildung 33).

Die Verdrehung bei verstreckten Proben wirkt sich bei Filmen mit 10% Zellulosegehalt wie bei reinem PVOH stark negativ aus. Betrachtet man die Referenzwerte aus Abbildung 31c, sieht man, dass die verstreckten Filme deutlich oberhalb der unverstreckten liegen. Bei den verstreckt-verdrehten Filmen hingegen liegen diese weit unterhalb des unverstreckten Filmes. Im Gegensatz zu reinen verstreckt-verdrehten PVOH Filmen, weisen verstreckt-verdrehte Filme mit 10% Zellulosegehalt, tendenziell eine höhere Zugspannung und einen höheren E-Modul aus (Abbildung 33). Die Dehnung hingegen liegt weit unterhalb von reinem PVOH (500%) (Abbildung 34b).

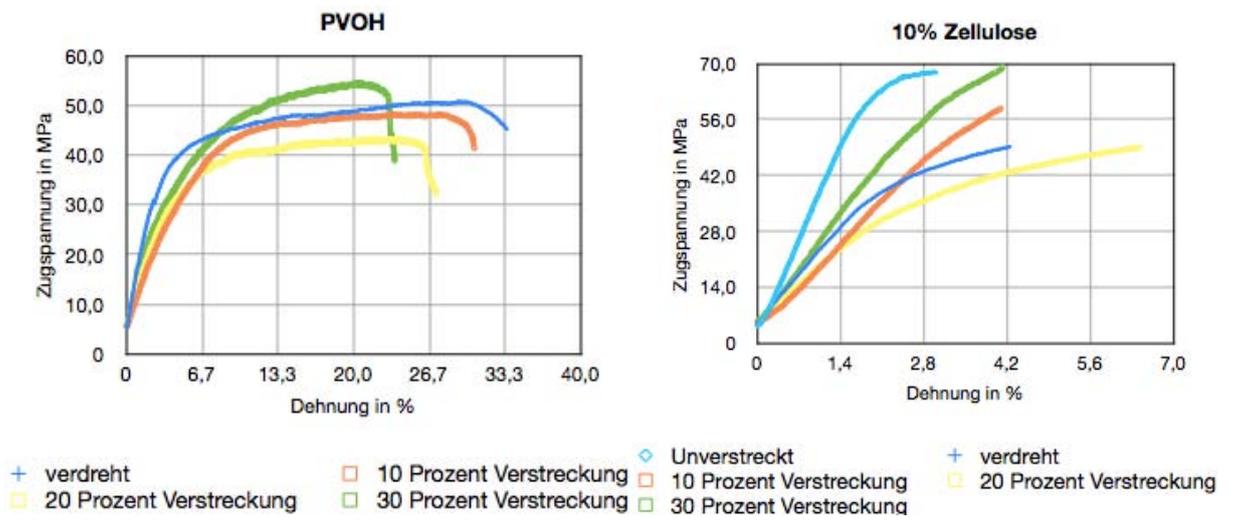


Abbildung 34a,b: Darstellung der Zugspannung (MPa) und Dehnung (%) von verstreckt-verdrehten (0%, 10%, 20%, 30%) oder verdrehten Filmen

4.4 Bruchenergie

Die Ergebnisse der Bruchenergie konnten aufgrund der wahrscheinlich zu dünnen Probenkörper nicht ausgewertet werden, da sie außerhalb des Messbereiches der Maschine lagen.

