

FORSCHUNGSBERICHT

# Entwicklung eines Herstellungsprozesses von biobasierten Zwei-Komponenten- Epoxidharzen aus nachwachsenden Rohstoffen für Verbundwerkstoffe

OrangeOil

Ric Meißner, Nicole Eversmann, Jana Fiedler, Jessica Klehm, Patrick Hirsch,  
Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

# SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

## Danksagung

*Das Vorhaben 299EBG der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) und dem Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.*

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns beim Fördermittelgeber für die finanzielle Unterstützung. Außerdem möchten wir den Unternehmen unseren Dank aussprechen, die das Forschungsvorhaben durch Dienstleistungen, Materialspenden sowie Bereitstellen von Geräten unterstützt haben. Darüber hinaus bedanken wir uns bei den Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses für die wertvollen Diskussionen, welche maßgeblich zum Erfolg des Forschungsvorhaben beigetragen haben.

## **Kurzfassung**

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung von Zweikomponenten-Epoxidharzsystemen aus nachwachsenden Rohstoffen. Dabei sollte die Epoxidkomponente aus Terpenen hergestellt werden, die aus Orangenschalen stammen.

Als biogenen Basisharz wurde ein epoxidiertes Leinöl verwendet, von dem ein Teil mit Orangenöl, Limonen, Limonenepoxid (LEP) oder Limonendioxid (LDO) ersetzt wurde. Es wurden grundlegende Materialeigenschaften wie die Härtungsgeschwindigkeit und die erreichbaren Materialhärten bestimmt. Die Eignung von Orangenöl oder Limonen als Ersatz für das epoxidierte Leinöl konnte nicht nachgewiesen werden. Die Epoxidierung von Limonen zu LEP erhöhte die Reaktivität, senkte aber die Shore A Härte. Verglichen zur Basisharz-Variante konnten durch die Zugabe von 10 m% LEP die Zug- und Biegeeigenschaften von Naturfaserverbundkunststoffen (NFK) gesteigert werden. Eine weitere Reaktivitätssteigerung konnte durch Epoxidierung des Limonens zu LDO erreicht werden. Bei Proben mit 25 m% LDO lag nach sechs Wochen die Shore A Härte bei bis zu 96. Die Zugabe von 10 m% bzw. 25 m% LDO bei NFK führte zu einem deutlichen Abfall der mechanischen insbesondere der Zugfestigkeits-Kennwerte.

Die Eignung als Oberflächenversiegelung für Bodenbeschichtungen wurde optisch und über mechanische Tests ermittelt. 25 m% LDO verbesserte Verlauf und Glanz, aber die Harzsysteme wurden spröder und zeigten eine geringere Haftung auf der Bodenoberfläche. Gegenüber UV-Bewitterung zeigten sich die Harze sehr beständig. Im Vergleich zu einem Referenzharz wiesen die neuen Harze nur eine geringe Farbveränderung auf.

Die entwickelten Leinölepoxide mit LEP- oder LDO-Anteil ermöglichen den Einsatz in verschiedenen Anwendungen wie der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen oder fugenloser Bodenbeläge. Ein Epoxidharzsystem aus nachwachsenden Rohstoffen richtet sich an ein breites Spektrum von Marktsektoren wie Schienenfahrzeug-, Sportgeräte-, Automobil-, Architektur-, Schiffbau- und Innenausbau.

## **Abstract**

The aim of the project was to develop two-component epoxy resin systems made from renewable raw materials. The epoxy component was to be produced from terpenes derived from orange peel. An epoxidised linseed oil was used as the biogenic base resin, part of which was replaced with orange oil, limonene, limonene epoxide (LEP) or limonene dioxide (LDO). Basic material properties such as the curing speed and the achievable material hardness were determined. The suitability of orange oil or limonene as a substitute for the epoxidised linseed oil could not be proven. The epoxidation of limonene to LEP increased the reactivity, but lowered the Shore A hardness. Compared to the base resin variant, the addition of 10 m% LEP increased the tensile and flexural properties of natural fibre composites (NFRP). A further increase in reactivity was achieved by epoxidising the limonene to LDO. After six weeks, the Shore A hardness of samples with 25 m% LDO was up to 96. The addition of 10 m% or 25 m% LDO to NFRP led to a significant drop in the mechanical properties, particularly the tensile strength values.

The suitability as a surface sealant for floor coatings was determined visually and via mechanical tests. 25 m% LDO improved levelling and gloss, but the resin systems became more brittle and showed less adhesion to the floor surface. The resins were very resistant to UV weathering. Compared to a reference resin, the new resins showed only a slight change in colour.

The linseed oil epoxies developed with LEP or LDO content can be used in various applications such as the production of fibre composites or seamless floor coverings. An epoxy resin system made from renewable raw materials is aimed at a wide range of market sectors such as railway vehicles, sports equipment, automotive, architecture, shipbuilding and interior design.

---

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Projektsteckbrief</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben .....	1
1.2 Problemstellung .....	1
1.3 Zielsetzung.....	2
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>4</b>
<b>3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels</b> .....	<b>8</b>
<b>4 Durchgeführte Arbeiten und Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>9</b>
4.1 Auswahl geeigneter Faserstrukturen und Recherche am Markt verfügbarer Bioharzsysteme und Anpassung der Eigenschaften .....	9
4.2 Charakterisieren und Blenden des Öls.....	10
4.2.1 Epoxidierung des Orangenöls .....	10
4.2.2 Charakterisierung des epoxidierten Orangenöls .....	13
4.3 Etablierung biogener Härterssysteme und Anpassung der Rezeptur .....	14
4.3.1 Entwicklung biogener Härter .....	14
4.3.2 Charakterisierung von biogenen 2-Komponenten-Harz .....	15
4.4 Prozessparameter und Charakterisierung des Epoxidharzsystems.....	17
4.4.1 Anpassung der Prozessparameter .....	17
4.4.2 Bewertung und Charakterisierung des Epoxidharzsystems.....	18
4.5 Überprüfung und Charakterisierung des Epoxidharzsystems zur Verwendung in FKV .....	33
4.6 Modifikation .....	49
4.6.1 Modifikation und Überprüfung des Epoxidharzsystems .....	49
4.6.2 Überprüfung der Modifikation für faserverstärkte Verbundwerkstoffe .....	52
4.7 Demonstratorfertigung.....	54
4.7.1 Herstellung eines Bodenbelagsdemonstrators .....	55
4.7.2 Herstellung eines Faserverbund-Demonstrators .....	58
<b>5 Zusammenfassung</b> .....	<b>60</b>
5.1 Entwicklung orangenölbasierter Epoxidharze.....	60
5.2 Verarbeitung biobasierter Harzsysteme in Faserverbundwerkstoffen.....	61
<b>6 Literatur</b> .....	<b>63</b>

**Abbildungsverzeichnis**

<b>Abbildung 4-1:</b> Anforderungsliste für ein biobasiertes Harz auf Orangenölbasis .....	11
<b>Abbildung 4-2:</b> Mechanismus der Epoxidierung von Limonen zu Limonendioxid mit Dimethyldioxiran [25] .....	12
<b>Abbildung 4-3:</b> Vergleich der FTIR-Spektren des R-(+)-Limonen vor der Epoxidierung (blau) und danach (rot) .....	13
<b>Abbildung 4-4:</b> Limonenepoxide als Referenzsysteme.....	14
<b>Abbildung 4-5:</b> Probenansatz für die Beurteilung der Aushärteeigenschaften und Shore-Härte-Messungen .....	17
<b>Abbildung 4-6:</b> Messpunkte 1 – 3 für Shore-Messung an der Oberseite, Analoge Verteilung der Messpunkte 4 – 6 auf der Probenunterseite.....	19
<b>Abbildung 4-7:</b> Mischung 99530 mit steigendem Anteil an Orangenöl .....	20
<b>Abbildung 4-8:</b> Shore-Härte A der Mischung 99530 nach einwöchiger Aushärtung bei Raumtemperatur.....	20
<b>Abbildung 4-9:</b> Zugabe von 2,5 m% Lösungsmittel/Verdünnung zur Mischung 99410 .....	21
<b>Abbildung 4-10:</b> Schnellere Klärung mit raffiniertem Drachenkopfföl .....	21
<b>Abbildung 4-11:</b> Verdünnung der Härter für verbesserte Verarbeitung mit kaltgepresstem Leinöl .....	22
<b>Abbildung 4-12:</b> Proben zur Prüfung des Aushärteverhaltens (Mischung 99310) mit Orangenöl- oder Limonenderivat-Anteilen bis zu 25 m%.....	23
<b>Abbildung 4-13:</b> Temperaturverlauf während der Aushärtung bis zum Erreichen der Topfzeit (Mischung 99310) .....	24
<b>Abbildung 4-14:</b> Shore Härte A Messung nach einer Woche, zwei Wochen und sechs Wochen Aushärtung bei Raumtemperatur 23 °C, Feuchte unregelt (Mischung 99310) .....	25
<b>Abbildung 4-15:</b> Alterungstest durch Temperatur, UV-Licht und Chemikalien .....	27
<b>Abbildung 4-16:</b> Biege-E-Modul (Mittelwerte N = 3 vor Alterung; N = 2 nach Alterung) der Mischungen 99110, 99310 und 99410 mit und ohne Zusätze von Limonendioxid, vor und nach Alterung.....	28
<b>Abbildung 4-17:</b> Beispiel-Messdatei der Mischung 99310 mit 25 m% Limonendioxid-Anteil .....	29
<b>Abbildung 4-18:</b> Glasübergangstemperatur (Mittelwerte n = 3) aus Speichermodul, Verlustmodul oder Tan Delta für die Leinölepoxidharzsysteme 99110, 99310 und 99410 ohne Zusätze und mit 10 m% sowie 25 m% Limonendioxid.....	30
<b>Abbildung 4-19:</b> Farbenraum CIE L*a*b* .....	32
<b>Abbildung 4-20:</b> Farbänderung nach UV-Test Reflexion mit Glanz, Mischung 9931032	
<b>Abbildung 4-21:</b> Farbänderung nach UV-Test Reflexion ohne Glanz, Mischung 99310 .....	33

<b>Abbildung 4-22:</b> Darstellung der Flachsfaserhalbzeuge; <b>Links:</b> Flachsgewebe der Firma Flaxco; <b>Rechts:</b> UD-Gelege der Firma Bcomp .....	34
<b>Abbildung 4-23:</b> Vorgehensweise Pressprozess der Vorversuche, von links nach rechts: <b>1)</b> Trockenes Flachsfasergelege im Unterwerkzeug; <b>2)</b> Harzsystem auf Faserstapel verteilt, imprägniertes Textil; <b>3)</b> Unterwerkzeug in der Presse; <b>4)</b> Platte mit Harzüberstand nach Pressprozess.....	35
<b>Abbildung 4-24:</b> Mittige Harzverteilung auf Faseroberfläche; <b>Links:</b> Zentrale Harzverteilung im Werkzeug; <b>Rechts:</b> Ausgehärtete Platte mit trockenen Stellen.....	36
<b>Abbildung 4-25:</b> Behandlung der Flachsfasern mit einem Atmosphärendruck-Rotationsplasma .....	37
<b>Abbildung 4-26:</b> Gegenüberstellung von Steifigkeit und Festigkeit aus quasistatischen Prüfungen unterschiedlich vorbehandelter Gewebe-Flachsfaser-Lamine; <b>Links:</b> Zugversuch; <b>Rechts:</b> Dreipunktbiegeversuch.....	38
<b>Abbildung 4-27:</b> Gegenüberstellung der Charpy-Schlagzähigkeit unterschiedlich vorbehandelter, gewebeverstärkter Flachsfaser-Lamine .....	38
<b>Abbildung 4-28:</b> Gegenüberstellung von Steifigkeit und Festigkeit aus quasistatischen Prüfungen unterschiedlich vorbehandelter UD-Flachsfaser-Lamine; <b>Links:</b> Zugversuch; <b>Rechts:</b> Dreipunktbiegeversuch.....	39
<b>Abbildung 4-29:</b> Gegenüberstellung der Charpy-Schlagzähigkeit unterschiedlich vorbehandelter UD-Flachsfaser-Lamine .....	39
<b>Abbildung 4-30:</b> Herstellprozess einer NFK-Platte mit Harzsystem 99410; <b>Links:</b> Imprägnierung in der Form des Pressenwerkzeugs; <b>Rechts:</b> Oberfläche der entformten Platte nach Aushärtung.....	41
<b>Abbildung 4-31:</b> NFK-Platte der Härter-Variante 99410 mit homogenerer Dispergierung .....	42
<b>Abbildung 4-32:</b> Gegenüberstellung der Ergebnisse der mechanischen Prüfung der Varianten 99310 und 99410 im Vergleich zum Referenz-System Greenpoxy56; <b>Links:</b> Zugversuch; <b>Rechts:</b> Dreipunktbiegeversuch.....	43
<b>Abbildung 4-33:</b> Herstellung eines Naturfaserlaminats mit der Matrixvariante 99310 im Handlaminat .....	44
<b>Abbildung 4-34:</b> Vakuuminfusion eines Flachsgewebes mit dem Matrixsystem 99310; <b>Links:</b> Vakuumaufbau; <b>Rechts:</b> Ausbreitung der Fließfront .....	44
<b>Abbildung 4-35:</b> Filterwirkung der pulverförmigen Härter-Komponenten; <b>Links:</b> Während der Infusion; <b>Rechts:</b> Nach der Entformung.....	45
<b>Abbildung 4-36:</b> Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften unterschiedlich gehärteter NFK-Platten; <b>Links:</b> Zugeigenschaften; <b>Rechts:</b> Biegeeigenschaften .....	46
<b>Abbildung 4-37:</b> Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von Variante 99310 mit und ohne Limonen-Anteil; <b>Links:</b> Zugeigenschaften; <b>Rechts:</b> Biegeeigenschaften.....	48
<b>Abbildung 4-38:</b> Schematische Darstellung des horizontalen (links) und vertikalen (rechts) Brandtests nach UL94 .....	49

