Charakterisierung von Cellulose-Nanofibrillen modifizierten MF-Harz Laminaten

Masterarbeit

Eingereicht von
Thomas Hardt-Stremayr
0840252

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

Fachlich mitbetreut von:
DI Dr. Stefan Veigel

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

März 2013

Danksagung

Diese Master-Arbeit beruht auf Laborversuche die am Institut für Holzforschung in Tulln/Donau an der Universität für Bodenkultur sowie bei der Firma IMPRESS® am Standort St.Veit durchgeführt wurden. Der Zeitrahmen erstreckte sich von Februar bis August 2012.

Bedanken möchte ich mich bei meinem betreuendem Professor, Prof. Wolfgang Gindl-Altmutter, für die Leitung und Führung meiner Master-Arbeit.

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn DI Martin Kohlmayr. Ohne seine Offenheit für die Forschung, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Danke für diese angenehme Zusammenarbeit.

Eine große Hilfe und Unterstützung war mir DI Dr. Stefan Veigel. Danke für deine Ratschläge und Antworten auf meine Fragen und Anliegen. Sowie deine stetige Unterstützung als direkter Ansprechpartner.

Bedanken möchte ich mich auch bei Walter Klug, für die gemeinsame Durchführung der Raster Elektronen Mikroskopie.

Ebenfalls ein Dank geht an DI Stefan Pinkl, der mir manchen kleinen Gefallen geleistet hat.

Und bedanken möchte ich mich auch bei DI Gregor Tschurtschenthaler, der mir seine fabrizierten Cellulose-Nanofibrillen für meine Versuche für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Ebenso möchte ich mich bei allen Institutsmitarbeitern bedanken, die mir das Erarbeiten dieser Master-Arbeit möglich gemacht haben, sowie bei Herrn Prof. Alfred Teischinger, dass ich diese Arbeit am Institut für Holzforschung (IHF) durchführen und verfassen durfte.

Ein großer Dank gilt meiner Familie, die mich auf meinem Ausbildungsweg in allerlei Hinsichten immer unterstützt hat und mir die Möglichkeit geboten hat, dass ich es bis hier her geschafft habe.

Ein persönlicher Dank geht auch an meine Freundin auf die ich mich immer verlassen kann und die mir stets mit guten Ratschlägen zur Seite steht.

Zusammenfassung

Melaminharz imprägnierte Dekore bilden dekorative Oberflächen, die meist im Innenbereich angewendet aber auch im Außenbereich eingesetzt werden können. Die Imprägnierung von Papier und die Herstellung von Dünnschichtlaminaten, welche auf Trägermaterialien verpresst werden, wird großtechnisch in der Industrie durchgeführt. Durch die Verwendung des hydrolysebeständigeren Melamin-Harzes gegenüber dem Harnstoff-Harz ist eine Anwendung im Nass- und Außenbereich möglich. Die Problematik der Beschichtung steckt jedoch im Detail. Auf Grund der spröden Eigenschaften des Laminates entstehen bei Stoßbeanspruchungen von harten Gegenständen Risse an der Oberfläche sowie Vertiefungen im Laminat. Somit sind keine verschlossene Oberfläche sowie keine einwandfreie Optik der Oberfläche mehr gegeben.
Diese Master-Arbeit versucht eine mögliche Lösung auf diese Herausforderung zu finden. Für diesen Zweck werden Cellulose-Nanofibrillen (CNF) zu verschiedenen Synthesezeitpunkten unter das Harz, im Verhältnis 1 (CNF):100 (Festharz) gemengt. Untersuchungen mittels Dynamische Differenzkalorimetrie auf die Beeinflussung auf das Aushärteverhalten durch die Modifikation sowie mechanische Versuche an hergestellten Dünnschichtlaminaten wurden durchgeführt. Bruchflächen von Laminaten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, aber auch Oberflächen-Standardtests wurden zur Charakterisierung der Laminate herangezogen. Flüssige Harze erfahren durch die CNF-Beigabe einen Viskositätsanstieg von 100%. Stoßtests brachten hervor, dass modifizierte Laminate eine Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchung von 50% erzielen konnten.

Schlagwörter: Melamin-Formaldehyd-Harz, Zellulose, Nanofibrillen, Verbundwerkstoff, Schichtpressstoff, verstärkter Kunststoff

Abstract

Papers impregnated with melamine formaldehyde based resins act as decorative surface mostly for indoor but also for outdoor applications. The impregnation of the paper and the production of thin-layer laminate pressed on support material are done commercially by the industry. Outdoor and wet area applications are possible, because of the usage of melamine formaldehyde resin which has a higher hydrolysis resistance than urea formaldehyde resin. But the problem is in the detail. If you are putting jerky a hard item on a coated particleboard with laminate, it will get cracks and slots because of the brittle

properties of the laminates. The consequence is a corrugated surface including a worse appearance than before.
A problem-solving approach was tried to find by this Master Thesis. For this purpose cellulose nano fibrils (CNF) were mixed in the resins, at different point of times at the resin synthesis with a ratio of 1 (CNF):100 (solid resin). Investigating the hardening of the resin and looking at the influence of the CNF-modification to the hardening process by differential scanning calorimetry was also done as well as mechanical experiments on produced thin-layer laminates. The fracture planes were studied on a scanning electron microscope and some standard tests were done to characterize the laminates. The viscosity of CNF-modified resins is doubled in contrast to not modified resins. Shock tests show a 50% higher resistance of laminates which are impregnated with modified resin.

Keywords: melamine formaldehyde resin, cellulose, nano fibrils, composite, HPL, reinforced polymer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 13
1.1. Problemstellung 13
1.2. Zielsetzung 14
2. Grundlagen 14
2.1. Schichtpressstoffindustrie 15
2.2. Mechanische Charakterisierung 16
2.3. Verbundwerkstoffe 18
2.4. Aushärtung – Chemischer Prozess 19
2.5. Das Molverhältnis 21
2.6. Verstärkungen von Kunststoffen mittels Cellulose-Nanofibrillen (CNF) 22
3. Material und Methode 24
3.1. Rohstoffe 25
3.1.1. Melamin 25
3.1.2. Formaldehyd 26
3.1.3. Cellulose-Nanofibrillen (CNF) 27
3.1.4. Weitere Rohstoffe 27
3.1.5. Mf-Harz 28
3.1.6. Dekorpapier 28
3.2. Fertiges Produkt – Schichtpressstoff 28
3.3. Methoden 29
3.3.1. Harzsynthese und CNF-Beigabe 29
3.3.2. Lagerung 33
3.3.3. Laminat-Herstellung 33
3.3.4. Festharzgehalt 35
3.3.5. Harzanteilbestimmung 36
3.3.6. Viskositätsmessung (DIN 53211) 36
3.3.7. Dynamische Differenzkalorimetrie 37
3.3.8. Dynamisch Mechanische Analyse 39
3.3.9. Statischer Zugversuch 42

3.3.10. Raster Elektronen Mikroskopie 44
3.3.11. Extern durchgeführte Charakterisierungsverfahren..... 45
4. Ergebnisse..... 46
4.1. Erste Testserie..... 46
4.2. Zweite Testserie..... 52
4.3. Dritte Testserie..... 59
4.4. Vierte Testserie..... 63
5. Diskussion und Interpretation 70
6. Schlussfolgerung 76
7. Weitere Forschungsanregungen 76
8. Literaturverzeichnis 78

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Imprägnierung eines Laminates in der Großtechnischen Produktion (Kandelbauer und Teischinger 2010)..... 15
Abbildung 2 Hydrolysebeständigkeit auf molekularer Ebene (Dunky und Niemz 2002)..... 15
Abbildung 3 Materialverhalten von Zugproben im Spannungs-Dehnungs-Diagramm; A/grün = steifes Verhalten; B/rot = sprödes Verhalten; C/blau = duktiles Verhalten; D/orange = weiches Verhalten..... 16
Abbildung 4 Steifigkeiten von Matrixpolymeren und verschiedenen Fasern (Stellbrink 1996)..... 18
Abbildung 5 Stufenreaktion der Methylolierung eines Melamin-Formaldehyd-Harzes (Wikipedia 2012)..... 20
Abbildung 6 Kondensationsreaktion eines Melamin-Formaldehyd-Harzes; Verbindungsmöglichkeiten Methylenbrücke (A), Methylenetherbrücke (B) sowie mit zusätzlicher Verzweigungsstelle (C) (Pizzi 2003)..... 21
Abbildung 7 Teil eines Cellulosemoleküls; β-1,4 gebundene Cellulose- bzw. Cellobiose-Einheiten (Chakraborty et al. 2006, modifiziert) 23
Abbildung 8 Chemische Struktur eines Melaminmoleküls..... 26
Abbildung 9 Chemische Struktur eines Formaldehydmoleküls 26
Abbildung 10 Zugabezeitpunkte der Cellulose-Nanofibrillen am schematischen Temperaturverlauf der Harzsynthese..... 30
Abbildung 11 Bild der Vorrichtung unter dem Abzug zur MF-Harz-Synthese... 31
Abbildung 12 Beispielkurve einer DSC-Messung mit Kennzeichnung der Auswertungswerte..... 38
Abbildung 13 Phasenverschiebungen zwischen angelegter Spannung und reaktiver Dehnung an der DMA verschiedener Materialklassen (Dunky und Niemz 2002)..... 40
Abbildung 14 DMA-Probenraum mit eingespannter Zugprobe (roter Pfeil) und Temperatursensor (gelber Pfeil)..... 41
Abbildung 15 Beispielkurve einer DMA-Messung mit Kennzeichnung der auswertungsrelevanten Punkte..... 42
Abbildung 16 taillierte Probenform mit Rollmeter zur Größenorientierung (A), eingespannte Probe im Zugversuchsmaschineaufbau (B) und bemasste gerade Probenform mit kleiner Kerbe(C)..... 43
Abbildung 17 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs A; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 47
Abbildung 18 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs B; B = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt vor dem Kochvorgang;

Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 47
Abbildung 19 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs C; C = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt nach der Methylolierung; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 47
Abbildung 20 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs D; D = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt bei einer Wasserverträglichkeit von 1:10; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 48
Abbildung 21 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs E; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 48
Abbildung 22 DSC-Mittelwertgegenüberstellung der ersten Testserie; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese 49
Abbildung 23 SEM-Bilder von aus der Oberfläche eines Laminates ragenden Cellulose-Nanofibrillen 50
Abbildung 24 Bild einer Dünnschichtlaminat-Rückseite der ersten Testserie mit genügend (linke Hälfte) und unzureichend (rechte Hälfte) getränkten Stellen . 50
Abbildung 25 Ausreichend imprägnierte Laminat-Bereiche, die makroskopisch dunkle Stellen ergeben 51
Abbildung 26 Nicht genügend imprägnierte Laminat-Bereiche, die makroskopisch helle Stellen ergeben 51
Abbildung 27 DSC-Kurven der zweiten Testserie des Harz-Typs A; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 53
Abbildung 28 DSC-Kurven der zweiten Testserie des Harz-Typs E; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 54
Abbildung 29 SEM-Bilder von Papierfibrillen (A) und CNF (B) 55
Abbildung 30 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der zweiten Testserie; Imprägnierung AA; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 55
Abbildung 31 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der zweiten Testserie; Imprägnierung EE; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 56

Abbildung 32 Box-Plots der statischen Zugversuche der zweiten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 58
Abbildung 33 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung AA; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 60
Abbildung 34 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung AE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 60
Abbildung 35 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung EE; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 60
Abbildung 36 Box-Plots der statischen Zugversuche der dritten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA, AE und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 63
Abbildung 37 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der vierten Testserie; Imprägnierung AAl und AAq (Laminat mit nicht modifizierten Harz getränkt, l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben)..... 64
Abbildung 38 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der vierten Testserie; Imprägnierung AEl und AEq (Laminat mit teilweise modifizierten Harz getränkt, l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben)..... 64
Abbildung 39 Vergleich des durchschnittlichen E-Moduls am Start und am Ende der DMA-Messung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben 66
Abbildung 40 Vergleich des durchschnittlichen maximalen und minimalen E-Moduls der DMA-Messung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben 66

Abbildung 41 Box-Plots der ersten statischen Zugversuche der vierten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AAl, AAq, AEl und AEq; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben 68
Abbildung 42 Box-Plots der zweiten statischen Zugversuche der vierten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA und AE; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Überblick über die Testserien mit hergestellten Produkten und durchgeführten Charakterisierungsmethoden; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; IHF = Institut für Holzforschung 24
Tabelle 2 Komponenten zur Melamin-Formaldehyd-Harz Synthese sowie pH-Justier Flüssigkeiten..... 29
Tabelle 3 Harzanteile der ersten Testserie; A = mit nicht modifiziertem Harz getränktes Laminat; B-E = mit modifizierten Harz getränktes Laminat, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese..... 46
Tabelle 4 DSC-Auswertung der ersten Testserie der Harze A-E; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese 49
Tabelle 5 Harzanteile der zweiten Testserie; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 52
Tabelle 6 Ergebnisse der Viskositätsmessung der zweiten Testserie gemäß DIN 53211; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese 53
Tabelle 7 DSC-Auswertung der zweiten Testserie der Harze A und E; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese..... 54
Tabelle 8 DMA-Auswertung der zweiten Testserie der Imprägnate AA und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 57
Tabelle 9 Ergebnisse des statischen Zugversuchs der zweiten Testserie der Imprägnate AA und EE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 57
Tabelle 10 Ergebnisse der Viskositätsmessung der dritten Testserie gemäß DIN 53211; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese 59
Tabelle 11 DMA-Auswertung der dritten Testserie der Imprägnate AA, AE und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-

Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ 61
Tabelle 12 Ergebnisse des statischen Zugversuchs der dritten Testserie der Imprägnate AA, AE und EE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 62
Tabelle 13 DMA-Auswertung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben 65
Tabelle 14 Ergebnisse des ersten statischen Zugversuchs der vierten Testserie der Imprägnate Aal, AAq, AEl und AEq; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben 67
Tabelle 15 Ergebnisse des zweiten statischen Zugversuchs der vierten Testserie der Imprägnate AA und AE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ..... 69

1. Einleitung

Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze) bilden zwar nicht die größte Gruppe der formaldehyhaltigen Kondensationsharze, sind jedoch auf Grund ihrer besseren Beständigkeit gegenüber Hydrolyse gegenüber Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF-Harzen) im Oberflächen- und Nassbereich durch UF-Harze nicht ersetzbar. Melamin gehört jener der 3 Kunststoffklassen an, welche sich chemisch am stärksten vernetzten, den Duroplasten. Werden Duroplasten technisch eingesetzt, bilden diese meist eine sprödere Schicht als die umliegenden Materialien. So ist auch Melamin-Formaldehyd-Harz ein sprödes Tränkharz. MF-Harze werden in reiner Form nur als Tränkharz abgemischt, als Kleber liegt auch aus Kostengründen meist eine Mischung mit UF-Harzen, also ein Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz (MUF-Harz) vor (Dunky und Niemz 2002).
Natürlich gibt es technische Möglichkeiten der Additivbeigabe um die Duktilität zu erhöhen. Dies ist auch der Grundgedanke der Cellulose-Nanofibrillen-Modifikation. Ein natürliches Additiv, welches eine duktilere Eigenschaft als MF-Harze besitzt, jedoch die Optik der Oberfläche nicht beeinflusst und sich gut im hydrophilen Harz untermischen lässt.

1.1. Problemstellung

Mit Schichtstoff und Dünnlaminat beschichtete Spanplatten findet man nahezu in jedem Haushalt; in der Küche, im Bad oder an Fußbodenoberflächen. Vor allem mit dünnen Laminaten beschichtete Spanplatten bilden eine Risikogruppe in Hinsicht auf die Schlagzähigkeit. Dünnschichtlaminate werden aus einer getränkten Papierschicht gebildet und auf einem Trägermaterial, meist einer Spanplatte, angebracht. Fällt oder schlägt ein Gegenstand aus größerer Entfernung auf diese Oberfläche, gibt die Spanplatte elastischer nach als das darüber liegende spröde Laminat. Die Folge sind Risse an der Oberfläche und in weiterer Folge eine Zerstörung der Oberflächenqualität.
Mit dieser Herausforderung ist die Firma IMPRESS Decor Austria GmbH an das Institut für Holzforschung herangetreten. Diese Master-Arbeit versucht einen Lösungsansatz für die gestellte Herausforderung zu finden. Des Weiteren galt es zu untersuchen, ob die Cellulose-Nanofibrillen-Beigabe während der Synthese die Produktion des Harzes, die Methylolierung oder die Kondensation, beeinflusst.
Für die großtechnische Laminat-Herstellung stellt die Viskosität des Tränkharzes eine wichtige Rolle dar. Veränderungen der Viskosität durch

Additive wirken sich negativ auf die Produktion aus und so galt es auch eventuelle Viskositätsveränderungen zu detektieren.

1.2. Zielsetzung

Als Ziel galt es MF-Harze im Labormaßstab zu synthetisieren, wobei die Eigenschaften der Harze möglichst jenen der großtechnischen produzierten Harze entsprechen sollten.
Cellulose-Nanofibrillen sollten zu unterschiedlichen Synthesezeitpunkten beigemengt werden um eine etwaige Beeinflussung der Fibrillenanwesenheit auf die Harzsynthese aufzuzeigen.
Weiters galt es die Weiterverarbeitung der Harz mit dem Tränkpapier bis hin zum fertigen Laminat möglichst produktionsnahe zu gestalten um die Laminate mit verschiedenen Analyseverfahren auf Unterschiede zwischen modifizierten und nicht modifizierten Harzen zu untersucht.
Zu diesen Zwecken wurden **Viskositätsmessungen** durchgeführt, um die Veränderung der Viskosität zu quantifizieren.
Um eine ausreichende Durchtränkung der Laminate zu bestimmen wurde eine **Harzanteilsbestimmung** durchgeführt.
Die Frage nach der Beeinflussung der Cellulose-Nanofibrillen auf die Harzsynthese wurde mit **DSC-Messungen** versucht zu beantworten.
Um das Verhalten der Dünnschichtlaminate unter Temperatureinwirkung zu untersuchen, wurden **DMA-Messungen** durchgeführt und der dynamische E-Modul konnte gemessen werden.
Mittels **statischen Zugversuch** konnten wiederum E-Modul mit zusätzlicher Zugfestigkeiten der Dünnschichtlaminate untersucht werden.
Um die Laminate optisch zu beurteilen wurden die Laminate mit einem **Raster Elektronen Mikroskop** betrachtet.
Zusätzliche Standardtests der Firma IMPRESS®, wie die **Kratzbeständigkeit** sowie eine **Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen**, wurden durch die Firma IMPRESS® durchgeführt.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Basis näher gebracht, auf die diese Arbeit aufbaut.

2.1. Schichtpressstoffindustrie

Prozesse werden aus technischen, ökologisch aber auch ökonomischen Hintergründen versucht zu optimieren. Da Kosten immer einen entscheidenden Faktor (wenn nicht den entscheidendste Faktor) spielen, wird in der Schichtpressstoff-Industrie nur so viel als nötig Melamin eingesetzt und der Rest mit dem deutlich günstigerem UF-Harz imprägniert (Bader et al. 2000). Es erfolgt also eine erste Imprägnierung des Trägerpapieres mit einem Harnstoffharz „Core Impregnation“ und erst die zweite, deckende Imprägnierung erfolgt mit dem Hydrolyse unempfindlicheren Melaminharz, durch das sogenannte „Coating“ (Abbildung1, Abbildung2) (Kandelbauer und Teischinger 2010).

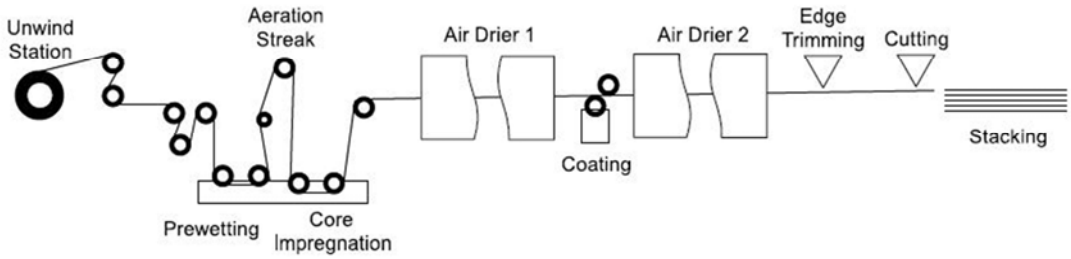

Abbildung 1 Schematische Imprägnierung eines Laminates in der Großtechnischen Produktion (Kandelbauer und Teischinger 2010)

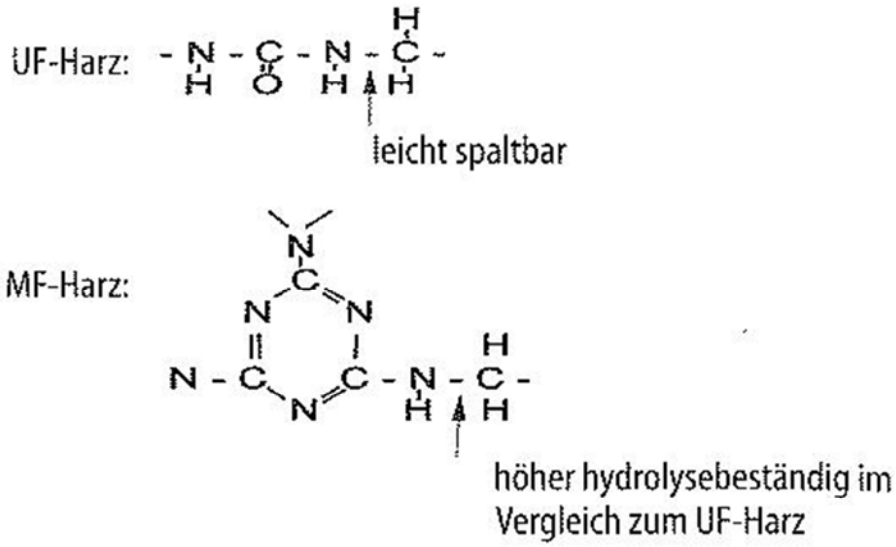

Abbildung 2 Hydrolysebeständigkeit auf molekularer Ebene (Dunky und Niemz 2002)

Die imprägnierten Laminate werden im Anschluss auf ein Trägermaterial (Spanplatten oder MDF-Platten) in einer Kurztaktpresse oder Mehretagenpresse angebracht (Kandelbauer und Teischinger 2010).

Die Definition dekorativer Hochdruck-Schichtpressstoffplatte(n) (HPL) ist laut Ö-NORM EN 438-2: *„Platte(n), bestehend aus Schichten von Zellulosefaserstoffbahnen (üblicherweise Papier), imprägniert mit härtbaren Harzen, die durch nachfolgend beschriebenes Hochdruckverfahren miteinander verbunden werden. Das Hochdruckverfahren ist durch die gleichzeitige Anwendung von Wärme (Temperatur ≥ 120°C) und einem hohen Druck (≥ 5 MPa) bestimmt, damit die wärmehärtbaren Harze fließen und anschließend aushärten, um einen homogenen, nicht porösen Werkstoff mit erhöhter Dichte (≥ 1,35 g/cm³) und der geforderten Oberflächenbeschaffenheit herzustellen.“*

2.2. Mechanische Charakterisierung

Um die Interpretation der charakterisierten Werte zu verstehen, werden nun die ausgewerteten Parameter kurz erklärt. Das höchste Ziel der Arbeit ist die Sprödigkeitsverminderung, gemessen wurde aber in einigen Charakterisierungsverfahren die Steifigkeit (=E-Modul).
Sprödigkeit und Steifigkeit müssen getrennt betrachtet werden. So ist eine Fibrille steifer und fester als die Matrix, jedoch weist ein Kunststoff einen spröderen Bruch als eine Fibrille auf. Das Gegenteil der Steifigkeit ist die Nachgiebigkeit (weiche Materialien). Das Gegenteil der Sprödigkeit wird Duktilität genannt.

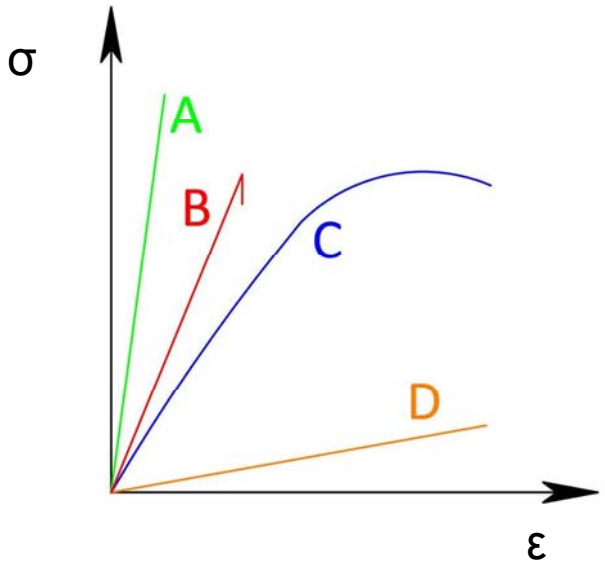

Abbildung 3 Materialverhalten von Zugproben im Spannungs-Dehnungs-Diagramm; A/grün = steifes Verhalten; B/rot = sprödes Verhalten; C/blau = duktiles Verhalten; D/orange = weiches Verhalten

Betrachtet man einen Zugverlauf im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, so zeigen spröde Materialien einen relativ linearen Anstieg, worauf beim Materialversagen die Linie abreist (Abbildung 3 B).