4.5 Dynamisch mechanische Analyse

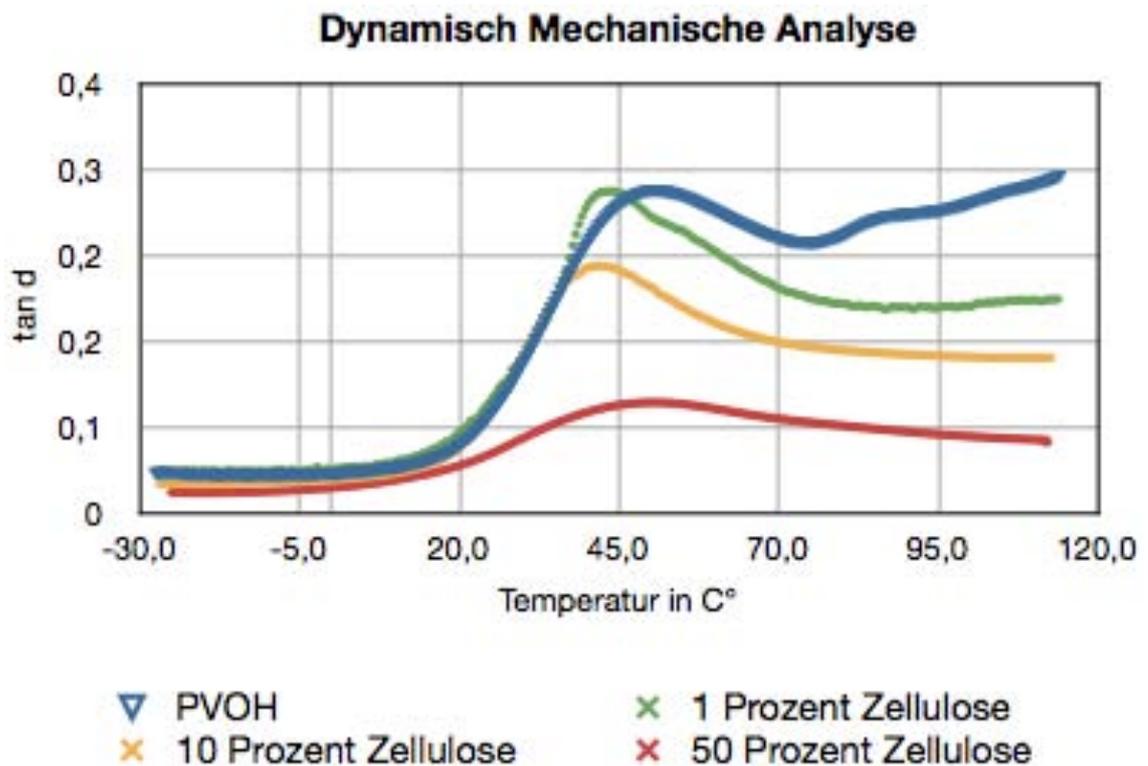


Abbildung 35: Auftrag des Verlustfaktor $\tan \delta$ nach der Temperatur in °C bei Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) nach dem Verlustfaktor auf. Mit Verlust ist hierbei die Energie gemeint, die verloren geht um sie in Wärme umzuwandeln. Das bedeutet, dass mit zunehmendem Zellulosegehalt mehr Energie aufgewendet werden muss, um die Filme zu verformen. Filme mit Zellulosegehalt werden dadurch zunehmend unelastischer. In Abbildung 35 zeigt das Temperaturabhängige $\tan \delta$ einen höheren Wert für den reine PVOH Filme bei 45 °C als für Filme mit Zellulosegehalt bei 45°C.

