

Verbundstoffe: Materialien der Zukunft

Teil 8: Verbundstoffe biologischer Herkunft

Definition

Selbst wenn Kunststoffe biologischer Herkunft aktuell immer mehr an Bedeutung gewinnen, gelten die auf dem Markt verfügbaren Verbundstoffe biologischer Herkunft generell nur dank der Verwendung von Verstärkungen auf der Grundlage von Pflanzenfasern als solche, während ihre Matrix immer noch größtenteils aus fossilen Rohstoffen besteht. Da jedoch die Matrix meist über die Hälfte der Masse des Verbundstoffs ausmacht, besteht die Tendenz dazu, auch für die Matrix Stoffe biologischer Herkunft zu verwenden und so einen "100% biologischen" Verbundstoff zu schaffen. So sucht der Mensch wie so oft gewissermaßen immer noch nach einem Weg, das zu imitieren, was die Natur schon seit Millionen Jahren herstellt: Holz!

Das Volumen der Verbundstoffe mit Verstärkungen biologischer Herkunft, wie sie oben definiert sind, betrug 2010 europaweit 362 kt, was ungefähr 15% der gesamten auf 2,5 Millionen Tonnen geschätzten Verbundstoffproduktion entspricht. Dieser Anteil dürfte bis 2020 ungefähr 30% des Verbundstoff- Gesamtvolumens in der Größenordnung von 3,2 Millionen Tonnen erreichen, da immer mehr die Tendenz dazu besteht, die Matrix auf Erdölbasis durch Polymere biologischer Herkunft zu ersetzen.

Die Hauptfaktoren, welche die Entwicklung dieser Stoffe fördern, sind wohlbekannt:

- Beschränkte fossile Rohstoffressourcen, die zudem immer teurer werden
- Nachhaltige Entwicklung und Besorgnisse im Hinblick auf den Klimawandel, welche bei der Entwicklung der europäischen Regelungen im Mittelpunkt stehen
- Europäische Re- Industrialisierung, teilweise auf der Grundlage der Entwicklung der Bio-Ökonomie
- Nachfrage von Seiten der mehr denn je verantwortungsbewussten Kundschaft nach dauerhafter Entwicklung und Umweltschutz

Gehemmt werden die Entwicklung von Stoffen biologischer Herkunft und ihre Marktpenetration hauptsächlich durch das Kosten-/Leistungsverhältnis, welches offensichtlich geringer ist als bei Stoffen aus der Petrochemie, was sich dadurch erklären lässt, dass diese Produkte noch nicht so ausgereift sind. Der Mangel an genauen Daten zum Lebenszyklus dieser Stoffe bremst deren Entwicklung zusätzlich.

Fasertypen

Wie Abbildung 1 zeigt, sind zahlreiche Fasertypen auf dem Markt erhältlich.