Duktile Materialien hingegen zeigen nach einem eventuellen linearen Anstieg ein geringeres Spannungs-Dehnungsverhältnis; die Kurve flacht ab (Abbildung 3 C).
Die Steifigkeit beschreibt jedoch die Steilheit der Kurve im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 3 A und D) und somit die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung, welche durch das Hook´sche Gesetz beschrieben wird. Dieses Hook´sche Gesetz gilt jedoch nur im Linear-Elastischen Bereich. Die Einheit des E-Moduls wird je nach Material in GPa oder MPa angegeben.

$$E = \sigma / \varepsilon$$

E = E-Modul
σ = (Zug-)Spannung
ε = Dehnung

Die Dehnung wird als Quotienten von Längenänderung zum jeweiligen Zeitpunkt und anfänglichen Messlänge beschrieben. Die Bruchdehnung im speziellen bildet den Quotienten von Längenänderung der Probe zum Bruch und der anfänglichen Messlänge. Die Dehnung ist einheitenlos.
Die Spannung ist der Quotient von Kraft und Fläche. Als Zugfestigkeit eines Materials kann die im Verlauf des Zugversuchs maximale gemessene Zugspannung angegeben werden. Häufig verwendete Einheiten der Spannung sind N/mm² oder MPa.
Je steiler der Linien-Anstieg, desto höher der E-Modul bzw. die Steifigkeit. Erhöht man den E-Modul eines Materials durch Modifikation, muss dies nicht mit der Duktilität korrelieren. Eher entscheidend für die Duktilität ist die Dehnung am Ende der Zugprüfung.
So zeigt ein höherer E-Modul der DMA einen höheren Spannungsaufbau bei definierter Dehnung; Aussagen über ein finales Bruchverhalten können nicht getroffen werden, da die Proben nur im unteren, elastischen Bereich beansprucht werden.
Das heißt die Steifigkeit beschreibt wie die Probe sich am Anfang des Zugversuches verhält, die Sprödigkeit gibt eher Auskunft über das Verhalten und den Kurvenverlauf während des gesamten Versuches bis zum Bruch.
Die Steifigkeit sowie die Zugfestigkeit der Matrix gegenüber der Fasern eines Verbundwerkstoffes wird im Allgemeinen als niedriger angegeben, wobei die Dehnung der Matrix, je nach Material, die der Fasern übersteigen kann (Abbildung 4). Die Steifigkeit von Cellulose-Nanofibrillen kann in der Abbildung 4 im Bereich der Carbon-Fasern platziert werden. Zugfestigkeiten der CNF hingegen übersteigen die des Carbons, bis hin zu 10 GPa (Veigel et al. 2011)

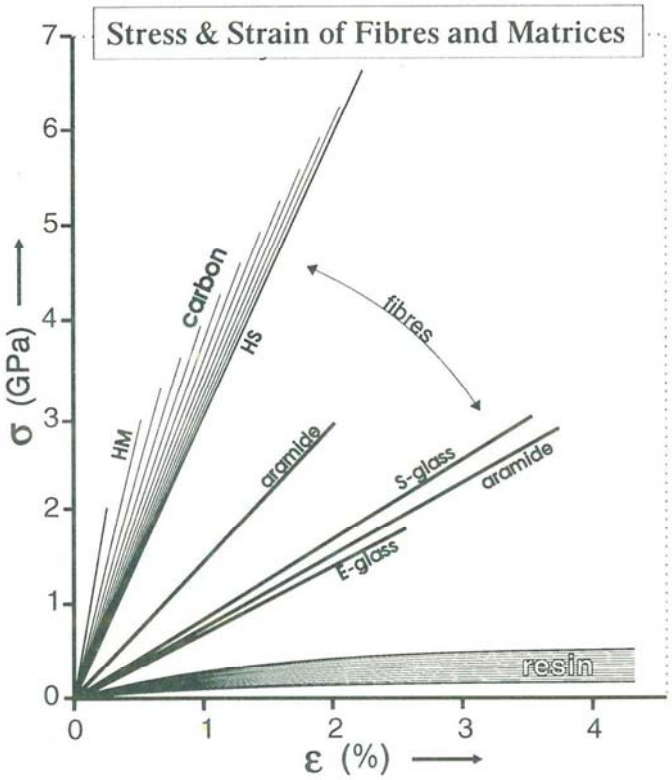

Abbildung 4 Steifigkeiten von Matrixpolymeren und verschiedenen Fasern (Stellbrink 1996)

2.3. Verbundwerkstoffe

Getränkte und verpresste Papier als Verbundwerkstoff oder „Composite“ unterliegen somit den Gesetzmäßigkeiten eines Composites. So setzt sich der Elastizitäts-Modul (E-Modul) des Verbundwerkstoffes aus den beiden einzelnen E-Modulen der Komponenten zusammen. Wobei die Beeinflussung der jeweiligen Komponente mit dem Volumsanteil am Gesamtvolumen des Verbundwerkstoffes korreliert (Stellbrink 1996).

$$E_c = E_f * V_f + E_m * V_m$$

E = E-Modul
V = Volumsanteil
$_c$ = Composite
$_f$ = Faser
$_m$ = Matrix
Zu diesem Thema findet man genügend Literatur. So gelang es zum Beispiel Oksman (1999) durch eine Beimengung von 50% Flachsfaser zu Epoxid-Harz den E-Modul von 3,2 GPa auf 40 GPa anzuheben.

Das Matrixpolymer ist in den häufigsten Fällen ein isotropes Polymer, und besitzt somit dieselben Werkstoffeigenschaften in alle Beanspruchungsrichtungen. Wird dieses Polymer mit Fasern vermengt ist zu beachten, dass Fasern ein Werkstoff mit anisotropen Eigenschaften sind. So besitzen anisotrope Materialen in 2 unterschiedlich mechanisch beanspruchte Richtungen, zwei unterschiedliche Kenngrößen. Das heißt, dass die Orientierung der Fasern in der Matrix eine entscheidende Rolle spielen. Im Falle von orientieren Fasern herrschen außerdem wiederum andere Gesetzmäßigkeiten als im Falle von 2D orientierten oder gar nicht orientierten Fasern in der Matrix (Baosheng et al. 2012).
Papier kann nicht als ein Werkstoff betrachtet werden, der in alle Richtungen der Papiereben (2D) die gleichen mechanischen Eigenschaften aufweist. Die Produktionstechnologie von Papier gibt dem Papier, wenn auch nur eine geringe, aber eine merkbare Orientierung.
Die besten Werte eines Papieres können entlang der Produktionsrichtung, die schlechtesten normal darauf erreicht werden. Von alle verwendeten Beanspruchungswinkeln dazwischen, können Werte zwischen dem Maximum und dem Minimum erwartet werden.
Wird Papier, im Sinne von einem 2D orientierten Fasergewirr, mit einem Harz getränkt so gelten für das getränkte Papier auch diese Winkelabhängigkeit zur Produktionsrichtung, wie für nicht imprägniertes Papier.

$$E_{x,c} = E_{x,f} * V_f + E_m * V_m$$

E = E-Modul
V = Volumsanteil
$_c$ = Composite
$_f$ = Faser
$_m$ = Matrix
$_x$ = Winkel der Prüfrichtung zur Papierproduktionsrichtung

2.4. Aushärtung – Chemischer Prozess

Um von den Rohstoffen Melamin und Formaldehyd zu einem 3D-Netzwerk zu gelangen müssen 2 Prozessphasen durchlaufen werden, die durch ein jeweiliges Milieu beschleunigt bzw. ermöglicht werden. Dabei handelt es sich um die Methylolierung und den Kondensationsvorgang.
Die Methylolierung ist eine reversible monomere Umsetzung, bei der sich ein bis sechs Formaldehydmoleküle an ein Melaminmolekül kovalent binden. Dabei entsteht je nach Anzahl der stufenweise gebundenen Formaldehydmolekülen

ein Mono-/ Di-/ Tri-/ Tetra-/ Penta-/ oder Hexamethylolmelamin. Das Hexamethylolmelamin (Abbildung 5) wird kaum gebildet. Die am häufigsten gebildete Form ist das Dimethylolmelamin sowie das Trimethylolmelamin (Dunky und Niemz 2002). Wie viele Formaldehyd Moleküle sich an ein Melamin binden hängt des Weiteren vom Molverhältnis ab (Kapitel 2.5), je größer da Molverhältnis ist, also je mehr Formaldehydmoleküle pro Melaminmolekül im Gemisch vorhanden sind, desto mehr Formaldehydmoleküle werden sich an ein Melaminmolekül binden. Für diesen Bindungsprozess wird ein basisches Milieu bevorzugt. Die Energiezuführ wird durch Erwärmung erreicht.

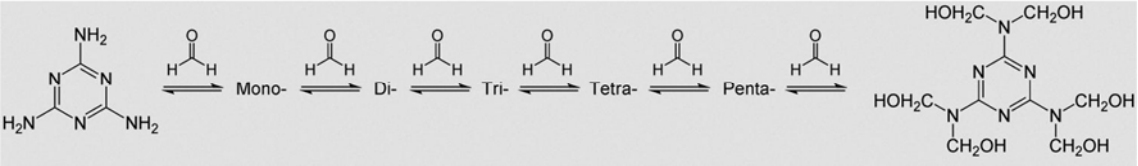

Abbildung 5 Stufenreaktion der Methylolierung eines Melamin-Formaldehyd-Harzes (Wikipedia 2012)

Der Methylolierungsprozess ist nicht 100%ig vor dem Beginn des Kondensationsprozesses abgeschlossen und kann somit auch nicht exakt zeitlich vom zweiten Prozessschritt getrennt werden (Dunky und Niemz 2002).

Im Kondensationsvorgang werden die Melamin-Formaldehyd-Monomere unter Wasserabspaltung miteinander verbunden. Diese Verbindung ist durch eine Methylenbrücke oder eine Methylenetherbrücke gegeben (Abbildung 6), wobei die Methylenbrücke die stabilere Variante bildet, und die Wahrscheinlichkeit der Methylenbrückenbildung mit sinkendem pH-Wert steigt (Dunky und Niemz 20002). Die Kondensationsreaktion beginnt während der Harz-Synthese und wird in den weiteren Prozessen, in der Trocknung, in der Heizpresse sowie in der Reifung fortgeführt, wobei sie dazwischen, durch Temperaturabsenkung, immer wieder unterbrochen bzw. stark verlangsamt wird.
Die Kondensation wird durch Wärmeenergie, sowie die Einstellung eines saure pH-Wertes drastisch beschleunigt.
Während der Harzsynthese wird deshalb nur die Temperatur erhöht und der pH-Wert im alkalischen Bereich gehalten um zwar eine Kondensation zuzulassen, aber sie langsam erfolgen zu lassen und sie somit kontrollieren zu können.
Zur Lagerung nach der Synthese bzw. zum flüssigen Transport des Harzes wird die Kondensation durch Temperatursenkung einfach unterbrochen bzw. extrem verlangsamt.

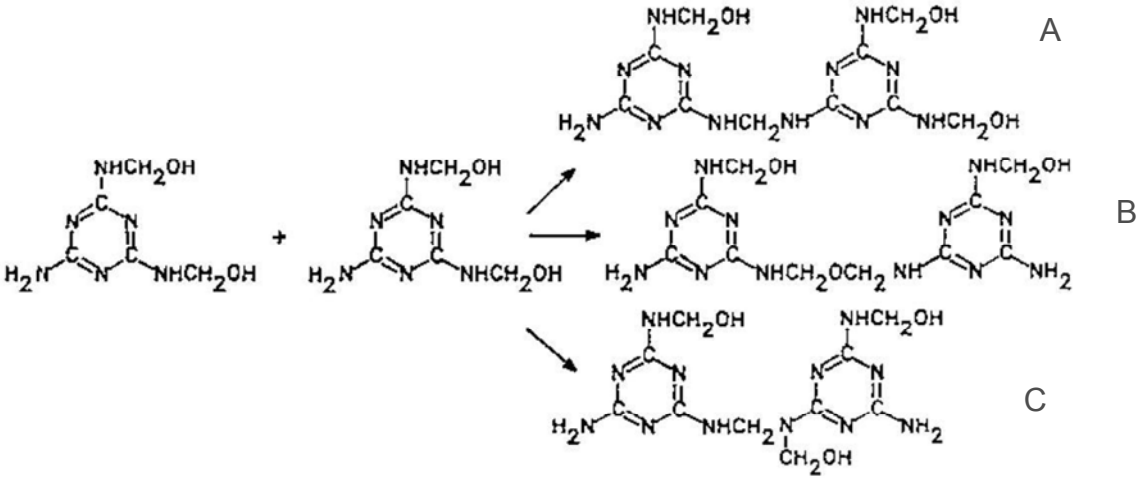

Abbildung 6 Kondensationsreaktion eines Melamin-Formaldehyd-Harzes; Verbindungsmöglichkeiten Methylenbrücke (A), Methylenetherbrücke (B) sowie mit zusätzlicher Verzweigungsstelle (C) (Pizzi 2003)

Werden die beiden Parameter pH-Wert und Temperatur optimal eingestellt, können Laminataushärtezeit < 10 Sekunden erreicht werden. Diese schnelle Reaktionszeit wird in der großtechnischen Herstellung durch Härterbeigaben genutzt.
Die Kondensationsreaktion ist im Gegensatz zur Methylolierung erschwert rückgängig zu machen, da nur eine Hydrolysereaktion ist die kovalente Bindung wieder aufbrechen kann.

2.5. Das Molverhältnis

Das Molverhältnis von formaldehyhaltigen Harzen beschreibt im einfachsten Fall bei UF-Harz das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff (Molverhältnis = F/U). Wenn MF-Harz oder speziell MUF-Harze behandelt werden, muss das Mol-Verhältnis Formaldehyd zu freien Aminogruppen (NH_2) oder $(NH_2)_2$ je Mol beschreiben, da diese Ausschlaggeben für die Bindungen der Moleküle sind. Gerade bei Mischharzen ist diese Art des Molverhältnisses bedeutend, da auf diese Weise Melamin und Harnstoff in einer Rechnung berücksichtigt werden können (Dunky und Niemz 2002). So wird hier das Molverhältnis als F/(NH_2) beschrieben. Ein Melaminmolekül besitzt 3 (NH_2)-Gruppen (Abbildung 8).

Um das Verhältnis bestimmen zu können benötigt man als erstes die molare Masse der Komponenten:

Formaldehyd: 30,03 g/mol
Aminogruppen: Melamin-Molmasse / 3 = 126,12 / 3 g/mol = 42,04 g/mol

Gravimetrisch wurde für eine Harzsynthese 68,9 g Formaldehyd sowie 52 g Melamin benötigt.

Man erhält die zur Synthese eingesetzten Mole durch die Division der Masse durch die Molare Masse:

68,9 / 30,03 = 2,294 Mol Formaldehyd
52 / 42,04 = 1,237 Mol Aminogruppen

Molverhältnis = 2,294 / 1,237 = 1,854

Das Molverhältnis spielt einerseits in Hinsicht auf den Aushärtungsverlauf des Harzes sowie die mechanischen Eigenschaften des fertigen Produktes eine wichtige Rolle, andererseits auch in Hinsicht auf die Formaldehydemissionen während und nach dem Aushärtungsprozess. So steigen mit dem Molverhältnis die Reaktivität des Harzes, die Vernetzungsdichte, die Sprödigkeit, die erreichbaren Festigkeiten sowie Formaldehydemissionen während und nach der Produktherstellung. Mit steigendem Molverhältnis sinken hingegen die Dickenquellung einer Spanplatte bei Wasseraufnahme und die Anfälligkeit gegenüber Hydrolyse (Dunky und Niemz 2002).
Verwendet man zur Synthese zu viel Formaldehyd, emittiert ein beträchtlicher Anteil und die Kosten steigen beim Materialeinsatz.
Verwendet man zu wenig, kann das Endprodukt den Qualitätsstandards, im Sinne der mechanischen Charakterisierung, nicht gerecht werden.

2.6. Verstärkungen von Kunststoffen mittels Cellulose-Nanofibrillen (CNF)

Ein Cellulosemolekül zeigt sich als lineares Molekül, welches aus einer Abfolge von Cellobiose-Einheiten besteht. Sowohl die 2 Glukose-Einheiten innerhalb der Cellobiose, als auch die Cellobiose-Einheiten untereinander sind durch eine β-1,4 glykosidische Bindung miteinander verbunden.

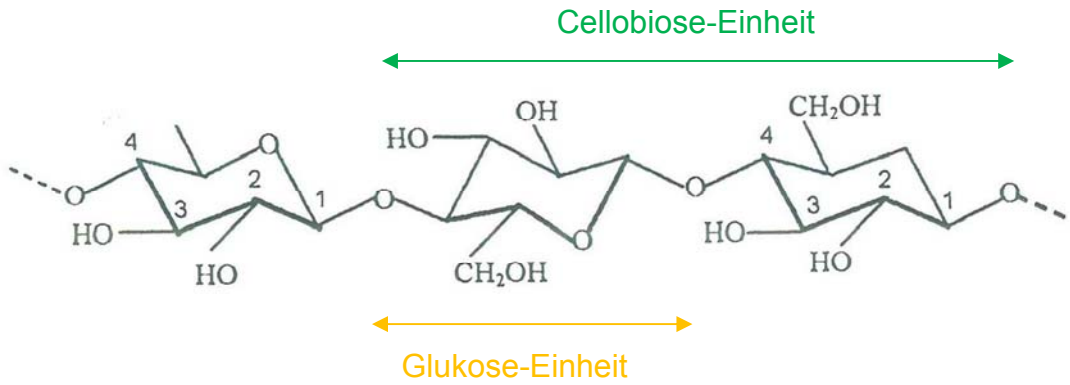

Abbildung 7 Teil eines Cellulosemoleküls; β-1,4 gebundene Cellulose- bzw. Cellobiose-Einheiten (Chakraborty et al. 2006, modifiziert)

Ein Cellulosemolekül ist logischerweise nicht unendlich lang. Durch den Polymerisationsgrad (DP) wird die Anzahl an Glukose-Einheiten eines Cellulosemoleküls beschrieben (Abbildung 7). Dieser bewegt sich je nach Ursprung der Zellulose von 2000 (Zellstoff) bis 18000 (Baumwolle) (Elias 2001). Cellulosemoleküle von sowohl Laub- als auch Nadelbäumen reihen sich in einer DP-Größenordnung von 4.000-5.000 ein (Rydholm 1965).Cellulosemoleküle sind durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbildungen in der Lage sich auszusteifen und durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung fähig Positionen gegenüber anderen Cellulosemolkülen zu halten und dadurch eine mechanische Materialeigenschaft aufzubauen. Die in dieser Arbeit verwendeten CNF werden durch Zellstoffaufschluss hergestellt. So werden Fasern zerkleiner bis diese die gewünschte Größe und Aufschließungsgrad erreicht haben. Morphologisch betrachtet fallen in diesen Größenbereich die Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von etwa 3,5 nm, die Mikrofibrillen mit einem Durchmesser von 10-50 nm und die Makrofibrillen mit einem Durchmesser von 60-900 nm (Elias 2001). Zur einfacheren Handhabung werden in dieser Studie alle Fibrillen die einen Durchmesser zwischen 10 und 100 nm aufweisen Cellulose-Nanofibrillen (CNF) genannte.

Auf Grund der kleinen Größe, sowie des großen Aufschließungsgrades der Cellulose-Nanofibrillen eignen sie sich gut als Verstärkungsmaterial. Theoretisch besitzen CNF einen E-Modul der rund 10-mal so groß ist, im Gegensatz zu Fichten-Holz mit nur 10 GPa. Durch das geringe Volumen einer Fibrille im Gegensatz zu einem Stück Holz, ist die Wahrscheinlichkeit und das Auftreten von Fehlstellen geringer, dies führt zu einer höheren mechanischen Belastbarkeit. Je kleiner die Einheit eines natürlich gewachsenen Materials ist, desto gleichmäßiger ist die vorhandene Mikrostruktur (Veigel 2008, Gindl 2006). Zur ausführlichen Erklärung von CNF, deren Aufbau sowie deren Verstärkungsbeeinflussungen auf Kleber-Harze eignet sich die Masterarbeit von Veigel (2008).

3. Material und Methode

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden 4 ergebnisrelevante Testserien durchgeführt. Wobei die ersten beiden Testserien den ersten Testblock bilden. Die dritte und vierte Testserie bilden den zweiten Testblock. In den unterschiedlichen Testserien wurde Augenmerk auf verschiedene Aspekte gelegt und die Erfahrungen der vorherigen Testserien berücksichtigt. Welche Unterschiede es in den einzelnen Serien in der Produktion bzw. es in den untersuchten Parametern gab, wird an den jeweiligen Textstellen hingewiesen.
Ergebnisse sollten immer nur innerhalb einer Testserie miteinander verglichen werden. Da technischer Unterschiede (verwendetes Harz, Pressvorgang usw.) die jeweiligen Ergebnisse in einem meist geringen Rahmen beeinflussen.

Als kurze Übersicht wird diese Tabelle angeführt (Tabelle 1):

Tabelle 1 Überblick über die Testserien mit hergestellten Produkten und durchgeführten Charakterisierungsmethoden; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; IHF = Institut für Holzforschung

Testblock	**01**		**02**	
Testserie	**01**	**02**	**03**	**04**
Synthetisierte Harze*	A, B, C, D, E	A, E	A, E	A, E
CNF	IHF	IHF	Kommerzielle CNF	IHF
Verwendete Papierart	Buche dunkel	Buche dunkel	Buche dunkel	Esche hell
Imprägnierungs-varianten der Papiere	A, B, C, D, E	AA, EE	AA, AE, EE	AA, AE
Trocknungslabor	IHF	IHF	IHF	IMPRESS®
Verpressungslabor	IHF	IHF	IMPRESS®	IMPRESS®
An DSC untersuchte Harze	A, B, C, D, E	A, E	Nein	Nein
Harzanteil-bestimmung	Ja	Ja	Nein	Nein
Raster Elektronen Mikroskop	Ja	Ja	Nein	Nein

Viskositätsmessung	Nein	Ja	Ja	Nein
DMA	Nein	Ja	Ja	Ja
Statischer Zugversuch	Nein	Ja	Ja	Ja
Kratzbeständigkeits-prüfung	Nein	Nein	Nein	Ja
Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchung	Nein	Nein	Nein	Ja

3.1. Rohstoffe

In der vierten Testserie wurde mit dem Original-Harz, welches in der Produktion der Firma IMPRESS® verwendet wird, gearbeitet. Es wurde direkt aus dem Produktionsprozess ausgeschleust und stellte somit die produktionsnaheste Harzqualität dar.

Die in allen anderen Versuchen verwendeten Harze wurden im Labor eigenhändig hergestellt. Die dafür verwendeten Rohstoffe werden im Kapitel 3.1 vorgestellt.

3.1.1. Melamin

Makroskopisch gesehen ist Melamin bei Raumtemperatur ein weißes Pulver. Das laboratorische Hantieren mit Melamin gestaltet sich angenehm, da es sich um eine ungiftige Substanz handelt. Für die Synthese wurde ≥99%iges Melamin herangezogen. Chemisch zeigt sich Melamin als aromatischer Ring, wobei sich an jeder zweiten Stelle, anstatt eines Kohlenstoffatoms, ein Stickstoffatom platziert ist. An den drei Kohlenstoffen des aromatischen Ringes hängt jeweils eine Aminogruppe/NH_2-Gruppe. Somit erreicht man für das Melamin die Summenformel von $C_3H_6N_6$. Aufgrund der sechs freiliegenden Wasserstoffe der Aminogruppen, ist das Melaminmolekül theoretisch 6-wertig. Das bedeutet, dass es über 6 freie Bindungsstellen verfügt um mit anderen Reaktionspartnern eine kovalente Bindung einzugehen (Abbildung 8). Praktisch werden jedoch nur rund 3 der Bindungsstellen in Anspruch genommen (Dunky Niemz 2002).
Als weitere Namen werden für diesen Rohstoff Cyanursäuretriamid sowie 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin angeführt (Wikipedia 2012).

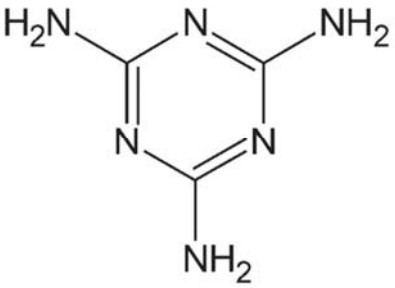

Abbildung 8 Chemische Struktur eines Melaminmoleküls

Als einzelnes Molekül zählt das Melamin zu den primären Aminen. Primär bedeutet in diesem Fall, dass nur ein Kohlenstoff direkt an der funktionellen Aminogruppe hängt. Der gewonnenen Kunststoff, der räumlich vernetzten Melaminmolekülen mit Formaldehyd, gehört zu der chemischen Gruppe der Aminoplasten.