Dynamisch Mechanische Analyse

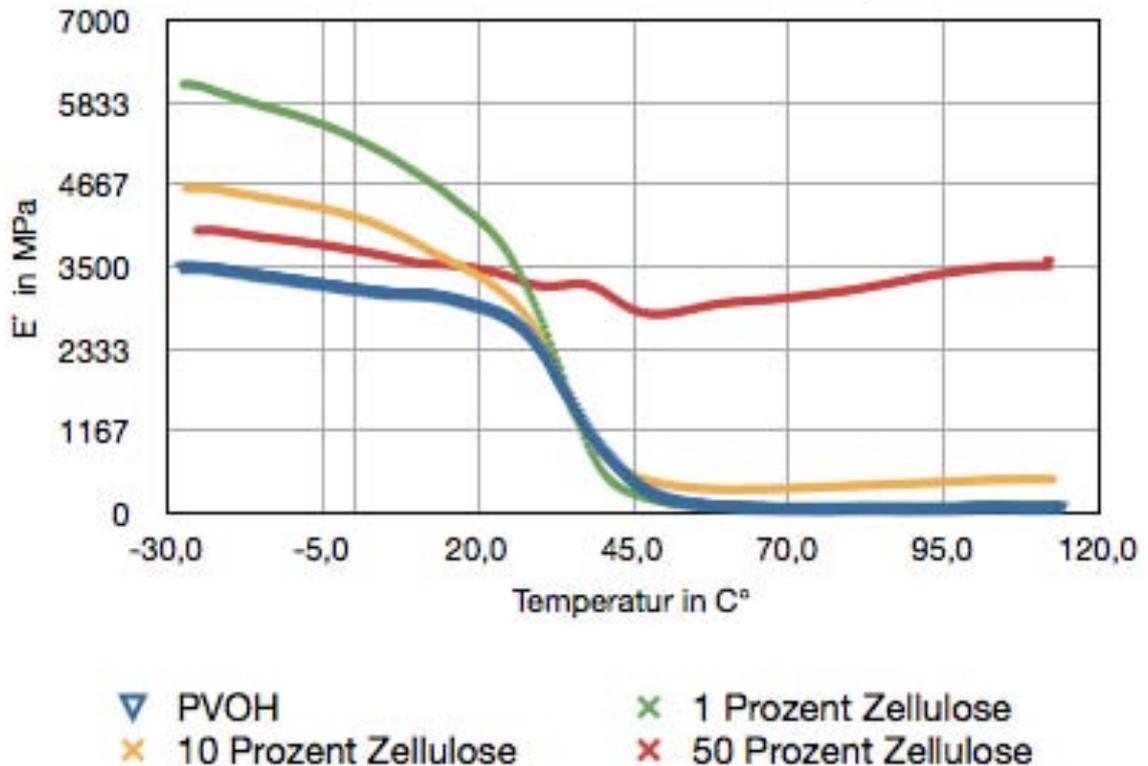


Abbildung 36: Auftrag des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei Filmen mit unterschiedlichem Zellulosegehalt

Abbildung 36 zeigt Variationen des Speichermoduls (E') in Abhängigkeit der Temperatur (°C) von reinem PVOH Filmen und MFC verstärkten Filmen auf. Der Speichermodul E' welcher die Möglichkeit auf zeigt, Energie einer mechanischen Belastung durch elastische Verformung zu speichern und anschließend wieder abzugeben, ähnlich wie bei einer Feder, weist in dieser Arbeit ein ähnliches Verhalten wie zu vorherigen Arbeiten auf.

In der Arbeit von LU et al. (2008) werden ähnliche Beobachtungen gemacht. Er beobachtet an der DMA, einen Anstieg des Speichermoduls im Glasübergangsbereich (T_G) bei steigendem Zellulosegehalt.

In den folgenden Abbildungen 37 bis 40 werden die einzelnen DMA Kurven bei unterschiedlichem Zellulosegehalt (0%, 1%, 10%, 50%) nach dem Verlustfaktor und dem Speichermodul aufgetragen.

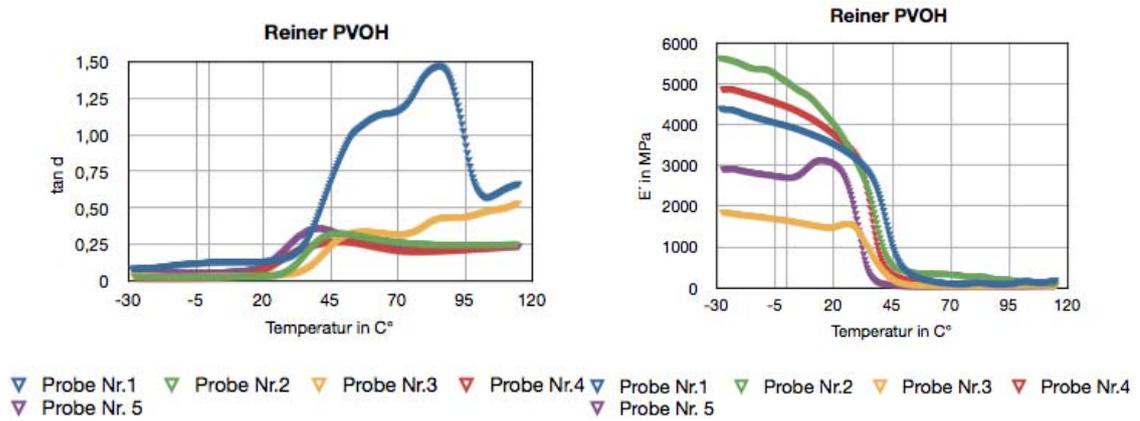


Abbildung 37a,b: Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei reinem PVOH