<b>Abbildung 4-39:</b> Brandtest horizontal und vertikal mit 20 m% Ammoniumpolyphosphat in Leinölepoxidharz 99310 ohne Orangenöl-Zusätze.....	50
<b>Abbildung 4-40:</b> Brandtest horizontal und vertikal mit 20 m% Blähgrafit in Leinölepoxidharz 99310 ohne Orangenöl -Zusätze.....	50
<b>Abbildung 4-41:</b> Proben nach Lagerung bei 23°C ohne Licht und UV-Bestrahlung....	51
<b>Abbildung 4-42:</b> Flachsfaserverstärkte Platte mit Basisharz-System 99310 und 10 m% APP, Feststoff-Ansammlungen an den Plattenoberflächen.....	52
<b>Abbildung 4-43:</b> Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Probenplatte mit Flammschutzmittel APP; <b>Links:</b> Zugeigenschaften; <b>Rechts:</b> Biegeeigenschaften .....	53
<b>Abbildung 4-44:</b> Druckversagen einer Dreipunktbiegeprobe mit Flammschutzmittel .	53
<b>Abbildung 4-45:</b> Biegeprüfkörper nach einer Bestrahlungszeit von 1.000 h.....	54
<b>Abbildung 4-46:</b> Ergebnisse der Dreipunktbiegeprüfung von bewitterten Prüfkörpern im Vergleich zur Referenz .....	54
<b>Abbildung 4-47:</b> Prüfkörper für die Beurteilung der Oberflächenbeschichtungen, Mischung 99310 ohne (links) und mit 25 m% LDO (rechts), Mitte: Referenzharz.....	55
<b>Abbildung 4-48:</b> Gitterschnitttest an der Mischung 99310 ohne Zusätze (ELO) und mit 25 m% Limonendioxid (ELO + 25 m% LDO).....	56
<b>Abbildung 4-49:</b> Test der Abriebfestigkeit an der Mischung 99310 ohne Zusätze (ELO) und mit 25 m% Limonendioxid (ELO + 25 m% LDO).....	56
<b>Abbildung 4-50:</b> Prüfkörper nach UV-Bewitterung.....	57
<b>Abbildung 4-51:</b> Prüfung der UV-Beständigkeit (1.000 h/ trocken) Mischung 99310 ohne (links) und mit 25 m% LDO (rechts), Mitte: Referenzharz.....	57
<b>Abbildung 4-52:</b> Bodenbelagsdemonstrator mit dem Leinölepoxidharz 99310 und 25 m% LDO.....	58
<b>Abbildung 4-53:</b> Formgebungswerkzeug zur Herstellung eines NFK-Demonstrator-Bauteils .....	58
<b>Abbildung 4-54:</b> Vakuumaufbau zur Herstellung des Demonstrator-Bauteils .....	59
<b>Abbildung 4-55:</b> Demonstrator Lufthutze, bestehend aus dem biogenen Matrixsystem 99310 mit einem Masseanteil von 10 m% Limonen-Epoxid, Faserverstärkung: 3 Lagen Flachsgewebe.....	59
<b>Abbildung 4-56:</b> Demonstrator-Bauteil mehrfach gekrümmte Schale; <b>Links:</b> Werkzeug; <b>Rechts:</b> NFK-Bauteil mit 10 m%-Limonendioxid-Anteil.....	60



## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 4-1:</b> Übersicht am kommerziell verfügbarer, biogener Harzsysteme.....	10
<b>Tabelle 4-2:</b> Einsatzmengen Epoxidierung .....	12
<b>Tabelle 4-3:</b> Verwendete Chemikalien.....	15
<b>Tabelle 4-4:</b> Auflistung von verschiedenen Härter-Varianten und Auswahl anhand erreichbarer Eigenschaften, Harz: Härter 4:1 .....	16
<b>Tabelle 4-5:</b> Reaktionszeit bis zum Gelieren bei verschiedenen Härter-Varianten mit/ohne raffiniertem Drachenkopfol, Harz: Härter 4:1 .....	21
<b>Tabelle 4-6:</b> Mittelwerte und Standardabweichungen der Glasübergangstemperaturen aus Speichermodul, Verlustmodul und Tan Delta.....	31
<b>Tabelle 4-7:</b> Prozessführung für die Aushärtung von Variante 99310 bei erhöhten Temperaturen .....	45
<b>Tabelle 4-8:</b> Mechanische Eigenschaften vor und nach UV-Bewitterung .....	51
<b>Tabelle 6-1:</b> Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft innerhalb der Projektlaufzeit .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
<b>Tabelle 6-2:</b> Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft außerhalb der Projektlaufzeit .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AP	Arbeitspaket
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
AS	DL- Äpfelsäure
BE	Bernsteinsäure
BG	Blähgraphit
ELO	Epoxidiertes Leinöl
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
FU	Fumarsäure
FSM	Flammschutzmittel
FVK	Faserverbundkunststoffe
IT	Itaconsäure
kmU	Kleine und mittelständische Unternehmen
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
L	(+)-Limonen-1,2-epoxid, cis/trans-Isomere
LCA	Life cycle analysis
LDO	Limonendioxid
LEP	s.o. Abkürzung L
Li	D-(+)-Limonen
m%	Masseprozent
MS	Maleinsäure
MSA	Maleinsäureanhydrid
MTHPA	Methylcyclohexen-1,2-dicarboxyl-anhydrid
NFK	Naturfaserverbundkunststoffe
O	Kaltgepresstes Orangenöl
OS	Oxalsäure-Dihydrat
PMSDA	Pyromelitsäure-Dianhydrid
pO	Gereinigtes kaltgepresstes Orangenöl
pO2	Gereinigtes kaltgepresstes Orangenöl 2. Charge
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
UD	Unidirektional
UV	Ultraviolett
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>Gel</sub>	Zeit bis zum Gelieren der Probe
WS	DL-Weinsäure
ZS	Zitronensäure-Monohydrat

## Projektsteckbrief

Die begrenzte Verfügbarkeit, steigende Preise und die negativen Auswirkungen des Einsatzes fossiler Rohstoffe auf die Erdatmosphäre machen den Einsatz erneuerbarer Rohstoffe zu einer wirtschaftlichen Alternative. Orangenöl ist das am meisten produzierte ätherische Öl und wird durch Kaltpressen der reifen Fruchtschalen gewonnen. Die Fruchtschale ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Orangensaft und steht in großen Mengen zur Verfügung.

Im Rahmen der "Vernetzung nationaler und regionaler Gemeinschaftsforschungsprogramme (CORNET)" soll ein gesundheitsfreundliches und ökologisches Epoxidharzsystem entwickelt und etabliert werden.

Das Ziel des OrangeOil-Forschungsprojektes ist die Herstellung von Epoxidharzsystemen und -formulierungen aus nachwachsenden Rohstoffen. Das Projekt konzentriert sich auf die Entwicklung von Zweikomponenten-Epoxidsystemen, die aus einer Epoxidkomponente und einer Härter-Komponente bestehen. Im Rahmen des Projektes soll die Epoxidkomponente aus Terpenen hergestellt werden, die aus Orangenschalen stammen. Ein innovatives Epoxidations-Verfahren und geeignete Vernetzungsmittel sollen das Risiko von ätzenden, reizenden, allergischen und in einigen Fällen toxischen Substanzen minimieren. Die Epoxidkomponente soll auf dem ungefährlichen, epoxidierten Orangenöl oder dem epoxidierten Limonen und die Härter-Komponente auf biogenen, multifunktionalen Säuren wie Zitronensäure, Glutamin oder Arginin basieren. Das Epoxidharzsystem soll eine chemische und UV-Beständigkeit mit einer Shore A-Härte > 80 aufweisen.

Die Phasen der Erstellung, Verarbeitung und Nutzung der Wertschöpfungskette werden von den beteiligten Projektpartnern entworfen und im Verlauf des Projekts aufgebaut. Darüber hinaus wird ein Demonstrator geschaffen, um eine umfassende wissenschaftliche und wirtschaftliche Nutzung des Projektwissens vorzubereiten.

Um den landwirtschaftlichen Aspekten der Lieferung von Epoxidharz und Öl gerecht zu werden, ist dieses Projekt international ausgerichtet. Das Konsortium besteht aus drei Forschungsinstituten und zwei Verbänden. Ferner ist eine Gruppe von kmU aus der Industrie in einem Projektvorstand aktiv.

IGF-CORNET-Projekt: 299 EBG

*„Development of a Process for the Production of Bio-Based Two component Epoxy Resin from Renewable Raw Materials“*

Dauer: 01.10.2021 – 31.03.2024

## 1 Einleitung

### 1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Die Begrenztheit der natürlichen Ressourcen und die Bemühungen um den Klimaschutz führen zu einer erhöhten Nachfrage nach innovativen Produkten und Technologien, die den Ressourcenverbrauch und die Emissionen reduzieren. Diese Entwicklungen werden durch zunehmende regulatorische Anforderungen und ein steigendes Bewusstsein der Verbraucher für den nachhaltigen Umgang mit Ressourcen weiter beschleunigt [1]. Der Schutz des Klimas und der Umwelt ist eine der großen globalen Herausforderungen unserer Zeit. Eine andere ist der schonende Umgang mit den begrenzten natürlichen Ressourcen bei wachsender Weltbevölkerung und steigendem Wohlstand. Es ist Teil unserer gesellschaftlichen Verantwortung, die natürlichen Lebensgrundlagen für künftige Generationen zu erhalten. Dazu gehört es, Emissionen und Materialien kontinuierlich zu reduzieren, die Ressourceneffizienz zu verbessern und Produkte zu entwickeln, die ihrerseits einen spürbaren Beitrag zur Wirtschaft leisten [2]. Begrenzte Verfügbarkeit, steigende Preise und die negativen Auswirkungen der Nutzung fossiler Rohstoffe auf das Klima fördern den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen. Durch die Substitution von fossilen Rohstoffen können nachwachsende Rohstoffe einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung der ambitionierten Klimaschutzziele Deutschlands und der Europäischen Union leisten. Aus Sicht der Bundesregierung kann die nachhaltige Erzeugung und Nutzung nachwachsender Rohstoffe auch zur Versorgungssicherheit, Wertschöpfung und Beschäftigung im ländlichen Raum als Ort der Rohstoffgewinnung beitragen und die Erstverarbeitung stärken. Eine leistungsfähige Industrie und eine starke Forschungslandschaft sind dafür in Deutschland gute Voraussetzungen [3]. Die Entwicklung neuer Verfahren, um biogene Epoxidharzsysteme in verschiedenen Marktsegmenten zu erhalten, wird Potenziale erschließen. Ein breiteres Anwendungsfeld wird kmU fördern und eine wettbewerbsfähigere Marktsituation schaffen, wenn die Nachfrage nach biogenen Epoxidharzsystemen steigt.

### 1.2 Problemstellung

Die Verwendung von pflanzlichen nachwachsenden Rohstoffen als Ausgangsmaterial für die industrielle Nutzung zur Herstellung biobasierter Produkte kann fossile Ressourcen einsparen und negative Auswirkungen auf die Umwelt verringern. Die schwierigeren Bedingungen für die Gewinnung und Ausbeutung fossiler Ressourcen und die damit verbundenen höheren Ressourcenpreise sind die wichtigsten Faktoren für Innovationen. In vielen Fällen weisen biobasierte Produkte eine bessere Treibhausgasbilanz über den gesamten Lebenszyklus auf und die Herstellung und Entsorgung ist in der Regel weniger toxisch und energieaufwendig als bei Produkten auf der Basis fossiler Rohstoffe [4]. Es wird erwartet, dass Orangenöl eines der ätherischen Öle mit dem größten Wachstumspotenzial auf dem Weltmarkt sein wird. Die Prognosen zeigen ein jährliches Wachstum von 9,7 % zwischen 2017 und 2022. Das Orangenölprojekt konzentriert sich auf innovative biobasierte Materialien für kmU, da die Einsatzmengen gering sind. Dies kommt der geringen Verfügbarkeit neuer Materialien entgegen. Weiterhin haben kmU einen höheren Innovationsdruck, um am Markt zu bestehen. Hinzu kommen der Rohstoffmangel und

die steigenden Preise. Die Innovation des Projekts besteht in der Herstellung von Epoxidharzsystemen und -formulierungen aus nachwachsenden Rohstoffen auf Pflanzenbasis. Das Projekt konzentriert sich auf die Entwicklung von Zweikomponenten-Epoxidsystemen, die aus einer Epoxidharzkomponente und einer Härterkomponente bestehen. Das energiesparende Epoxidierungsverfahren und die geeigneten Vernetzungsmittel zur Minimierung des Risikos von korrosiven, reizenden, allergischen und teilweise toxischen Substanzen sind eine weitere Innovation des Projekts. Die Stufen der Wertschöpfungskette von der Erzeugung über die Verarbeitung bis zur Anwendung werden von den beteiligten Projektpartnern konzipiert und im Laufe des Projektes aufgebaut. Darüber hinaus wird ein Demonstrator geschaffen, der eine umfassende wissenschaftliche und wirtschaftliche Verwertung der Projekterkenntnisse vorbereitet.

### 1.3 Zielsetzung

Ziel war die Entwicklung von Zweikomponenten-Epoxidharzen, bestehend aus einer Epoxidkomponente und einer Härterkomponente, die sich durch eine Minimierung des Risikos von korrosiven, reizenden, allergischen und teilweise toxischen Substanzen auszeichnet. Das Epoxidharzsystem auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sollte folgende Eigenschaften und Merkmale aufweisen:

- Chemikalien- und UV-Beständigkeit
- Shore-A-Härte > 80
- Basis des Harzes sollte Orangenöl sein, das bis zu 90 % aus Limonen besteht
- Zur Erhöhung der Reaktivität sollte eine Epoxidierung von Limonen aus Orangenöl erfolgen
- Analoge rheologische, mechanische und thermophysikalische Eigenschaften wie bei Epoxidharzsystemen ohne nachwachsende Rohstoffe
- Parameter wie das Mischverhalten, die Aushärtezeit bei Raumtemperatur, die Gelierzeit bei verschiedenen Temperaturen von 23 °C bis 50 °C, die Schrumpfung sowie das Fließ- und Benetzungsverhalten

Die Verarbeitungstechnologie sollte optimal auf das biogene Material abgestimmt sein. Eine reproduzierbare Prozessführung wird durch die Erstellung robuster technischer Regeln sichergestellt. Die Anforderungen an das Harzsystem werden in einem Pflichtenheft festgelegt und zielen auf den Einsatz bei der Herstellung von Bodenbelägen als reine Harzschicht und als Werkstoff in der Faserverbundproduktion ab. So soll das Epoxidharz eine kurze Aushärtezeit (weniger als 8 h bei Raumtemperatur), eine Shore-A-Härte über 80 und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60 °C aufweisen. Anhand der gewonnenen Ergebnisse werden die Rezepturen der Komponenten und damit der Polymerisationsgrad und die Struktur des Polymers nach Bedarf angepasst. Bereits während der Projektlaufzeit werden aus dem Harzsystem Faserverbundprobekörper hergestellt und die Eigenschaften und Merkmale überprüft. Nach zwei Jahren soll mit dem fein abgestimmten Epoxidharzsystem ein Demonstrator gebaut werden, der für nachfolgende Beschaffungsaktivitäten und für das Scale-up in robuster Verarbeitung und ohne Lieferbeschränkungen genutzt werden kann. Dies wird die Grundlage sein, um das Marktpotenzial mit einer Wachstumsrate von 0,7 % im Jahr 2022 zu erschließen.

