Fraunhofer IAP, Postfach 60 06 51, 14406 Potsdam

Fachagentur
Nachwachsende Rohstoffe e.V.
Hofplatz 1
18276 Gülzow

Institutsleitung
Prof. Dr. habil. Hans-Peter Fink

Wissenschaftspark Golm
Geiselbergstraße 69
14476 Potsdam-Golm

Telefon +49 (0) 331/568 10
Fax +49 (0) 331/568 3000
www.iap.fraunhofer.de

Potsdam, 30. Mai 2011

Entwicklung neuartiger PLA-basierter Verbundwerkstoffe und Nanocomposite

Förderkennzeichen: 22014907 (07NR149)

Abschlussbericht

1. Einleitung
2. Charakterisierung verschiedener PLA-Typen
3. Herstellung und Charakterisierung von PLA-basierten Faserverbundwerkstoffen
4. Herstellung und Charakterisierung von PLA-Nanocompositen
5. Herstellung und Charakterisierung von Formkörpern
6. Herstellung und Charakterisierung von Fasern und Vliesen
7. Herstellung und Charakterisierung von Folien
8. Zusammenfassung

Inhalt

1. Einleitung 3

2. Charakterisierung verschiedener PLA-Typen 3
2.2 Charakterisierung der Hydrolysebeständigkeit von PLA 7

3. Herstellung und Charakterisierung von PLA-basierten Faserverbundwerkstoffen 13
3.1 PLA-Rayon-Composite 13
3.2 PLA-Sisal- und PLA-Jute-Composite 14
3.3 PLA-Gewebe-Verbunde 14

4. Herstellung und Charakterisierung von PLA-Nanocompositen 19
4.1 Composite mit dem Füllstoff Dellite 43B 19
4.2 Composite mit Talkum, Titandioxid, CNTs und Cloisite 30B 24
4.3 Composite aus einem CNT-Masterbatch 31
4.4 Composite mit modifiziertem Clay 31
4.5 Composite mit Farbbatch 34
4.6 Einfluss des Extrusionsprozesses auf PLA 35
4.7 Composite für die Folienherstellung 35

5. Herstellung und Charakterisierung von Formkörpern 35
5.1 PLA-Rayon-Composite 35
5.2 PLA-Rayon-Composite mit Clay 42
5.3 PLA-Jute- und PLA-Sisal-Composite 43
5.4 Composite mit Titandioxid und Composite mit CNTs 45
5.5 Composite mit modifiziertem Schichtsilikat 52
5.6 Composite mit Farbbatch 53
5.7 Einfluss des Extrusionsprozesses auf PLA 55
5.8 Wärmeformbeständigkeit 56
5.9 DMA-Untersuchungen 60

6. Herstellung und Charakterisierung von Fasern und Vliesen 64
6.1 Spinnversuche mit nativem PLA und einem PLA-Clay-Composit 64
6.2 Spinnversuche 72
mit einem Composit aus einem modifizierten Clay sowie einem Composit mit 3 % CNT 72

7. Herstellung und Charakterisierung von Folien 74
7.1 Vorversuche zur Folienherstellung 74
7.2 Herstellung von Folien definierter Dicke 79
7.3 Vergleich hergestellter Folien mit und ohne Schichtsilikat mit dem EM 86
7.4 Praxisnaher Vergleich 89

8. Zusammenfassung 90

1. Einleitung

Motivation des Projektes war es, die Eigenschaften von PLA mit geeigneten Füllstoffen gezielt zu verbessern. Im Fokus stehen die drei Anwendungsrichtungen, bzw. Verarbeitungsformen des thermoplastischen Materials: Formkörper, Fasern und Folien.

Der vorliegende Abschlussbericht schildert im Fraunhofer IAP durchgeführte Arbeiten. Zu Beginn wurden die im IAP zur Verfügung stehenden nativen PLA-Typen charakterisiert und beispielhaft an Prüfstäben aus einer PLA-Type Versuche zur Lagerung in Wasser durchgeführt. Es wurden Compositmaterialien aus den Matrix-Faser-Kombinationen PLA-Rayon, PLA-Jute und PLA-Sisal hergestellt und charakterisiert. Ergänzend wurden auch PLA-Gewebe-Verbunde mit in die Untersuchungen einbezogen. Sowohl bei Compositmaterialien auf PLA-Rayon-Basis, als auch bei nativem PLA konnte die Zugabe nanoskaliger Additive realisiert werden. So wurden Schichtsilikate, Carbonanotubes (CNT) und Farb-Masterbatche auf der Basis von Ecoflex zu Compositen verarbeitet und charakterisiert. An PLA-Nanocompositen unterschiedlicher Herstellungswege wurden Interkalierungsversuche und Exfolierungsnachweise durchgeführt. Aus den meisten hergestellten Compositmaterialien wurden Prüfstäbe, Fasern, Vliese und Folien gefertigt. Neben Prüfungen zur Ermittlung der mechanischen Charakteristika, einschließlich der Wärmeformbeständigkeit von Formkörpern wurden an Folien Permeationsversuche durchgeführt. Erkenntnisse, die während der Laufzeit des Projektes gewonnen wurden, sind unmittelbar bei der Herstellung neuer Nanocomposite berücksichtigt worden; beispielsweise wurde im IAP ein anorganisches Schichtsilikat mit organischen Kationen modifiziert und in Form eines PLA-Nano-Composits zu Formkörpern und Fasern verarbeitet.

2. Charakterisierung verschiedener PLA-Typen

In diesem Kapitel werden die im IAP derzeit verwendeten PLA-Sorten charakterisiert. Alle sind kommerziell erhältlich und stammen von der Firma Natureworks und lassen sich nach Herstellerangaben in verschiedene Typen einteilen. Die Zuordnung erfolgt meist nach dem gewünschten Endprodukt; so sind beispielsweise unter den in diesem Bericht betrachteten PLA-Typen eine Bottle-Type, eine Extrusions-Type, sowie zwei Film-Typen. Im IAP wurden die Typen im Hinblick auf ihre Molmasse, dem Drehwinkel, dem D-Anteil, dem Schmelzindex, der Wärmeformbeständigkeit und der kalorimetrischen Charakteristika untersucht. In einem Unterkapitel wird die Hydrolysebeständigkeit von Prüfstäben, die aus PLA gefertigt wurden diskutiert.

2.1 Charakteristika der betrachteten PLA-Typen

Experimentelles

Die Molmassen wurden mit einer GPC-Anlage von Waters mit 3 Säulen ermittelt. Als Lösemittel wurde Methylenchlorid verwendet. Der Drehwinkel wurde in einer 1 %igen Chloroformlösung mit einem Polarimeter des Typs Jasco P-1030 ermittelt. Der Schmelzflussindex MFI wurde mit dem MPX 62.92 der Firma Göttfert ermittelt, verwendet wurde ein Gewicht von 2,16 kg (210 °C). Glasübergangstemperatur Tg, Schmelztemperatur Ts und Schmelzenthalpie ΔH wurden mit einer DSC 7 von Perkin Ellmer bestimmt. Für die Ermittlung der Wärmeformbeständigkeit wurden mit der Spritzgussmaschine 22A der Firma BOY Prüfstäbe hergestellt; der HDT-Wert wurde durch Aufzeichnung der Biegelinie eines Dreipunkt-Biegeversuchs an Luft mit einer DMA 2980 von TA-Instruments ermittelt. Röntgenplanfilmaufnahmen wurden mit einem Bruker-Filmkammermessplatz angefertigt und naßchemisch entwickelt.

Ergebnisse

Tabelle 1: Molmassen, Drehwinkel und D-Anteile bisher betrachteter PLA-Typen

PLA Sorte	IAP-Bezeichnung	Mn	Mw	Mz	Drehwinkel	D-Anteil	Bemerkung
Natureworks 2002D	PLA Inone	84000	159000	261000	-143,3°	4%	Pellets
Natureworks 7000D	PLA Merzenich	79305	148954	-	-143.3°	4%	Pellets
Natureworks 3051D	PLA Einsiedel	83000	136000	202000	-146°	3%	Pellets
Natureworks 3051D	PLA Einsiedel	77000	139000	216000			Nach 1. DL
Natureworks 3051D	PLA Einsiedel	76000	142000	210000			Nach 2. DL
Natureworks 6252 D	PLA Ebeling	45000	73000	115000	- 154,66°	1%	Pellets
Natureworks 4042D	PLA Kassel	92009	170830	267000	-144,05°	4%	Pellets
Natureworks 3251D	PLA 3251D	55448	95862	145536	-152,7°	2%	Pellets

In Tabelle 1 sind die ermittelten Molmassewerte wiedergegeben. Werden beispielsweise die Zahlenmittel Mn betrachtet, so hat die Type 4042D die größte Molmasse, die Typen 6252 und 3251D haben vergleichsweise geringe Molmassen. Die aus den ermittelten Drehwinkeln folgenden D-Anteile liegen zwischen 1 % und 4 %; hier fällt auf, dass PLA-Typen mit geringer Molmasse auch die wenigsten rechtsdrehenden Moleküle besitzen.

Tabelle 2: IAP-Bezeichnungen, empfohlene Anwendung der jeweiligen Type, ermittelte MFI-Werte, ermittelte HDT-A-Werte, ermittelte Glasübergangstemperaturen Tg sowie die ermittelten Schmelztemperaturen Tm und Schmelzenthalpien ΔH

PLA Sorte	IAP-Bezeichnung	Typ	MFI	HDT-A	Tg	Tm	ΔH
			[g/10 min]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
Natureworks 2002D	PLA Inone	Extrusion	45	56	57	147	24 / 31
Natureworks 7000D	PLA Merzenich	Bottle	32	54	62	149	20
Natureworks 3051D	PLA Einsiedel	Spritzguss	35	55	62	147	29
Natureworks 6252D	PLA Ebeling	Faser	60	-	55	170	42
Natureworks 4042D	PLA Kassel	Film	18	49	59	148	34
Natureworks 3251D	PLA 3251D	Spritzguss	154	50	58	169	42

Beim Diskutieren der Molmassen soll bereits hier auf einen Vorversuch eingegangen werden, bei dem die thermische Stabilität der Molekülketten von PLA betrachtet werden soll. PLA der Type 3051D wurde zweimal geschmolzen, indem das Material zwei Extrusionsgänge durchlief. Mit diesem Versuch soll sichergestellt werden, dass die Molkülketten des PLA beim späteren Compoundieren nicht wesentlich kürzer werden. Selbstverständlich wird die reale thermische Belastung durch das Einbringen von Füllstoffen größer sein. Tabelle 1 kann entnommen werden, dass sich die Molmassewerte nach den Extrusionsgängen nur minimal ändern.

Die geringe Molmasse von 3251D führt folgerichtig zu einem vergleichsweise hohen MFI-Wert, wie Tabelle 2 entnommen werden kann. Ermittelte HDT-A-Werte liegen zwischen 49 °C und 56 °C. In Tabelle 2 aufgelistete Glasübergangstemperaturen Tg liegen zwischen 55 °C und 62 °C. Hier fällt auf, dass die ermittelten Glasübergangstemperaturen über den HDT-A-Werten liegen; kennzeichnet der Tg-Wert die beginnende Molekülbeweglichkeit, wundert es zunächst, dass die Randfaserbiegung schon unter Tg mehr als 0,2 % beträgt. Die ermittelten Schmelztemperaturen liegen mit zwei Ausnahmen sehr dicht zusammen. Die meisten der hier betrachteten PLA-Typen haben einen Schmelzpunkt zwischen 147 °C und 149 °C; PLA-Type 3251D hat seinen Schmelzpunkt bei 169 °C, PLA-Type 6252D hat seinen Schmelzpunkt bei 170 °C. Hier fällt auf, dass Proben mit hohen Schmelztemperaturen vergleichsweise geringe D-Anteile aufweisen. Für diese Proben wurden zudem auch die größten Schmelzenthalpien ermittelt.

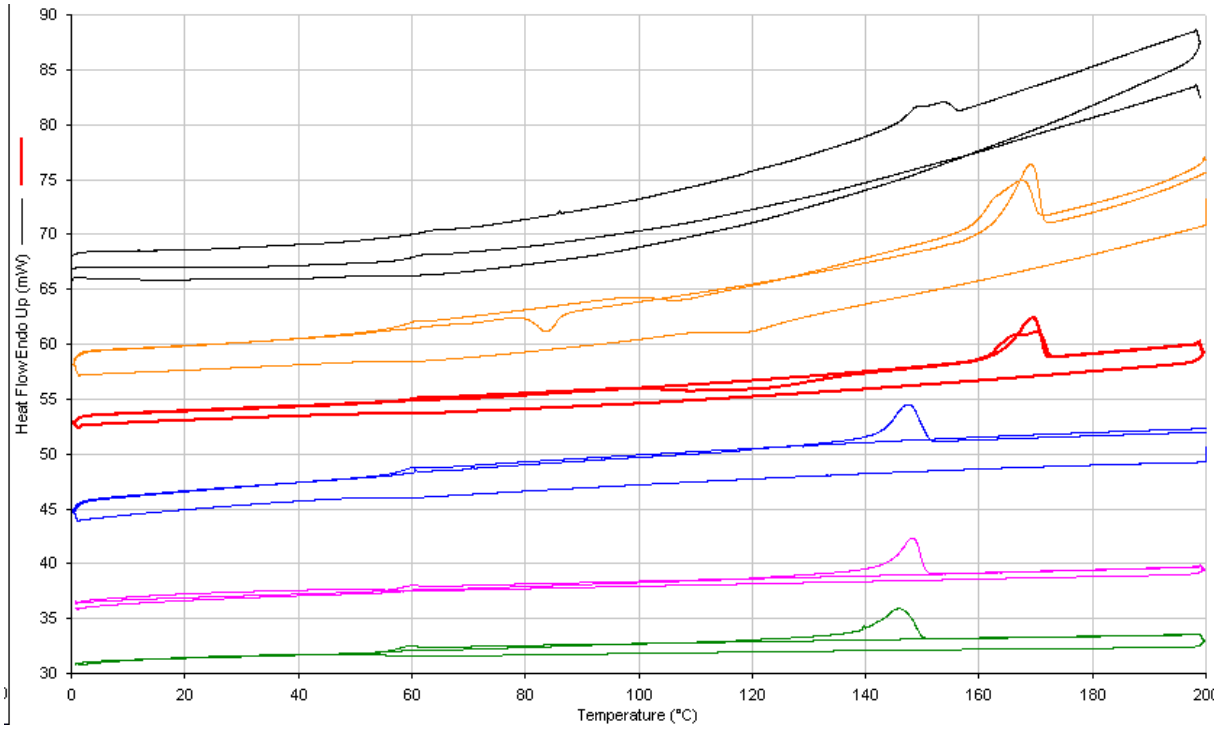

Abbildung 1: DSC-Kurven betrachteter PLA-Typen, schwarz = 7000D, orange = 3251D, rot = 6252, blau = 3051D, violett = 4042D und grün = 2002 D

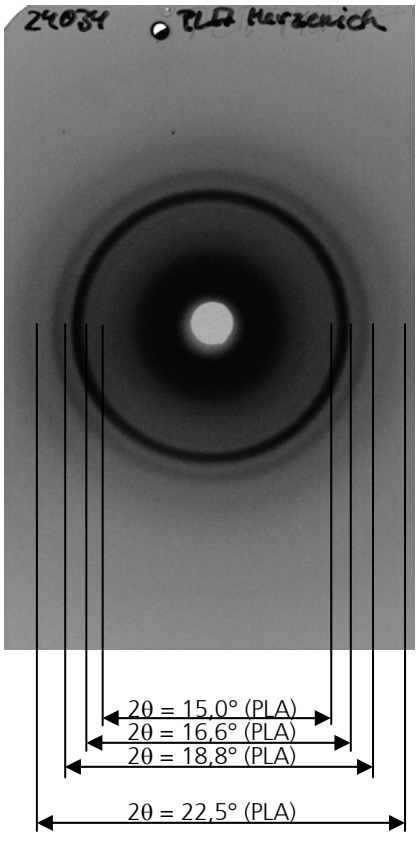

Abbildung 2: Planfilmaufnahme eines PLA-Pellets der Type 7000D

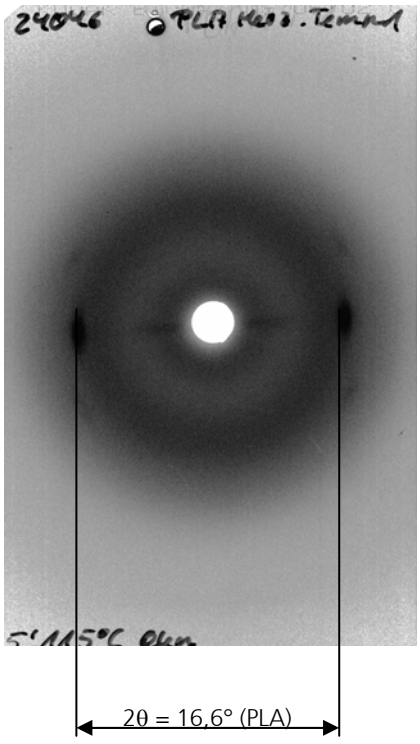

Abbildung 3: Prüfstab aus 7000D, 5 min bei 115 °C getempert

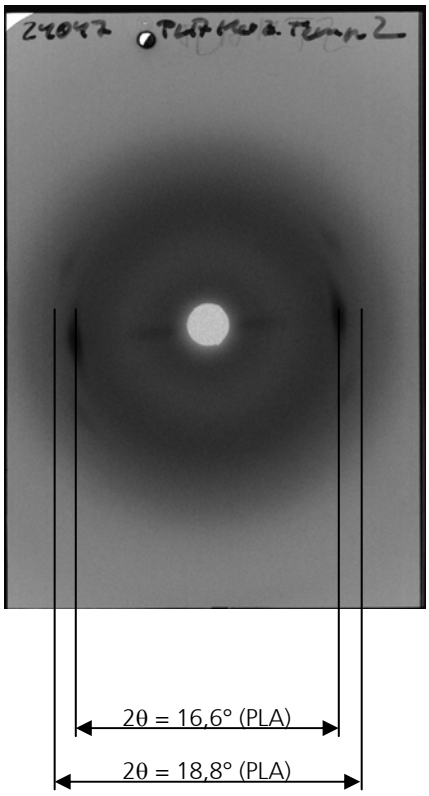

Abbildung 4: Prüfstab aus 7000D,
5 min bei 125 °C getempert

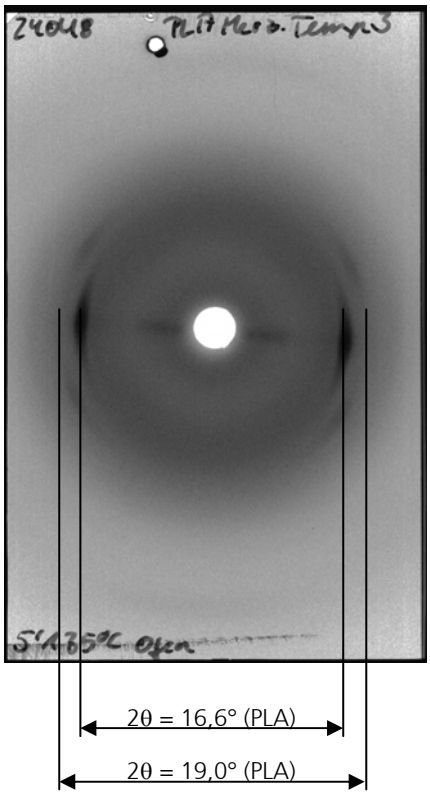

Abbildung 5: Prüfstab aus 7000D,
5 min bei 135 °C getempert

PLA 3251D unterscheidet sich auch noch in einer weiteren Charakteristik von den anderen Typen. In Abbildung 1 sind die DSC-Kurven der betrachteten PLA-Pellets wiedergegeben. Deutlich sind bei ca. 60 °C die Plateaus der Glasübergänge zu erkennen, bei ca. 150 °C folgen die Peaks der endothermen Schmelzvorgänge, Probe 3251D schmilzt erst bei 170 °C (orangefarbene Kurve).

Werden nun die Abkühlvorgänge betrachtet (in Abbildung 1 meist die untersten Linien), so zeigt Probe 3251D bei ca. 120 °C den schwachen Peak eines exothermen Ereignisses, der im Allgemeinen als Kristallisationsvorgang interpretiert wird. Die Kurven der anderen Typen lassen einen solchen Peak nicht erkennen. Auch die Kurve des zweiten Aufheizvorgangs (meist die mittlere Linie) lässt bei Probe 3251D eine Besonderheit erkennen. Bei ca. 85 °C ist deutlich der Peak eines exothermen Ereignisses zu erkennen, der auf eine Nachkristallisation hinweist. Probe 6252 zeigt ein ähnliches Verhalten, wird jedoch in diesem Bericht nicht weiter betrachtet.

Die kaloriemetrischen Untersuchungen zeigen, dass die meisten PLA-Typen nachdem sie einmal geschmolzen sind, beim Abkühlen keine oder nur geringe Kristallisationsneigung zeigen. Abbildung 2 zeigt die Röntgen-Planfilmaufnahme eines Pellets der PLA-Type 7000D. Das Beugungsbild stammt von isotrop verteilten Kristallen.

Das Beugungsbild eines Prüfstabs aus diesem PLA-Typ zeigt ein völlig amorphes Beugungsbild. Erst wenn der Prüfstab getempert wird, zeigen die Beugungsbilder wieder Interferenzen von Kristallen. Der Vorgang der Nachkristallisation kann anhand der Beugungsbilder in den Abbildungen 3, 4 und 5 beobachtet werden. Die Planfilmaufnahmen stammen von Prüfstäben, die 5 Minuten lang bei 115 °C, 125 °C und bei 135 °C in einem Umluftofen getempert wurden.

Auf allen Aufnahmen lässt sich vor allem ein Reflex bei $2\theta = 16{,}6°$ lokalisieren; er ist jedoch nicht kreisförmig sondern sichelartig ausgeprägt. Solche Beugungsbilder werden im Allgemeinen als ein Hinweis auf orientierte Kristallite in der Probe interpretiert. Weiter kann beobachtet werden, dass mit zunehmender Ofentemperatur die sichelförmigen Reflexe immer ausgeprägter erscheinen; hier kann angenommen werden, dass durch das Tempern bisher noch nicht kristallisierte Bereiche nachkristallisieren.

Die Beobachtung, dass die anfangs kristallinen PLA-Pellets nach dem Spritzgießvorgang zunächst nicht kristallin sind, kann erklären, dass der HDT-A-Wert der Prüfstäbe unter dem Tg der Pellets liegt (vgl. Tabelle 2).

2.2 Charakterisierung der Hydrolysebeständigkeit von PLA

In diesem Kapitel werden Versuche diskutiert, welche die Hydrolysebeständigkeit von PLA charakterisieren sollen. Wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur der betrachteten PLA-Typen lag es nahe, Versuche sowohl über als auch unter Tg durchzuführen. Es wurden Schulterstäbe aus der PLA-Type 2002D über verschieden lange Zeitspannen in Wasser gelagert. An den Proben wurden Zugversuchprüfungen, Molmasseermittlungen und EM-Untersuchungen durchgeführt.

Experimentelles

Für die Lagerung in Wasser wurde in alle zu betrachtenden Prüfstäbe an einer Schulter ein ca. 3 mm großes Loch gebohrt. Aufgefädelt auf einem Metalldraht wurden die Prüfstäbe so in eine Glaswanne gehängt, dass sie sich nicht berühren. Die Wassertemperatur betrug in der ersten Versuchsreihe 40 °C, in der zweiten 80 °C. Eine Temperaturkonstanz wurde durch Lagerung in einem Umluftofen gewahrt. Alle 24 Stunden wurden 3 Prüfstäbe entnommen und an ihnen Zugversuchprüfungen durchgeführt. Es wurde eine Zwick Universalprüfmaschine 1445 zur Ermittlung der mechanischen Charakteristika verwendet. EM-Aufnahmen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop JSM6330F angefertigt.

Ergebnisse

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aus den durchgeführten Zugversuchprüfungen wiedergegeben. Die Versuchsdauer der Lagerung in 40 °C warmen Wasser betrug 30 Tage, wobei innerhalb der ersten 7 Tage täglich Prüfkörper entnommen und charakterisiert wurden. Prüfkörper, die in 80 °C warmen Wasser gelagert wurden, konnten nur nach einem Tag charakterisiert werden. Bereits nach 2 Tagen Lagerung waren die Prüfkörper so zerbrechlich, dass sie nicht in der Spannvorrichtung der Zugprüfmaschine fixiert werden konnten; nach 7 Tagen wurde diese Versuchsreihe abgebrochen.

Ein Vergleich der ermittelten Festigkeitswerte von Prüfkörpern, die in 40 °C warmen Wasser lagerten zeigt, dass die Festigkeit mit fortschreitender Lagerdauer geringer wird. Die Zugfestigkeit von nativen, nicht in Wasser gelagerten Prüfstäben, beträgt 68,6 MPa, die Zugfestigkeit von Prüfstäben, die 30 Tage in Wasser lagerten beträgt 60,4 MPa. Dies bedeutet, dass die Festigkeit nach 30 Tagen noch 88 % der Anfangsfestigkeit beträgt.

In Abbildung 6 sind die ermittelten Zugfestigkeitswerte der nativen Proben und der Proben, die in 40 °C warmen Wasser gelagert wurden graphisch dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Festigkeitskennwerte der in Wasser gelagerten Prüfstäbe geringer ist, als die der nativen Prüfstäbe. Abbildung 6 zeigt zudem, dass die Festigkeitsabnahme nicht gleichmäßig erfolgt; es ist erkennbar, dass bereits nach dem ersten Tag die Festigkeitsabnahme dem Betrag nach am größten ist.

Die Moduli der in Wasser gelagerten Prüfköper sind etwas geringer, als der E-Modul der nativen Prüfstäbe (s. Tabelle 3). Ermittelte Bruchdehnungen liegen zwischen 5,7 % und 9,1 %, ein Unterschied lässt sich im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen nicht diskutieren.

Bei Prüfstäben, die bei 80 °C in Wasser gelagert wurden, fiel die Zugfestigkeit nach einem Tag auf 91% der Anfangsfestigkeit.

Tabelle 3: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen

	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 2002D nativ	68,6	0,5	2,87	0,01	6,6	2,1
Lagerung bei 40 °C						
Tag 1	63,4	0,5	2,69	0,01	5,7	1,3
Tag 2	61,8	0,7	2,63	0,01	7,2	1,1
Tag 3	61,5	0,2	2,6	0,1	7,1	1,6
Tag 4	60,7	1,3	2,7	0,03	9,1	1,9
Tag 5	61,7	0,2	2,69	0,02	7	0,8
Tag 6	61,3	0,5	2,63	0,05	8	2,3
Tag 7	61,5	0,4	2,64	0,02	7,5	0,5
Tag 30	60,4	2,2	2,68	0,03	6,8	1,7
Lagerung bei 80 °C						
Tag 1	62,2	1,3	3	0,01	9,5	1,8
Tag 2 bis Tag 7	nicht	messbar	nicht	messbar	nicht	messbar

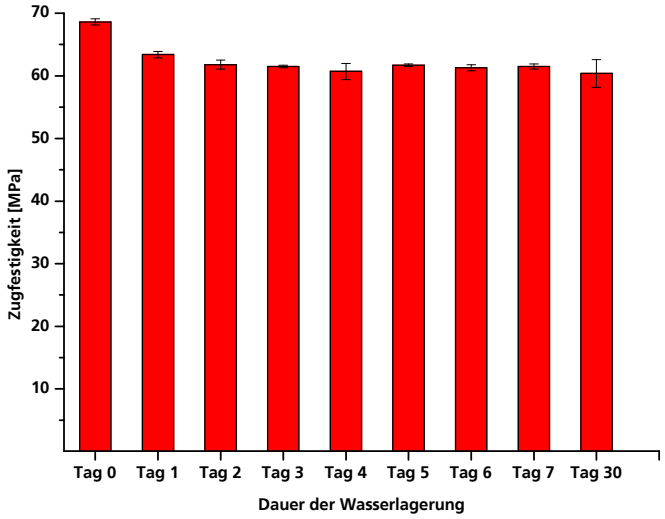

Abbildung 6:Ermittelte Zugfestigkeitswerte von Prüfstäben, die in 40 °C warmen Wasser gelagert wurden

In Tabelle 4 sind die Masseänderungen der in diesen Versuchsreihen betrachteten Prüfstäbe aufgelistet. Die Massewerte der Prüfstäbe, die in 40 °C warmen Wasser gelagert wurden nahmen zischen 0,36 % und 0,68 % zu. Auch die Prüfstäbe, die in 80 °C warmen Wasser gelagert wurden, nehmen zunächst an Masse zu, beginnen jedoch am 4. Tag wieder geringer zu werden.

Besonders deutlich wird diese Beobachtung in Abbildung 7. Darin kennzeichnen die roten Punkte die Masseänderungen der Prüfstäbe, die bei 80 °C gelagert wurden und die blauen Punkte die Masseänderungen der Prüfstäbe, die bei 40 °C gelagert wurden. Es fällt auf, dass die Masseänderungen von Prüfstäben, die bei 40 °C in Wasser gelagert wurden sehr viel geringer sind, als die der Prüfstäbe, die in 80 °C warmen Wasser gelagert wurden.

Tabelle 4: Masseänderungen der Prüfstäbe

Zeit	40 °C	80 °C
[Tage]	Δm [%]	Δm [%]
1	0,36	0,97
2	0,47	1,27
3	0,52	2,11
4	0,54	0,47
5	0,60	-3,62
6	0,59	-6,39
7	0,61	/
30	0,68	/

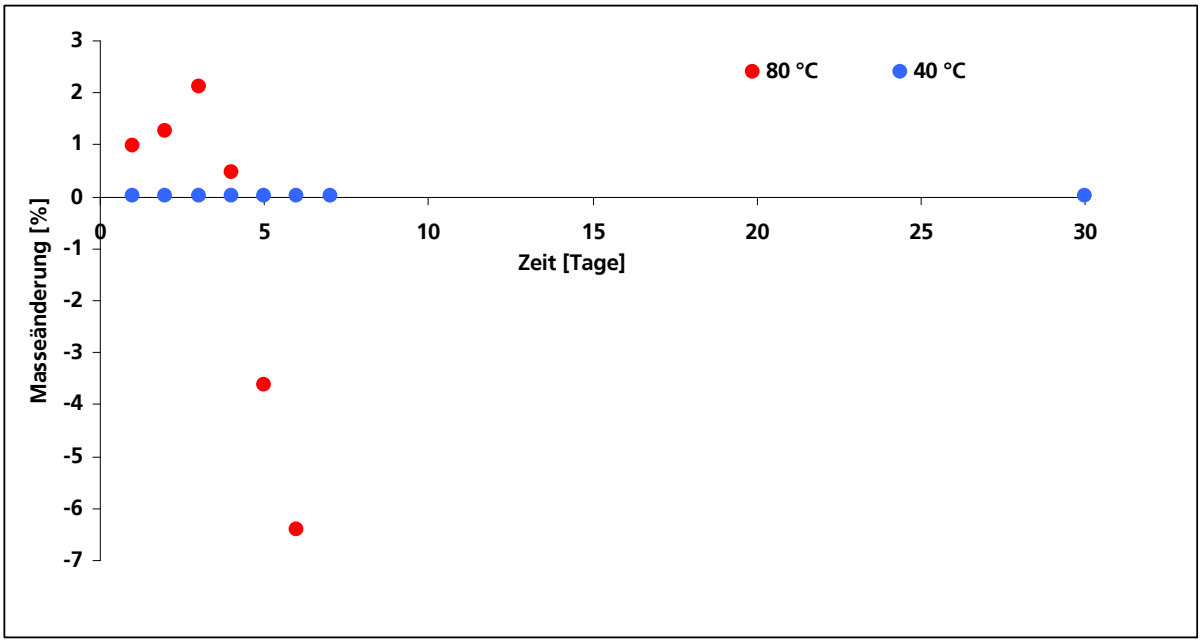

Abbildung 7: Masseverluste der Prüfstabe, die in Wasser gelagert wurden; rot = bei 80 °C, blau = bei 40 °C

Tabelle 5 gestattet einen Vergleich der Molmassen von Prüfstäben die bei 40 °C, bzw. bei 80 °C in Wasser gelagert wurden. Sowohl bei der Versuchsreihe bei 40 °C, als auch bei der Versuchsreihe, die bei 80 °C durchgeführt wurde zeichnet sich der deutliche Trend ab, dass mit längerer Verweildauer der Prüfstäbe im Wasser die Molmasse geringer wird. In Abbildung 8 sind die ermittelten Molmassewerte doppellogarithmisch aufgetragen. Die Molmassewerte der Proben, die bei 40 °C gelagert wurden sind blau dargestellt, rot die Molmassewerte der Proben, die bei 80 °C gelagert wurden. Es wird deutlich, dass der Abbau der Molmasse während einer Lagerung bei 80 °C wesentlich stärker ist, als während einer Lagerung bei 40 °C.

Tabelle 5: Ermittelte Molmassewerte von Prüfstäben nach Lagerung in Wasser

Lagerdauer	bei 80 °C			bei 40 °C		
[Tage]	Mn	Mw	Mz	Mn	Mw	Mz
0	84000	159000	261000	84000	159000	261000
1	55000	104000	168000	67800	136000	233000
2				68600	135000	225000
3				67300	133000	222000
4	1800	3800	6000	63900	135000	232000
5				67400	133000	230000
6				66300	129000	220000
7				65300	128000	221000
30	478	884	1300	62000	122000	203000

Abbildung 9 erlaubt einen Vergleich der Molmasseverteilungen von Prüfstäben, die bei 80 °C in Wasser gelagert wurden. Auf der logarithmisch skalierten Abszisse wurden die Molmassewerte aufgetragen. Die rote Verteilungskurve charakterisiert die Molmasse der nativen Prüfstäbe, die blaue Kurve die der Prüfstäbe, die einen Tag im Wasser lagerten. Beide Kurven haben vergleichbare Halbwertsbreiten und Flächeninhalte. Die blaue Verteilungskurve ist etwas nach links, also in Richtung kleinerer Molmassen versetzt. Hier kann ein gleichmäßiger Abbau der Molmasse angenommen werden. Hervorzuheben ist die Molmassenverteilung, die bei Prüfstäben nach einer Lagerdauer von einer Woche ermittelt wurde. Die violette Kurve zeigt deutlich eine bimodale Verteilung, so dass hier ein ungleichmäßiger Kettenabbau angenommen werden kann. Nach einer Lagerdauer von 30 Tagen ist eine Vereinheitlichung der Kettenlänge zu erkennen, da die bimodale Verteilung nur noch schwach vorhanden ist, wie die grüne Kurve zeigt.

Die EM-Aufnahme in Abbildung 10 zeigt die Oberfläche eines nativen Prüfstabs, der nicht in Wasser lag. In den Abbildungen 11 und 12 können die Oberflächen von Prüfstäben betrachtet werden, die einen Tag, bzw. eine Woche in Wasser lagen. Die Oberfläche des nativen Prüfstabs ist glatt und eben, die des Prüfstabs der einen Tag bei 40 °C in Wasser lag ist demgegenüber vergleichsweise rau. Nach einer Woche Lagerung im Wasser bei 80 °C zeigen sich an der Oberfläche des Prüfstabs mehrere 100 µm lange Risse; vereinzelt sind kleine heraus getrennte Partikel zu erkennen. Das Herauslösen von Partikel nach einer Lagerdauer von ca. einer Woche, kann den Gewichtsverlust der Proben, die bei 80 °C gelagert wurden erklären; es kann angenommen werden, dass in diesem Fall die Hydrolyse so weit vorgeschritten ist, dass die gelösten Partikel gravimetrisch messbar sind.