3.1.2. Formaldehyd

Formaldehyd, als toxische Substanz, bildet den zweiten wichtigen Rohstoff eines Melamin-Formaldehyd-Harzes. Es ist das kleinste vorkommende Aldehyd, und erlangte durch die Formaldehyddiskussion in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts große Aufmerksamkeit, welche sich mit Formaldehyd-Emissionen aus Holzwerkstoffen und deren gesundheitsschädigende Wirkung beschäftigte. Für die Harzsynthese wurde eine 37%ige, flüssige Formaldehydlösung verwendet. Auf Grund der Toxizität und der leichten Flüchtigkeit ist ein Arbeiten unter dem Abzug ein Muss. Aldehyde zeichnen sich durch ihre allgemeine Formel O=C-H aus, wobei am C noch ein beliebiger Rest hängt. Besteht dieser Rest aus einem H, liegt ein Formaldehyd vor, dessen Summenformel CH_2O lautet (Abbildung 9).

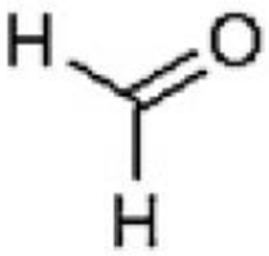

Abbildung 9 Chemische Struktur eines Formaldehydmoleküls

3.1.3. Cellulose-Nanofibrillen (CNF)

Zur Modifikation der Harze wurden 2 Typen an Cellulose-Nanofibrillen verwendet:

- A Institutsintern hergestellte Cellulose-Nanofibrillen
- B Kommerziell erworbene Cellulose-Nanofibrillen

Ad A: Die institutsintern produzierten Cellulose-Nanofibrillen wurden durch Herrn DI Gregor Tschurtschenthaler im Rahmen seiner Master-Arbeit hergestellt.
Dazu wurde niemals getrockneter Buchen-Sulfitzellstoff herangezogen. Dieser Zellstoff wurde mechanisch zerkleinert und in Wasser gequollen. Anschließend erfuhr der Zellstoff eine weitere mechanische Zerkleinerung, durch den Ultra-Turrax® Mixer bei 24.000 U/min. Durch weitere Zugabe von destilliertem Wasser wurde eine Suspension von 0,5% Feststoffgehalt erzielt. Die Zerkleinerung zu Cellulose-Nanofibrillen erfolgte durch einen Labor-Homogenisator (APV-Gaulin). Zuerst erfolgten 12 Durchgänge bei denen der Druck schrittweise von 100-800 bar angehoben wurde um anschließend in 15 weiteren Durchgängen bei rund 800 bar die Cellulose-Nanofibrillen zu erhalten. Durch Trocknung der 0,5%igen Suspension bei 60°C konnte schlussendlich eine 4,89%igs Fibrillen-Wassergemisch erhalten werden, welches nicht mehr als flüssig einzustufen ist. Gelagert wurde dieser Rohstoff im Kühlschrank bei 3°C. Bei der Entnahme war auf Reinlichkeit zu achten, um Schimmelbildung zu vermeiden.
Ad B: Die kommerziell erworbenen Cellulose-Nanofibrillen weisen einen Feststoffgehalt von 8,5% auf. Dieser Rohstoff wurde in einem Gefrierschrank gelagert.
Für die Versuchsserien 1,2 und 4 wurden die Institutsinternen hergestellten Cellulose-Nanofibrillen, für die dritte Testserie wurden die kommerziell erworbenen Cellulose-Nanofibrillen herangezogen.
Die Menge an Cellulose-Nanofibrillen im Harz erfolget immer im Verhältnis 1:100 Darrgewicht Cellulose-Nanofibrillen : Festharz. Die Bestimmung des Cellulose-Feststoffs erfolgte sinngemäß wie die Festharzgehaltbestimmung (3.3.4).

3.1.4. Weitere Rohstoffe

Zum Melamin-Formaldehyd-Gemisch wurde auch lt. Rezept eine geringe Menge an deionisierten Wasser beigegeben.

Die erforderliche pH-Werteinstellung erfolgt mittels 20%iger Natronlauge (NaOH) sowie 30%iger Ameisensäure (HCOOH).

Auf weitere Additive, wie z.B. Defoamer die in der Industrie eingesetzt werden, wurde verzichtet.
Die Aushärtung wurde nicht wie industriell üblicherweise mittels Härter beschleunigt, sondern es erfolgte eine Härtung durch Wärmeenergiezufuhr.

3.1.5. Mf-Harz

In den ersten drei Testserien wurde ein Harz aus oben genannten Rohstoffen synthetisiert. Für die vierte Testserie wurden die originalen Harze der Firma IMPRESS® herangezogen. Dabei wurde für die erste Imprägnierung ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz, und erst für die zweite Imprägnierung ein MF-Harz herangezogen.

3.1.6. Dekorpapier

Das in den ersten 3 Testserien verwendete Papier der Firma IMPRESS® weist folgende Daten auf.
Artikel-Nr: 200 29 21
Artikel: 37 00 30 22 ERFT BUCHE; imp-deco 70
Urmuster D100 49 44 ABG
Grenzmuster: 103 89 87
Das Papier stammte aus der Produktion vom 09.03.2012 (104 44 06), von der Rolle: 50 82 99 02.

Für die vierte Testserie wurde ein anderes Dekorpapier verwendet, wobei der Unterschied lediglich optischer Natur war.

3.2. Fertiges Produkt – Schichtpressstoff

Durch Wasserstoffbrückenbildungen und weitere Aspekte der Verleimungstheorien (Dunky und Niemz 2002) ist es möglich eine Festigkeit zwischen dem MF-Harz und den Cellulose-Nanofibrillen bzw. dem Papier aufzubauen.
Wird das Laminat auf ein Trägermaterial verpresst, kommen auch zwischen Laminat und Trägermaterial die Verleimungsgesetze zu tragen.
Sowohl die am Institut für Holzforschung als die im Labor der Firma IMPRESS® hergestellten Laminate wiesen eine Dicke zwischen 120 und 140(180) µm auf.

3.3. Methoden

3.3.1. Harzsynthese und CNF-Beigabe

Nach ein paar Experimenten, die Harzsynthese nach einem Rezept aus der Literatur nachzustellen, wurde das vereinfachte Rezept der Firma IMPRESS® herangezogen. Vereinfacht deshalb, da es nur mit den Hauptkomponenten synthetisiert wurde, ohne jegliche Additive zu verwenden, wie es industriell üblich ist. Vom erhaltenen Rezept wurden die Mengen der Komponenten lediglich proportional reduziert, um eine Synthese im 500 ml Drei-Hals-Rundkolben möglich zu machen (Tabelle 2). Im mittleren Ausgang des Drei-Hals-Rundkolbens wurde eine Schlangenkühler installiert, durch den kühlendes Wasser floss und aufsteigende Dämpfe kondensieren lies. In eine seitliche Öffnung wurde der Temperatursensor der Heizplatte gesteckt, in die andere Öffnung die pH-Diode. Somit war eine geschlossene Synthese möglich, ohne dass wesentliche Teile an Formaldehyd oder Wasser verdampfen konnten. Zur ständigen Vermischung wurde ein Magnetrührer eingesetzt. Um den Rundkolben gleichmäßig beheizen zu können wurde ein schalenähnlicher Aufsatz für die Heizplatte, ein sogenannter Reaktionsblock, verwendet.

Tabelle 2 Komponenten zur Melamin-Formaldehyd-Harz Synthese sowie pH-Justier Flüssigkeiten

Menge	Komponente
68,9 g	Formaldehyd
52 g	Melamin
12,5 g	Destilliertes Wasser
Nach Bedarf	20%ige Natronlauge
Nach Bedarf	30%ige Ameisensäure

Der Ablauf der Harzsynthese verlief nach dem Rezept der Firma IMPRESS®. Auf die unterschiedlichen Zugabezeitpunkte der Cellulose-Nanofibrillen wird an den jeweiligen Stellen in diesem Kapitel hingewiesen. Die Zugabezeitpunkte werden in der Abbildung 10 an einem schematischen Temperaturablauf der Harzsynthese dargestellt. Die Cellulose-Nanofibrillen-Beigaben gestalteten sich immer gleich, indem die Fibrillen in das Harz gegeben und anschließend mit einem IKA® T10 basic Ultra-Turrax® Mixer für 3 Minuten gemixt wurden um die Fibrillen-Agglomerate zu zerstören und für eine gute Durchmischung zu sorgen.

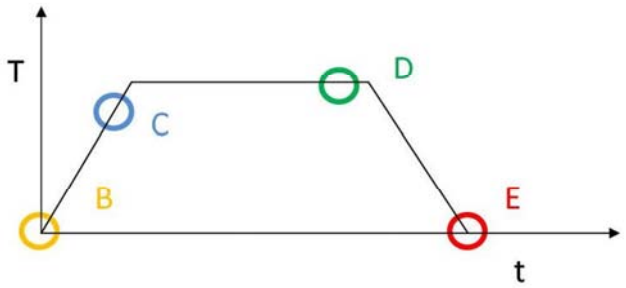

Abbildung 10 Zugabezeitpunkte der Cellulose-Nanofibrillen am schematischen Temperaturverlauf der Harzsynthese

Zur Formaldehydeinwaage stellt man den Kolben auf eine Waage und pipettiert die erforderliche Menge mittels Glaspipette und Peleusball in den Kolben. Mittels Trichter wird die vorab abgewogene Menge Melamin in den Kolben gegeben. Nach dem Tarieren der Waage wird das destilliert Wasser direkt aus einer Spritzflasche bzw. mittels Einwegpipette in den Kolben gefüllt.
Nach der Einfüllung der drei Ingredienzien, wird der Kolben in den Reaktionsblock gestellt, um einerseits die Komponenten mit dem Magnetrührer ausreichend zu durchmischen und um andererseits die drei Öffnungen zu verschließen. Je nach Temperatur und Cellulose-Nanofibrillen-Beigabe, also in Abhängigkeit der Viskosität, wurde eine Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit vorgenommen um jeweils eine entsprechende Durchmischung zu erlangen. Die Einstellung lag zwischen den 2 Extremsituationen; bei kaltem Harz, mit Cellulose-Nanofibrillen modifiziert bei 1500 s^{-1} und heißem Harz, ohne Cellulose-Nanofibrillen bei 200 s^{-1}. Der Schlangenkühler wurde mit einer Kegelschliff-Klemme am Kolben fixiert. Der Schlangenkühler selbst wurde am Heizplattenstativ mit einer Kreuzdoppelmuffe befestigt. So war es gegebenenfalls möglich den Kolben, durch anheben der Kühlschlange, aus dem Reaktionsblock zu heben. Der Temperaturfühler der Heizplatte wurde durch einen Gummistoppel gesteckt und verschloss somit eine seitliche Öffnung des Rundkolbens. Die pH-Diode hat annähernd den Durchmesser der Öffnung und wurde einfach mit einem Klebeband am Kolbenausgang befestigt (Abbildung 11).
Ist eine gleichmäßig trübe Lösung erreicht, kann der pH-Wert auf einen Bereich von 9,4-9,6 eingestellt werden. Dieser pH-Bereich wird bis zum Ende der Synthese stets gehalten. Erzielt wird dies durch Beigaben der pH-Justierungsflüssigkeiten, Ameisensäure und Natronlauge. Zum Eintropfen der Justierflüssigkeiten mittels Pipette, wurde der Gummistoppel mit dem Heizplatten-Temperatursensor abgenommen. Da Melamin bei Raumtemperatur mäßig löslich ist, wird in der Anfangsphase großteils der pH-Wert des

Formaldehyd-Wasser-Gemischs gemessen. Im Falle der Herstellung des Harzes B (Abbildung 10), ist an dieser Stelle der Zugabe-Zeitpunkt der CNF.

Abbildung 11 Bild der Vorrichtung unter dem Abzug zur MF-Harz-Synthese

Nun kann mit der Aufheizung des Gemischs begonnen werden. Innerhalb von 30 Minuten sollte das Gemisch möglichst gleichmäßigen von Raumtemperatur bis 95°C erhitzt werden. Während dieser Phase muss der pH-Wert meistens durch Natronlaugenbeigaben gehalten werden, mit anderen Worten der pH-Wert würde ohne Justierung ständig fallen. Zwischenzeitlich trat auch kurz der umgekehrte Fall ein und es musste der pH-Wert mit Säure justiert werden. Melamin zeigt, auch auf Grund der fortschreitenden Methylolierung, eine

Verbesserung der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Bei rund 85°C war das gesamte Melamin in Lösung gegangen, und das Gemisch wurde durchsichtig. Wurde ein Harz des Typ C hergestellt, musste an dieser Stelle die Cellulose-Nanofibrillen-Beigabe erfolgen (Abbildung 10). Chemisch betrachtet ist an dieser Stelle die Methylolierung zu einem großen Teil abgeschlossen. Würde man nun die Lösung wieder abkühlen, würde ein beträchtlicher Teil des gelösten Melamins wieder als ausfallen, da die Methylolierung eine bedingt reversible Reaktion ist.

Um die Kondensation durchzuführen wird nach dem Abschluss der Aufheizphase bzw. der Methylolierung, mit dem Erreichen der 95°C, die Temperatur bei 93±1°C für den weiteren Verlauf gehalten. Durch die Kondensationsreaktionen wachsen die Moleküle zu immer größeren Oligomeren und die Wasserverträglichkeit nimmt ab. Makroskopisch bedeutet das, wenn man eine gewisse Menge an Harz mit einer gewissen Menge an Wasser vermischt, und sich eine eingestellte Trübung auch nicht durch Schütteln rückgängig machen lässt, bleibt das Gemisch trüb. Chemisch betrachtet sind dann die Oligomere bereits so groß, dass sie nicht mehr löslich sind und im Wasser ausfallen. Da das Oberfläche-Masse-Verhältnis bzw. freie Hydroxygruppen- Masse-Verhältnis mit der steigenden Molekülgroße sinkt, sinkt auch die Wasserverträglichkeit mit steigendem Polymerisationsgrad. Angegeben wird die Verträglichkeit im gravimetrischen Verhältnis Harzteile : Wasserteile. Nach etwa einer dreiviertel Stunde wurde das erste Mal kontrolliert, in welchem Stadium sich die Synthese befindet. Indem dem Kolben ein Teil Harz (etwa 0,5 g) entnommen und unter Wasserbeigabe beobachtet wurde, bei wie vielen Teilen Wasser sich die Trübung einstellte.

Eine regelmäßige Überprüfung der Wasserverträglichkeit wurde durchgeführt. Wurde ein Harz des Typs D hergestellt, erfolgte die Cellulose-Nanofibrillen-Modifikation bei einer Wasserverträglichkeit von 1:10. Die Kondensation wurde so lange fortgesetzt, bis eine Wasserverträglichkeit von 1:3 gegeben war. Zu diesem Zeitpunkt wurde dann der pH-Wert auf 10,5 erhöht, um die Kondensationsreaktion zu stoppen bzw. Zu verlangsamen. Gleichzeitig wurde die Wärmezufuhr unterbunden, jedoch die Durchmischung durch den Magnetrührer bis zum Erreichen der Raumtemperatur beibehalten. War das Harz abgekühlt, konnte es in die Lagerung gegeben werden und falls ein Harz-Typ E hergestellt wurde die Cellulose-Nanofibrillen beigegeben werden.

3.3.2. Lagerung

In diesem Fall ist von einer guten Lagerung die Rede, wenn das Harz möglichst lange gebrauchsfähig ist. Dabei handelt es sich bei diesen Tränkharzen um wenige Tage. Die Anzeichen eines nicht mehr brauchbaren Harzes sind Trübung sowie ein sprunghafter Viskositätsanstieg. Da in der Industrie die Harze jedoch innerhalb eines Tages nach der Herstellung verbraucht sind und in diesen Experimenten diese Zeitspanne auch eingehalten wurde, reichte grundsätzlich ein Tag Haltbarkeit aus. Längere Haltbarkeiten konnten zum Teil nicht immer erreicht werden. Es wurde versucht die Harze bei 3°C, bei 21°C und bei 35°C zu lagern. Endgegensätzlich der zuvor gebildeten Meinung zeigt sich aber, dass sich die Lagerung bei 35°C am beste eignete und das Harz am längsten haltbar blieb. Laut den Gesetzmäßigkeiten von Arrhenius verdoppelt sich in etwa die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Temperaturzunahme von 10°C. Dies würde bedeuten, dass je niedriger die Lagerungstemperatur, desto länger haltbar das Harz. Das Problem liegt auch nicht in der Aushärtung bzw. in der Kondensation der Harze, sondern es handelt sich um ein Problem der Thixotropie, welches speziell bei niedrigmolekularen Harzen auftritt. Dieser Vorgang ist kein chemischer sondern mehr ein physikalischer und theoretisch ein reversibler, bei dem sich die Moleküle durch die niedrigen Temperaturen näher aneinander packen und die Flüssigkeit innerhalb von wenigen Stunden eintrübt und die Viskosität steigt. Durch erwärmen und zusätzlich starken rühren kann der transparente Ausgangszustand wieder erreicht werden; das Harz ist wieder gebrauchsfähig.
Die Erkenntnisse, der besten Lagertemperatur bei 35°C, konnten mittels DSC (Abbildungen Kap. 0) bestätigt werden.

3.3.3. Laminat-Herstellung

Es wurde versucht die Laminat-Herstellung möglichst Produktionsnahe zu gestalten, und somit den Laborprozess der Firma IMPRESS® bzw. dem Prozess der Produktion der Firma IMPRESS® nachzustellen.
Zwischen der Harzsynthese und der Laminat-Herstellung befand sich eine Zeitspanne von 24 Stunden. Der Laminat-Herstellungs-Prozess kann in 2 Stufen unterteilt werden. Der erste Schritt ist die Tränkung mit der anschließenden Trocknung und der zweite Schritt ist die Verpressung zu Dünnlaminaten bzw. die Verpressung auf ein Trägermaterial. Wenn das Laminat getrocknet ist, ist es kühl und luftdichtabgeschlossen für mehrere Wochen bis Monate haltbar. In dieser Form wird auch die Ware der Firma IMPRESS® in die Welt verschifft.

3.3.3.1. Trocknung

Während dieses Trocknungsprozesses wird die Kondensationsreaktion des Harzes fortgesetzt sowie Wasser des Harzes aus dem System entfernt. Am Institut für Holzforschung wurde dazu das Harz in eine Wanne gegossen und jeweils ein Tränkpapierstück wurde zum Tränken in das Harz gegeben und für rund 90 Sekunden im Bad belassen bis das Papier sich von unten mit dem Harz angesaugt hat. Mit den Fingern wurde das getränkte Papier über den Wannenrand gezogen, um gedreht und die andere Papierseite wurde auch über den Rand gestreift. Nachdem sich visuell kein überschüssiges Harz mehr am Papier befand, wurde es über eine zugeschnitte Kartonschachtel gespannt und mit Pin-Nadeln am Karton fixiert. Das Laminat lag nur an den Seiten auf und konnte bei der Trocknung von oben und unten durch eingeschnittene Lüftungsschlitze von der heißen Luft umströmt werden. Dazu wurde der bespannte Karton für 90 Sekunden in einen 130°C vorgewärmten Trockenschrank gestellt. Nach dem Trocknen musste auf ein rasches Abnehmen des Laminates geachtet werden, um ein verkleben mit dem Karton zu verhindern.
In der ersten Testserie wurde das Laminat lediglich einmal imprägniert und getrocknet. In den weiteren Testserien wurde diese Prozedur ein zweites Mal durchgeführt.
Die Herstellung im Labor der Firma IMPRESS® erfolgte genauer, im Hinblick auf die Harzverteilung sowie Harzmenge je Fläche. Da im Gegensatz zum Abstreifen, das Papier durch zwei quer gerillte Walzen im Gegenlauf getrieben wurde und sich somit eine definierte Harzmenge auf dem Papier befand. Des Weiteren spannt man das Papier mittels Magnetstücken auf einen Metallrahmen, um diesen in einen programmierbaren Ofen für 90 Sekunden zu geben.
Im Gegensatz zu den in St.Veit getrockneten Laminaten, waren jene aus der Institutsinternen Produktion nach dem Trocknungsprozess sehr spröde. Spröder als nach der Verpressung zu Dünnschichtlaminaten.

3.3.3.2. Verpressung

Die Verpressung dient zur Endkondensation der Polymere und zur Erzeugung eines finalen Produkts, wobei die eine 100%ige Kondensation und somit eine starke Vernetzung nicht erwünscht ist, da das Produkt zu spröde wird. Üblicherweise werden die Laminate auf eine Trägerplatte gepresst, da die aufgepressten Laminate jedoch für die meisten Charakterisierungsverfahren unbrauchbar sind wurden die meisten Imprägnate zu Dünnschichtlaminaten, ohne Trägermaterial, verpresst. So konnten aus den Laminaten Proben für z.B.

statische Zugversuche gewonnen werden. Die Verpressungen des ersten Testblocks erfolgten am Institut für Holzforschung, die Verpressungen des zweiten Testblocks im Labor der Firma IMPRESS®. Die Verpressung am IHF erfolgte bei 140°C und einem Pressdruck von 1,2 MPa für 10 Minuten. Da eine niedrige Temperatur gewählt wurde und sich im Harz kein Härter befand, ergab sich diese lange Presszeit. Als direkte Unterlage standen zur Verpressung der ersten Testserie Teflon getränkte Gewebe zur Verfügung. Bei der Verpressung der zweiten Testserie wurde Backpapier verwendet.
Im Labor der Firma IMPRESS® wurden die Laminate der dritten Testserie mit einem Druck von 40 bar sowie einer Temperatur von 186°C für eine Minute in der Laborpresse verpresst. Als direkte Unterlage wurde auf der einen Seite ein Trennpapier, was eine Art Backpapier darstellt, und auf der anderen Seite eine Kunststofffolie, um eine glatte Oberfläche zu erzielen, verwendet. Die vierte Testserie wurde an der Qualitätskontrollen-Presse der Firma IMPRESS® mit den optimalen Parametern für das Produkt verpresst. In dieser vierten Testserie wurden von je einem Produkt ein Dünnschichtlaminat sowie 2 beschichtete Spanplatten zur Charakterisierung hergestellt.
Bei der Verpressung der Dünnschichtlaminate wurde an der Qualitätskontrollen-Presse an der Unterseite ein Trennpapier verwendet, die obere Oberfläche wurde bei allen Pressgängen direkt durch das Pressblech berührt.

3.3.4. Festharzgehalt

Der Festharzgehalt beschreibt, wie viel Feststoff ein Harz im flüssigen Zustand besitzt. Der Feststoffgehalt wird in Massen-% angegeben wobei 100% die flüssige Ausgangsmasse beschreibt. Zur Bestimmung nimmt man eine Petrischale, beschriftet diese, legt ein Stück Alufolie hinein und wiegt die Schale als Tara-Gewicht ab. Die Alufolie dient als Trennschicht zwischen Glas und dem Harz, da das ausgehärtete Harz nach der Messung sehr schwierig von der Glasoberfläche zu entfernen ist. In die Schale werden 2-3 g Harz eingewogen und für 3-4 Stunden in einen Ofen bei 103°C gestellt. Nach der Aushärtung wird die Probe zum Auskühlen in einen Exsikkator gestellt, da feine Waagen auf raumtemperaturwarme Verhältnisse kalibriert sind und das Gewicht heißer Proben falsch messen würden. Nach dieser Akklimatisierung der Probe kann diese wieder abgewogen werden. Das Nun gemessene Gewicht ist das reine Festharz. Nun wird der Festharzgehalt durch die Gegenüberstellung der beiden Messungen berechnet. Die Festharzgehaltmessungen ergaben einen durchschnittlichen Wert von 56,14%.

3.3.5. Harzanteilbestimmung

Die Harzanteilbestimmung dient zur Analyse über das vorhandene Harz im Papier. Die Proben stellten Dünnschichtlaminat-Bögen dar, welche vor dem Imprägniervorgang, sowie nach dem Verpressen gewogen wurden. Besteht ein Laminat aus 50% Papier und 50% Harz, so wurde der Harzanteil mit 100% festgelegt. Es sind also auch Werte über 100% möglich. Dieses System wurde von der Holzfeuchtebestimmung übernommen. Eine Ausreichende Durchtränkung ist gegeben wenn der Wert um bzw. über 100% liegt.