Das Projekt "OrangeOil" konzentrierte sich auf innovative biobasierte Materialien für KMU, da biobasierte Materialien aufgrund des Preisdrucks und Rohstoffmangels eine immer wichtigere Rolle in der industriellen Nutzung spielen werden und eine steigende Nachfrage nach diesen Materialien erzeugen. Das Projekt soll neue Lösungen bieten, insbesondere zur Herstellung von biogenen Epoxidharzsystemen für verschiedene Anwendungen. Die weltweite Produktion von Ölen beläuft sich auf etwa 160 Millionen Tonnen, von denen 125 Millionen Tonnen in Lebens- und Futtermitteln und nur 16 Millionen Tonnen in industriellen Prozessen verwendet werden [5]. Auf Europa entfallen fast 8 % (12,4 Millionen Tonnen) der Weltproduktion. Dieses Epoxidharzsystem mit nachwachsenden Rohstoffen bietet sich für neue Werkstoffe mit unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten im Leichtbau, für Spezialanwendungen wie Bodenbeläge oder Anwendungen in verschiedenen Marktsektoren wie Schienenfahrzeuge, Sportgeräte, Automobile, Architektur, Schiffsbau, Innenausbau und Möbel an.

## 2 Stand der Technik

Nachwachsende Rohstoffe auf pflanzlicher Basis sind land- und forstwirtschaftliche Erzeugnisse, die für industrielle Produkte oder zur Erzeugung von Wärme, Strom oder Kraftstoffen genutzt werden. Nachwachsende Rohstoffe dienen der Versorgungssicherheit, da sie nicht endlich sind und in fast jedem Land der Welt gewonnen werden können. Die meisten pflanzlichen Erzeugnisse, die als chemische Rohstoffe in Frage kommen, wurden bisher als Nahrungsmittelressourcen genutzt [6]. Die aus ihnen hergestellten Produkte sind oft weniger (öko-)toxisch und ihre Herstellung ist oft weniger energieintensiv. Nachwachsende Rohstoffe werden in den verschiedensten Bereichen der Industrie und im privaten Umfeld eingesetzt. Es gibt eine immense Produktpalette bei der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen. Sie reicht von Baustoffen über Papier und Pappe, Werkstoffe, Schmierstoffe, Zwischen- und Endprodukte für die chemische Industrie bis hin zu Pharmazeutika, Kosmetik, Farbstoffen, Textilien und vielem mehr [7].

Natürliche Öle sind für die chemische Industrie von besonderem Interesse. Die Verwendung von Pflanzenölen und tierischen Fetten als Industriestoffe umfasst die Herstellung von Schmierstoffen, Tensiden für Entgiftungs- oder Schädlingsbekämpfungsmittel, Bindemitteln und Farbzusätzen, Polymeren und polymeren Weichmachern sowie Spezialanwendungen wie Linoleum oder Faktis und Bitumenalternativen auf Rapsölbasis. Die genaue Verwendung der Öle in der oleochemischen Industrie wird durch die Zusammensetzung der im Öl enthaltenen Fettsäuren bestimmt [8]. Im Jahr 2007 belief sich die weltweite Produktion natürlicher Öle und Fette auf rund 160 Millionen Tonnen, von denen 125 Millionen Tonnen in Lebens- und Futtermitteln und nur 16 Millionen Tonnen in industriellen Prozessen verwendet wurden [8]. Auf Europa entfallen fast 8 % (12,4 Millionen Tonnen) der Weltproduktion, die hauptsächlich auf Sonnenblumen und Soja basiert [9]. Nachwachsende Rohstoffe auf pflanzlicher Basis wurden in Deutschland im Jahr 2019 auf rund 2,7 Millionen Hektar landwirtschaftlicher Fläche angebaut [10]. Die Exporte von ätherischen Ölen aus der Türkei zeigen eine steigende Tendenz in Abhängigkeit von den Weltmarktpreisen und dem Anbau. Sie wurden hauptsächlich in die europäischen Länder exportiert [11]. Die Öle bestehen aus flüchtigen Substanzen, wobei einige natürliche Faktoren wie physiologische Variationen, Umweltbedingungen, geografische Variationen, genetische Faktoren und die Pflanzenevolution die chemische Zusammensetzung sowie ihren Ertrag verändern können [12]. Zitruspflanzen werden von allen Früchten am häufigsten angebaut und verbraucht. Der Gehalt an ätherischem Öl in Zitruschalen schwankt je nach Gattung, Art, Erntezeitpunkt, ökologischen Bedingungen und Extraktionsverfahren zwischen 0,22 und 3 %. Das Öl von Zitrusfrüchten ist eine komplexe Mischung aus Terpenkohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und sauerstoffhaltigen Verbindungen. D-Limonen, das am häufigsten vorkommende Terpen, ist der Hauptbestandteil der ätherischen Öle von Zitrusfrüchten und sein Anteil schwankt je nach Zitrusart zwischen 36 und 96 %. D-Limonen findet aufgrund seiner relativ geringen Toxizität und der Kategorie "allgemein als sicher anerkannt" (GRAS) eine breite Palette von Anwendungen. Orangenschalen, die äußere Hülle einer Orange, bestehen hauptsächlich aus Zellulose, ätherischen Ölen, Proteinen und einigen einfachen Kohlenhydraten. Die Orangenschalen wurden vor Ort gesammelt. Um Fasern zu gewinnen, wurden sie

beispielsweise 4 - 5 Tage lang in der Sonne getrocknet, um den Orangenschalen die Feuchtigkeit zu entziehen [4].

Ein typischer Verbundwerkstoff besteht aus einer oder mehreren diskontinuierlichen Phasen, die in eine kontinuierliche Phase eingebettet sind [13]. Die diskontinuierliche Phase ist in der Regel härter und stärker als die kontinuierliche Phase und wird als Verstärkung oder Verstärkungsmaterial bezeichnet, während die kontinuierliche Phase als Matrix bezeichnet wird [4]. Ein Bioverbundwerkstoff ist ein Material, das aus einer Matrix und einer Verstärkung, z. B. aus einer Pflanzenfaser, besteht. Dies gilt für die Herstellung von Leichtbauteilen, z. B. im Automobil-, Waggon- und Flugzeugbau sowie in der Raumfahrttechnik, sowie für die Herstellung von Rohren und Behältern, z. B. im chemischen Apparatebau, in der Waffentechnik und für Anwendungen im Bauwesen, z. B. Reaktionsharzbeton, Betonbeschichtungen und bei Betonsanierungen, als Korrosionsschutz im Rohrleitungs- und Behälterbau, im Werkzeugbau sowie in der Elektrotechnik und Elektronik [14]. Studien haben jedoch gezeigt, dass [4]:

- Orangenschalen können effizient als Verstärkungsmittel verwendet werden, um den Verbundwerkstoff für bessere Produkte durch geeignete Bindung mit Harz vorzubereiten.
- Die Verwendung von Orangenschalen als Verstärkungsmittel kann den Verschleißverlust verringern. Die optimale Verschleißfestigkeit des Epoxidharz-Verbundwerkstoffs mit Orangenschalen wurde bei einem Anteil von 20 m% erreicht.

Die Matrix von Verbundwerkstoffen kann durch Epoxidharze gebildet werden. Epoxidharze gehören zur Gruppe der Duroplaste, die sich unter Einwirkung von Wärme, Druck oder chemischen Reagenzien durch irreversible Vernetzungsreaktionen nicht mehr verformen oder schmelzen lassen. Die zunächst flüssigen Epoxidharze reagieren in einer Polyaddition mit einer vernetzenden Komponente, dem sogenannten Härter oder Bindemittel, zu einem festen Formstoff. Der Stand der Technik beschreibt eine Reihe von unterschiedlichen Verbindungen, die als Härter für Harzsysteme eingesetzt werden können [15–17]. Dazu gehören z.B. Anhydrid- oder Aminhärter. Die Wahl des Bindemittels entscheidet über die Haltbarkeit des ausgehärteten Polymers. Außerdem wird zwischen warm- und kalthärtenden Harzsystemen unterschieden. Die Kalthärtung erfolgt ohne äußere Wärmezufuhr mittels aliphatischer und alicyclischer Polyamine bei Temperaturen von 15 - 20 °C. Die für den Vernetzungsprozess erforderliche Wärme wird der exothermen Reaktion entzogen. Zum anderen wird die Wärmehärtung mit Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydriden und aromatischen Aminen mit einem Wärmeeintrag von mindestens 50 °C bis zu 200 °C durchgeführt. Dies ermöglichte eine schnellere Verarbeitung und Nachbearbeitung. Epoxidharze gehören zu den Kunststoffen, an die hohe Anforderungen gestellt werden. Aus diesem Grund werden bei der Herstellung überwiegend umweltrelevante Stoffe auf Basis definierter petrochemischer Komponenten eingesetzt. Epoxidharze sind haut- und augenreizend und können zu einer Hautsensibilisierung führen. Die empfohlenen Schutzmaßnahmen sind daher auch bei der Arbeit mit geringen Mengen zu beachten [18].

Die steigende Nachfrage nach synthetisch hergestellten Reaktionsharzen steht in direktem Widerspruch zur begrenzten Verfügbarkeit von petrochemischen Ressourcen. Mit



der 1992 in Rio verabschiedeten Agenda 21 wurde erstmals der Auftrag erteilt, die nachhaltige Nutzung der natürlichen Ressourcen sicherzustellen. Dem Handlungsauftrag folgend, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum Thema "Substitution von petrochemisch basierten Reaktionsharzen durch Biopolymere" durchgeführt. Ein Ansatz ist die Verwendung von funktionalisierten Pflanzenölen wie epoxidierten Lein-, Soja- oder Palmölverbindungen [19–21]. Sie werden durch Extraktion aus den Samen von Ölpflanzen gewonnen. Bei der Auswahl von Pflanzenölen als nachwachsende Rohstoffe spielen auch ökologische Überlegungen eine große Rolle. Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe als Ersatz für Erdölprodukte hat durch den Anbau auf ehemaligen Brachflächen jahrelang zu einem Verlust an Biodiversität geführt [22, 23]. Eine Alternative ist die Verwendung von Rest- und Abfallstoffen wie Limonen aus der Schale von Zitrusfrüchten. Organische Abfälle und biogene Produktionsrückstände sind biogene Nebenprodukte und Reststoffe. Sie werden nicht direkt aus Nutz- oder Energiepflanzen gewonnen, sondern fallen bei der vorherigen Nutzung von Biomasse oder bei der Produktion oder Ernte von Biomasse an [3].

Um reaktive Harze aus Fettsäuren zu synthetisieren, müssen diese epoxidiert werden. Epoxide auf Pflanzenölbasis werden im industriellen Maßstab mit der Prileschajew-Reaktion hergestellt, hauptsächlich ausgehend von Sojaöl. Die Epoxide entstehen dabei durch die Reaktion der olefinischen Doppelbindungen mit einer Percarbonsäure. Die Percarbonsäure, meist Perameisensäure oder Peressigsäure, wird vorzugsweise in situ durch eine säurekatalysierte Oxidation der jeweiligen Carbonsäure mit Wasserstoffperoxid gebildet. Bei dem industriellen Verfahren handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion, die ein effizientes Kühlsystem zur Wärmeableitung erfordert. Als Katalysator wird in der Regel konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Die Verwendung der Mineralsäure verringert die Selektivität der Reaktion, da die saure Umgebung in Kombination mit einer höheren Reaktionstemperatur (ca. 60 °C) zu einer verstärkten Öffnung des Epoxidrings führen kann. Neben dem technischen Problem der stark exothermen Reaktion und dem Einsatz starker Säuren (Korrosion und Selektivitäts-/Ausbeuteverlust) entstehen bei der Produktaufarbeitung hohe Salzbelastungen durch die Neutralisation.

Eine Alternative ist die enzymatische Epoxidierung, bei der das Enzym Lipase die Bildung von Persäuren aus Fettsäuren und Wasserstoffperoxid katalysiert [21]. Die Hauptvorteile dieser Methode sind die mildereren Prozessbedingungen und die damit verbundene höhere Selektivität bei der Umsetzung. Unerwünschte Ringöffnungsreaktionen, die bei der chemischen Methode auftreten, können bei der enzymatischen Methode vermieden werden. Zudem sind die reaktortechnischen Anforderungen bei der enzymkatalysierten Epoxidierung aufgrund der nahezu neutralen Reaktionsbedingungen geringer.

Peroxygenase aus *Solanum lycopersicum* (Tomate) epoxidiert verschiedene Fettsäuren und Fettsäurederivate an ihren Doppelbindungen. Im Gegensatz zu einer rein chemischen Epoxidierung war die enzymatische Epoxidierung durch Peroxygenase regio- und stereoselektiv. Die Peroxygenase bevorzugte die Epoxidierung von cis-Doppelbindungen im Vergleich zu trans-Doppelbindungen. p-Menthene konnten je nach ihrer Molekülstruktur auf unterschiedliche Weise oxidiert werden: (R)-(+)-Limonen und (S)-(-)-Limonen

wurden zu (R)-(+)-Limonen-trans-1,2-Epoxid (97 % diastereomeres Verhältnis) und (S)-(-)-Limonen-cis-1,2-Epoxid (88 % diastereomeres Verhältnis) epoxidiert [24].

Die Patentrecherche ergab zahlreiche Treffer zu biobasierten Polyurethanen und der Verarbeitung von Pflanzenöl für Farben. Patente, die sich direkt auf die Verarbeitung von Pflanzenöl zu Epoxiden beziehen, sind sehr allgemein formuliert. Patente auf Klebstoffe zielen häufig auf die Abbaubarkeit oder die Anwendbarkeit im medizinischen Bereich ab. Eine detaillierte Auswertung der Patentschriften hat ergeben, dass nach derzeitigem Kenntnisstand eine spätere kommerzielle Verwertung nicht durch Schutzrechte Dritter eingeschränkt ist.

### 3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Das Forschungsprojekt wurde von drei wissenschaftlichen Instituten bearbeitet. Die Aufgabe des Projektpartners TÜBİTAK MAM war die Gewinnung, Reinigung und Analyse verschiedener Orangenöle sowie die Durchführung eines Life Cycle Assessment (LCA). Das Fraunhofer-Institut IMWS war für die Epoxidierung der Orangenöle, die Entwicklung biogener Härter sowie deren Charakterisierung zuständig. Zudem wurde der Einsatz des neuartigen Harzsystems für Bodenbeläge untersucht. Das SKZ hat den Einsatz der entwickelten Epoxidharzsysteme in Naturfaserverbundkunststoffen untersucht. Neben der Verarbeitung wurden auch die mechanischen Eigenschaften verschiedener Varianten untersucht.

Zu Beginn des Projektes wurden seitens TÜBİTAK verschiedene Zitrus-Schalen und -öle beschafft. Aus Orangen-, Mandarinen- und Grapefruit-Schalen wurden mittels verschiedener Extraktionsverfahren Zitrusöle gewonnen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Die aus den Schalen gewonnenen Öle wurden gereinigt und dem Fraunhofer IMWS zur Charakterisierung zur Verfügung gestellt.