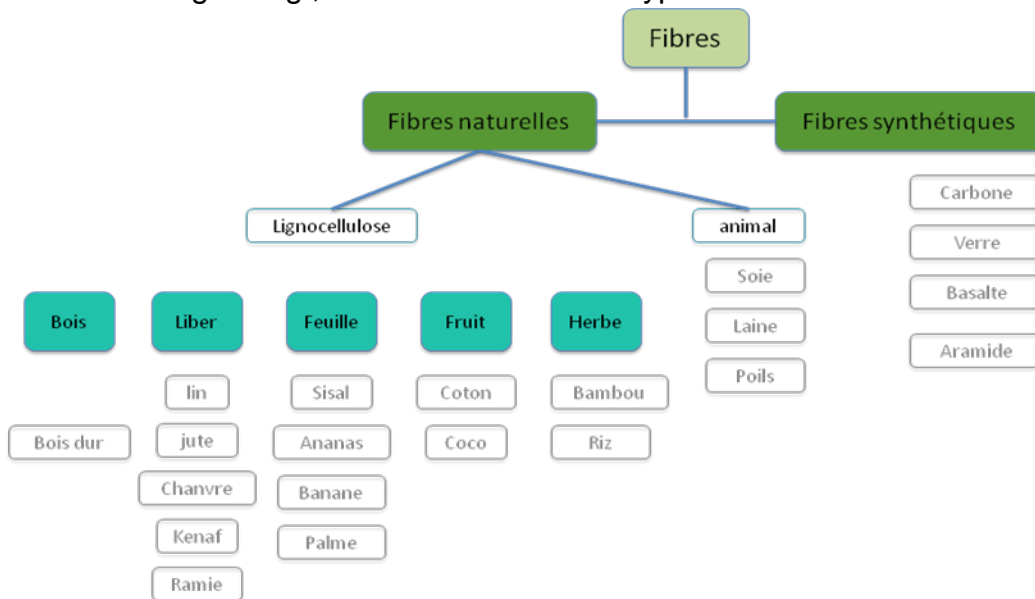


Abbildung 1 Erhältliche Fasertypen

Die Fasern können in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden: synthetische und natürliche Fasern. Diese Letzteren, welche zu Verbundstoffen biologischer Herkunft verarbeitet werden, können weiter in Stoffe pflanzlicher bzw. tierischer Herkunft unterteilt werden. Der Hauptunterschied liegt in ihrer Zusammensetzung: Pflanzliche Fasern bestehen (meist) aus (Ligno-)Cellulose und Fasern tierischer Herkunft (meist) aus Proteinen.

A) Zusammensetzung und Struktur pflanzlicher Fasern

Pflanzliche Fasern bestehen hauptsächlich aus (Ligno-)Cellulose, d.h. aus Cellulose (Abb. 2), Hemicellulose (Abb. 3) und Lignin (Abb. 4).

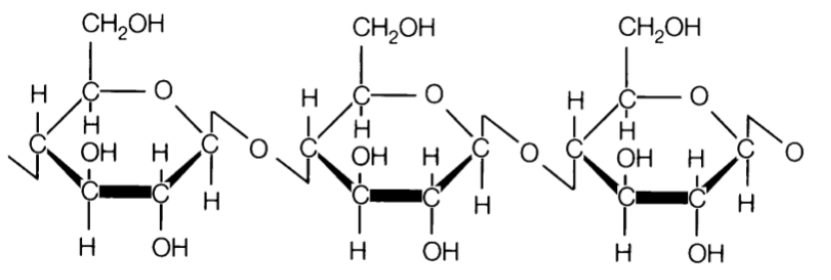


Abb. 2 : Chemische Struktur von Cellulose.

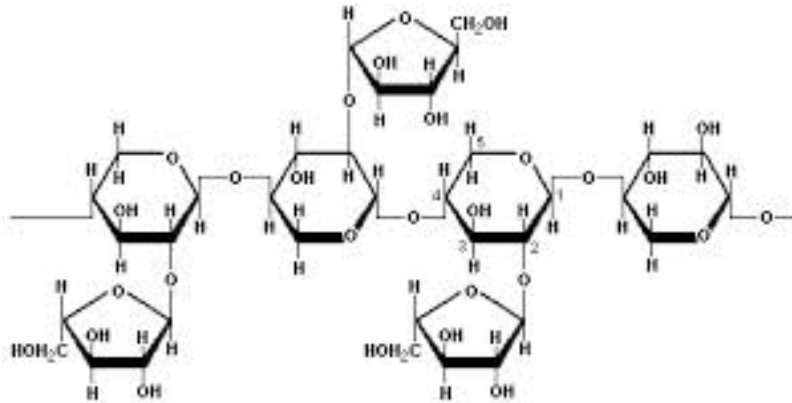


Abb. 3 : Chemische Struktur einer Hemicellulose.