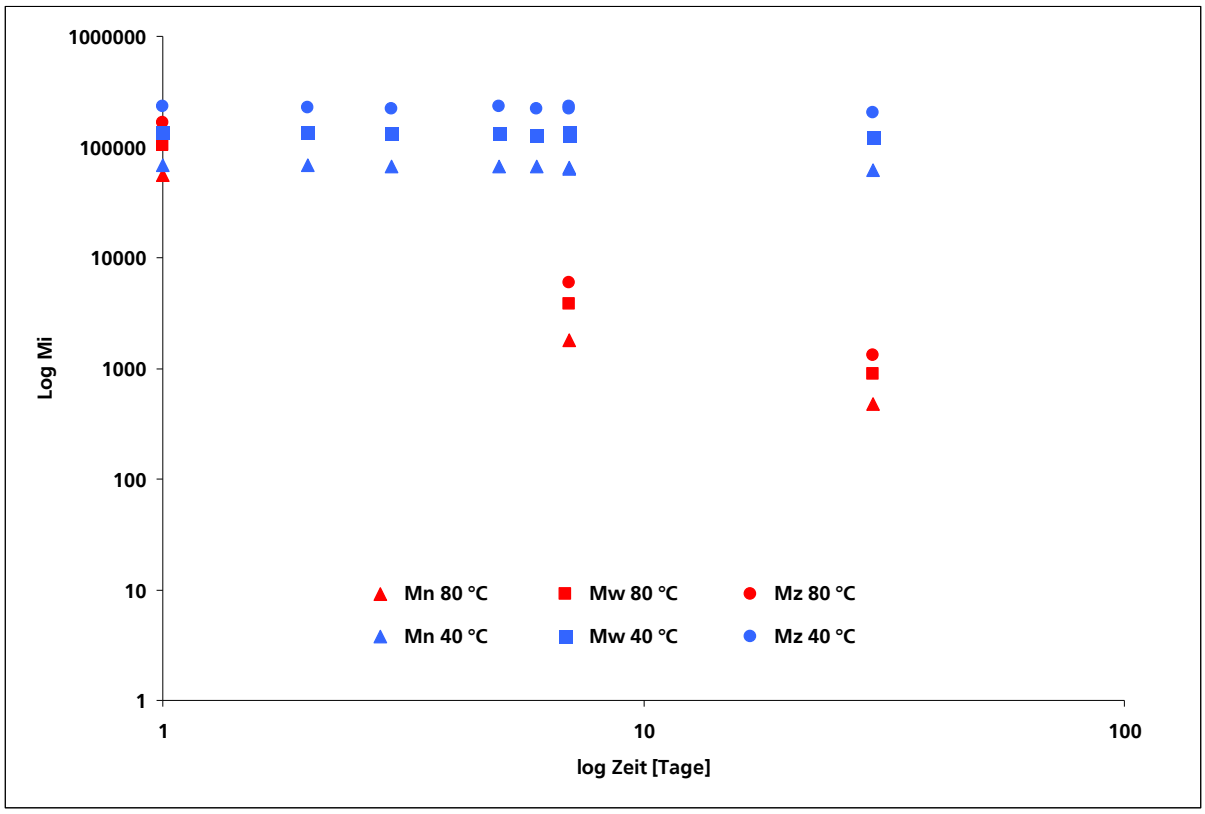

Abbildung 8: Ermittelte Molmassewerte von Prüfstäben, die in Wasser gelagert wurden

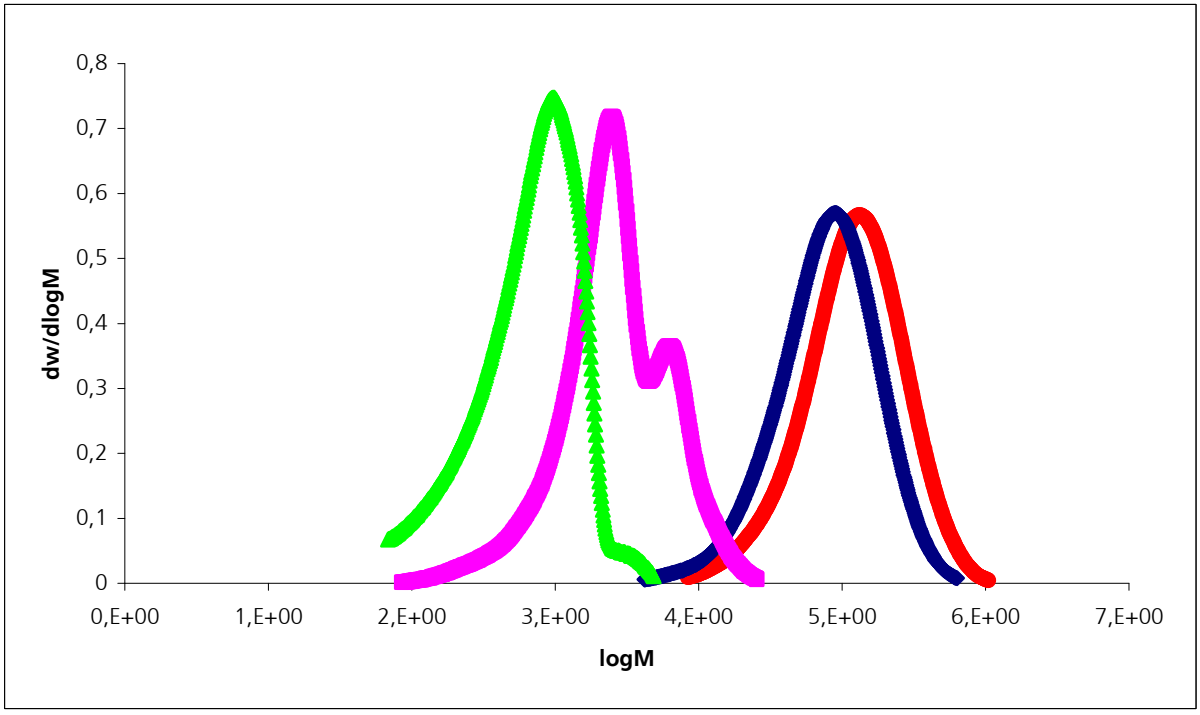

Abbildung 9: Molmasseverteilungen von Prüfstäben, die bei 80 °C in Wasser gelagert wurden; rot = native Probe, blau = 1 Tag gelagert, violett = 1 Woche und grün = 1 Monat gelagert

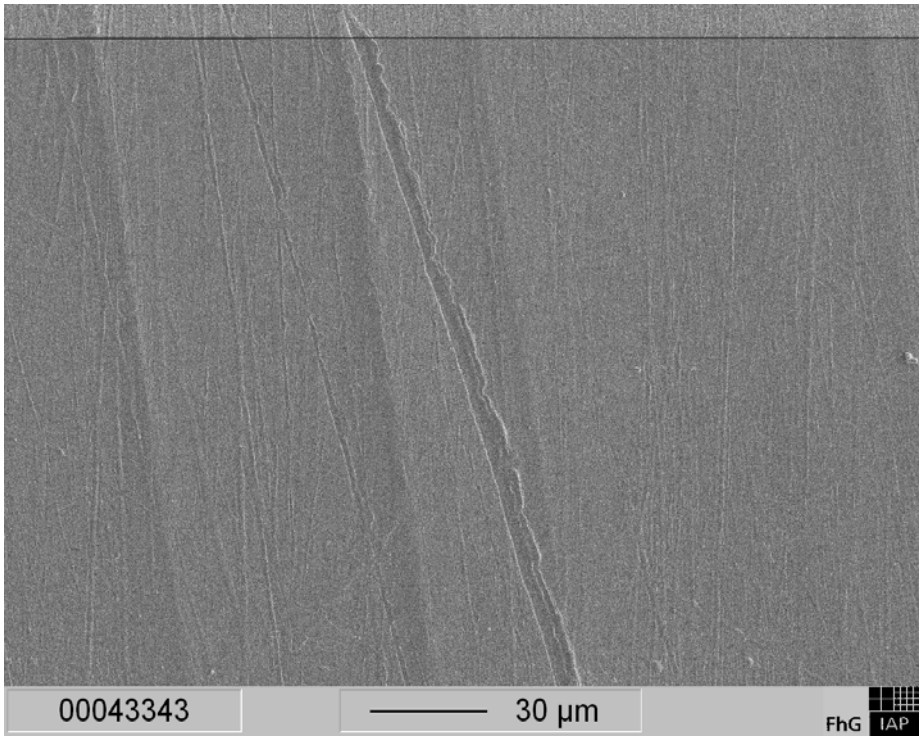

Abbildung 10:
EM-Aufnahme der Oberfläche des nativen Prüfstabs

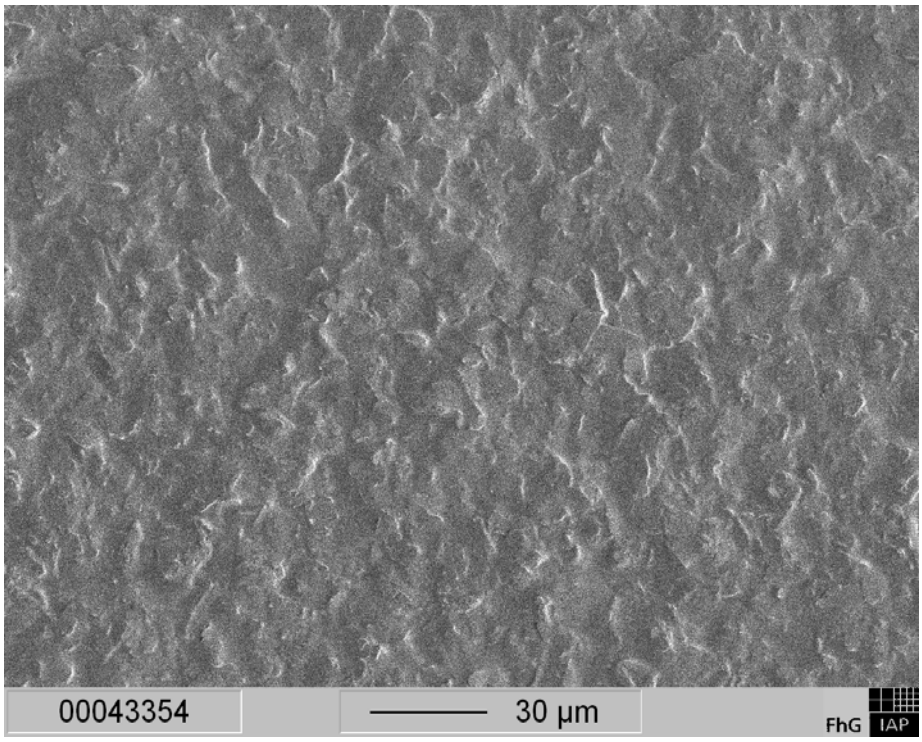

Abbildung 11:
EM-Aufnahme der Oberfläche des Prüfstabs nach einem Tag Lagerung in Wasser bei 40 °C

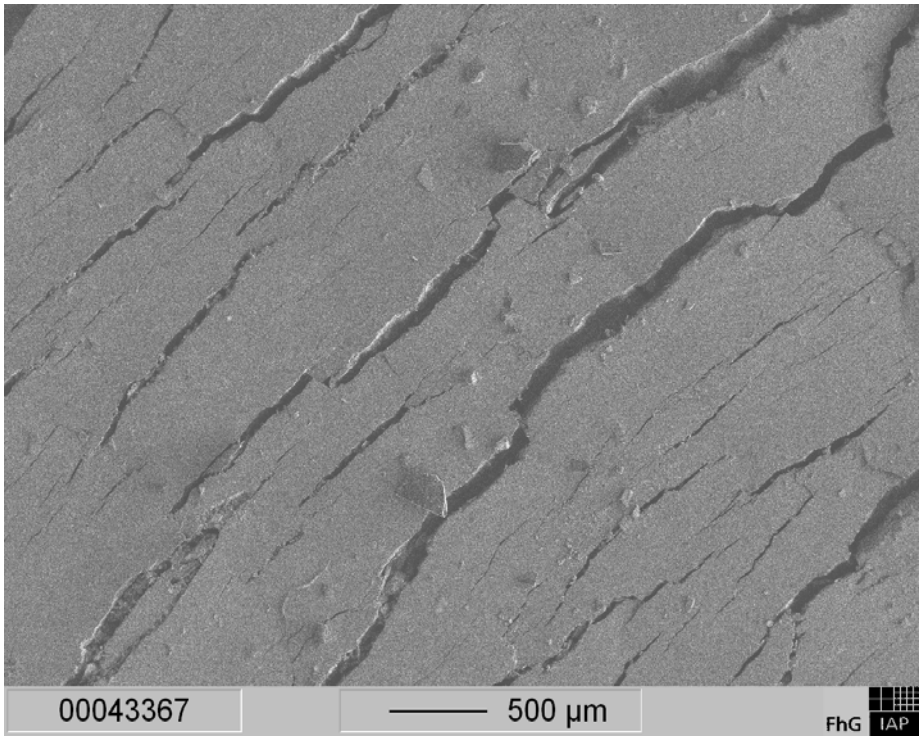

Abbildung 12:
EM-Aufnahme der Oberfläche des Prüfstabs nach einer Woche Lagerung in Wasser bei 80 °C

3. Herstellung und Charakterisierung von PLA-basierten Faserverbundwerkstoffen

3.1 PLA-Rayon-Composite

Das Einbringen von Fasermaterialien in thermoplastische Matrices führt im Allgemeinen zu verbesserten mechanischen Eigenschaften. Da das in diesem Projekt betrachtete PLA nicht nur biobasierend, sondern unter gewissen Bedingungen auch biologisch abbaubar ist, lag es nahe, ein ebenfalls biologisch abbaubares Fasermaterial heranzuziehen. Im IAP liegen fundamentale Erfahrungen bei der Herstellung von PP-Rayon-Compositen vor, daher wurde die Rayon-Faser RT700 von Cordenka für die meisten der betrachteten Composite ausgewählt.

Experimentelles

Die Herstellung von PLA-Rayon-Compositen geschah nach dem im IAP entwickelten zweistufigen Pultrusionsprozess. Verwendet wurde ein Doppelschneckenextruder von Bersdorff, mit einer Steuereinheit der Firma Haake. Der Extruder hat 8 Zonen, die Schnecken einen Durchmesser von 25 mm. Das verwendete Prozessfenster konnte sehr stark an das zur Herstellung von PP-Rayon-Compositen angelehnt werden. Die meisten PLA-Typen ließen sich bei 180 °C gut verarbeiten. Die Granulierung der Stränge erfolgte mit einem Granulator der Firma Collin. Es zeigte sich, dass das Granulieren eines heißen Strangs zu Pellets führte, die gut rieselfähig sind und eine geringe Schüttdichte aufweisen.

Aus den PLA-Typen 7000D, 3051D, 3251D und 4042D wurden Composite mit unterschiedlichen Faseranteilen hergestellt. Um einen ersten Eindruck vom Einfluss von Haftvermittlern auf die mechanischen Eigenschaften zu erhalten, wurde aus der PLA-Type 4042D ein Composit mit 3 Masseprozent des Haftvermittlers Fusabond P MD-353D hergestellt. Zudem wurde ein im IAP hergestellter Haftvermittler aus Dicumyl-peroxid und Maleinsäure-anhydrid in einem Composit mit der PLA-Type 7000D verarbeitet. Die Verarbeitbarkeit von nanoskaligen Zusatzstoffen wurde in Vorversuchen an Compositen aus der PLA-Type 3251D

getestet; hinzugegeben wurden die Nanofiller Dellite LVF und Dellite 43B von Laviosa. Auf die Einarbeitung eines im IAP modifizierten Schichtsilikats wir in Kapitel 4 eingegangen; die Charakteristika von Prüfstäben, die aus den hergestellten Compositmaterialien gefertigt wurden, werden in Kapitel 5 verglichen.

3.2 PLA-Sisal- und PLA-Jute-Composite

Aufbauend auf den Erkenntnissen der im ersten Zwischenbericht geschilderten Herstellung von PLA-Rayon-Compositen, wurden PLA-basierte Verbundwerkstoffe mit Sisal und mit Jute hergestellt. Diese Materialkombinationen sind sowohl biobasierend als auch bioabbaubar. Verwendet wurden Sisal-Faserrollen aus Brasilien und Jute-Endlosfasern aus Bangladesch. Der Titer des Sisalstranges betrug 3161 tex, der des Jutestranges 241 tex. Als Matrixmaterial wurde die PLA-Type 4042D von Natureworks herangezogen. Das Einbringen und Homogenisieren des Fasermaterials in die Matrix geschah mit dem im IAP entwickelten und oben beschriebenen Doppel-Pultrusions-Verfahren. Die Extrudertemperatur betrug bei diesen Versuchen immer 170 °C. Ein Haftvermittler wurde nicht hinzugegeben. Aus den hergestellten Verbundwerkstoffen wurden Prüfstäbe gefertigt, auf deren Charakteristika in Kapitel 5 eingegangen wird.

3.3 PLA-Gewebe-Verbunde

Großflächige Kunststoffbauteile erfordern oftmals eine zweidimensionale Verstärkung mit hochfesten Fasern. Üblich ist bisher die Verwendung von Glasfasermatten oder –geweben in Verbindung mit duroplastischen Reaktionsharzen. In zunehmendem Maße wird auch die Verstärkung thermoplastischer Matrixpolymere mit Glasfasergeweben hinsichtlich der Handhabbarkeit und der Einsatzmöglichkeiten geprüft. Biobasierte Fasern wie beispielsweise Celluloseregeneratfasern sind in diesem Einsatzbereich noch nicht zu finden. Es wurde im IAP ein Gewebe hergestellt und als Verstärkung zwischen zwei ebenfalls im IAP hergestellten PLA-Platten eingebracht.

Experimentelles

Hochfester Cellulosecord wird in der Reifenindustrie nur als gedrehtes oder ungedrehtes Garn eingesetzt. Gewebe aus diesem Material sind in kommerzieller Form nicht erhältlich. Aus diesem Grund wurden im IAP mit der Bandwebmaschine der Firma Jakob Müller AG aus Frick (Schweiz) Gewebe produziert (Foto 3.1).

Für die Kett- und die Schussfäden wurde das in der Reifenindustrie übliche Garn Cordenka RT 700 mit einem Titer von 2440 dtex und einer Z-Drehung von 100 verwendet. Um eine möglichst hohe Zahl von Fadenverkreuzungen zu bekommen, wurde als Bindungstyp eine Leinwandbindung gewählt. Es wurde ein Gewebe mit einem Flächengewicht von 440 g/m² hergestellt (Foto 3.2).

Zu Vergleichszwecken wurden auch andere Gewebe aus den Naturfasern Baumwolle, Leinen, Jute und Hanf für die Herstellung von Verbunden eingesetzt. Tabelle 13 zeigt einige Charakteristika dieser Gewebe. Das Cordenka-Gewebe hat trotz des hohen Titers der Reifencord-Garne mit 440 g/m² etwa das gleiche Flächengewicht wie das Jutegewebe. Dies hat zur Folge, dass das Matrixpolymer im Verbund sehr gut in das Gewebe eindringen kann und die Fasern vollständig vom Polymer umschlossen werden. Die glatten Celluloseregeneratfasern lassen sich im Gegensatz zu den Naturfasern an den Verkreuzungspunkten zwischen Kette und Schuss sehr leicht verschieben. Das kann, wenn beim Pressvorgang das Matrixpolymer fließt, zu Verschiebungen der Fasern im Gewebe führen.

Foto 3.1:
Ablaufgestell mit Cordenka-Spulen und Bandwebmaschine (Webstuhl)

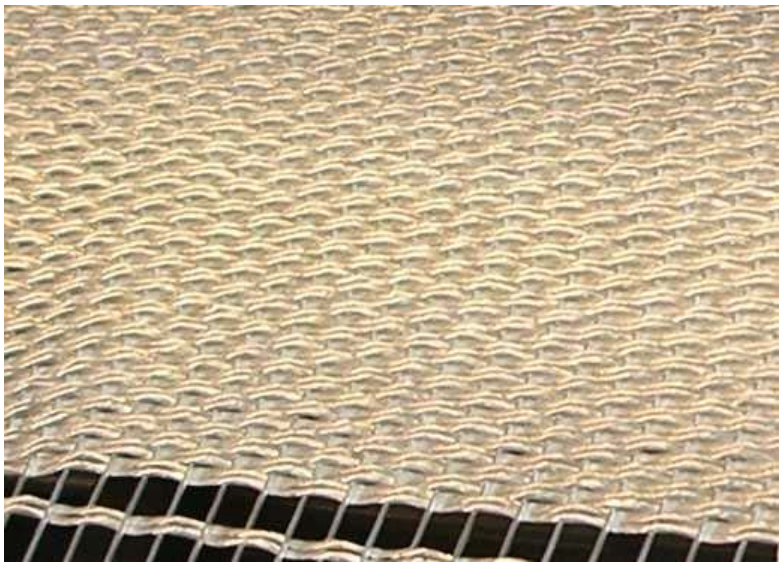

Foto 3.2:
Cordenka-Gewebe 440 g/m², die Kettfäden sind am unteren Bildrand gut erkennbar

Probe	Material	Flächengewicht [g/m²]	Fadenzahl Kette/Schuß	Bemerkung
GT001	Hanfgewebe E 17,5/15	95	1/1	Muster S7/481
GT002	Jutegewebe	460	2/2	
GT003	Leinengewebe Art. 57/4500	530	2/1	kalandriert
GT004	Leinengewebe Art. 57/4540	530	2/1	fäulnishemmend und hydrophob ausgerüstet
GT005	Baumwollgewebe Art. 57/4400	550	1/1	kalandriert
GT006	Cordenka RT 700 in Kette und Schuß	440	1/2	hergestellt aus Kette und Schuss mit jeweils 2440 dtex

Tabelle 1.13: Gewebetypen für 2-dimensionale Verbunde

Foto 3.3:
Plattenpresse 300 P

Das verwendete PLA liegt als Granulat vor. Für die Herstellung von Verbunden werden Platten oder Folien benötigt, damit während des Pressvorgangs zur Verbundherstellung das Fliessen des Matrix-Polymers nicht zu Veränderungen der Gewebestruktur führt. Mit einer Plattenpresse der Fa. Dr. Collin (Foto 3.3) haben wir deshalb zunächst PLA-Platten definierter Dicke erzeugt. Dazu wurden Rahmen in die Presse eingelegt, das Granulat eingefüllt und bei einer Temperatur von 185 °C wurde während des Aufschmelzens der Druck in mehreren Stufen auf 150 bar erhöht. Die Tabelle 14 zeigt typische Einstellungen der Plattenpresse, wie sie sowohl für die Herstellung der PLA-Platten als auch für die Herstellung der Verbunde genutzt wurden. Foto 4 zeigt ein Beispiel dieser PLA-Platten. Mit diesem Verfahren kann man Platten erzeugen, die höchstens im Randbereich einige wenige Luftblasen aufweisen. Durch den Rahmen wird, sobald die Plattendicke erreicht ist, der Druck auf die Schmelze stark reduziert.

Tabelle 3.2: Typische Pressbedingungen zur Plattenherstellung

Temperatur	185 °C
Stufe 1	1 bar, 2 min.
Stufe 2	3 bar, 2 min.
Stufe 3	5 bar, 2min.
Stufe 4	150 bar 5 min.
Kühlzeit	7 min.

Für die Verbund-Proben wurde jeweils zwischen zwei PLA-Platten eine Lage des Gewebes eingelegt. Die Gewebestücke wurden entsprechend der Rahmengröße aus dem ca. 300 mm breiten Webband herausgeschnitten. Sie wiesen deshalb keine Webkanten auf. Das Verpressen der einzelnen Lagen zu einem Verbund erfolgte wieder bei einer Temperatur von 185 °C nach der gleichen Technologie, die auch zur Herstellung der PLA-Platten genutzt wurde. Die Dicke der verwendeten PLA-Platten betrug 0,5 mm. Das überschüssige Matrixpolymer wird dabei über den Pressrahmen herausgedrückt

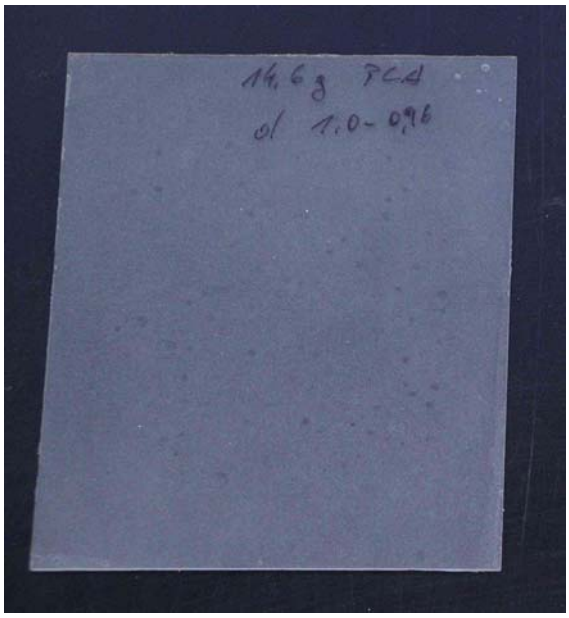

Foto 3.4:
Gepresste Platte aus PLA

Ergebnisse

Es lassen sich auch Verbunde aus mehreren Lagen Gewebe herstellen. 3.3 enthält eine Zusammenstellung der von uns verwendeten Gewebe. Das Hanfgewebe GT001 ergab allerdings nur Proben mit einem hohen Anteil von Blasen. Trotz des geringen Faseranteils im Verbund ließen sich diese Blasen nicht entfernen. Wir vermuten, dass entweder die Hanffasern selbst oder die Avivage der Fasern bei der Presstemperatur von 185 °C gasförmige Zersetzungsprodukte

bildet, die sich nicht aus dem Verbund entfernen lassen. Damit konnte dieses Material nicht mechanisch charakterisiert werden.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Verbunde wurden jeweils in Kett- und Schussrichtung Streifen aus den Verbund-Platten herausgesägt. In Tabelle 15 sind die mechanischen Eigenschaften zusammengefasst. Das Ausgangsmaterial Probe GP08-002 weist eine Festigkeit von 42 MPa, eine Bruchdehnung von 5,8 % und einen E-Modul von 2,0 GPa auf. Die Ergebnisse zeigen, dass einige Materialien sich in ihren jeweiligen mechanischen Eigenschaften in Kettfadenrichtung und in Schussfadenrichtung unterscheiden.

Im Verbund mit hydrophobiertem Leinengewebe bleibt in Kettfadenrichtung die Festigkeit annähernd erhalten und der E-Modul steigt auf 3,7 GPa aber die Bruchdehnung sinkt auf ca. ¼ des Ausgangswertes. Mit Cordenka-Gewebe als VerbundMaterial sinken die Festigkeit und der E-Modul in Kettfadenrichtung auf etwa die Hälfte der Ausgangswerte ab, dafür verdoppelt sich die Bruchdehnung. Die Ursache dafür liegt in der geringen Kettfadendichte von nur 2,1 Kettfäden/cm. Bei dem Cordenka-Gewebe sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben mit einer Gewebelage und mit drei Gewebelagen zu erkennen. Bei einer Gewebelage betrug der Faseranteil im Verbund 25,3 %, bei drei Gewebelagen 45,1 %.

Tabelle 3.3: Mechanische Charakteristika von PLA-Gewebe-Verbunden

Proben-Nr.	Probe	Gewebe	Gewebe-Typ	Platten-dicke mm	Probenaus-richtung	Festigkeit MPa	Bruch-dehnung %	E-Modul GPa
GP08-001	2*PLA 0,5mm + 1*Gewebe, 1mm-Rahmen	Cordenka	GT006	1,2	Kette	19	9,0	1,0
GP08-002	PLA, 2mm-Rahmen	ohne	---	1,8	---	42	5,8	2,0
GP08-003	4*PLA 0,5mm + 3*Gewebe, 2mm-Rahmen	Cordenka	GT006	2,3	Kette	20	10	1,3
GP08-004	Jute	Jute	GT002	1,1	Schuss	57	2,0	4,0
GP08-005	Leinengewebe hydrophob	Leinen	GT004	1	Schuss	62	2,4	4,6
GP08-006	Leinengewebe	Leinen	GT003	1,1	Schuss	82	3,7	4,7
GP08-007	Baumwolle	Baumwolle	GT005	1,2	Schuss	55	3,6	4,8
GP08-008	Jute	Jute	GT002	1,1	Kette	86	2,2	5,5
GP08-009	Leinengewebe hydrophob	Leinen	GT004	1,1	Kette	39	1,6	3,7
GP08-010	Leinengewebe	Leinen	GT003	1,1	Kette	53	2,4	3,8
GP08-011	Baumwolle	Baumwolle	GT005	1,2	Kette	54	3,9	4,7

Verbunde mit Jute, Leinen und Baumwolle weisen alle eine deutliche Erhöhung der Festigkeit und des E-Moduls gegenüber dem reinen PLA auf. Die Bruchdehnung der Verbunde reduziert sich gegenüber der des reinen PLA.

Die Verbunde mit Baumwolle haben in Kett- und Schussrichtung annähernd die gleichen Eigenschaften. Bei Verbunden mit Jute als Verstärkungsgewebe ist in Kettrichtung vor allem die Festigkeit aber auch der E-Modul erhöht gegenüber den entsprechenden Werten für die Schussrichtung. Bei den beiden verwendeten Typen des Leinengewebes zeigt jeweils die Schussrichtung gegenüber der Kettrichtung die besseren mechanischen Eigenschaften. Das

hydrophob und fäulnishemmend ausgerüstete Leinengewebe bildet offenbar keinen so guten Verbund mit dem Matrixpolymer PLA wie das unbehandelte, nur über den Kalander verdichtete Gewebe.

4. Herstellung und Charakterisierung von PLA-Nanocompositen

Die folgenden Versuche sollen einen Weg aufzeigen, nanoskalige Füllstoffe homogen in eine PLA-Matrix einzubringen. Zudem soll die Weiterverarbeitung zu Prüfstäben sichergestellt werden. Ziel ist es, mögliche Strukturänderungen, wie zum Beispiel verändertes Kristallisationsverhalten aufzuzeigen und den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu diskutieren.

4.1 Composite mit dem Füllstoff Dellite 43B

Experimentelles

In dieser Versuchsreihe werden Composite aus der PLA der Type 4042D und dem Füllstoff Dellite 43B betrachtet. Abbildung 4.1 zeigt den Füllstoff in einem REM-Bild. Beide Edukte wurden zunächst 12 Stunden lang bei 50 °C über P_2O_5 in einem Vakuumofen getrocknet. Das Homogenisieren geschah in zwei Schritten. Zuerst wurden die Edukte in einem Kneter der Firma Brabender bei 160 °C für 10 Minuten miteinander vermengt. Darauf folgend schloss sich ein Extrusionsschritt im Haake Mini-Lab Zweischneckenextruder an. Der ausgetragene Strang wurde zu Pellets granuliert bevor im Spritzgussverfahren Prüfstäbe gefertigt wurden. Die verwendeten Parameter der genutzten Spritzgussmaschine Haake Mini-Jet sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Auf dem beschriebenen Weg wurden 2 Composite mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt hergestellt; um die thermo-mechanische Vorgeschichte der zu betrachtenden Proben anzugleichen, durchlief auch natives, nicht mit Füllstoffen versehenes PLA den Herstellungsprozess. Im Folgenden werden Prüfstäbe aus drei Materialien betrachtet. PLA mit 2 Gewichtsprozent 43B, PLA mit 4 Gewichtsprozent 43B und natives PLA mit der gleichen Prozessvorgeschichte, wie die hergestellten Composite.

Zur Charakterisierung der morphologischen Struktur wurden an den hergestellten Prüfstäben EM-Untersuchungen und Röntgenweitwinkel-Beugungsexperimente durchgeführt. Die EM-Aufnahmen wurden mit einem TEM CM200 von Phillips und die Röntgenaufnahmen mit einem Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Bruker AXS aufgenommen. Um die Kristallisationsneigung charakterisieren zu können, wurden von getemperten Proben Röntgen-Planfilmaufnahmen angefertigt. Thermische Charakteristika wurden mit DSC-Untersuchungen ermittelt, zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuchprüfungen durchgeführt.

Tabelle 4.1: Verwendete Parameter beim Spritzguss

Temperatur des Zylinders	190°C
Schmelzetemperatur	50°C
Zeit zwischen Füllen und Einspritzen	3min
Einspritzdruck	1100 bar – 7s
Nachdruck	900 bar – 7s

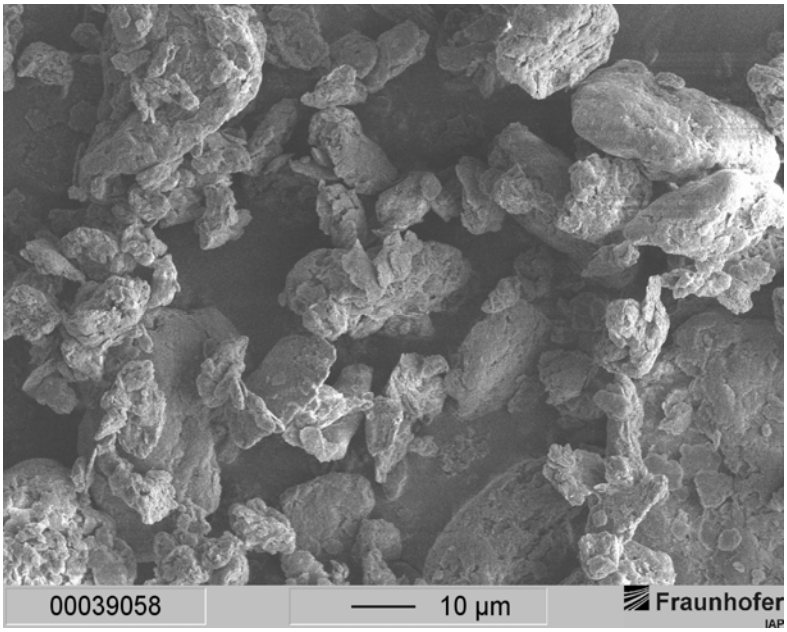

Abbildung 4.1:
REM-Aufnahme den Füllstoffs Dellite 43B

Ergebnisse

In Abbildung 4.2 ist die TEM-Aufnahme eines Ultrdünnschnitts eines Prüfstabs mit 4 % 43B abgebildet. Es ist eine homogene Verteilung des Füllstoffs zu erkennen. Hieraus kann geschlossen werden, dass sich der nanoskalige Zusatz bei den verwendeten Verarbeitungsparametern gut mit PLA vermengen ließ. Die Abbildungen 4.2 und 4.3 machen deutlich, dass der Füllstoff sehr gut interkaliert und mindestens partiell exfoliert wurde. Beide Abbildungen lassen eine Ausrichtung der Struktur zu erkennen. Hier kann auf eine Orientierung des Füllstoffs in Längsrichtung des Stabes, also in Spritzrichtung geschlossen werden.

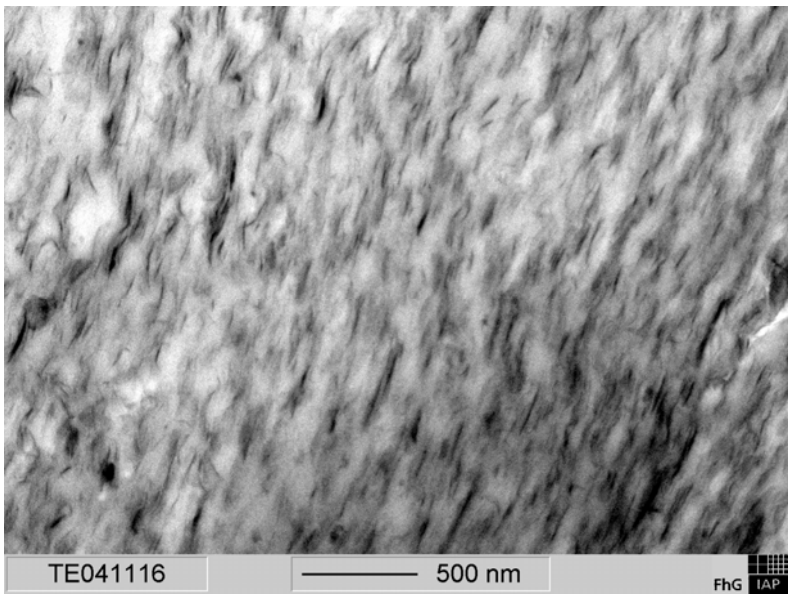

Abbildung 4.2:
TEM-Bild vom Composit mit 4% 43B

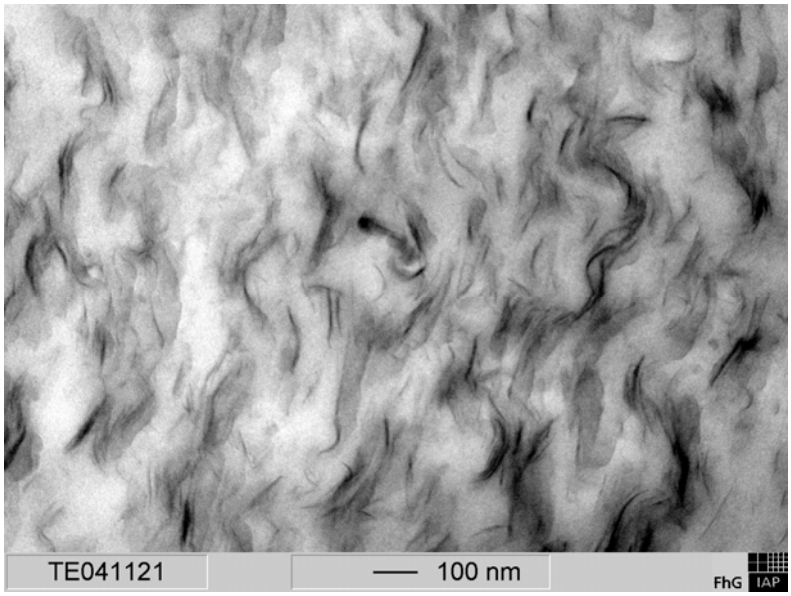

Abbildung 4.3:
TEM-Bild vom Composit mit 4% 43B

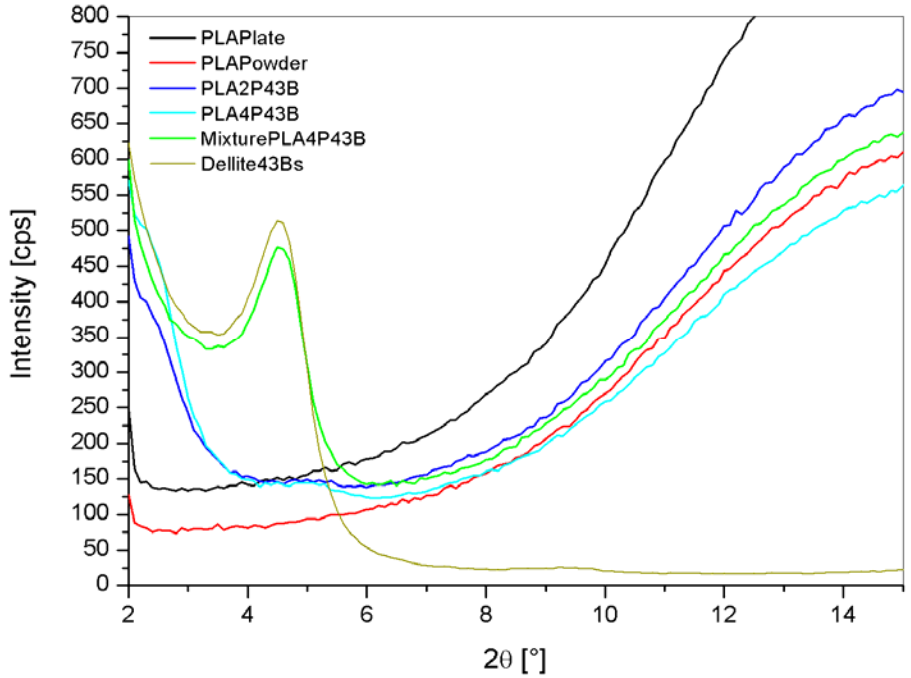

Abbildung 4.4:
Weitwinkelbeugungskurven

In Abbildung 4.4 sind Röntgenbeugungskurven unterschiedlicher Materialien gegenübergestellt. Die schwarze Beugungskurve charakterisiert reines PLA. Hier ist ein Anstieg der Intensität mit größer werdendem Beugungswinkel zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Kurve bei 2θ = 15° ein Maximum aufweisen wird, da diese Interferenz schon in Abbildung 2 gefunden wurde. Die olivfarbene Beugungskurve stammt von reinem 43B; hier ist bei 2θ = 4,5° deutlich ein Peak zu erkennen. Folgerichtig zeigt die Beugungskurve einer Mischung der Pulver von B43 und PLA bei 2θ = 4,5° einen Peak und lässt zudem einen Anstieg der gebeugten

Intensität in Richtung größer werdenden Beugungswinkel erkennen (hellgrüne Kurve). Die hergestellten Composite mit 2 %, bzw. 4 % Füllstoff lassen bei $2\theta = 4{,}5°$ eine nur schwach erhöhte Intensität erkennen. Hieraus muss geschlossen werden, dass durch die Interkalation keine oder nur noch wenig Netzebenen existieren, die den charakteristischen Peak des Füllstoffs erzeugen können. Zusammen mit den TEM-Aufnahmen kann somit eine Exfolierung, zumindest jedoch eine partielle Exfolierung, als nachgewiesen gelten.

Die Abbildungen 4.5 bis 4.12 zeigen Röntgen-Planfilmaufnahmen von Prüfstäben. Verglichen werden zunächst die Abbildungen 4.5, 4.8 und 4.10. Im Beugungsbild des Materials ohne Füllstoff (Abb. 4.5) lassen sich Interferenzen wenig orientierter Kristalle erkennen. Die Beugungsbilder der Composite weisen zudem vor allem bei höheren Winkellagen schwache Interferenzen isotrop verteilter Kristallit auf. Die Planfilmaufnahmen der bei 100 °C getemperten Proben lassen auf eine Nachkristallisation schließen. In allen getemperten Proben sind isotrop verteilte Kristallite entstanden. Ein Vergleich der Intensitäten der Interferenzen bei hohen Winkellagen lässt mit bloßem Augen darauf schließen, dass Proben längerer Temperzeit auch eine höhere Kristallinität besitzen.

DSC-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Schmelzenthalpien der Composite zu ermitteln. Aus den Versuchen in Kapitel 2 ist die Schmelzwärme der PLA-Type 4042D bekannt (vgl. Tabelle 2; $\Delta H = 34$ J/g). Um eine mögliche Nachkristallisation vor allem bei den mit dem nanoskaligen Füllstoff versehenen Compositen so gering wie möglich zu halten, wurde ein besonderes Heizregime gewählt. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 K/min bis kurz vor den Schmelzpunkt auf 130 °C aufgeheizt und dann mit einer geringeren Heizrate von 5 K/min weiter auf 200°C erhitzt. Somit sollte erreicht werden, dass das zu untersuchende Material während des Aufheizvorgangs so wenig wie möglich nachkristallisiert und nur die Schmelzwärme der zu betrachtenden Probe ermittelt wird. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Schmelzwärmen eines nativen Pellets, eines gespritzten Prüfstabes aus PLA sowie von Prüfstäben aus den hergestellten Compositen wiedergegeben. Die Schmelzwärme des untersuchten Pellets liegt mit 25,35 J/g deutlich unter der mit dem langsamen Heizregime ermittelten Schmelzwärme von 34 J/g. Die Schmelzwärme des gespritzten Stabs, der wie schon in den Planfilmaufnahmen gesehen wurde, wenig kristallin ist, hat mit 15,26 J/g die geringste Schmelzenthalpie. Die umgesetzte Wärmemenge beider hergestellter Composite beträgt während des Schmelzvorgangs ca. 25 J/g. Damit führt die Verwendung des nanoskaligen Füllstoffs zu einer Erhöhung der Kristallinität der Composite im Vergleich zu nativem PLA.

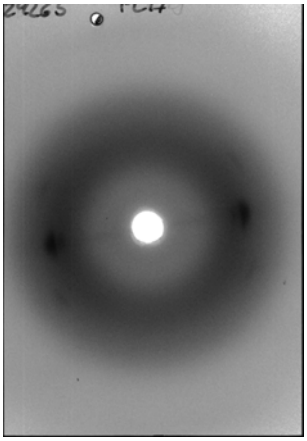

Abbildung 4.5:
Prüfstab aus PLA 4042D

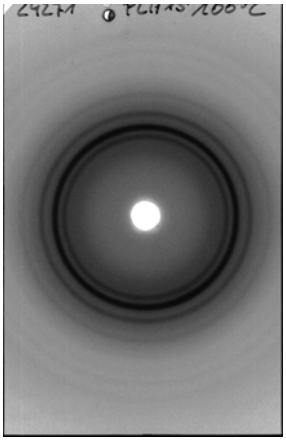

Abbildung 4.6:
PLA 4042D, 15 min, 100 °C

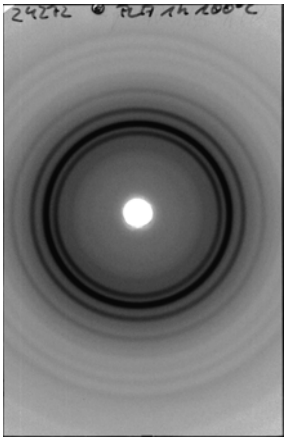

Abbildung 4.7:
PLA 4042D, 1 h, 100 °C

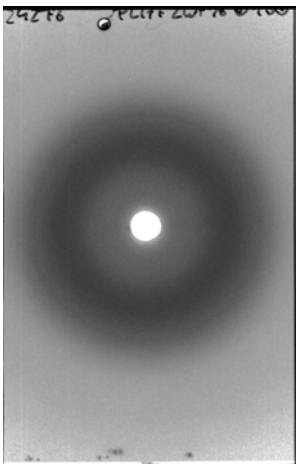

Abbildung 4.8:
PLA + 2 % 43B

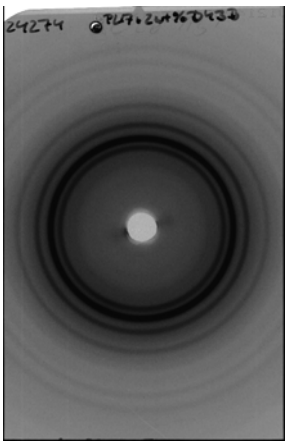

Abbildung 4.9:
PLA + 2 % 43B, 15 min, 100 °C

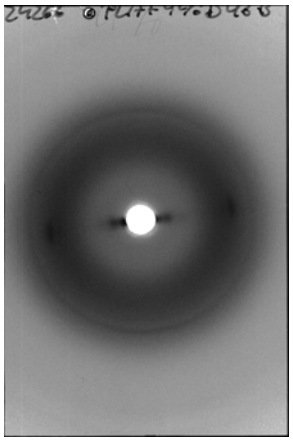

Abbildung 4.10:
PLA + 4 % 43B

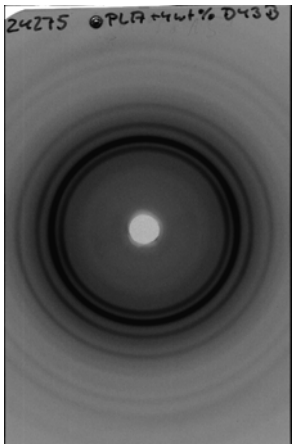

Abbildung 4.11:
PLA + 4 % 43B, 15 min, 100 °C

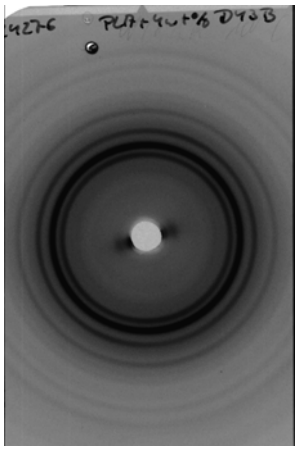

Abbildung 4.12:
PLA + 4 % 43B, 1 h, 100 °C

In den Tabellen 4.3 und 4.4 sind die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an Prüfstäben gleicher Prozessvorgeschichte aufgelistet. Die Probe ohne Füllstoff hat eine Zugfestigkeit von 66,8 MPa; diese ist etwas geringer, als die des Prüfstabs aus der gleichen PLA-Type, die in Kapitel 4 (Tabelle 6) ermittelt wurde. Hieraus kann geschlossen werden, dass der gewählte Prozessschritt des Homogenisierens die mechanischen Charakteristika dieser PLA-Type geringfügig senkt. Die Festigkeitswerte der Prüfstäbe mit Füllstoff sind noch ein wenig geringer und liegen bei 60,3 MPa, bzw. 62,7 MPa. Es ist jedoch der Trend erkennbar, dass die Probe mit 4 % nanoskaligem Füllstoff eine etwas bessere Festigkeit und einen geringfügig höheren Modul besitzt. Die in Tabelle 4.4 wiedergegebenen mechanischen Charakteristika der getemperten Proben sind geringfügig besser, als die der ungetemperten Proben. Beispielsweise liegen alle Festigkeitswerte bei ca. 66 MPa, eine Diskussion über den Einfluss des gewählten Füllstoffs kann im Rahmen der ermittelten Standardabweichung nicht erfolgen. Deutlich ist jedoch, dass der Temperschritt bei Compositen mit Füllstoff nochmals eine Festigkeitssteigerung bewirkt, wie ein Vergleich der Ergebnisse in den Tabellen 4.3 und 4.4 zeigt.

