

Das aufgeführte Projekt wird aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert.

AiF-Vorhaben-Nr. 14622 BG

Forschungsstelle 1: Universität Kassel Institut für Werkstofftechnik Fachgebiet Kunststoff- und Recyclingtechnik Mönchebergstr. 3 34125 Kassel

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Andrzej Bledzki

Projektleiter: Dipl.-Ing. Markus Murr

Forschungsstelle 2: Fraunhofer-Institut f. Angewandte Polymerforschung IAP

Geiselbergstr. 69 14479 Potsdam-Golm

Leiter der Forschungsstelle: Dr. habil. Hans-Peter Fink

Projektleiter: Dr. Andreas Bohn

Laufzeit: 01.02.2006 – 31.10.2008

Ermittlung und Verbesserung des Langzeit- und Recyclingverhaltens cellulosefaserverstärkter Polymerwerkstoffe

Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Ziel des Forschungsprojektes war die Ermittlung grundlegender Struktur-Eigenschaftsbeziehungen des Alterungsverhaltens cellulosefaserverstärkter Polymerwerkstoffe und deren Optimierung und Anwendung im industriellen Maßstab für die Automobil-, Möbel- und Bauindustrie.

Der erste Arbeitsschritt zur Erreichung des Forschungsziels bestand in der Auswahl und Beschaffung wissenschaftlich geeigneter und praxisrelevanter Rohstoffkombinationen, die in Absprache und mit Hilfe der Firmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) erfolgte.

Als Matrixmaterial wurde das Polypropylen Sabcic PP 575 P eingesetzt sowie als cellulose Faserverstärkung die Regeneratfaser Cordenka 700 (Cordenka), Hanf der Hanffaserfabrik Uckermark sowie die Holzfaser Weho 500 von Jelu.

Materialaufbereitung und Herstellung der Probekörper

Die Spritzgussverarbeitung fand am IfW Kassel (Forschungsstelle 1) statt. Die zur Spritzgussverarbeitung benötigten Granulate wurden für die Materialkombination PP/Cordenka am IAP durch ein zweistufiges Pultrusionsverfahren im 10 kg Maßstab hergestellt und ans IfW geliefert. Die benötigten Granulate für die PP/Hanf- sowie PP/Holz-Composite wurden im Heizkühlmischer am IfW hergestellt. Voruntersuchungen führten zu dem Entschluss, alle Chargen mit Haftvermittler aufzubereiten. Eingesetzt wurde in dieser ersten Phase standardmäßig Licomont AR 504 FG, ein maleinsäureanhydrid-gepfropftes PP-Copolymer (Clariant). Einige PP/Cordenka-Prüfkörper wurden am IAP zu Vergleichszwecken mit dem Haftvermittler Fusabond MD 353 D (DuPont) compounding.

Die Probekörper wurden im Spritzguss nach DIN EN ISO 527-2 Typ 1A hergestellt, aus den geschulterten Zugprüfkörpern lassen sich die für Kerbschlag und Biegeversuch benötigten Geometrien mit wenig Aufwand herausarbeiten.

Alterungsversuche

Als Alterungsmethoden für die PP/Cellulosefaser-Composite wurden thermooxidative Alterung, UV-Alterung sowie statische und zyklische Wasserlagerung gewählt. Die thermooxidativen Alterungen erfolgten durch Exposition bei Temperaturen bis zu 150 °C in Laboröfen. Die UV-Alterung erfolgte mittels eines Global UV 200, einem UV-Klima-Schrank. Die Strahlungsleistung zeigte in der ersten Alterungsreihe eine recht geringe Wirkung auf die Kennwerte, woraufhin entschieden wurde, dass das Neugerät mit einer leistungsstärkeren Metallhalogenid Strahlungsquelle Verwendung finden sollte. Die Wasserlagerung erfolgte in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 50 °C. In der ersten Alterungsreihe wurden parallel zyklische und statische Lagerungen durchgeführt.

Untersuchungsmethoden

Die Auswirkung der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften der PP/Cellulose-Composite wurde durch Ermittlung der mechanischen Kennwerte (Schlagzähigkeit, E-Modul, Festigkeiten) untersucht. Daneben wurden Wasseraufnahme sowie Quellung in Abhängigkeit von Expositionsdauer und Temperatur aufgezeichnet.

Die Charakterisierung der übermolekularen Struktur sowie der Strukturänderungen infolge der unterschiedlichen Alterungsarten der PP/Cellulose-Composite erfolgte mittels Röntgenweitwinkelbeugung (WAXS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und hochauflösender ¹³C-NMR-Festkörperspektroskopie an unbehandelten und gealterten Proben der unterschiedlichen Materialkombinationen.