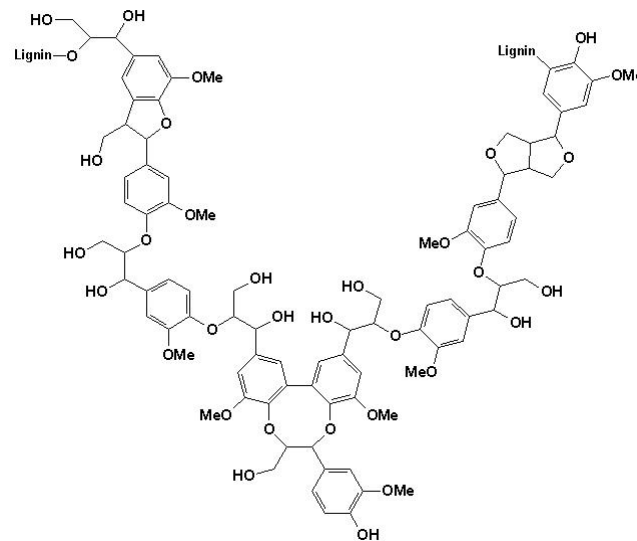


Abb. 4: Chemische Struktur von Lignin.

Diese Makromoleküle sind in allen pflanzlichen Fasern enthalten, jedoch unterscheiden sich ihre Anteile. In Tafel 1 ist eine Reihe von pflanzlichen Fasern mit ihrer Zusammensetzung aufgeführt.

| Fasern | Cellulose (%) | Hemicellulose (%) | Lignin (%) |
|--------------------------|---------------|-------------------|------------|
| Bananenfaser | 65 | - | 5 |
| Kokosfaser | 43 | 0.15-0.25 | 45 |
| Baumwollfaser | 82.7 | 5.7 | - |
| Flachsfaser | 71 | 16.7 | 2 |
| Hanffaser | 78 | 17.9-22.4 | 0.6 |
| Sisalfaser (Henequen) | 60 | 28 | 8 |
| Jutefaser | 63 | 12 | 11.7 |
| Kenaffaser | 50.5 | - | 17 |
| Ramiefaser | 68.6 | 13.1 | 0.7 |
| Sisalfaser | 70 | 12 | 12 |
| Bambusfaser | 60.8 | - | 32.2 |

Tafel 1 : Zusammensetzung verschiedener pflanzlicher Fasern
Der Gehalt an den verschiedenen Inhaltsstoffen verleiht den jeweiligen pflanzlichen Fasern ihre spezifischen Eigenschaften.

B) Zusammensetzung und Struktur tierischer Fasern

Eine Familie tierischer Fasern basiert auf Protein: Seide, produziert von der Seidenraupe (*Bombyx mori*, ist ein Beispiel dafür. Sie besteht hauptsächlich (zu 70%-80%) aus einem Protein mit hoher Molekularmasse namens Fibroin (Abb. 5), dessen Fasern durch den anderen Inhaltsstoff, das Serecin, (20% - 30%) zusammengehalten werden. Sie enthält außerdem kleine Anteile anderer Inhaltsstoffe. Serecin ist ein Protein mit viel niedrigerer Molekularmasse, das hauptsächlich aus Serin besteht.

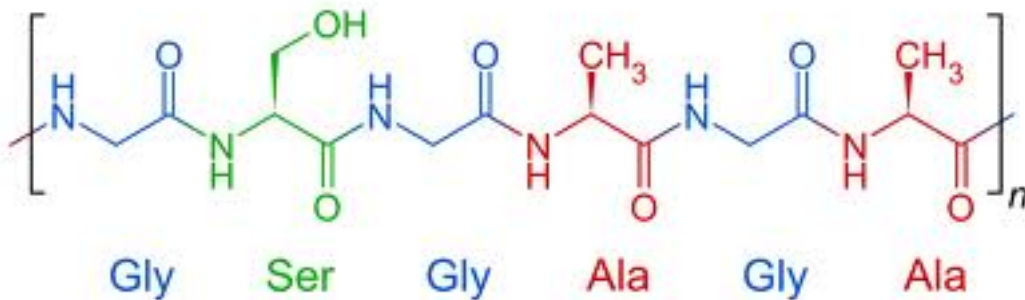


Abb. 5 : Chemische Struktur von Fibroin

Außerdem ist zu erwähnen, dass aus Fasern aus der Cuticula gewisser Insekten, aus gewissen Pilzen und Hefen, aus dem Panzer von Krustentieren oder Kopffüßlern¹ ein Stoff auf Chitinbasis extrahiert werden kann, ein Molekül, dessen Struktur (Abb. 6) der Cellulose ähnelt.