3.3.6. Viskositätsmessung (DIN 53211)

Tränkharze weisen eine niedrigere Viskosität auf als Harze die zur Verklebung dienen. Dadurch wird eine bessere und schnellere Durchtränkung des Papieres ermöglicht. Diese niedrige Viskosität ist bei Harzen für die Verklebung nicht erwünscht, da dies ein Verhungern der Klebefuge zur Folge hätte (Dunky Niemz 2002).
In der industriellen Produktion von Dünnschichtlaminaten spielt die Viskosität eine entscheidende Rolle, da Imprägnierungszeit der Papiere mit der Viskosität steigt. Aus diesem Grund sind auch Tränkharze geringer vorkondensiert als Kleberharze und haben somit eine niedrigere Viskosität. Da man schon wusste, dass geringe Mengen an Cellulose-Nanofibrillen in wässrigen Flüssigkeiten die Viskosität stark ansteigen lassen, wurde versucht diesen Anstieg zu quantifizieren. Die Durchführung erfolgte mittels Viskositätsmessbecher nach DIN 53211. Dieser nach Material und Dimensionen definierte Messbecher fasst 100ml Flüssigkeit und ist zur Viskositätsmessung aller Newton'schen Flüssigkeiten geeignet. Das Ergebnis spiegelt eine grobe Einstufung der Viskosität wider, was für eine praxisrelevante Aussage genau genug ist. Gemessen wird die Zeit, die die 100ml Flüssigkeit benötigen um durch die im Durchmesser 4mm große Öffnung zu fließen. Die Zeit wird mittels Handstoppung ermittelt. Zudem muss darauf geachtet werden, dass der Messbecher sich exakt waagrecht befindet. Das gut durchmischte Harz kann nun in den Bechergefüllt werden und mit einem Objektträger abgestrichen werden, damit sich die genaue Menge im Becher befindet. Das Loch an der Unterseite wird mit einem Finger verschlossen. Zeitgleich mit dem Entfernen des Fingers beginnt die Zeitstoppung. Die Messung ist abgeschlossen, wenn der Flüssigkeitsfaden das erste Mal reist. Die Genauigkeit der Messung hat lt. DIN auf Zehntel Sekunden zu erfolgen. Für diesen Anwendungsfall wurde jedoch auf ganze Sekunden gestoppt. Die Schwierigkeit der Messungen von modifizierten Harzen ist das richtige Ende der Messung zu definieren. Da es

sich um ein höher viskoses Harz mit eventuellen Cellulose-Agglomeraten handelt, kam es zu ungleichmäßigen Ausflüssen aus dem Messbecher. Des Weiteren ist die Viskosität stark von der Temperatur abhängig. So muss lt. DIN die Messung bei 20°C erfolgen. In unserem Fall wurde bei Raumtemperatur, bei etwa 23°C; gemessen.
Durch folgende Formeln kann von den gemessenen Sekunden auf die übliche Einheit der kinetischen Viskosität (mm²/s) und wieder zurück gerechnet werden (DIN 53211).

$$v = 4{,}57t - 452/t$$

$$t = v/9{,}14 + \sqrt{98{,}9 + \left(\frac{v}{9{,}14}\right)^2}$$

v = kinetische Viskosität in mm²/s (cst)
t = Auslaufzeit in s

3.3.7. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (*engl: differential scanning calorimetry*; DSC) beschreibt eine Messtechnik der Reaktionsverfolgung von chemischen Reaktionen. Bei endotherm oder exotherm ablaufenden chemischen Reaktionen, kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem gemessenen Wärmeenergiestrom quantifiziert werden.
Dazu werden so genannte Tiegel zur Messung herangezogen. Im Probenraum der Maschine sind 2 Tiegelplätze vorgesehen. Ein Tiegel wird mit einer Probe gefüllt. Ein weiterer, leerer Tiegel, der Referenztiegel wird ebenfalls in den Probenraum der Maschine gegeben. Bei der Tiegelbefüllung ist auf Reinlichkeit zu achten, da Verschmutzungen die Messung verfälschen und unbrauchbar machen. Daher ist das Tragen von Handschuhen verpflichtend, sowie die Reinigung aller Geräte mit Aceton, welche mit dem Tiegel in Berührung kommen. Wie in diesem Falle, bei Messungen wasserhaltiger Proben die über die Siedetemperatur erwärmt werden, muss mit verschlossenen Hochdrucktiegeln (High Pressure Tiegeln) gearbeitet werden. Da bei offenen Tiegeln der Verdampfungspeak des Wassers, die restlichen Peaks überlagern würde, und eine Aussage über die Reaktion des Harzes unmöglich machen würde. Hochdrucktiegel sind auf Grund des großen Wasserdampfdrucks von Nöten. Für diese Untersuchungen wurden wiederverschließbare Mehrwegtiegel verwendet. Um das ausgehärtete Harz nach der Messung leichter aus dem Tiegel zu bekommen, sind diese mit einer dünnen Goldschicht ausgestattet. Für

die Messung wurden die obere und die untere Tiegelhälfte sowie die Einweg-Berstscheibe abgewogen. Dieses Tara-Gewicht sowie das Nettoharzgewicht (rund 20 mg), welches man mit einer Pipette einfüllte, wurden bei jeder Messung dem Programm der DSC-Maschine bekanntgegeben. Nachdem die Berstscheibe und die obere Tiegelhälfte mit einer Pinzette auf die untere, befüllte Tiegelhälfte gelegt wurden, verschraubte man die Tiegelhälften mit einem Drehmomentschlüssel mit 2 Nm. Ist die Ausgangstemperatur im Probenraum gegeben und sind Probentiegel sowie Referenztiegel im Probenraum platziert, kann die Messung gestartet werden. Die DSC-Maschine „Netzsch Maya DSC 200 F3“ fährt zu diesem Zweck ein eingestelltes Temperaturprogramm von 25-220°C mit einer konstanten Geschwindigkeit, der sogenannten Heizrate, von 10K/min. Die Differenz der Wärmeströme des Probentiegels und des Referenztiegels bildet den Wärmestrom, welcher durch die Aushärtungsreaktion des Harzes hervorgerufen wird. Die Zeitspanne zwischen Harzsynthese und der durchgeführten DSC-Messung des Harzes betrug jeweils 24 Stunden.

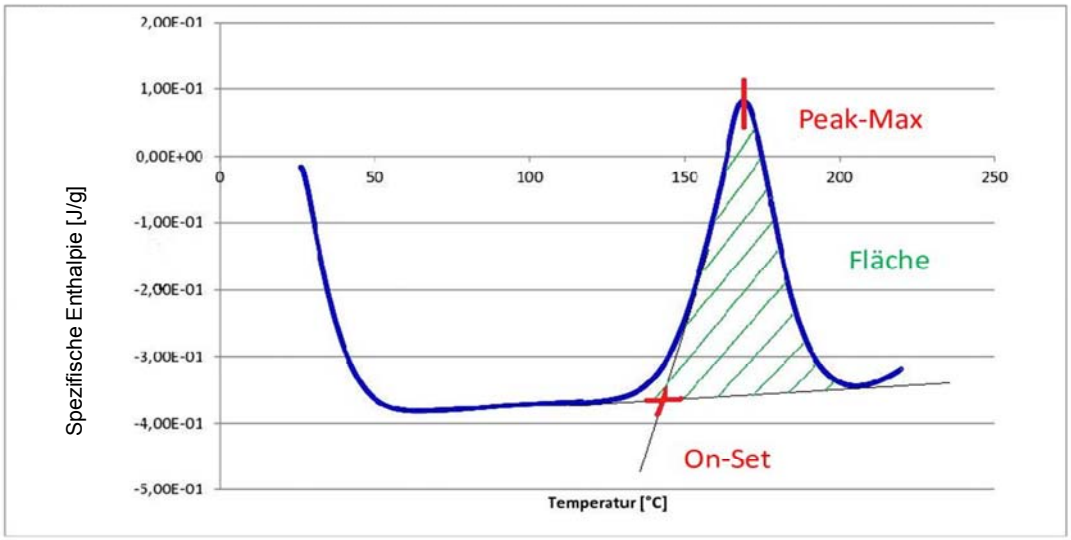

Abbildung 12 Beispielkurve ein Temperatur [°C] **Kennzeichnung der Auswertungswerte**

Schon Svante Arrhenius beschrieb Ende des 19. Jahrhunderts die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Kinetik. So steigt die Reaktionsgeschwindigkeit von Harzen, mit einer Temperaturerhöhung von 10°C, um das 2-3 fache an. Zu untersuchen galt es auf der einen Seite in welchem Temperaturbereich bzw. bei welcher Temperatur sich die optimale Lagerungstemperatur befindet. Diese kann aus der Kurve einer DSC-Messung

gelesen werden, indem man den Bereich mit dem niedrigsten Wärmeenergiestrom erkennt (Abbildung 12).
Auf der anderen Seite galt es herauszufinden, ob die Modifizierung des Harzes mit Cellulose-Nanofibrillen die Aushärtungskinetik beeinflusst und ob es einen Unterschied macht, zu welchem Zeitpunkt der Harzsynthese eine Cellulose-Nanofibrillen-Beigabe erfolgt. Für diese Untersuchung wurden die Temperaturen bei den Peak-Maxima der Aushärtung, sowie des On-Sets mit dem Analysetool „Netzsch Proteus Analyses“ betrachtet. Der On-Set Punkt beschreibt den Schnittpunkt zweier Geraden, wobei die erste Gerade durch die Steigung der Kurve vor dem Peak und die zweite Gerade durch die Steigung der ersten Peak-Hälfte beschrieben wird. Des Weiteren wurde die Fläche unter der Aushärtungsbande berechnet. Diese Fläche beschreibt die absorbierte Wärmeenergie des Harzes, welche für die Aushärtung von Nöten war (Abbildung 12). Die Absolutwerte der ersten und zweiten Testserie dürfen nicht miteinander verglichen werden. Da für die erste Testserie noch keine Kalibration für die Hochdrucktiegel gab. Aus diesem Grund erlauben diese Werte lediglich einen Testserien internen Vergleich. Für die Messungen der zweiten Testserie lagen bereits die Kalibrationen vor, und diese Werte können auch mit anderen Literaturwerten verglichen werden.

3.3.8. Dynamisch Mechanische Analyse

Mit Hilfe der Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) kann das veränderbare mechanische Verhalten von Materialien mit der Temperatur beobachtet werden. Im beheizbaren und kühlbaren Probenraum der Maschine könne Zug-/ Druck-/ und Biegeversuche im kleinen Maßstab durchgeführt werden. Das Funktionsprinzip der DMA beruht auf ein fortsetzendes sinusförmiges Anlegen und Lösen einer Spannung im elastischen Bereich des Materials. Da es sich bei dem Dünnschichtlaminaten um ein viskoelastisches Material handelt kommt es zwischen der Angelegten Spannung σ* und der dadurch verursachten Dehnung ε* zu einer zeitlichen Verschiebung (Abbildung 13). Diese Verschiebung wird durch den Phasenwinkel δ beschrieben. Durch den komplexen Ansatz der Spannung und Dehnung gelangt man zu einem komplexen dynamischen E-Modul E* linearer viskoelastischer Materialien (Dunky und Niemz 2002):

$$\sigma^*/ \varepsilon^* = E^* = E` + iE``$$

Der dynamische E-Modul kann wiederum in einen Speichermodul E` und einen Verlustmodul E`` unterteilt werden. Der Speichermodul beschreibt den elastischen Anteil der Eigenschaften, der immer wieder gespeichert und

wiedergewonnen wird und ist für das Maß für die Maximalamplitude. Der Verlustmodul hingegen steht für den viskosen Anteil der Eigenschaften und beschreibt den Anteil an Energie der bei jeder Beanspruchung irreversibel in thermische Energie umgewandelt wird und als mechanische Energie verloren geht.
Bildet man in weiterer Folge den Quotienten aus dem Verlustmodul und dem Speichermodul, so erhält man den tangens des Phasenwinkels bzw. den mechanischen Verlustfaktor d (Dunky und Niemz 2002).

$$E``/ E` = \tan \delta = d$$

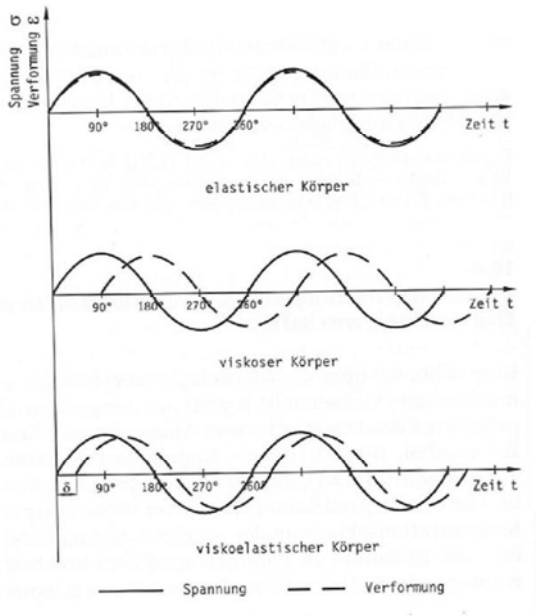

Abbildung 13 Phasenverschiebungen zwischen angelegter Spannung und reaktiver Dehnung an der DMA verschiedener Materialklassen (Dunky und Niemz 2002)

Aus den Dünnschichtlaminaten wurden mit einer Rasierklinge 5 mm breite und 25 mm lange Probenkörper hergestellt, um Zugversuche durchzuführen. Dabei wurden Proben aus den voll imprägnierten Laminat-Bogen-Stellen entnommen (Abbildung 24). Auf die Orientierung der Proben am Laminat-Bogen ist zu achten. Vor dem Einlegen der Proben musste die Prüflänge mit 10 mm jeweils manuell angefahren werden. Die Probekörper (Abbildung 14, roter Pfeil) wurden in die Zugvorrichtung der DMA gegeben und handfest verschraubt. Der Temperatursensor (Abbildung 14, gelber Pfeil) darf nur leicht die Probenoberfläche berühren um einerseits die Oberflächentemperatur zu messen aber andererseits die Messung nicht gravierend mechanisch zu beeinflussen (Abbildung 14). Über diese Messvorrichtung wird eine wärmegedämmte Kammer geschoben, um eine geregelte Temperatursteigerung zu gewährleisten.

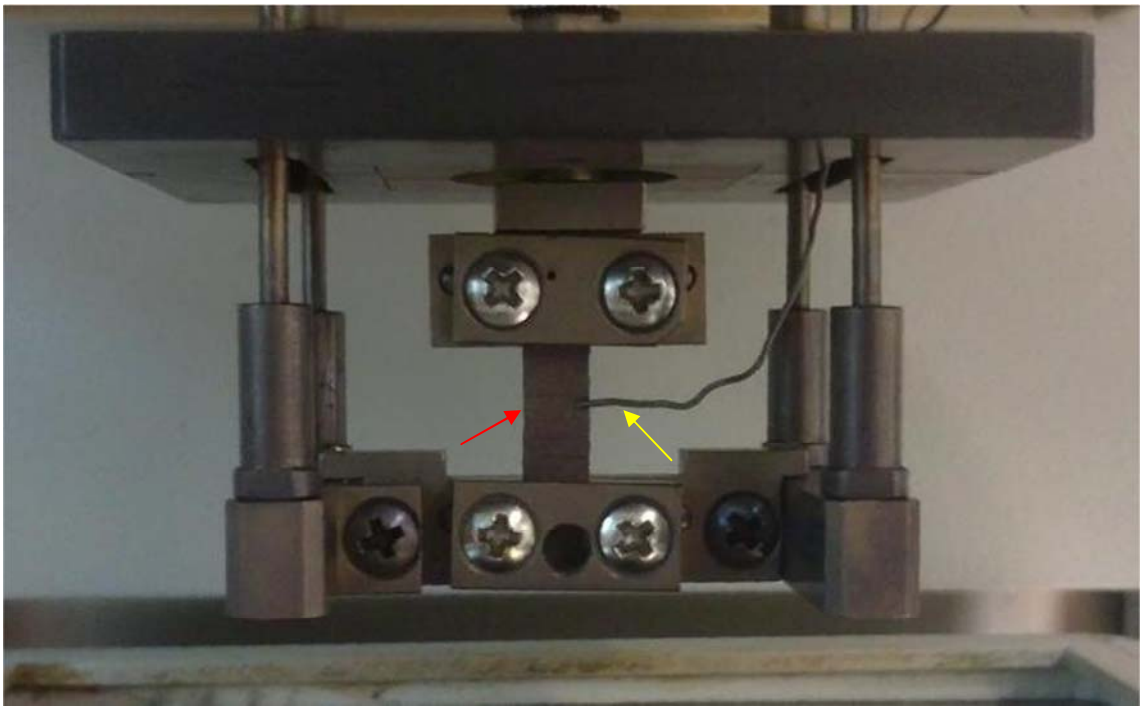

Abbildung 14 DMA-Probenraum mit eingespannter Zugprobe (roter Pfeil) und Temperatursensor (gelber Pfeil)

Wählt man, wie in diesem Falle nicht die Variante des isothermen Versuchs, kann der veränderbare dynamische E-Modul mit der steigenden Temperatur beobachtet werden. Prinzipiell könnte man den steigenden E-Modul eines aushärten Harzes mit der steigenden Temperatur messen, oder den abfallenden E-Modul eines fertigen Laminats mit steigender Temperatur verfolgen, zweiteres wurde in diesem Fall angewandt. Der untersuchte Temperaturbereich von 25-220°C sowie die Heizrate von 10K/min wurden gleich wie an der DSC-Maschine eingestellt. Die Amplitude der angelegten Spannung wurde mit 1 Hz definiert und die Dehnung auf 0,05% der Messlänge von 10 mm, also auf 5 µm eingestellt.

Die von der DMA-Maschine „Netzsch DMA 242C“ gemessene Speichermodulkurve wurde zur Auswertung herangezogen und wieder im Analysetool „Netzsch Proteus Analyses“ untersucht. Anhand dieser Kurve wurden die Anfangs- mit den End-Modulen sowie die Maximal- mit den Minimal-Modulwerten verglichen (Abbildung 15). Mit dieser Relation konnte untersucht werden welche Proben einen geringeren E-Modulverlust durch die Temperaturerhöhung erlitten. Des Weiteren wurden die Endwerte verglichen, welche Proben am Ende die höheren absoluten Werte erzielen.

Die absoluten Werte des dynamischen Speichermoduls dürfen jedoch auf keinen Fall mit einem statischen E-Modul verglichen werden, da der dynamische E-Modul um ein mehrfaches größer ist als der statische E-Modul, welcher z.B. durch einen statischen Zugversuch gemessen wird.

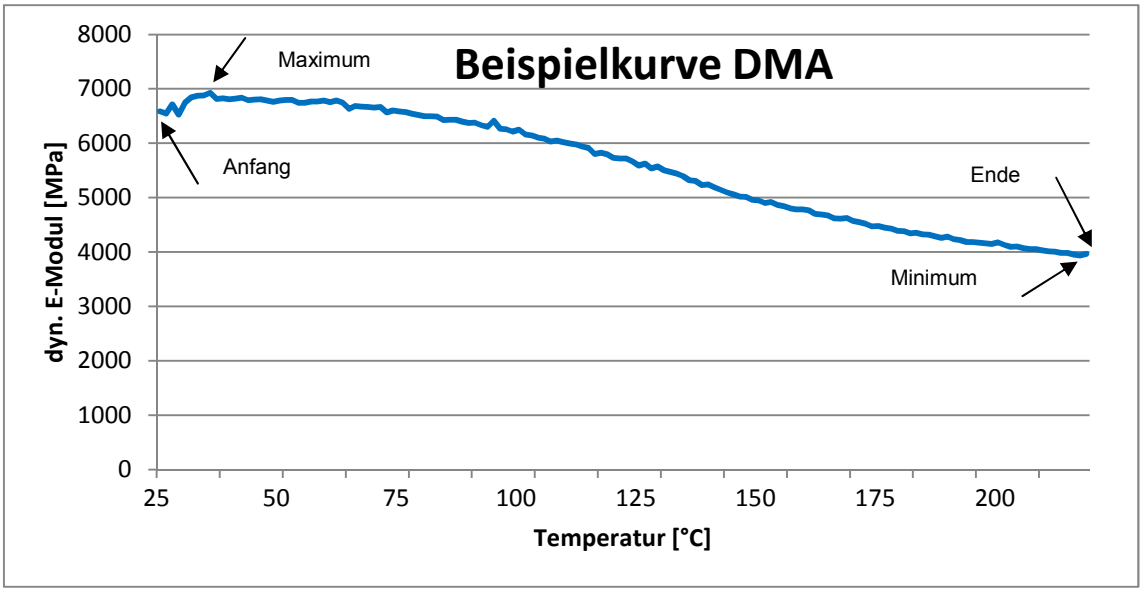

Abbildung 15 Beispielkurve einer DMA-Messung mit Kennzeichnung der auswertungsrelevanten Punkte

3.3.9. Statischer Zugversuch

Durch die statischen Zugversuche konnten Festigkeiten, statische E-Module sowie Bruchdehnungen der Dünnschichtlaminate bestimmt werden. Die Messung erfolgte an einer Prüfmaschine des Typs Zwick Roell Z020. Zur Kraftmessung wurde eine 500 N Kraftmessdose, Typ: X Force HP, Sensitivity: 2mV/V, verwendet.

Zur Probenpräparation der zweiten, dritten sowie den ersten Teil der vierten Testserie wurde ein speziell hergestelltes Stanzwerkzeug herangezogen, welches 2 Einwegklingen, die normalerweise für die Dünnschnittpräparation für die Mikroskopie verwendet werden, beinhaltet. Es wurde darauf geachtet möglichst die Stellen des ausreichend imprägnierten Papieres, dunkle Stellen (Abbildung 24), zu verwenden. Die dadurch erhaltenen Proben bildeten eine in der Mitte verjüngte Form ab (Abbildung 16 A). Das Stanzwerkzeug wurde mit der Hand auf die Dünnschichtlaminate gedrückt. Die Breite an der verjüngten Stelle betrug etwa 7,6 mm. Beim Stanzen ist auf die Richtung der Proben am Laminat-Bogen zu achten. Des Weiteren wurden Proben, die bei der Herstellung grobe Kerben oder Risse erlitten ausrangiert.

Die Wegmessung erfolgte in der zweiten, dritten sowie dem ersten Durchgang der vierten Testserie über einen Laser Extensiometer der Firma Zwick Roell, des Typs LaserXtens. Das Laser Extensiometer funktioniert, indem es einen durch Kontrast ergebene „Fingerabdruck“ auf der Probe mit dem Laserlicht digital verfolgt. Die Bewegung des „Fingerabdrucks“ ist der zurückgelegte Weg und somit die durch die Zugspannung verursachte Dehnung. Bei den

Zugversuchen der dritten und vierten Testserie eignete sich für diese Fingerabdruckverfolgung die glatte Seite der Probe besser.

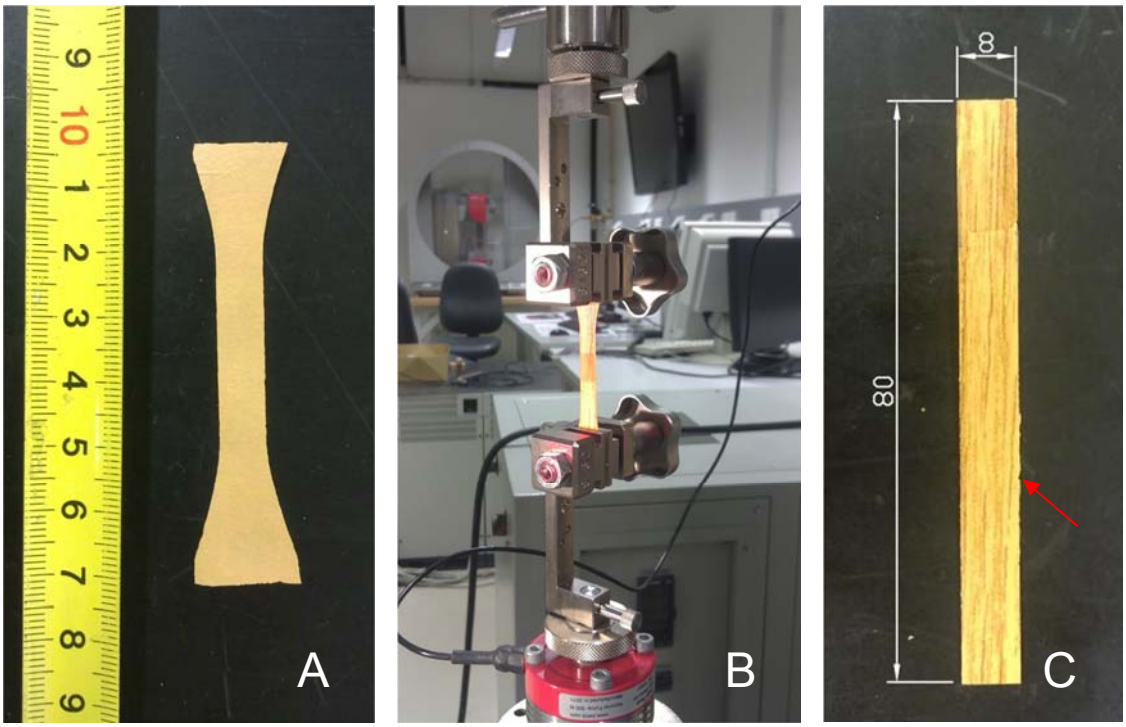

Abbildung 16 taillierte Probenform mit Rollmeter zur Größenorientierung (A), eingespannte Probe im Zugversuchsmaschineaufbau (B) und bemasste gerade Probenform mit kleiner Kerbe(C)

Für den zweiten Durchgang der vierten Testserie wurden gerade, 8 mm breite Dünnlaminat-Streifen verwendet (Abbildung 16 C). Diese Streifen wurden mit einer scharfen Rasierklinge durch mehrmaliges ziehen abgeschnitten. Nach etwa 10-15 Probestreifen musste die abgenutzte Rasierklinge gewendet/gewechselt werden, da beim Schneiden vom spröde Material mehr und mehr Kerben entstanden (Abbildung 16 C, roter Pfeil). Die Dehnung des zweiten Durchgangs der vierten Testserie wurde mit der Zugmaschinentraverse gemessen. Da die entstehende Ungenauigkeit geringer ist, als der Messfehler der durch das Laser Extensiometer bei der zweiten und dritten Testserie und dem ersten Versuch der vierten Testserie entstanden ist.
Vor allen Zugversuchen wurde eine Vorkraft von 3 N eingestellt. Während der Messung wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 0,4 mm/min auseinandergezogen, bis der Bruch eintrat. Die Versuchszeit lag je nach Probe bei circa 60 bis 90 Sekunden. Die Einspannlänge wurde bei allen Versuchen auf 50 mm eingestellt.
Untersucht wurden der E-Modul, die maximale Festigkeit, die maximale Dehnung sowie die Bruchdehnung.