Alterung I

Der Fokus dieser Untersuchungen lag auf der Bestimmung der relevanten Parameter für die folgenden Alterungsreihen. Hierfür wurde zunächst der Einfluss einer 10tägigen Alterung von Temperatur (T = 120 °C und 150 °C), Feuchte sowie UV Strahlung auf die mechanischen Kennwerte und auf die übermolekulare Struktur ermittelt. In dieser Alterungsreihe wurden die Ausgangsmaterialien (PP, Faser) und die PP/Faser-Composite mit Haftvermittler, aber ohne eine weitere Stabilisierung untersucht.

Die Ergebnisse zeigten auf, dass eine Alterung bei 120 °C im Vergleich zur Alterung bei 150°C relativ geringen Einfluss und somit zeitaufwendige Resultate erbringt. Beim Vergleich von zyklischer und statischer Wasserlagerung zeigt sich aufgrund der Rücktrocknungsphasen ein wesentlich stärkerer Einfluss der statischen Variante auf die Zunahme von Feuchte und Volumen, sowie eine höhere Veränderung der Mechanik. Die verwendete UV-Strahlenquelle zeigte in der ersten Alterungsreihe wenig Wirkung, was für einen Wechsel zu einer leistungsfähigeren Strahlenquelle spricht.

UV- und Temperatur- Einfluss auf die mechanischen Kennwerte

Der Einfluss der UV-Alterung auf die mechanischen Kennwerte ist bei der verwendeten Strahlungsleistung in einem Zeitfenster von 10 Tagen zu vernachlässigen.

Die Lagerung bei einer Temperatur von 120 °C führte zu einer Erhöhung von Festigkeit- und Steifigkeitswerten bei gleichzeitiger Zunahme der Kerbschlagzähigkeit. Die Bruchdehnung wurde geringfügig herabgesetzt.

Die Lagerung bei 150 °C führt zu einer starken Beeinträchtigung der Kennwerte. Erstaunlich war, dass die Kerbschlagzähigkeit der unverstärkten Charge nach der Exposition dennoch höher lag als vor der Alterung. Dieses Ergebnis korreliert mit der mittels Röntgenuntersuchung ermittelten stark erhöhten Kristallinitätsgrade für diese Probe.

Einfluss der Wasserlagerung auf die Geometrie und die Mechanischen Kennwerte

Die Vergleiche zwischen zyklischer und statischer Wasserlagerung zeigen, dass die Effekte der Kennwertbeeinträchtigung bei der statischen Wasserlagerung wesentlich stärker ausgeprägt sind. Durch die Trocknungsphasen ist die Wasseraufnahme bei den zyklisch gelagerten Probekörpern geringer, dementsprechend fallen die wasseraufnahmebedingten Beeinträchtigungen geringer aus. Hinsichtlich der mechanischen Kennwerte ist festzustellen, dass Steifigkeit und Festigkeit signifikant herabgesetzt werden. Die Kerbschlagzähigkeit wird speziell bei der Cordenka-Faser verstärkten Charge stark erhöht. Die Werte der Steifigkeit werden bei Hanf- und Cordenka-Faser verstärkten Chargen ähnlich stark durch die Wasserlagerung beeinträchtigt, bei der Festigkeit ist der Effekt bei der Cordenka-Charge wesentlich stärker ausgeprägt.

Die dreidimensional gemessene Quellung (Volumenänderung in %) ist proportional zur Wasseraufnahme in Prozent; das trifft im Messzeitraum sowohl für die zyklische als auch für die statische Wasserlagerung zu.

Strukturuntersuchungen - Methodische Anpassungen

Die Kristallinitätsgradbestimmung wurde zunächst auf Polypropylen und dann auch auf die PP/Faser-Composite angewendet. Zu Beginn des Projektes konnten Kristallinitätsgrade aus methodischen Gründen nur von reinen Phasen bestimmt werden, deren amorpher Streuuntergrund bekannt ist. Im Laufe des Projektes wurden amorphe Streuuntergründe der PP/Cellulose-Composite entsprechender Phasenanteile aus gemessenen reinen Phasen modelliert, die auch die Anwendung der Ruland/Vonk –Methode zur Kristallinitätsgradbestimmung für PP/Faser-Composite zuließ.

Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der supermolekularen Struktur der eingesetzten Fasern, als auch im Verhalten als Verstärkungsmaterial in den PP/Faser-Compositen. Mit Hilfe der Röntgenweitwinkelbeugung sowie der NMR-Spektroskopie wurde übereinstimmend die unterschiedliche strukturelle Ordnung der drei cellulosischen Fasern aufgezeigt, die in der Reihenfolge Cordenka, Holz, Hanf ansteigt. Cordenka ist eine reine Celluloseregeneratfaser, die in der monoklinen Kristallstruktur Cellulose II kristallisiert, während die nativen Fasern Cordenka und Hanf die monokline Kristallstruktur I besitzen. Holz enthält neben dem ca. 40 – 50 %igem Cellulosephasenanteil noch Lignin und Hemicellulosen, besteht also anders als Hanf aus mehreren Phasen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Kryobrüche) ungealterter PP/Faser-Composite sowie des reinen Polypropylens ließen erkennen, dass die Cordenka-Fasern einen runden – ovalen Faserquerschnitt besitzen und mehrheitlich senkrecht zur Bruchrichtung orientiert sind, wie die zahlreichen Faserquerschnitte erkennen lassen. Die Faser-Matrix-Haftung ist mit dem Haftvermittler Licocene gut-mittel, der vergleichsweise eingesetzte Haftvermittler Fusabond zeigte eine bessere Faser-Matrix-Haftung. Die Holzfasern lassen in Kryobrüchen eine unregelmäßigere Form, eine gute Einbettung und ein anderes Bruchverhaltens erkennen.

Von den angewendeten Alterungsmethoden hatte eine thermooxidative Lagerung bei 150 °C von nur 10 Tagen bei den Polypropylen-Prüfkörpern sowie bei den PP/Faser-Compositen die drastischste Wirkung.

Unverstärkte Polypropylenproben (Schulterstäbe) hatten sich schon rein äußerlich stark verändert. Die ungealtert weiß-milchigen Schulterstäbe war rot-dunkelbraun verfärbt und die Oberfläche brüchig-spröde. Der Kern des Schulterstabes war gelb verfärbt und stabiler als die spröde Außenschicht. Röntgenaufnahmen von dem braunen Pulver sowie von dem

festeren Kernbereich ergaben, dass Kern und Oberfläche die gleiche Kristallstruktur (isotaktisches PP, monokline α -Phase) besitzen sich aber hinsichtlich struktureller Ordnung unterscheiden.

Quantitative Diffraktometeruntersuchungen ergaben eine starke Zunahme des Kristallinitätsgrades von 46 % auf bis 66 %, eine Zunahme der Kristallitgrößen aller intensitätsstarken Kristallitflächen von ca. 8 - 9 nm, sowie eine Phasenumwandlung eines sporadisch auftretenden hexagonalen β -Phasenanteils, der vor allem in ungealterten PP/Cordenka-Compositen beobachtet wurde.

Der Effekt der thermooxidativen Alterung bei 120 °C und der UV-Alterung auf die PP-Proben ist insgesamt deutlich geringer als bei 150 °C. Eine thermooxidative Exposition bei 120 °C führt nur zu einer geringen Erhöhung des Kristallinitätsgrades von 46 % auf 49 % bzw. 53 % - 55 %. Die Kristallitgrößen $D_{(110)}$ erhöhen sich um ~ 2 nm, die Kristallitgrößen $D_{(040)}$ und $D_{(130)}$ bleiben hingegen unverändert.

Ein signifikanter Effekt einer 10-Tage-UV-Lagerung auf die übermolekulare Struktur konnte nicht beobachtet werden. Die ermittelten Kristallitgrößen sind im Rahmen der Messgenauigkeit konstant; die Streukurven weisen nur geringfügige Unterschiede auf, so dass von einer unveränderten Kristallinität ausgegangen werden kann.

Durch die Einführung eines 30 %, 40 % oder 50 %igen Cellulosefaseranteils wird eine deutliche Stabilisierung der übermolekularen Struktur erreicht. Hanf weist den geringsten Verstärkungseffekt der eingesetzten Fasern auf. So zeigen PP/Hanf-Composite mit 40 % Faseranteil die größte Änderung der Kristallitgrößen mit einer Zunahme von 12.8 nm ($D_{(040)}$). Die geringste Änderung zeigten PP/Holzfasern-Composite mit einem Kristallwachstum von 1.8 nm ($D_{(130)}$). Streukurven der Composite Holzfasern/PP und Cordenka/PP ähneln sich sehr und weisen einen höheren amorphen Streuuntergrund und damit einen gegenüber PP und PP/Hanf erniedrigten Kristallinitätsgrad auf.