Das SKZ führte zu Projektbeginn eine Recherche zu kommerziell verfügbaren Naturfasern und biogenen Harzen durch. Als Referenzharz wurde ein Epoxidharz mit einem biogenen Masseanteil von ca. 56 m% im Harz ausgewählt, als Naturfasern wurden Flachsfaser-Gelege und Gewebe ausgewählt.

Als Basisharz wurde ein zu 100 % biobasiertes Leinölepoxid verwendet. Für das Leinölepoxid wurden zunächst geeignete biogene Härterssysteme für Bodenbeläge und Faserverbundkunststoffe entwickelt. Anschließend wurde ein Teil des Leinölepoxids durch verschiedene Masseanteile (5 – 25 m%) Orangenöl, gereinigtes Orangenöl, Limonen, Limonenepoxid und Limonendioxid ersetzt. Diese Systeme wurden in Hinblick auf die Temperaturentwicklung und Shore A Härte untersucht. Die Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und verschiedenen Chemikalien wurde an ausgewählten Harz-Härter-Systemen sowohl ohne Zitrus-Zusätze als auch mit 10 m% und 25 m% Limonendioxid untersucht. Zudem wurden die biogenen Harzsysteme mit Modifikatoren, wie Flammschutzmittel und UV-Stabilisatoren angepasst.

Mit den entwickelten Harz-Härter-Systemen auf Basis von Leinölepoxid wurden Versuche zur Verarbeitung mit Naturfaserverstärkungen durchgeführt. Dabei wurde auch der Einfluss der Faservorbehandlung auf die mechanischen und die Verarbeitungseigenschaften untersucht. Eine Harz-Härter-Variante wurde mit verschiedenen Faserverbund-Herstellungsverfahren verarbeitet. Im weiteren Projektverlauf wurde der Einfluss limonenhaltiger Harzkomponenten auf die Aushärtungs- und Verbundcharakteristik bestimmt.

Abschließend wurden mit den gewonnenen Erkenntnissen jeweils Bodenbelags- und Faserverbund-Demonstratoren hergestellt.

## 4 Durchgeführte Arbeiten und Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Auswahl geeigneter Faserstrukturen und Recherche am Markt verfügbarer Bioharzsysteme und Anpassung der Eigenschaften

Im Zuge der Charakterisierung des neuartigen Harzsystems in Faserverbundanwendungen sollten vornehmlich Naturfaserhalbzeuge verwendet werden. Im Arbeitspaket (AP) 2 wurde zunächst eine Recherche zu am Markt verfügbaren Fasermaterialien durchgeführt. Dazu wurden folgende Randbedingungen aufgestellt:

- Eignung zur Herstellung von Faserverbundplatten in unterschiedlichen Verfahren mittels handelsüblicher und modifizierter Harze
- Gutes Tränkungs- und Benetzungsverhalten
- Gleichmäßige Textil-Qualität
- Möglichst europäische Produktion in Bezug auf gute Verfügbarkeit und regionaler Herstellung

Bei der Recherche wurde eine Reihe europäischer Hersteller naturfaserverstärkter Halbzeuge identifiziert. Dazu zählen Bcomp, Eco-Technilin, Safilin, Flaxco sowie Composites Evolution. Flachsfasern stellen dabei die am weitesten verbreitete und angewendete Faserart dar. Dies liegt einerseits an seiner sehr guten Verfügbarkeit, sowie den vergleichsweise hohen mechanischen Eigenschaften. Angeboten werden verschiedene Halbzeuge, Bindungsarten sowie Grammaturen technischer Textilien. Weiterhin werden Hanffasern als Verstärkungsfasern eingesetzt, welche zwar gute Verstärkungseigenschaften aufweisen, jedoch in technischen Textilien aktuell nur sehr eingeschränkt verfügbar sind. Weitere Vertreter von Naturfaserverstärkungen sind bspw. Jute oder Sisalfasern. Eine Festlegung von Faserart, Grammatur und Bindungsart zur Verarbeitung innerhalb des Projekts erfolgte zu Beginn des AP 6 (vgl. Kapitel 4.5).

Weiterhin erfolgte im AP 2 eine Recherche zu Epoxidharzsystemen mit einem möglichst hohen biogenen Anteil. Ein solches Harz sollte als Vergleichssystem zu der Orangenöl-Variante dienen, um die mechanischen sowie Verarbeitungseigenschaften zu vergleichen. Im Bereich biobasierter Harzsysteme wurde in den letzten Jahren viel Entwicklungsarbeit von Forschungseinrichtungen und Herstellern geleistet. Mittlerweile existiert eine Reihe von Herstellern und ein breites Portfolio an Harzsystemen mit unterschiedlichen Anteilen an nachwachsenden Rohstoffen. Die Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über verfügbare Varianten.

**Tabelle 4-1:** Übersicht am kommerziell verfügbarer, biogener Harzsysteme

Hersteller/ Handelsname	Harz-Typ	Biobasierter Anteil [%]	Biobasierter Anteil bei Mix Harz und Härter [%]
Sicom Greenpoxy 28	Epoxid	25 - 30	20 - 23
Sicom Greenpoxy 33	Epoxid	34 - 36	27 - 29
Sicom Greenpoxy 56	Epoxid	50 - 58	34 - 42
Pebeo Bio Resin	Epoxid	50	-
Entropy Resin	Epoxid	30	21 - 28
Resoltech	Epoxid	-	33 - 36
Sustainable Composites Ltd. EcoComp	-	bis 95	Bis 95
Bio Composites and More	Prepolymer aus Triglyzeriden und Polycarbonsäuren (PTP-Harz)	-	> 90
Leuna-Harze, Epilox	Epoxid	28 - 30	-
Hobum	Leinöl-Epoxid	100	k.A.
Tratitem	Leinöl-Epoxid	100	k.A.

Leinölepoxid wird aktuell nicht als klassisches Harz-System zum Einsatz in Faserverbundwerkstoffen eingesetzt. Anwendung findet es derzeit vor allem als weichmachendes Additiv in der Thermoplast-Verarbeitung. Durch Zugabe entsprechender Vernetzer kann es jedoch auch zu einem duromeren Kunststoff vernetzen. Abgeleitet von den Eigenschaften der oben aufgelisteten Systeme wurden folgende Anforderungen an das neuartige Harzsystem definiert:


- Eignung für die Verarbeitungsverfahren Handlaminat, (Heiß-)Pressen, Vakuuminfusion, Resin Transfer Molding (RTM)
- Verarbeitungs-/ Topfzeit > 45 min
- Viskosität bei Raumtemperatur (RT): 300 – 700 mPas
- Härtungstemperatur bei Raumtemperatur (RT), optional heiß härtbar (bis 130 °C)
- Geringer Material-Schrumpf bei Vernetzung
- Möglichst hoher biobasierter Anteil

## 4.2 Charakterisieren und Blenden des Öls

Orangenöl hat eine sehr komplexe Zusammensetzung, wobei je nach Herkunft und Herstellungsverfahren unterschiedliche Anteile der einzelnen Bestandteile vorliegen. Der Hauptbestandteil mit bis zu 90 m% ist Limonen.

### 4.2.1 Epoxidierung des Orangenöls

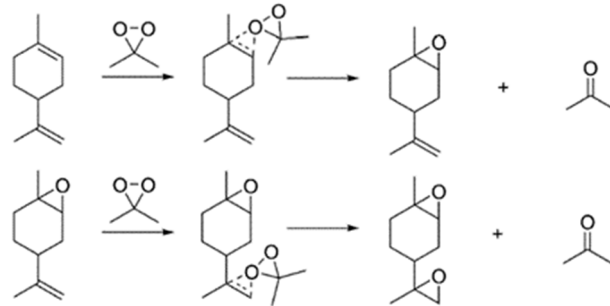
Um die neu entwickelten orangenölbasierten Epoxidharze zu am Markt verfügbaren Harzsystemen in Bezug zu setzen, wurde ein Anforderungsprofil mit relevanten Eigenschaften für ein biobasiertes Harz basierend auf herkömmlichen am Markt verfügbaren, nicht biobasierten Harzen erstellt (vgl. Abbildung 4-1).

 Fraunhofer IMWS <small>Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS</small>		<b>Anforderungsliste</b> für Orangeoil Harz			Verantwortlicher: Nicole Eversmann 16.03.2022 Rev. 2.0	
Anforderungen		Min.	Max.	Werte Einheit	FW	DIN Norm
Geometrie:						
Abmessungen						
	Länge x Breite	-	endlos	m <sup>2</sup>	F	
	Dicke	0,2	5	mm	W	
Stoff:						
	Epoxidharz	75%	100%	Naturbasiert	F	
	Hilfstoffe					
	Farbstoffe	ohne	farbig		W	
	Brandhemmer	APP	Naturbasiert		W	
	Feststoffgehalt	100	-	%	F	
Gebrauch:						
	Anwendung	Oberflächenbeschichtung / Faserverbunde			F	
	Absatzgebiet	Europa (gemäßigtes Klima)			F	
	Einbau	Handverarbeitung / maschinelle Verarbeitung			W	
	Verarbeitung					
	Temperatur Bodenbelag	> 5 bis < 35	> 0 bis < 40	°C	W	
	Temperatur Faserhalbzeug	> 20 bis < 25	> 0 bis < 30	°C	W	
	Aushärtung	5	80	°C	W	
	Topfzeit (23°C)	-	> 60	Minuten	W	
	Begehbarkeit (23°C)	-	< 8	Stunden	W	
	Endfestigkeit (23°C)	-	< 7	Tage	W	
	Lagerung					
	Zeit	6	48	Monate	F	
	Temperatur	> 15 bis < 20	> 5 bis < 30	°C	W	
Kräfte:						
	Härte (Reinharz)	80	k.A.	Shore A	F	DIN 53505
	Biege-E-Modul (Reinharz)			N/mm <sup>2</sup>	W	DIN EN ISO 178
	Glasübergang (Reinharz)	40	80	°C	W	
	Abrieb	gering	gering	bei 60/400 µm Schleifpapier	W	
	Haftung	-	beständig	Gitterschnitt 2 mm	W	
Beständigkeit:						
	Temperatur					
	Beständigkeit	15	80	°C	F	
	Witterungsbeständig					
	Bewitterung UV	-	muss sichergestellt sein		F	DIN EN ISO 4892-3 Zyklus 5
	Medienbeständigkeit					
	Aceton	unbest.	1	Woche	W	
	deion. Wasser	k.A.	1	Woche	F	
	Seifenlauge	k.A.	1	Woche	F	
Sicherheit:						
	Brandverhalten	Bfl-s1	k.A.		F	DIN EN 13501-1
	Verarbeitungssicher	übliche Arbeitshygiene			F	
	Schadstofffreiheit Nutzung	VOC AgBB-Schema			W	
Umweltwirkung:						
	Materialverbrauch	Nachhaltig			F	
	Graue Energie	gering			W	
	Recycling	Wiederverwendung			W	
	Entsorgung	Deponierbar/Kompostierbar			W	
Instandhaltung:						
	Reinigung	Seifenlauge			W	
Dokumentation und Baustellenprotokoll:						
	Datum				-	
	Bauvorhaben (genaue Anschrift)				-	
	Bauteil, Fugenmaße etc.				-	
	Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit				-	
	Bezeichnung der ausgeführten Arbeiten				-	
	Abdichtungssystem, ggf. Primer, Klebstoff (Fabrikat und Chargennummer)				-	
	Weitere eingesetzte Hilfsmittel, z. B. Hinterfüllmaterial, Glättmittel				-	
	Sonstiges				-	

**Abbildung 4-1:** Anforderungsliste für ein biobasiertes Harz auf Orangenölbasis

Vom Projektpartner TÜBİTAK wurden verschiedene Orangenöle mit unterschiedlichen Aufreinigungsgraden an das IMWS übergeben. Diese wurden zunächst ohne Modifizierung als Bestandteil der Orangenölarze verwendet. Um eine bessere Einbindung in die Systeme sowie eine beschleunigte Reaktivität zu erreichen, wurde ein gereinigtes Orangenöl (TÜBİTAK) epoxidiert. Das Orangenöl enthielt einen Limonen-Anteil von 91,54 m% und war wasserklar. Eine zusätzliche Aufkonzentrierung zur Erhöhung des

Limonen-Gehalts fand nicht statt. Als Vergleichsmaterial wurde D-(+)-Limonen 97 m% (Sigma Aldrich) eingesetzt, um eventuell durch Verunreinigungen im Orangenöl veränderte Prozessparameter identifizieren zu können. Die Epoxidierung zu Limonendioxid erfolgte nach L. Charbonneau [25]. Dieser Prozess sollte eine Selektivität von 97 % aufweisen (97 % Limonendioxid + 3 % Derivate). Die Epoxidierung von Limonen erfolgte durch Dimethyldioxiran in überschüssigem Aceton. Dimethyldioxiran wurde bei dieser Versuchsvorschrift in situ durch die Reaktion von Oxone mit Aceton hergestellt. Der Reaktionsablauf ist in Abbildung 4-2 dargestellt [25].



**Abbildung 4-2:** Mechanismus der Epoxidierung von Limonen zu Limonendioxid mit Dimethyldioxiran [25]

Die Epoxidierung wurde in einem 30 Liter Glasgefäß mit KPG-Rührer (Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät), Thermostat und Schlauchpumpe durchgeführt. Die benötigten Einsatzmengen pro Ansatz sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Die Einsatzmengen bei Verwendung von Limonen oder Orangenöl unterscheiden sich dabei nur geringfügig.