3.3.10. Raster Elektronen Mikroskopie

Anhand des Rasterelektronenmikroskops (*engl: scanning electron microscope*; SEM) können Objekte eines kleineren Maßstabs untersucht werden, als mit einem Lichtmikroskop. Das größere Auflösungsvermögen hängt mit der kürzeren Wellenlänge der Elektronen gegenüber der Lichtwellenlänge zusammen. Die Auflösung von etwa 0,1 nm großen Objekten ist somit möglich. Ein Lichtmikroskop schafft unter optimalen Bedingungen eine Auflösung von 200 nm großen Objekten. Die Proben werden mit Elektronen beschossen, und die reflektierten unter anderem Sekundärelektronen zurück, welche gemessen werden und das Bild erzeugen. Durch diese Technik ist auch eine größere Tiefenschärfe als bei einem Lichtmikroskop möglich. Die Nachteile hingegen sind, dass die Probe leitend und trocken sein muss, da ansonsten Störungen im Bild auftreten. Des Weiteren wird der Probenraum vakuumisiert, was zu Problemen an organischen Proben führen kann. Für solche empfindlichen Proben gibt es ein spezielles Raster Elektronen Mikroskop, ein sogenanntes ESEM, *environmental scanning electron microscope*. Da für die Laminate jedoch weder das Vakuum noch die Trockenheit eine Barriere darstellt, mussten die Proben für das SEM lediglich leitend gemacht werden.
Die Leitfähigkeit der Proben wurde durch das sogenannte „sputtern“ erreicht. Dabei wird eine dünne Goldschicht auf die Laminate aufgebracht. Durch das Anlegen eines Vakuums (10^{-1} bar) und die Erzeugung eines Plasmas durch eine Hochspannung über 4 Minuten wurde diese dünne Schicht, welche in der Dicke nur wenige Goldatome misst, aufgedampft.
Beim Sputter-Gerät handelt es sich um ein Gerät der Firma Edwards, des Typs Scancoat Six.
Um die Proben sputtern zu können, mussten zuerst die trockenen Proben hergestellt und auf einem Trägerteller in Position gebracht werden um sie später unter dem Mikroskop betrachten zu können. Die Proben wurden von 5 mm breiten Dünnschichtlaminat-Streifen mittels zwei Rasierklingen gebrochen. Dafür hält man den Laminat-Streifen mit der einen Klinge nach unten und fährt mit der zweiten Klinge unter den Streifen. Die untere Rasierklinge wird nach oben geneigt, bis der Streifen bricht. Für diese Probenpräparation kam die Sprödigkeit des Materials zugute, da eine gerade Bruchfläche zustande kam. Nun klebt man die Proben mit dem Bruchquerschnitt nach oben seitlich mittels Klebepads aus Polykarbonat an einen Metall-Steg auf dem Trägerteller.
Unter dem Mikroskop wurde die Bruchfläche untersucht. Als erstes galt es zu klären ob die Laminate genügend imprägniert wurden. Zu diesem Zwecke wurden aus den Laminaten Proben der makroskopisch hellen und dunklen Stellen entnommen (Abbildung 24). In weiterer Folge wurde untersucht ob die

Cellulose-Nanofibrillen zu finden sind, wo sie zu finden sind und wie gut ihre Verteilung innerhalb des Harzes bzw. des Laminates erfolgte.

3.3.11. Extern durchgeführte Charakterisierungsverfahren

Auf Grund der vorhandenen Prüfgeräte der Firma IMPRESS®, sowie der Routine in der Durchführung bestimmter Oberflächencharakterisierungstest und der somit besseren Vergleichbarkeit zu herkömmlichen Testergebnissen, wurden 2 Prüfverfahren durch die Firma IMPRESS® abgehandelt. Dabei handelte es sich um zwei Oberflächencharakterisierungen, die an verpressten Laminaten auf Spanplatten durchgeführt wurden. Zum einen handelte es sich um Prüfungen zur Kratzbeständigkeit und zum anderen wurde untersucht ob die Zähigkeit durch die Cellulose-Nanofibrillen-Modifikation verbessert werden konnte.

3.3.11.1. Mikro-Kratzbeständigkeit nach Martindale (DIN EN 16094)

Diese Prüfung, nach DIN EN 16094, dient zur Ermittlung wie lange es benötigt ein Oberflächenmaterial durchzuscheuern, bis die Oberfläche unbrauchbar ist. Hierfür wird die zu prüfende Oberfläche in die Apparatur eingespannt. Auf die Oberfläche wird mit einem definierten Druck eine Scheibe auf die Oberfläche gedrückt. Diese Scheibe dreht sich während des Tests mit einer bestimmten Umdrehungszahl. Gezählt werden die Umdrehungen/Zyklen, die benötigt werden bis die Oberfläche beschädigt und durchgerieben ist.

3.3.11.2. Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen (Ö-NORM EN 438 Teil 2)

Diese Prüfung erfolgte nach der Ö-NORM EN 438 Teil 2. Eine Stahlkugel, welche 5 mm im Durchmesser misst, wird mittels Federkraft beschleunigt wird. Die zu prüfende Oberfläche wird auf diese Weise mit Schlägen mit definierter steigender Kraft beansprucht. Die größte Kraft, mit der keine Oberflächenbeschädigung verursacht werden konnte, wird als Schlagfestigkeit angegeben (Ö-NORM EN 438 Teil 2). Vertiefungen ohne Risse zählen nicht als Beschädigung.

4. Ergebnisse

Dieses Kapitel zeigt die erzielten Ergebnisse, welche durch die jeweiligen Charakterisierungsverfahren erzielt wurden. Es werden die Ergebnisse der einzelnen Testserien nacheinander präsentiert um den Sinn jeder Serie verständlich darzustellen.

4.1. Erste Testserie

In der ersten Testserie galt es abzuklären, ob die CNF-Modifikation die Harzsynthese beeinflusst. Und ob eine ausreichende Imprägnierung stattgefunden hat.

Harzanteilbestimmung

Der Harzanteil der Proben wurde an jeweils 2 Dünnschichtlaminat-Bögen eines Harz-Typs untersucht, wobei sich die Werte zwischen 73,54% und 97,12% bewegen (Tabelle 3).

Tabelle 3 Harzanteile der ersten Testserie; A = mit nicht modifiziertem Harz getränktes Laminat; B-E = mit modifizierten Harz getränktes Laminat, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese

Proben-name	Harzanteil
A_01	78,96%
A_02	87,00%
B_01	81,49%
B_02	73,54%
C_01	97,12%
C_02	88,97%
D_01	75,86%
D_02	77,44%
E_01	76,40%
E_02	76,77%

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die unten angeführte Tabelle 4 zeigt die analysierten Werte der DSC-Messungen der Harze A-E (Abbildung 17, Abbildung 18, Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 21). Es wurden pro Harz 3 Messungen durchgeführt (Tabelle 4) und der Mittelwerte der On-Set-Temperatur, der Peak-Maximum-Temperatur und der Wärmeenergie errechnet.

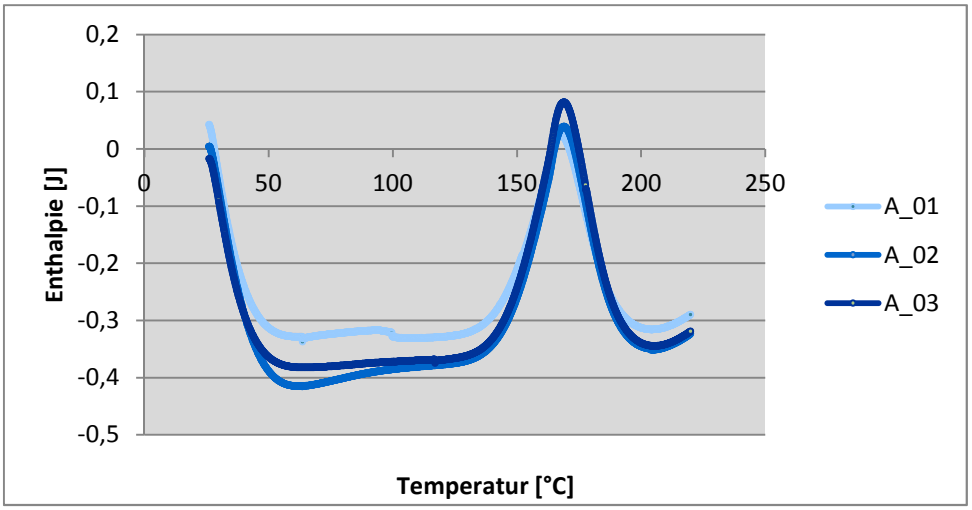

Abbildung 17 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs A; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

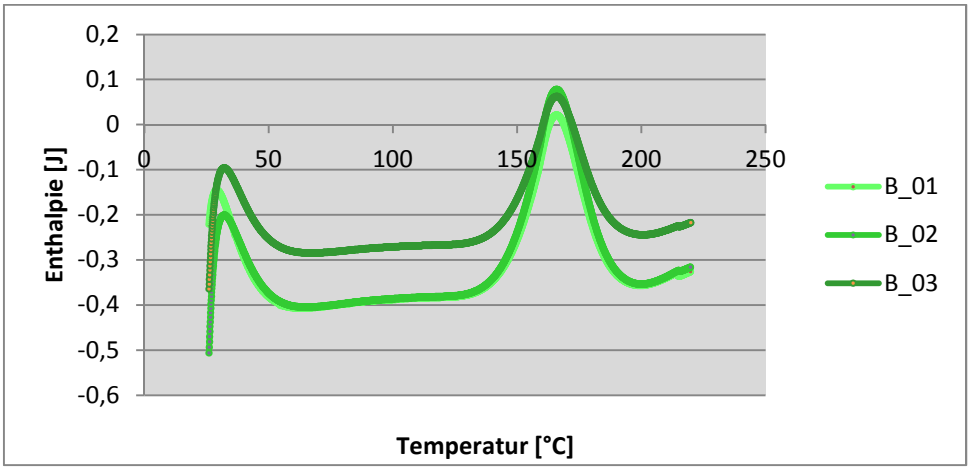

Abbildung 18 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs B; B = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt vor dem Kochvorgang; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

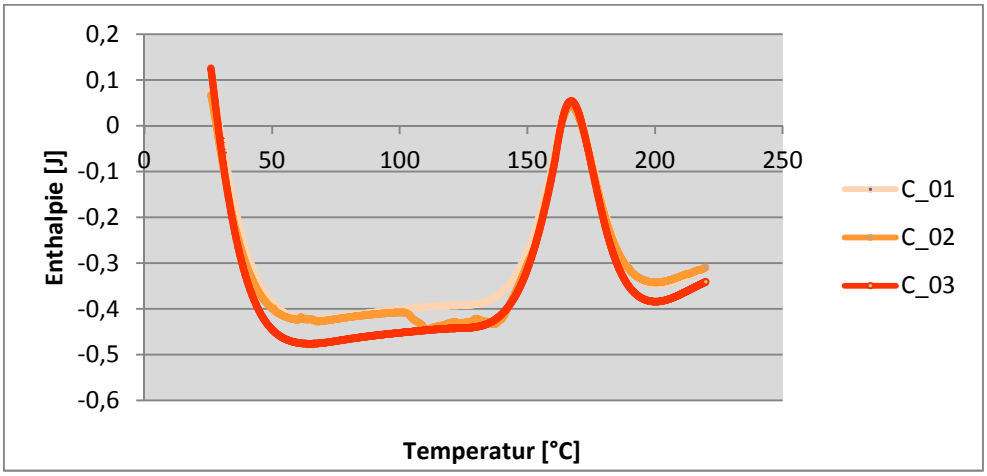

Abbildung 19 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs C; C = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt nach der Methylolierung; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

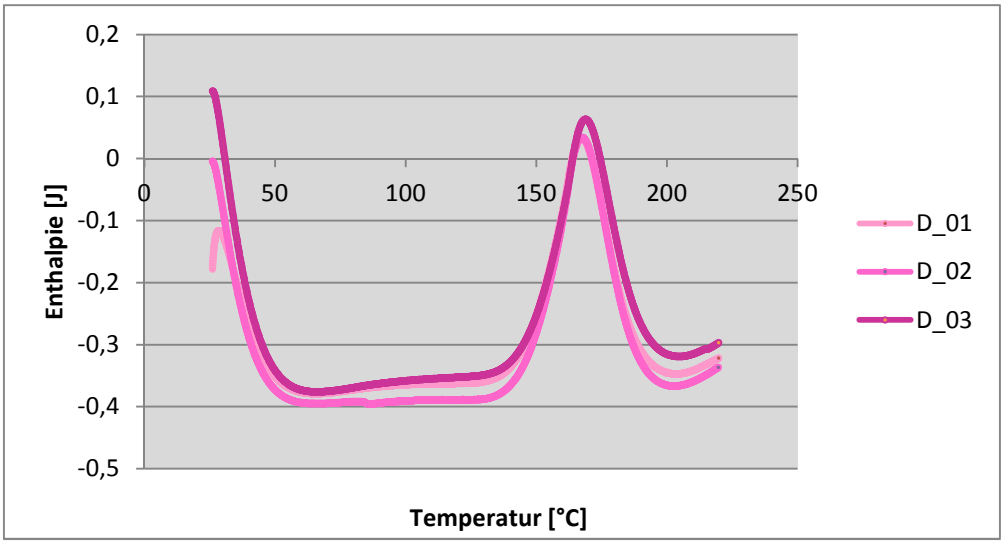

Abbildung 20 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs D; D = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt bei einer Wasserverträglichkeit von 1:10; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

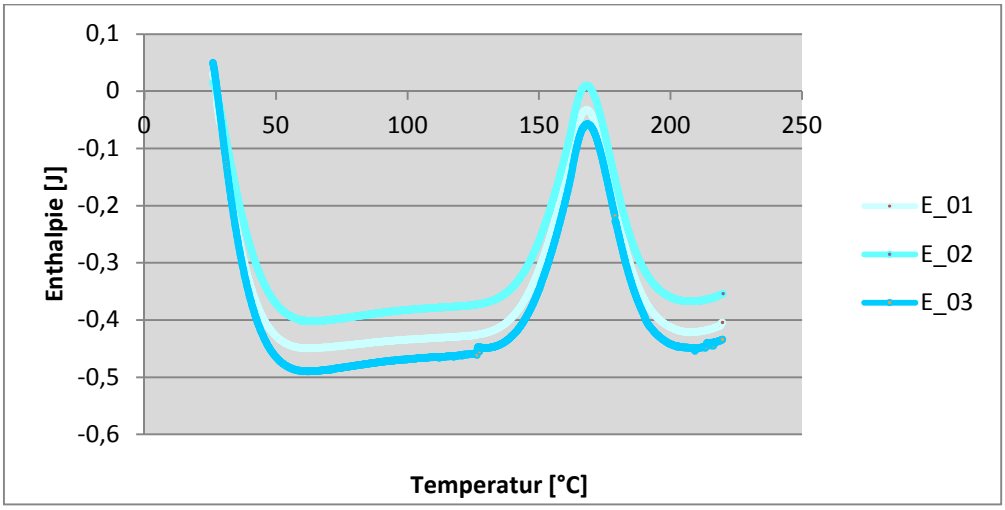

Abbildung 21 DSC-Kurven der ersten Testserie des Harz-Typs E; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Tabelle 4 DSC-Auswertung der ersten Testserie der Harze A-E; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese

Probenname	A	B	C	D	E
On-Set [°C]	147,1	147,5	148,5	148,4	147,5
	148,4	147,1	149,3	148,6	147,6
	147,7	147,0	149,0	149,4	148,8
Mean	**147,7**	**147,2**	**148,9**	**148,8**	**148,0**
Peak-Max [°C]	167,6	165,8	167,2	167,2	168,2
	168,9	165,9	167,1	167,7	168,0
	168,9	166,0	167,3	168,9	168,3
Mean	**168,5**	**165,9**	**167,2**	**167,9**	**168,2**
Fläche bzw. Wärmeenergie [J/g]	56	59	63	59	65
	65	66	65	62	62
	70	47	68	62	63
Mean	**64**	**57**	**65**	**61**	**63**

Die Mittelwerte der Analysierten Parameter wurden in einem Diagramm aufgetragen und verglichen (Abbildung 22).

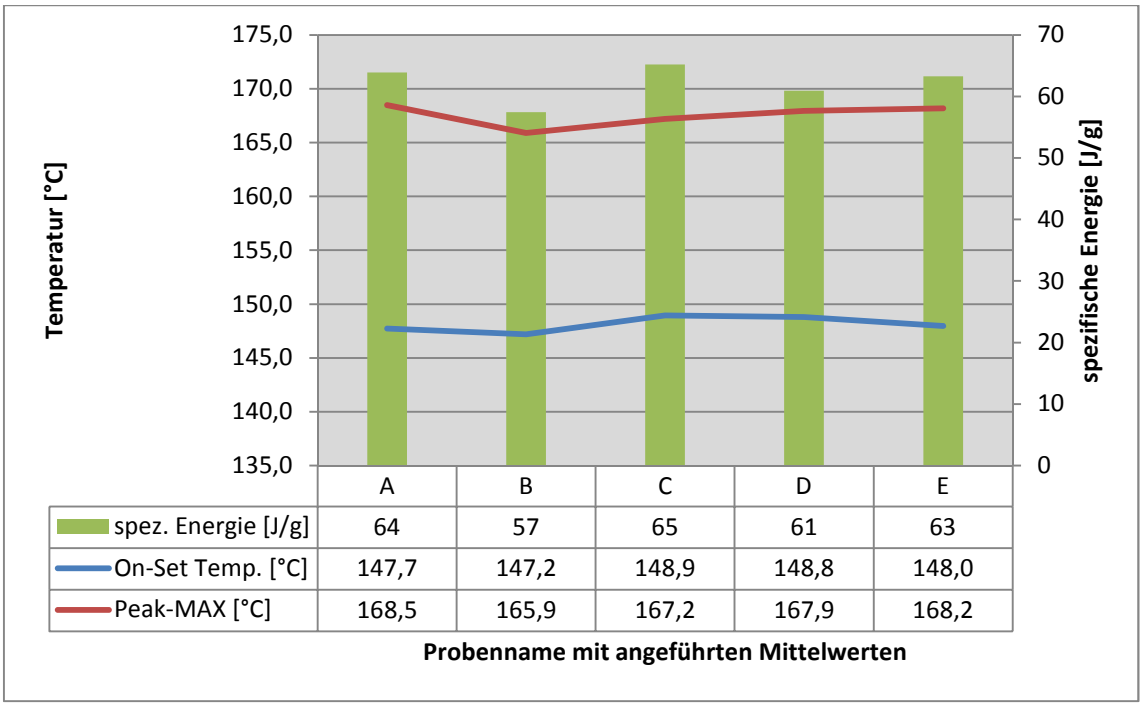

Abbildung 22 DSC-Mittelwertgegenüberstellung der ersten Testserie; A = nicht modifiziertes Harz; B-E = modifizierte Harze, mit unterschiedlichen CNF-Zugabezeitpunkten während der Harz-Synthese

Raster Elektronen Mikroskopie

Die Proben im Raster Elektronen Mikroskops wurden auf ausreichende Imprägnierung der Laminate untersucht bzw. ob Cellulose-Nanofibrillen im Dünnschichtlaminat zu finden sind.
Cellulose –Nanofibrillen konnten nach langer Suche an einer Oberfläche eines Laminates gefunden werden (Abbildung 23).

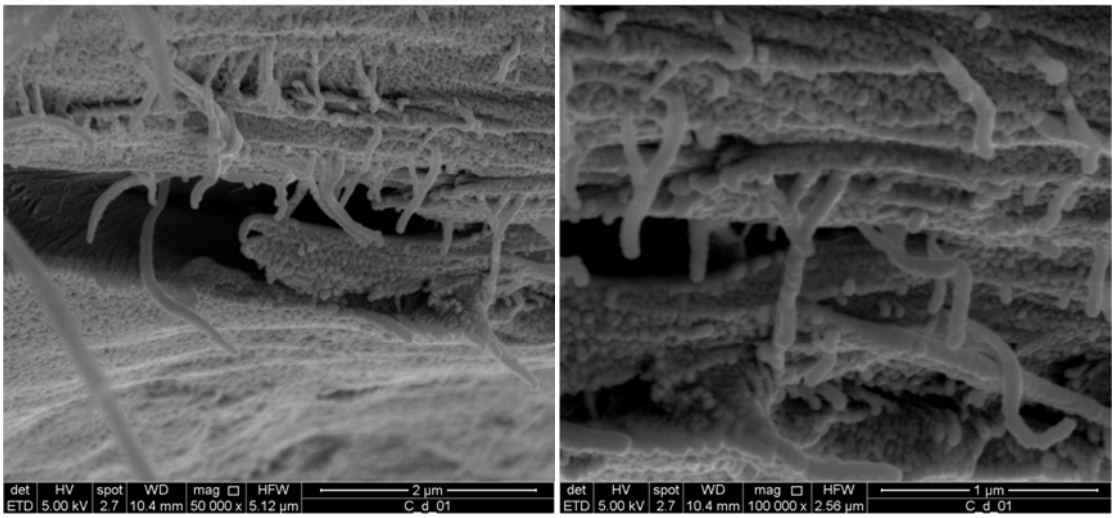

Abbildung 23 SEM-Bilder von aus der Oberfläche eines Laminates ragenden Cellulose-Nanofibrillen

Betrachtet man mit dem bloßen Auge, makroskopisch dieses Beispiel-Laminat (Abbildung 24), erkennt man die Lichtspiegelung durch das Laminat an der dunklen, linken Seite, welche durch die voll imprägnierte und somit geschlossene Oberfläche möglich ist. In der rechten Hälfte erkennt man helle Flecken, diese Laminatstellen sind unzureichend mit Harz getränkt (Abbildung 24). Dieser Unterschied konnte an der Rückseite bzw. Nicht-Dekorseite besser erkannt werden.

Abbildung 24 Bild einer Dünnschichtlaminat-Rückseite der ersten Testserie mit genügend (linke Hälfte) und unzureichend (rechte Hälfte) getränkten Stellen

Betrachtet man nun die dunklen und hellen Stellen unter dem SEM, können durchaus Unterschiede erkannt werden. Die Abbildung 25 zeigt ein ausreichend getränktes Laminat, bei dem alle Stellen zwischen den Papierfasern mit MF-Harz gefüllt sind, und die Oberfläche eine geschlossene Oberfläche bildet.

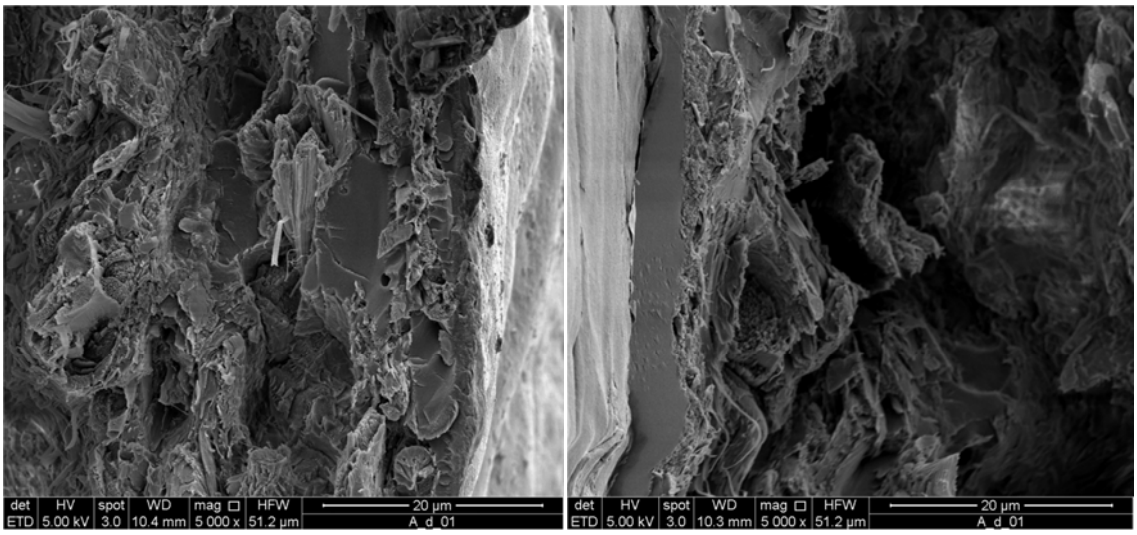

Abbildung 25 Ausreichend imprägnierte Laminat-Bereiche, die makroskopisch dunkle Stellen ergeben

Makroskopisch helle Stellen des Laminates zeigten tatsächlich Lufteinschlüsse und nicht mit Harz gefüllte Vertiefungen an der Oberfläche und somit einen geringeren Harzanteil als makroskopisch dunkle Laminat-Stellen (Abbildung 26).