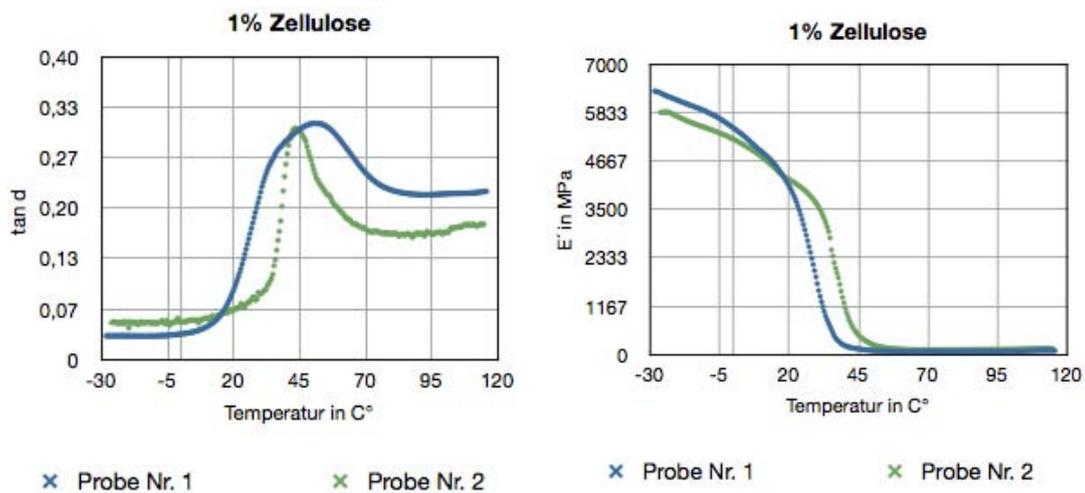


Abbildung 38a,b: Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei 1% Zellulosegehalt

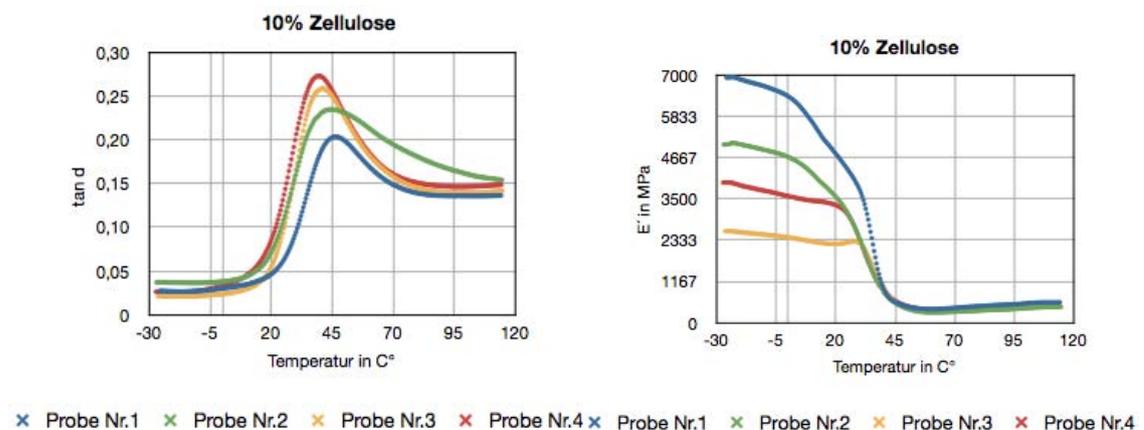


Abbildung 39a,b: Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in °C bei 10% Zellulosegehalt