**Tabelle 4-2:** Einsatzmengen Epoxidierung

Reagenz	Ansatz A	Ansatz B
R-(+)-Limonen [g]	420,5	0
Gereinigtes Orangenöl [g]	0	420,5
Aceton [l]	9,26	
Natriumhydrogencarbonat [g]	1234,6	
Oxone [g]	2466,7	
Entionisiertes H <sub>2</sub> O [l]	15,40	
Diethylether [l]	6,25	7,8

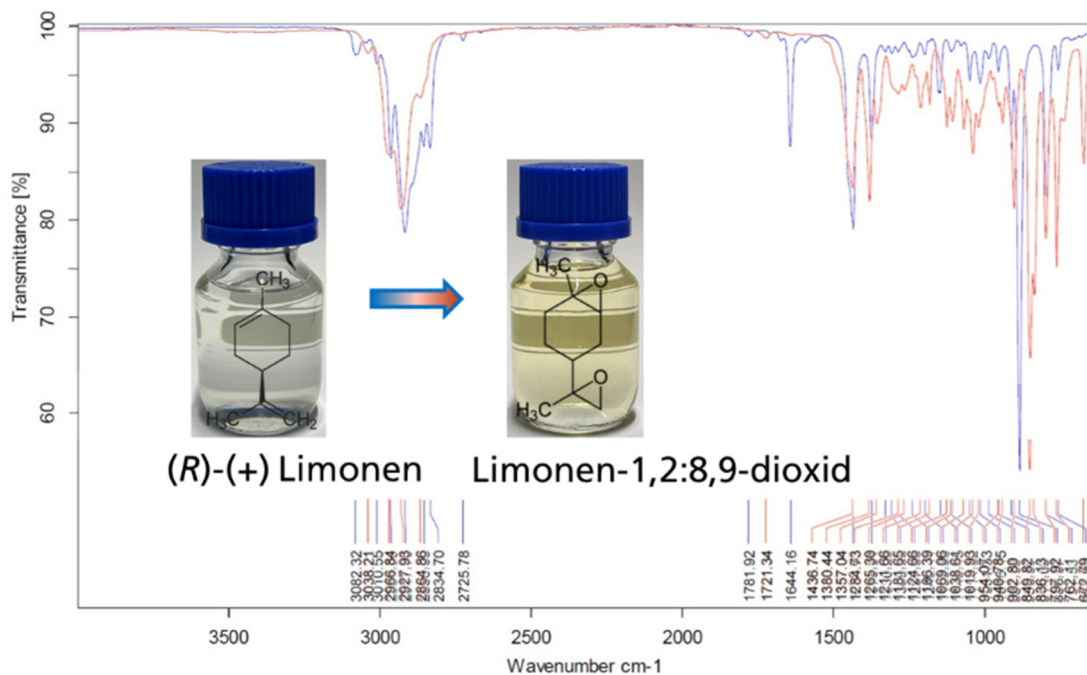
Im ersten Schritt wurde das Orangenöl/ Limonen unter Rühren in Aceton gelöst. Natriumhydrogencarbonat wurde schrittweise zugegeben und die Rührgeschwindigkeit erhöht, um Absetzen zu vermeiden. Oxone wurde in Wasser gelöst und über 3 h mittels Schlauchpumpe bei 20 °C - 26 °C zudosiert. Im Anschluss wurde weitere 2 h gerührt. Diethylether wurde verwendet, um eine Phasentrennung zu erreichen. Nach der Phasentrennung wurde aus der wässrigen Phase die Salzfracht abfiltriert. Die wässrige Phase wurde zusätzlich mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und in einen 20 Liter Kolben am Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Produkte wurden daraufhin einer Charakterisierung unterzogen (vgl. Kapitel 4.2.2). Die für die Lebenszyklusanalyse

relevanten Stoff- und Energieströme wurden prozessbegleitend erfasst und zur Erstellung der Lebenszyklusanalyse der TÜBITAK übergeben.

Der Meilenstein „Die Epoxidierung der Orangenöle ist im Labormaßstab technisch machbar.“ wurde erreicht.

#### 4.2.2 Charakterisierung des epoxidierten Orangenöls

Bei der Epoxidierung von Orangenöl/Limonen nach L. Charbonneau wurden zwei verschiedene Produkte erhalten. Die Umwandlung der Ausgangsstoffe in die entsprechenden Epoxide wurde mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) verfolgt (vgl. Abbildung 4-3). Hiermit können Informationen über die Umwandlung der Doppelbindungen, die Bildung des Epoxidrings und eine mögliche Ringöffnung zum Polyol erhalten werden.



**Abbildung 4-3:** Vergleich der FTIR-Spektren des R-(+)-Limonen vor der Epoxidierung (blau) und danach (rot)

In den FTIR-Spektren traten Shifts der Banden bei ca. 987 vom R-(+)-Limonen zu 849 beim Limonendioxid auf. Dies war auf die erfolgreiche Epoxidierung zurückzuführen. Einige der weiteren Banden beispielsweise in dem Bereich von 1100 - 1200 weisen auf das Vorhandensein von Resten des Diethylethers und Acetons in den Proben hin. Die Epoxidierung von R-(+)-Limonen zu Limonendioxid ergab eine Ausbeute von 77 m%. Das Produkt war eine hellgelbe klare Flüssigkeit. Orangenöl als Ausgangsstoff ergab bei einer Epoxidierung zu Limonendioxid eine Ausbeute von 70,39 m% einer ebenfalls hellgelben klaren Flüssigkeit. Die Aufreinigerungsverluste waren dabei beim Orangenöl aufgrund der enthaltenen Begleitstoffe etwas höher. Die Epoxidierungsreaktion wurde durch die Begleitstoffe nicht gestört.

Obwohl die Fertigung der Limonendioxide im Labormaßstab bereits deutlich hochskaliert wurde, weicht sie von der großtechnischen Fertigung ab. Daher wurden die



Limonenepoxide zusätzlich aus kommerzieller Herstellung beschafft (vgl. Abbildung 4-4) um vergleichende Untersuchungen durchzuführen.

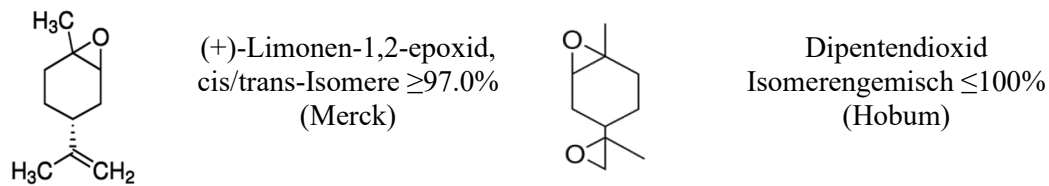


Abbildung 4-4: Limonenepoxide als Referenzsysteme

### 4.3 Etablierung biogener Härtersysteme und Anpassung der Rezeptur

Die Entwicklung eines flüssigen zweikomponentigen Epoxidharzes bestehend aus einer Epoxidkomponente und einer Härter-Komponente wurde in diesem Arbeitspaket verfolgt. Das System sollte sich durch die Minimierung des Risikos von ätzenden, reizenden, allergischen und teilweise toxischen Substanzen auszeichnen. Die Anforderungen an das Harzsystem wurden in einer Anforderungsliste (vgl. Abbildung 4-1) für den Einsatz als Oberflächenbeschichtung von Fußböden, sowie als Matrixmaterial in Faserverbundwerkstoffen festgelegt. Beispielsweise sollte das Epoxidharz bereits nach 8 Stunden Härtung bei Raumtemperatur begehbar sein. Weiterhin war eine Shore-A-Härte über 80 und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60 °C nach 1 Woche Härtung bei Raumtemperatur gefordert. Anhand dieser Anforderungen wurden die Rezepturen der Komponenten bedarfsgerecht angepasst.

#### 4.3.1 Entwicklung biogener Härter

Epoxidharze sind viskose Flüssigkeiten, die in jedem Mischungsverhältnis formuliert werden können. Die End Eigenschaften des Produktes hängen sowohl von der Art des Härters (z. B. Carbonsäuren/ Carbonsäureanhydride, Amine) ab, als auch von den Produktionsbedingungen (z. B. Temperatur-Zeit-Profil, Homogenisierungsgrad). Als Härterkomponenten wurden hauptsächlich biobasierte multifunktionelle Säuren getestet. Eine Auflistung aller, anhand der Eigenschaften ausgewählten und verwendeten Reaktionskomponenten, sowie der weiteren benötigten Chemikalien befindet sich in Tabelle 4-3. Die Auswahl der verwendeten biogenen Komponenten erfolgte nach Kriterien der gesundheitlichen Unbedenklichkeit, sowie der erwarteten Reaktivität. Ausgehend von einer Härterbasismischung aus Maleinsäure, Pyromellitsäuredianhydrid und Methylcyclohexen-1,2-dicarboxyl-anhydrid wurden einzelne Komponenten ersetzt, um eine deutliche Reaktionsbeschleunigung und eine verbesserte Härte zu erreichen. Weiterhin wurden die erdölbasierten Komponenten größtenteils durch biogene Chemikalien ersetzt. Der Ausgangshärter war je nach Mischungsverhältnis der Komponenten flüssig bis pulverförmig, sowie niedrig reaktiv mit meist niedrigen Shore A Kennwerten. Die organischen Säuren Fumarsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Itaconsäure eigneten sich aufgrund ihrer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit nicht als Ersatz für die Maleinsäure. Als Ersatz für Pyromellitsäuredianhydrid wären diese Komponenten möglich. Eine Verbesserung der Viskosität wurde mit den genannten Säuren nicht erreicht, da alle in einem festen Zustand vorlagen. Als Härter für den weiteren Projektverlauf wurden verschiedene Mischungen aus Maleinsäureanhydrid, sowie dem multifunktionellen Zitronensäure-Monohydrat und Oxalsäure-Dihydrat ausgewählt. Deionisiertes Wasser wurde einerseits als

Verdüner und Lösungsmittel der organischen Säuren sowie als Reaktivkomponente eingesetzt. Die Härter-Mischungen wurden in verschiedenen Molmengenverhältnissen formuliert und im nächsten Arbeitspunkt in ihrem Reaktionsverhalten mit der Harzbasis-komponente analysiert (vgl. Kapitel 4.3.2).

**Tabelle 4-3:** Verwendete Chemikalien

Abkürzung	Chemikalie	Lieferant	Molare Masse in g/mol
ELO	Epoxidiertes Leinöl EPOL-L	Traditem	
O	Kaltgepresstes Orangenöl	TUBITAK	
pO	Gereinigtes kaltgepresstes Orangenöl	TUBITAK	
pO2	Gereinigtes kaltgepresstes Orangenöl 2. Charge	TUBITAK	
Li	D-(+)-Limonen 97%	Sigma Aldrich	136,24
L	(+)-Limonen-1,2-epoxid, cis/trans-Isomere, $\geq 97.0\%$	Merck	152,23
LDO 1	Limonendioxid 1 aus gereinigtem Orangenöl 2. Charge	PPM	
LDO 2	Limonendioxid 2 aus Limonen	PPM	
LDO 3	Limonendioxid 3 (Merginat LDO)	Hobum	168,24
PMSDA	Pyromelitsäure-Dianhydrid	CBP	218,12
MTHPA	Methylcyclohexen-1,2-dicarboxyl-anhydrid	TCI	166,18
MS	Maleinsäure	CBP	116,07
MSA	Maleinsäureanhydrid	Sigma Aldrich	98,06
OS	Oxalsäure Dihydrat	VWR	126,07
FU	Fumarsäure	CBP	116,07
BE	Bernsteinsäure	CBP	118,09
AS	DL- Äpfelsäure	CBP	134,09
WS	DL-Weinsäure	Sigma Aldrich	150,09
IT	Itaconsäure	CBP	130,10
ZS	Zitronensäure Monohydrat	Roth	210,14
H <sub>2</sub> O	Deionisiertes Wasser	IMWS	18,02
Seife	Seifenlauge		k.A.
Aceton	Aceton	Grüssing	58,08
Finish	Finish 1060 Epoxidharz	BARiT	k.A.

### 4.3.2 Charakterisierung von biogenen 2-Komponenten-Harz

Für die Entwicklung des biobasierten Harzsystems wurde als Harzbasis-komponente epoxidiertes Leinöl verwendet. Ausgehend von einem Härter-system mit erdölbasierten Komponenten wurden mehrere nutzbare Härter-systeme auf größtenteils biogener Basis entwickelt. Die Eigenschaften der mit diesen Härter-systemen hergestellten Kunststoffe wurden ermittelt. Es wurden grundlegende Materialeigenschaften wie die Härtungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur, erreichbare Materialhärten und die Löslichkeit des Härters

bestimmt. Weiterhin wurde das Materialverhalten während der Aushärtung, beispielsweise Aufschäumen und die Temperaturentwicklung, beobachtet. Variiert wurde der Anteil an epoxidiertem Leinöl von 2:1 bis 6:1, der Molmengenanteil der verschiedenen Härterbestandteile und der Anteil von Wasser als Reaktivverdünner.

Im Ausgangssystem führte ein steigender Harzanteil zu langsamerer Reaktion und geringeren Endhärten nach einer Woche Härtung bei Raumtemperatur. Wasser konnte bis zu einem Anteil von einem Gewichtsprozent als Reaktivverdünner eingesetzt werden, im Ausgangssystem führte es mit steigendem Anteil zu langsamerer Reaktion und geringeren Endhärten nach einer Woche Härtung bei Raumtemperatur. Im Ausgangssystem war Pyromellitsäuredianhydrid die Aushärtezeit bestimmende Komponente. Ein Ersatz durch beispielsweise Zitronensäure-Monohydrat führte zu einer Reaktionsbeschleunigung. Viele organische Säuren führten zu langsameren Reaktionsharzen, diese wurden daher ausgeschlossen. Anhand der erreichbaren Materialeigenschaften wurden fünf Härtervarianten bestehend aus verschiedenen Anteilen Maleinsäureanhydrid (MSA), Wasser, Zitronensäure und Oxalsäure ausgewählt, mit denen Versuche mit orangenöhlhaltigen Systemen durchgeführt wurden. Maleinsäureanhydrid löste sich vollständig im epoxidierten Leinöl, die Mischung war unter Wasserausschluss lagerstabil, durch Zusatz von Wasser entstand aus MSA die reaktive Maleinsäure. Durch den Einsatz des Anhydrids konnten dünnflüssigere und reaktivere Härter mit besserer Löslichkeit im epoxidierten Leinöl erzeugt werden. In Tabelle 4-4 sind das Ausgangssystem und daraus abgeleitete Systeme mit höherem biogenem Anteil mit den Eigenschaften aufgelistet, die bei Härtung mit vier Anteilen epoxidiertem Leinöl erreicht werden können.

**Tabelle 4-4:** Auflistung von verschiedenen Härter-Varianten und Auswahl anhand erreichbarer Eigenschaften, Harz: Härter 4:1

Härter-Mischung	Shore-Härte A	Härtung	Biogener Anteil in Gesamt-System [m%]	Bestandteile	Auswahl
B418	32 ± 1	Langsam	80	MTHPA, PMSDA, MS	Ausgangs-System
99110	91 ± 3	Schnell	87		x
99210	86 ± 2	Schnell	89		
99310	91 ± 1	Mittel	90	MSA, H <sub>2</sub> O,	x
99410	89 ± 1	Mittel	91	ZS,	x
99220	90 ± 4	Mittel	90	OS	x
99420	87 ± 9	Mittel	92	in verschiedenen	
99520	87 ± 2	Langsam	92	Molmengen-Anteilen	
99530	89 ± 2	Mittel	93		x
99630	88 ± 3	Langsam	93		

Der Meilenstein „Ein reaktives biogenes Harz-Härter-System wurde entwickelt“ konnte umgesetzt werden.