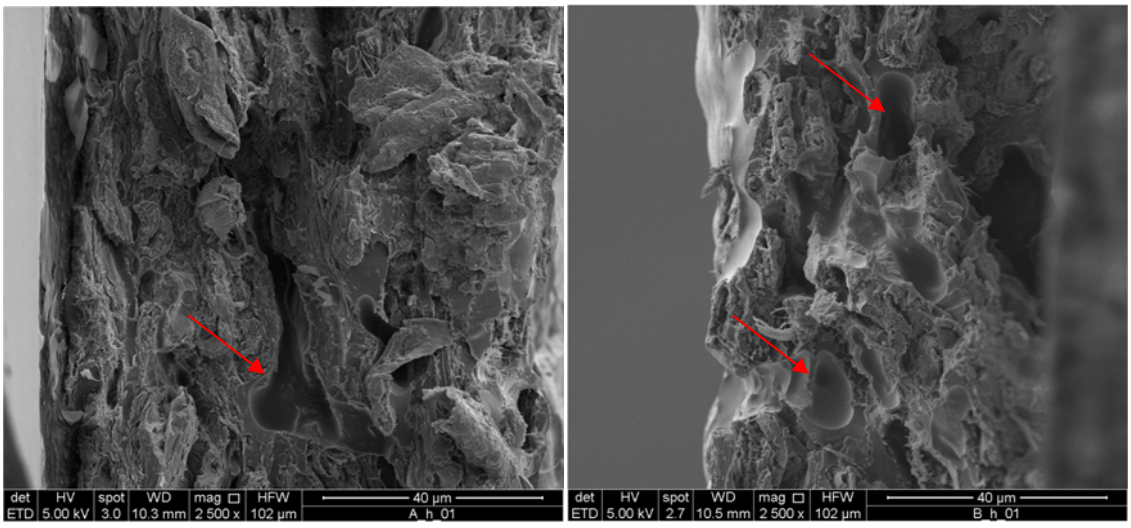

Abbildung 26 Nicht genügend imprägnierte Laminat-Bereiche, die makroskopisch helle Stellen ergeben

4.2. Zweite Testserie

In der zweiten Testserie sollte in allen Bereichen des Laminates ein ausreichender Harzanteil erreicht werden sowie untersucht werden, ob sich die CNF-Modifikation abermals nicht auf die Harzsynthese bzw. Harzaushärtung auswirkt. Mit dem DIN-Auslaufbecher konnte nun eine quantitative Viskositätsbestimmung durchgeführt werden. In einem weiteren Schritt wird die mechanische Beeinflussung der Modifikation an der DMA bzw. einem statischen Zugversuch unter die Lupe genommen. Da sich die unterschiedlichen Zeitpunkte der CNF-Beigaben nicht auf die Harzsynthese oder das Härteverhalten auswirkten, wurde lediglich die Modifikation am fertigen Harz (modifizierte Harze des Typs E) durchgeführt.

Harzanteilbestimmung

In dieser Serie wurden von den doppelt imprägnierten Laminaten die Harzanteile bestimmt (Tabelle 5). Von jedem Harz-Typ wurden 3 Proben untersucht, und erzielten Werte zwischen 115,97% - 204,13%.

Tabelle 5 Harzanteile der zweiten Testserie; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Proben-name	Harzanteil
AA_01	204,13%
AA_02	174,27%
AA_03	158,18%
Mean	**178,86%**
EE_01	126,88%
EE_02	115,97%
EE_03	126,02%
Mean	**122,35%**

Viskositätsmessung

Die Viskositätsmessung der zweiten Testserie nach DIN 53211 erbrachte das Ergebnis, dass sich die Durchlaufzeit mit der Cellulose-Nanofibrillen-Modifikation des Harzes verdoppelt (Tabelle 6). Die Umrechnung auf die kinetische Viskosität mit der Formel aus dem Kapitel 3.3.6 erbrachte eine Verdopplung bis Verdreifachung der kinetischen Viskosität mit der Cellulose-Nanofibrillen-Modifikation.

Tabelle 6 Ergebnisse der Viskositätsmessung der zweiten Testserie gemäß DIN 53211; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese

Probenname	A		E	
	Becher-Durchlaufzeit	Kinetische Viskosität	Becher-Durchlaufzeit	Kinetische Viskosität
Nach der Synthese	19 DIN-Sekunden	63 mm²/s	~40 DIN-Sekunden	172 mm²/s
Nach 24 h; Zeitpunkt der Laminatherstellung	19 DIN-Sekunden	63 mm²/s	35-40 DIN-Sekunden	147-172 mm²/s

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Absolut-Werte dieser Testserien dürfen nicht mit denen der ersten Testserie verglichen werden, da eine Änderung der Maschinenkalibration zwischen den beiden Testserien gegeben war.
Es wurden von jedem Harz-Typ 3 Messungen durchgeführt (Abbildung 27, Abbildung 28). Die 3 Kriterien, On-Set-Temperatur, Peak-Maxima-Temperatur sowie abgegebene Wärmeenergie, wurden ausgewertet und der Mittelwert daraus gezogen (Tabelle 7).

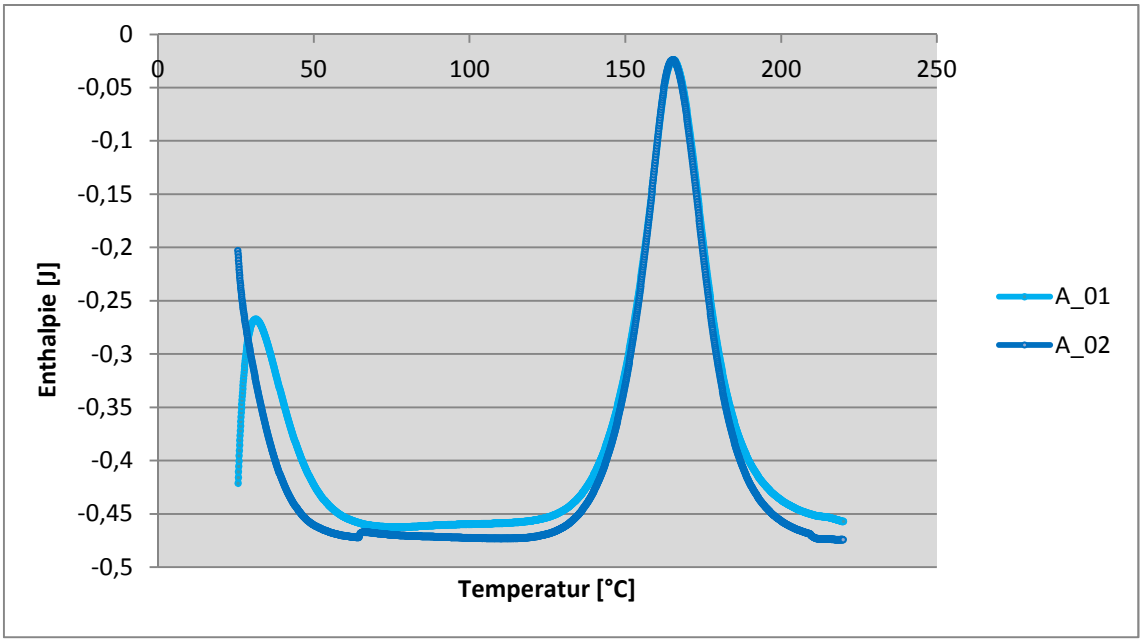

Abbildung 27 DSC-Kurven der zweiten Testserie des Harz-Typs A; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

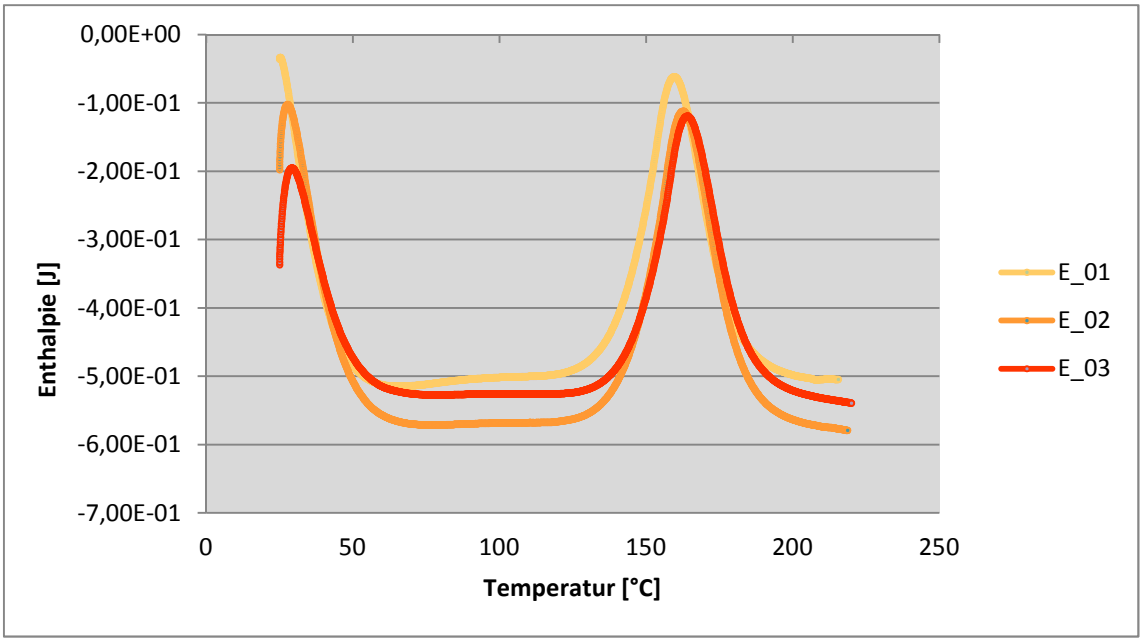

Abbildung 28 DSC-Kurven der zweiten Testserie des Harz-Typs E; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Tabelle 7 DSC-Auswertung der zweiten Testserie der Harze A und E; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese

Probenname	A	E
On-Set [°C]	145,8	145,2
	146,1	145,2
		145,6
Mean	**145,95**	**145,33**
Peak-Max [°C]	165,2	164
	165,1	163,8
		163,7
Mean	**165,15**	**163,83**
Fläche/ Wärmeenergie [J/g]	69	71
	70	73
		64
Mean	**70**	**69**

Raster Elektronen Mikroskopie

Die Harzdurchtränkung aller Bereiche war ausreichend. Es wurde versucht die Bruchflächen nochmals nach CNF zu untersuchen. An manchen Stellen konnten Fibrillen gefunden werden. Es ist ersichtlich, dass die Fibrillen des Papieres und der CNF sich in Form und Größe ähnlich sind (Abbildung 29).

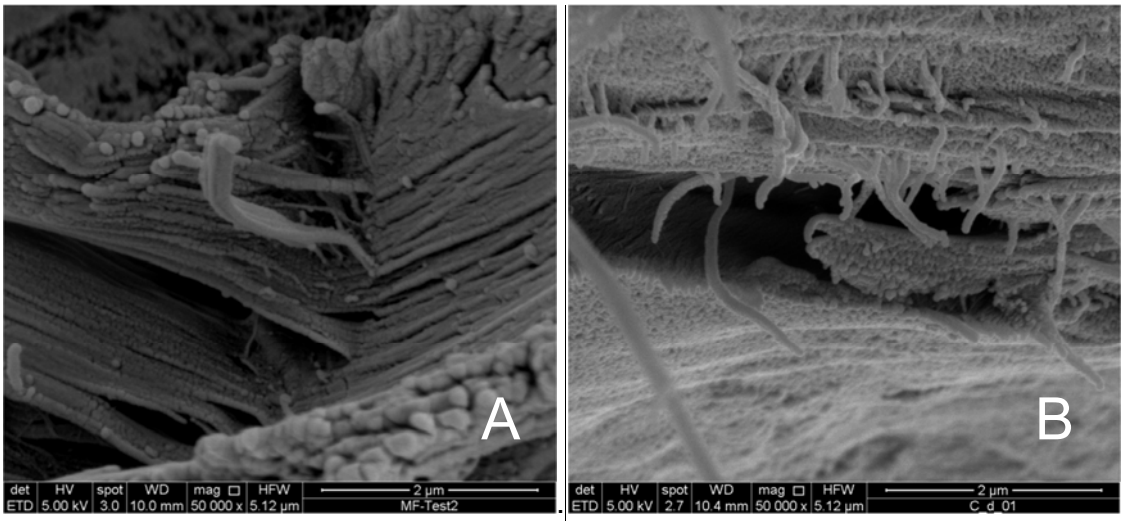

Abbildung 29 SEM-Bilder von Papierfibrillen (A) und CNF (B)

Dynamisch Mechanische Analyse

Die unten angeführten Graphiken zeigen die DMA-Kurven der doppelt imprägnierten Laminate (Abbildung 30, Abbildung 31).

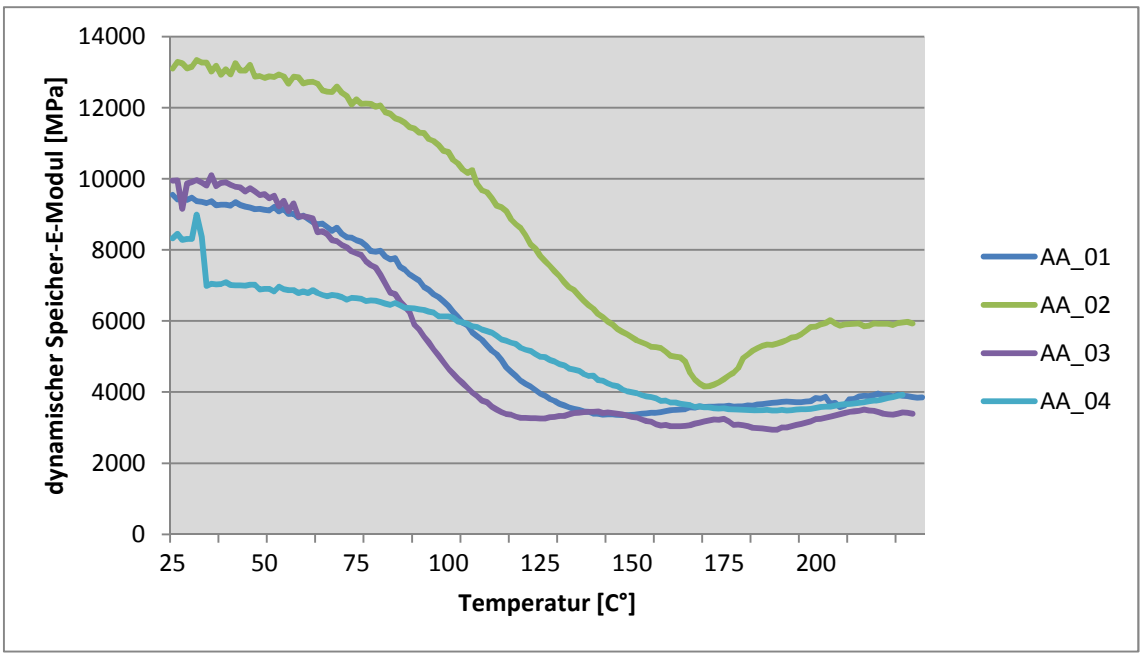

Abbildung 30 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der zweiten Testserie; Imprägnierung AA; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

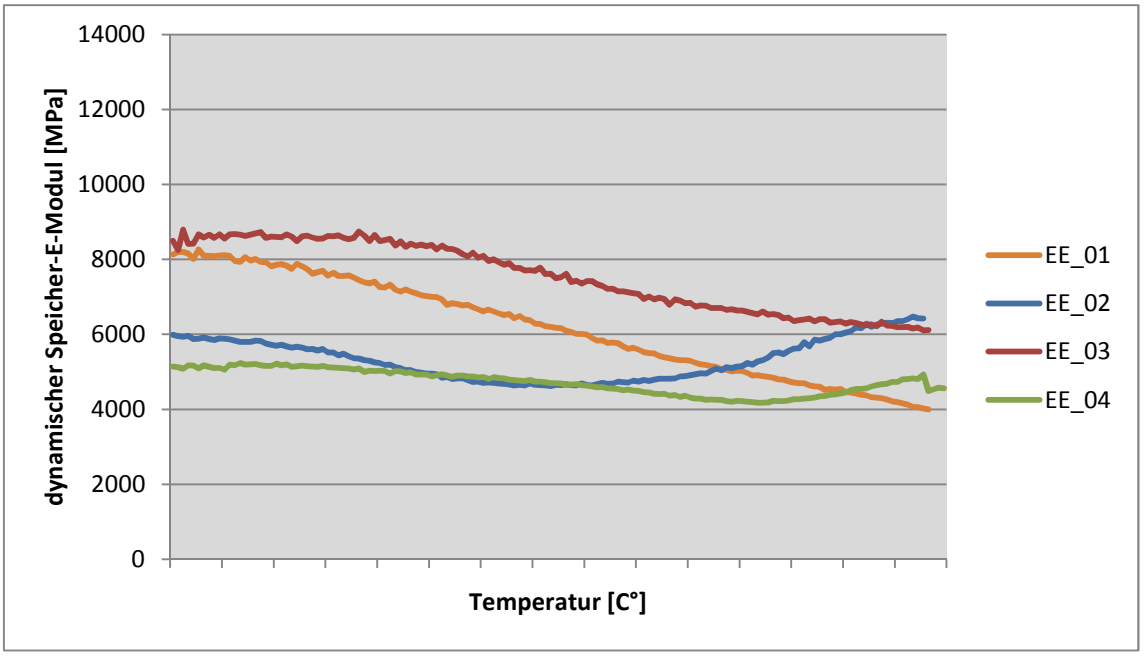

Abbildung 31 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der zweiten Testserie; Imprägnierung EE; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

In der Tabelle 8 wurden die Anfangs- und Endmodule sowie die Maximal-/ und Minimalmodule der Messungen aufgelistet.

Tabelle 8 DMA-Auswertung der zweiten Testserie der Imprägnate AA und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Proben-name	Anfangs-Speichermodul [MPa]	End-Speichermodul [MPa]	Prozent Ende/Anfang	Maximaler Speichermodul [MPa]	Minimaler Speichermodul [MPa]	Prozent Minimum/Maximum
AA_01	9551	3850	40%	9551	3352	35%
AA_02	13099	5927	45%	13340	4156	31%
AA_03	9941	3393	34%	10100	2943	29%
AA_04	8327	3922	47%	8986	3482	39%
Mean	**10229**	**4273**	**42%**	**10494**	**3483**	**33%**
EE_01	8127	3999	49%	8263	3999	48%
EE_02	5984	6426	107%	6473	4624	71%
EE_03	8496	6116	72%	8794	6107	69%
EE_04	5141	4673	91%	5235	4179	80%
Mean	**6937**	**5303**	**80%**	**7191**	**4727**	**67%**

Statischer Zugversuch

Die angeführte Tabelle 9 zeigt die erreichten Werte von E-Modul, Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung, der 15 im statischen Zugversuch charakterisierten Proben (Tabelle 9) sowie graphisch dargestellt in Abbildung 32.

Tabelle 9 Ergebnisse des statischen Zugversuchs der zweiten Testserie der Imprägnate AA und EE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

		E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
AA	Min	5,43	44,59	0,39%
	Max	6,81	63,49	0,67%
	μ	6,04	55,44	0,55%
	σ	0,345 (5,7%)	5,647 (10,2 %)	0,08%
EE	Min	4,67	54,67	0,52%
	Max	7,23	78,92	0,93%
	μ	5,86	63,92	0,67%
	σ	0,734 (12,5%)	6,680 (10,5%)	0,12%

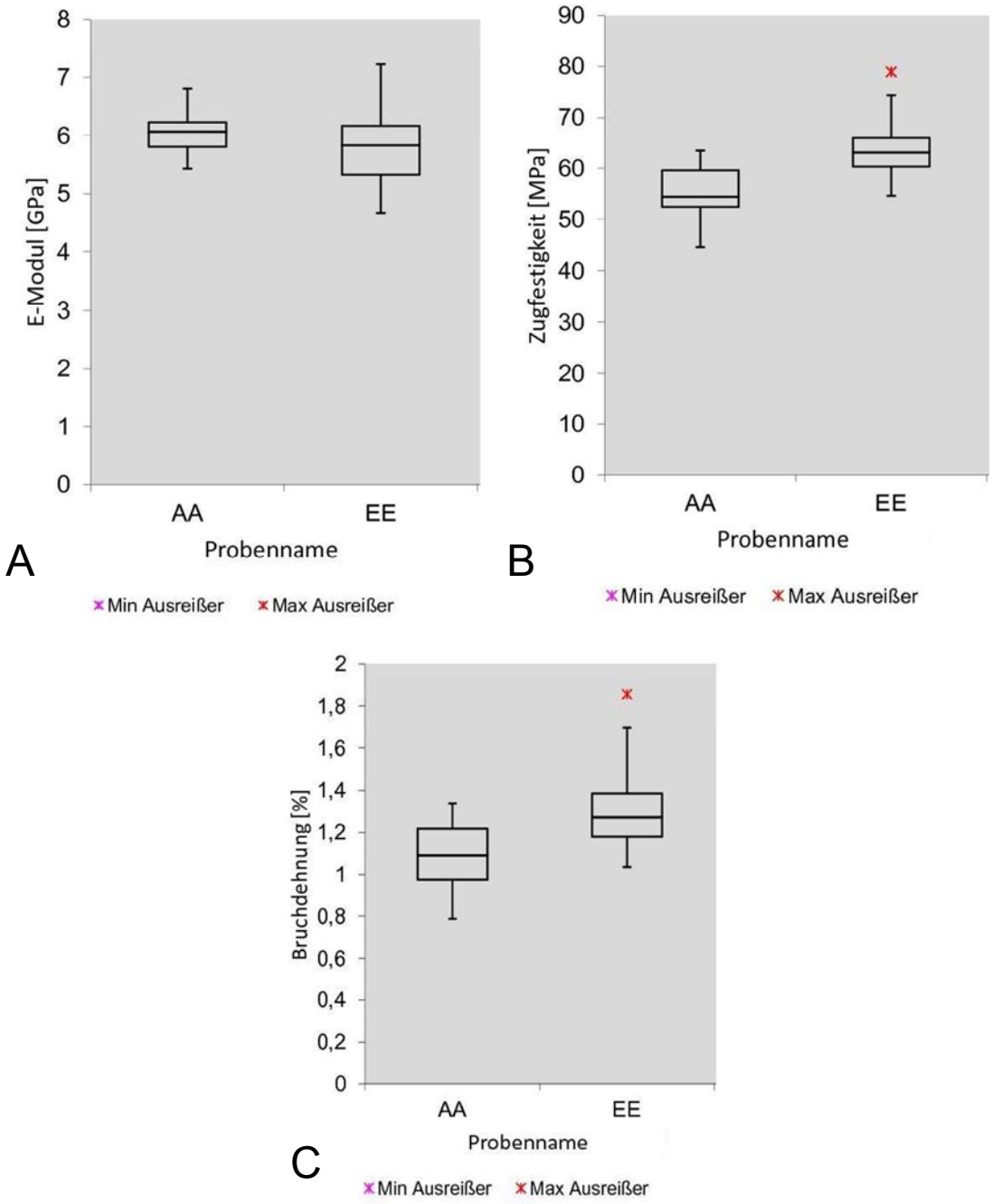

Abbildung 32 Box-Plots der statischen Zugversuche der zweiten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

4.3. Dritte Testserie

In der dritten Testserie wurde ein Versuch mit kommerziell erworbenen Cellulose-Nanofibrillen durchgeführt. Zu diesem Zwecke werden die Imprägnate mit den gleichen Methoden charakterisiert wie die Laminate der zweiten Testserie, wobei auf die DSC-Charakterisierung verzichtet wurde, da eine Wirkung der Modifikation auf die Harz-Synthese bzw. Aushärtung ausgeschlossen wurde. Weiters verzichtete man auf die Raster Elektronen Mikroskop Bilder, da eine neue Erkenntnisse durch die Mikroskopie nicht zu erwartet waren.
Die zweite Motivation für diese Testserie war zu untersuchen, ob ein Unterschied besteht, wenn beide Imprägnierungsharze modifiziert werden oder ob es reicht nur das Imprägnierungsharz des zweiten Imprägnations-Zyklus mit Cellulose-Nanofibrillen zu versetzen.

Viskositätsmessung

Auch die Messung der dritten Testserie ergab eine Verdopplung der kinetischen Viskosität, wenn das Harz modifiziert wurde (Tabelle 10).

Tabelle 10 Ergebnisse der Viskositätsmessung der dritten Testserie gemäß DIN 53211; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese

Probenname	**A**		**E**	
	Becher-Durchlaufzeit	Kinetische Viskosität	Becher-Durchlaufzeit	Kinetische Viskosität
Nach der Synthese	15 DIN-Sekunden	38,42 mm²/s	21 DIN-Sekunden	74,45 mm²/s

Dynamisch Mechanische Analyse

Die drei verschiedenen Imprägnierungsvarianten wurden mit der DMA untersucht und erbrachten folgende Kurven (Abbildung 33, Abbildung 34, Abbildung 35). Die Auswertung der Kurven zeigte folgendes Ergebnis, im Hinblick auf die dynamischen Speicher-E-Module zu verschiedenen Zeitpunkten des Messungsverlaufs (Tabelle 11).