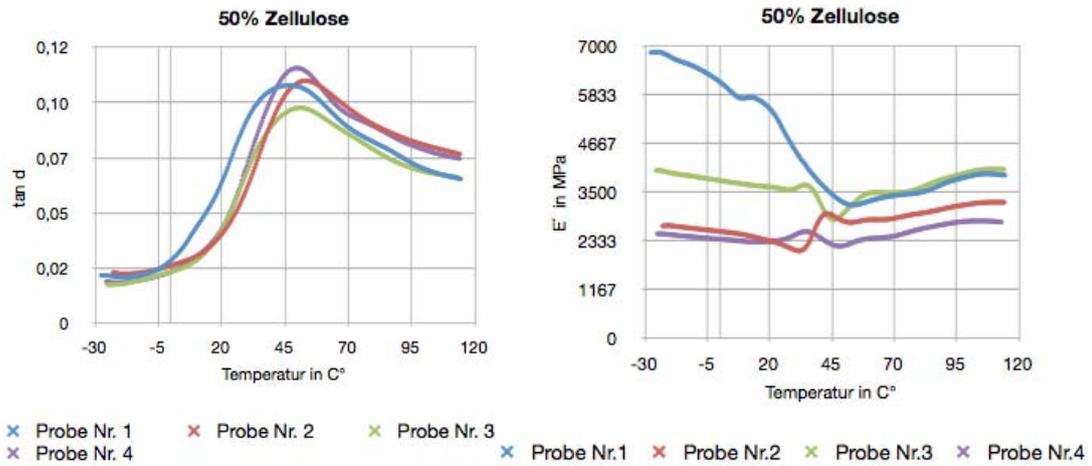


Abbildung 40a,b: Auftrag des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Speichermoduls E' nach der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ bei 50% Zellulosegehalt

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Fibrillengehalt (0%, 1%, 10%, 50%) und einer Polyvinylalkohol (PVOH) Matrix herzustellen und anschließend unter unterschiedlichen Gegebenheiten zu testen. Hierfür wurden die Compositefilme unterschiedlich verstreckt (0%, 10%, 20%, 30%), verdreht (0x, 10x), sowie verstreckt und verdreht. Die Prüfung erfolgte auf Zug bei Raumtemperatur. In Tabelle 10 ist die Zusammenfassung der Ergebnisse bei Zugbeanspruchung dargestellt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse bei Zugbeanspruchung

		un verstreckt	verstreckt			ver dreht	verstreckt verdreht		
			10 %	20 %	30 %	10x	10 %	20 %	30 %
PVOH	σ (MPa)					50,9	55,1	46,5	49,2
		76,8	108,2	98,01	110,0	54,6			
	E (GPa)					1,83	1,06	0,94	1,24
		5,3	5,5	4,5	4,8	0,83			
	ϵ (%)					33,3	30	26,7	24
		3,2	7,7	8,0	24	24,9			
1% Zellulose Gehalt	σ (MPa)								
		77,72	98,37	94,93	99,1				
	E (GPa)								
		4,61	5,47	5,09	4,35				
	ϵ (%)								
		3,3	7,5	6,0	5,0				
10% Zellulose Gehalt	σ (MPa)	56,16				88,72	52,1	45,5	59,5
		78,31	115,3	117,3	136,8	53,0			
	E (GPa)	1,9				3,5	1,87	2,27	2,47
		5,27	5,26	5,38	4,35	1,02			
	ϵ (%)	2,9				4,2	4,0	6,5	4,2
		2,4	3,0	3,8	4,0	5,0			

σ = Zugspannung E = E- Modul ϵ = Dehnung

 2mm Breite Proben

Die Erhöhung des Zellulosegehaltes in unverstreckten PVOH Filmen wirkte sich positiv auf die Zugfestigkeit aus. Der E- Modul bleibt annähernd gleich, die Dehnbarkeit sinkt leicht mit steigendem Zellulosegehalt.

Die Erhöhung der Verstreckung wirkt sich positiv auf die Zugspannung, negativ auf den E- Modul und teilweise positiv auf die Verdrehung aus. Verstreckte Filme mit höherem Zellulosegehalt können eine höhere Steigerung der Zugfestigkeit aufweisen. Der E- Modul nimmt mit steigendem Zellulosegehalt bei verstreckten Filmen stärker ab. Die Dehnung nimmt mit zunehmendem Zellulosegehalt sehr stark ab.