Die NMR-Untersuchung stellt beim reinen unverstärkten PP nach einer 10tägigen thermooxidativen Alterung von 150 °C eine deutliche Verbesserung der Ordnung fest. Durch Zugabe der Cordenka oder Hanffaser in das PP wird diese Ordnung gestört. Diese Störung ist wahrscheinlich stärker als durch die eingesetzte Holzfasern WEHO.

Kryobrüche von PP/Cellulosefasern-Compositen zeigen im Rasterelektronenmikroskop den schädigenden Einfluss einer thermooxidativen Alterung von 10 Tagen bei 150 °C auf die Morphologie der PP-Matrix. Die Randbereiche sind durch sehr lange Fasern-pull outs in einer Stärke von ca. 1,2 mm gekennzeichnet (PP/Cordenka). Da den langen Fasern pull-outs noch Reste der PP-Matrix anhaften, kann davon ausgegangen werden, dass durch die thermische Alterung bei 150 °C insbesondere das PP beansprucht wird. Die Mitte der Kryobrüche ist hingegen praktisch unverändert.

Auch das PP/Weho-Composit zeigt nach einer Temperung von 150 °C eine Veränderung in der äußersten Randschicht (ca. 400 μ m). In diesem Bereich zerfällt das PP in eine Partikelstruktur, während im Probeninneren glatte PP-Bereiche erhalten bleiben.

Die PP/Hanffasern-Composite zeigen eine ebenfalls deutlich veränderte Morphologie im Randbereich. Die PP-Matrix zerfällt in den Randbereichen in einzelne Partikel, die untereinander kaum noch Haftung haben, so dass der Randbereich instabil wird und bei der mechanischen Belastung während der Ausführung des Kryobruchs ausbricht. Die Hanffasern selbst erscheinen nach der Temperung unverändert.

Die UV-Behandlung lieferte keine mit dem REM nachweisbaren Änderungen der Morphologie der Kryobrüche.

Auch mittels NMR-Spektroskopie konnten keine Unterschiede zwischen UV-bestrahlten PP/Cellulose-Compositen und thermooxidativer Alterung bei 120 °C gefunden werden.

Alterung II + Alterung III

Anhand der Erfahrungen aus Alterung I hinsichtlich UV-, Temperatur- und Feuchte-Einfluss wurde in Absprache mit Clariant für Alterung II eine Rezeptur entwickelt, die eine Stabilisierung gegen Temperatur und UV-Einwirkung bewirken soll. Die Expositionsbedingungen wurden dementsprechend auf eine Temperatur von 150 °C und eine höhere UV Intensität, die im neuen UV-Klima-Schrank realisiert werden kann, festgelegt. Für die Wasserlagerung wurde die statische Variante ausgewählt.

Die bei Alterung II gemachten Erfahrungen speziell hinsichtlich der Temperaturstabilität sind in der Rezeptur für Alterung III eingearbeitet worden. Da sich die Additivierung I aus Alterung II als optimierungsbedürftig herausstellte wurde die Additivierung II für die Alterung III in Richtung Hochtemperaturstabilisierung verändert. Auf den UV-Stabilisator wurde in dieser Alterungsreihe verzichtet.

Mechanische Eigenschaften Alterung II und Alterung III

Sowohl in Alterung II als auch in Alterung III wurde durch die Additivierung ein Kennwert-erhalt bei unverstärkten und Holzfaser enthaltenden Chargen erreicht. Festigkeit, E-Modul und Kerbschlagzähigkeit weisen über die Expositionsdauer kaum Kennwertverluste auf. Die Cordenka enthaltenden Chargen zeigten speziell in der Alterungsreihe III, in der auf eine UV-Stabilisierung verzichtet wurde, Kennwerteinbrüche von bis zu 40 % in der Festigkeit und über 70 % in der Kerbschlagzähigkeit auf.

Die größte Beeinflussung in den Alterungen II und III wurde durch Exposition bei 150 °C erreicht. Durch die Additivierung konnte jedoch bei PP und Holzgefülltem PP eine Stabilisierung über die ersten 30 Tage gut realisiert werden. Dies belegen die Festigkeits-, E-Modul- und Kerbschlagzähigkeitswerte. Bei den Cordenka-Chargen zeigt sich die in Alterung II verwendete Additivierung I hinsichtlich Festigkeit und E-Modul-Stabilisierung als überlegen.

Wasserlagerung bei 50 °C führte durchweg bei allen Chargen bis auf die kompakten PP-Proben zu einer Festigkeitssenkung über die Lagerungsdauer, wobei bei Holz- und Cordenka-verstärkten Proben die Kennwerte durch die in Alterung III verwendeten Additivierungen weniger Abfall aufweisen, sich jedoch auf einem niedrigeren Grundniveau bewegen. Dem gegenüber steht bei allen Chargen eine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit, die Art der Additivierung spielt hierbei eine untergeordnete Rolle.