Tabelle 4.2: Ermittelte Enthalpiewerte aus DSC-Untersuchungen

Probe	ΔH
	[J/g]
PLA-Pellet	25,35
Prüfstab aus PLA	15,26
Prüfstab aus PLA+2wt,%D43B	25,37
Prüfstab aus PLA+4wt,%D43B	24,82

Tabelle 4.3: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an ungetemperten Prüfstäben gleicher Vorgeschichte

Probe	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA	66,8	1,2	2,9	0,1	5,5	1,5
PLA+2wt,%D43B	60,3	1,7	3	0,1	9,7	2,8
PLA+4wt,%D43B	62,7	1,4	3,3	0,1	9,3	2,2

Tabelle 4.4: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an getemperten Prüfstäben gleicher Vorgeschichte

Probe	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA	65,7	0,6	2,7	0,1	4,9	0,2
PLA+2wt,%D43B	65,9	1,6	3,3	0,1	8,6	3,3
PLA+4wt,%D43B	65,8	1,5	3,5	0,2	4,6	1,9

4.2 Composite mit Talkum, Titandioxid, CNTs und Cloisite 30B

Experimentelles

Um die pulverförmigen Additive besser verarbeiten zu können wurde teilweise Weißöl als Prozesshilfe verwendet; hierbei wurden die PLA-Pellets mit Weißöl benetzt, wodurch die verwendeten Additive auch in geringen Konzentrationen bereits vor dem Compoundieren mit dem Matrixmaterial vermengt werden konnten. Für Betrachtungen, die exemplarisch die Nukleierung von PLA mit Keimbildnern aufzeigen sollen, wurden Composite mit Titandioxid und Talkum hergestellt. Die eben geschilderten Composite dienen der Optimierung des Herstellungsprozesses und werden nur vereinzelt diskutiert.

Aus der PLA-Type 4042D von Natureworks und dem nanoskaligen Additiv HTF110FFHHT der Firma C-Polymers GmbH (im Folgenden CNT genannt) wurde ein 3 %iges Composit hergestellt. Hierfür wurden die Ausgangsstoffe PLA, CNT und Weißöl zunächst in einem Eimer vermengt. Homogenisiert wurde in einem Doppelschneckenextruder der Firma Berstorff. Die verwendete Schneckenkonfiguration war dieselbe, wie sie auch bei der Herstellung faserverstärkter Composite benutzt wurde. Die Extrusionstemperatur betrug in allen Heizzonen 170 °C, dosiert wurde so, dass das Drehmoment zwischen 30 Nm und 70 Nm lag. Der ausgetragene ca. 3 mm dicke Strang wurde granuliert und das Material getrocknet. Aus den Pellets wurden im Spritzgussverfahren Prüfstäbe hergestellt, die in Kapitel 5 charakterisiert werden.

Für Spinnversuche wurde ein Composit aus PLA und einem Schichtsilikat hergestellt. Im ersten Zwischenbericht konnte am Beispiel des Clays 43 B gezeigt werden, dass sich Schichtsilikate durch zweifaches Extrudieren exfolieren lassen. Da die mechanischen Charakteristika der hergestellten Prüfstäbe keine signifikanten Änderungen im Vergleich zum nativen PLA aufwiesen, wurde für diesen Versuch das Schichtsilikat Cloisite 30 B der Firma Dellite verwendet.

Als Matrixmaterial wurde die PLA-Type 4042D von Natureworks gewählt. Auch dieses Composit wurde mit einem Doppelschneckenextruder der Firma Berstorff bei 170 °C hergestellt und hat einen Silikatanteil von 3 %.

Um beispielhaft aufzuzeigen, ob eine höhere Silikatkonzentration, bedingt durch eine größere Scherkraft zwischen den Schneckenelementen im Extruder, zu einer besseren Exfolierung führt, wurde ein 20 %iges Composit (Masterbatch) hergestellt. Verwendet wurden die Edukte PLA 4042D und Cloisite 30 B, wobei auch hier wieder Weißöl zum Vermengen vor der Extrusion eingesetzt wurde. Das Composit wurde auf einem Leistritz Doppelschneckenextruder ZSE 18HP-50D bei 200 °C homogenisiert. Das ausgetragene Material wurde granuliert ein zweites Mal im selben Extruder unter Zugabe von nativem PLA auf 3 % Slikatgehalt verdünnt. Aus diesem Composit wurden Folien hergestellt, die in Kapitel 7 charakterisiert werden.

Eine weitere Möglichkeit Schichtsilikate in eine PLA-Matrix einzubringen, ist das Vermengen in einem Kneter. Hierfür wurde ein Kneter der Firma Brabender verwendet. Die Edukte PLA 4042D, Weißöl und 3 % Cloisite 30 B wurden bei 170 °C miteinander vermengt. Das schmelzflüssige Material wurde mit einem Spachtel herausgenommen und in einem Schlagwerg der Firma Alpine zu Pellets verarbeitet. Aus dem erhaltenen Composit wurden Folien hergestellt, deren Prozessweg und Charakteristika in Kapitel 5 näher betrachtet werden.

Ausgewählte Charakteristika der Nanocomposite

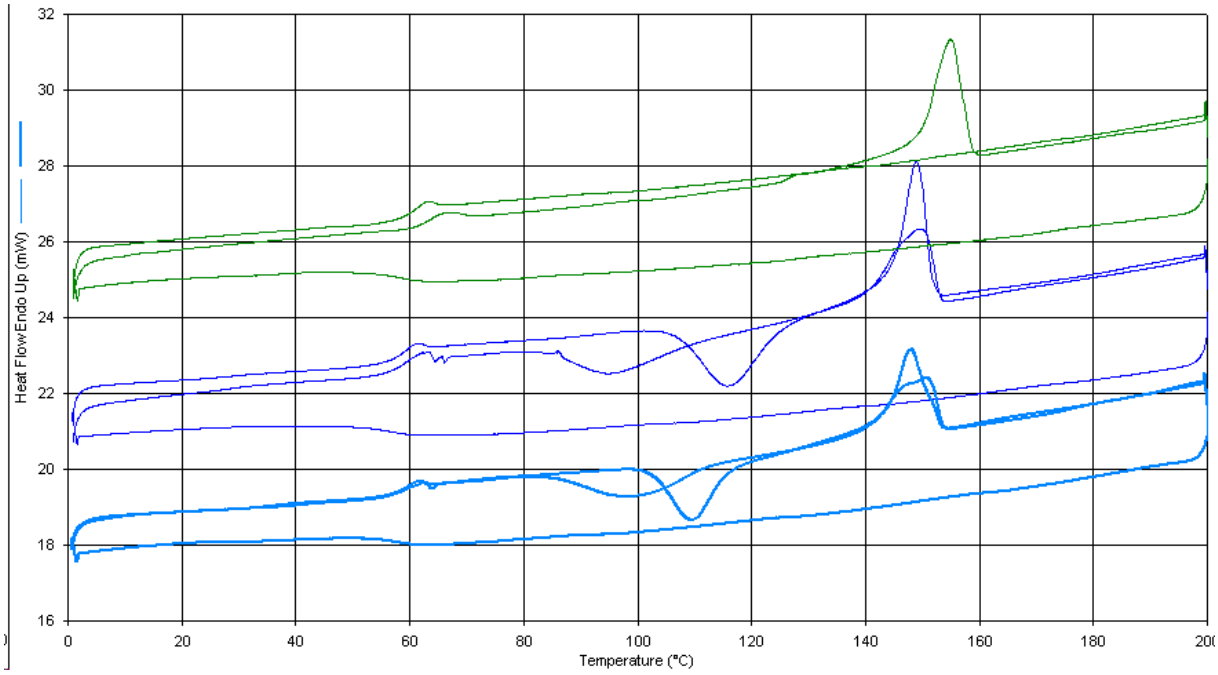

Abbildung 4.13:
DSC-Kurven von PLA 4042D = grün,
PLA4042 D + 3 % Cloisite 30B, 1. DL = dunkelblau
und 4042 D + 3 % Cloisite 30B, 2. DL = hellblau

In Abbildung 4.13 sind die DSC-Kurven von nativem PLA 4042D, dem Composite mit 3 % Schichtsilikat aus dem ersten Extruderdurchlauf sowie dem Composit aus dem zweiten Extruderdurchlauf wiedergegeben. Alle Kurven zeigen bei ca. 60 °C eine Schulter, die im Allgemeinen den Glasübergang von PLA charakterisiert. Hervorzuheben ist, dass das native PLA nur beim ersten Aufheizvorgang bei ca. 155 °C den Peak eines exothermen Ereignisses aufweist, der dem Schmelzvorgang zugeordnet werden kann; beim zweiten Aufheizvorgang ist ein

solcher Peak nicht zu erkennen, woraus geschlossen werden kann, dass das Material nicht schmilzt. Das PLA liegt hier also amorph vor und ist weder beim Abkühlen, noch beim erneuten Aufheizen kristallisiert.

Die DSC-Kurven der Proben des ersten und des zweiten Extruderdurchlaufes ähneln sich sehr. Sie zeigen beim ersten und beim zweiten Aufheizvorgang bei ca. 150 °C die charakteristischen Peaks von Schmelzvorgängen. Zudem sind bei beiden Proben in den Kurven aller Aufheizzyklen die Peaks endothermer Ereignisse zu erkennen, wobei die Kurven des Abkühlens keine interpretierbaren Ereignisse aufweisen. Da solche Peaks meist als Folge von Kristallisations-vorgängen interpretiert werden, bedeutet dies, dass das vorliegende Composit nicht beim Abkühlen kristallisiert, sondern erst beim erneuten Aufheizen eine Nachkristallisation stattfinden kann. Die Kristallisationsvorgänge finden beim ersten Aufheizvorgang bei ca. 100 °C, beim zweiten 20 °C bis 30 °C höher statt. Die in Abbildung 4.13 aufgezeigten Kristallisationsvorgänge zeigen deutlich, dass das eingesetzte Schichtsilikat als Nukleierungsmittel zur Verbesserung des Kristallisationsvorganges in PLA eingesetzt werden kann.

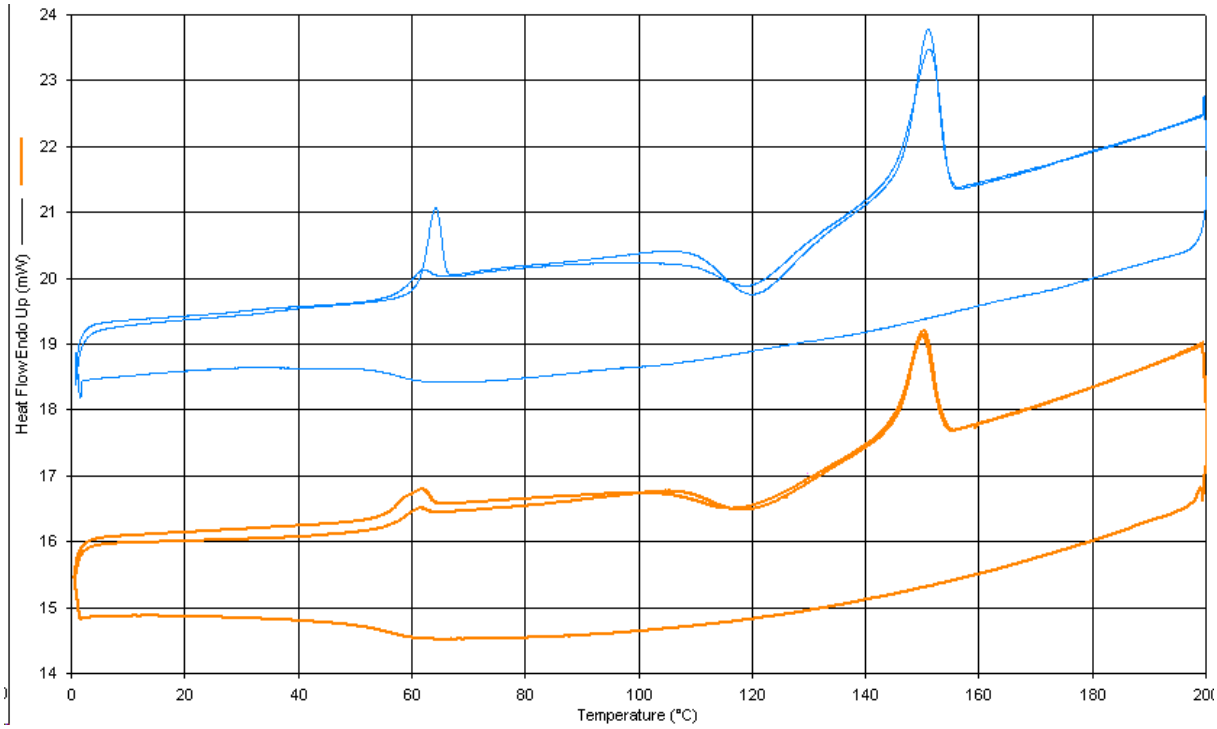

Abbildung 4.14:
DSC-Kurven des verdünnten Masterbatches = blau
und des Composites aus dem Kneter = orange

In Abbildung 4.14 sind die DSC-Kurven der Composite, die im Extruder als Konzentrat und im Kneter hergestellt wurden gegenübergestellt. Beide Kurven zeigen sehr ähnliche Verläufe und bei vergleichbaren Temperaturen die Peaks derselben Ereignisse. Bei ca. 60 °C ist der Glasübergang zu erkennen, bei ca. 120 °C findet die Nachkristallisation statt und bei ca. 150 °C haben die Peaks des Schmelzvorgangs ihr Maximum. Die Kurven der ersten und zweiten Aufheizvorgänge sind nahezu deckungsgleich. Auch diese Composite kristallisieren nicht während des Abkühlvorgangs, sondern während des Erwärmens.

Die Abbildungen 4.15 bis 4.20 zeigen EM-Aufnahmen der hergestellten Composite, die 3 % Schichtsilikate enthalten. In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind EM-Aufnahmen des Composits aus der Doppelextrusion zu sehen. Abbildung 4.15 zeigt eine mäßig homogene Verteilung von hellen und dunklen Bereichen. Vereinzelt sind ca. 50 nm große Partikel zu erkennen, die auf eine schlechte Exfolierung schließen lassen. In Abbildung 4.16 ist ein ca. 500 nm großes Stück Silikat zu erkennen. Wesentlich gleichmäßiger ist die Verteilung der hellen und dunklen Regionen in Abbildung 4.17. Das dort abgebildete Composit stammt aus dem verdünnten Masterbatch und scheint vergleichsweise gut exfoliert zu sein. Die Aufnahme mit höherer Auflösung in Abbildung 4.18 lässt auf wenige nicht interkalierte Silikatschichten schließen, da darin kaum Agglomerate zu finden sind. Auch in dem Composit, das im Kneter hergestellt wurde, ist von einer homogenen Verteilung der Silikate auszugehen, wie die Abbildungen 4.19 und 8 zeigen. Allerdings ist in Abbildung 4.19 im unteren mittleren Bildrand ein ca. 1 µm großer Partikel zu erkennen. Ein Vergleich der Abbildungen 4.18 und 4.20 mit Abbildung 4.15 lässt darauf schließen, dass die Exfolierung der Silikatschichten sowohl durch die Herstellung eines Konzentrates im Extruder, als auch im Kneter besser gelingt, als durch Doppelextrusion.

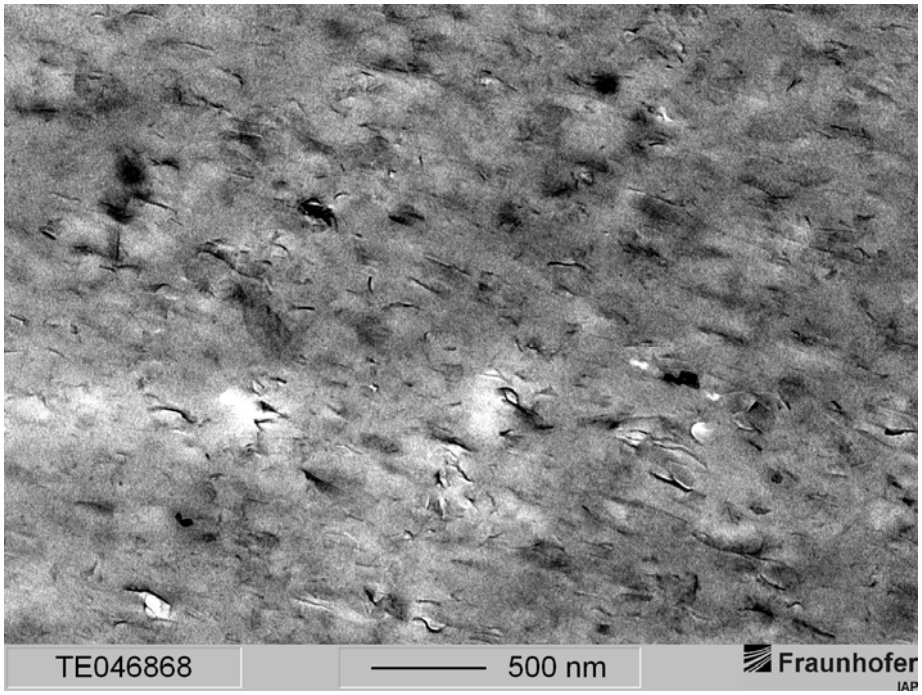

Abbildung 4.15:
EM-Aufnahme des Composits aus der Doppelextrusion

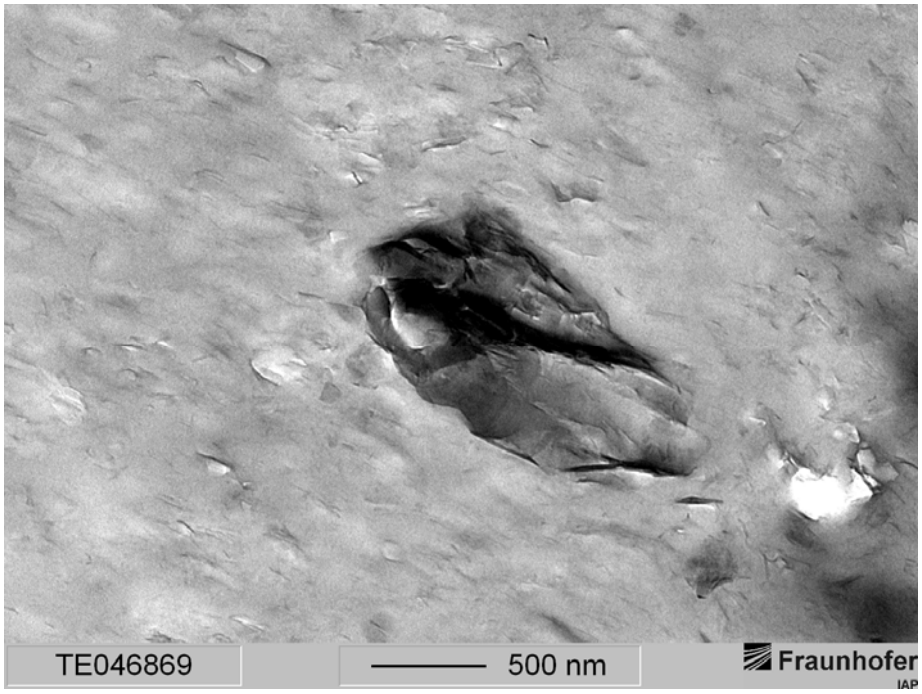

Abbildung 4.16:
EM-Aufnahme des Composits aus der Doppelextrusion

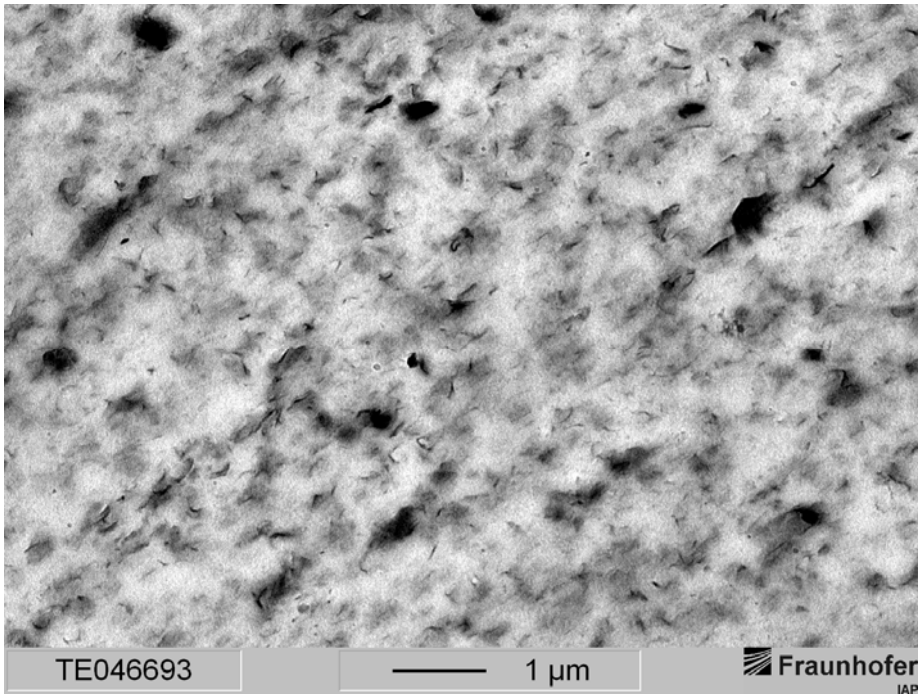

Abbildung 4.17:
EM-Aufnahme des Composits aus dem verdünnten Masterbatch

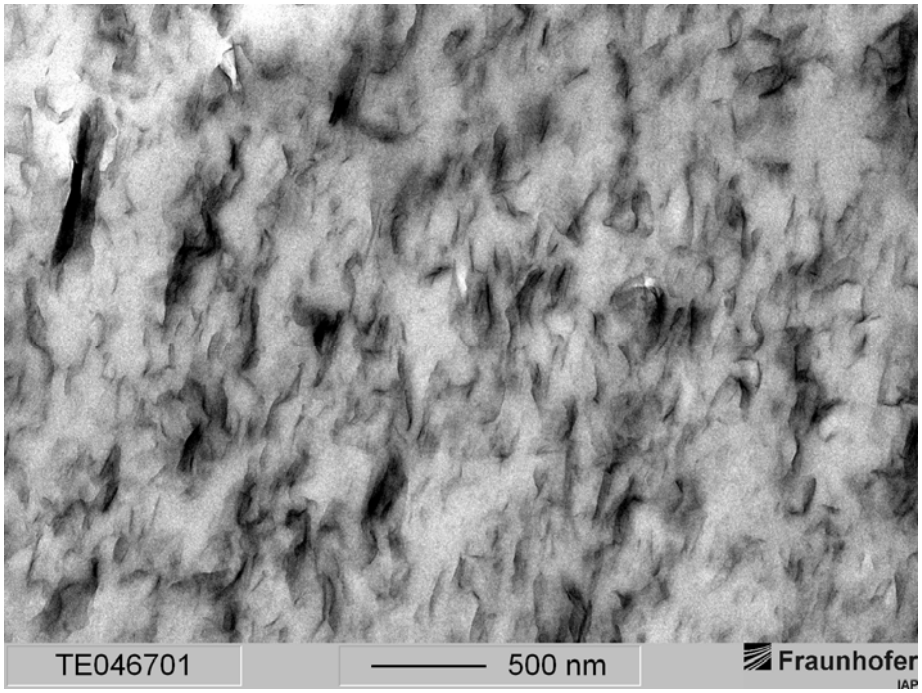

Abbildung 4.18:
EM-Aufnahme des Composits aus dem verdünnten Masterbatch

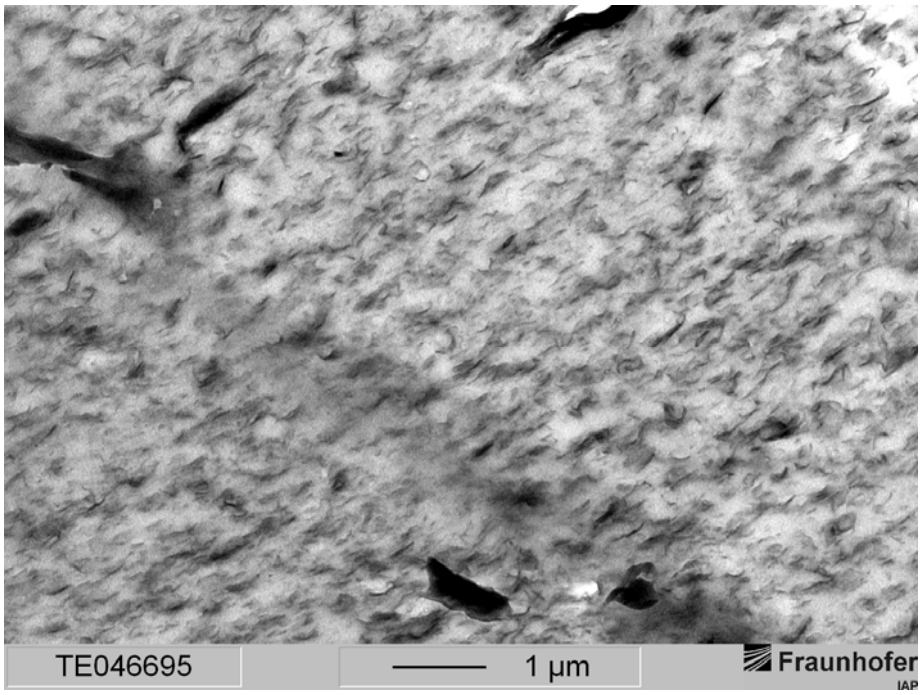

Abbildung 4.19:
EM-Aufnahme des Composits aus dem Kneter

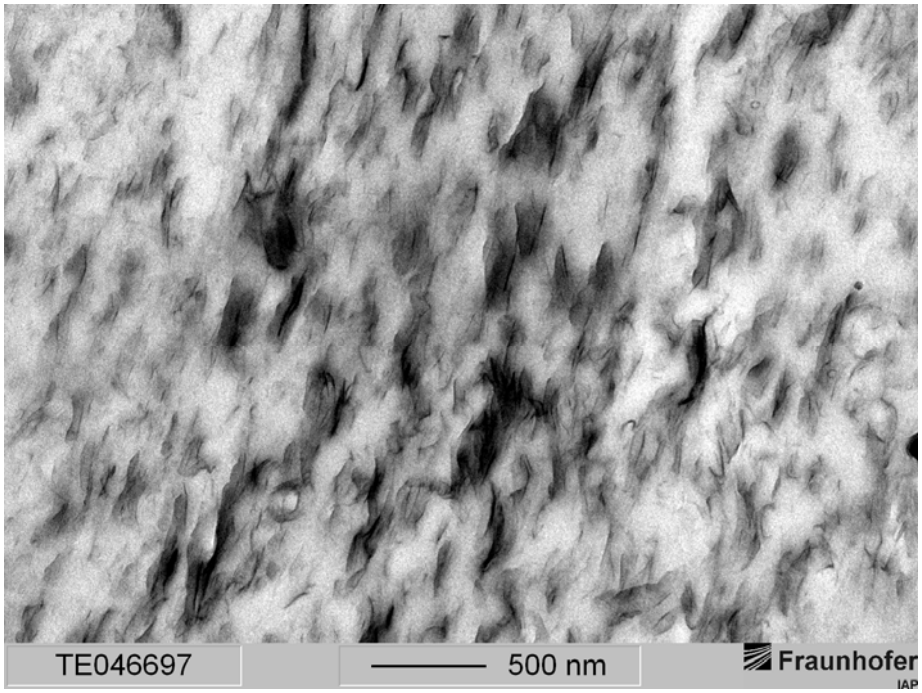

Abbildung 4.20
EM-Aufnahme des Composits aus dem Kneter

Um den Einfluss des Schichtsilikates auf den Kristallisationsvorgang zu untersuchen, wurden natives PLA und ein im Kneter hergestelltes Composit unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Hierfür wurden die Proben zwischen zwei Objektträgern aufgeschmolzen und diese fest zusammengedrückt, bevor sie auf den Heiztisch des Polarisationsmikroskops gelegt wurden. Die Proben wurden auf 115 °C gebracht und der Kristallisationsvorgang bei gekreuztem Polarisator beobachtet.

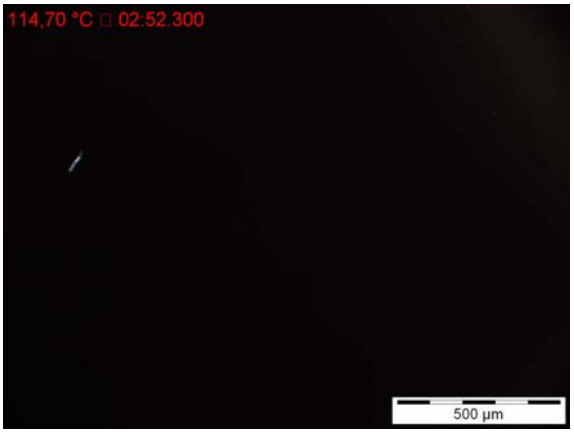

Abbildung 4.21: natives PLA bei
115°C Haltetemperatur nach 0 Min

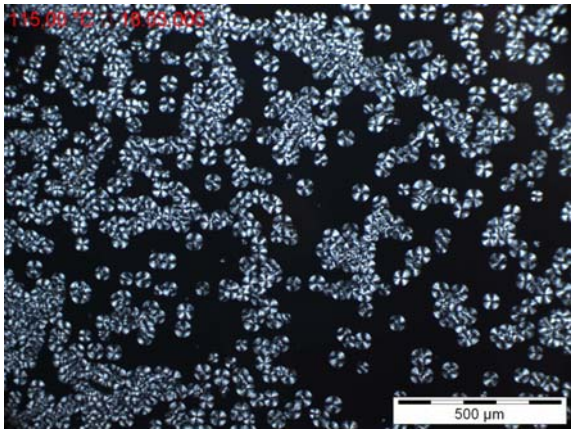

Abbildung 4.22: natives PLA bei
115°C Haltetemperatur nach 15 Min

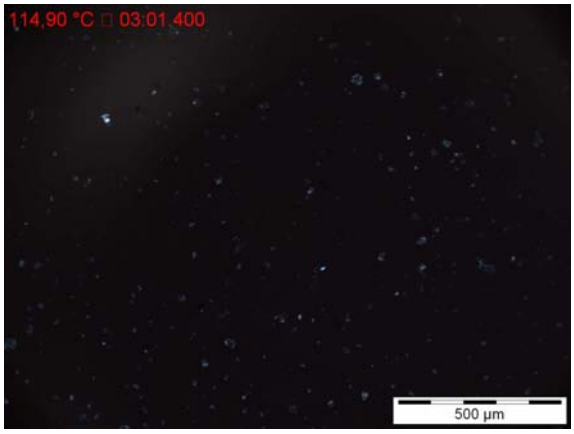

Abbildung 4.23: PLA + 3 % Cloisite bei 115°C Haltetemperatur nach 0 Min

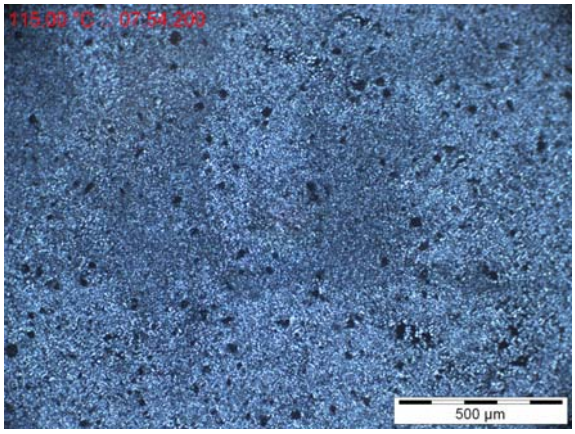

Abbildung 4.24: PLA + 3 % Cloisite bei 115°C Haltetemperatur nach 5 Min

Bei erreichen der Temperatur von 115 °C erscheinen die Bildfelder der noch amorphen Proben nahezu schwarz, wie die Abbildungen 4.21 und 4.23 zeigen. Nach ca. 15 Minuten ist das Bildfeld der Probe des nativen PLA fast zur Hälfte mit Sphärolithen gefüllt; die Sphärolithe haben eine Größe von ca. 100 µm (siehe Abbildung 4.22). Die Kristallisation des Composits geschieht wesentlich schneller; bereits nach 5 Minuten ist das Bildfeld komplett mit kleinen Sphärolithen bedeckt. Diese Sphärolithe haben eine Größe von ca. 9 µm bis 30 µm (siehe Abbildung 4.24). Hieraus kann gefolgert werden, dass das Einbringen von Schichtsilikaten den Kristallisationsvorgang von PLA beschleunigt und zu kleineren Kristallen führt.

Im Folgenden werden im Wesentlichen drei unterschiedliche Gruppen von PLA-Nanocompositen betrachtet. Die erste Gruppe enthält das nanoskalige Additiv CNT, die zweite Gruppe ein im IAP modifiziertes Schichtsilikat und die dritte Gruppe besteht zu 3 % aus Farbmasterbatchen auf der Basis von Ecoflex.

4.3 Composite aus einem CNT-Masterbatch

Verwendet wurde das schon in Kapitel 4.2 betrachtete nanoskalige Additiv HTF110FFHHT der Firma C-Polymers GmbH. Neu ist, dass die Composite aus einem Masterbatch hergestellt wurden. Das Masterbatch wurde ebenfalls von der Firma C-Polymers hergestellt; es enthält 15 % CNT in einer Matrix der PLA-Type 4042D von Natureworks.

Im IAP geschah das Verdünnen auf 3 % CNT-Anteil über zwei Prozesswege. Einmal wurden die Pellets des CNT-Masterbatch mechanisch bei Raumtemperatur in einem Turbula-Mischer mit nativen Pellets des Matrixpolymers vermengt und erst in der Spritzgussmaschine aufgeschmolzen und das Additiv homogen verteilt. Beim zweiten Weg wurde das Masterbatch mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders der Firma Bersdorf in zwei Schritten auf 3 % CNT verdünnt. Hierfür wurde das Masterbatch in einem Eimer zunächst mit nativem PLA vermengt und im Extruder thermoplastisch homogenisiert; nach Granulierung und Trocknung des hergestellten Compositstrangs wurde durch Zugabe von weiteren PLA-Pellets ein CNT-Anteil von 3 % eingestellt. Das Vermengen geschah wieder in einem Eimer, das Homogenisieren im Extruder.

4.4 Composite mit modifiziertem Clay

Beim Exfolieren von Schichtsilikaten, bzw. dem Interkalieren einer thermoplastischen Matrix zwischen Schichtsilikatschichten wird der Abstand der Schichten eine wesentliche Rolle spielen. Basierend auf der Modellvorstellung, dass organische Kationen größer sind als anorganische Kationen, wurde ein Ionentausch durchgeführt. Ziel ist es, den Schichtabstand des Silikats zu vergrößern.

Durch die eigene Herstellung des modifizierten Clays soll sichergestellt werden, dass ein vollständiger Ionenaustausch stattgefunden hat, da dies bei kommerziellen Produkten nicht gewährleistet ist.