#### 4.4 Prozessparameter und Charakterisierung des Epoxidharzsystems

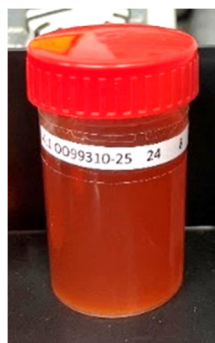
Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse konnten die Rezepturen iterativ an die Zielkriterien aus der Anforderungsliste (vgl. Abbildung 4-1) angepasst werden. Ziel der Optimierung war die Etablierung einer energie- und materialeffizienten Herstellungsmethode für biogene Bodenbeläge und faserverstärkte Materialien. Aus den in Kapitel 4.3.2 charakterisierten Harzsystemen wurden fünf Varianten als Basisharz ausgewählt und modifiziert. Kaltgepresstes Orangenöl, gereinigtes Orangenöl, R-(+)-Limonen, (+)-Limonen-1,2-epoxid sowie Limonendioxid wurden in Anteilen von 5 - 25 m% als Ersatz für das epoxidierte Leinöl den Harzmischungen zugesetzt. Diese Anteilsbezeichnung wird im Ergebnisteil jeweils für die Identifizierung der Proben verwendet. Dies entspricht Orangenöl-Anteilen von 4 - 20 m% in der Gesamtmasse.

##### 4.4.1 Anpassung der Prozessparameter

Die Harzmischungen wurden je nach benötigter Probekörpergeometrie nach den folgenden Verfahrensvorschriften hergestellt:

###### Verfahren A1

Für Proben, an denen die grundlegenden Eigenschaften wie Temperaturentwicklung, Aushärtegeschwindigkeit und die erreichbare Materialhärte ermittelt werden sollten, wurden jeweils 40 g Ansätze in Polypropylenbechern angemischt und ausgehärtet (vgl. Abbildung 4-5). Gemörsertes Maleinsäureanhydrid wurde in epoxidiertem Leinöl bei 40 – 50 °C aufgelöst und auf eine Raumtemperatur von 23 °C abgekühlt. Anschließend wurde das sehr fein gemörserte Zitronensäure-Monohydrat und Oxalsäure-Dihydrat homogen mit Wasser vermischt und erwärmt bis eine klare Lösung entstanden war. Diese wurde warm in das Harz eingerührt. Im nächsten Schritt wurden die benötigten Mengen an Orangenölen oder Limonen-Derivaten in die Mischung eingerührt. Harzmischungen wurden bis zum beginnenden Eindicken regelmäßig händisch gerührt.



**Abbildung 4-5:** Probenansatz für die Beurteilung der Aushärteeigenschaften und Shore-Härtemessungen

Das Verfahren A1 wurde im Verlauf des Projekts angepasst, da die Temperaturentwicklung der Harze zu hoch war.

### Verfahren A2

Es wurden jeweils 40 g Ansätze in Polypropylenbechern angemischt und ausgehärtet. Gemörsertes MSA wurde in epoxidiertem Leinöl bei 40 – 50 °C aufgelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Im nächsten Schritt wurden die benötigten Mengen an Orangenölen oder Limonenderivaten in die Mischung eingerührt. Anschließend wurde das sehr fein gemörserte Zitronensäure-Monohydrat und Oxalsäure-Dihydrat homogen in der Mischung verteilt und Wasser hinzugegeben, um die Reaktion zu starten. Alle Reaktionen wurden bei 26 °C gestartet. Die Harzmischungen wurden bis zum beginnenden Eindicken regelmäßig händisch gerührt.

### Verfahren B

Für Tests der Chemikalienresistenz, UV-Beständigkeit und Temperaturbeständigkeit dicker Schichten wurden Prüfkörper mit den Abmaßen 80 x 10 x 4 mm in Silikonformen gegossen. Diese Geometrie und Fertigungsweise entspricht dem bevorzugten Biegeprüfkörper nach DIN EN ISO 178. Die Harze wurden dabei analog der Versuchsvorschrift Verfahren A2 angesetzt, allerdings jeweils mit 100 g Masseinsatz und bei 23 °C Raumtemperatur. Die Harze wurden händisch bis zu einer beginnenden Temperaturentwicklung von 50 °C in Polypropylenbechern gerührt und bei beginnender Temperaturentwicklung in die Form vergossen.

#### **4.4.2 Bewertung und Charakterisierung des Epoxidharzsystems**

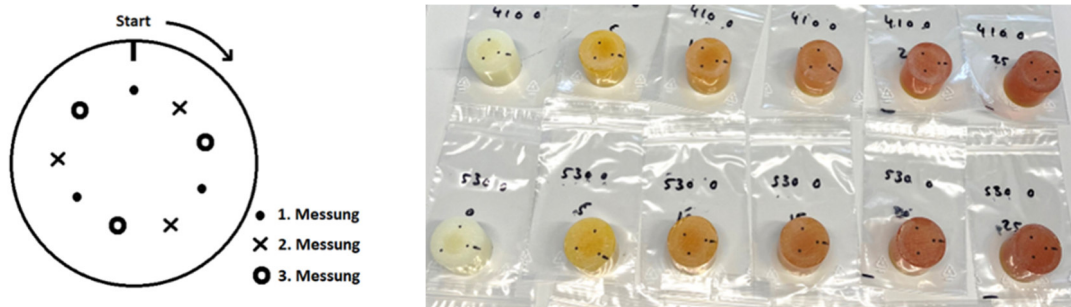
Die Bewertung der Harze erfolgte nach verschiedenen Methoden.

#### Visuelle Beurteilung der Aushärtereaktion und Messung der Temperaturentwicklung

Die Harze wurden, wie in Kapitel 4.4.1 Verfahren A1 oder A2 beschrieben, als 40 g Ansätze angemischt. Dabei wurde die Temperaturentwicklung mit außen an die Wandung der Gefäße geklebten Thermoelementen gemessen und mit einem Datenlogger aufgezeichnet. Weiterhin wurde die optische Veränderung, wie beispielsweise das Aufklaren der Mischungen oder ein Aufschäumen dokumentiert.

#### Shore-Härte Messung

Die Harze wurden, wie in Kapitel 4.4.1 Verfahren A1 oder A2 beschrieben, als 40 g Ansätze angemischt und angehärtet. Das weitere Aushärten fand in einer Klimakammer bei 23 °C ohne Feuchteregelung für sieben Tage statt. Danach wurden die Proben entformt und für ein weiteres Aushärten in der Klimakammer bei 23 °C ohne Feuchteregelung gelagert. Shore A Härte-Messungen erfolgten in Anlehnung an DIN ISO 7619-1 mit einem Shore A Handmessgerät in definierten Zeitintervallen nach einer Woche, zwei Wochen und sechs Wochen Aushärtung an jeweils sechs Punkten der Proben (vgl. Abbildung 4-6) mit einer Messdauer pro Punkt von 15 s, wobei die in der Norm angegebenen Abstände aufgrund der Probengrößen unterschritten wurden.



**Abbildung 4-6:** Messpunkte 1 – 3 für Shore-Messung an der Oberseite, Analoge Verteilung der Messpunkte 4 – 6 auf der Probenunterseite

### UV-Bewitterung und Temperatureinlagerung

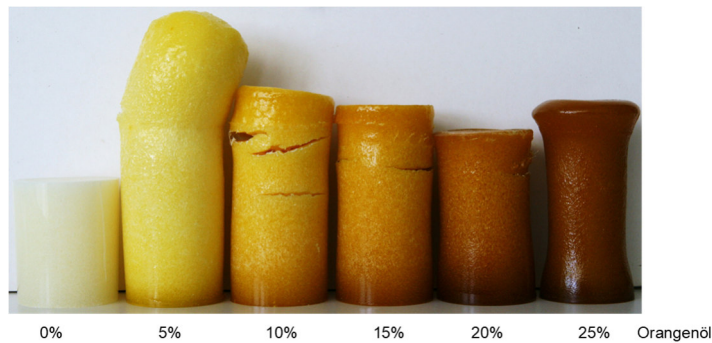
Proben für die UV-Bewitterung wurden nach Verfahren B aus Kapitel 4.4.1 angefertigt. Eine Bewitterung der Proben erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 4892-3 Verfahren B: Globalstrahlung hinter Fensterglas 24 h trocken für jeweils 1.000 h mit einem UV-Tester. Proben für die getrennte Temperatureinlagerung wurden trocken bei 50 °C für 1.000 h in einem Trockenschrank ohne Feuchteregelung eingelagert. Während der Prüfung wurden Probekörper zum Vergleich in einer Klimakammer 23 °C gelagert. Im Anschluss wurde optisch die Veränderung der Oberflächenstruktur und Farbigkeit beurteilt, sowie ein Biegeversuch mit einer Dynamisch-mechanischen-Prüfeinrichtung durchgeführt.

### Chemikaliientests

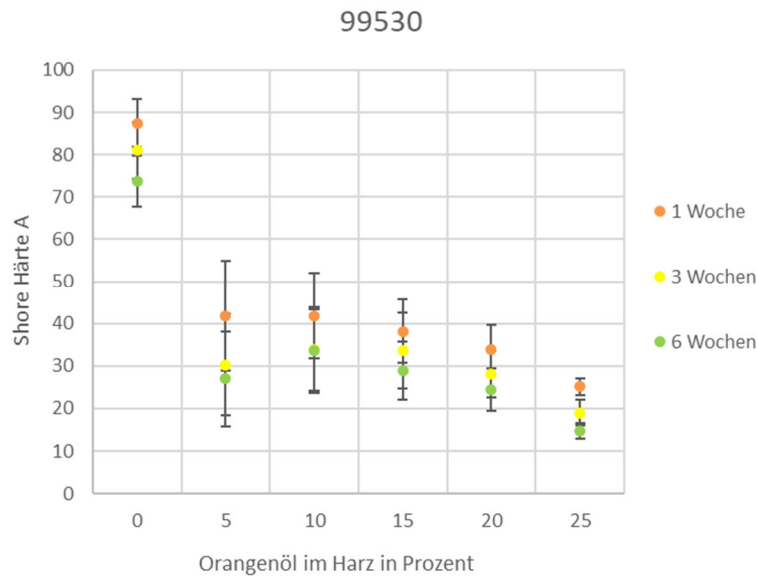
Eine Chemikalienlagerung erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 175 bei Raumtemperatur von 24 °C für jeweils eine Woche in den Prüfmedien deionisiertes Wasser, Seifenlauge und Aceton. Abweichend von der Norm wurden für den Test Reinharzproben in den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm in einer Silikonform, wie in Kapitel 4.4.1 Verfahren B beschrieben, gegossen. Die Prüfung der chemischen Beständigkeit wurde für ein Übersichtsranking bei 24 °C für eine Woche an jeweils einem Prüfkörper pro Variante durchgeführt. Die Proben wurden vollständig mit ca. 350 ml Prüfmedium bedeckt. Einmal täglich wurden die luftdicht verschlossenen Lagergefäße geschwenkt und die Proben einer Sichtkontrolle von außen unterzogen. Die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit und der Färbung wurden vor der Prüfung und nach Entnahme aus den Prüfmedien nach spülen mit destilliertem Wasser und Abtupfen bestimmt. Im Anschluss wurde optisch die Veränderung der Oberflächenstruktur und Farbigkeit beurteilt.

Die Prozess- und Reaktionsführung hatte einen direkten Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die späteren Materialeigenschaften. Die biogenen Epoxidharze waren selbsterwärmend. Das Mischen der Harze in einem bereits erwärmten Zustand nach Verfahren A1 Kapitel 4.4.1 beschleunigte die Entwicklung von Prozesswärme deutlich. Eine Erhöhung des Orangenölanteils beschleunigte die Reaktion zusätzlich. Die Mischungen 99530 (vgl. Abbildung 4-7) und 99220 schäumten, 99110, 99310 und 99410 bildeten nur feine Blasen. Bei Proben mit 20 m% und 25 m% Orangenöl schwitzte das Öl an den Probenoberflächen aus. Mit zunehmendem Orangenölanteil nahm die Härte der Proben ab (vgl. Abbildung 4-8). Kaltgepresstes Orangenöl färbte die Proben deutlich orange. Bei sich

stärker erhitzenden Proben (99110/ 99220) färbte sich das Orangenöl grünlich. Gereinigtes Orangenöl führte zu einer Gelbfärbung der Proben, es gab keine Farbveränderung bei sich stärker erhitzenden Proben.

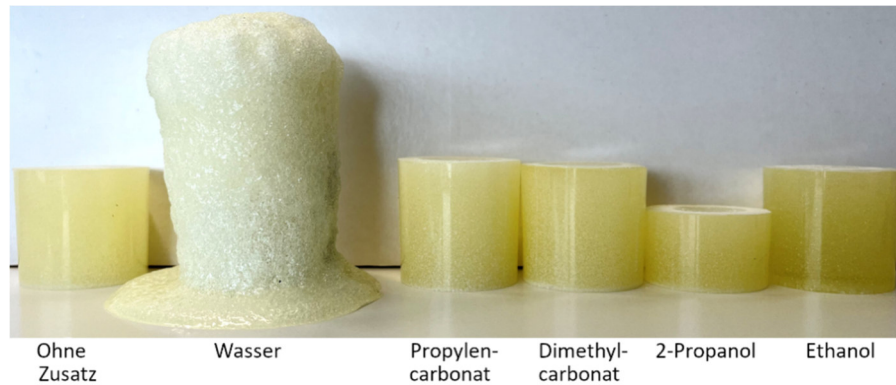


**Abbildung 4-7:** Mischung 99530 mit steigendem Anteil an Orangenöl



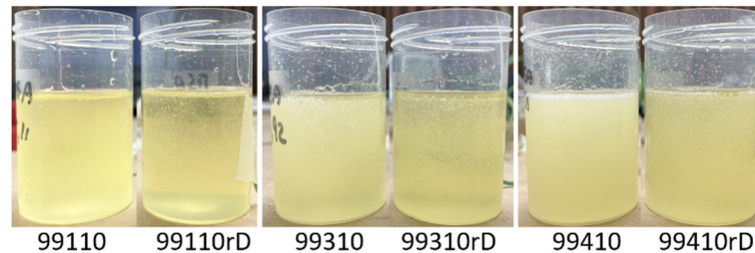
**Abbildung 4-8:** Shore-Härte A der Mischung 99530 nach einwöchiger Aushärtung bei Raumtemperatur

Die entwickelten Härtersysteme enthielten Feststoffbestandteile. Diese wurden bei der Herstellung von Faserverbundsystemen herausgefiltert. Um dies zu vermeiden, mussten die Härter gelöst und homogenisiert werden. Die Zugabe von 2,5 m% der Verdünner Propylencarbonat und Dimethylcarbonat oder Lösungsmitteln wie Wasser, 2-Propanol und Ethanol sollte die festen Bestandteile der Härter auflösen und so für eine homogenere und schnellere Reaktion der Harze sorgen. Eine Veränderung der Aushärtezeit war nur bei Zugabe von Wasser zu beobachten. Die Harzmischung wurde innerhalb von 20 Minuten heiß und schäumte stark auf (vgl. Abbildung 4-9). Die erreichbare Härte der Proben wurde reduziert.