Struktur Alterung II und Alterung III

Da die Untersuchungen zur Alterung an der ersten nicht additivierten Probenserie gezeigt hatte, dass eine thermooxidative Alterung bei 150 °C die größten Veränderungen der mechanischen Kennwerte als auch der übermolekularen Struktur bedingt, lag der Schwerpunkt der Alterung II + III in der thermooxidativen Alterung bei T = 150 °C für einen Zeitraum bis zu 60 Tagen als ein Extremfall der Alterung, um die Wirksamkeit und den Einfluss der eingesetzten Additive zu testen und zu untersuchen.

Unverstärkte PP-Proben mit Additivierung Add.-I + II

Die PP-Schulterstäbe mit Additivierung I konnten bis zu 60 Tagen unter gleichen Bedingungen gelagert bis sie ähnliche Zersetzungserscheinungen aufwiesen wie die nicht additivierten Proben nach 10 Tagen. Trotz dieser klarer Verbesserung bzgl. der Thermo-stabilität zeigten auch die additivierten Proben eine deutlich veränderte übermolekulare Struktur.

Als Effekt einer thermooxidativen Lagerung bei 150 °C zeigt das Matrixmaterial PP additiviert mit Add.-Mix I einen Anstieg des Kristallinitätsgrades x_c von 50 % auf 57 % nach 12 Tagen und auf 69 % nach 60 Tagen. Die Additivierung mit Mix-Add-I kann die Veränderung des Matrixmaterials nicht verhindern, fällt aber weniger drastisch aus als beim nicht additivierten Material der ersten Serie. Ohne Additivierung erreichen reines PP und PP+HV bereits nach 10 Tagen einen x_c von 61 %, bevor sich die PP-Schulterstäbe zersetzen. PP mit Add.-I weist nach 60 Tagen bei höherer Stabilität eine erhöhte Kristallinität von bis zu 68 % auf; die Proben sind braun und bröselig und zerfallen ebenfalls wie die nicht additivierten nach 10 Tagen thermooxidativer Alterung. Hier wirkt Add.-I auf das reine PP deutlich thermostabilisierend. Durch den Zusatz der Additive wird allerdings die Ausgangskristallinität der ungealterten Proben deutlich um 8 % gesteigert. Proben, die anstelle mit Add.-I mit dem Additiv-Mix Add.-II stabilisiert wurden zeigen vergleichbare Ergebnisse bei Expositionszeiten bis 30 Tage, bei längerer Exposition bis 60 Tage zeigt sich eine leichte Erhöhung des Kristallinitätsgrades und der Kristallitgrößen, bringt also keine Verbesserung der Thermostabilität.

In Folge der thermooxidativen Behandlung nehmen auch die Kristallitgrößen $D_{(110)}$ von nicht additiviertem PP deutlich um ~ 7 nm zu, die Kristallitgrößen $D_{(040)}$ und $D_{(130)}$ erhöhen sich um ca. 4.5 nm. Die thermostabilisierende Wirkung der Additivkombination Add.-I zeigt auch das vergleichsweise geringere Kristallitwachstum, das erst nach 60 Tagen Alterung ein Niveau erreicht, das ohne Additivierung bereits nach 10 Tagen erreicht und überschritten ist.

PP/Faser-Composite mit Add.-I + II

Das ungealterte PP/Cordenka-Composit mit Add.-I unterscheidet sich von den anderen Compositen durch einen hohen Anteil der hexagonalen β -PP-Phase. Die hexagonale β -Modifikation von Polypropylen zeichnet sich gegenüber der monoklinen α -Modifikation durch bessere mechanische Eigenschaften, insbesondere erhöhte Schlagzähigkeit und Spannungsriß-Beständigkeit aus. Daneben besitzt die kristalline β -Phase mit 148 - 150 °C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber der α -Modifikation, die einen Schmelzpunkt von 160 °C aufweist. Hexagonales kristallines β -PP ist thermodynamisch metastabil und wandelt sich bei höheren Temperaturen in die thermodynamisch stabile α -Phase um, wie im Falle einer thermooxidativen Alterung bei 150 °C erkennbar wird. Die geringen β -Anteile der Weho/PP- und Hanffaser/PP-Composite im nicht gealterten Ausgangsmaterial sind nach 12 Tagen Alterung vollständig umgewandelt; der hohe β -Phasenanteil des PP/Cordenka-Composites ist deutlich reduziert, aber erst nach 30 Tagen Alterung vollständig in die α -Phase umgewandelt.