Hierfür wurden zunächst 100g Cloisite Na+ in 2 Liter destilliertem Wasser suspendiert und intensiv bei 60°C gerührt. Hinzugegeben wurden 73,45 g Bis(2-hydroxyethyl)methyloctadecyl-ammoniumchlorid, die zuvor in einem Ethanol:Wasser-Gemisch (500ml, 1:5) gelöst wurden. Um der stark ansteigenden Viskosität der Suspension zu begegnen, ist die Zugabe von 1,5 Liter destilliertem Wasser notwendig. Die Ionenaustauschreaktion verläuft über einen Zeitraum von 48 Stunden, in der NaCl ausgefällt wird. Danach wurde filtriert und der Filterkuchen 10 Mal mit destillierten Wasser (60 °C) gewaschen. In Ergänzung dessen schlossen sich 10 Waschgänge mit Ethanol (60 °C) an. Dabei wurde das modifizierte Schichtsilikat intensiv gerührt. Die Trocknung des Filterkuchens erfolgte bei 80 °C im Vakuum bis zur Massekonstanz. Tabelle 4.4 fasst die Resultate der Elementaranalyse zusammen. Die berechneten Werte für die Elemente C, H, und N basieren auf der Annahme, dass vollständiger Ionenaustausch stattgefunden hat (IEC= 90 µmol/100g). Die experimentellen Werte bestätigen die angenommene Struktur. Der Chloridgehalt von unter 0,02 % unterstreicht die Reinheit des Produktes.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Elementaranalyse

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Cl [%]
Gefunden	18,25	3,77	1,00	0,00	< 0,02
Berechnet	18,25	3,32	0,96	0,00	------

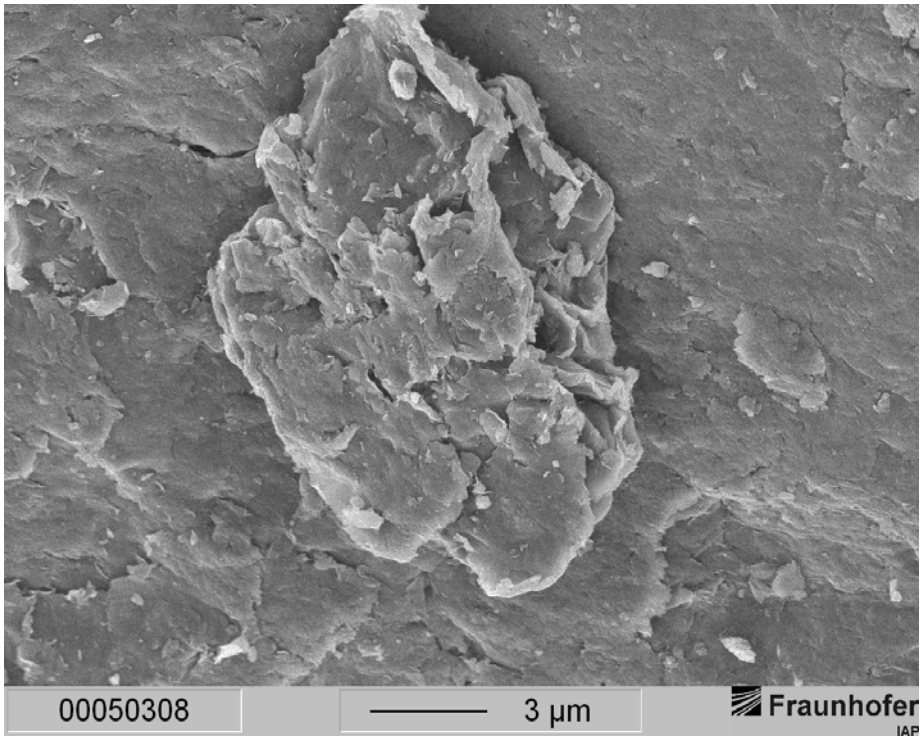

Abbildung 4.25: modifizierter Clay ungemahlen

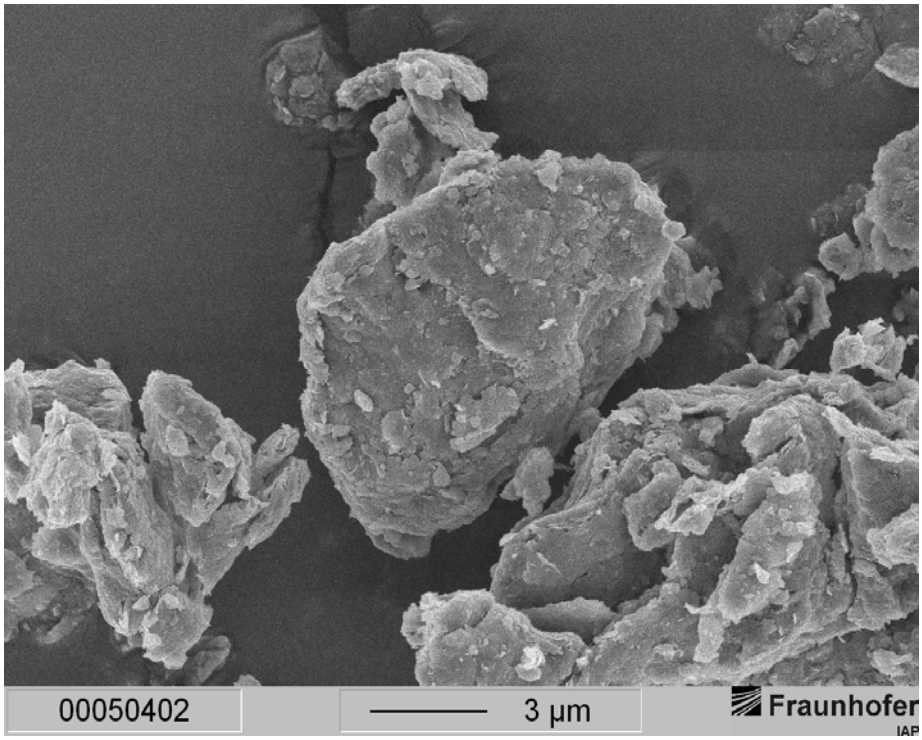

Abbildung 4.26: Clay gemahlen, nach 5 Stunden, 25 Minuten

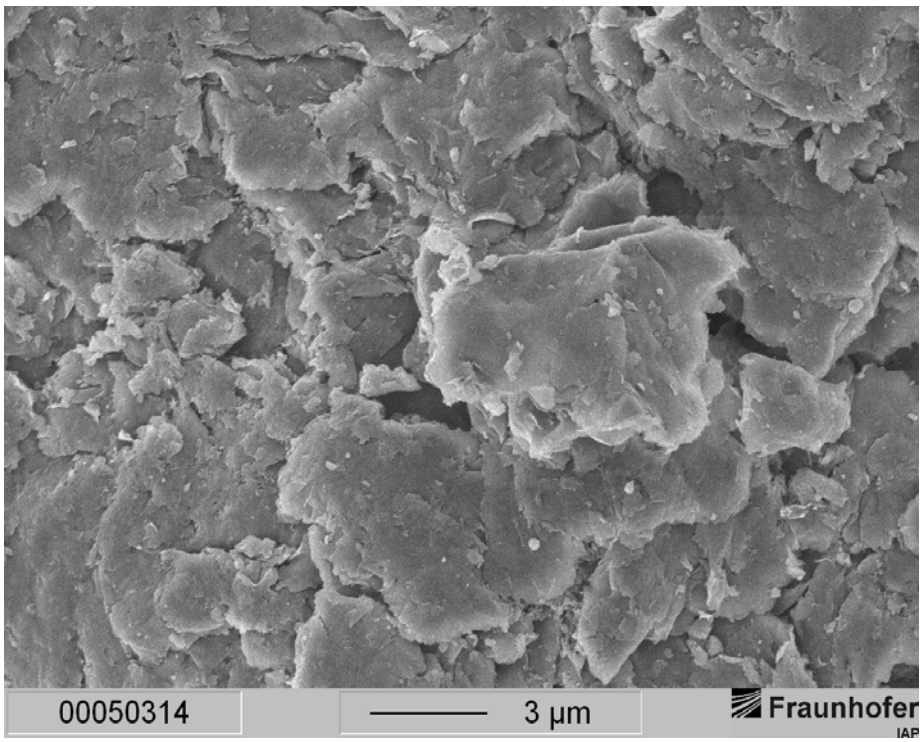

Abbildung 4.27: Clay gemahlen, nach 10 Stunden, 45 Minuten

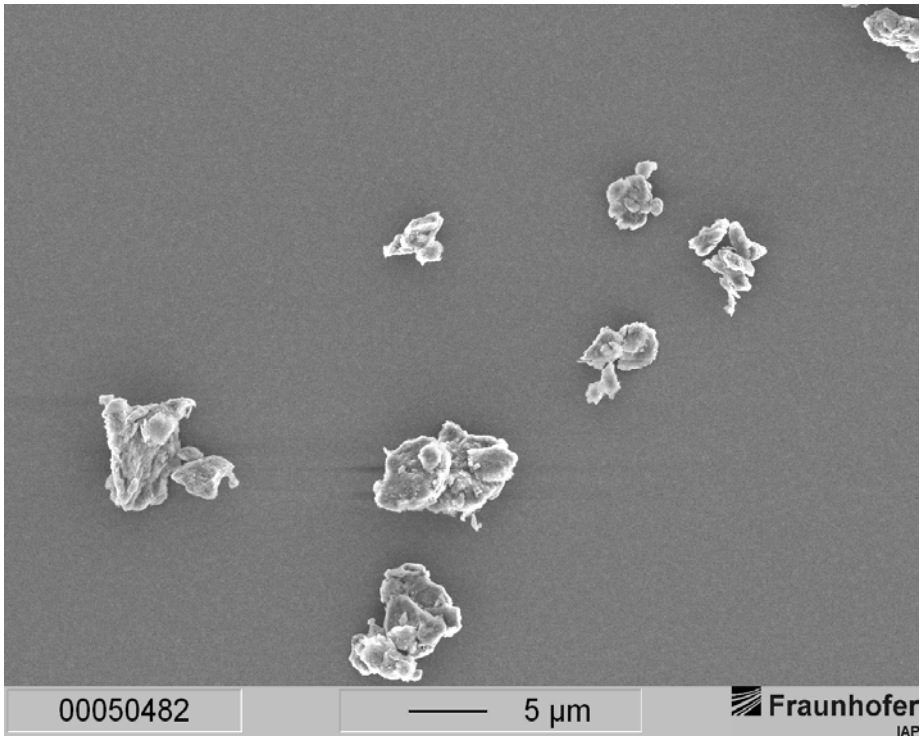

Abbildung 4.28: Clay gemahlen, nach 20 Stunden

Vor der Herstellung eines PLA-Clay-Composits wurde das getrocknete modifizierte Silikat 20 Stunden lang in einer Kugelmühle mit einem Achatstein zerkleinert. In den Abbildungen 4.25 bis 4.28 kann der Mahlvorgang anhand ausgewählter Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop verfolgt werden. Abbildung 4.25 zeigt den getrockneten und ungemahlenen modifizierten Clay. Es ist ein ca. 5 µm x 6 µm großes Korn auf einer nahezu ebenen Silikatfläche zu sehen. Abbildungen 4.26 und 4.27 zeigen, dass mit fortschreitender Mahldauer kleinere Partikel entstehen; Abbildung 4.27 lässt darauf schließen, dass sich nach ca. 5 Stunden Mahlprozess plättchenförmige Schichten bilden.

Die sichtbaren Oberflächen der Partikel in Abbildung 4.27 liegen zwischen ca. 1 µm x 1 µm und ca. 3 µm x 3 µm. Abbildung 4.28 zeigt, dass nach 20 Stunden Mahlvorgang die Partikel nicht deutlich kleiner werden, jedoch separiert und nicht mehr zusammenhängend vorliegen. In diesem Zustand wurde der Clay in einem zweimaligen Extrusionsvorgang in eine PLA-Matrix eingebracht und ein Composit mit ca. 3 % Clay-Anteil hergestellt. Als Matrixpolymer wurde auch hier die Type 4042D von Natureworks verwendet.
Weiter wurde mit Doppel-Pultrusionsprozess wurde ein PLA-Rayon-Composit hergestellt, dem bereits im ersten Durchlauf ca. 3 % unmodifiziertes Schichtsilikat (Cloisite 43B) hinzugegeben wurde. Der Faseranteil beträgt 20 %, das Matrixpolymer ist die PLA-Type 4042D.

4.5 Composite mit Farbbatch

Das Einbringen von Farbpartikeln in eine PLA-Matrix geschah mit Hilfe von zwei Farbbatchen auf der Basis von Ecoflex. Die Farbbatche wurden von der Firma Grafe Colorbatch GmbH zur Verfügung gestellt. Da aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten in der Praxis niemand ein Farbbatch durch zwei Extrusionsschritte in eine Matrix einbringen wird, wurden die Pellets der Farbbatche mechanisch in einem Turbula-Mischer mit Pellets der PLA-Type 4042D vermengt. Es wurden rote und blaue Prüfkörper mit einer Konzentration von 3 % Farbbatch und blaue Prüfkörper mit ca. 6 % Farbbatch hergestellt. Das eigentliche homogenisieren im geschmolzenen Zustand beider Thermoplaste geschah folglich erst in der Spritzgussmaschine beim Fertigen der Prüfstäbe.

4.6 Einfluss des Extrusionsprozesses auf PLA

Um experimentell aufzuzeigen, welchen Einfluss der Extrusionsprozess auf das Matrixmaterial PLA 4042D hat, wurden zwei Extrusionsschritte ohne Additive durchgeführt. Es wurde Probenmaterial nach nur einem Extrusionsschritt (1. DL) und nach zwei Extrusionsschritten (2. DL) entnommen. Aus den erhaltenen Pellets wurden Prüfstäbe gefertigt und diese in die Untersuchungen mit einbezogen.

4.7 Composite für die Folienherstellung

Im Zweiten Zwischenbericht stellte sich heraus, dass die hergestellten Folien für das Gerät zur Ermittlung der Sauerstoffpermeation zu dünn waren. Daher wurden neue Folien mit geänderten Prozessparametern hergestellt, die dicker sind. Ausgangsmaterial war die PLA Type 4042D sowie ein PLA-Clay-Composit, das erst im Kneter und anschließend im Extruder hergestellt wurde. Hierfür wurde im Kneter ein Masterbatch mit 20 % Cloisite 30B hergestellt, das anschließend im Doppelschneckenextruder verdünnt und homogenisiert wurde. Die Folien wurden aus einem Composit mit 3 % Claygehalt hergestellt.

5. Herstellung und Charakterisierung von Formkörpern

5.1 PLA-Rayon-Composite

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an unverstärkten und an verstärkten PLA-Rayon-Prüfstäben aufgelistet. Die Festigkeitswerte der unverstärkten Prüfstäbe liegen zwischen 68,6 MPa und 74,9 MPa. Die PLA Type 2002D lässt sich durch den geringsten Festigkeitswert und mit 6,6 % durch eine vergleichsweise hohe Bruchdehnung charakterisieren. Die Moduli der unverstärkten Prüfstäbe liegt zwischen 2,7 und 3 GPa.

Tabelle 5.1: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an unverstärkten Prüfstäben und an Prüfstäben aus PLA-Rayon-Compositen

	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
Material	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 2002D	68,6	0,5	2,9	0,01	6,6	2,1
PLA 7000D	72,2	0,6	3,0	0,01	4	0,6
PLA/Cell, 90/10	74,2	0,2	3,4	0,20	6,6	0,5
PLA/Cell, 80/20	88,3	3,1	4,1	0,20	4,7	1,4
PLA/Cell, 70/30	88,6	1,7	4,6	0,10	3,2	0,3
PLA 3051D	71,4	1,5	3,0	0,01	3,8	0,2
PLA/Cell, 80/20	82,9	0,6	4,4	0,10	4,5	0,3
PLA/Cell, 70/30	86,1	0,8	4,8	0,10	3,2	0,4
PLA 3251D	61,9	3,9	2,7	0,10	3,5	0,2
PLA/Cell, 80/20	87,8	2,2	4,1	0,10	4,9	0,5
PLA/Cell, 70/30	101,5	2,4	4,7	0,10	4,4	0,3
PLA 4042D	74,9	0,2	2,8	0,20	3,9	0,2
PLA/Cell, 85/15	94,7	1,6	4,2	0,02	5,4	0,9
PLA/Cell, 80/20	104,2	1,7	4,3	0,10	5,8	0,4

Werden die Ergebnisse der Prüfstäbe aus Compositmaterialien vergleichen, so zeigt sich, dass mit steigendem Fasergehalt auch die Zugfestigkeit und der E-Modul zunehmen. Abbildung 5.1 zeigt dies beispielsweise für Prüfstäbe aus der PLA-Type 7000D am Beispiel der Zugfestigkeit. In Abbildung 5.2 sind die ermittelten Modulwerte von Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D graphisch dargestellt. Hier ist ein signifikanter Anstieg des E-Moduls mit steigendem Fasergehalt zu erkennen.

Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen können in Tabelle 5.2 vergleichen werden. Die Charpywerte der unverstärkten, nicht gekerbten und bei Raumtemperatur geprüften Proben liegen zwischen 15,1 kJ/m² und 19,7 kJ/m². Erwähnenswert scheint, dass die Kerbschlagarbeit von nativem PLA auch bei -18 °C nicht sinkt, wie ein Vergleich der Werte in Tabelle 5.2 zeigt.

Beim Vergleichen der ermittelten Charpywerte der hergestellten Composite zeichnet sich der Trend ab, dass mit steigendem Fasergehalt auch die Schlagzähigkeit zunimmt. Bis zu einem Faseranteil von 20 % nimmt bei allen hergestellten Compositmaterialien die Schlagzähigkeit gegenüber dem nativen Material signifikant zu. Bei einem Fasergehalt über 20 % ist im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen bei einigen Proben kein weiterer Anstieg der Schlagfestigkeit deutlich zu erkennen.

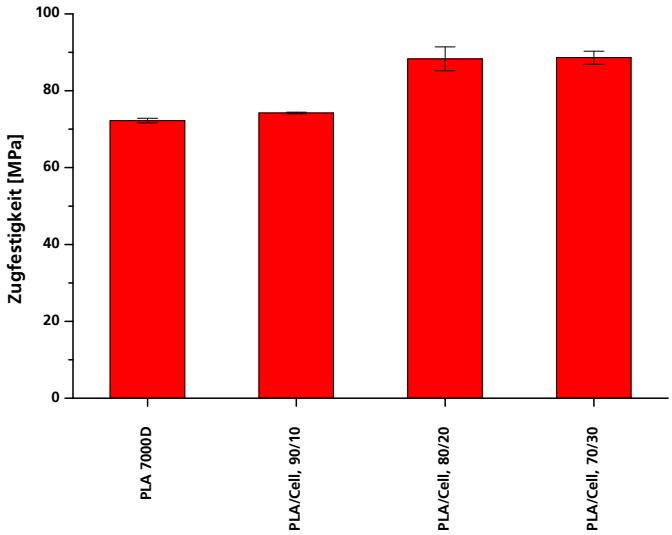

Abbildung 5.1: Ermittelte Zugfestigkeitswerte
an Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D

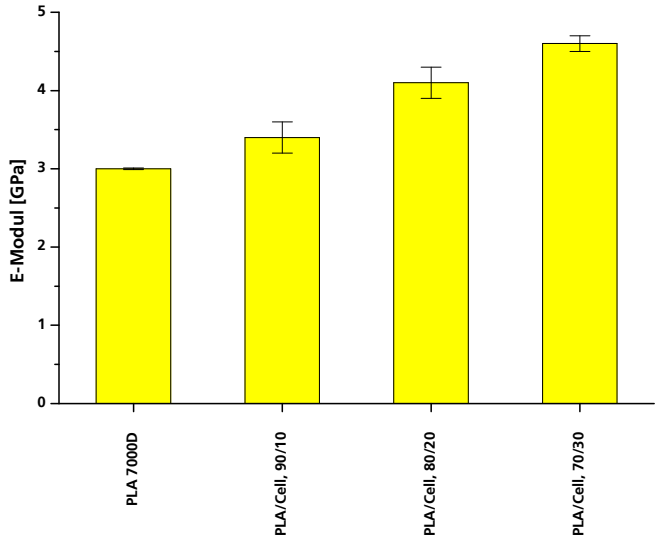

Abbildung 5.2: Ermittelte Modulwerte
an Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D

Tabelle 5.2: Ermittelte Charpywerte aus Schlagbiegeversuchen

	Impact 23°C				Impact -18°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]		Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 7000D	17,1	0,6	2,4	0,3	19,8	1,6	2,1	0,1
PLA/Cell, 90/10	40,6	7,6	4,1	0,2	41,6	4,5	4,1	0,4
PLA/Cell, 80/20	56,9	7,6	8	0,9	56,7	7	6,9	0,9
PLA/Cell, 70/30	48,8	4	7,4	0,5	54	3,8	5,9	0,4
PLA 3051D	15,1	0,7	3,5	0,5	18,8	1,9	3,2	0,2
PLA/Cell, 80/20	59,6	6,8	8,3	0,6	64,4	4,3	7	0,3
PLA/Cell, 70/30	61,1	2,9	11,4	1,4	44,2	3,6	10,5	2
PLA 3251D	19,7	3	2,6	0,2	16,6	4,8	2,8	0,5
PLA/Cell, 80/20	58,8	2,1	11,2	0,7	56,8	6,5	9,7	0,9
PLA/Cell, 70/30	66,8	10,7	14,6	1,2	64,8	8,7	12,7	1,1
PLA 4042D	19,6	2,6	2,6	0,4	20,8	3,7	3	0,8
PLA/Cell, 85/15	48,9	5,7	6,7	0,2	38,5	6,7	5,2	1
PLA/Cell, 80/20	63,5	3	8	1	47,3	5,7	6	1

In den Abbildungen 5.3 bis 5.6 kann das oben geschilderte auch visuell am Beispiel von Prüfkörpern aus der PLA-Type 7000D betrachtet werden. Bis 20 % Faseranteil nimmt die Schlagzähigkeit mit steigendem Fasergehalt zu.

Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die ermittelten Ergebnisse aus Dreipunkt-Biegeversuchen sowie über die ermittelten HDT-A-Werte. Die Biegefestigkeit bei 3 % Randfaserdehnung der unverstärkten Prüfstäbe liegt zwischen 83,8 MPa und 90,4 MPa; Prüfkörper aus der PLA-Type 3251D brachen vor dem Erreichen der notwendigen Randfaserdehnung. Die ermittelten Biegemoduli aller Prüfstäbe aus unverstärktem PLA liegen bei 3 MPa.

Ein Vergleich der Biegefestigkeiten der faserverstärten Prüfstäbe zeigt, dass mit zunehmendem Faseranteil die Biegefestigkeit deutlich zunimmt. In Abbildung 5.7 wurde dies am Beispiel von Prüfkörpern aus PLA 7000D mit unterschiedlichem Faseranteil graphisch dargestellt. Auch die Biegemoduli steigen mit zunehmendem Faseranteil; Prüfstäbe aus der PLA-Type 7000D haben mit einem Fasergehalt von 30 % einen Biegemodul von 5,76 GPa.

Die ermittelten HDT-A-Werte zur Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit lassen darauf schließen, dass das Einbringen von Fasern die Wärmeformbeständigkeit verbessert. Bei allen untersuchten Proben stieg mit zunehmendem Fasergehalt der HDT-A-Wert. Abbildung 5.9 zeigt dies am Beispiel von verstärkten und unverstärkten Prüfkörpern aus der PLA-Type 7000D.

Mit Hilfe der Ergebnisse in Tabelle 5.4 können erste Aussagen über die Wirkung der zunächst eingesetzten Haftvermittler gemacht werden. Beispielsweise zeigen die Ergebnisse aus den Zugversuchprüfungen in Tabelle 5.4, dass die Zugabe von 3 % Fusa die Zugfestigkeit etwas senkt. Die Festigkeit des untersuchten Composits aus PLA 4042D mit 20 % Fasern beträgt 104,2 MPa, werden 3 % Fusa mit eingearbeitet, sinkt die Zugfestigkeit auf 84,4 MPa. Hervorzuheben ist jedoch, dass die Schlagzähigkeit dieses Composits durch die Zugabe von 3 % Fusa signifikant ansteigt. Dies gilt sowohl für ungekerbte, als auch für gekerbte und gefrorene Prüfstäbe, wie ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 5.5 zeigt.

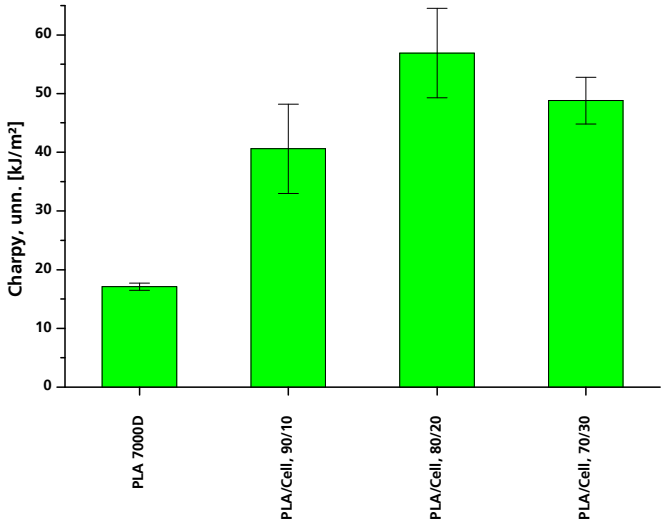

Abbildung 5.3: Ermittelte Charpywerte
an ungekerbten Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D

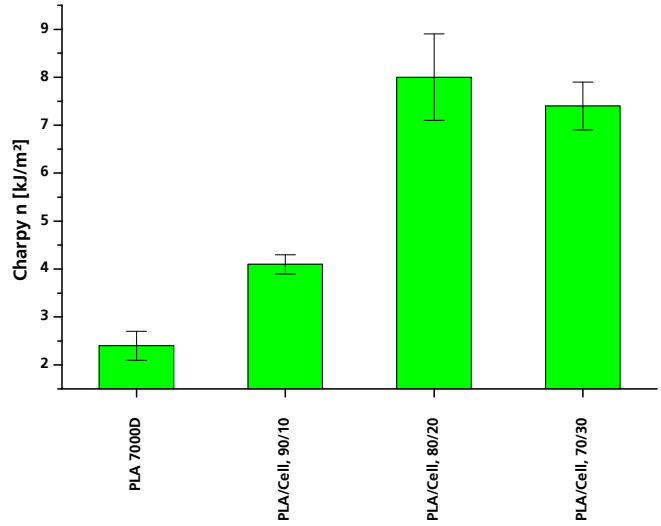

Abbildung 5.4: Ermittelte Charpywerte
an gekerbten Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D

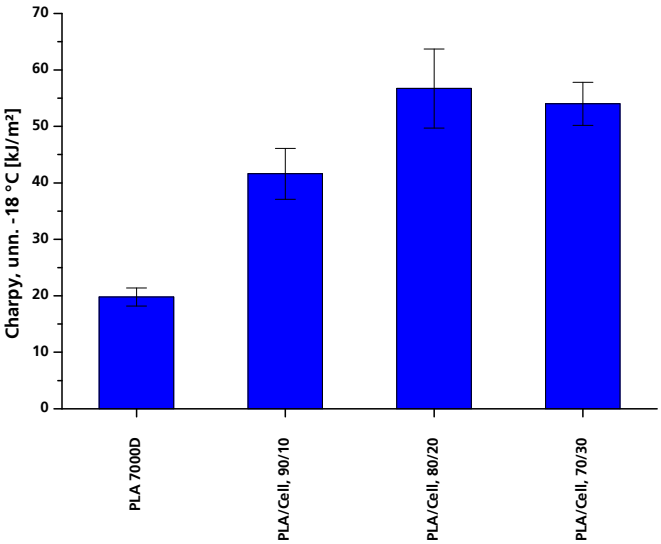

Abbildung 5.5: Ermittelte Charpywerte an ungekerbten Prüfstäben
aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D bei -18 °C

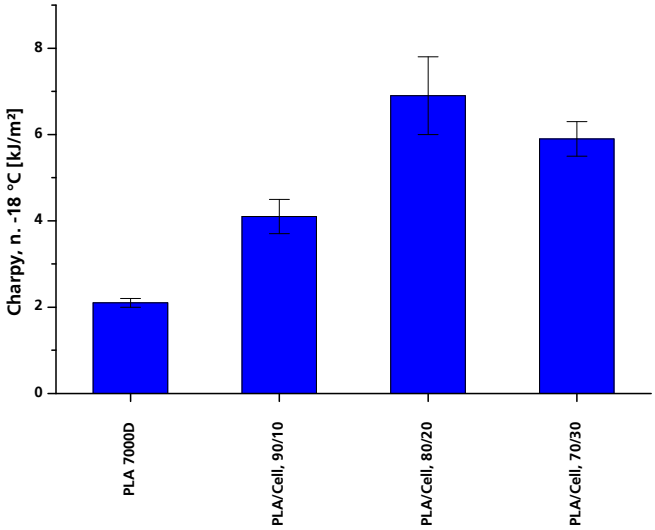

Abbildung 5.6: Ermittelte Charpywerte an gekerbten Prüfstäben aus unverstärktem und verstärktem PLA 7000D bei -18 °C

Tabelle 5.3: Ermittelte Biegefestigkeitswerte bei 3,5 % Randfaserdehnung, ermittelte Biegemoduli sowie ermittelte HDT-B-Werte zur Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit

	Stress3.5 [MPa]		Modul [GPa]		HDT-B [°C]
Material	MW	STABW	MW	STABW	
PLA 7000D	90,4	1,6	3	0,1	54
PLA/Cell, 90/10	99,5	0,4	3,92	0,01	57
PLA/Cell, 80/20	120,9	0,6	4,86	0,1	64
PLA/Cell, 70/30	129	/	5,76	0,2	67
PLA 3051D	87,4	0,7	3,1	0,1	55
PLA/Cell, 80/20	127,4	1,8	4,97	0,2	58
PLA/Cell, 70/30	132	8	5,6	0,3	70
PLA 3251D	nicht	erreicht	3	0,1	50
PLA/Cell, 80/20	118	2	4,8	0,1	55
PLA/Cell, 70/30	132	2	5,4	0,1	57
PLA 4042D	83,8	0,4	3	0,01	49
PLA/Cell, 85/15	115	2	4,8	0,1	54
PLA/Cell, 80/20	121	1	5	0,2	

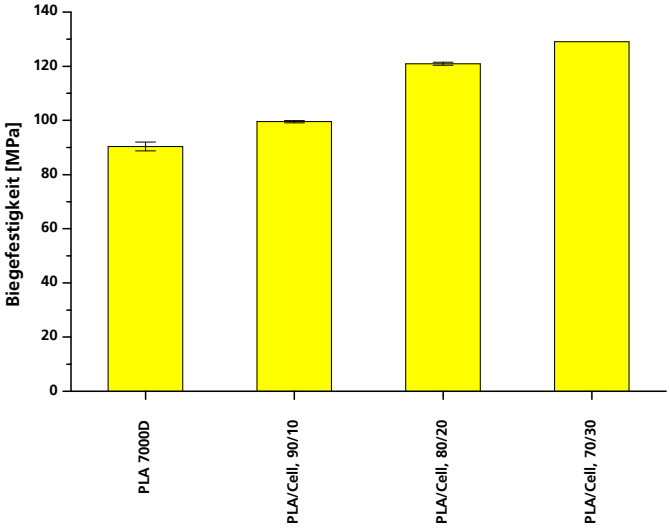

Abbildung 5.7:
Ermittelte Biegefestigkeitswerte bei 3.5 % Randfaserdehnung

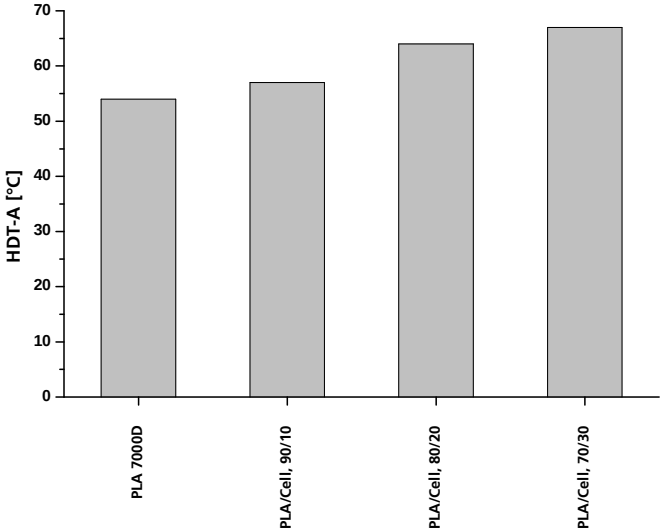

Abbildung 5.8:
Ermittelte HDT-B-Werte

Tabelle 5.4: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen zur Charakterisierung der Haftvermittlung

Haftvermittlung	Zug					
	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D	74,9	0,2	2,8	0,020	3,9	0,2
PLA/Cell, 80/20	104,2	1,7	4,3	0,1	5,8	0,4
PLA/Cell, 80/20, 3 % Fusa	84,4	1,5	4,3	0,01	8,2	0,5
PLA 7000D	72,2	0,6	3	0,01	4	0,6
PLA/Cell, 75/25	83,4	1,3	4,52	0,03	3,7	0,4
PLA+(DCP+MAH), 75/25	71,2	1,4	4,13	0,1	3,8	0,6

Tabelle 5.5: Ergebnisse aus Schlagbiegeversuchen zur Charakterisierung der Haftvermittlung

Haftvermittlung	Impact 23°C				Impact -18°C			
	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]		Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D	19,6	2,6	2,6	0,4	20,8	3,7	3	0,8
PLA/Cell, 80/20	63,5	3	8	1	47,3	5,7	6	1
PLA/Cell, 80/20, 3 % Fusa	88,1	4,7	25,4	1,4	93,2	3,4	18,8	0,3
PLA 7000D	17,1	0,6	2,4	0,3	19,8	1,6	2,1	0,1
PLA/Cell, 75/25	33,6	8,2	5,9	0,6	28,3	2,2	4,9	0,6
PLA+(DCP+MAH), 75/25	38,4	8,2	5,3	0,8	39,6	9,2	4,1	0,7

Weiter können in Tabelle 5.4 die Charakteristika von Prüfstäben aus einem Composit der PLA-Type 7000D mit 25 % Faseranteil und 3 % des im IAP hergestellten Haftvermittlers aus DCP und MAH verglichen werden. Es zeigt sich auch hier, dass der Haftvermittler die Zugfestigkeit beeinträchtigt. Werden die Ergebnisse aus Schlagbiegeversuchen in Tabelle 5.5 betrachtet, so zeichnet sich zumindest bei den ungekerbten Prüfstäben eine leichte Verbesserung der Schlagzähigkeit ab; unter Berücksichtigung der ermittelten Standardabweichungen lassen sich jedoch keine signifikanten Änderungen diskutieren.

5.2 PLA-Rayon-Composite mit Clay

Tabelle 5.6: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen zur Charakterisierung des Einflusses von Nanopartikeln
*1 = diese Composite enthalten ca. 0,5 % Weisöl als Verarbeitungshilfe

Prüfergebnisse	Zug					
Material	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 3251D nativ	61,9	3,9	2,7	0,1	3,5	0,2
PLA/Cell, 70/30	101,5	2,4	4,74	0,1	4,4	0,3
PLA/Cell, 70/30, 3 % Nano LVF *1	93,1	1,7	4,67	0,1	3,6	0,4
PLA/Cell, 70/30, 3 % Nano D43B *1	75,9	2,2	4,7	0,1	5,6	1,2

Tabelle 5.7: Ergebnisse aus Schlagbiegversuchen zur Charakterisierung des Einflusses von Nanopartikeln
*1 = diese Composite enthalten ca. 0,5 % Weisöl als Verarbeitungshilfe

Prüfergebnisse	Impact 23°C				Impact -18°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]		Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 3251D nativ	19,7	3	2,6	0,2	16,6	4,8	2,8	0,5
PLA/Cell, 70/30	66,8	10,7	14,6	1,2	64,8	8,7	12,7	1,1
PLA/Cell, 70/30, 3 % Nano LVF*1	47,5	5,6	8,4	1,2	35,7	3,5	6,8	0,5
PLA/Cell, 70/30, 3 % Nano D43B*1	76,6	8,8	19,6	3,7	79,3	7,9	15,9	2,4

In den Tabellen 5.6 und 5.7 sind die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen und Schlagbiegeversuchen zur Charakterisierung des Einflusses von nonoskaligen Füllstoffen wiedergegeben. Hier stehen Composite aus der PLA-Type 3251D mit 30 % Faseranteil zur Diskussion. Ein Vergleich der Zugfestigkeitswerte in Tabelle 5.6 zeigt, dass die Festigkeiten von Compositen mit nanoskalige Füllstoffen geringer sind, als die Festigkeit des Composits ohne Füllstoff. Werden die Ergebnisse der Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuche in Tabelle 5.7 betrachtet, so zeigt sich, dass das Einarbeiten von 3 % Nano LVF zu geringeren Schlag-zähigkeitswerten führt, als bei dem Composit ohne Füllstoff. Das Einarbeiten von D43B hingegen führt zu höheren Schlagzähigkeitswerten, was auf die Zugabe von Weissöl zurückzuführen ist.

5.3 PLA-Jute- und PLA-Sisal-Composite

Aus den hergestellten Verbund- und Compositmaterialien wurden im Spritzgussverfahren Prüfstäbe gefertigt. Zum Vergleich wurde auch natives PLA verarbeitet. Foto 5.1 zeigt vertretend für jedes Material einen Prüfstab.

Foto 5.1: Hergestellte Prüfkörper
(v. links) natives PLA, PLA + TiO_2, PLA + CNT, PLA + Rayon mit 43B,
PLA + Rayon, PLA + Sisal, PLA + Jute

Tabelle 5.8: Verwendete Prozessparameter beim Spritzgießen

Probe	Werkzeugtemp.	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Düse	Einzug	Spritzdruck	Nachdruck
	[°C]						[bar]	
PLA 4042D nativ	30	170	170	175	185	70	1000	900
PLA 4042D + Weißöl	30	170	170	175	185	70	900	800
PLA 4042D + Weißöl + TiO_2	30	170	170	175	185	70	900	800
PLA 4042D + Sisal	30	170	170	175	185	70	1050	950
PLA 4042D + Jute	30	170	170	175	185	70	1050	950
PLA 4042D + Weißöl + CNT	30	170	170	175	185	70	1050	950

Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur des Extruders nicht über 175 °C stieg, um die Fasermaterialien zu schonen. An der Düse, wo das Material nur eine kurze Verweilzeit hat, wurde die Temperatur auf 185 °C gehalten.

Tabelle 5.9: Schmelzindizes und Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen

Material	MFI	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	ccm/10min	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	18*	74,9	0,2	2,81	0,2	3,9	0,2
20 % Sisal	85**	64,9	2,6	3,6	0,03	2,9	0,1
20 % Jute	73**	75,5	0,2	4,4	0,3	2,7	0,1
20 % Rayon	~44**	104,2	1,7	4,3	0,1	5,8	0,4

* = Messungen bei 230 °C mit 2,14 kg, ** = Messungen bei 230 °C mit 10 kg

Tabelle 5.10: Ergebnisse aus Biegeversuchprüfungen, Härtewerte nach Shore D

Prüfergebnisse Biegeversuchen und Shore D- Werte					
Material	Stress3.5 [MPa]		Modul [GPa]		Shore D
	MW	STABW	MW	STABW	MW
PLA 4042D nativ	83,8	0,4	3	0,01	82
20 % Sisal	/		4,3	0,1	81
20 % Jute	/		6,1	0,1	83
20 % Rayon	121	1	5	0,2	81

Tabelle 5.11: Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen

Prüfergebnisse	Impact 23°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	19,6	2,6	2,6	0,4
20 % Sisal	13,9	2	3,5	0,4
20 % Jute	13,1	1,1	4,3	0,3
20 % Rayon	63,5	3	8	1
PLA 4042D nativ + Weißöl + 3 % CNT	62,3	15,7	4,1	0,3

Tabelle 5.12: Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen bei -18 °C

Prüfergebnisse	Impact -18°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	20,8	3,7	3	0,8
20 % Sisal	13	4	3,3	0,2
20 % Jute	15,6	0,6	4,3	0,9
20 % Rayon	47,3	5,7	6	1
PLA 4042D nativ + Weißöl + 3 % CNT	48,7	9,4	4	0,2

Tabelle 5.13: Ergebnisse Zugversuchprüfungen

Material	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	74,9	0,2	2,81	0,2	3,9	0,2
PLA 4042D nativ + Weißöl	56,9	1,4	2,7	0,1	6,3	4
PLA 4042D nativ + Weißöl + 3 % TiO_2	53,2	0,6	2,7	0,1	11,4	6,5
PLA 4042D nativ + Weißöl + 3 % CNT	46,3	0,1	2,8	0,1	21,7	6,6

In Tabelle 5.9 sind die Schmelzindizes der faserverstärkter Composite und die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an faserverstärkten Prüfstäben aufgelistet. Durch das Einbringen der Fasern sinkt die Viskosität; die MFI-Werte der naturfaserverstärkten Composite sind geringfügig höher, als die der Rayon-Composite. Ein Vergleich der ermittelten Festigkeitswerte zeigt, dass die Naturfasern PLA nicht so gut verstärken wie Rayon, jedoch der E-Modul deutlich angehoben wird. Ermittelte Modulwerte liegen bei den faserverstärkten Materialien um 4 GPa, der des unverstärkten Materials bei ca. 3 GPa. Die Bruchdehnung der naturfaserverstärkten Composite liegt bei ca. 3 %, die des nativen PLA bei ca. 4 % und die des Rayon-Composits um ca. 6 %.

Die ermittelte Biegefestigkeit bei 3,5 % Randfaserdehnung liegt beim Prüfstab des unverstärkten PLA bei ca. 84 MPa, die des Rayon-Composits mit 121 MPa ist deutlich höher. Für die naturfaserverstärkten Comopositmaterialien konnte dieser Kennwert nicht ermittelt werden, da die Proben vor Erreichen der nötigen Randfaserdehnung brachen. Die Biegemoduli aller hier betrachteten faserverstärkten Prüfstäbe sind höher, als die des unverstärkten Prüfstabs. Nach Shore D ermittelte Härtekennwerte liegen zwischen 81und 83, wie ein Vergleich der Werte in Tabelle 5.10 zeigt.

Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen sind in den Tabelle 5.11 und 5.12 aufgelistet worden. Die Zähigkeitskennwerte der naturfaserverstärkten und ungekerbten Prüfstäbe sind geringer, als die der nicht verstärkten Stäbe. Die Zähigkeitskennwerte der naturfaserverstärkten und gekerbten Prüfstäbe sind geringfügig höher, als die der nicht verstärkten Prüfstäbe. Ein Vergleich der Zähigkeitskennwerte zwischen denen der mit Rayon verstärkten Prüfkörper und denen der unverstärkten Prüfkörper zeigt deutlich, das Rayon-Compositmaterialien sich durch eine vergleichsweise hohe Schlagzähigkeit charakterisieren lassen. Wird beispielsweise für die unverstärkten, ungekerbten Prüfkörper bei Raumtemperatur eine Arbeit von ca. 20 kJ/m² verbraucht, damit die Proben brechen, so ist die benötigte Schlagarbeit für Stäbe mit Rayonverstärkung mit ca. 64 MPa mehr als dreimal so hoch.

5.4 Composite mit Titandioxid und Composite mit CNTs

Ermittelte Kennwerte aus Zugversuchprüfungen, die in Tabelle 5.13 aufgeführt sind, erlauben es, Aussagen über den Einfluss der Additive Weißöl, Titandioxid und Carbo-Nano-Tubes auf PLA zu diskutieren. Es wird deutlich, dass alle hergestellten Materialkombinationen eine

Verringerung der Festigkeit und eine Erhöhung der Bruchdehnung bewirken. Zu beachten ist jedoch, dass bereits ein „Schuß“ Weissöl (ca. 30 ml) bewirkt, dass die Zugfestigkeit des nativen PLA von ca. 75 MPa auf ca. 57 MPa sinkt. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die schlechten Kennwerte aus den Zugversuchprüfungen allein auf die Präsenz des Weißöls zurückzuführen sind. Erwähnenswert ist zudem, dass die Schlagzähigkeit ungekerbter Prüfkörper aus dem hergestellten Nonocomposit mit CNT auf dem Niveau des PLA-Rayon-Composits liegt (vgl. Tabelle 5.11 und 5.12).

Da hohe Schlagzähigkeitswerte häufig auf eine besonders gute Haftung zwischen Füllstoff und Matrixmaterial zurückzuführen sind, wurde ein Kryobruch angefertigt und mit dem Elektronenmikroskop betrachtet. Von der erhaltenen Bruchoberfläche kann ein Ausschnitt in Abbildung 5.9 betrachtet werden. Auch wenn im Zentrum der EM-Aufnahme eine Anhäufung von CNTs zu erkennen ist, kann die Verteilung des Additivs als homogen bezeichnet werden. In der EM-Aufnahme mit höherer Vergrößerung in Abbildung 5.10 ist zu erkennen, dass die CNTs gut vom Matrixmaterial benetzt sind, was die gute Schlagzähigkeit erklären kann. Weiter ist in Abbildung 5.10 zu erkennen, dass die CNTs nicht hohl sind, sondern eher Fasern oder Stäbchen gleichen. Daher wurde natives CNT ebenfalls mit dem Elektronenmikroskop betrachtet. Die mit bloßem Auge pulverförmig erscheinende Probe erscheint mikroskopisch als Knäuel, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist. Bei höherer Vergrößerung, wie beispielsweise in Abbildung 5.12 wiedergegeben, ist zu erkennen, dass die Carbo-Nano-Tubes wirklich Röhrenbündel sind. Hieraus kann unter Berücksichtigung von Abbildung 5.10 geschlossen werden, dass die PLA-Matrix die CNTs nicht nur gut benetzt, sondern auch an den offenen Enden in die CNTs eindringt.