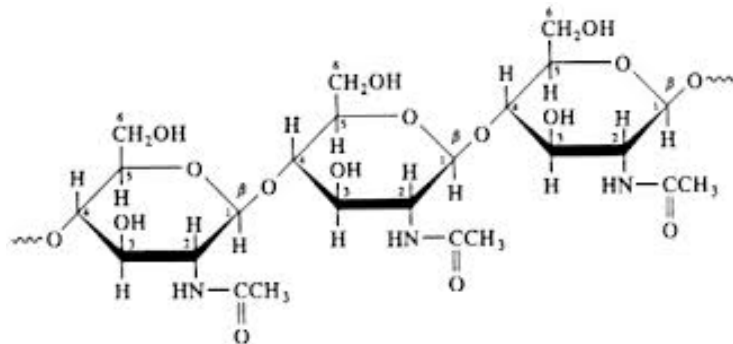


Abb. 6 : Chemische Struktur von Chitin

C) Der Einfluss externer Parameter

Ein wichtiger Parameter der Fasern pflanzlicher und tierischer Herkunft ist die Variabilität ihrer Zusammensetzung, d.h. in einem gewissen Maß auch ihrer Eigenschaften, die sich je nach externen Parametern, z.B. den Klimabedingungen, dem Alter der Pflanze oder des Tieres usw. ändern. Die Feuchtigkeit der Umgebung beeinflusst ihre Eigenschaften zum Zeitpunkt ihrer Verwendung direkt.

Beschaffenheit pflanzlicher Fasern

Die interne Zusammensetzung pflanzlicher Fasern ist komplex (Abb. 7). Sie setzen sich im Allgemeinen genau wie Holz aus Zellen zusammen, welche in ihrer Mikrofibrillen- Wand selbst Cellulose-Moleküle enthalten. Mikrofibrillen sind

¹ Wikipedia

Nanofasern und zahlreiche Forschungsprojekte beschäftigen sich mit ihrer Verwendung in Nano- Verbundstoffen.

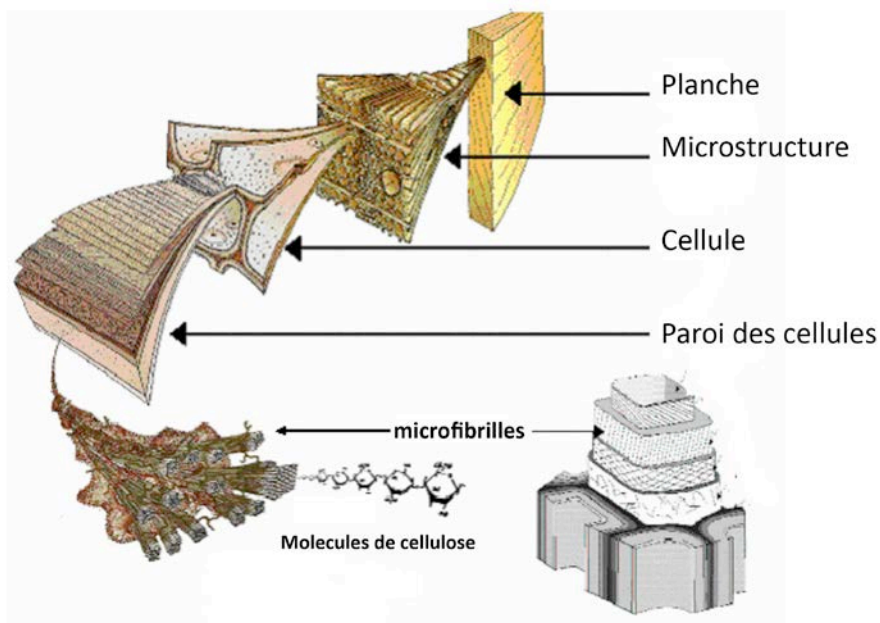


Abb. 7 : Holzstruktur mit Zellen und Mikrofibrillen.