Die Hanffaser weist hier wieder das höchste Kristallitwachstum ($D_{(110)}$ um 5.9 nm) und damit die geringste Verstärkungswirkung auf. Für die PP/Weho- und PP/Cordenka-Composite fällt der Anstieg der Kristallitgrößen von nur 3.3 nm bzw. 3.4 nm nur etwa halb so hoch aus. Die Kristallitgrößen nach 60 Tagen Alterung sind bei den PP/Cordenka- und PP/Weho-Compositen um 5.7 nm bzw. 5.5 nm gegenüber der ungealterten Ausgangsprobe erhöht; die PP/Hanf-Composite zeigt auch hier wieder die deutlichste Erhöhung um 9.0 nm. Unterschiede in der Zunahme der Kristallitgrößen bei den PP/Cordenka und den PP/Weho-Compositen bleibt im Vergleich zum reinen unverstärkten additivierten PP gering und zeigt sich etwas deutlicher erst nach einer Alterung von 60 Tagen.

Morphologie der PP/Faser-Composite mit Add.-I / Add.-II

Im Gegensatz zu den teils drastischen morphologischen Veränderungen der Probenreihe Alterung I zeigen die Probenreihen mit Add.-I / Add.-II nur geringe morphologische Veränderungen infolge der Alterungsversuche.

Beim unverstärkten Polypropylen bewirkt eine thermooxidative Alterung bei 150 °C eine gewisse Vergleichmäßigung des morphologischen Gefüges; die Körnigkeit der Struktur, die bei ungealterten Proben beobachtet werden konnte, nimmt ab und die Struktur wirkt glatter, feinkörniger, homogener. Bei den faserverstärkten Proben sind die Unterschiede noch geringer, hier konnte weder an den eingesetzten Fasern noch der PP-Matrix signifikante Veränderungen beobachtet werden.

Die teilweise drastischen Veränderungen der Randzonen, die bei den nicht additivierten Proben beobachtet wurden, sind bei den additivierten Proben gänzlich ausgeblieben. Die durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Kryobrüchen belegen damit eine deutliche Verbesserung der Thermostabilität von PP und den eingesetzten PP/Faser-Compositen durch die Additivierung.

Alterung IV (Bauteilalterung)

Für die Herstellung exemplarischer Bauteile (Türinnenverkleidungen), die in Kooperation mit Krauss Maffei Technologies bei GK-Tools in Busslingen (Schweiz) angefertigt wurden, wurde auf die in Alterung II verwendete Rezeptur zurückgegriffen (Additivierung I), da die Hochtemperaturstabilisierung nicht die gewünschten Effekte brachte und einen Einsatz im Motorbereich als nicht realisierbar erscheinen ließ. Als Musterbauteile wurden den Materialfähigkeiten entsprechend Komponenten aus dem Interiorbereich gewählt, zudem wurden die Expositionstemperaturen für die thermooxidative Alterung auf 95 °C und 130 °C festgelegt. Was weiter für die Additivierung I spricht, ist die enthaltene UV-Stabilisierung, die für UV-exponierte Teile wie Türverkleidungen sinnvoll erscheint.

Bauteilalterung Mechanik

Die Bauteilwerte von Festigkeit und E-Modul sind bei den ungealterten Proben geringer als die Prüfstabwerte, was an der unterschiedlichen Faserorientierung sowie dem unterschiedlichen Abkühlverhalten und der daraus resultierenden Strukturänderung liegen kann. Zudem haben die Bauteilproben eine Stoffkaschierung, die sich in Festigkeits- und Steifigkeitswerten negativ und bei den Kerbschlagzähigkeiten des relativ spröden WeHO Verbundes positiv bemerkbar macht. Die Kerbschlagzähigkeit der Prüfstäbe aus PP-Cordenka liegt im Bereich der Standardabweichung der Bauteilproben.

Eine Exposition bei einer Temperatur von 95 °C ist über den Expositionszeitraum von 60 Tagen unkritisch, die Werte von Festigkeit, E-Modul und Kerbschlagzähigkeit halten nahezu das Anfangsniveau.

Bei der Betrachtung der Kennwerte während einer 130 °C Exposition wird deutlich, dass die Additivierung auf die Stabilisierung von WPC ausgelegt ist, die Kennwerte der WeHo Charge bleiben auf nahezu Anfangsniveau; das trifft sowohl für Festigkeit und E-Modul als auch für die Kerbschlagzähigkeit zu.