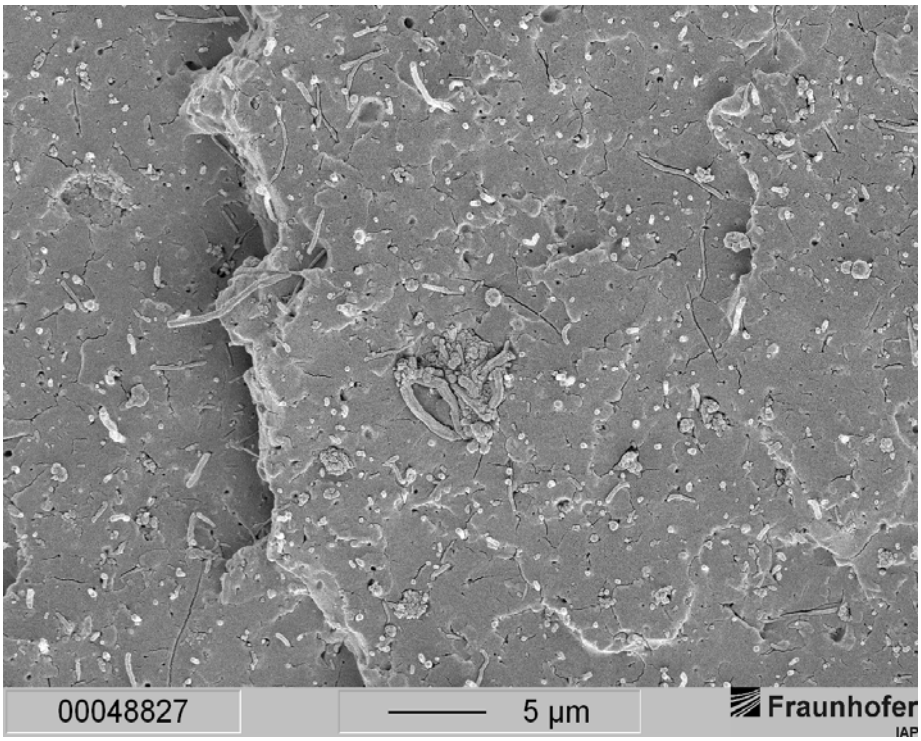

Abbildung 5.9:
EM-Aufnahme der Oberfläche des Kryobruchs vom PLA-CNT-Composit

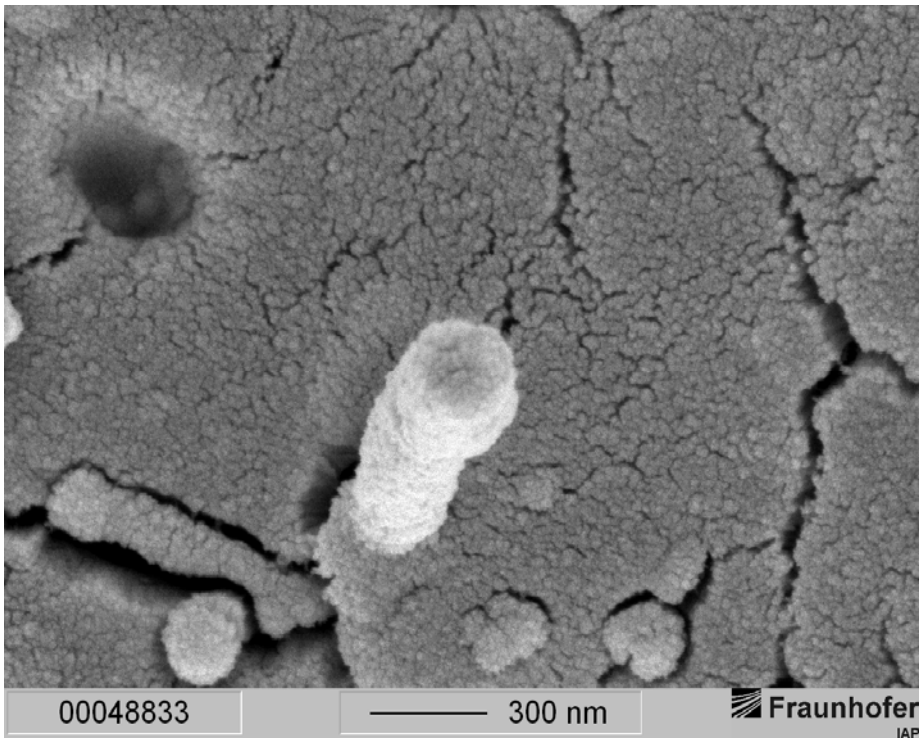

Abbildung 5.10:
EM-Aufnahme der Oberfläche des Kryobruchs vom PLA-CNT-Composit

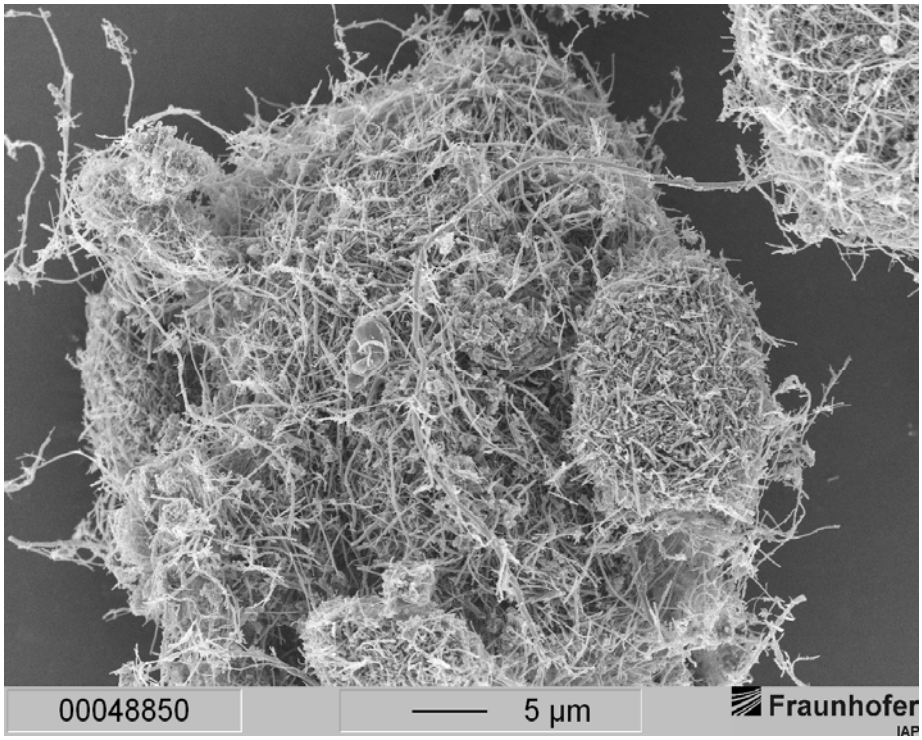

Abbildung 5.11:
EM-Aufnahme CNT-Knäuel

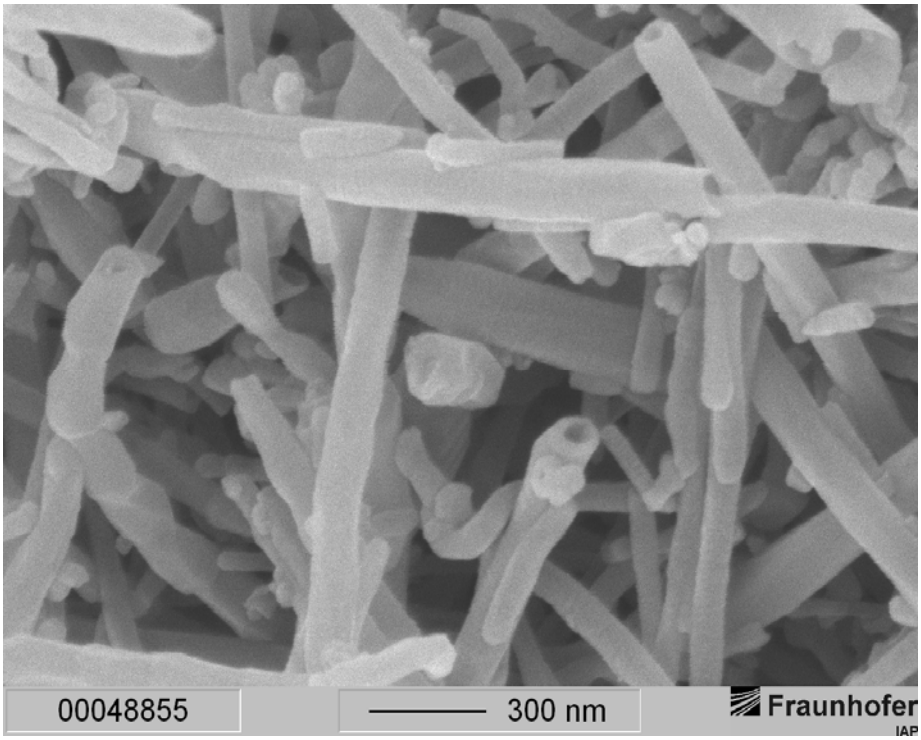

Abbildung 12:
EM-Aufnahme CNT

Im Folgenden werden Prüfstäbe der 3 Herstellungswege verglichen, um 3 % CNT in eine PLA-Matrix einzubringen. Einmal wurde Weissöl als Prozesshilfe hinzugegeben, beim nächsten Herstellungsweg des Compositis wurden die Pellets des Masterbatch mit im Spritzguss verarbeitet und im dritten Herstellungsweg wurde das Masterbatch durch Extrusion verdünnt und homogenisiert, ehe es verspritzt wurde.

Tabelle 5.14: Ergebnisse Zugversuchprüfungen

Material	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	74,9	0,2	2,8	0,2	3,9	0,2
CNT						
PLA 4042D + Weissöl + 3 % CNT	46,3	2,1	2,8	0,1	21,8	6,6
PLA 4042D + 3 % CNT	73,6	0,7	3	0,01	4	0,6
PLA 4042D + 3 % CNT (Extrusion)	71,8	0,9	2,9	0,01	4,8	0,3
Clay						
4042 D, 1. DL ohne Fasern	70,6	0,4	3,3	0,1	9,8	2,1
4042 D, 2. DL ohne Fasern	50,1	1,4	3,3	0,1	5,5	0,2
PLA/Cell, 80/20 + 3% Cloisite	44,9	1,4	3,6	0,1	3,5	1,1
PLA/Cell, 80/20 (RT700)	104,2	1,7	4,3	0,1	5,8	0,4
PLA + 3 % mod. Cloisite (Extrusion)	71,9	0,5	3,2	0,1	6,7	1,7
Farbbatch						
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch rot	68,7	0,5	2,8	0,04	6,2	1,2
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch blau	68,9	0,4	2,8	0,02	4,2	0,6
PLA 4042D + 6 % Eco-Farbbatch blau	67,8	0,9	2,7	0,01	4	0,7

Tabelle 5.15: Ergebnisse aus Biegeversuchprüfungen, Härtewerte nach Shore D

Material	Stress3.5 [MPa]		Modul [GPa]		Shore D
	MW	STABW	MW	MW	
PLA 4042D nativ	83,8	0,4	3	0,01	82
CNT					
PLA 4042D + Weissöl + 3 % CNT	69,8	0,3	3,4	0,04	80
PLA 4042D + 3 % CNT	96	2	3,5	0,1	74
Clay					
4042 D, 1. DL ohne Fasern	89,9	1,1	3,68	0,09	82
4042 D, 2. DL ohne Fasern	96,7	4,1	4,1	0,4	82
PLA/Cell, 80/20 + 3% Cloisite	78,2	5,1	4,1	0,3	82
PLA/Cell, 80/20 (RT700)	121	1	5	0,2	81
Farbbatch					
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch rot	88,9	0,6	3,3	0,1	73
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch blau	90,9	1,4	3,2	0,1	73
PLA 4042D + 6 % Eco-Farbbatch blau	87,6	1,1	3,1	0,1	73

Tabelle 5.16: Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen

Prüfergebnisse	Impact 23°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	19,6	2,6	2,6	0,4
CNT				
PLA 4042D + Weissöl + 3 % CNT	62,3	15,7	4,1	0,3
PLA 4042D + 3 % CNT	18,5	3,4	2,3	0,1
PLA 4042D + 3 % CNT (Extrusion)	19,6	3,4	2,4	0,3
Clay				
4042 D, 1. DL ohne Fasern	16,9	1,4	2,1	0,2
4042 D, 2. DL ohne Fasern	17,2	1,2	/	/
PLA/Cell, 80/20 + 3% Cloisite	36,4	5,7	10,5	0,7
PLA/Cell, 80/20 (RT700)	63,5	3	8	1
PLA + 3 % mod. Cloisite (Extrusion)	17,9	0,8	2,6	0,3
Farbbatch				
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch rot	40,9	5,1	1,7	0,3
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch blau	39,1	12	2	0,4

In Tabelle 5.14 sind die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen wiedergegeben. Ein Vergleich der ermittelten Zugfestigkeitswerte an Proben, die CNT enthalten und dem ermittelten Festigkeitswert an Prüfstäben aus nativem PLA zeigt, dass das Einbringen von 3 % CNT der gewählten Sorte die Zugfestigkeit des PLA leicht herabsetzt. Im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen lässt sich kein signifikanter Unterschied aufzeigen, ob das CNT-Additiv beim Spritzguss oder durch vorherige Extrusionschritte eingebracht wird.

Tabelle 5.17: Ergebnisse aus Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeversuchen bei -18 °C

Prüfergebnisse	Impact -18°C			
Material	Charpy unn. [kJ/m2]		Charpy n. [kJ/m2]	
	MW	STABW	MW	STABW
PLA 4042D nativ	20,8	3,7	3	0,8
CNT				
PLA 4042D + Weissöl + 3 % CNT	48,7	9,4	4,1	0,3
PLA 4042D + 3 % CNT	19,5	2,8	2,4	0,4
PLA 4042D + 3 % CNT (Extrusion)	21,6	1,1	2,6	0,3
Clay				
4042 D, 1. DL ohne Fasern	20,3	2,5	2,1	0,2
4042 D, 2. DL ohne Fasern	19	0,8	/	/
PLA/Cell, 80/20 + 3% Cloisite	34,2	5,9	7,8	0,2
PLA/Cell, 80/20 (RT700)	47,3	5,7	6	1
PLA + 3 % mod. Cloisite (Extrusion)	20,4	1	2,9	0,3
Farbbatch				
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch rot	32,4	10,5	1,9	0,5
PLA 4042D + 3 % Eco-Farbbatch blau	25,5	9,2	1,6	0,3

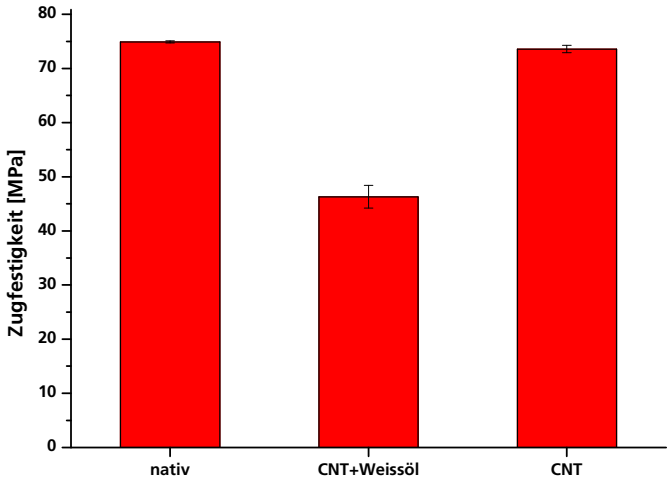

Abbildung 5.13: Ermittelte Zugfestigkeitswerte an Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D, PLA mit Weissöl und 3 % CNT

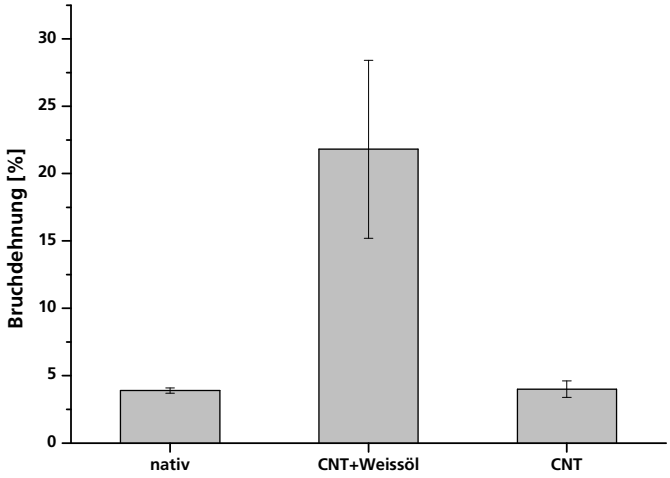

Abbildung 5.14: Ermittelte Bruchdehnungen an Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D, PLA mit Weissöl und 3 % CNT

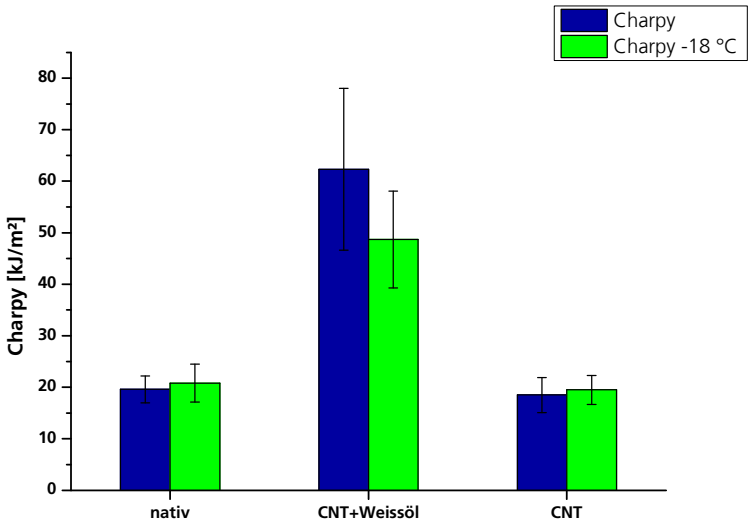

Abbildung 5.15: Ermittelte Charpy-Werte an Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D, PLA mit Weissöl und 3 % CNT

Wird Weissöl als Prozesshilfe eingesetzt, ist eine signifikante Abnahme der Zugfestigkeit zu beobachten, dies wird beim Betrachten von Abbildung 5.13 besonders deutlich.

Während sich die ermittelten E-Moduli (Tabelle 5.14) sehr gleichen, wird beim Betrachten der ermittelten Bruchdehnungen deutlich, dass die Zugabe von Weissöl die Bruchdehnung deutlich erhöht, wie auch Abbildung 5.12 veranschaulicht. Ein Vergleich der Biegefestigkeitskennwerte bei 3,5 % Randfaserdehnung in Tabelle 5.15 erlaubt die Folgerung, dass die Zugabe von CNT

die Biegefestigkeit leicht erhöht, die Präsenz von Weissöl jedoch die Biegefestigkeit deutlich senkt. Werden die Ergebnisse aus Schlagbieg- und Kerbschlagbiegeprüfungen gegenübergestellt, so zeichnet sich deutlich ab, dass Weissöl in einem PLA-CNT-Composit die Schlagzähigkeit deutlich erhöht. Dies gilt sowohl für ungekerbte, als auch für gekerbte Proben und zudem auch für gefrorene Proben, wie Abbildung 5.15 zu entnehmen ist. Die ermittelten Charpy-Werte lassen keinen diskutierbaren Unterschied zwischen den unterschiedlichen Prozesswegen das CNT in die Matrix einzubringen erkennen.

5.5 Composite mit modifiziertem Schichtsilikat

Hier steht der Vergleich der Prüfstäbe, die den modifizierten Clay enthalten mit dem nativen Material in einem besonderen Fokus. Zunächst werden die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen verglichen.

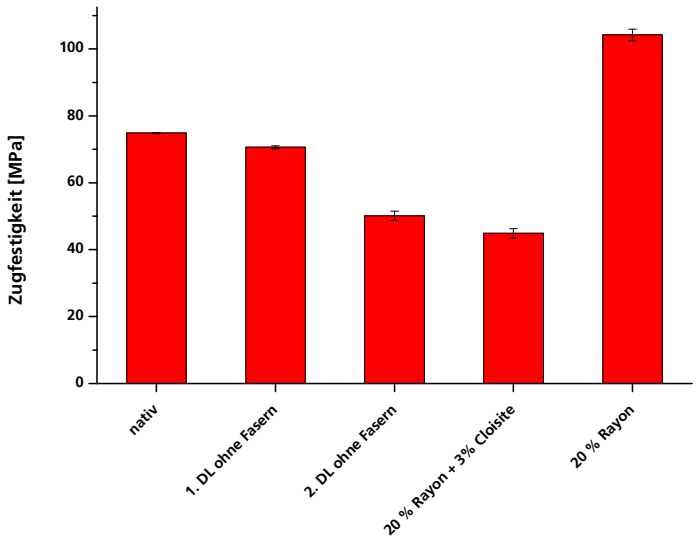

Abbildung 5.16:
Ermittelte Zugfestigkeitswerte an Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D,
PLA nach dem ersten und dem zweiten Extruderdurchlauf,
einem Composit aus Rayon und 3 % Schichtsilikat sowie einem 20 %igem Rayon-PLA-Composit

Die ermittelte Zugfestigkeit des Composits mit dem modifizierten Clay ist geringfügig kleiner, als die des nativen Materials. Das Ausgangsmaterial hat eine Zugfestigkeit von ca. 75 MPa, das Composit eine Zugfestigkeit von ca. 72 MPa. Auch die Moduli unterscheiden sich gering; das Ausgangsmaterial hat einen E-Modul von ca. 2,8 GPa, das Composit von ca. 3,2 GPa. Die ermittelten Bruchdehnungen unterscheiden sich deutlich; das native Material hat eine Bruchdehnung von ca. 4 %, das Composit brach einer Dehnung von ca. 6 %. Auch wenn eine Erhöhung der Bruchdehnung im Allgemeinen zu einem höheren Arbeitsaufnahmevermögen bei Schlagbiegeversuchen führt, unterscheiden sich die ermittelten Charpy-Kennwerte so wenig, dass keine Diskussionsgrundlage gegeben ist.

Werden die ermittelten Zugfestigkeitswerte des faserverstärkten PLA-Rayon-Composits mit 3 % unmodifiziertem Cloisite und einem PLA-Rayon-Composit ohne Clay verglichen, so führt die Präsens von unmodifizierten Clay zu einer Herabsetzung der Zugfestigkeit. Tabelle 5.17 und Abbildung 5.16 kann entnommen werden, dass die Zugfestigkeit des faserverstärkten Composits mit Clay sogar unter der des nativen PLA liegt. Ähnlich fällt ein Vergleich der ermittelten Charpy-Werte in den Tabellen 5.16 und 5.17 aus. Auch die ermittelten Werte zur

Charakterisierung der Schlagzähigkeit liegen bei dem faserverstärktem Composit mit Clay unter dem des Composits ohne Clay; allerdings über denen des unverstärktem PLA. Abbildung 5.17 gibt dies anschaulich wieder.

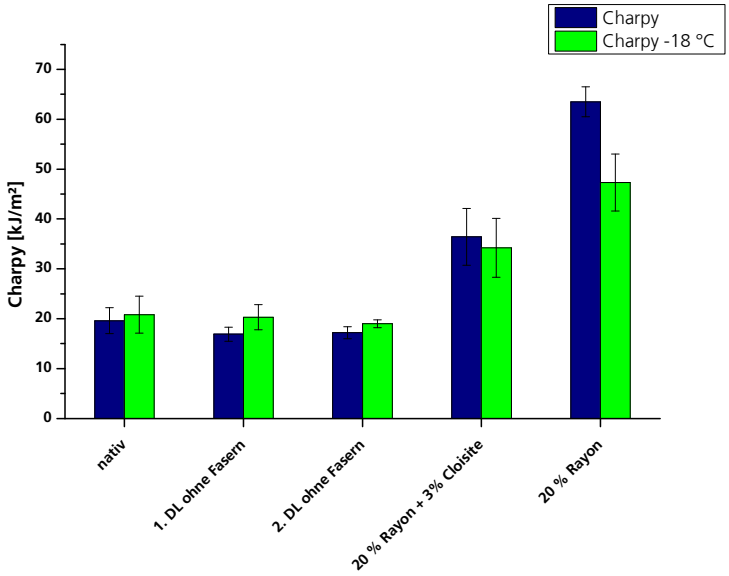

Abbildung 5.17:
Ermittelte Charpy-Werte an Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D,
PLA nach dem ersten und dem zweiten Extruderdurchlauf,
einem Composit aus Rayon und 3 % Schichtsilikat sowie einem 20 %igem Rayon-PLA-Composit

5.6 Composite mit Farbbatch

Foto 5.2 zeigt beispielhaft die aus den Farbbatchen hergestellten blauen und roten Prüfstäbe. Foto 5.2 zeigt sowohl große Prüfstäbe, an denen Zug- und Biegeversuche durchgeführt wurden, als auch kleine Prüfstäbe, die beispielsweise für die Ermittlung von Charpy-Kennwerten und zur Ermittlung der Wärmeformbeständigkeit herangezogen wurden.

Die ermittelten Zugfestigkeitswerte der Composite mit 3 % Farbbatch liegen mit ca. 69 MPa etwas unter denen des nativen PLA mit ca. 75 MPa. Ermittelte Biegefestigkeitswerte bei 3,5 % Randfaserdehnung sind etwas geringer, als die des nativen Materials; Abbildung 5.18 zeigt jedoch, dass die Änderungen vergleichsweise gering sind und zunächst nicht den Einsatz von Farbbatchen als festigkeitssteigerndes Additiv rechtfertigen würden.

Werden jedoch die Ergebnisse der Schlagbiegeprüfungen in den Tabellen 5 und 6 betrachtet, fällt auf, dass die verbrauchte Schlagarbeit der gefärbten und ungekerbten Prüfkörper größer ist, als die des nativen Prüfstabs. Beispielsweise betragen die Charpy-Werte der gefärbten, ungekerbten Prüfstäbe bei Raumtemperatur ca. 40 kJ/m², die der untersuchten nativen Stäbe ca. 20 kJ/m²; dies entspricht einer Verdoppelung des Arbeitsaufnahmevermögens. In Abbildung 11 sind die ermittelten Carpy-Kennwerte der ungekerbten Prüfstäbe, in Abbildung 12 die der gekerbten Prüfstäbe gegenüber gestellt. Die verbrauchte Schlagarbeit der gefärbten und gekerbten Prüfstäbe ist geringer, als die der gekerbten Stäbe aus dem nativen PLA.

Foto 5.2: Hergestellte Prüfstäbe aus PLA 4042D
und den Farbbatchen auf Basis von Ecoflex

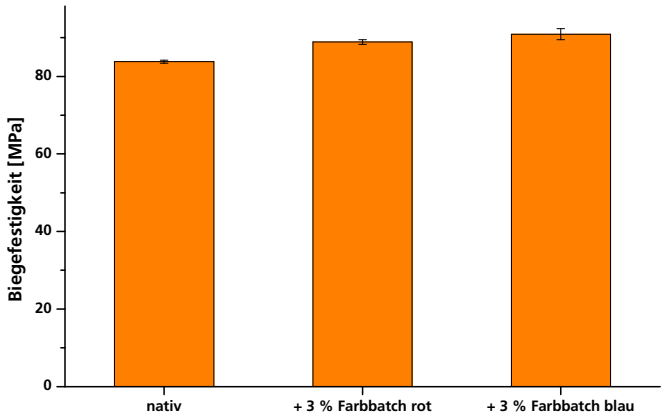

Abbildung 5.18: Ermittelte Biegefestigkeitswerte bei 3,5 % Randfaserdehnung
von Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D sowie von Prüfstäben mit 3 % Farbbatch

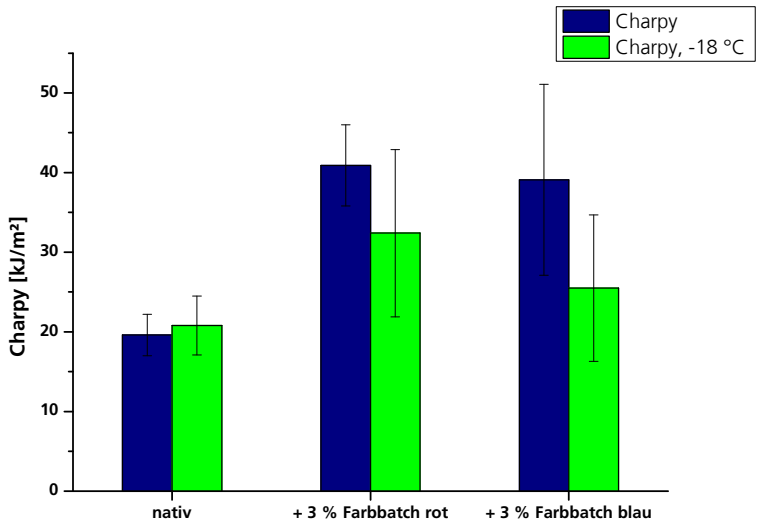

Abbildung 5.19: Ermittelte Charpy-Kennwerte
von Prüfkörpern aus nativem PLA 4042D sowie von Prüfstäben mit 3 % Farbbatch

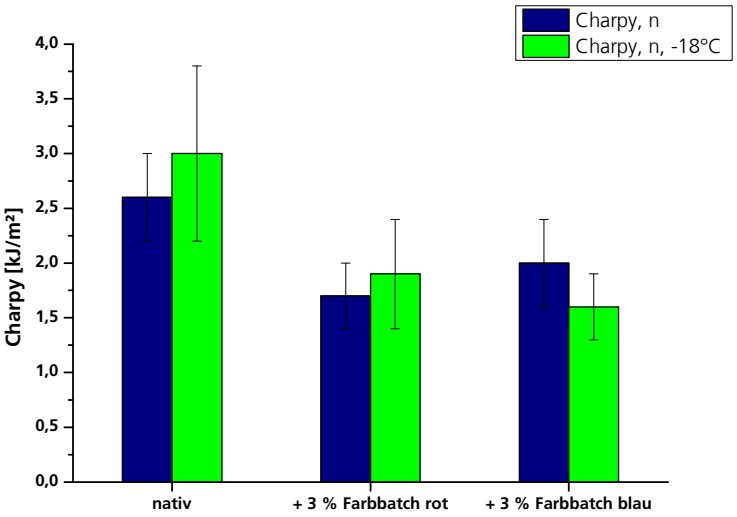

Abbildung 5.20: Ermittelte Charpy-Kennwerte von gekerbten Prüfkörpern
aus nativem PLA 4042D sowie von gekerbten Prüfstäben mit 3 % Farbbatch

5.7 Einfluss des Extrusionsprozesses auf PLA

Tabelle 5.14 ist zu entnehmen, dass mit jedem Extrusionsschritt die Festigkeit der gefertigten Prüfstäbe abnimmt; auch bei den ermittelten Charpy-Werten setzt sich dieser Trend fort. Umso mehr scheint es erwähnenswert, dass die bereits diskutierten faserverstärkten PLA-Rayon-Composite, die nach dem Doppel-Pulltrusionverfahren gefertigt wurden von allen in diesem Bericht betrachteten Compositen die höchsten Festigkeits- und Zähigkeitswerte aufweisen. Anschaulich spiegelt sich dies in den Abbildungen 5.16 und 5.17 wieder.

5.8 Wärmeformbeständigkeit

Bereits bei der Charakterisierung der zur Verfügung stehenden PLA-Typen in Kapitel 2 wurde die Beobachtung diskutiert, dass alle nativen PLA-Pellets anfangs kristallin und nach dem Spritzvorgang amorph sind; erst durch Temperprozesse wurde eine Nachkristallisation herbeigeführt. Die Kristallisationsvorgänge wurden mit DSC-Untersuchungen und Röntgenplanfilmaufnahmen belegt. Im Folgenden soll nun der Einfluss von Tempervorgängen auf die Wärmeformbeständigkeit von Formteilen aufgezeigt werden. Hierfür wurden Prüfstäbe für 5 Minuten bei 80 °C, 115 °C und 135 °C in einem Umluftofen getempert.

Tabelle 5.18: Ermittelte HDT-B-Werte

Probe	HDT- B [°C]	HDT- B [°C]	HDT- B [°C]	HDT- B [°C]
	ungetempert	5 min, 80 °C	5 min, 115 °C	5 min, 135 °C
PLA 4042D nativ	59	57	57	57
20 % Sisal	58	58	82	> 100
20 % Jute	60	60	61	> 100
20 % Rayon	64	62	98	> 100
PLA 4042D + Weissöl + 3 % CNT	56	57	61	67

In Tabelle 5.18 in die ermittelten HDT-B-Werte einiger Prüfstäbe aufgelistet. Die ungetemperten Prüfkörper erreichen bei Temperaturen zwischen 58 °C und 64 °C die zur Ermittlung des HDT-Wertes herangezogenen 0,2 % Randfaserdehnung. Die Wärmeformbeständigkeit untersuchter Prüfkörper aus nativem, unverstärktem PLA nimmt auch mit steigender Tempertemperatur nicht zu. Alle weiteren, in dieser Versuchsreihe betrachteten Prüfkörper zeigen nach dem Temperprozess eine höhere Wärmeformbeständigkeit. Es liegt nahe, dies auf den bereits in diskutierten begünstigten Keimbildungsvorgang bei faser- oder partikelverstärkten Materialien zurückzuführen.

Bei allen betrachteten Prüfkörpern aus Compositmaterialien steigt mit zunehmender Tempertemperatur auch der HDT-Wert. Bei faserverstärkten Proben liegt der HDT-B-Werte nach dem Tempervorgang bei 135 °C über 100 °C. Die Angabe > 100 °C wurde gewählt, da das gewählte Programm zur Ermittlung des HDT-B-Wertes bei 100 °C endete. Das die HDT-B-Werte über 100 °C liegen kann am Beispiel der ermittelten Biegekurven an Prüfstäben des Sisal-Composits aufgezeigt werden. In Abbildung 5.21 sind die Biegekurven der Prüfkörper aus nativen und sisalverstärtem PLA in einem Diagramm gegenübergestellt. Aufgetragen wurde die Randfaserdehnung über der Temperatur. Rot gekennzeichnet sind die zur Ermittlung des HDT-B-Wertes herangezogenen 0,2 % Randfaserdehnung. Es ist zu erkennen, dass die unverstärkte Probe, die nicht getemperte Probe und die bei 80 °C getemperte Probe bereits zwischen ca. 48 °C und 60 °C deutlich beginnen, sich durchzubiegen. Die bei 115 °C getemperte Probe (rot dargestellt) erreicht bei ca. 82 °C 0,2 % Randfaserdehnung. Wird nun die bei 115 °C getemperte Probe (grau dargestellt) betrachtete und der Kurvenverlauf über das Messende hinaus verlängert, so kann angenommen werden, dass die Probe bei ca. 102 °C eine Randfaserdehnung von 0,2 % erreicht.

Werden die ermittelten HDT-B-Werte des Composits mit CNT betrachtet, ist mit steigender Tempertemperatur ebenfalls eine zunehmende Wärmeformbeständigkeit zu erkennen. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die HDT-B-Werte der ungetemperten und bei 80 °c getemperten Probe geringer sind, als der ermittelte Wert des Prüfkörpers aus nativem PLA. Graphisch Aufgetragen wird jedoch ersichtlich, dass die Wärmebehandlungen bei 115 °C und 135 °C eine deutliche Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit bewirken, wie Abbildung 5.22 zeigt.

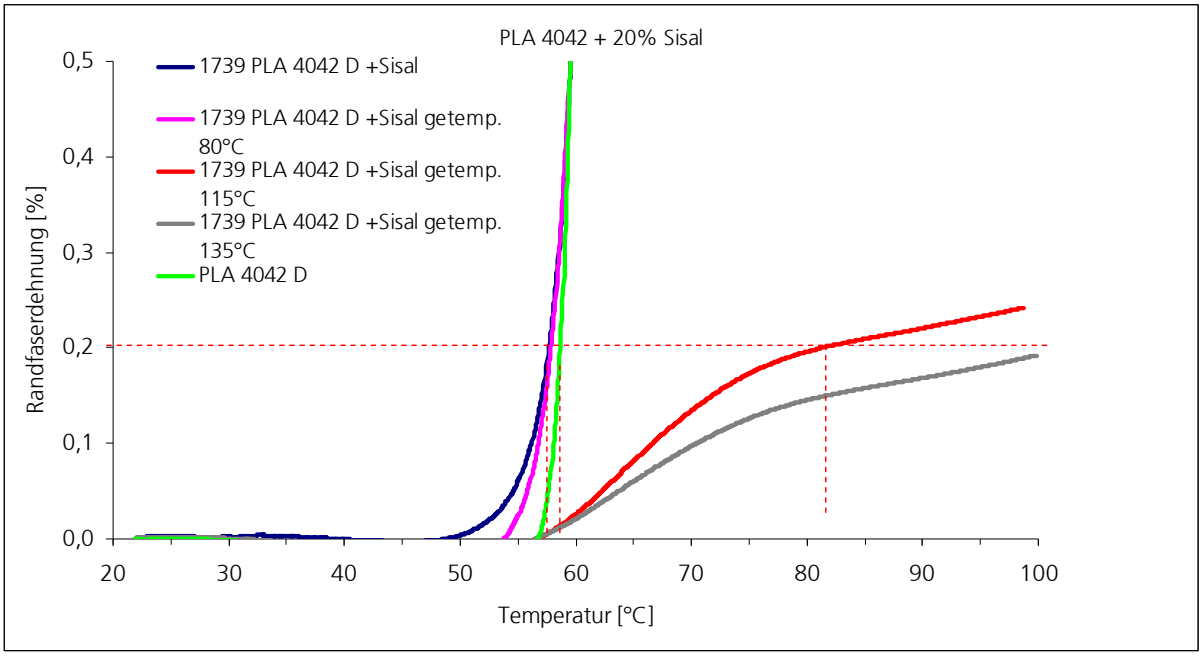

Abbildung 5.21:
Ermittelte Biegekurven zur Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit des PLA-Sisal-Composites

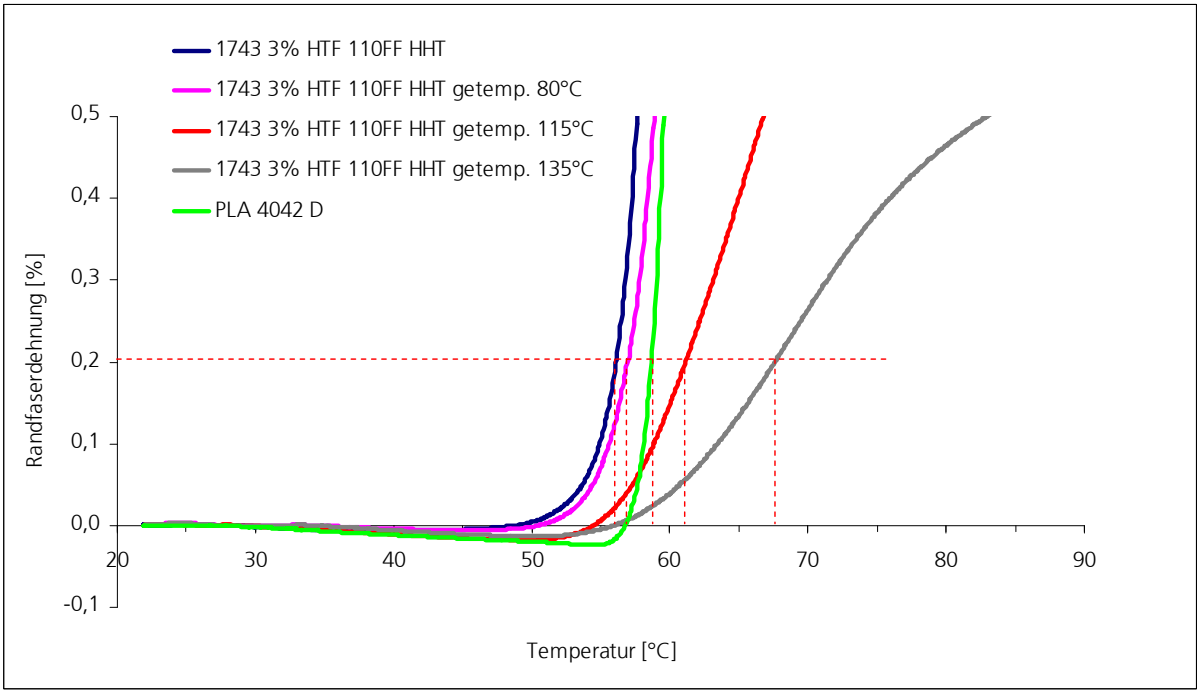

Abbildung 5.22:
Ermittelte Biegekurven zur Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit des PLA-CNT-Composites

Ergänzende Wärmebehandlungen, die nicht den Einfluss der Höhe der Temperatur sondern die Dauer der Wärmebehandlung charakterisieren, wurden an ausgewählten Prüfstäben untersucht. Temperprozesse wurden bei 115 °C, der Kristallisationstemperatur von PLA, durchgeführt; die Dauer der Wärmebehandlungen betrugen 5 Minuten und 15 Minuten. Ermittelte HDT-B sind in Tabelle 5-19 aufgelistet, die ermittelten Biegekurven sind in Abbildung 5.23 wiedergegeben.

Die ermittelten HDT-B-Werte der nicht getemperten Prüfstäbe, die aus PLA-Compositmaterial hergestellt wurden, liegen geringfügig unter dem des nativen Materials. Ein Prüfstab aus nativem PLA 4042D kann durch einen HDT-B-Wert von 59 °C charakterisiert werden. An einem Stab aus dem Composit mit CNT (aus dem Masterbatch) wurde ein HDT-B-Wert von 52 °C und an einem Stab des Composits mit dem roten Farbbatch wurde ein HDT-B-Wert von 53 °C ermittelt. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem des zweiten Zwischenberichts, da der HDT-B-Wert eines Prüfstabs mit Weissöl und CNT mit 56 °C ermittelt wurde. Hieraus kann gefolgert werden, dass die betrachteten nanoskaligen Additive zunächst keine Erhöhung der Wärmeform-beständigkeit bewirken. Prüfstäbe, die 5 Minuten lang bei 115 °C in einem Umluftofen lagen, weisen noch keine verbesserte Wärmeformbeständigkeit auf. Erst nach einer Wärmebehandlung über 15 Minuten lassen sich deutliche Änderungen der Wärmeformbeständigkeit aufzeigen. Sowohl der Prüfstab aus dem nativen PLA, als auch der Prüfstab mit dem roten Farbbatch erreichen beim vorgebenen Prüfungsende bei 100 °C keine Randfaserdehnung von 0,2 %. Für die Untersuchung des Prüfstabs mit CNT wurde die Endtemperatur der Prüfung auf 130 °C gestellt. Für den 15 Minuten bei 115 °C getemperten Prüfstab mit CNT wurde ein HDT-B-Wert von 126 °C ermittelt.