**Abbildung 4-9:** Zugabe von 2,5 m% Lösungsmittel/Verdünnung zur Mischung 99410

Weiterhin wurde die Eignung von kaltgepresstem Leinöl/raffiniertem Drachenkopföl als Verdünner für die Härter untersucht. Durch die Zugabe der Öle zu den pulverförmigen Härtern konnten homogene, lagerstabile Pasten erzeugt werden. Die Einarbeitung der Pasten in das epoxidierte Leinöl (ELO) war deutlich homogener als bei den pulverförmigen Härtern. Durch die Modifizierung der Härter mit raffiniertem Drachenkopföl (rD) von 1,2 bis 2,3 m% konnte eine bessere Löslichkeit des Härters erreicht werden. Dies zeigte sich daran, dass die Proben schneller klar wurden (vgl. Abbildung 4-10).



**Abbildung 4-10:** Schnellere Klärung mit raffiniertem Drachenkopföl

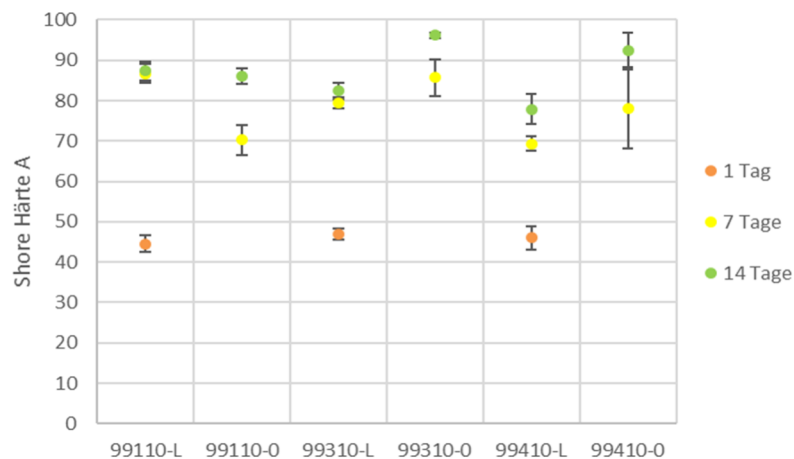
Nicht epoxidiertes Leinöl oder Drachenkopföl führte zu einer etwas schnelleren Reaktion und verkürzte die Reaktionszeit bis zum Gelieren um ca. 5 min (vgl. Tabelle 4-5).

**Tabelle 4-5:** Reaktionszeit bis zum Gelieren bei verschiedenen Härter-Varianten mit/ohne raffiniertem Drachenkopföl, Harz: Härter 4:1

Härter-Mischung	T <sub>Gel</sub> [min]
99110	55
99110rD	50
99310	70
99310rD	65
99410	75
99410rD	70

Die maximal erreichte Reaktionstemperatur blieb gleich. Die Endhärten wurden nach zwei Wochen erreicht und waren geringer als bei nicht modifizierten Systemen (vgl. Abbildung 4-11).

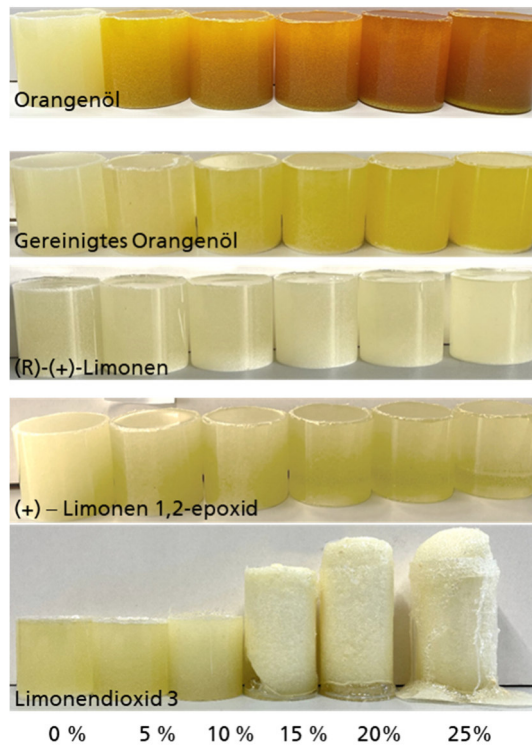




**Abbildung 4-11:** Verdünnung der Härter für verbesserte Verarbeitung mit kaltgepresstem Leinöl

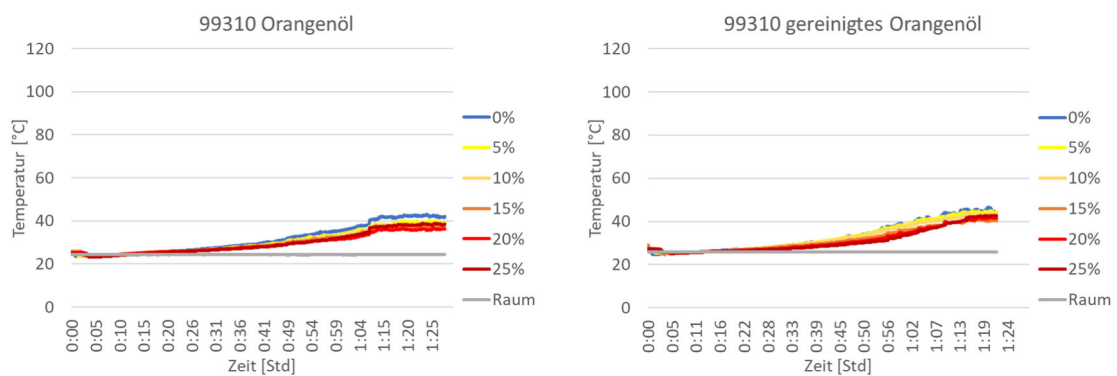
Im weiteren Projektverlauf wurden die Harzmischungen nach Verfahren A2 Kapitel 4.4.1 angemischt. Die eingesetzten Härter unterschieden sich im biogenen Anteil und der Entwicklung von Reaktionswärme. Die Mischungen 99110 und 99220 wiesen eine schnelle Eigenerwärmung auf und schäumten selbsttätig. Mischung 99310 wurde warm, die Mischungen 99410 und 99530 wiesen nur eine geringe Eigenerwärmung auf. Die Einflüsse der verschiedenen Orangenöle und Limonenderivate auf das Aushärteverhalten wurde anhand von kleinen Prüfkörpern mit 40 g Masse ermittelt, beispielhaft dargestellt an der Mischung 99310 (vgl. Abbildung 4-12).

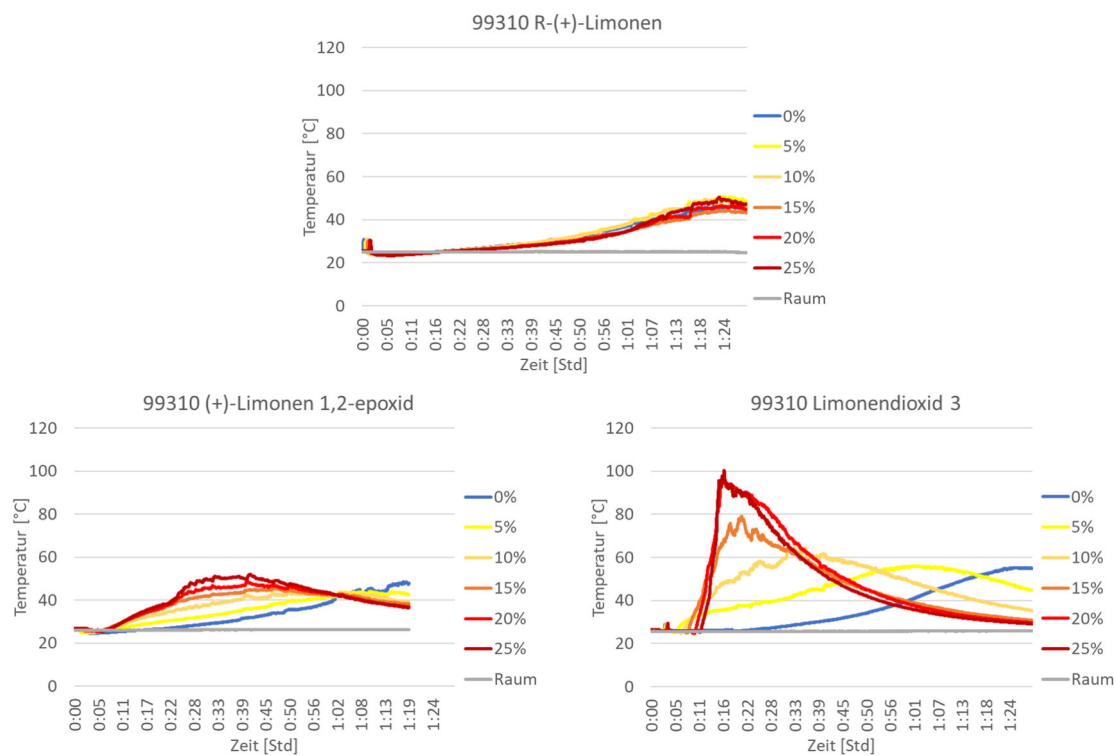
Proben, die mit kaltgepresstem Orangenöl gefertigt wurden, wiesen eine starke Orange-färbung auf. Bei den sich deutlich erhaltenden Proben der Mischungen 99110 und 99220 färbte sich das Orangenöl grünlich. An den ausgehärteten Proben war ein starker Geruch nach Orangenöl wahrnehmbar und Orangenöl trat ab 10 m% bis 15 m% - Anteil an der Probenoberfläche als Film aus. Gereinigtes Orangenöl führte zu einer Gelbfärbung der Proben, bei erhaltenden Proben war keine weitere Farbveränderung erkennbar. Ebenfalls ergab sich ein starker Geruch nach gereinigtem Orangenöl und das Öl bildete ab 10 m% bis 15 m%-Anteil an der Probenoberfläche einen Film. Limonen und Limonenepoxid führten zu keiner erkennbaren Farbänderung, die Proben waren teilweise bei steigenden Anteilen deutlich durchsichtiger. Alle Proben weisen einen geringen Geruch auf und die Probenoberflächen waren trocken. Die Mischungen 99110 und 99220 schäumten selbsttätig auf. Ein Zusatz von kaltgepresstem/gereinigtem Orangenöl, Limonen und Limonenepoxid führte bei steigendem Gehalt zu einer abnehmenden Schaumbildung. Limonendioxid führte ebenfalls nicht zu einer Farbänderung und der Geruch der Proben war gering. Die Probenoberflächen waren trocken. Ein steigender Zusatz von Limonendioxid ließ die Proben aufschäumen, teilweise war die Reaktion sehr stark und führte zu einem Überkochen.



**Abbildung 4-12:** Proben zur Prüfung des Aushärteverhaltens (Mischung 99310) mit Orangenöl- oder Limonenderivat-Anteilen bis zu 25 m%.

Die verwendeten biogenen Epoxide härteten bereits bei Raumtemperatur und waren selbsterwärmend. Der Einfluss von Orangenöl und Limonenderivaten auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturentwicklung wurde beobachtet, dargestellt am Beispiel der Mischung 99310 (vgl. Abbildung 4-13). Die Messung der Temperaturentwicklung erfolgte über Temperaturmessfühler, die auf die Gefäßwand aufgeklebt wurden. Da die Proben regelmäßig gerührt wurden und die Wandstärke sehr gering war, war der hieraus resultierende Messfehler zu vernachlässigen.