Eigenschaften natürlicher Fasern

Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften natürlicher Fasern sind in Tafel 2 aufgeführt.

| Stoff | Festigkeit (GPa) | Widerstandskraft (MPa) | Dehnbarkeit | Schlagfestigkeit (MJ/m ³) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------|---------------------------------------|
| Seide | 7 - 10 | 75 - 110 | 0,2 – 0,3 | 70 |
| Wolle (100%RF) | 0,5 | 20 | 0,5 | 60 |
| Flachs | 50 - 70 | 500-900 | 1,5 – 4,0 | |
| Hanf | 30 - 60 | 350 - 800 | 1,6 – 4,0 | |
| Kenaf | 25 - 50 | 400 - 700 | 1,7 – 2,1 | |
| Jute | 20 - 50 | 300 - 700 | 1,2 – 3,0 | |
| Bambus | 30 - 50 | 500 - 740 | ~ 2,0 | |
| Sisal | 10 - 30 | 300 - 500 | 2,0 – 5,0 | |
| Kokos | 4,0 – 6,0 | 150 - 180 | 20 - 40 | |
| Cellulose-Nanofibrillen | 140 - 220 ² | | | |

Tafel 2 : Einige Eigenschaften natürlicher Fasern

² Wikipedia

Thermische Eigenschaften natürlicher Fasern

Eines der Hauptprobleme im Zusammenhang mit natürlichen Fasern pflanzlicher Herkunft ist ihre beschränkte Temperaturbeständigkeit. Das Thermogramm in Abbildung 8 zeigt, dass Cellulose ab 250°C zerstört wird. Lignin erleidet ab 180°C bedeutende Schäden. Tatsächlich werden bei Cellulose ab 200°C³ auch Verfärbungen und Gewichtsverluste beobachtet.

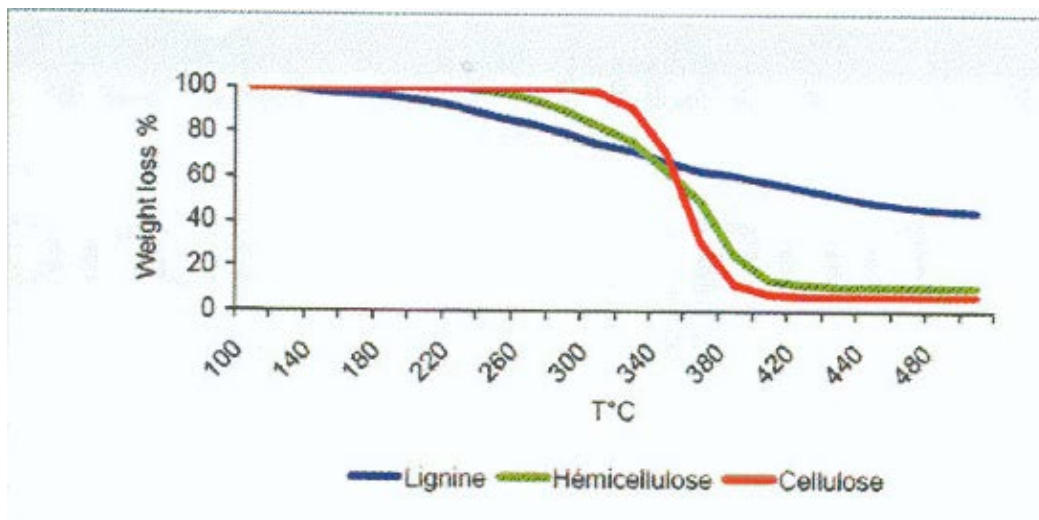


Abb. 8 : Thermogramme TGA (Gewichtsverlust) von Komponenten aus pflanzlichen Fasern

Alle pflanzlichen Fasern sind hitzeempfindlich. Baumwolle, Kenaf und Hanf halten am meisten aus. Die geringe Beständigkeit pflanzlicher Fasern gegenüber jeglicher Temperaturerhöhung beschränkt ihr Anwendungsgebiet auf Verstärkungen in thermoplastischen Verbundstoffen mit einer Matrix mit geringer Fusionstemperatur (<200°C) wie z.B. HDPE, PP, PLA.