Tabelle 5.19: Ermittelte HDT-B-Werte

Probe	HDT- B [°C]	HDT- B [°C]	HDT- B [°C]
	ungetempert	5 min, 115 °C	15 min, 115 °C
PLA 4042D nativ	59	57	>100
PLA 4042D + 3 % CNT	52	53	126
PLA 4042D + 3 % rotes Eco-Farbbatch	53	52	>100

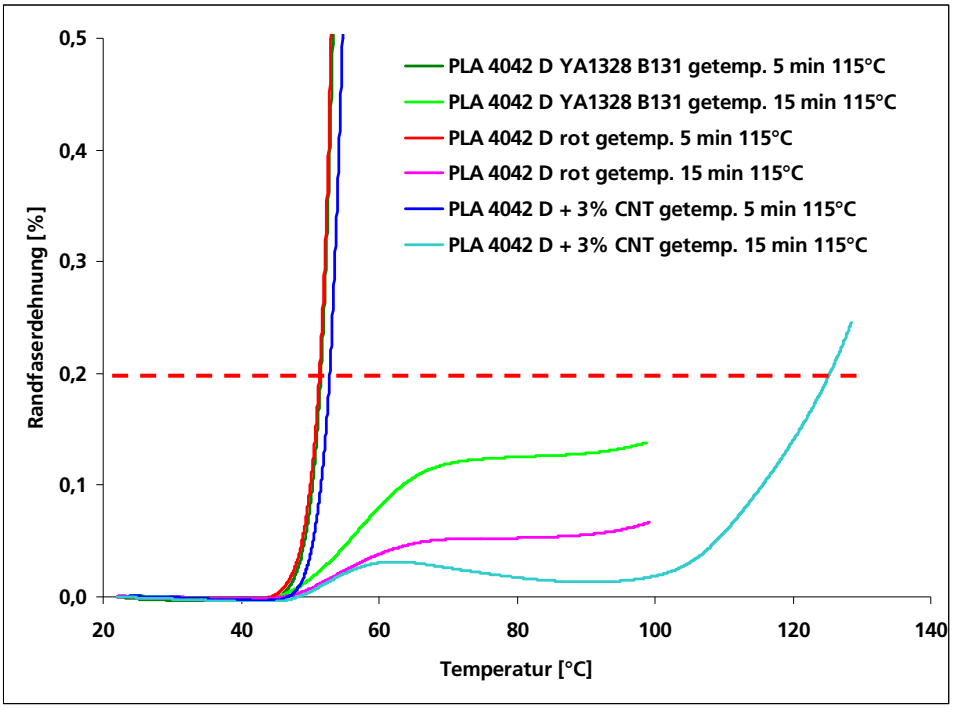

Abbildung 5.23: Ermittelte Wärmeformbeständigkeiten
von Prüfkörpern, an denen Temperprozesse durchgeführt wurden

Abbildung 5-23 erlaubt es, die aufgezeichneten Randfaserdehnungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu diskutieren. Prüfstäbe, die nur für 5 Minuten bei 115 °C einer

Wärmebehandlung unterzogen wurden, beginnen sich bei ca. 50 °C stark zu biegen und erreichen schon bei geringer Temperaturerhöhung 0,2 % Randfaserdehnung (rote, dunkelgrüne, dunkelblaue Kurve). Proben, die 15 Minuten bei 115 °C im Ofen lagen, beginnen auch bei ca. 50 °C sich zu biegen, erreichen jedoch erst über 100 °C eine Randfaserdehnung von 0,2 % (hellgrüne, magentafarbene und hellblaue Kurve). Die hellgrüne Kurve charakterisiert die Biegung des Stabs aus dem wärmebehandelten nativen Material; sie steigt im Vergleich zur magentafarbenen und zur hellblauen Kurve bei Temperaturerhöhung steiler an. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Stäbe aus den hergestellten Nanocompositen nach geeigneter Wärmebehandlung wärmeformbeständiger sind, als Stäbe aus nativem PLA.

Besonders anschaulich verdeutlich der folgende Versuch, dass die Faserverstärkung von PLA mit Rayon die thermische Stabilität des Werkstoffs verbessert. In Abbildung 5.24 sind Prüfkörper aus reinem (transparent) und Rayon-verstärktem PLA in seitlicher Ansicht dargestellt, die sich in einem Ofen bei 75 °C befinden. Die erhöhte Wärmeformbeständigkeit ist offensichtlich; während sich der unverstärkte Stab unter der Wirkung seines Eigengewichts völlig verbogen hat, behält der faserverstärkte Stab seine Form unverändert bei.

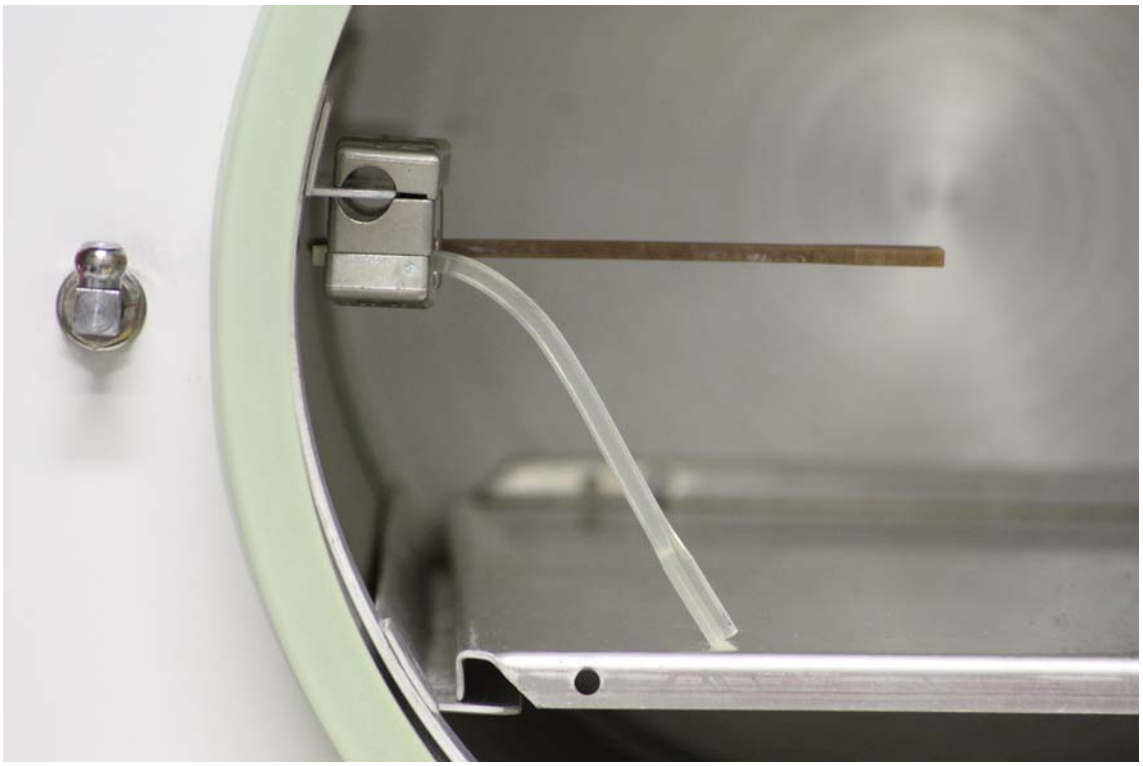

Abbildung 5.24
Verbesserte Wärmeformbeständigkeit von PLA durch Rayon-Verstärkung:
Deformation des unverstärkten Stabes (transparent) bei 75 °C in Gegensatz zum Composit

5.9 DMA-Untersuchungen

Eine im Rahmen der bisher in diesem Projekt angefertigten Berichte noch nicht diskutierte Charakterisierungsmethode ist die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA). Die DMA liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Charakteristika bei geringer sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur oder der Frequenz. Eine aufgebrachte mechanische Beanspruchung (Spannung oder Deformation) hat ein entsprechendes Antwortsignal (Spannung oder Deformation) zur Folge, das bei viskoelastischen Materialien phasenverschoben ist. Dieses Antwortsignal wird hinsichtlich der Phasenverschiebung analysiert und in ein Signal in Phase und in eins in Gegenphase zerlegt.

Der komplexe E-Modul wird aus dem Quotienten von Spannungs- und Deformationsamplitude bestimmt. Der Realteil ist ein Maß für die bei der Verformung während einer Schwingung wiedergewinnbare oder speicherbare Energie und wird Speichermodul (Storage Modulus) genannt; der Imaginärteil wird Verlustmodul (Loss Modulus) genannt und kennzeichnet die in Wärme umgewandelte, bzw. dissipierte Energie. Der Quotient aus Imaginär- und Realteil ist somit ein Relativmaß der durch die Schwingung verlorengegangenen Energie und wird daher Verlustfaktor genannt (tan δ).

Im vorliegenden Bericht werden 5 Prüfstäbe bei unterschiedlichen Frequenzen in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 170 °C untersucht. Die Versuche wurden mit einer Anlage des Typs 2980 von TA-Instruments (Thermal Analysis) durchgeführt. Die Anlage wurde so eingestellt, dass alle 10 K die Frequenzen 0,1 Hz, 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz durchlaufen wurden; die Amplitude betrug immer 15 µm, die Heizrate 2 k/min.

In den Abbildungen 5.25 bis 5.29 können die aufgezeichneten DMA-Kurven verglichen werden. In Abbildung 5.25 sind die DMA-Kurven eines Prüfstabs aus nativem PLA 4042D wiedergegeben. Die Kurven des Speichermoduls (blau) beginnen bei ca. 8000 MPa. Die untere Kurve lässt sich der geringen Frequenz von 0,1 Hz zuordnen, die obere 100 Hz. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur der Speichermodul leicht abnimmt; bei ca. 50 °C sinkt er deutlich ab und erreicht zwischen 60 °C und 80 °C annähernd Null. Der Wendepunkt des Kurvenverlaufs wird häufig als Glasübergang des Probenmaterials diskutiert. Die Kurven des Verlustmoduls (magentafarbend) bleiben bis zum Erreichen von ca. 50 °C annähernd gleich groß, steigen dann stark an, erreichen zwischen ca. 55 °C und 70 °C ein Maximum und sinken dann wieder steil ab. Das Maximum des Verlustmoduls wird ebenfalls häufig als Glasübergang des Probenmaterials interpretiert. Mit zunehmender Frequenz wird der Verlustmodul kleiner.

In den Temperaturbereichen, in denen sich die Moduli stark ändern verliert das PLA immer mehr seine elastischen Eigenschaften und die durch die Auslenkung in das Material gebrachte Energie wird zum größten Teil in Wärme umgewandelt. Mit höherer Frequenz verschiebt sich der Glasübergang etwas zu höheren Temperaturen. In Abbildung 5.26 kann der Glasübergangs-bereich von PLA zwischen ca. 55 °C und 65 °C angegeben werden. Dies entspricht auch dem Bereich, der auch aus DSC-Messungen ermittelt werden kann; in Abbildung 5.30 durch den stufenförmigen Verlauf der Kurven zu erkennen. Auch die DMA-Kurven der weiteren Abbildungen 5.26 bis 5.29 weisen zwischen 55 °C und 65 °C einen Glasübergang auf.

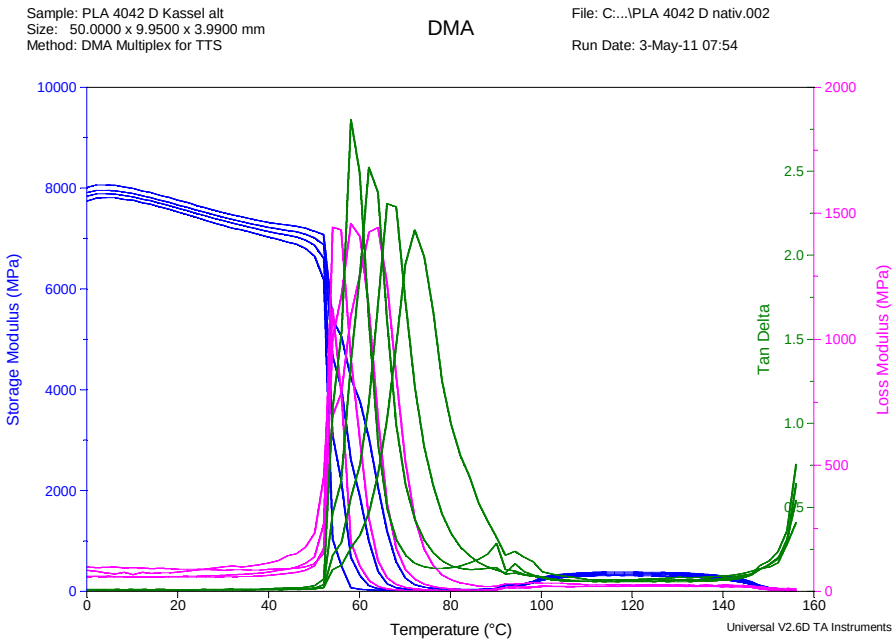

Abbildung 5.25: DMA-Kurven bei verschiedenen Frequenzen von einem Prüfstab aus nativem PLA 4042D

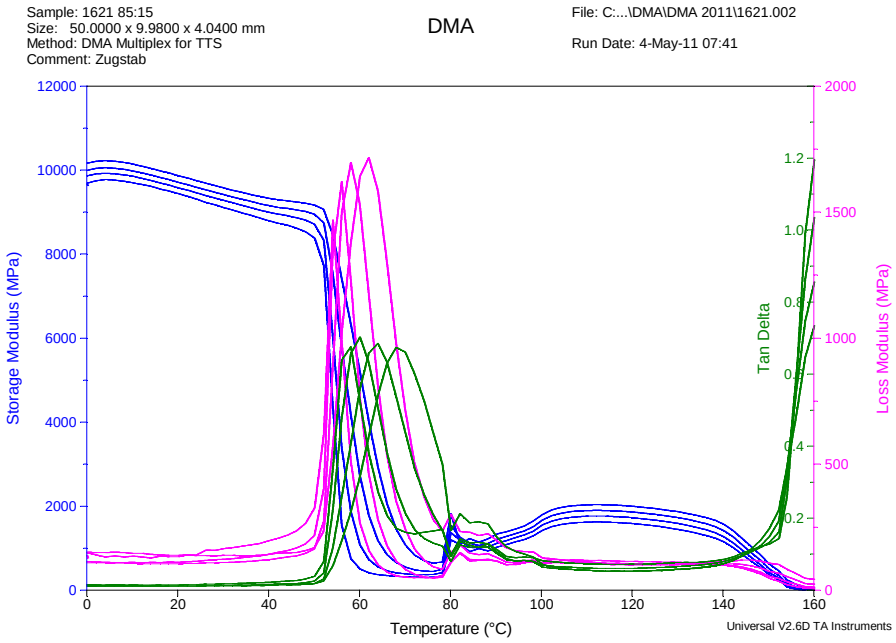

Abbildung 5.26: DMA-Kurven bei verschiedenen Frequenzen von einem Prüfstab aus einem PLA-Rayon-Composit

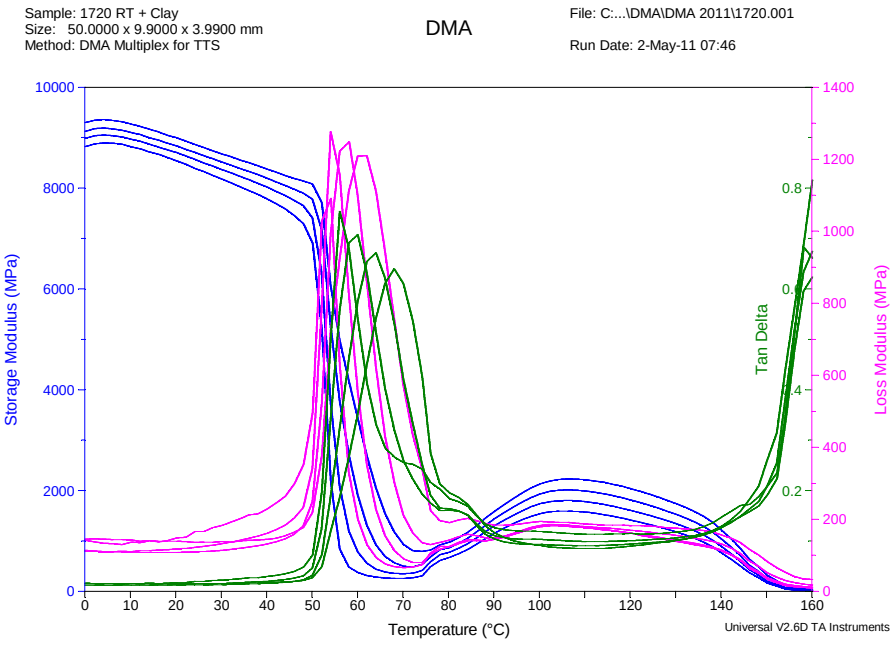

Abbildung 5.27: DMA-Kurven bei verschiedenen Frequenzen
von einem Prüfstab aus einem PLA-Rayon-Composit mit 3 % Schichtsilikat

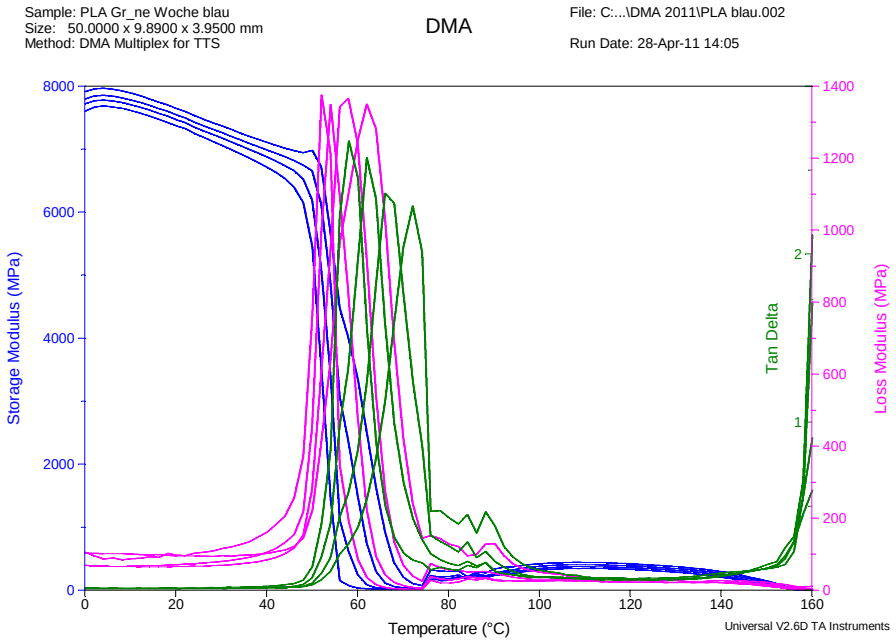

Abbildung 5.28: DMA-Kurven bei verschiedenen Frequenzen
von einem Prüfstab aus PLA mit 3 % blauem Farbbatch

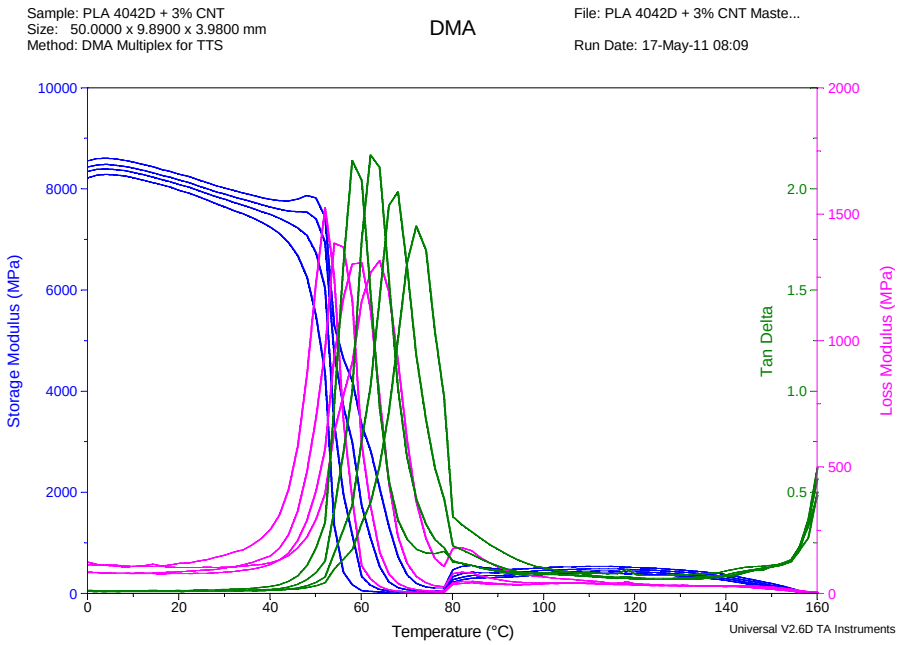

Abbildung 5.29: DMA-Kurven bei verschiedenen Frequenzen
von einem Prüfstab aus PLA mit 3 % CNT (und Weißöl)

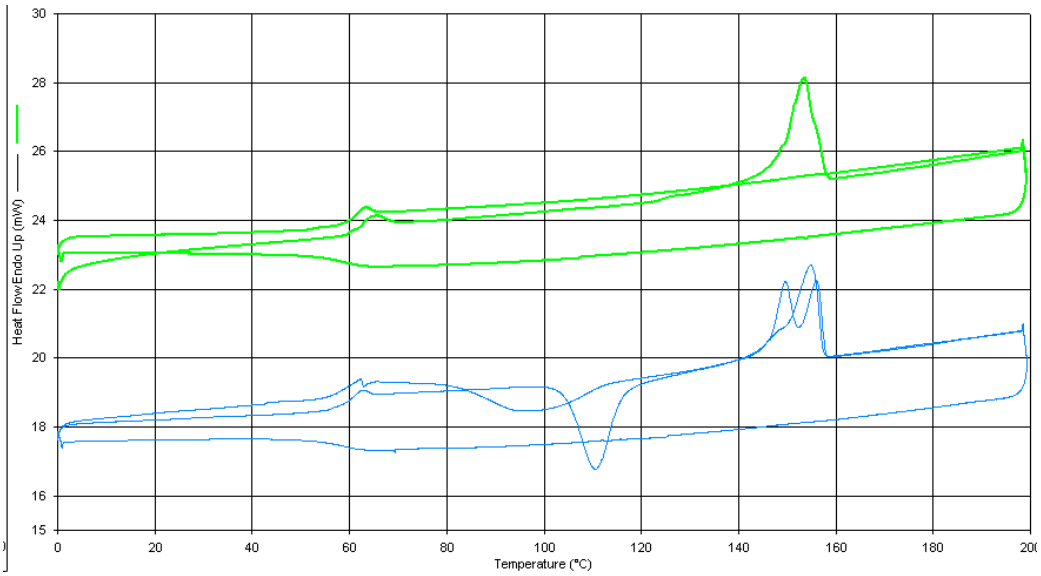

Abbildung 5.30: DSC-Kurven von Proben aus der PLA Type 4042D (grün)
und aus dem Composit mit 3 % modifiziertem Schichtsilikat

Beachtenswert scheinen jedoch Unterschiede im Kurvenlauf der Speichermoduli bei Temperaturen über ca. 80 °C. Bei allen Proben nimmt der Speichermodul oberhalb ca. 80 °C wieder leicht zu. Er erreicht bei ca. 115 °C ein lokales Maximum und nimmt dann bis 160 °C wieder ab. Aus DSC-Kurven, wie beispielsweise in Abbildung 5.30 wiedergegeben, kann entnommen werden, dass nukleiertes PLA bei ca. 115 °C nachkristallisiert (blaue Kurve), hingegen natives PLA (grüne Kurve) keine oder nur einen geringe Neigung zur Kristallisation besitzt. Da die Heizrate bei den betrachteten DMA-Untersuchungen mit 2K/min sehr gering ist,

kann davon ausgegangen werden, dass nukleierte PLA-Proben nach überschreiten des Glasübergangs beginnen werden nachzukristallisieren. Nukleierte Proben sind im vorliegenden Fall alle hergestellten Composite, so beispielsweise auch das PLA-Rayon-Composit, dessen DMA-Kurve in Abbildung 5.26 ein deutliches Ansteigen des Speichermoduli erkennen lässt. Besonders deutlich ist der Anstieg des Speichermoduls in der DMA-Kurve des PLA-Rayon-Composits mit Schichtsilikat in Abbildung 5.26 zu erkennen. Das der eingebrachte blaue Farbbatsch kein gutes Nukleierungsmittel ist und Weißöl eine Nachkristallisation eher behindert, spiegelt sich in den DMA-Kurven 5.28 und 5.29 wieder, da dort der Speichermodul nur wenig ansteigt. Die geringe Neigung zur Nachristallisation des PLA-CNT-Weissöl-Composits war bereits in Kapitel 5.8 zu erkennen, da dieses Material trotz Wärmebehandlung nur einen geringen Anstieg der Wärmeformbeständigkeit zeigte (siehe Tabelle 5.18).

6. Herstellung und Charakterisierung von Fasern und Vliesen

6.1 Spinnversuche mit nativem PLA und einem PLA-Clay-Composit

Mit den unten beschriebenen Versuchen zur Herstellung von Spinnfasern und Vliesstoffen aus PLA sollten erste Prozessparameter ermittelt werden, um diese bei der Optimierung des Prozessfensters zur Herstellung gefüllter Systeme einsetzen zu können.

Experimentelles

Foto 6.1:
Im IAP gesponnene Faser aus PLA 4042D

Für die Spinnversuche wurde eine Bikomponenten Schmelzspinnanlage von Fourne´ verwendet. Es wurden drei Vorversuchsreihen durchgeführt, in dem ein geeignetes Prozessfenster zum Herstellen eines stabilen Spinnvorgangs gesucht wurde. Im Wesentlichen wurden die Parameter Schmelzetemperatur, Galettentemperatur, Abzug und Spingeschwindigkeit variiert. Es wurde

eine Düse mit 32 Löchern, deren Durchmesser 250 µm beträgt, verwendet. Die Versuche wurden mit der PLA-Type 4042D durchgeführt.

Bei der Vliesherstellung konnte nicht auf eine kommerzielle Anlage zurückgegriffen werden. Mit einem Einschneckenextruder, einer Spinnpumpe, einer Meltblowdüse, einem Förderband und der im IAP vorhandenen Druckluft wurde ein Versuchsaufbau geschaffen, der es ermöglichte in einem kontinuierlichen Prozess Vliesstoff herzustellen. Die Düse hatte eine Breite von 12 cm und 20 Löcher mit je einem Durchmesser von 400 µm. Bei einer Fördermenge von 0,30 cm³/Umdrehung wurde das Fasermaterial mit Heißluft angeblasen und das verwirbelte Material auf das Förderband gelegt. Das abgelegte Vlies wurde mit 1500m³/h an das Förderband angesaugt. Bei einem Abstand von 30 cm zwischen Düse und Förderband entstand so eine Ablagebreite von 18 cm.

Ergebnisse

Erste Fasern hatten Festigkeiten von 14cN/tex mit 63 % Reißdehnung. Die in Foto 6.1 abgebildete Faserspule stammt aus einem Spinnversuch, der 45 Minuten stabil lief; die Abzugsgeschwindigkeit betrug 390 m/min. Der Titer des hergestellten Fasermaterials beträgt 5,48 dtex, die Zugfestigkeit beträgt 23,73 cN/tex bei einer Bruchdehnung von 23,7 %. Verwendet wurde bei allen Versuchen PLA der Type 4042D.

Im IAP hergestellte Vliesstoffe haben Flächengewichte von 22,98 g/m², 55,56 g/m², 112,4 g/m² und 179,24 g/m². Das in Foto 6.2 abgebildete Vlies hat ein Flächengewicht von 179,24 g/m².

Foto 6.2:
Im IAP hergestelltes Vlies aus PLA 4042D

Basierend auf den oben beschriebenen Vorversuchen wurden jetzt 6 Endlosfasern unterschiedlicher Prozessparameter hergestellt. Verwendet wurde die PLA-Type 4042D. Zusätzliche Versuche wurden mit dem durch Doppelextrusion hergestelltem Composit mit Cloisite 43B durchgeführt. Durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeiten der Galetten, entstanden Fasern unterschiedlicher Gesamtreckung und Verstreckung. Wichtige Charakteristika der durchgeführten Schmelzspinnversuche sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Hergestellte Endlosfasern sind in Foto 6.3 abgebildet.

Tabelle 6.1: Charakteristika der Versuche des Schmelzspinnrozesses

Faserprobe	Galette 1	Galette 2	Galette 3	Gesamtreckung	Verstreckung
	[m/min]	[m/min]	[m/min]	Faktor	Faktor
10 / 1-1	800	900	1000	1,3	175
10 / 1-2	1395	1571	1800	1,3	314
10 / 1-3	600	900	1000	1,7	175
10 / 1-4	200	500	600	3,0	105
10 / 1-5	200	400	800	4,0	140
10 / 1-6	400	800	1200	3,0	209

Foto 6.3:
Im IAP hergestellte Fasern aus PLA

An den hergestellten Faserproben wurden Feinheitsmessungen, Zugversuchprüfungen an Einzelfasern und Röntgen-Weitwinkelbeugsexperimente durchgeführt. Ermittelte Titerwerte sowie die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Für die Faserprobe 10/1-2 wurde der geringste Gesamt- und Einzelfasertiter ermittelt; diese Probe ist die Faser mit der höchsten Verstreckung in dieser Probenreihe. Entsprechend wurde für die Faser

mit der geringsten Verstreckung, Faser 10/1-4, auch der höchste Titerwert ermittelt. Die Titerwerte der Einzelfasern liegen zwischen 6,55 dtex und 2,19 dtex.

Tabelle 6.2: Ermittelte Titerwerte und Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen an Einzelfasern

Faserprobe	Titer	Einzeltiter	Festigkeit [cN/tex]		Modul [cN/tex]		Dehnung [%]	
	[tex]	[dtex]	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
10 / 1-1	10,1	3,80	21	2	361	27	47	5
10 / 1-2	6,7	2,19	25	4	456	83	27	6
10 / 1-3	11,4	3,31	32	3	501	37	36	7
10 / 1-4	18,8	6,55	22	2	376	28	46	7
10 / 1-5	14,0	5,67	32	4	458	57	33	5
10 / 1-6	9,9	2,98	38	2	522	45	32	2

Aus Zugversuchprüfungen wurden Festigkeitswerte von 21 cN/tex bis 38 cN/tex und Modulwerte zwischen 361 cN/tex und 522 cN/tex ermittelt. Die zugehörigen Bruchdehnungen liegen im Bereich von 32 % bis 47 %. Hier fällt auf, dass für Probe 10/1-1 der geringste Festigkeit- und Modulwert sowie die größte Bruchdehnung und für Probe 10/1-6 die höchsten Festigkeits- und Modulwerte ermittelt wurde. Da Probe 10/1-6 im Vergleich zu Probe 10/1-1 eher hochgereckt ist, kann hier der erwartete Zusammenhang aufgezeigt werden, dass höher gereckte Faserproben im Allgemeinen höhere Festigkeits- und Modulwerte haben.

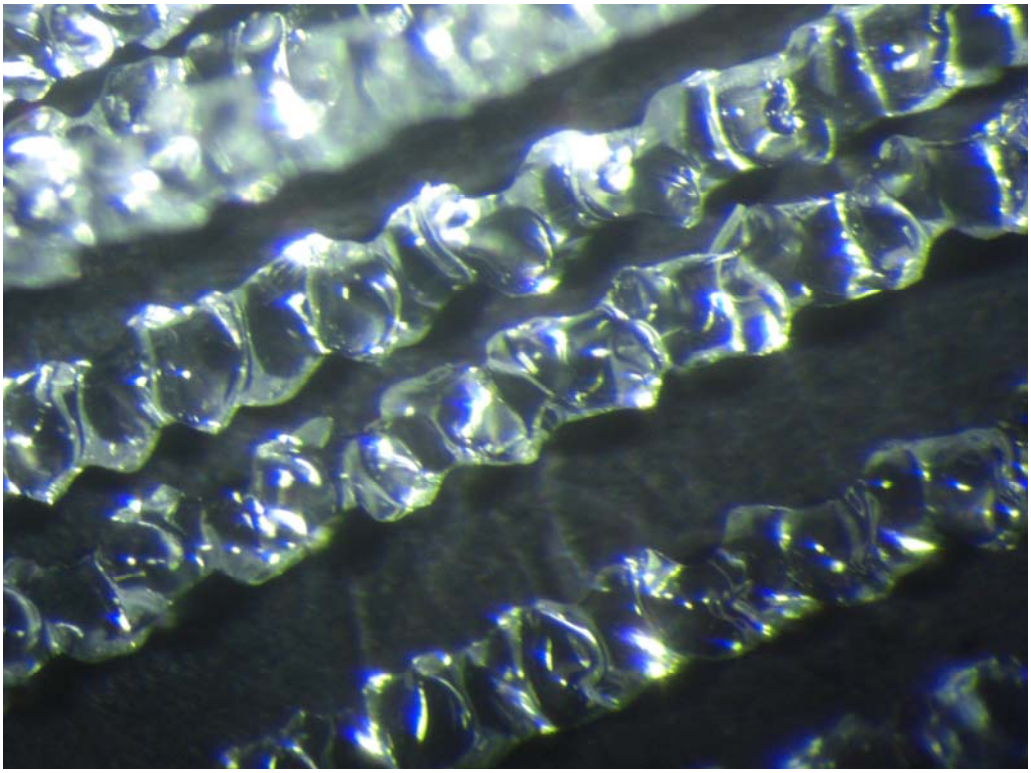

Abbildung 6.1:
Fasern aus dem PLA-Cloisite-Composit unter dem Lichtmikroskop

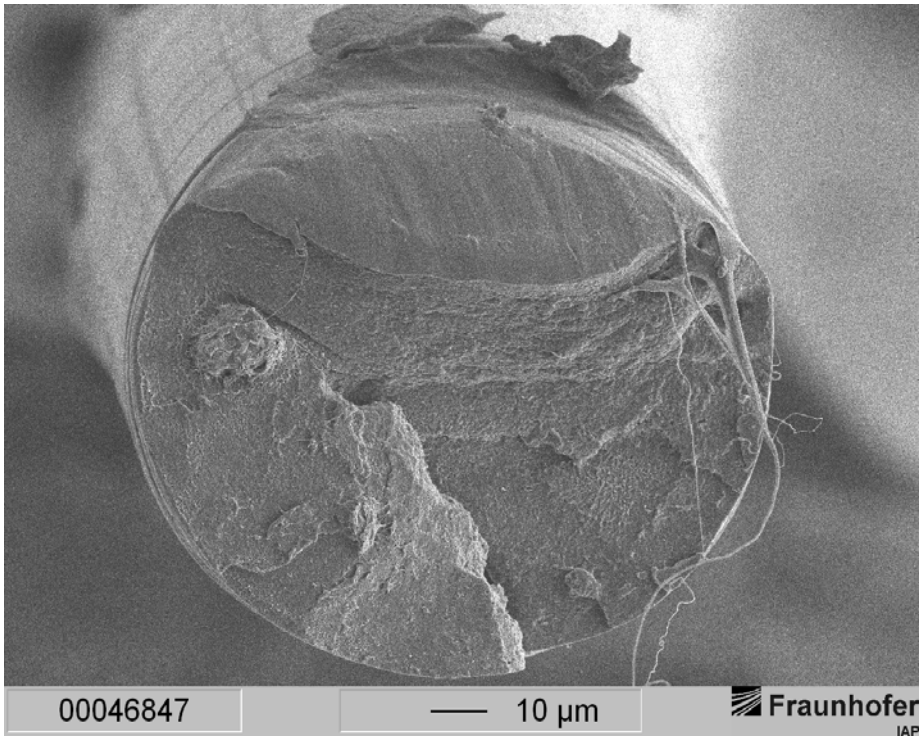

Abbildung 6.2:
Kryobruch einer Faser aus dem PLA-Cloisite-Composit I

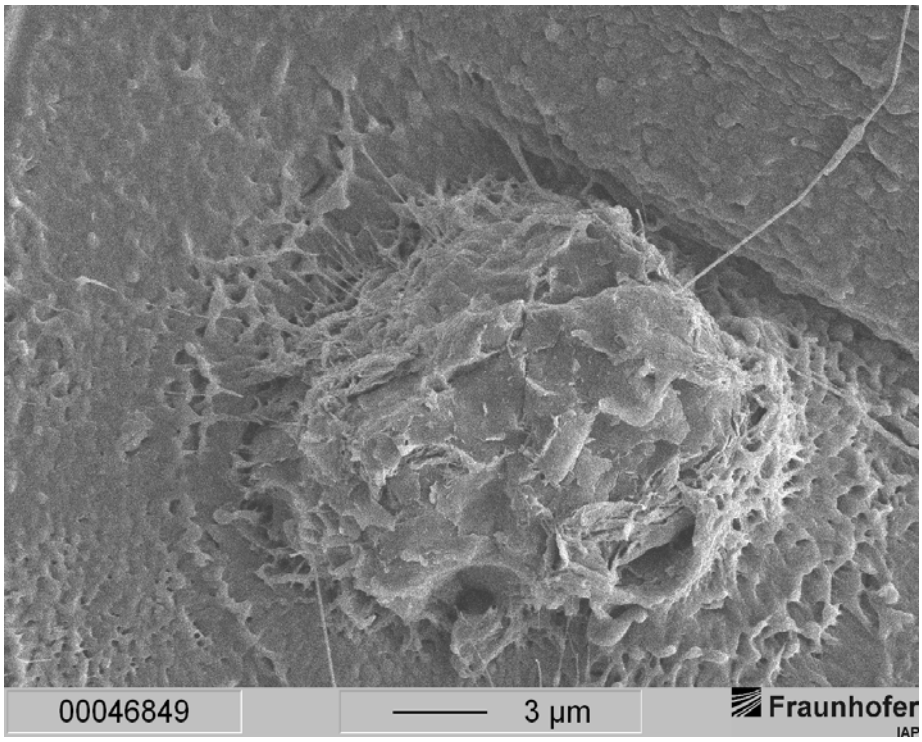

Abbildung 6.3:
Kryobruch einer Faser aus dem PLA-Cloisite-Composit II

Versuche, aus dem PLA-Schichtsilikat-Composit Endlosfasern herzustellen waren nicht erfolgreich. Das aus der Düse kommende Material riss meistens schon im Spinnschacht. Auch Variationen der Prozessparameter, wie Änderung der Extruder- und Düsentemperatur, Änderung der Spinnpumpen- und Galettendrehzahl sowie ein weiteres Verdünnen des Composits waren nicht zielführend. In Abbildung 6.1 ist beispielhaft der Blick auf ausgetragenes Fasermaterial unter dem Lichtmikroskop wiedergegeben. Es ist eine wellige, bis perlenkettenartige Oberfläche zu erkennen.

In den Abbildungen 6.2 und 6.3 kann das Bruchbild eines Krybruchs einer Faser aus dem verwendeten Composits betrachtet werden. In Abbildung 6.2 ist in der linken Bildhälfte auf der Oberfläche der Faser ein ca. 10 µm größer Einschluss zu erkennen. Derselbe Einschluss ist in Abbildung 6.3 vergrößert dargestellt. Er ist gut benetzt und von Matrixmaterial umgeben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass solche Einschlüsse die Folge einer nicht vollständigen Exfolierung sind und somit als Störstelle den Fadenbildungsprozess behindern.

Röntgenweitwinkelbeugung

An den hergestellten sechs Endlosfasern wurden Röntgenbeugungsversuche zur Charakterisierung der molekularen Überstruktur durchgeführt. Angefertigte Röntgenplanfilmaufnahmen sind in den Abbildungen 6.4 bis 6.9 wiedergebenden.
Alle Beugungsbilder zeigen sichelförmige Reflexe, die im Allgemeinen auf schwach orientierte Kristalle hinweisen. Aus den Aufnahmen wurden die Reflexe vermessen und die Beugungswinkel, Netzebenenabschnitte und Indizes ermittelt. Die Ergebnisse auswertbarer Reflexe sind in Tabelle 6.3 gegenübergestellt. Die Auswertung der Hauptinterferenzen zeigt, dass die ermittelten d-Werte aller untersuchten Faserproben der orthorhombischen α-Phase des PLLA zugeordnet werden können. Andere Phasen konnten bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Die gefundenen geringeren Abweichungen in den d-Werten der Proben untereinander können durch den allgemeinen Ablesefehler sowie durch die Tatsache erklärt werden, dass die d-Wertbestimmung von orientierten Aufnahmen generell ungenauer als die von isotropen Aufnahmen ist.