Die Verdrehung wirkt sich extrem negativ auf die Zugspannung und den E- Modul aus, extrem positiv auf die Dehnung. Filme mit reinem PVOH haben einen leicht stärkeren negativen Einfluss auf den E- Modul, als Filme mit Zellulose. Filme ohne Zellulose haben extrem positive (678%) Auswirkung auf die Dehnung, mit Zellulose hingegen nur eine geringe (116%).

Verstreckt- verdrehte Filme haben einen schlechtere Zugspannung und einen schlechteren E-Modul als unverstreckte, verstreckte und verdrehte Filme. Die Dehnbarkeit vertreckt- verdrehter Filme ist besser als bei rein verstreckten, schlechter als verdrehte Filme.

Die Bestimmung der Bruchenergie mittels Schlagpendels konnte auf Grund zu dünner Folien (40- 100 μ m) nicht ausgewertet werden.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittel der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) an reinem PVOH, sowie mit 1%, 10% und 50% Zellulosegehalt getestet. Zunehmender Zellulosegehalt erhöhte den Speichermodul E' , sowie erniedrigte den Verlustfaktor $\tan \delta$.

6 Literaturverzeichnis

- ANONYMOS a., Die Herstellung von Papier, Vom Holz zum gestrichenen Papier. <http://www.sappi.com/NR/rdonlyres/42B0F886-47D4-4585-B4F6-F593F9DD7B5E/0/ThePaperMakingProcessGerman.pdf>
15.11.2011
- ANONYMOS b., Grundlagen Praktikum, Versuch GLW 4: Schmelzen und Erstarren von Kunststoffen. http://www.tu-ilmenau.de/fakei/fileadmin/template/i/wt/Institut/Praktika/BA_WSW/GLW4_kunststoff.pdf
17.11.2011
- AUAD M. L., CONTOS V. S., NUTT S., (2008). Characterization of nanocellulose-reinforced shape memory polyurethanes. *Polym Int* 57:651-659.
- BARISKA M., (2001). *Holzkunde II - Teil 2 Holzchemie*. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Departement Forstwissenschaften, Professur Holzwissenschaften.
- DUNKY M., (2004). Naturfaserwerkstoffe als High Tech - Werkstoffe der Zukunft: eine Einführung in diese neue Werkstoffgruppe. In A. Teischinger, & R. Stingl, *LIGNOVISIONEN; Naturfaserwerkstoffe; Band 5* (S. 1-16). Wien: Institut für Holzforschung.
- EICHHORN S. J., BAILLIE C. A., ZAFEIROPOULOS N.; MWAIKAMBO, L. Y., ANSELL M. P., DUFRESNE A., ENTWISTLE K. M., HERRERA-FRANCO P. J., ESCAMILLA G. C., GROOM L., HUGHES M., HILL C., RIALS T. G., WILD P. M., (2001). Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Material Science*, 2107-2131.
- ELIAS H. G., (2001): *Makromoleküle – Industrielle Polymere und Synthesen*. 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH.
- FENGEL D., WEGENER G., (1989). *Wood. Chemistry ultrastructure reactions*.
- GINDL W., (2011). *Naturfasern und Naturfaserwerkstoffe*. Vorlesungsunterlagen. Wien.
- GREER L., PREMBERTON S., (2011). The structure and mechanical behaviour of wood. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/printall.php> 22.11.2011.
- GRELLMAN W., REINCKE K., (2010). Prüfung von Kunststoffen - Instrumentierter Kerbschlagzugversuch. Zentrum für Ingenieurwissenschaft, Martin-Luther- Universität Halle-Wittenberg.
- GRIFFITH A. (1921). *Philosophical transactions of the Royal society of London*. Series A, Mathematical and physical sciences. In R. society, *Philosophical*