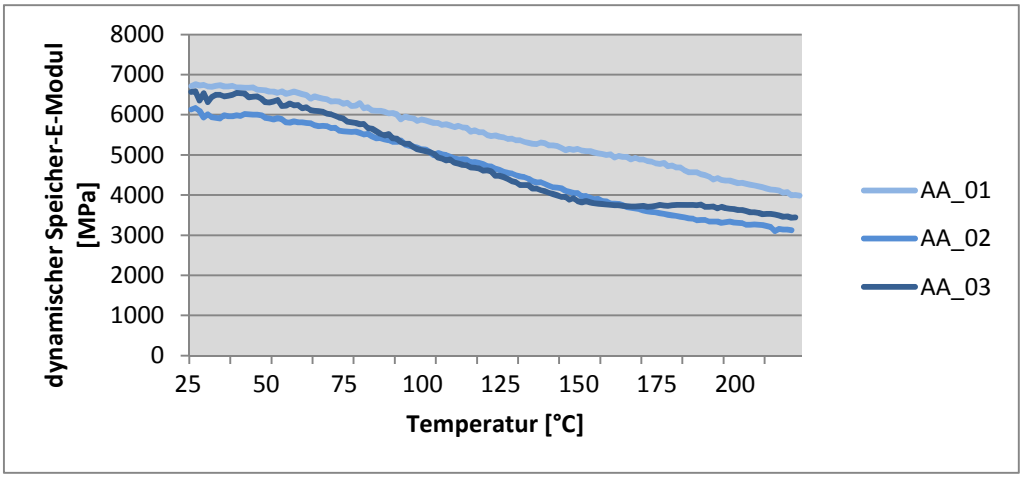

Abbildung 33 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung AA; A = nicht modifiziertes Harz; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

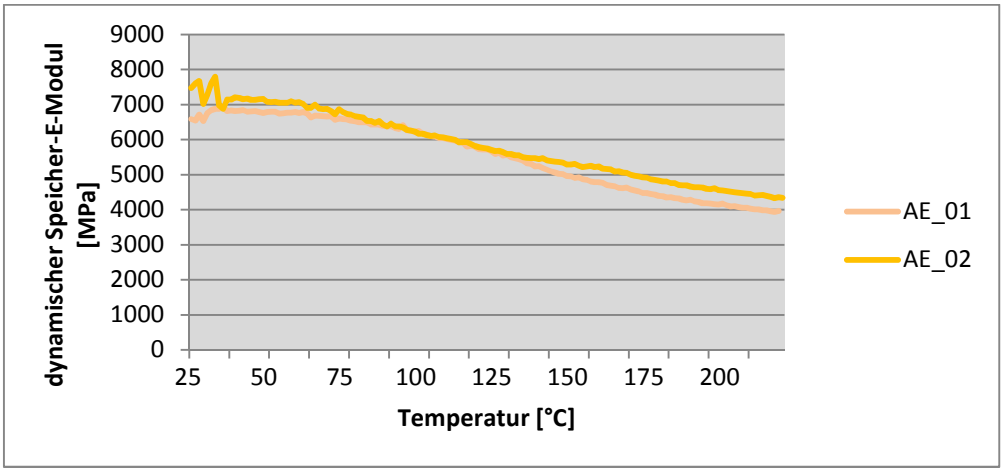

Abbildung 34 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung AE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

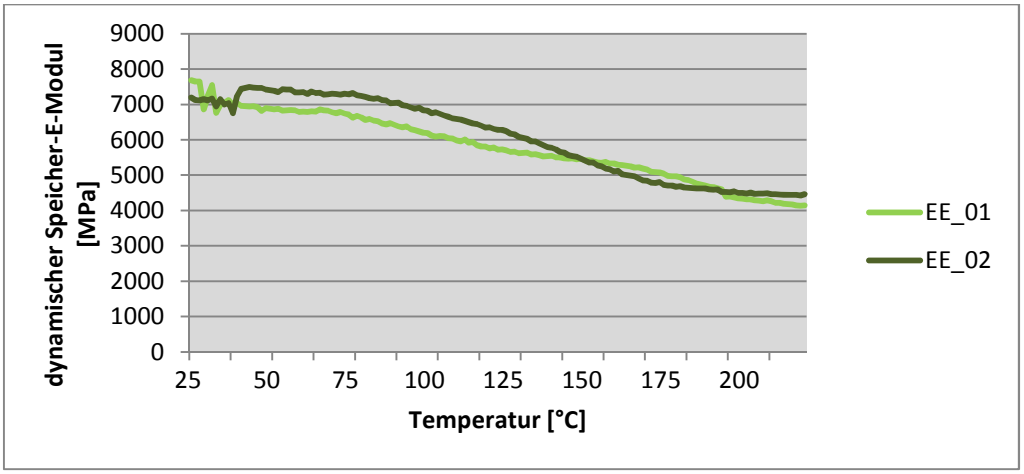

Abbildung 35 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der dritten Testserie; Imprägnierung EE; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Tabelle 11 DMA-Auswertung der dritten Testserie der Imprägnate AA, AE und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

	Anfangs-Speichermodul [MPa]	End-Speichermodul [MPa]	Prozent Ende/Anfang	Maximaler Speichermodul [MPa]	Minimaler Speichermodul [MPa]	Prozent Minimum/Maximum
AA_01	6710	3983	59%	6760	3983	59%
AA_02	6129	3123	51%	6173	3102	50%
AA_03	6573	3440	52%	6585	3432	52%
Mean	**6470**	**3515**	**54%**	**6506**	**3505**	**54%**
AE_01	6582	3966	60%	6929	3935	57%
AE_02	7472	4343	58%	7787	4332	56%
Mean	**7027**	**4155**	**59%**	**7358**	**4133**	**56%**
EE_01	7684	4146	54%	7684	4139	54%
EE_02	7196	4459	62%	7495	4428	59%
Mean	**7440**	**4302**	**58%**	**7590**	**4283**	**56%**

Statischer Zugversuch

Die statischen Zugversuchsergebnisse der dritten Testserie sind mit Vorsicht zu genießen, da die Streuung der jeweils 15 Messwerte untypisch groß ist. Dies könnte die Folge von messtechnischen Problemen sein. Die Mittelwerte der Messungen ergaben folgende Werte (Tabelle 12). Vollständigkeitshalber werden die Tabelle sowie die Graphiken trotzdem angeführt. In den Graphiken ist die Streuung gut erkennbar (Abbildung 36).

Tabelle 12 **Ergebnisse des statischen Zugversuchs der dritten Testserie der Imprägnate AA, AE und EE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ**

		E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
AA	Min	4,89	24,43	0,14%
	Max	12,60	75,43	0,45%
	μ	9,40	55,45	0,27%
	σ	2,866 (30,5%)	22,552 (40,7%)	0,12%
AE	Min	6,94	34,95	0,21%
	Max	13,20	77,32	0,34%
	μ	9,398	55,95	0,27%
	σ	2,604 (27,7%)	17,189 (30,7%)	0,05%
EE	Min	5,93	13,50	0,03%
	Max	21,30	63,59	0,35%
	μ	15,54	44,45	0,19%
	σ	8,379 (53,9%)	17,446 (39,2%)	0,12%

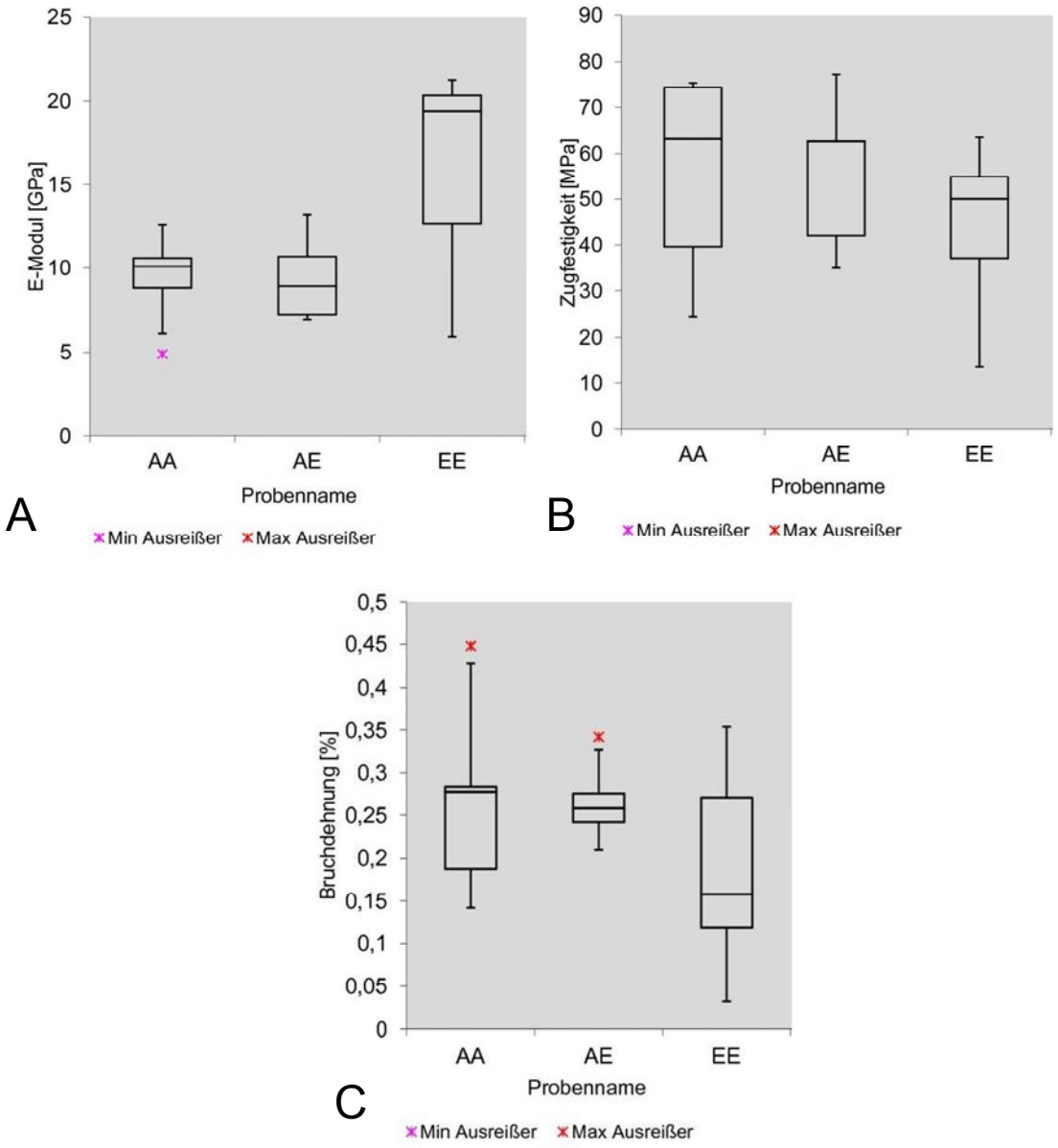

Abbildung 36 Box-Plots der statischen Zugversuche der dritten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA, AE und EE; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

4.4. Vierte Testserie

In der vierten Testserie stellte man Imprägnate im Labor der Firma IMPRESS® her, um die möglichst produktionsnahe Bedingungen zu simulieren (original Harze, produktionsähnliches und gleichmäßiges Imprägnierungsverfahren). Von den Dünnschichtlaminaten wurden DMA und statische Zugversuche durchgeführt. Andere Laminaten wurden auf Spanplatten verpresst um an ihnen Oberflächen-Standardtests durchzuführen.

Dynamisch Mechanische Analyse

Um zu Untersuchen ob die Papierorientierung eine mechanische Rolle spielt, stellte man Proben in Längs-(l) und Querrichtung (q) her um diese in der DMA zu charakterisieren. Dabei wurden sowohl modifizierte als auch nicht modifizierte Laminate untersucht und erbrachten folgende Kurven (Abbildung 37, Abbildung 38).

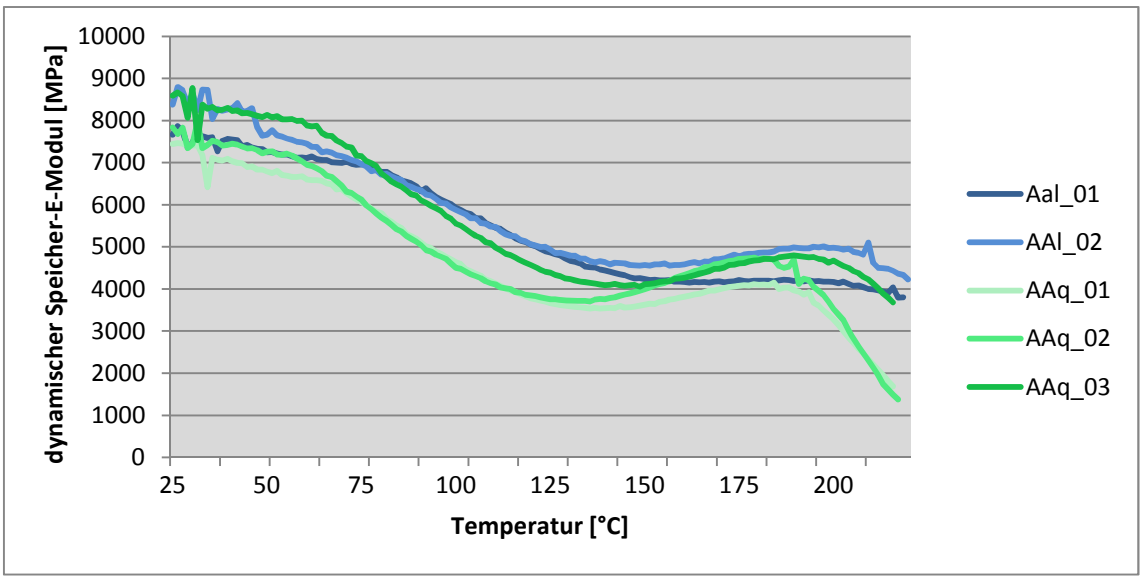

Abbildung 37 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der vierten Testserie; Imprägnierung AAl und AAq (Laminat mit nicht modifizierten Harz getränkt, l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben)

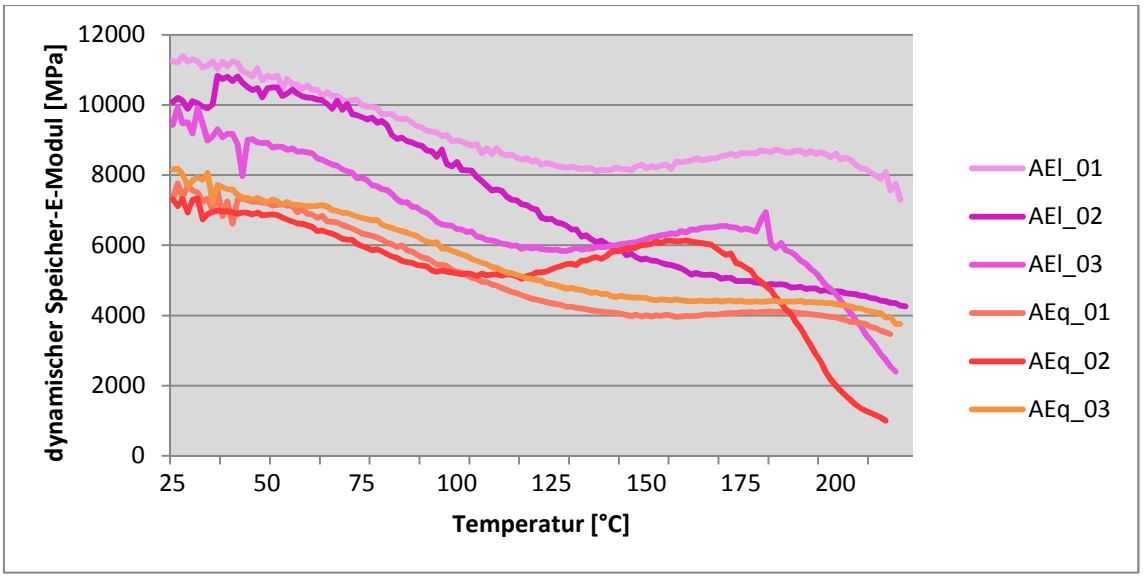

Abbildung 38 DMA-Kurven von Dünnschichtlaminaten der vierten Testserie; Imprägnierung AEl und AEq (Laminat mit teilweise modifizierten Harz getränkt, l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben)

Die Auswertung der Kurven ergab folgende Tabelle (Tabelle 13).

Tabelle 13 DMA-Auswertung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben

	Anfangs-Speichermodul [MPa]	End-Speichermodul [MPa]	Prozent Ende/Anfang	Maximaler Speichermodul [MPa]	Minimaler Speichermodul [MPa]	Prozent Minimum/ Maximum
AAl_01	7665	3799	50%	7869	3797	48%
AAl_02	8378	4224	50%	8792	1841	21%
Mean	**8022**	**4012**	**50%**	**8331**	**2819**	**35%**
AAq_01	7442	1693	23%	7464	1693	23%
AAq_02	7836	1377	18%	7974	1377	17%
AAq_03	8589	3682	43%	8775	3682	42%
Mean	**7956**	**2251**	**28%**	**8071**	**2251**	**27%**
AEl_01	11252	7301	65%	11392	7301	64%
AEl_02	10084	4265	42%	10831	4265	39%
AEl_03	9436	2398	25%	9918	2398	24%
Mean	**10257**	**4655**	**44%**	**10714**	**4655**	**43%**
AEq_01	7306	3466	47%	7763	3466	45%
AEq_02	7317	1002	14%	7336	1002	14%
AEq_03	8168	3760	46%	8185	3756	46%
Mean	**7597**	**2742**	**36%**	**7762**	**2741**	**35%**

Zur übersichtlichen Veranschaulichung der Tabellenwerte wurde die Abbildung 39 und Abbildung 40 erstellt, welche graphisch die durchschnittlichen Start E-Modul dem durchschnittlichen End E-Modul bzw. den durchschnittlichen maximalen dem durchschnittlichen minimalen E-Modul gegenüberstellt.

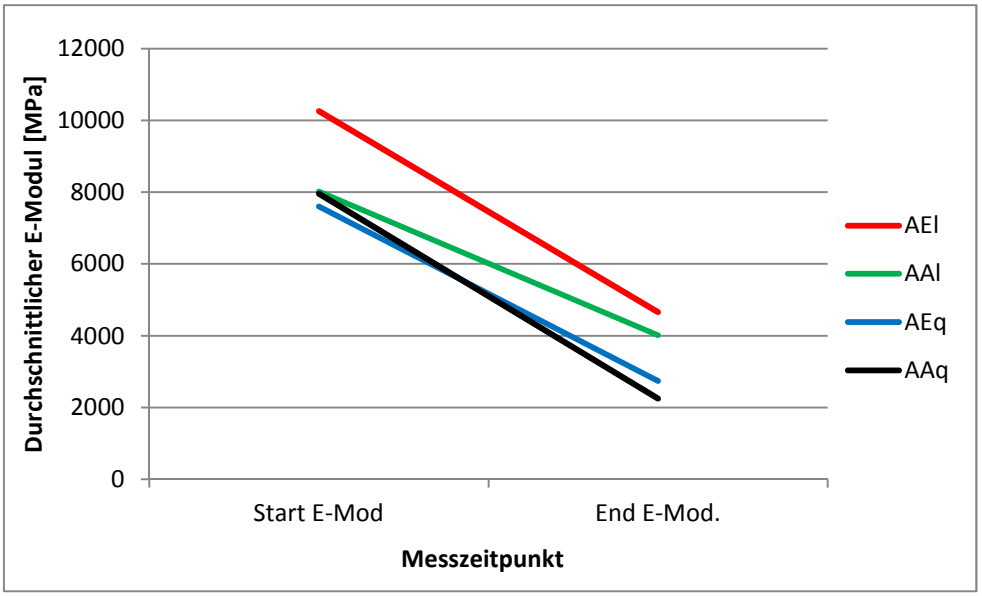

Abbildung 39 Vergleich des durchschnittlichen E-Moduls am Start und am Ende der DMA-Messung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben

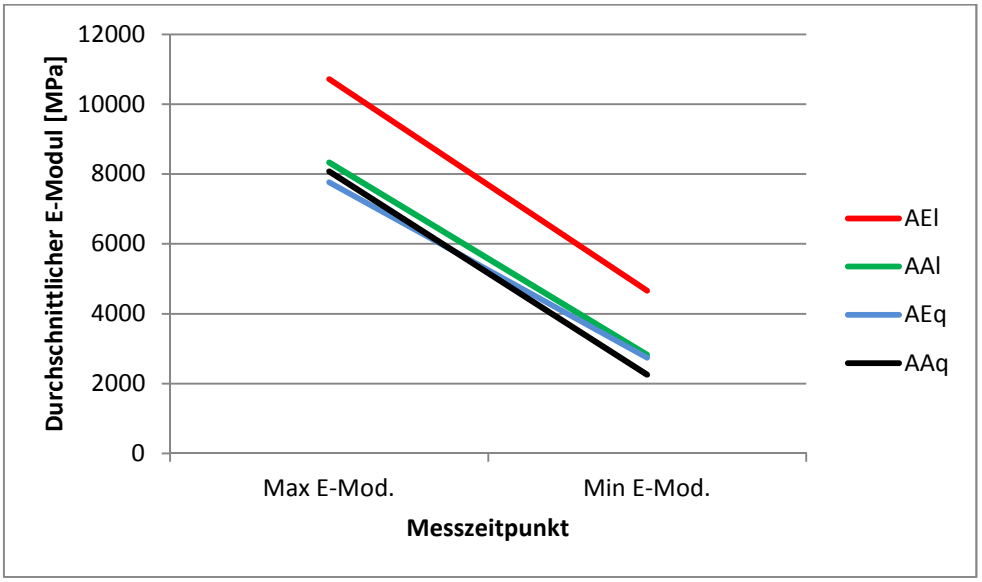

Abbildung 40 Vergleich des durchschnittlichen maximalen und minimalen E-Moduls der DMA-Messung der vierten Testserie der Imprägnate AAl, AAq, AEl und AEq; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben

Statischer Zugversuch

Dieser Zugversuch wurde zweimal durchgeführt. Die ersten Zugversuche der vierten Testserie mit je 15 taillierten Proben und Dehnungsmessung über das Laser-Extensiometer brachte folgende Ergebnisse (
Tabelle 14, Abbildung 41). Es wurde die Orienteirung der Proben zur Produktionsrichtung des Papieres berücksichtigt; l = längs, q = quer.

Tabelle 14 Ergebnisse des ersten statischen Zugversuchs der vierten Testserie der Imprägnate Aal, AAq, AEl und AEq; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben

		E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
AAl	Min	9,65	75,19	0,17%
	Max	18,8	101,01	0,40%
	μ	14,13	89,63	0,28%
	σ	3,049 (21,6%)	10,550 (11,8%)	0,08%
AAq	Min	8,08	60,19	0,21%
	Max	15,9	84,89	0,34%
	μ	11,18	72,59	0,24%
	σ	2,763 (24,7%)	10,118 (13,9%)	0,05%
AEl	Min	10,7	69,81	0,19%
	Max	16,7	97,97	0,35%
	μ	12,93	88,60	0,27%
	σ	2,203 (17,0%)	9,743 (11,0%)	0,07%
AEq	Min	7,28	58,18	0,14%
	Max	15,9	81,38	0,34%
	μ	11,30	68,77	0,24%
	σ	3,830 (33,9%)	8,393 (12,2%)	0,08%

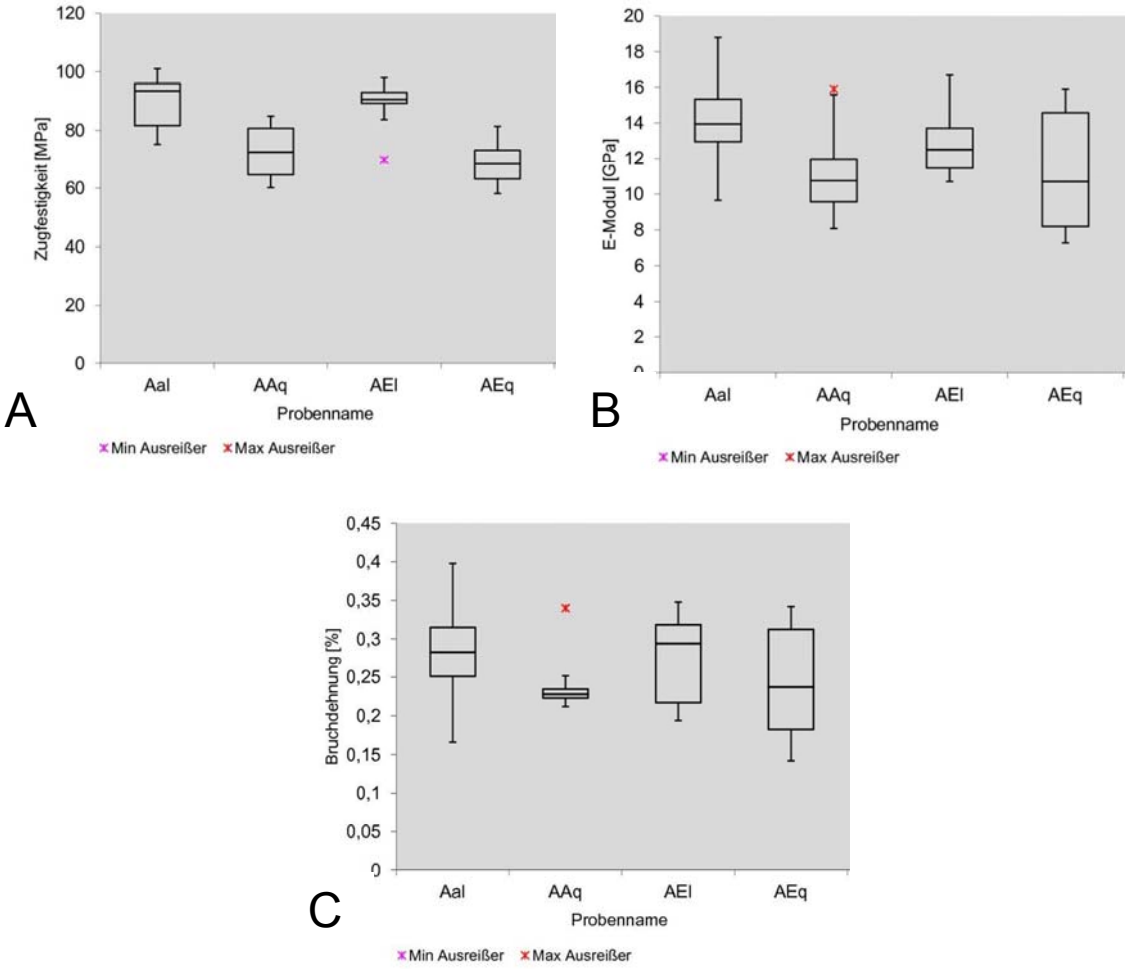

Abbildung 41 Box-Plots der ersten statischen Zugversuche der vierten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AAl, AAq, AEl und AEq; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ; l=längs/q=quer zur Papierorientierung entnommene Proben

Der zweite Anlauf des statischen Zugversuchs der vierten Testserie erbrachten folgende Ergebnisse (Tabelle 15, Abbildung 42). Es wurden wiederum 15 Proben je Laminat-Typ charakterisiert.