Bei der Cordenka –Charge ist der E-Modul nach der Exposition unverändert hoch, aber Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit weisen Kennwertrückgänge von 20 % bzw. 40 % auf, wobei die Basiswerte der ungealterten Proben weit über denen der WeHo Proben liegen. Die Verwendung eines alternativen Haftvermittlers hat hier zu guten Ergebnissen bezüglich der Kennwertstabilität ergeben.

Die Exposition bei zyklischer UV-Klimalagerung bewirkt bei den Festigkeiten von WeHo keinen und bei der Cordenka Charge einen Kennwertabfall von etwa 10 %. Der E-Modul bleibt stabil auf dem Wert der ungealterten Proben.

Die Kerbschlagzähigkeiten zeigen derart geringe Verringerungen, dass sich die Standardabweichungen der frischen und gealterten Proben überschneiden. Die mit alternativem Haftvermittler hergestellten Proben zeigen ebenfalls ein gutes Verhalten über die Expositionszeit.

Ein großer Effekt wird optisch erzielt: Die additivierten Proben zeigen nach 60 Tagen UV-Klimaexposition kaum eine Farbänderung der Oberfläche, die nicht additivierten Proben dagegen zeigen eine deutliche Aufhellung der Oberfläche.

Struktur Alterung IV

Die Strukturuntersuchungen an gealterten Bauteilen zeigen wie auch die mechanischen Untersuchungen, dass eine thermooxidative Lagerung bei $T = 95^\circ\text{C}$ sowie die UV-Klima Alterung über den gesamten Expositionszeitraum von 60 Tagen unkritisch ist. Die Additivierung bewirkt zunächst eine Erhöhung des Ausgangskristallinität der nicht gealterten Proben um $\sim 2\%$, ein Effekt, der schon bei den anderen Alterungsreihen I – III beobachtet wurde.

Die Kristallinitätsgrade x_c der additivierten PP/Cordenka-Composite bleiben innerhalb der Fehlergrenzen bis 60 Tagen Alterung konstant. Vergleichsproben ohne Additivierung, aber mit alternativem Haftvermittler, zeigen einen x_c -Anstieg bis 30 Tagen Lagerung, auch die resultierende Kristallinität nach 60 Tagen ist höher als bei der additivierten Probe. Der Effekt einer Alterung durch UV-Klima Behandlung auf den Kristallinitätsgrad ist mit dem einer thermooxidativen Alterung bei $T = 95^\circ\text{C}$ vergleichbar. Die bei 95°C gealterten PP/Weho-Composite zeigen nach 12 und 60 Tagen eine geringfügig erhöhte Kristallinität gegenüber der ungealterten Ausgangsprobe, ähnlich wie auch PP/Weho-Proben, die mittels UV-Klima gealtert wurden.

Eine Expositionstemperatur von $T = 130^\circ\text{C}$ zeigt einen deutlichen Einfluss auf den Kristallisationsgrad. Ohne Additivierung steigt bei den PP/Cordenka-Compositen der Kristallinitätsgrad innerhalb der ersten 30 Tage sehr schnell an, um sich dann bis zu 60 Tagen thermooxidativer Lagerung relativ wenig zu ändern. Die Additivierung bewirkt einen langsameren Anstieg der Kristallinität, auch der resultierende Kristallinitätsgrad liegt unter dem Wert der nicht additivierten Probe. Die Kristallinitätsgrade der Composite mit 50 % Weho-Holzfasern zeigen einen lineareren und insgesamt geringeren Anstieg als die PP/Cordenka-Composite mit einem 30 %igen Faseranteil.

Generell ist in Folge der durchgeführten Alterungsmethoden neben dem Anstieg des Kristallinitätsgrades auch ein moderater Anstieg der Kristallitgrößen zu beobachten, was als eine Änderung der Struktur in Richtung einer höheren übermolekularen Ordnung interpretiert werden kann. Hier war klar der Einfluss der Expositionstemperatur zu beobachten. Während bei 95°C der Anstieg der $D_{(110)}$ -Kristallitgrößen moderat ausfiel, war bei 130°C ein deutliches Kristallitgrößenwachstum zu beobachten. Bei 95°C zeigen zunächst nur die $D_{(110)}$ -Kristallitgrößen einen Anstieg, während die anderen Kristallitgrößen $D_{(040)}$ und $D_{(130)}$ konstant blieben. Erst bei höherer Temperatur und langen Expositionszeiten konnte hier ein deutliches Kristallitgrößenwachstum beobachtet werden.