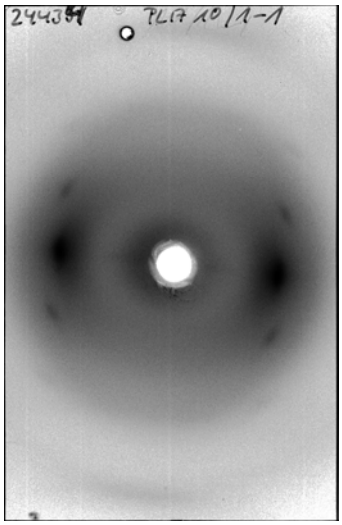

Abbildung 6.4:
Faserprobe 10/1-1

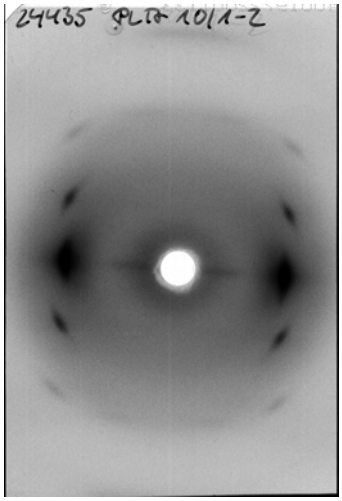

Abbildung 6.5:
Faserprobe 10/1-2

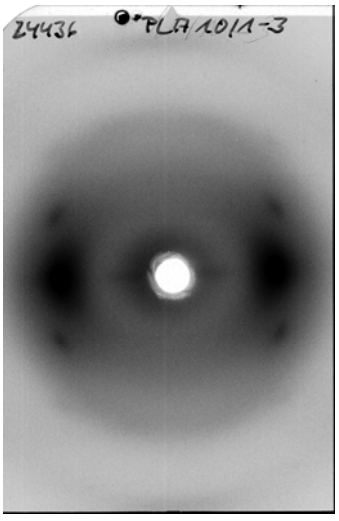

Abbildung 6.6:
Faserprobe 10/1-3

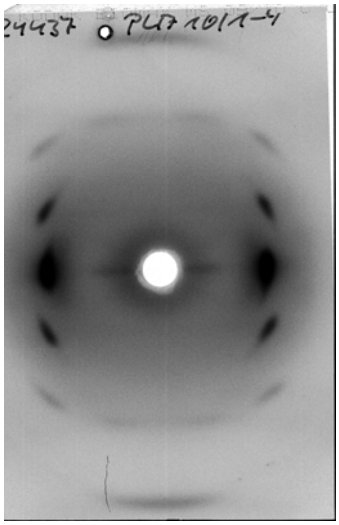

Abbildung 6.7:
Faserprobe 10/1-4

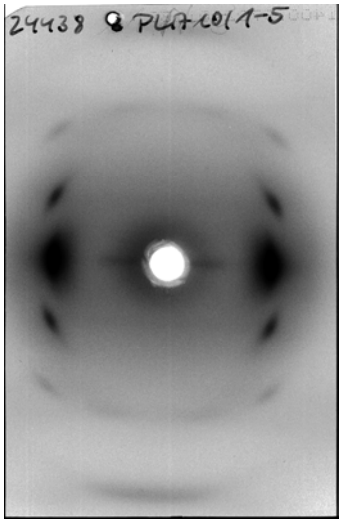

Abbildung 6.8:
Faserprobe 10/1-5

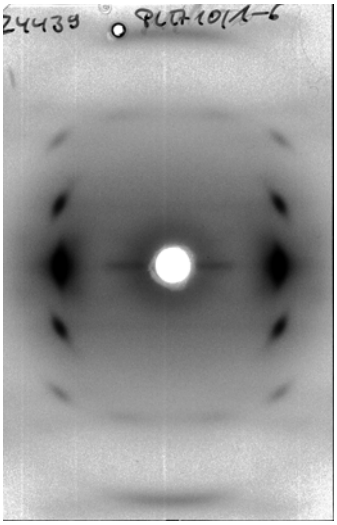

Abbildung 6.9:
Faserprobe 10/1-6

Tabelle 6.3 Ermittelte Reflexweiten D, Beugungswinkel θ, Netzebenenabstände d und Indizes (hkl)

Faserprobe	Reflex Nr.	D [mm]	2θ [°]	d [nm]	(hkl)
10/1-1	1	36.0	16.70	0.531	(200)/(110)
	2	41.5	19.08	0.465	(203)
	5	55.5	24.82	0.359	(206)
	6	77.0	32.69	0.274	(209)
10/1-2	1	36.0	16.70	0.531	(200)/(110)
	2	41.5	19.08	0.465	(203)
	4	52.5	23.63	0.377	(016)
	5	56.0	25.02	0.356	(206)
10/1-3	1	35.5	16.48	0.538	(200) / (110)
	2	41.5	19.08	0.465	(203)
	6	77.0	32.69	0.274	(209)
10/1-4	1	36.0	16.70	0.531	(200)/(110)
	2	41.0	18.86	0.471	(203)
	4	52.5	23.63	0.377	(016)
	5	55.5	24.82	0.359	(206)
	6	77.0	32.69	0.274	(209)
10/1-5	1	35.5	16.48	0.538	(200)/(110)
	2	41.5	19.08	0.465	(203)
	3	-	-	-	-
	4	51.25	23.13	0.385	(115)
	5	55.5	24.82	0.359	(206)
	6	77.0	32.69	0.274	(209)
10/1-6	1	36.0	16.70	0.531	(200)/(110)
	2	41.25	18.97	0.468	(203)
	3	-	-	-	-
	4	52.5	23.63	0.377	(016)
	5	55.5	24.82	0.359	(206)
	6	77.0	32.69	0.274	(209)

Der visuelle Vergleich der Aufnahmen zeigt, dass Probe 10/1-3 die geringste Kristallinität aufweist. Faser 10/1-1 ist vergleichsweise etwas höher kristallin; Faser 10/1-6 besitzt die höchste Kristallinität in dieser Probenreihe. Orientierungsunterschiede lassen sich visuell zwischen den Aufnahmen der Fasernproben 10/1-2, 10/1-4, 10/1-5 und 101-6 kaum aufzeigen, sie sind jedoch alle deutlich höher geordnet als die beiden Fasern 10/1-3 und 1-1.

Für die Ermittlung eines quantitativen Orientierungsparameters wurden die Faserpräparate zunächst in äquatorialer und meridionaler Richtung mit einem Diffraktometer untersucht. Betrachtet wurde ein 2θ-Winkelbereich von 2° - 80°. Die Analyse der auftretenden Reflexe in meridionaler Richtung ergab die Zuordnung der Netzebenen d_1 = 0.287 nm, hkl: (306) und d_2 = 0.275 nm, hkl: (209). In äquatorialer Richtung konnte die Ebenenschar d_1 = 0.537 nm, hkl: (200) / (110) lokalisiert werden.

Die (200) bzw. (110)-Netzebenen sind laterale Reflexe, die parallel zur kristallographischen c-Achse orientiert sind und damit im orthorhombischen Kristallsystem senkrecht zu einer (intensitätsschwachen) (00l)-Fläche stehen. Sie können damit indirekt zur Charakterisierung der Kettenorientierung herangezogen werden. Die anderen Reflexe können dazu nicht benutzt werden, da sie die c-Achse schneiden, darüber hinaus auch eine wesentlich geringere Intensität aufweisen als der (200)-Reflex. Daher wurde das Maximum des (200) / (110)-Reflexes bei 2θ = 16.48° aufgenommen und dessen Verteilung anschließend durch einen Phi-Spinner-Scan im φ-Winkelbereich von 0°-180°, Δφ:1°, 80 s/step in symmetrischer Transmission vermessen (angenommenes Maximum der Verteilung bei φ: 90°). In Abbildung 6.10 sind die Verteilungskurven auswertbarer Reflexe wiedergegeben.

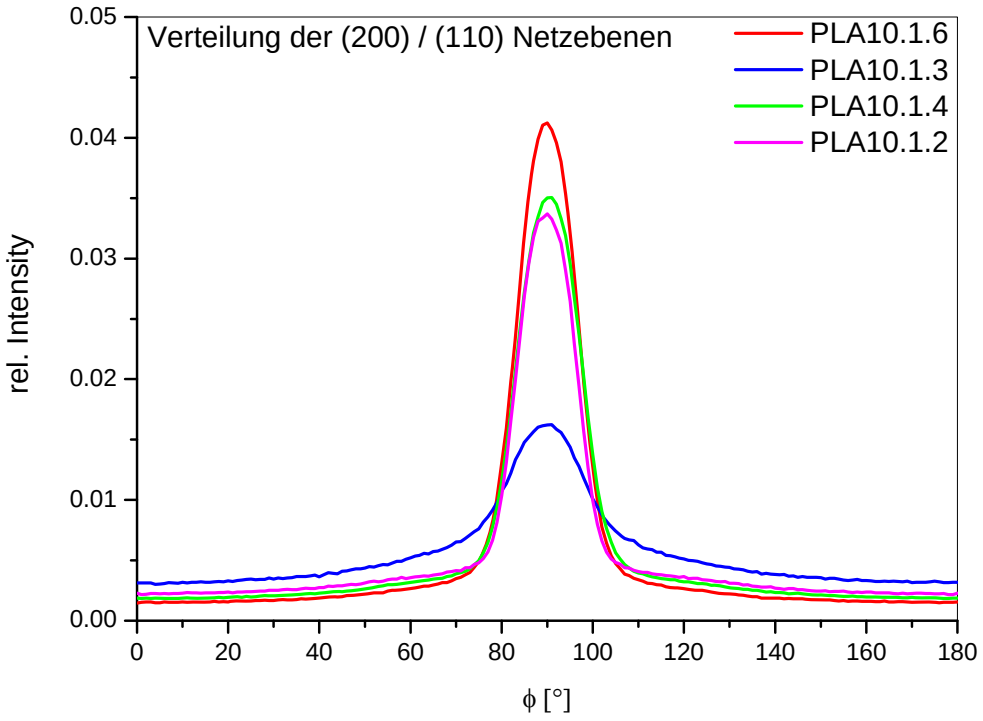

Abbildung 6.10:
Verteilungskurven des Reflexes (200) / (110)

Die Halbwertsbreiten wurden mit Hilfe einer Pseudo-Voigt-Funktion gefittet und axiale Orientierungsparameter $OG_{(200)}$, nach: $OG_{(200)}$ = (180° - FWHM) / 180° berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 wiedergegeben. Der Orientierungsparameter kann Werte von 0 (keine Orientierung) bis 1 (bestmögliche Orientierung) annehmen.

Tabelle 6.4: Halbwertsbreite FWHM und Orientierungsparameter $OG_{(200)}$

Probe	FWHM	$OG_{(200)}$
PLA 10/1-2	12.823	0.929
PLA 10/1-3	20.000	0.889
PLA 10/1-4	14.184	0.921
PLA 10/1-6	13.479	0.925

Trotz deutlich höherem Intensitätsmaximum der Probe 10/1-6 besitzt diese nicht die höchste Kristallitorientierung sondern eine den beiden anderen Proben 10/1-4 und 10/1-2 vergleichbare Orientierung, wobei 10/1-2 sogar einen leicht erhöhten Orientierungsparameter aufweist.

Das höhere Intensitätsmaximum ist wahrscheinlich durch den höheren Kristallinitätsgrad der Probe PLA 10/1-6 bedingt. Die Faserprobe PLA10/1-3 lässt die geringste Intensität sowie die höchste Halbwertsbreite erkennen und unterscheidet sich damit deutlich von den anderen drei untersuchten Faserproben, die alle vergleichbare Halbwertsbreiten aufweisen und sich nur hinsichtlich der Verteilungsmaxima unterscheiden.

6.2 Spinnversuche

mit einem Composit aus einem modifizierten Clay sowie einem Composit mit 3 % CNT

Im Folgenden werden Spinnversuche mit nativem PLA und den in Kapitel 4 beschriebenen Compositen aus PLA und dem modifizierten Clay sowie dem Composit mit 3 % CNT betrachtet. Versuche mit einem im IAP modifizierten Clay erscheinen sinnvoll, da bei kommerziell erhältlichem modifiziertem Clay kein vollständiger Ionentausch gewährleistet werden kann und bisherige Spinnversuche mit Nanocompositen scheiterten (Kapitel 6.1).

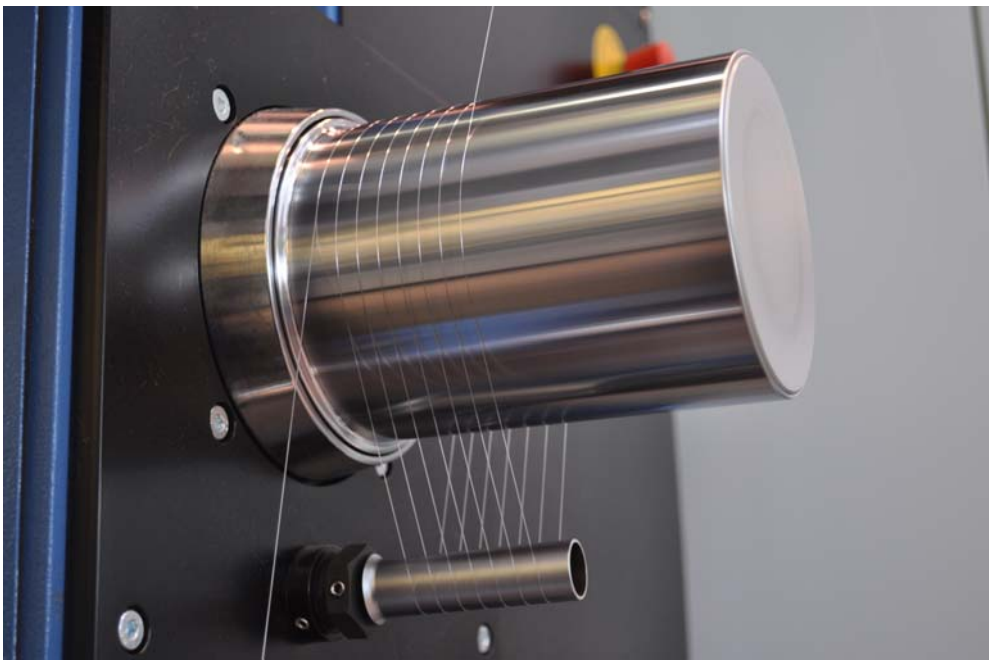

Foto 6.4: Blick auf eine Galette beim Verspinnen von PLA 4042D

Tabelle 6.5: Ermittelte Charakteristika der hergestellten Faserproben

Faserprobe	Titer	Einzeltiter	Festigkeit [cN/tex]		Modul [cN/tex]		Dehnung [%]	
	[tex]	[dtex]	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
11-1 (PLA nativ)	18,1	5,3	16	2	302	48	100	21
11-2 (mod.Clay)	3,3	2,5	25	2	411	51	36	7
11-3 (CNT)	7,4	7,9	9	1	340	40	230	24

Die Spinnanlage wurde so eingestellt, dass der Fadenbildungsprozess mit nativem PLA kontinuierlich lief; es wurden die in Tabelle 6.1 beschriebenen Parameter der Faserprobe 10/1-1 mit einem Reckfaktor von 1,3 als Grundeinstellung gewählt. Das produzierte Fasermaterial wurde auf einer Spule aufgewickelt und charakterisiert. Die Probennummer lautet 11-1. Direkt anschließend, ohne die Spinnanlage zu stoppen wurde das getrocknete Compositmaterial mit 3 % des modifizierten Clay in den Extruder der Spinnanlage gefüllt. Als das leicht graufarbene Material die Spinndüse erreichte und der Prozess immer noch stabil lief, wurden die Spinnparameter so weit variiert, dass ein Reckfaktor von 1,5 erreicht werden konnte. Diese Faser erhielt die Probenummer 11-2. Als drittes wurde das Composit mit CNT in den Extruder der Spinnanlage gefüllt und ebenfalls ohne Unterbrechung des Spinnprozesses bis zur Düse gefördert. Fadenabrisse führten dazu, den Prozess so weit zu drosseln, dass zwischen den Galetten keine Reckung mehr möglich war, dieses Material trägt die Probenummer 11-3. An den Fasern wurde die Feinheit ermittelt und Zugversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.

Für die Faserprobe mit dem modifizierten Clay (Probe 11-2) wurden der geringste Titer, die höchste Festigkeit, der größte Modul und die geringste Bruchdehnung ermittelt. Das Fasermaterial, indem CNT verarbeitet wurde lässt sich durch eine sehr große Bruchdehnung von ca. 250 % charakterisieren.

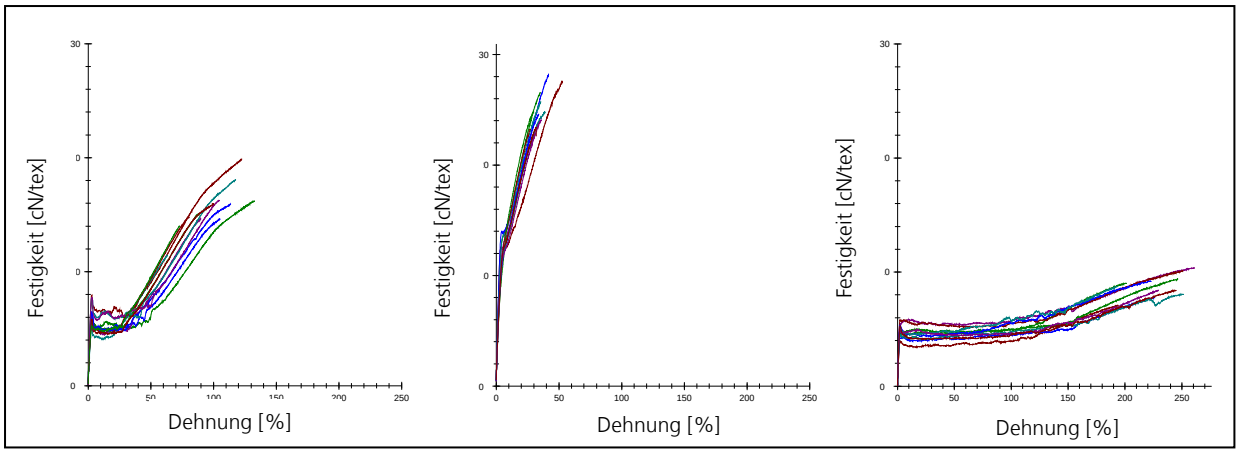

Abbildung 6.11: Spannungs-Dehnungs-Diagramme untersuchter Faserproben,
Probe 11-1 aus nativen PLA (links), Probe 11-2 aus dem PLA-Clay-Composit (mitte)
und Probe 11-3 aus dem Composit mit CNT

Auch wenn die Charakteristika der hergestellten Faserproben vorerst noch nicht mit denen textiler oder technischer Fasern zu vergleichen sind, konnte gezeigt werden, das nicht nur PLA, sondern auch nanoskalige PLA-Composite zu Fasern verarbeitet werden können. Die in Abbildung 6.11 wiedergegebenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Faserproben geben Hinweise auf die mannigfaltigen Eigenschaften, die mit den untersuchten Additiven eingestellt werden können. Beispielsweise weist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Probe 11-1 eine lange Reckzone auf, die darauf hinweist, dass dieses Material noch viel mehr verstreckt werden kann, das Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Probe 11-2 zeigt ein

vergleichsweise sprödes Bruchverhalten, jedoch eine hohe Streckgrenze und Probe 11-3 läßt auf ein sehr duktiles Werkstoffverhalten schließen.

7. Herstellung und Charakterisierung von Folien

7.1 Vorversuche zur Folienherstellung

Zunächst wurden Folien aus nativem PLA und den Compositmaterialien mit 3 % Cloiste 30B hergestellt. Die drei Ausgangsmaterialien PLA 4042D, das im Extruder homogenisierte Composit und das im Kneter hergestellte Composit ließen sich gut zu Endlosfolien verarbeiten. Durch die Zugabe von Pellets des blauen Farbbatch konnte eine hellblaue Folie gefertigt werden.

Experimentelles

Verwendet wurde ein Leistritz Doppellschneckenextruder ZSE 18 HP-50D, an dem eine Breitschlitzdüse des Typs 250 mm der Firma Dr. Collin angebaut war (siehe Foto 3). Die vorgesetzte Abzugseinheit (Chill-Roll) des Typs CR 136/350 stammte ebenfalls von der Firma Dr. Collin. Sowohl im Extruder, als auch in der Düse wurde ein Temperaturprofil von 190 °C bis 200 °C eingestellt. Foto 4 zeigt den gesamten Versuchsaufbau der Folienanlage.

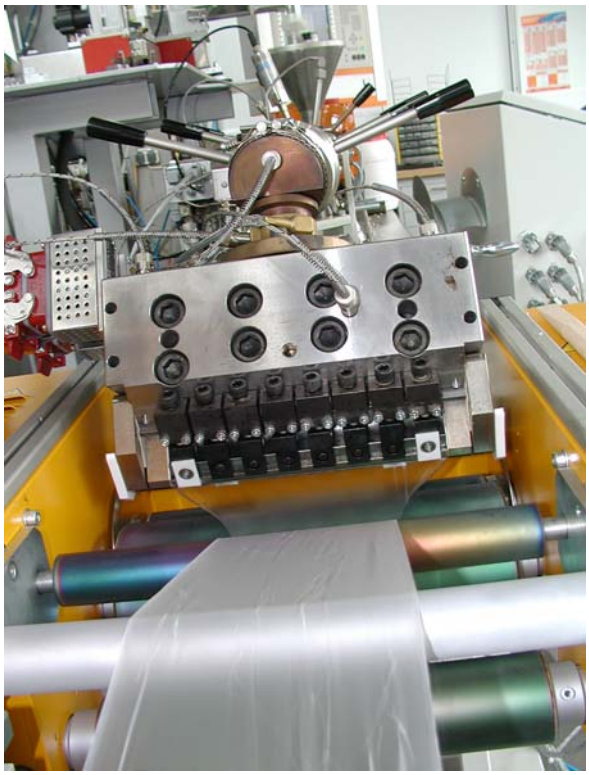

Foto 7.1: Breitschlitzdüse mit Chill-Roll-Abzug

Foto 7.2: Gesamter Versuchsaufbau

Hergestellte und im Folgenden näher betrachtete Folien sind in Foto 5 abgebildet. Die Folie mit der Nummer Folie 001 besteht aus nativ verarbeiteten PLA, für Folie 002 wurde das Composit aus dem verdünnten Masterbatch verarbeitet und Folie 003 besteht aus dem Composit, das im Kneter hergestellt wurde. Auch nach der Zugabe einiger Spatelspitzen eines Farbmasterbatches auf der Basis von Eccoflex lief der Prozess kontinuierlich weiter und es wurde eine blaugefärbte weiterhin biologisch abbaubare Folie hergestellt (siehe Foto 7.4).

An den Folien wurden Zugversuchprüfungen durchgeführt; wobei jedes Folienmaterial sowohl in Abzugsrichtung, als auch quer zur Abzugsrichtung charakterisiert wurde. Hierfür wurden ca. 200 mm lange und ca. 10 mm breite Prüfstreifen geschnitten.

Ergebnisse

Foto 7.3:
Hergestellte Endlosfolien

Bei der Durchführung der Zugversuche fiel auf, dass Probenstreifen aus Folie 003 beim Verstrecken dazu neigen, vor dem Bruch milchig, opak zu werden. Dieser Effekt ist vor allem bei Probenstreifen zu beobachten, die in Abzugsrichtung belastet werden. Prüfstreifen aus Folie 003 vor und nach dem Zugversuch können in Foto 7.5 betrachtet werden.

Ermittelte Kennwerte aus Zugversuchprüfungen sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Für die Proben wurden Zugfestigkeitswerte von 34 MPa bis 50 MPa bei Zugbelastung in Abzugsrichtung und von 14 MPa bis 20 MPa bei Belastung quer zur Abzugsrichtung ermittelt. Bei Belastung in Abzugsrichtung liegen die Moduli zwischen 2,1 GPa und quer zur Abzugsrichtung zwischen 1,2 GPa und 2,1 GPa. Die ermittelten Bruchdehnungen liegen im Bereich von 5,5 % bis 21,4 % bei Belastung in Längsrichtung und liegen zwischen 2,4 % und 4,9 %.

Um die Ergebnisse aus den Zugversuchprüfungen besser interpretieren zu können, wurden die Ergebnisse in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 graphisch dargestellt. In Abbildung 7.1 wird deutlich, dass die Zugfestigkeit aller Folien in Längsbelastung größer ist, als bei Querbelastung. Es ist zudem zu erkennen, dass die Zugfestigkeitswerte der Folien aus den Compositmaterialien bei Längsbelastung unter dem Wert der Folie aus nativen PLA und in Querbelastung über dem Wert der Folie aus nativen PLA liegen.

Foto 7.4:
Folie aus nativen PLA mit Farbmasterbatch

Foto 7.5:
Prüfstreifen aus Folie 003 vor und nach dem Zugversuch

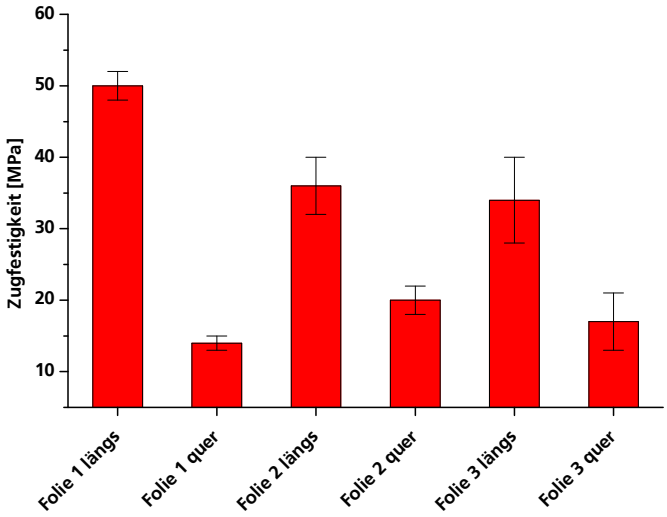

Abbildung 7.1:
Ermittelte Zugfestigkeitswerte

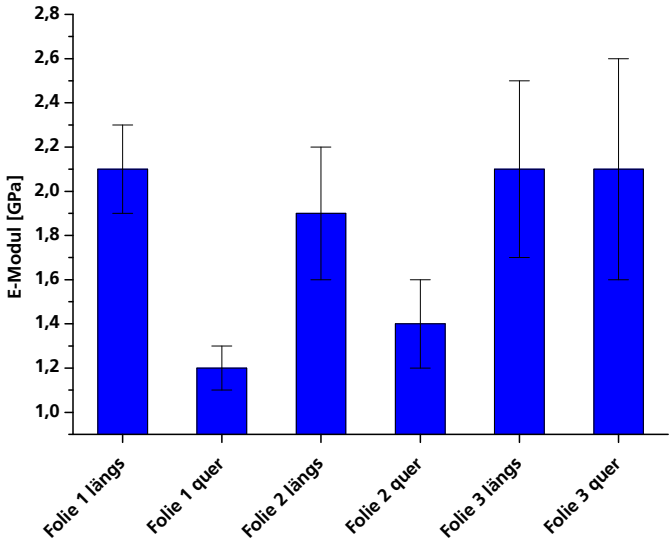

Abbildung 7.2:
Ermittelte Moduli

Abbildung 7.2 zeigt, dass im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen kein Unterschied zwischen den Modulwerten bei Belastung in Längsrichtung diskutiert werden kann. Die Moduli der Folien aus den Compositen sind bei Belastung quer zur Abzugsrichtung etwas höher, als die der Folie aus dem nativen PLA. Tendenziell zeichnet sich ab, dass durch die Zugabe von Schichtsilikaten der Festigkeitsunterschied bei Längs- und Querbelastung geringer wird und die Folien eher isotrope Festigkeitseigenschaften erhalten.

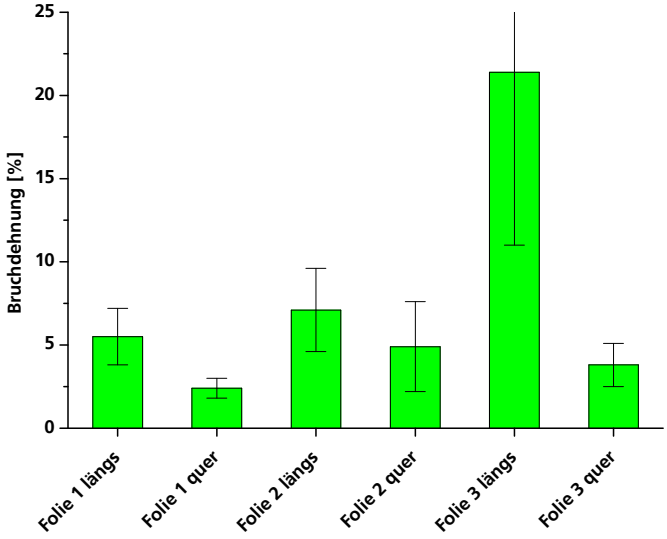

Abbildung 7.3:
Ermittelte Bruchdehnungen

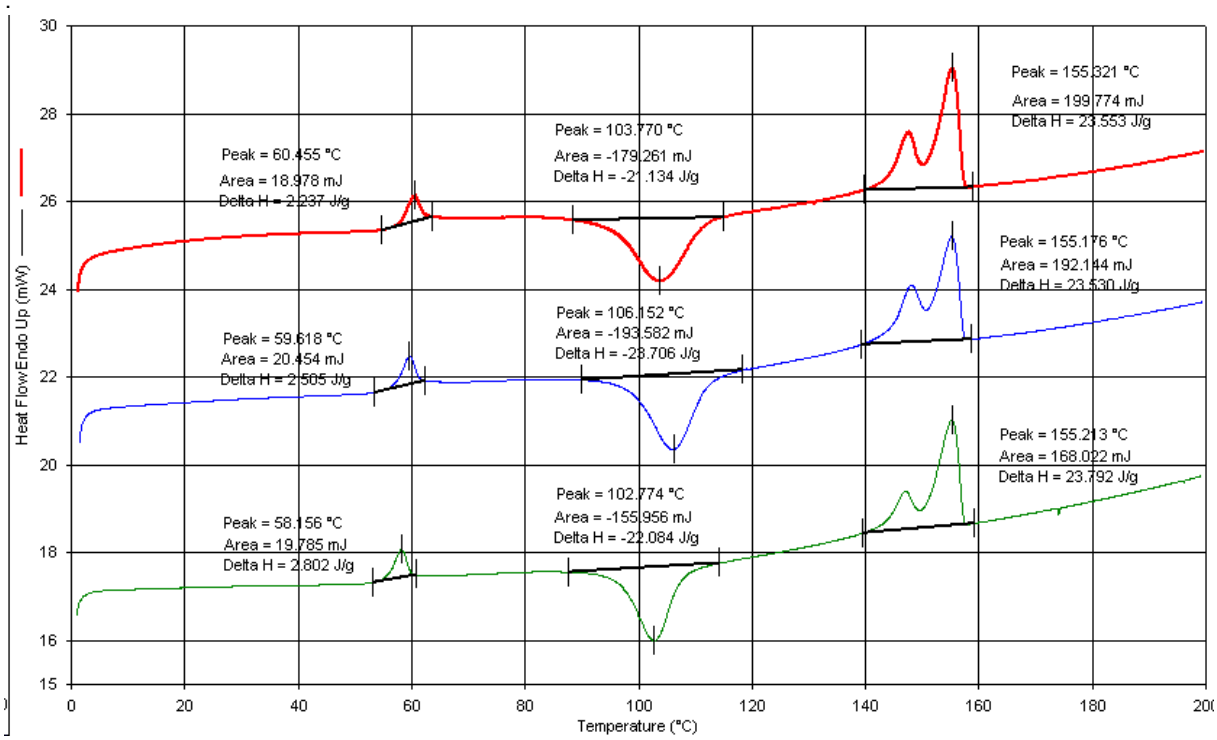

Abbildung 7.4:
DSC-Kurven der hergestellten Folien,
rot = Folie 001, blau = Folie 002, grün = Folie 003

In Abbildung 7.3 sind die ermittelten Bruchdehnungen graphisch dargestellt. Tendenziell sind die Bruchdehnungen bei Längsbelastung größer, als bei Querbelastung. Für Folie 003 wurde bei Zug in Längsrichtung eine vergleichsweise hohe Bruchdehnung ermittelt. Es kann angenommen werden, dass zwischen der Beobachtung, dass die Folien milchig, opak werden und der hohen Bruchdehnung ein Zusammenhang besteht. Um zu klären, ob es sich hierbei um eine mögliche

Orientierungskristallisation handelt oder ob sich durch das starke Dehnen Hohlräume bilden und sich der Brechungsindex des Materials ändert, sind weitere Untersuchungen nötig. Daher wurden kalorimetrische Untersuchungen zur Beschreibung des Kristallisationsverhaltens der Folien durchgeführt. In Abbildung 7.4 sind die DSC-Kurven der hergestellten Folien vergleichend wiedergegeben. Alle drei Folien zeigen die gleichen Ereignisse bei denselben Temperaturen (Glasübergang, Kristallisation und Schmelzen); sogar die umgesetzten Wärmemengen pro Masseeinheit sind nahezu identisch, wie ein Vergleich der in die Graphik eingetragenen Enthalpiewerte zeigt.

Sauerstoffpermeation

Zur Untersuchung der Sauerstoffpermeation wurde das Gerät OX-Tran® 2/21 der Firma Mocon verwendet. An allen drei Folien wurden jeweils 2 Zyklen betrachtet; die Messungen wurden bei 23 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Die vom Hersteller angegebene Messgrenze des Gerätes liegt bei 10000 cm^3/m^2/Tag. Dies bedeutet, dass die Sauerstoffpermeation der untersuchten Folienabschnitte der Probe ohne Schichtsilikat wesentlich größer sind, als die der Composite. Warum die Ergebnisse der Folie 003 stark schwanken muss weiter untersucht werden. Es ist zu klären, ob der Ort der Probenentnahme, z.B. ob die Probe in der Folienmitte oder am Rand entnommen wird, einen Einfluss auf die Sauerstoffdurchlässigkeit hat. Weiter muss untersucht werden, welchen Einfluss die Probendicke auf die Sauerstoffpermeation hat. Bei der Diskussion der aktuellen Ergebnisse ist zu beachten, dass die Folie 002 ca. 3,6mal so dick ist, wie die beiden anderen Folien. Werden die Ergebnisse der Folie 002 auf 5 µm bezogen, so erhält man einen Mittelwert von ca. 5000 cm^3/m^2/Tag. Es zeichnet sich somit der Trend ab, dass die Folie aus nativem PLA (Folie 001) die größte Permeation und die Folie aus dem Material des im Extruder hergestellten Composits (Folie 003) die geringste Sauerstoffpermeation hat.

7.2 Herstellung von Folien definierter Dicke

Um bessere Messungen zur Charakterisierung der Sauerstoffpermeation durchführen zu können, wurden Folien dickerer Wandstärke hergestellt. In Tabelle 7.1 sind die wichtigsten Prozessparameter der hergestellten Folien gegenübergestellt. Es wurde die Schneckendrehzahl des Extruders vor der Scchlitzdüse, sowie die Abzugsgeschwindigkeit der Chill-Roll-Walze variiert, um die Dicke der Folien einzustellen.

Tabelle 7.1 : Prozessparameter der Folienherstellung

Folienprobe	Ausgangsmaterial	Compositherstellung	Schneckendrehzahl	Abzugsgeschwindigkeit
			[U/min]	[m/min]
001	PLA 4042D	-	200	12
002	PLA + 3 % Cloiste 30B	Kneter	200	12
003	PLA + 3 % Cloiste 30B	Extruder	200	12
004	PLA 4042D	-	200	0,5
005	PLA + 3 % Cloiste 30B	Kneter und Extruder	200	0,5
006	PLA + 3 % Cloiste 30B	Kneter und Extruder	1000	0,5
007	PLA + 3 % Cloiste 30B	Kneter und Extruder	200	12
008	PLA + 3 % Cloiste 30B	Kneter und Extruder	1000	12

DMA-Untersuchungen

Es wurde bereits festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften davon abhängen, ob die Folien in Abzugsrichtung (MD) oder quer zur Abzugsrichtung belastet werden. In wie weit sich dies auch in DMA-Versuchen wiederspiegelt, wurde am Beispiel von Folie 006 untersucht. Es wurde ein Temperaturbereich von -30 °C bis 100 °C bei einer Frequenz von 10 Hz und einer Auslenkung von 15 µm betrachtet. Abbildung 7.5 zeigt die DMA-Kurve in Abzugsrichtung, Abbildung 7.6 quer zur Abzugsrichtung. Beide Kurven gleichen sich sehr. Der Speichermodul (blaue Kurve) ist bei Belastung in Abzugsrichtung bei tiefen Temperaturen ein wenig höher, als bei Belastung quer zur Abzugsrichtung. Bei -30 °C beispielsweise beträgt der Speichermodul bei Belastung in Abzugsrichtung ca. 3800 MPa, quer zur Belastungsrichtung ca. 3600 MPa. Aus den Kurven beider Versuche lässt sich eine Glasübergangstemperatur von ca. 65 °C ermitteln.

Zugversuchprüfungen

In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen aufgelistet. Jede Folienprobe wurde längs und quer zur Abzugsrichtung charakterisiert. In Abbildung 7.7 sind die ermittelten Zugfestigkeitswerte, in Abbildung 7.8 die Bruchdehnungen dargestellt. Abbildung 7.9 zeigt, dass bei den meisten Folien die Zugfestigkeit bei Belastung in Abzugsrichtung (grüne Punkte) größer ist, als quer zur Abzugsrichtung (blaue Punkte). Eine Ausnahme bildet Folie 008. Weiter kann Tabelle 7.2 und Abbildung 7.7 entnommen werden, dass die Festigkeitswerte der Folien 004, 005 und 006 vergleichsweise hoch sind. Dies sind die Folien, die mit sehr geringer Abzugsgeschwindigkeit gefertigt wurden, damit sie dicker werden. In Folge dessen kann auch erklärt werden, dass die Bruchdehnungen dieser Folien vergleichsweise groß sind (Abbildung 7.8), da beim Verstrecken dieser Folien mehr Material zur Verfügung stand, dass vor dem Bruch gedehnt und orientiert werden musste. Abbildung 7.8 kann zudem entnommen werden, dass die meisten Bruchdehnungen bei Belastung in Abzugsrichtung größer sind, als quer zur Abzugsrichtung. Ein Vergleich der ermittelten Moduli, die in Tabelle 7.2 aufgelistet sind, zeigt, dass die meisten Faserproben in Abzugsrichtung größere Modulwerte aufweisen, als quer zur Abzugsrichtung. Diese Beobachtung wurde schon am Beispiel der DMA-Untersuchungen diskutiert.

PLA-Folien, die bei der Firma Dr. Collin GmbH gefertigt wurden (Folie 4042D), wurden 48 Stunden in Leitungswasser gelagert. Die ermittelten Zugfestigkeitswerte längs und quer zur Abzugsrichtung können mit Hilfe der Werte in Tabelle 7.2 und Abbildung 7.9 diskutiert werden. Es zeichnet sich ein schwacher Trend ab, dass eine lange Verweilzeit im Wasser die Festigkeit beeinträchtigt. Im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen lässt sich jedoch keine signifikante Änderung aufzeigen.

Die Folien 001, 002 und 003 wurden über einen Zeitraum von 30 Tagen in Leitungswasser gelagert. Die aus Zugversuchprüfungen ermittelten Charakteristika bei Belastung in Abzugsrichtung sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. In Abbildung 7.10 sind die ermittelten Zugfestigkeitswerte, in Abbildung 7.11 die ermittelten Bruchdehnungen in Abhängigkeit von der Lagerdauer aufgetragen. Im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen lässt sich auch bei diesen Folien, die nanoskalige Additive enthalten keine signifikante Änderung feststellen.