Tabelle 15 Ergebnisse des zweiten statischen Zugversuchs der vierten Testserie der Imprägnate AA und AE; Min = Gemessener Minimalwert, Max = Gemessener Maximalwert, μ = Mittelwert, σ = Standardabweichung; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

		E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
AA	Min	6,14	61,3	0,92%
	Max	7,12	94,54	1,52%
	μ	6,59	82,14	1,29%
	σ	0,298 (4,5%)	9,310 (11,3%)	0,19%
AE	Min	6,18	62,22	0,95%
	Max	7,11	103,90	1,61%
	μ	6,57	82,51	1,30%
	σ	0,329 (5,0%)	11,230 (13,6%)	0,19%

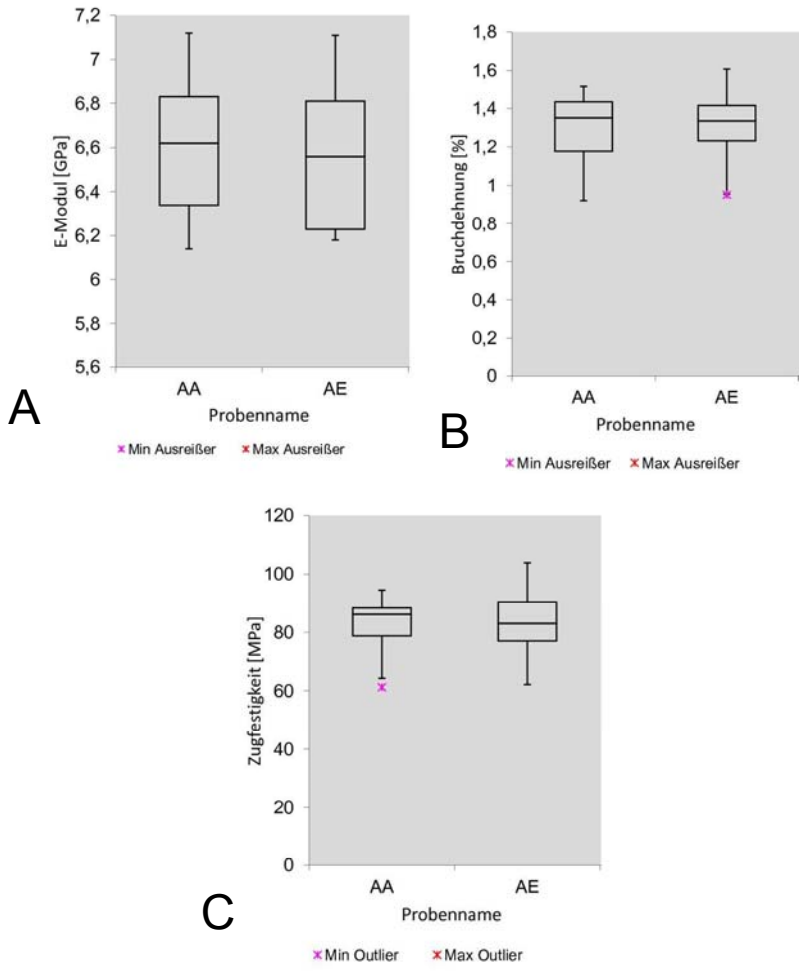

Abbildung 42 Box-Plots der zweiten statischen Zugversuche der vierten Testserie von E-Modul (A), Zugfestigkeit (B) und Bruchdehnung (C) der Dünnschichtlaminate AA und AE; ; A = nicht modifiziertes Harz; E = modifiziertes Harz mit dem CNF-Zugabezeitpunkt am Ende der Harz-Synthese; Anzahl der Buchstaben = Anzahl der Imprägnierungen des Laminats mit jeweiligen Harz-Typ

Extern durchgeführte Charakterisierungsverfahren

Mikro-Kratzbeständigkeit

Der durchgeführte Micro-Kratzbeständikeitstest nach Martindale ergab eine Abnützung der nicht modifizierten Oberflächen nach 80 Zyklen. Auch die Oberfläche des modifizierten Laminates war nach 80 Zyklen zerstört.

Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen

Das nicht modifizierte Imprägnat zeigte eine durchaus übliche Beständigkeit gegenüber der Schlagbeanspruchung von 4N.
Die mit CNF versetzte Probe hingegen konnte der Schlagbeanspruchung besser widerstehen und brachte Ergebnisse von 6N.

5. Diskussion und Interpretation

Wie schon erwähnt, sollte der Vergleich von Ergebnissen zweier Serien mit Vorsicht genossen werden da zum Teil unterschiedliche Ausgangsstoffe sowie Herstellungsverfahren angewandt wurden.
Charakterisierungen von automatisiert hergestellten Laminaten sind sicher aussagekräftiger als jene von händisch imprägnierten. Da durch die Hand Imprägnierung das Harz nie gleichmäßig verteilt ist und man Stellen mit zu geringem bis zu hohen Harzanteil erhält und somit Streuungen in der Charakterisierung verursacht.

Befinden sich im Festharz lediglich 1% CNF und im gesamten Papier-Harz-Verbund nur rund 0,5% CNF, so kann theoretisch von einer geringen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften ausgegangen werden. Die Praxis zeigt jedoch, dass schon wenige Prozentsätze an CNF in einem Harz die Festigkeit signifikant beeinflussen (Tschurtschenthaler 2012, Eichhorn et al. 2009, Veigel 2008).

Es konnte mit den Praxisversuchen gezeigt werden, dass eine doppelte Imprägnierung notwendig ist um ausreichend Harz in den Verbundwerkstoff zu bringen. Der Vergleich der **Harzanteilbestimmungen** der ersten beiden Testserien (Tabelle 3, Tabelle 5) zeigt eindeutig die Verbesserung des Imprägnationsgrades bzw. die ausreichende Durchtränkung des Papieres durch den hinzugefügten zweiten Imprägnationsschritt, wie er auch durchaus in der Industrie üblich ist.

Bei den **Viskositätsmessungen** wurden Schwierigkeiten bei den modifizierten Harzen festgestellt. Da Cellulose-Nanofibrillen-Agglomerate die Auslaufdüsen teilweiße verlegten und keine eindeutige Messung bzw. kein eindeutiges Ende der Messung festgestellt werden konnte. Des Weiteren ist die Messung nach der DIN 53211 eigentlich ungültig, da lediglich Flüssigkeiten gemessen werden dürfen, welche Durchlaufzeit zwischen 25 und 200 besitzen (DIN 53211). Da es sich aber um ein firmenübliches Messverfahren zur Viskositätsmessung handelt, und es lediglich darum ging Vergleiche der laboratorisch hergestellten Harz zu großtechnisch produzierten Harze zu erlauben, ist dieses Verfahren dem Zwecke dienend vertretbar.
Die Ergebnisse der Auslaufzeiten der unmodifizierten Harze waren im Bereich der großtechnisch hergestellten Harze. Somit konnten Harze, die im Labor synthetisiert werden, ähnliche Eigenschaften der Industrie-Harze aufweisen. Die Modifikation wirkte sich negativ auf das Fließverhalten der Harze aus und erbrachte eine Verdopplung der Viskosität (Tabelle 6, Tabelle 10). Die Viskositätsmessung der dritten Testserie ergab, dass ein niedriger viskoses Harz vorliegt, als in der zweiten Testserie. Der Grund dafür könnte ein niedriger kondensiertes Harz oder eine höhere Temperatur des Harzes zum Messzeitpunkt der Viskositätsmessung sein. Das relative Verhältnis der kinetischen Viskosität zwischen modifiziertem und nicht modifiziertem Harz ist jedoch etwa mit einem Faktor 2 belegt, was dem Ergebnis der zweiten Testserie entsprechen und deren Ergebnisse bestätigt. Die Viskositätsmessung bildet einen Parameter für die Qualität und Gebrauchszustand der flüssigen Harze. Die Messungen ergaben, dass die Harze nach der 24 stündigen Lagerung noch gebrauchsfähig waren. Dies äußerte sich indem noch kein Viskositätsanstieg vorlag. Auch das zweite Indiz für Unbrauchbarkeit, eine leichte Trübung, war zu diesem Zeitpunkt noch nicht aufgetreten.

Um die Beeinflussung der CNF-Modifikation auf das Aushärteverhaltens der Harze zu untersuchen, wurden die **DSC-Messungen** durchgeführt. Es konnte weder eine signifikante Verschiebung der Aushärtegeschwindigkeit, des Aushärtezeitpunkts, noch der Energieabgabe ermittelt werden (Tabelle 4, Tabelle 7). Somit kann von keiner signifikanten Veränderung der Synthese und Aushärtung der Harze durch die CNF-Beigabe zu den unterschiedlichen Synthesezeitpunkten ausgegangen werden. Nur ein leichter Trend der Verschiebung der Peak-Maxima nach vorne, je früher die Harzbeigabe während der Synthese beigegeben wird konnte beobachtet werden. Jedoch handelt es sich um eine Verschiebung von 168,47°C (unmodifiziertes Harz) auf 165,90°C (CNF-Beigabe am Anfang der Synthese) (Abbildung 22). Die Peak-Maxima der anderen Harze, zu denen CNF beigemengt wurden, liegen abgestuft

dazwischen, mit einem Peak-Maximum bei einer höheren Temperatur je später die Zugabe erfolgte. Jedoch ist der Unterschied sehr klein und man darf nicht vergessen, dass jedes Harz in einer eigenen Synthese hergestellt wurde und somit schon geringe Unterschiede in diesem kleinen Bereich auf andere Gründe als die CNF-Modifikation zurückzuführen sein können. Schon Tschurtschenthaler (2012) kam zu diesem Entschluss der Beeinflussung der CNF-Beigabe auf das Aushärteverhalten von UF-Harzen. Jedoch handelte es sich um einen Trend im Energiefluss und die Werte variierten um 18%. Dieser hohe Änderungswert kann im Gegensatz zu dieser Studie als signifikant, sowie praxisrelevant eingestuft werden.
Die Veränderungen des Energieflusses in dieser Studie betragen zwischen dem Maximum (65J/g) und dem Minimum (57 J/g) zwar auch 12%, jedoch ist kein fortlaufender Trend in eine Richtung erkennbar um diese Schwankung auf die CNF-Beigabe zurückzuführen, wie dies etwa bei Tschurtschenthaler (2012) der Fall war.

Mit einem **Raster-Elektronen-Mikroskop** ist es so gut wie unmöglich CNF der Modifikation an Bruchflächenquerschnitten zu finden. Wenn man eine Fibrille entdeckt, kann man nicht sagen ob diese von der Modifikation oder vom imprägnierten Papier stammt (Abbildung 29). Eine Aussage über die Verteilung im Laminat konnte auf diesem Weg nicht getroffen werden. Allgemein ist eine Aussicht auf einen Fibrillen-Fund an Bruchflächen bei lediglich 1% CNF vom Festharz sehr gering. An Laminat-Oberflächen war die Erkennung der Fibrille leichter, da der umliegende Untergrund leichter einzuschätzen und zu deuten war ob eine Papierfaser herausragt oder eine CNF-Fibrille. Jedoch ist dieser Fund der Fibrillen an der Oberfläche nur einmal gelungen (Abbildung 23) und es sah auch untypisch aus, warum die Fibrillen so extrem aus der Laminat-Oberfläche standen.
Im Hinblick auf die Untersuchung zur ausreichenden Durchtränkung konnte mit den SEM-Bildern eine Aussage getroffen werden. Die makroskopisch hellen Stellen sind tatsächlich zu wenig imprägniert (Abbildung 26) und die der zweite Imprägniervorgang sorg für eine ausreichende Harzmenge im Papier (Abbildung 25). Die bessere Durchtränkung durch die zweite Imprägnierung konnte gesehen und somit die Harzanteilsberechnung bestätigt werden.

Die Modifikation zeigte in der **DMA** Wirkung, im Hinblick auf die dynamische E-Modul-Erhöhung. Einerseits sinkt der E-Modul relative gesehen nicht so stark von den Maximal- auf Minimalwerte bzw. von Anfangs- auf Endwerte und andererseits sind die Endmodule der Modifizierten Laminate am Ende der Messung absolut gesehen auch höher als die der nicht modifizierten Laminate.

So sanken in der zweiten Testserie die dynamischen E-Module der unmodifizierten Proben von 10229 MPa auf 42%des Ausgangswertes, auf 4273 MPa, die der modifizierten Laminate sanken hingegen auf nur 80% des Ausgangswertes von 6937 MPa auf 5303 MPa (Tabelle 8). Die Minimal und Maximal Werte zeigten denselben Trend. Auch die Ergebnisse der dritten sowie vierten Testserie zeigten in die gleiche Richtung (Tabelle 11, Tabelle 13, Abbildung 39, Abbildung 40).
Manche Kurven der vierten Testserie weisen einen anderen Kurvenverlauf auf. So steigt der E-Modul mancher Proben über einen gewissen Prüfbereich an bevor er erneut abfällt (Abbildung 37, Abbildung 38). Eine Erklärung könnte eine Nachhärtung eines unvollständig ausgehärteten Harzes sein, da das MF-Harz der Laminate der vierten Testserie nach der Verpressung nicht 100%ig ausgehärtet war. Mit der abermals steigenden Temperatur härtet dann der Rest in der DMA während der Messung nach, und der E-Modul steigt dadurch. Der Temperaturbereich in dem der Anstieg vorkommt passt auch gut mit dem Aushärtungsbereich der DSC zusammen. Unklar ist jedoch warum diese Verhalten nicht alle Proben der vierten Testserie aufweisen.
Des Weiteren ist eine hohe Beeinflussung der Papierorientierung zu beobachten. In der DMA-Messung schneiden zwar die modifizierten Proben besser ab als die nicht modifizierten, jedoch zeigen die nicht modifizierten Proben in Längsrichtung bessere Werte als die modifizierten Proben in Querrichtung (Tabelle 13, Abbildung 39, Abbildung 40). Somit ist eine größere Einwirkung durch die Papierorientierung als durch die Modifikation gegeben.

Die Ergebnisse des **statischen Zugversuchs** der zweiten Testserie zeigen durch die Modifikation einen leicht sinkenden E-Modul jedoch eine signifikant ansteigende Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung. Der E-Modul sank von 6,04 GPa auf 5,86 GPa. Die Zugfestigkeit konnte von 55,44 MPa auf 63,92 MPa und die Bruchdehnung von 0,55% auf 0,67% angehoben werden (Tabelle 9). Dieses Ergebnis würde bedeuten, dass die CNF-Beigabe die Proben duktiler gemacht haben. Jedoch konnte dieses Ergebnis in den weiteren Testserien nicht wiederholt werden. Zudem weisen die Ergebnisse der zweiten Testserie eine größere Streuung als die Ergebnisse der vierten Testserie auf. Hier könnte wieder die Imprägnierung durch die Hand Einfluss genommen haben, und somit für eine ungleichmäßigere Probenqualität gesorgt haben. Die besseren Ergebnisse der modifizierten Proben könnte am höheren Harzanteil an den Proben liegen (Tabelle 5).
Die größere Streuung des E-Moduls der statischen Zugversuchsergebnisse der zweiten Testserie von 5,7% und 12,5% (Tabelle 9) gegenüber dem zweiten Versuch der vierten Testserie mit 4,5% und 5,0% (Tabelle 15), könnte des

Weiteren über die teilweiße längs und quer entnommenen Proben vom Laminat-Bogen erklärt werden. Da auf die Orientierung der Probe am Laminat-Bogen in der zweiten Testserie noch nicht geachtet wurde.
Bei den Messungen der dritten Testserie sowie des ersten Versuchs der vierten Testserie ist ein technischer Fehler aufgetreten.
Da die Proben der dritten Testserie auch bei den Zugfestigkeit Streuungen von bis zu 40% zeigten (Tabelle 12), werden diese Werte nicht interpretiert und wurden im Kapitel „Ergebnisse“ nur vollständigkeitshalber angeführt.
Der erste Zugversuch der vierten Testserie wurde auf Grund der großen Streuung der Ergebnisse wiederholt. Im zweiten Versuch zeigte sich eine geringere Standardabweichung bzw. Streuung des E-Moduls von 4,5-5,0% (Tabelle 15) im Gegensatz zum ersten Versuch mit 17-33,9% (
Tabelle 14). Die Zugfestigkeitsstreuung lag bei beiden Versuchen knapp über 10%. Somit liegt es nahe, dass es sich im ersten Versuch um ein Problem in der Dehnungsmessung handelte. Die Zugfestigkeiten konnten somit als brauchbar betrachtet werden. Die Aussage über die Zugfestigkeiten der Tabelle 14 können somit wie folgt getroffen werden: Die Abhängigkeit der Probenorientierung am Laminat-Bogen ist um ein vielfaches ausschlaggebender als die Modifikation des Harzes. Trotz der großen Streuung zeigten auch die Werte des E-Moduls sowie der Bruchdehnung denselben Trend.
Im zweiten Anlauf der vierten Testserie konnten Zugversuche mit geringeren Standardabweichungen erzielt werden. Die Mittelwerte der 3 untersuchten Parameter der modifizierten und nicht modifizierten Laminaten sind nahezu gleich ausgefallen (Tabelle 15). Von einer Beeinflussung durch die Modifikation kann somit nicht gesprochen werden.
Im Allgemeinen war auffällig, dass einige Proben durch 2 Brüche brachen, anstatt an einem, wie es zum Beispiel bei Holzproben oder Metallproben passiert. Dieses Verhalten dürfte auf die spröden Eigenschaften der Dünnschichtlaminate zurückzuführen sein.
Eine weitere Schwierigkeit der Charakterisierung solcher spröden Materialien ist die Präparation, da die zwangsläufig entstehenden, wenn auch nur kleinen, Kerben einen großen Einfluss v.a. auf die Zugfestigkeit nehmen.

Der durchgeführte **Micro-Kratzbeständikeitstest** nach Martindale zeigte eine ähnlich starke zerkratzte Oberfläche des sowohl modifizierten als auch nicht modifizierten Laminates. Somit kann auf keine Verbesserung der Kratzbeständigkeit durch die CNF-Modifikation geschlossen werden.

Mit Hilfe der Harz Modifikation konnte die **Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen** um 50% angehoben werden. Es ist verblüffend, dass der Stoßbeanspruchungstest eine solch deutliche Steigerung von 50% zeigte. Dieser Trend konnte jedoch in den Kurven des statischen Zugversuchs nicht gesehen werden. Wahrscheinlich liegt es an der Probenpräparation und die damit verursachten Kerben an den Rändern der Zugproben, die einen größeren Einfluss auf das Bruchverhalten nehmen als eine Harzmodifikation. Diese Methode ist die alltagsbezogenste und jene Methode, die am besten eine Antwort auf die Problemstellung gibt. Somit hat das Ergebnis auch die größte Relevanz. Für die Charakterisierung spröder Materialien ist die Probengewinnung durch herausschneiden aus einer größeren Proben problematisch und führt unweigerlich zur Kerbenbildung, die die Ergebnisse beeinflussen.

6. Schlussfolgerung

Das Beimengen eines natürlichen und abbaubaren Additives ist langfristig gesehen sicherlich ein Schritt in die richtige Richtung, betrachtet man die aktuellen Tagesthemen bezüglich Klimaerwärmung und der immer näher kommenden Erdölknappheit sowie steigenden Erdölpreisen. Mit der Beimengung in einen Erdölbasierten Kunststoff können Einsparungen des Polymers erreicht werden.

Unterschiedliche Zeitpunkte der CNF-Beigaben während der Harzsynthese wirken sich auf die Synthese selbst und auch auf die Aushärtung des Harzes nicht aus.

Eine Herausforderung stellt sicher der Viskositätsanstieg des Harzes durch die Beigabe der Cellulose-Nanofibrillen dar, der eine Umsetzung des Prozess in der Schichtpressstoffindustrie bedeutend erschwert.

Die deutliche Steigerung der Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen um 50% zeigte, dass das eigentliche verfolgte Ziel erreicht wurde. Nun gilt es eine großtechnische Einbindung möglich zu machen.

Für weitere Tests ist es wichtig die Labor-Produktion der Laminate, im speziellen die Dosierung des Harzes pro Fläche, möglichst gleichmäßig und produktionsnahe zu gestalten um aussagekräftige Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden zu erhalten.

7. Weitere Forschungsanregungen

Als hilfreich könnten sich DSC-Messungen die den Pressvorgang simulier erweisen. Also ein rasches Aufheizen auf 140°C und mit einer anschließenden Halte der Presstemperatur. So könnte der erreichte thermische Aushärtungsgrad berechnet werden.

Des Weiteren sollte versucht werden den Viskositätsanstieg durch die CNF-Modifikation in den Griff zu bekommen um eine großtechnische Produktion möglich zu machen.

Es gilt zu überdenken, ob Charakterisierungsmethoden, wie der statische Zugversuch, für solche Fragestellungen die richtigen sind, da eine schwierige Probengewinnung mit vielen Fehlerquellen vorhanden ist.

Anwendungsbezogenere Methoden, wie etwa die Beständigkeit gegenüber Stoßbeanspruchungen, bringen wahrscheinlich bessere Antworten auf ähnliche Fragestellungen.

8. Literaturverzeichnis

Bader K, Wippel W, Kummer M (2000) Concentrated stable aquenous melamine formaldehyde resin composition. PCT/EP00/09749

Baosheng R, Taro M, Koichi G, Junji N (2012) effects of fluctuation of fibre orientation on tensile properties of flax silver-reinforced green composites. Composite Structure 94: 3457-3464

Chakraborty A Sain M Kortschot M (2006) Cellulose Microfibers as Reinforcing Agents for Structural Materials. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties/Kristiina Oksman, Mohini Sain: 169-186

DIN EN 16094 (Ausgabe April 2012) Laminatböden - Prüfverfahren zur Bestimmung der Mikrokratzbeständigkeit

DIN 53211 (Ausgabe April 1974) Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN Becher 4

Dunky M, Niemz P (2002) Holzwerkstoffe und Leime. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokio

Eichhorn S J, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich N E, Capadona J R, Rowan S J, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel s; Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito A N, Mangalam A, Simonsen J, Benight A S, Bismark A, Berglund L A, Peijs T (2010): Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Material Sciences 45: 1-33

Elias H G (2001) Makromoleküle – Industrielle Polymere und Synthesen. 6., vollständige überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley -VCH

Gindl W (2006) Buchbeitrag: Cellulose fibril- and whisker-reinforced polymer nanocomposites. Recent Advances in Polymer Nano-Composites Edited by Thomas S, Zaikov G E, Valsaraj S V, Leiden V S P, Boston: Kapitel 8: 269-284

Kandelbauer A, Teischinger A (2010) Dynamic mechanical properties of dedcorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. European Journal of Wood and Wood Products 68:179-187

Oksman Kristiina (1999) Mechanical properties of resin transfer molded natural fiber composites, Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites 26-27 Mai 1999, The Madinson Concourse Hotel, Madison, Wisconsin S.: 97-103

Ö-NORM EN 438 Teil 2 (Ausgabe 2005/05/01) Dekorative Hochdruck-Schichtpressstoffplatten (HPL) – Platten auf Basis härtbarer Harze (Schichtpressstoffe) Teil 2: Bestimmung der Eigenschaften

Pizzi A (2003) Handbook of Adhesive Technology

Rydholm S A (1965) Pulping Process: Interscience Publishers S 11 ff.

Stellbrink K K U (1996) Micromechanics of Composites, Hanser Verlag, München, Wien, New York

Tschurtschenthaler G (2012) Die Synthese eines Cellulose-Nanofibrillen-verstärkten Harnstoff-Formaldehyd-Leimes. Masterarbeit am Institut für Holzforschung/Universität für Bodenkultur

Veigel S (2008) Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen und Cellulosefasern. Masterarbeit am Institut für Holzforschung/Universität für Bodenkultur

Veigel S, Müller U, Keckes J, Obersriebnig M, Gindl-Altmutter W (2011) Cellulose naonofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. Cellulose 18: 1227-1237

Wikipedia 2012, (Stand 17.07.2012) http://de.wikipedia.org/wiki/Melamin