Verbundstoffe auf der Grundlage von natürlichen Fasern

A) Verbundstoffe mit thermohärtender Matrix

Wie bei allen Verbundstoffen, sind auch hier die Verbundstoffe mit thermohärtender Matrix von Verbundstoffen mit thermoplastischer Matrix zu unterscheiden. Offensichtlich ist es möglich und aktuell in der Industrie üblich, herkömmliche thermohärtende Harze auf Erdölbasis mit natürlichen Fasern, insbesondere mit pflanzlichen Fasern, zu verstärken. Dazu müssen jedoch bestimmte Techniken angepasst werden. Es ist zum Beispiel nicht möglich, "Rovings" aus fortlaufenden natürlichen Fasern zu erhalten, wie es mit synthetischen Fasern möglich ist. Sofern die Temperatur bei ihrer Verwendung aber 150°C nicht überschreitet, können die "klassischen" Harze vom Typ "Epoxy", Polyurethan oder "Polyester" verwendet werden.

³ QUIEVY N., Melt processing and characterization of cellulose fibres based composites and nanocomposites, Thèse, Louvain-la-Neuve, 2010

Was die Verfügbarkeit von geeigneten thermohärtenden Harzen biologischer Herkunft angeht, ist jedoch ein Engpass zu beobachten. Während dem Kongress « *On the road to a bio-based economy* », der am 27. Oktober 2011 in der belgischen Stadt Elewijt stattgefunden hat, wurden thermohärtende Harze biologischer Herkunft auf Furanbasis präsentiert. Der für ihre Fabrikation verwendete Furfurylalkohol ist tatsächlich zu 100% biologischer Herkunft.

Auf kommerzieller Ebene hat SICOMIN bereits vor einigen Jahren eine die "grünen" Harze GREENPOXY⁴ auf den Markt gebracht, welche als über 50% pflanzlicher Herkunft angepriesen werden.

Auf dem Weg zu Epoxidharzen biologischer Herkunft ist die Markteinführung eines Epichlordydrins biologischer Herkunft (EPICEROL[®])⁵ ein wichtiger Schritt.

Die Forschung zur Realisierung von mechanisch effizienten Epoxydharzen auf der Grundlage natürlicher epoxidiertes Öle ist nach wie vor im Gange. Weitere Untersuchungen zielen darauf hin, das Styrol in den Polyesterharzen durch Harze auf biologischer Basis zu ersetzen, vor allem auf der Basis von *Isosorbid*^{®6}.

B) Verbundstoffe mit thermoplastischer Matrix

Das Hauptproblem bei der Realisierung von Verbundstoffen biologischer Herkunft mit thermoplastischer Matrix liegt in der Widerstandsfähigkeit der natürlichen Fasern in der Phase ihrer Verwendung bei hoher Temperatur. PLA ist interessant, da im Handel verfügbar und relativ günstig. Auch thermoplastische Stärke ist ein Biokunststoff, der als Matrix für natürliche Fasern in Frage kommt, da seine Verarbeitungstemperatur niedrig ist. Diese Polymere biologischer Herkunft weisen oft ungenügende mechanische Eigenschaften auf und müssen daher verstärkt werden. Da es sich um Halbkristalle handelt, ist eine Verstärkung durch natürliche Fasern ideal, denn sie erhöht den Anteil der Materie biologischer Herkunft im Stoff.

Natürliche Fasern haben gewisse Vorteile und bringen auch einige Probleme:

Vorteile bei der Verwendung: Natürliche Fasern sind nicht abrasiv für die Extruderschnecke oder die übrigen metallischen Organe.

Probleme mit der Haftung zwischen Fasern/Matrix: Meist sind infolge der hydrophilen Natur der Fasern und der meist hydrophoben Natur des Polymers Kompatibilisierungsmittel nötig.