Die ermittelten Kristallitgrößen $D_{(300)}$ der β -Phase des isotaktischen Polypropylens blieben hingegen besonders in Kombination mit der Holzfasern Weho erstaunlich konstant, anders als bei den gealterten Prüfstäben beobachtet werden konnte, wo sich der β -Phasen-Anteil relativ schnell vor allem bei thermischer Beanspruchung des Materials in die α -Phase umwandelte.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei den PP/Cordenka-Compositen erst ein deutlicher Alterungseffekt bei Temperaturen von über 95°C einsetzt, während die mit Weho-Holzfasern verstärkten Proben schon bei 95°C eine merkliche Veränderung zeigen und auch bei 130°C Alterungstemperatur höhere Werte als die Cordenka-Proben haben. Die sehr ähnlichen Relaxationszeiten der beiden bei 130°C 12 Tage und 60 Tage

lang gealterten PP-Cordenka-Proben legen nahe, dass die Alterungszeit einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Strukturänderungen hat als die Alterungstemperatur.

Bauteilalterung Morphologie

Die Kryobrüche von PP/Cordenka-Compositen lassen in REM-Aufnahmen nach 60 Tagen Alterung bei 130 °C eine deutliche Änderung erkennen. Sie wirkt dichter, kristallisierter, aber auch „brüchiger“. Die Fasern wirken angegriffen, sie zeigen nicht mehr die typischen glatten Oberflächen und runden – ovalen Querschnitte wie Fasern im ungealterten Zustand, die Oberflächen wirken ebenfalls brüchiger, auch die Querschnitte sind splittig, nicht mehr glatt. Auch bei den 60 Tage lang bei 130 °C thermooxidativ gealterten PP/Weho-Compositen ist eine Veränderung der PP-Matrix zu beobachten. Ähnlich wie bei der vergleichbaren PP/Cordenka-Probe wirkt die Matrix dichter, kristalliner, aber auch brüchiger. Diese Veränderungen konnten bei der nur 30 Tagen gealterten nicht beobachtet werden, die keine signifikanter Veränderungen im Vergleich zur nicht gealterten Ausgangsprobe zeigt. Etwaige morphologische Veränderungen der Weho-Holzfasern konnte aufgrund der besseren Einbettung und des Bruchverhaltens nicht beobachtet werden.

Recyclingfähigkeit

An den Bauteilproben wurde eine Mehrfachverarbeitung durchgeführt, einige Bauteile wurden hierfür geschreddert und erneut spritzgegossen. Die erneute Verarbeitung erfolgte hierbei ohne eine weitere Zugabe von Neuware. Die im Anschluss an den fünften und zehnten Spritzgussdurchlauf durchgeführten Untersuchungen zeigen bei WeHo keinerlei Verringerung der Festigkeit und Steifigkeit, aber eine signifikante Reduktion der Kerbschlagzähigkeit. Bei Cordenka ist das recycelte Material hinsichtlich der Steifigkeit mit Neuware vergleichbar, die Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit nimmt aber schon nach 5 Zyklen deutlich ab.

Fazit Ausblick Forschungsbedarf

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse aus den Alterungsuntersuchungen an den Verbundmaterialien sowie deren Naturfasern konnten Rückschlüsse auf die Stabilität bzw. das Langzeitverhalten dieser Materialien gewonnen werden.

Dabei korrelieren die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen in weiten Bereichen mit den Ergebnissen der physikalischen Strukturuntersuchungen, so zeigten sich zum Beispiel direkte Zusammenhänge zwischen der Änderung der Kristallgrößen sowie des Kristallinitätsgrades und der Schlagzähigkeit, welche sich seitens der Mechanik als der empfindlichste Indikator für Änderungen der Materialeigenschaften darstellt.

Durch Untersuchungen der chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften kann das Einsatzpotenzial dieser Materialien abgeschätzt oder durch geeignete Behandlungen optimiert werden. Somit werden die bereits bestehenden Einsatzgebiete gesichert bzw. weitere erschlossen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Anforderungen an die Temperaturstabilität, die für Interiorbereiche gestellt werden, durch die Materialien, die in der Bauteilalterung verwendet wurden, erreichbar sind.

Es wurde aber auch weiteres Entwicklungspotential hinsichtlich der Thermostabilisierung speziell für die Anforderungen des Motorbereiches aufgetan, für diesen Bereich ist eine Optimierung nötig, dessen Realisierung weiteren Forschungsbedarf hat.

Weiterhin ist im Rahmen des automobilen Strebens nach Energieeffizienz und dem damit verbundenen Drang nach Leichtbau eine materialangepasste Konstruktionsoptimierung ein Ansatzpunkt, der mittels der gewonnenen Daten aus diesem Projekt interessant erscheint.