- transactions of the Royal society of London. London: Cambridge University press.
- HASSAN C. M., PEPPAS N. A., (2000). Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. 153, 37-65.
- HAHN H. W., (2005). Die Industrielle Revolution in Deutschland. Enzyklopädie Deutscher Geschichte Band 49, Oldenburg.
- HAYASHI H., SHIMO T., (2006). Automobile outside plates with good surface smoothness from cellulose fibre prepregs. Jpn Kokai Tokkyo Koho 2005-136053:9.
- HINTERSTOISSER B., (2008). Holz-und Naturstoffchemie. Vorlesungsunterlagen. Wien.
- HON D. N.-S., SHIRAIISHI N., (2001). Wood and Cellulosic Chemistry, second edition revised and expanded. New York, Basel.
- HRABALOVA M. et al., (2011). Fibrillation of Flax and wheat straw cellulose: Effects on thermal, morphological, and viscoelastic properties of poly(vinylalcohol)/fibre composites.
- IWAMOTO S., NAKAGAITO A.N., YANO H., NOGI M., (2005) Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers.
- JAHNKE S., (2008). Homogenisieren faserhaltiger Produkte (Mikrofibrillen). Lübeck.
- KLEMM D., KRAMER F., MORITZ S., LINDSTRÖM T., ANKERFORS M., GRAY D., DORRIS A., (2011). Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien. Angewante Chemie 123, 5550-5580.
- LEITNER J., (2007). Zellulose Nanoverbundwerkstoffe auf Basis von Nebenprodukten der Lebensmittelindustrie. Wien.
- LINDNER S., (2010). Biokunststoffe: Markt und Möglichkeiten. 8th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress and Exhibition. Stuttgart.
- LU J., WANG T., DRZAL L. T., (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. Compos Part A-Appl Sci Manufact 39: 738-746.
- MOON R. J., MARTINI, A., NAIRN J., SIMONSEN J., YOUNGBLOOD J., (2011). Cellulose nanomaterial review: structure, properties and nanocomposites. (40, 3941-3994).
- MÜLLER C., (2005). Mechanisch-Enzymantischer Aufschluss von Kartoffelpelpe als Bindemittel zur Herstellung von Holzwerkstoffen. Dissertation, Georg-August Universität Göttingen.
- NIEMZ P., (2006). Holzphysik. Vorlesungsunterlagen. Zürich.

- NOGI M., YANO H., (2008). Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Adv Mater* 20:1849-1852.
- NORTHOLT M. G., DEN DECKER P., PICKEN S. J., BALTUSSEN J. J. M., SCHLATMANN R., (2005). The tensile strength of polymer fibres, *Advances in polymer science* 178, 1-108.
- OSORIO-MADRAZO A., EDER M., RUEGGERBERG M., KUMAR PANDEY J., HARRINGTON M. J., NISHIYAMA Y., PUTAUX J. L., ROCHAS C., BURGERT I., (noch nicht veröffentlicht). Re-orientation of cellulose nanowiskers in agarose hydrogels under tensile loading.
- ROOHANI M., HABIBI Y., BELGACEM M. N., EBRAHIM G., KARIMI N. A., DUFRESNE A., (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal* 44 2489-2498.
- SCHEIFLINGER C., (2011). Instrumentiertes Pendelschlagwerk - Methodischer Überblick und Beispiele aus dem Bereich der Lignozellulosematerialien. Wien: Bakkalaureatsarbeit.
- SCHIEßL C., (2008). Thermische Analyse Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen. Inaugural – Dissertation. Regensburg.
- SHEN L., HAUFE J., PATEL M.K., (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics.
- SIRÓ I., PLACKETT D., (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17: 459-494.
- SIXTA H., (2006). Handbook of Pulp.
- TIPPELREITHER C., (2011). Mechanische Charakterisierung von Nanocellulose-Filmen mit unterschiedlicher Fibrillenorientierung. Wien: Masterarbeit.
- TOBUSHI H., HARA H., YAMADA E., (1996a). Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series. *Smart Mater Struct* 5:483-491.
- TOBUSHI H., HAYASHI S., IKAI A., (1996b). Thermomechanical properties of shape memory polymers of polyurethane series and their applications. *J de Phys IV* 6:377-384.
- VEIGEL S., (2008) Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen und Cellulosefasern. Wien: Masterarbeit.
- ZIMMERMANN T., PÖHLER E., GEIGER T. (2004). Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. Zürich: PhD Thesis.