Probleme mit der Schüttdichte: Natürliche Fasern weisen eine geringe Schüttdichte auf und fließen daher nicht gut in den Versorgungstrichter der Verarbeitungsmaschinen. Daher müssen sie wann immer möglich vorgranuliert werden. .

Probleme mit der Viskosität: Natürliche Fasern erhöhen die Viskosität des Polymers

Probleme mit Gerüchen: Der Zersetzungsprozess von pflanzlichen Fasern setzt Gerüche frei, die von ihrer Art und Verarbeitungsweise sowie von der Temperatur bei ihrer Verwendung abhängen.

⁴ <http://www.sicom.in.com/produits/systemes-epoxy/vert>

⁵ www.solvaychemicals.com

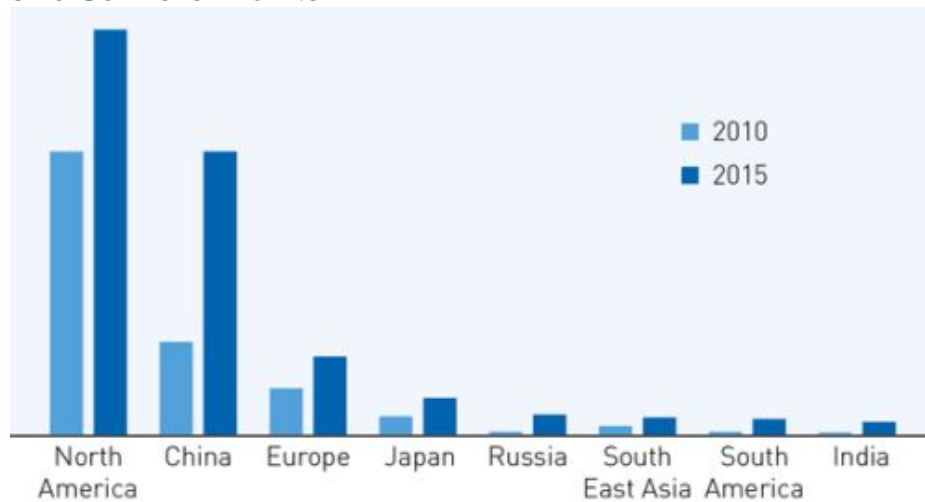
⁶ www.roquette.fr

Verbundstoffe aus Holz/Polymeren (WPC- Wood Polymer Composites)⁷

WPC - Holz-Polymer-Verbundstoffe- setzen vor allem in den USA und China ihren Siegeszug in der Bau- und Automobilbranche und dem Bereich der Injektionsprodukte fort.

WPC sind seit über 30 Jahren auf dem Markt verfügbar. 2010 erreichten sie weltweit 1,5 Millionen extrudierte Tonnen, was bei einem Mittelwert von 50% Fasern 750 000 Tonnen Holz, d.h. nur einem Bruchteil des Markts dieses Stoffs ausmacht.

Andere Analysen führen für alle Techniken insgesamt 2,5 Millionen Tonnen WPC im Jahr 2012 an. China weist das größte Wachstum auf (25% pro Jahr): Mit 900 000 Tonnen/Jahr ist China auf dem besten Weg, die USA (1,1 Millionen Tonnen) hinter sich zu lassen und zum Weltleader in der Produktion zu werden. 2015 wird China 33% des Weltmarkts produzieren. Südostasien, Russland, Südamerika und Indien sind Schwellenmärkte.



| | 2010 | 2015 | growth % p.a | global share in 2015 |
|-----------------|---------|---------|--------------|----------------------|
| North America | 900000 | 1300000 | 8 | 48% |
| China | 300000 | 900000 | 25 | 33% |
| Europe | 150000 | 250000 | 11 | 9% |
| Japan | 60000 | 120000 | 15 | 4% |
| Russia | 10000 | 70000 | 48 | 3% |
| South East Asia | 30000 | 55000 | 13 | 2% |
| South America | 10000 | 50000 | 38 | 2% |
| India | 5000 | 40000 | 52 | 1% |
| Total | 1450000 | 2695000 | 13 | 103% |