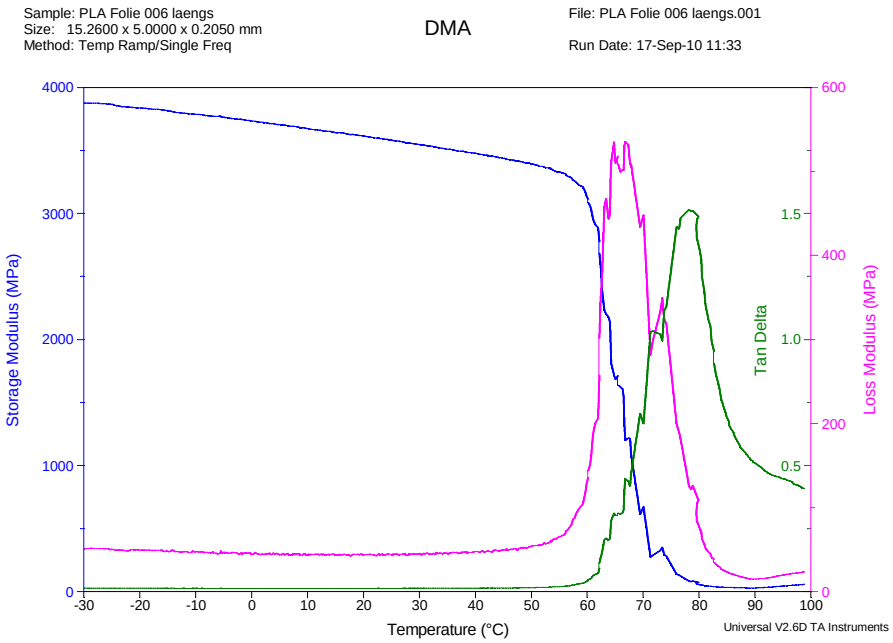

Abbildung 7.5: DMA-Kurve der Folie 006 in MD belastet

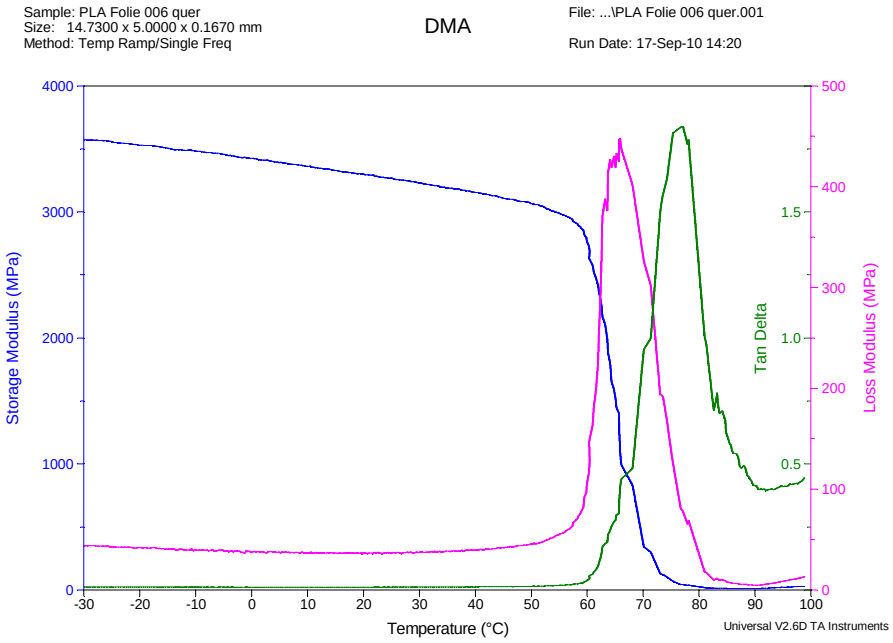

Abbildung 7.6: DMA-Kurve der Folie 006 quer zur MD belastet

Tabelle 7.2: Ergebnisse aus Zugversuchprüfungen

Prüfergebnisse	Zug in MD						Zug quer MD					
Material	Festigkeit [MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]		Festigkeit MPa]		Modul [GPa]		Dehnung [%]	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW
Folie 001	50,2	2,2	2,1	0,15	5,5	1,65	14,6	0,5	1,1	0,07	2,4	0,6
Folie 002	34,3	5,4	1,8	0,3	7,2	2,2	20,2	2,2	1,4	0,15	4,9	2,7
Folie 003	37,2	5,9	2,2	0,4	18	8,6	17,5	3,5	2,1	0,5	3,8	1,3
Folie 004	63,4	5,3	2,1	0,3	22	7,8	57,5	4	2	0,1	13	3,8
Folie 005	61,3	4,5	3,1	0,2	19	10,8	51,7	3,7	1,7	0,1	5,8	0,9
Folie 006	70,3	5,9	3,6	0,2	8,5	2,4	36,9	7,7	2	0,1	3,7	0,6
Folie 007	17,4	3	1	0,1	11	1,6	13,6	1,2	0,9	0,07	15	8,7
Folie 008	21,7	5	1,2	0,3	11	3,4	35,3	3,3	2,2	0,2	2,7	1,4
Folie 4042D	65,8	4,7	2,6	0,1	47	30,2	51,4	2,9	2,4	0,2	8	2,9
Lagerung in Wasser												
Folie 4042D, 4h	65,8	2,6	2,3	0,3	47	21,8	50	2,8	2,2	0,4	9,2	4,8
Folie 4042D, 8h	65,6	5,2	2,3	0,1	18	6,7	49,3	1,6	2,2	0,3	9,8	4
Folie 4042D, 24h	62,2	2,8	2,3	0,3	12	3,3	48,8	1,8	2,3	0,1	8,5	2,6
Folie 4042D, 48h	59,7	4,4	2	0,1	15	4,6	50,4	1,2	1,8	0,8	8,9	4
Folie 001, 8d	49,3	9,4	1,9	0,7	7,4	3,9	-	-	-	-	-	-
Folie 002, 8d	29,2	4,4	1,3	0,3	9,6	5,6	-	-	-	-	-	-
Folie 003, 8d	34,7	6,4	1,9	0,4	25	9,5	-	-	-	-	-	-
Folie 002, 30d	27,2	2,6	1,4	0,2	9,3	3,5	-	-	-	-	-	-
Folie 003, 30d	31,6	4,6	1,8	0,4	15	4,1	-	-	-	-	-	-

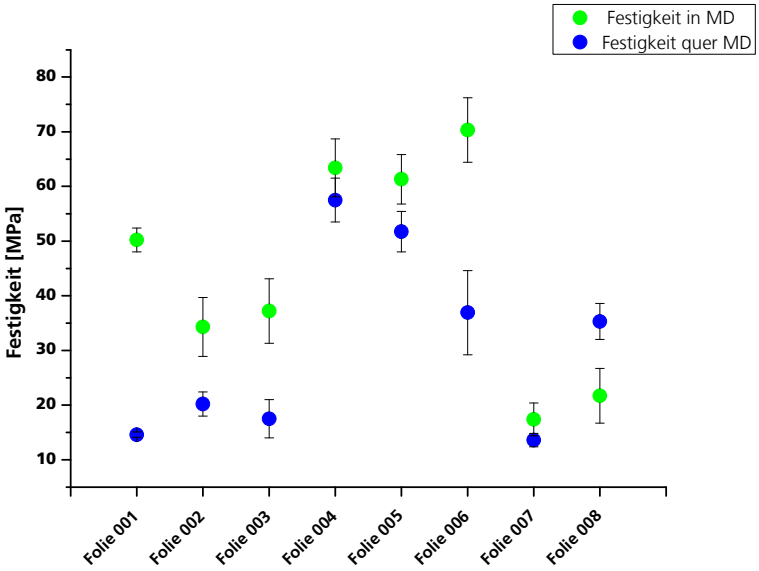

Abbildung 7.7:
Ermittelte Festigkeitswerte von im IAP hergestellter Folien

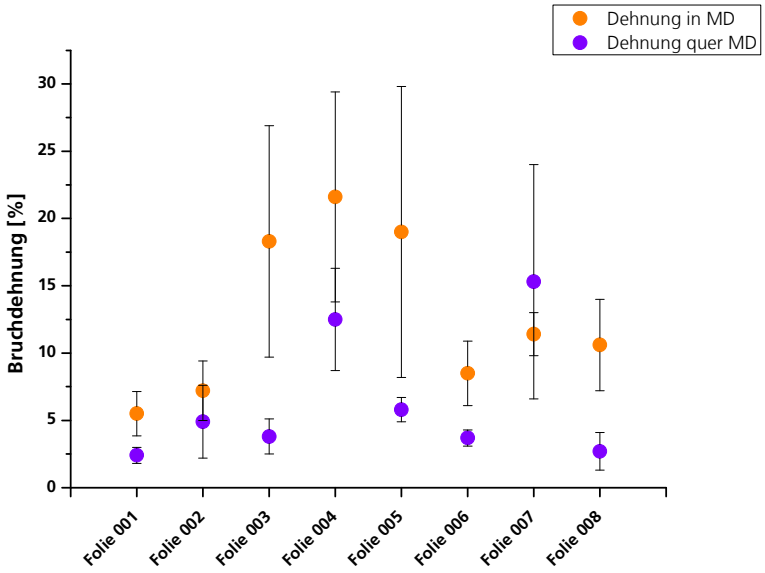

Abbildung 7.8:
Ermittelte Bruchdehnungen von im IAP hergestellter Folien

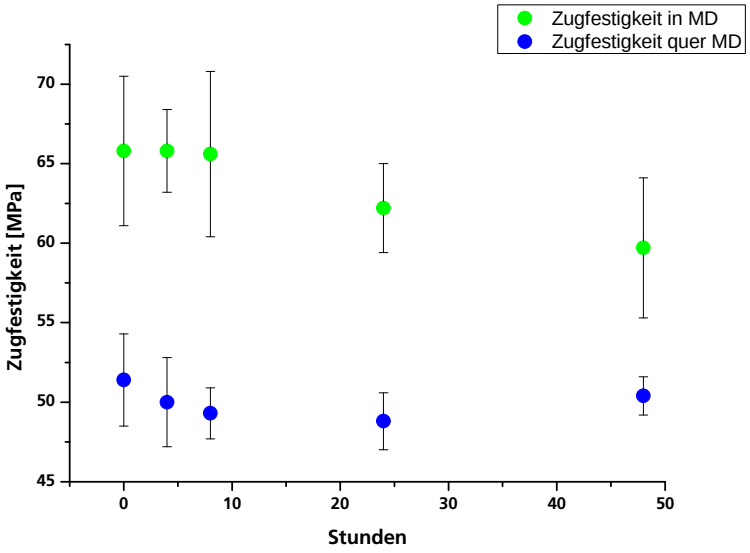

Abbildung 7.9:
Ermittelte Festigkeitswerte von Folien nach Wasserlagerung

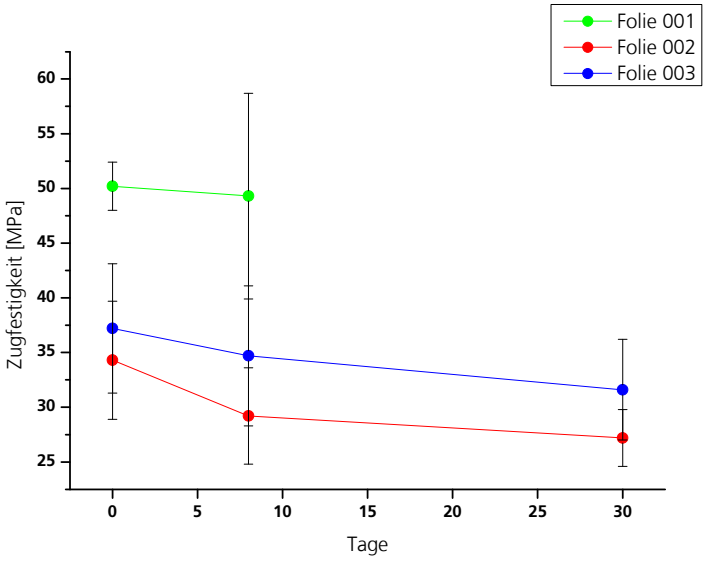

Abbildung 7.10:
Ermittelte Festigkeitswerte von Folien nach Wasserlagerung

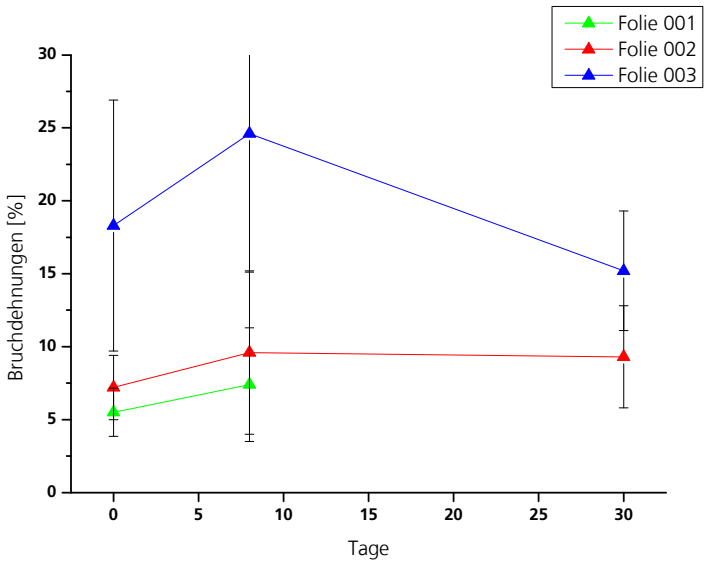

Abbildung 7.11:
Ermittelte Bruchdehnungen von Folien nach Wasserlagerung

Sauerstoffpermeation

Von den hergestellten Folien 004, 005 und 006 wurde die Sauerstoffpermeation ermittelt. Diese Folien sind wesentlich dicker, als die bisher untersuchten Folien 001, 002 und 003. An jeder Foliensorte wurden 2 Versuche durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Zudem wurden die Foliendicken angegeben und die Permationswerte auf 5 µm normiert.

Tabelle 7.3 : Ermittelte Sauerstoffpermeation

Folienprobe	Permeation	Foliendicke	Permeation (normiert)
	[cm³/m²/Tag]	[µm]	[cm³/m²/Tag]
001	10080	5	10080
001	>10000	5	>10000
002	1480	18	5300
002	1300	18	4700
003	1800	5	1800
003	4200	5	4200
004	300	72	4300
004	270	71	3800
005	88	172	3000
005	83	172	2900
006	85	163	2800
006	79	167	2600

Ein Vergleich der ermittelten Permeationswerte in Tabelle 7.3 zeigt, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit der hergestellten dickeren Folien (004, 005 und 006) wesentlich geringer ist, als die der dünnen Folien (001, 002 und 003). Ein Vergleich der normierten Werte kann mit Hilfe von Abbildung 7.12 geschehen. Der Abbildung kann entnommen werden, dass sowohl bei den dünnen Folien (001, 002 und 003), als auch bei den dicken Folien (004,005 und

006) die Folien ohne Schichtsilikat (001 und 004) eine größere Permeation aufweisen, als Folien mit Schichtsilikat. Offenbat behindern die Schichtsilikate die Sauerstoffpermeation.

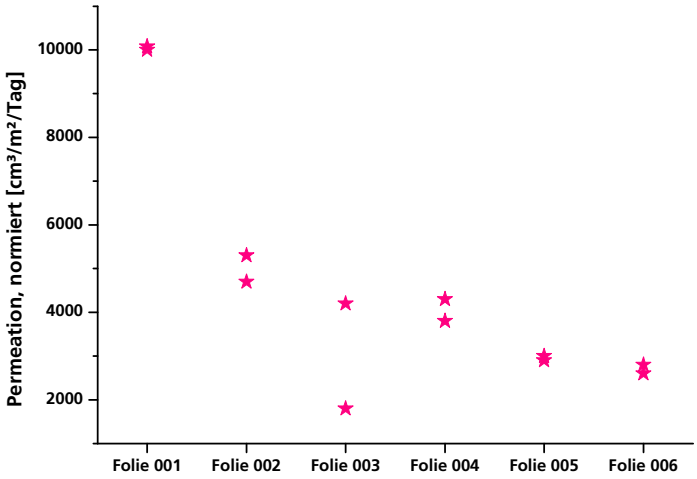

Abbildung 7.12:
Ermittelte Sauerstoffpermeationswerte, normiert

7.3 Vergleich hergestellter Folien mit und ohne Schichtsilikat mit dem EM

Mit dem Elektronenmikroskop wurden die Folien 001, 002 und 003 untersucht. In den Abbildungen 7.13 bis 7.16 sind Aufnahmen der Folie 001 aus nativem PLA wiedergegeben. Die Abbildungen 7.13 und 7.11 zeigen die Folienoberfläche, wobei die Oberfläche in Abbildung 7.11 für drei Minuten einer Plasmaätzung unterworfen wurde. Ein visueller Vergleich beider Abbildungen zeigt, dass nach der Plasmaätzung die Oberfläche rauer erscheint. Ebenso wirkt die Oberfläche des Kryobruches dieser Folie vor der Plasmabehandlung in Abbildung 7.15 glatt und danach, wie in Abbildung 7.16 zu erkennen ist, gleichmäßig rau.

In den Abbildungen 7.17 bis 7.20 sind Aufnahmen der Folie 002 zu sehen; das Composit mit 3 % Schichtsilikat wurde im Kneter hergestellt. Ein Vergleich der Oberfläche in den Abbildungen 7.17 und 7.18, sowie der Kryobrüche in den Abbildungen 7.19 und 37.20 zeigen, dass nach der Plasmaätzung ein löchrig erscheinendes Gefüge zu erkennen ist. Es kann angenommen werden, dass es sich hierbei um nicht weggeätztes Schichtsilikat handelt.

Die Abbildungen 7.21 bis 7.24 charakterisieren die Folienoberfläche und den Kryobruch der Folie 003. Dieses Composit mit ebenfalls 3 % Schichtsilikat wurde im Extruder hergestellt. Auch in diesem Beispiel ist nach der Plasmabehandlung sowohl auf der Folienoberfläche, als auch auf der Bruchfläche ein poröses Gefüge zu erkennen.

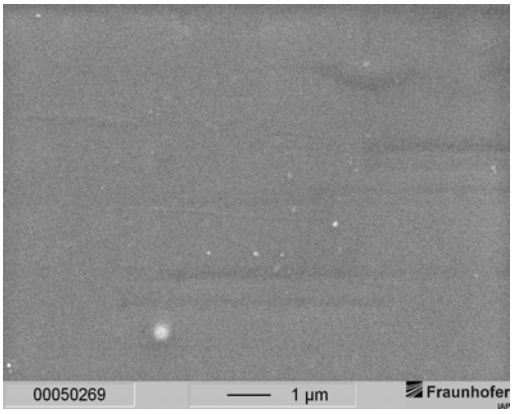

Abbildung 7.13:
Native Folie aus PLA 4042D

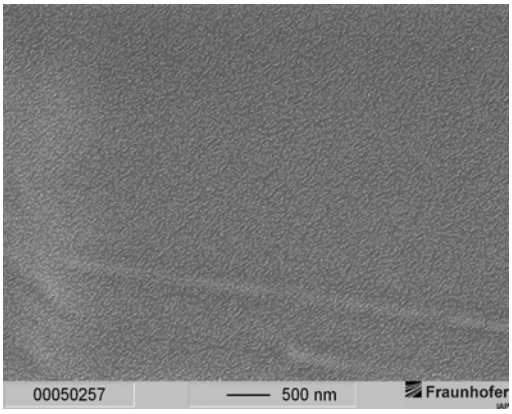

Abbildung 7.14:
Folie nach 3 Minuten Plasmaätzung

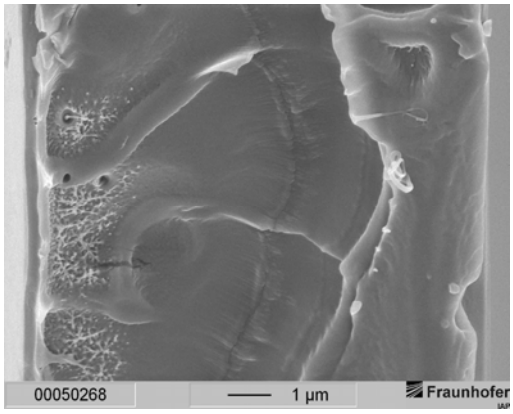

Abbildung 7.15:
Native Bruchoberfläche

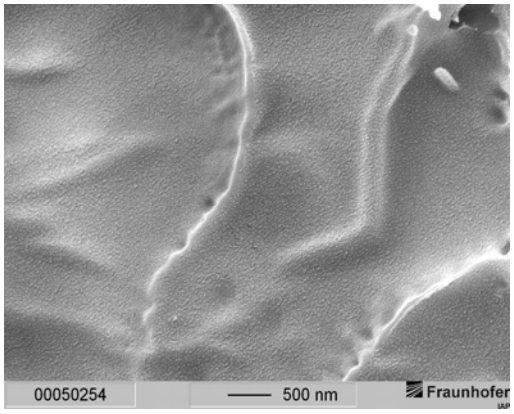

Abbildung 7.16:
Bruchoberfläche nach Plasmaätzung

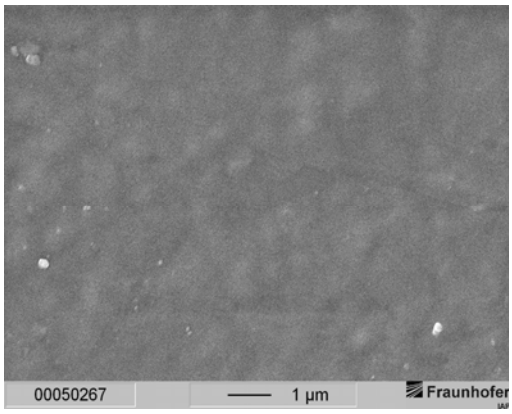

Abbildung 7.17:
Folie 002 mit 3 % Cloisite (Kneter)

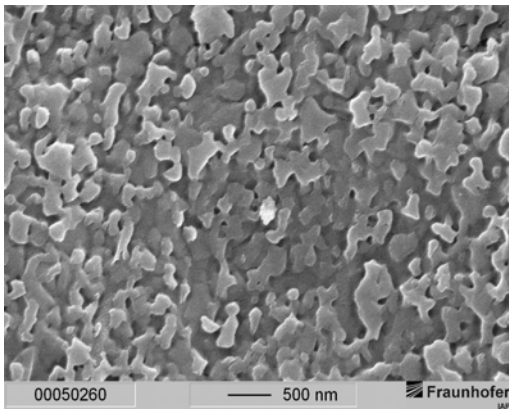

Abbildung 7.18:
Folie 002 nach Plasmaätzung

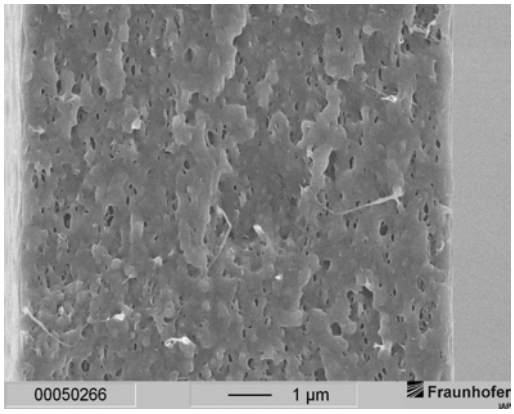

Abbildung 7.19:
Bruch an Folie 002

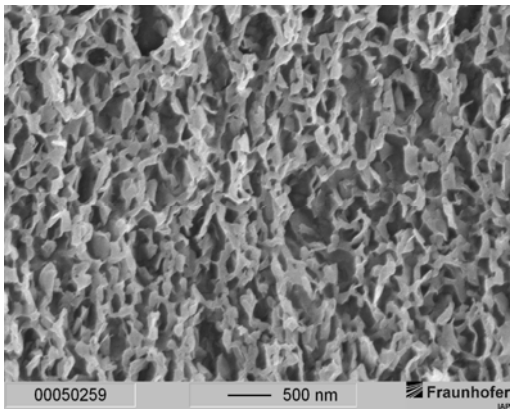

Abbildung 7.20:
Bruch Folie 002 nach Plasmaätzung

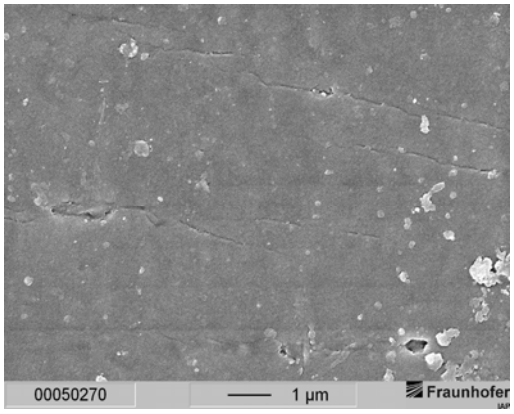

Abbildung 7.21:
Folie 003 mit 3 % Cloisite (Extruder)

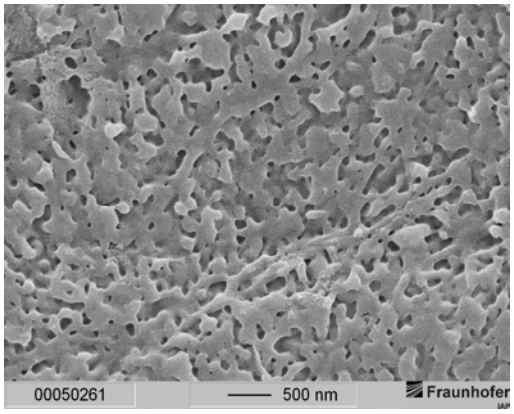

Abbildung 7.22:
Folie 003 nach Plasmaätzung

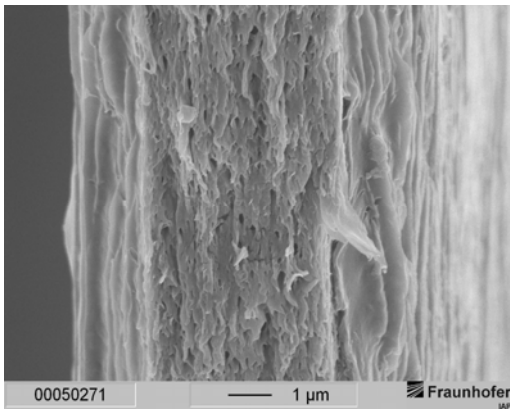

Abbildung 7.23:
Bruch an Folie 003

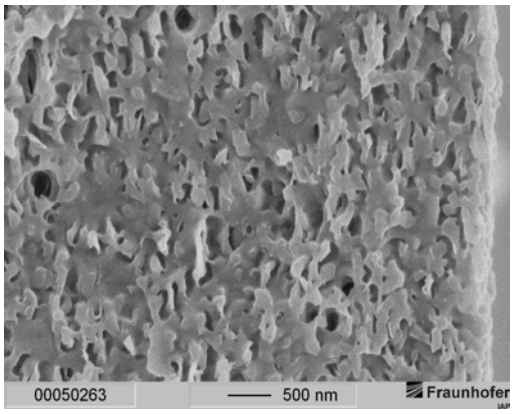

Abbildung 7.24:
Bruch Folie 003 nach Plasmaätzung

Werden die Gefügestrukturen der Oberflächen (Abbildung 7.18 und 7.22) und die Gefügestrukturen der Bruchoberflächen (Abbildung 7.20 und 7.24) verglichen, so erscheint die Gefügestruktur des Composits aus dem Kneter feiner und gleichmäßiger strukturiert. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Herstellung eines Composits aus PLA und Schichtsilikat im Kneter der zu bevorzugende Prozessweg ist.

7.4 Praxisnaher Vergleich

In der Verpackungsindustrie und im Haushalt spielt die Wasserdampfbarriere von Folien für viele Anwendungen eine wichtige Rolle. Daher wurden drei identische Behälter mit Kieselgel gefüllt, das zuvor für 24 Stunden bei 110 °C getrocknet wurde und mit den Folien 001und 003 verschlossen. Das Fixieren der Folien auf den Behältern geschah kraftschlüssig mit einem Gummiband. Die Behälter wurden 10 Tage im klimatisierten Materialprüflabor gelagert und zu Versuchsbeginn, nach 3 Tagen, nach 5 Tagen, nach 7 Tagen und nach 10 Tagen gewogen. Die Massezunahme der Behälter charakterisiert die Wasseraufnahme des Kieselgels und somit das Rückhaltevermögen von Luftfeuchtigkeit der betreffenden Folie. Die ermittelten Massewerte sind in Tabelle 7.4 aufgelistet.

Tabelle 7.4: Massezunahme der mit PLA-Folien verschlossenen Marmeladengläser

Versuchsdauer [Tage]	Masse Folie 001 [g]	Δm [%]	Masse Folie 003 [g]	Δm [%]
0	234,500	0,00	231,846	0,00
3	235,298	0,34	232,264	0,18
5	235,848	0,57	232,570	0,31
7	236,350	0,79	232,872	0,44
10	236,964	1,05	233,270	0,61
Masseänderung, gesamt [g]	2,46		1,42	
Masseänderung, gesamt [%]		1,05		0,61

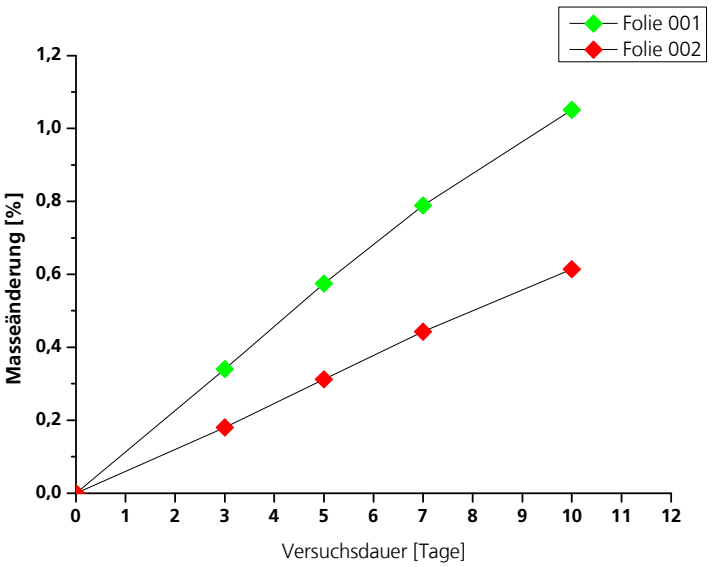

Abbildung 7.25:
Ermittelte Masseänderungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Durch beide Folien drang Feuchtigkeit in die behälter, da eine Massezunahme ermittelt wurde. Abbildung 7.25 veranschaulicht, dass die Massezunahme im betrachteten Zeitraum gleichmäßig und annähernd linear verlief.

In Tabelle 7.4 wurde die gesamte Masseänderung während der Versuchsdauer ermittelt. Die Masse des Glases mit der reinen PLA-Folie stieg um ca. 1 %, der Behälter mit der Folie dem PLA-Schichtsilikat-Composit nur um 0,6 %. Offenbar besitzt die PLA-Folie mit Schichtsilikat bessere Barriereeigenschaften, als die Folie ohne Schichtsilikat.

8. Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht werden Versuche und daraus hervorgegangene Ergebnisse diskutiert, deren Ziel es ist, geeignete Füllstoffe zu finden, um die Eigenschaften von PLA gezielt zu verbessern. Hierfür wurden im IAP kurzfaserverstärkte Composite, Gewebe-Verbunde und Nanocomposite auf PLA-Basis hergestellt. Die meisten Composite wurden zu Prüfstäben sowie Fasern, Vliesen und Folien verarbeitet. Es wurde die Hydrolysebeständigkeit von PLA untersucht und die Zugabe nanoskaliger Additive zu PLA charakterisiert. Neben den mechanischen Charakteristika wurden Kristallisationsvorgänge und Wärmeformbeständigkeitsänderungen der hergestellten Compositmaterialien diskutiert und mit denen von nativem PLA verglichen.

Zu Beginn wurden verschiedene PLA-Typen charakterisiert. Die ermittelten Zahlenmittel der Molmassen liegen zwischen 45000 und 92000, der Anteil rechtsdrehender Molekülketten liegt zwischen 1 % und 8%. Ermittelte Glasübergangstemperaturen liegen bei ca. 60 °C, die Schmelztemperaturen zwischen 147 °C und 170 °C. Es stellte sich heraus, dass bei PLA-Typen mit hohem Schmelzpunkt in den DSC-Kurven Peaks zu finden sind, die sich auf den Vorgang einer Nachkristallisation zurückführen lassen. Ermittelte MFI-Werte reichen von 18 bis 154. Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten wurde gezeigt, dass die nativen Pellets, so wie sie geliefert wurden, kristallin sind. Nach dem Spritzgussvorgang, um einen Prüfstab herzustellen, sind die Proben annähernd amorph. Durch Temperprozesse können die Prüfstäbe jedoch nachkristallisieren. Die ermittelten HDT-B-Werte zur Charakterisierung der Wärmeform-beständigkeit liegen zwischen 49 °C und 56 °C; bei diesen Werten ist allerdings zu berücksichtigen, dass die untersuchten Prüfstäbe fast amorph waren. Hier zeichnet sich ab, dass der zu wählende Verarbeitungsprozess und die danach vorhandene Kristallinität einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften, insbesondere die Wärmeformbeständigkeit haben.

Um die Hydrolysebeständigkeit von PLA zu beschreiben, wurden Prüfstäbe in Wasser gelagert. Hierbei wurden Versuchsreihen bei Temperaturen durchgeführt, die sowohl über als auch unter der Glastemperatur von PLA liegen. Prüfstäbe, die in 40 °C warmen Wasser gelagert wurden besitzen nach 30 Tagen noch 88 % ihrer Ausgangsfestigkeit. Prüfstäbe, die in 80 °C warmen Wasser lagerten, hatten zwar nach einem Tag noch 91 % ihrer Ausgangsfestigkeit, waren jedoch nach zwei Tagen so stark geschädigt, dass keine mechanische Prüfung mehr möglich war. Die Lagerung über Tg führt zu einem deutlichen Molmasseabbau und zu einem deutlichen Gewichtsverlust.

Aus Platten, die im IAP aus PLA hergestellt wurden, war es möglich, PLA-Gewebe-Verbunde mit einem Pressvorgang zu fertigen. Es wurden verschiedene biologisch abbaubare Gewebematerialien eingesetzt, u. a. auch ein im IAP hergestelltes Gewebe aus Rayon. Es zeigte sich, dass die mechanischen Charakteristika meist von der Belastungsrichtung, Kett- oder Schussrichtung des Gewebes, abhängen. Für Verbunde mit Leinen, Jute und Baumwolle konnte eine signifikante Erhöhung der Festigkeit gegenüber der unverstärkten PLA-Platte erreicht werden.

Im IAP wurden PLA-Faserverbund-Composite hergestellt. Rayon, Jute und Sisal wurden als Verstärkungsfasern gewählt, weil somit ein vollständig biologisch abbaubares Compositmaterial erzeugt wird. Das genutzte Prozessfenster gleicht sehr dem von PP-Rayon-Compositen, woraus auf eine gute Prozessfähigkeit von PLA geschlossen werden kann. Es wurde gezeigt, dass mit steigendem Faseranteil die mechanischen Eigenschaften deutlich anstiegen. Beispielsweise stieg die Zugfestigkeit der PLA-Type 3251D von 61,9 MPa des nativen, unverstärkten Materials auf 101,5 MPa bei einem Composit mit 30 % Faseranteil. Die Schlagzähigkeit der Composite liegt oft um den Faktor 3 höher, als die des nativen PLA. An Compositen ermittelte Wärmeform-beständigkeiten liegen deutlich über denen der nativen PLA-Typen; der höchste HDT-B-Wert ungetemperter Proben liegt bei 70 °C. Untersuchungen zur Verbesserung der Haftvermittlung zwischen Faser- und Matrixmaterial haben ergeben, dass es grundsätzlich möglich ist, die

Schlagzähigkeit noch weiter zu erhöhen. Die ermittelten mechanischen Charakteristika von Prüfstäben aus den hergestellten Compositen zeigen ein steiferes Materialverhalten als die aus nativem PLA.

Weiter wurde die Herstellung, Verarbeitung und Charakterisierung nanoskaliger PLA-Compositmaterialien untersucht. Es wurden Composite mit Schichtsilkaten, mit Titandioxid, mit Carbo-Nano-Tubes und mit Farbbatchen auf der Basis von Ecoflex hergestellt.

Mit einem zweistufigen Knet- und Extrusionsprozess, wurden homogene Composite mit nanoskaligen Füllstoffen hergestellt. Verwendet wurde die PLA-Type 4042D und der Füllstoff Dellite 43B. Die Morphologie der hergestellten Composite wurde mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und der Röntgenweitwinkelbeugung charakterisiert. Es wurde nachgewiesen, dass eine weitgehende Exfolierung der Silikatschichten des Füllstoffs erreicht wurde. Weiter wurde gezeigt, dass sich über den Füllstoffgehalt und der Dauer eines Tempervorgangs die Kristallinität beeinflussen lässt. Durch Temperprozesse lassen sich die mechanischen Charakteristika verbessern. Um die Schichtabstände eines Nanoclays zu vergrößern und somit eine noch bessere Exfolierung zu erreichen, wurden durch Ionentausch anorganische Kationen gegen organische Kationen ausgetauscht. Das modifizierte Schichtsilikat wurde durch zweimalige Extrusion in eine PLA-Matrix eingebracht und homogenisiert. Es wurden PLA-Rayon-Comosite mit und ohne unmodifiziertem Clay hergestellt und verglichen. Aus den hergestellten Nanocompositen wurden Prüfstäbe gefertigt und deren mechanischen Charakteristika diskutiert. Auch die mechanischen Charakteristika der Prüfstäbe, die 3 % des modifizierten Clay enthalten gleichen nahezu denen der Prüfstäbe aus nativem PLA.

Mit dem Lichtmikroskop wurde der Kristallisationsvorgang von nativem PLA mit dem hergestellter Composite verglichen. Es zeigte sich, dass Schichtsilikate den Kristallisationsvorgang von PLA beschleunigen und zur Bildung kleinerer Kristalle führen.

Bei der Herstellung von Compositem mit CNT wurden drei Prozesswege aufgezeigt und verglichen, mit denen das nanoskalige Additiv in die PLA-Matrix eingebracht werden kann. Es zeigte sich, dass 3 % CNT in einer PLA-Matrix nur geringe Änderungen der mechanischen Eigenschaften bewirken; wird Weissöl als Prozesshilfe zur Herstellung des PLA-CNT-Composits eingesetzt, sinkt zwar die Festigkeit des Composits, jedoch steigt die Schlagzähigkeit deutlich an. Im betrachteten Fall stieg die Schlagzähigkeit von ca. 20 kJ/m² des nativen Prüfstabs aus PLA auf ca. 62 kJ/m² des Prüfstabs aus dem PLA-CNT-Weissöl-Composit. Ein Unterschied, ob das CNT-Masterbatch direkt beim Spritzgussvorgang in die PLA-Matrix eingearbeitet wird oder vorher durch zweimalige Extrusion mit PLA verdünnt und homogenisiert wird, konnte nicht festgestellt werden.

Das Einbringen von ca. 3 % Farb-Masterbatch bewirkt ein deutliches Verbessern der Schlagzähigkeit von ungekerbten Prüfstäben, das Arbeitsaufnahmevermögen gekerbter und gefärbter Prüfstäbe ist geringer, als das der ungefärbten und gekerbten Prüfstäbe.

Die Wärmeformbeständigkeit von Prüfstäben, die aus Compositen mit CNT oder Farb-Masterbatch gefertigt wurden, sind schlechter als die der Prüfstäbe aus nativem PLA. Erst eine Wärmebehandlung von 15 Minuten bei 115 °C führt zu HDT-B-Werten über 100 °C.

An ermittelten Kurven frequenzmodulierter DMA-Untersuchungen wurden Speicher- und Verlustmoduli ausgewählter Prüfstäbe diskutiert. Der aus den DMA-Messungen ermittelte Glasübergnagsbereich liegt zwischen 55 °C und 65 °C und deckt sich mit dem, der aus DSC-Messungen ermittelt werden kann. Vor allem an Proben, die aus nanoskaligen Compositen gefertigt wurden, ist ein Ansteigen des Speichermoduls nach Überschreiten einer Temperatur von ca. 80 °C zu erkennen; diese Beobachtung wurde als Folge von Nachkristallisationen diskutiert.

Spinnversuche an einer Schmelzspinnanlage führten zu Fasern, die in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt werden konnten. Aus nativem PLA wurden Endlosfasern unterschiedlicher Feinheit hergestellt. Es wurden Einzeltiter von 2,19 dtex und Festigkeitswerte an Einzelfasern von 38 cN/tex erreicht. Mit Röntgenstrukturuntersuchungen wurden die Netzebenenabstände der Kristalle in den hergestellten Fasern ermittelt und die Netzebenen indiziert. Orientierungsbetrachtungen zeigen eine Korrelation zwischen Festigkeit und Kristallitorientierung in Faserrichtung. Sowohl aus nativem PLA, als auch aus dem Composit mit 3 % modifiziertem Clay und dem Composit mit 3 % CNT wurden Faser gesponnen. Damit wurde grundsätzlich gezeigt, dass es möglich ist, auch nanoskalige Additive in einem thermoplastischen Spinnprozess zu verarbeiten. Am Beispiel der Spannungs-Dehnungs-Diagramme, die aus den hergestellten Fasern ermittelt wurden, konnte die Mannigfaltigkeit der Fasereigenschaften aufgezeigt werden. Über einen neu zusammengestellten Versuchsaufbau wurden Vliese unterschiedlicher Flächengewichte hergestellt.

Mit einem speziellen Versuchsaufbau mit Breitschlitzdüse wurden ca. 250 mm breite Endlosfolien hergestellt. Es ließen sich natives PLA, das aus dem Masterbatch stammende Composit ebenso wie das im Kneter hergestellte Composit mit Schichtsilikat zu Folien verarbeiten. An den Folien wurde ein anisotropes Festigkeitsverhalten bei Zugbelastung festgestellt. In Abzugsrichtung sind die Festigkeitswerte höher, als bei Querbelastung. Diese Charakteristik ist bei Folien aus den hergestellten Compositen nicht so stark ausgeprägt, wie bei Folien aus nativem PLA. Folien aus dem Composit, das im Kneter hergestellt wurde, lassen sich bei Zugbelastung in Abzugsrichtung durch eine vergleichsweise hohe Bruchdehnung charakterisieren; diese Charakteristik fällt zusammen mit der Beobachtung, dass die entsprechende Folie vor dem Bruch milchig, opak wird. Alle hergestellten Folien, unabhängig davon, ob natives PLA oder ein Composite verarbeitet wurde, benötigen für den Kristallisations- und den Schmelzvorgang nahezu gleiche Wärmemengen. An Folien, die bis zu 30 Tage in Wasser lagerten konnte keine signifikante Abnahme der Festigkeit ermittelt werden. Ermittelte Werte zur Charakterisierung der Sauerstoffpermeation lassen den Schluss zu, dass Folien aus Compositen mit Schichtsilikaten ein besseres Rückhaltevermögen besitzen, als Folien aus nativem PLA. An den hergestellten Folien wurde die Sauerstoffpermeation ermittelt. Die Ergebnisse liefern eine um 50 % verbesserte Barriere der Compositmaterialien im Vergleich zum nativen PLA gegen Sauerstoff. EM-Aufnahmen von Folienoberflächen und Bruchbildern, die einer Plasmabehandlung unterzogen wurden zeigen, dass das Gefüge der Folien deren Composit im Kneter homogenisiert wurde feinporiger und gleichmäßiger ist, als der Folien deren Composit im Extruder hergestellt wurde. Ein praxisnaher Versuch, indem die Feuchtigkeitsaufnahme von Kieselgel in mit PLA-Folie verschlossenen Behältern ermittelt wurde zeigen, dass Folien aus Compositen mit Schichtsilikaten ein besseres Rückhaltevermögen besitzen, als Folien aus nativem PLA.