Abb. 9 : Produktion von WPC weltweit (© Nova Institute.eu 2013)

Die Innenausstattung von Automobilen ist ein großer Abnehmer von Verbundstoffen mit natürlichen Fasern, darunter Holz (38%) für die hintere Ablage, die

⁷ Teilweise übernommen von Techniline©, Sirris, 28.4.2014

Kofferraumverkleidung, die Ersatzradablage, die Innenseite der Türen usw. Die Rechnung ergibt, dass im Durchschnitt jeder europäischer PKW 1,9 kg Holzfasern und 1,9 kg andere natürliche Fasern enthält. Diese 4 kg könnten in den nächsten Jahren auf 20 kg ansteigen.

Use of Natural Fibres for Composites in the European Automotive Industry 2012

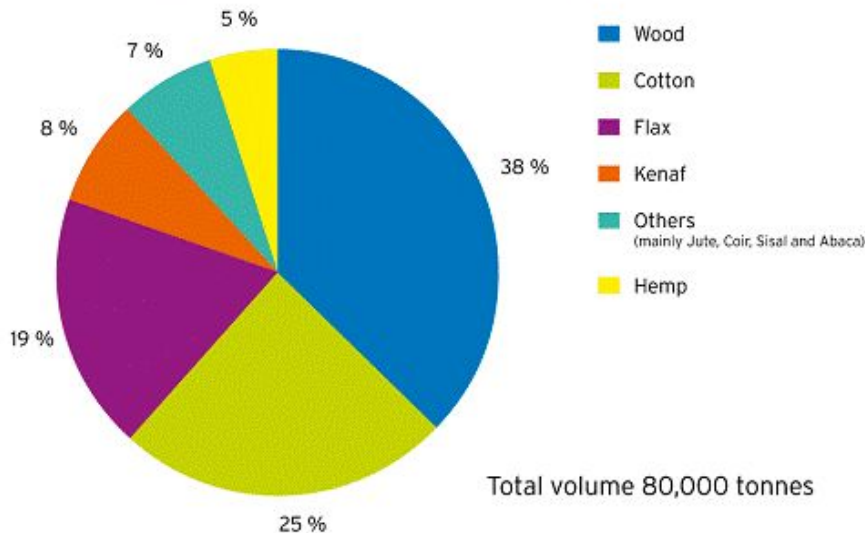


Abb. 10 Verwendung natürlicher Fasern in der Automobilbranche (© Nova Institute.eu 2013)

Die meistverwendeten Stoffe sind PE und PVC, jedoch ist auch PP sehr interessant, besonders in Europa und vor allem für die Spritzformverfahren. Die meisten WPC-Compoundiermaschinen befinden sich in Deutschland. Nach einer Studie des Nova Institute betrug die gesamte WPC-Produktion im Jahr 2012 in Europa 260 000 Tonnen und die Produktion von Verbundstoffen mit natürlichen Fasern 90 000 Tonnen (für die Automobilindustrie).

Bio-Kunststoffe spielen eine untergeordnete Rolle und kommen nur in Nischenanwendungen zum Einsatz. Tecnar (DE) bietet seit 15 Jahren WPCs auf Lignin- oder PLA-Basis an. Fasalex extrudiert in Österreich stärkehaltige Profile für Türrahmen. Ravensburger produziert spritzgeformte Spielsachen aus 100% Bio-Verbundstoffen.

Der Füllstoff besteht im Allgemeinen aus Weichholz, während Reis-Rinden in gewissen Regionen, z.B. in China, Vorrang haben.

Abschließend bringen Verbundstoffe mit natürlichen Fasern zahlreiche Vorteile in Sachen Mechanik, Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit.

Die Verwendung von Stoffen biologischer Herkunft wird wohl in Zukunft den dauerhaften Charakter von Verbundstoffen auf Naturfaserbasis steigern.

Copyright of +Composites consortium partners