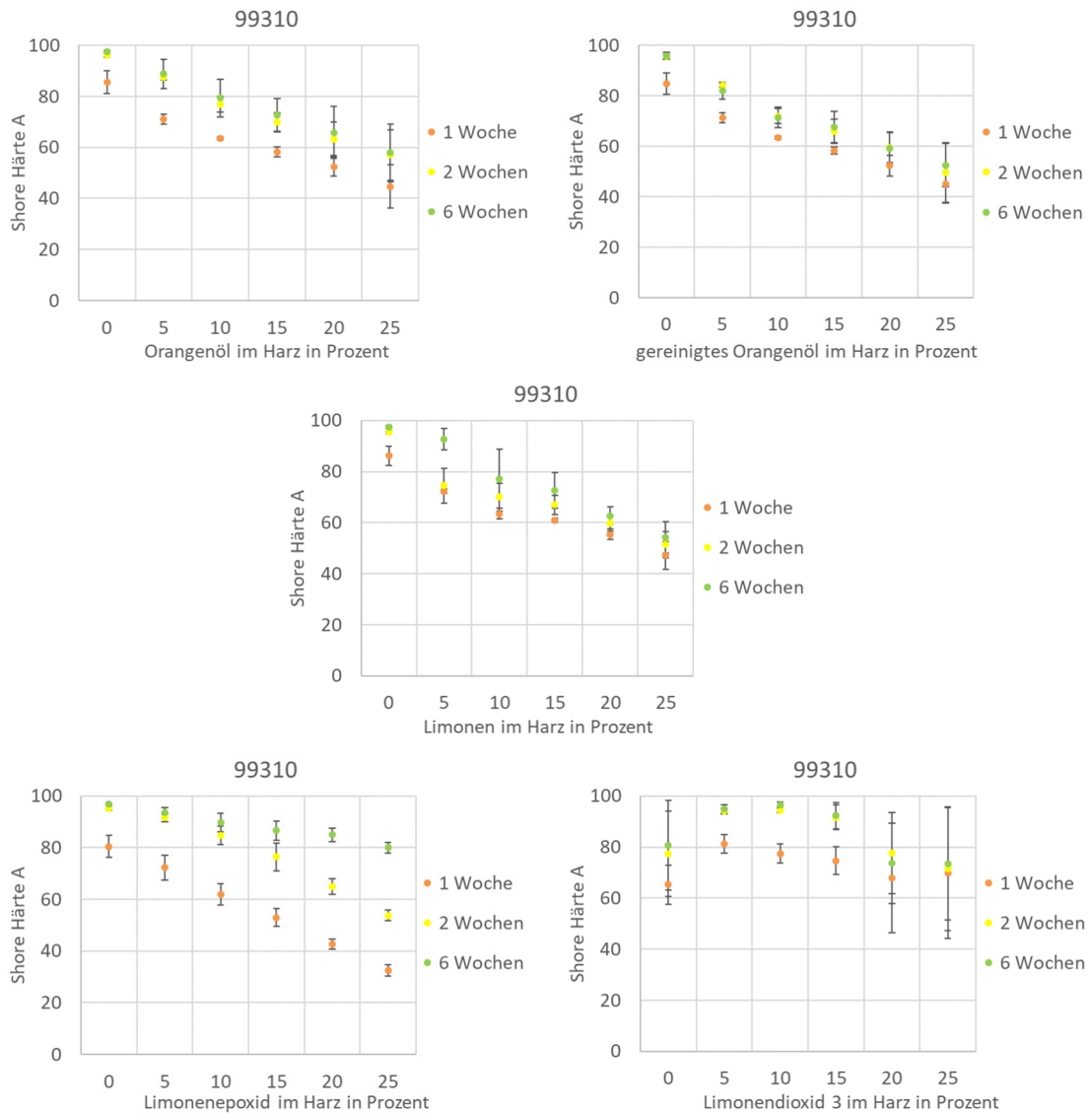




**Abbildung 4-13:** Temperaturverlauf während der Aushärtung bis zum Erreichen der Topfzeit (Mischung 99310)

Die unmodifizierten Mischungen 99110 und 99220 entwickelten eine hohe Exothermie im Mittel bis zu 70 – 75 °C innerhalb von etwa einer Stunde und schäumten auf. Die Mischungen 99310, 99410 und 99530 härteten bei einer Temperaturentwicklung von weniger als 50 °C ohne Schaumbildung aus. Da für jeden Versuch mit Zusätzen jeweils eine Nullprobe ohne Zusätze mitgeführt wurde, konnte die Vergleichbarkeit der Messungen an diesen Proben ermittelt werden. Die Abweichung bei den Maximaltemperaturen betrug dabei etwa 2 - 8 °C, die Reaktionszeit variierte stärker um etwa 4 - 13 Minuten. Kaltgepresstes Orangenöl und gereinigtes Orangenöl besaßen einen geringen Einfluss auf die Reaktionszeit und die Probenerwärmung bei nicht schäumenden Proben. Sie verringerten die Exothermie um etwa 5 - 10 % mit zunehmendem Anteil. Eine Verringerung und Verlangsamung der Eigenerwärmung durch Verminderung der Schaumbildung konnte bei den aufschäumenden Systemen 99110 und 99220 beobachtet werden. Die Proben erreichten mit 54,6 - 65,6 °C und 50 - 59,5 °C eine um 15 - 30 % geringere Endtemperatur und erwärmten sich um bis zu 20 % langsamer. Limonen wurde als Referenzmaterial verwendet, um den Einfluss störender Substanzen in den beiden Ölen zu identifizieren. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zum Einfluss der beiden Orangenöle auf das Erwärmungsverhalten beobachtet werden. Steigende Anteile Limonenepoxid führten zu einer deutlich beschleunigten Temperaturentwicklung um 30 - 60 % und somit zu kürzeren Topfzeiten. Die erreichbaren Maximaltemperaturen der anderen Mischungen wurden mit den weniger reaktiven Harzen 99410 mit 51,3 °C und 99530 mit 54 °C um etwa 30 % und 65 % überschritten. Es kam zu einer leichten Verringerung der Eigenerwärmung durch Verminderung der Schaumbildung bei den Systemen 99110 mit 59,4 °C und 99220 mit 67,6 °C um etwa 10 %. Mit zunehmendem Anteil an Limonendioxid erhitzten sich die Harze um 75 - 85 % schneller als Proben ohne Zusatz. Mit steigendem Anteil

schäumten alle Probenvarianten auf. Bei 99220 kam es zu einem deutlichen Überkochen der Proben ab 10 m% Anteil an Limonendioxid. Bei 99410 und 99530 kochten die Proben ab 20 m% Limonendioxidanteil über, bei Mischung 99310 erst ab 25 m% Anteil. Die Maximaltemperaturen wurden auf bis zu 122 °C bei 99530 mit Limonendioxid um 50 - 40 % gesteigert.

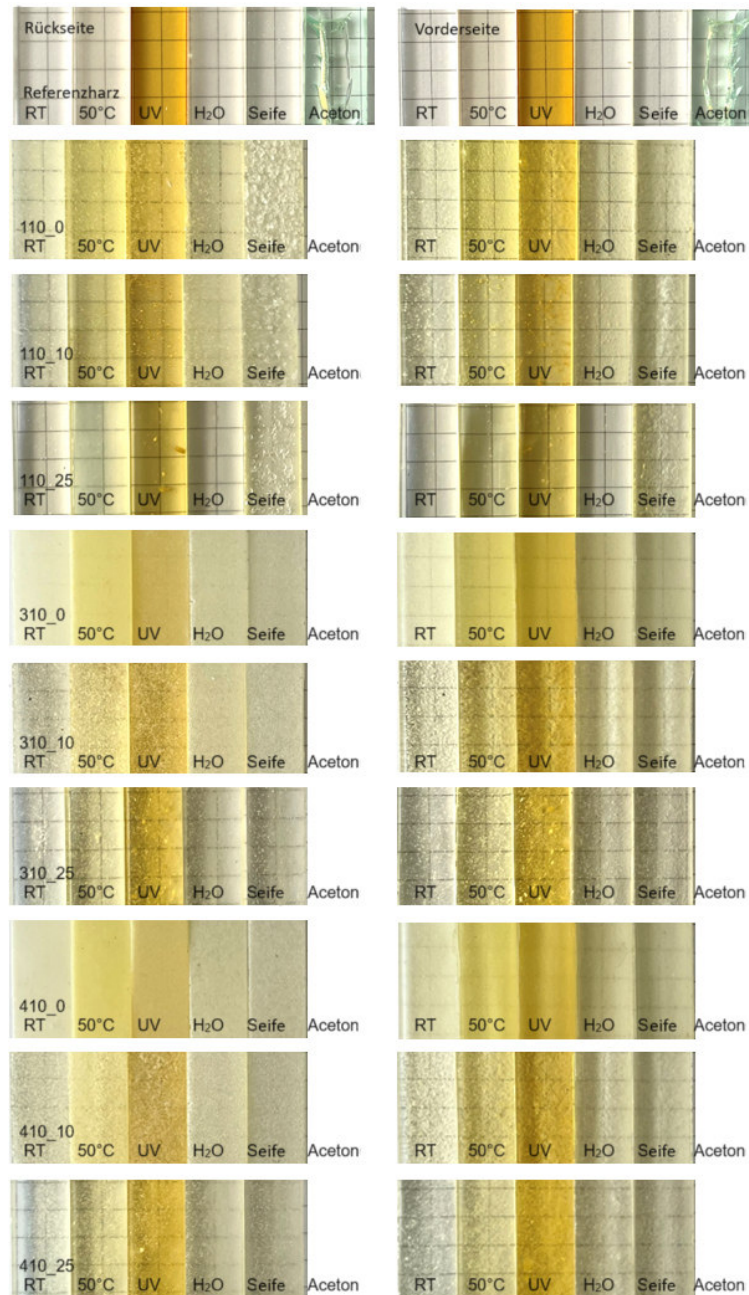


**Abbildung 4-14:** Shore Härte A Messung nach einer Woche, zwei Wochen und sechs Wochen Aushärtung bei Raumtemperatur 23 °C, Feuchte unregelt (Mischung 99310)

Die weitere Beurteilung der erzeugten Systeme erfolgte über eine physikalisch-mechanische Charakterisierung. Es wurden die erreichbaren Shore-Härten A nach einer Woche, zwei Wochen und sechs Wochen Aushärtung bei Raumtemperatur ausgewertet, dargestellt am Beispiel der Mischung 99310 (vgl. Abbildung 4-14). Das Ziel war ein Shore A > 80 nach einer Woche Härtung bei Raumtemperatur mit geringer Nachhärtung im Verlauf von weiteren sechs Wochen. Die Nullproben ohne Zusätze (je 7 Proben) wurden bei jeder Zusatzvariante an Orangenöl und Limonenderivaten mit angesetzt und zeigten eine sehr gute Wiederholbarkeit.

Die aus sechs Messpunkten gemittelten Shore A Werte der Proben ohne Zusätze erreichten ihre Endfestigkeit nach zwei Wochen, danach erfolgte nur noch eine geringe Nachhärtung. Eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse konnte über den Vergleich von je sieben separaten Probenansätzen gezeigt werden. Mit allen Härtersystemen wurde die Vorgabe von Shore A 80 ab zwei Wochen Härtung überschritten. Der Wert konnte nur vom System 99310 bereits nach einer Woche Härtung erreicht werden. Die Mischungen 99310 und 99410 erreichten nach zwei Wochen Härtung bereits Shore A 90, ab diesem Wert wurde der Grenzbereich der Messgerätenauigkeit erreicht. Schaumbildung bei den Proben führten zu ungenauen und stark schwankenden Messwerten durch Einbrechen der Messnadel in Poren und durch die unebenen Oberflächen. Die Aushärtung der Reaktionsharzmischungen wurde durch den Zusatz von den Orangenölen und Limonenepoxid im Vergleich zum ursprünglichen Harzsystem verlangsamt. Auch die Nachhärtung der Proben war nach zwei Wochen eher gering. Die erreichbaren Shore-Härten A der verschiedenen Systeme sanken bei Zugabe der Orangenöle und Limonenepoxid bei 5 – 25 m% Zusatz annähernd linear ab. Mischungen mit Zusätzen aus Orangenöl und gereinigtem Orangenöl zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Aushärtung. Die niedrigsten Shore-A-Werte lagen bei den weniger exothermen Harzvarianten 99310, 99410 und 99530 bei etwa 60 - 70 und bei den stark exothermen Mischungen 99110 und 99220 bei weniger als 40. Mit Limonenepoxid zeigten die Proben nach einer Woche eine geringere Aushärtung, aber höhere Endwerte von Shore A etwa 80 für die weniger exothermen Mischungen und Shore A etwa 60 für die stark exothermen Mischungen nach sechs Wochen. Bei Zusatz von Limonendioxid verliefen die Shore A Werte zwischen 5 – 25 m% Zusatz nicht linear. Die hohen Abweichungen der Werte kamen hauptsächlich durch das starke Aufschäumen der Proben zustande. Die Messung der Shore A Werte konnte bei den geschäumten Proben keine zuverlässigen Werte erzielen. Erkennbar war, dass nach einer Woche bei 99310 und nach zwei Wochen bei 99110 keine signifikante Nachhärtung eintrat, mit Endwerten nach sechs Wochen von Shore 70 - 80. Bei den Systemen 99530 und 99220 konnte mit Limonendioxid eine leichte Erweichung der Proben nach 2 Wochen festgestellt werden. Es wurden nach sechs Wochen Härtung Shore A Werte von 45 - 60 bei hohen Standardabweichungen erreicht.

Standardbiegeprüfkörper mit den Abmaßen 80 x 10 x 4 mm wurden für 1.000 h einem Langzeittest unterzogen. Hierfür wurden die Proben trocken mit UVA-Strahlung bewittert. Da hierbei eine Temperatur von 50 °C entstand, wurden separat Proben bei 50 °C eingelagert, um den Einfluss der Temperatur vom Einfluss der UV-Strahlung unterscheiden zu können. Im Anschluss wurde die Veränderung der Oberflächenstruktur und Farbigkeit beurteilt. Eine Chemikalienlagerung erfolgte bei einer Raumtemperatur von 24 °C für jeweils eine Woche in den Prüfmedien deionisiertes Wasser (pH 5), Seifenlauge (pH 8) und Aceton. Für die Langzeituntersuchungen wurden nur die Mischungen 99110, 99310 und 99410 ohne Zusätze und mit jeweils 10 m% und 25 m% Limonendioxid eingesetzt. Als Referenz wurde jeweils eine Probe bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss eingelagert. Die Ergebnisse sind jeweils für die Vorder- und Rückseite der Proben in Abbildung 4-15 aufgeführt.

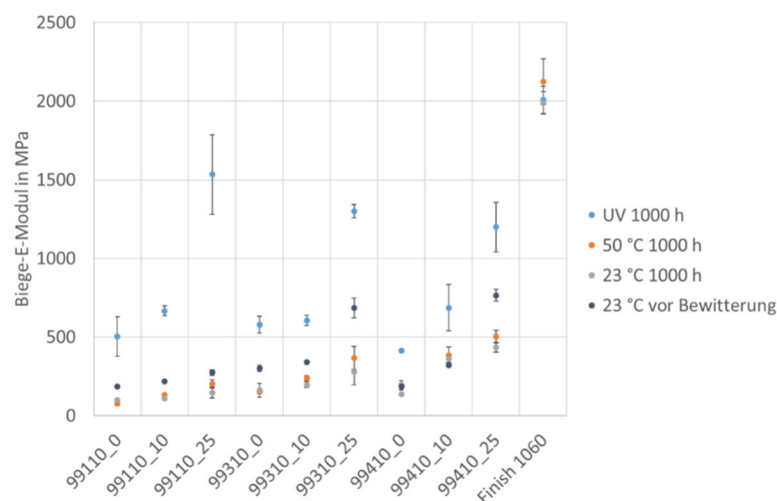


**Abbildung 4-15:** Alterungstest durch Temperatur, UV-Licht und Chemikalien

Das Referenzharz Finish 1060 wies nach einer Alterung bei 50 °C für 1.000 h im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur eine geringe Vergilbung auf. Die Lagerung unter UV-Strahlung führte zu einer deutlichen Braunfärbung. Die Oberflächenstruktur wurde nicht beeinflusst. Die Lagerung in Wasser und Seifenlauge führte zu keiner erkennbaren Veränderung der Proben. Die Lagerung in Aceton färbte die Proben grünlich, führte zu einem Aufquellen und einer starken Rissbildung. Die biogenen Harze ohne Zusätze vergilbten sichtbar sowohl unter Temperatur- als auch unter UV-Einfluss. Der Zusatz von Limonendioxid führte bei steigendem Anteil zu deutlich durchsichtigeren Proben. Auch die Vergilbung dieser Proben war bei Temperatureinfluss erkennbar geringer. Auf die Vergilbung bei UV-Strahlung hatte Limonendioxid keinen Einfluss. Die Oberflächen der Proben wurden nicht verändert. Alle Mischungen ohne Zusätze und mit Limonendioxid erwiesen sich als nicht beständig gegenüber Aceton. Die Prüfung wurde

nach einem Tag Einlagerung abgebrochen, da die Proben in Bruchstücke zerfielen. Eine Einlagerung in Wasser führte zu einer weichmachenden Wirkung auf die Proben, die nach Trocknung reversibel war. Der pH-Wert des Wassers wurde auf pH 4 um eine Einheit abgesenkt. Die Einlagerung in Seifenlauge erweichte die Proben ebenfalls. Bei den Biegeproben war ein Teil des Härterers als Partikel auf die Unterseite der Proben, bedingt durch das Herstellungsverfahren, abgesunken. Diese Härter-Partikel wurden durch die Seifenlauge aufgelöst, dies führte zu einer deutlichen pH-Wertsenkung um 4 Einheiten auf pH 4. Die Beimischung von Limonendioxid sorgte für eine bessere Löslichkeit der Härter-Substanzen in den Mischungen, dies zeigte sich einerseits in der höheren Transparenz der Proben und andererseits in geringerer Löslichkeit der Härter-Partikel in der Seifenlauge. Die Oberseiten der Proben waren durch die Einlagerung in Wasser und Seifenlauge optisch nicht erkennbar beeinflusst.

Zur Bestimmung des Biege-E-Moduls wurden ausgehärtete Proben mit den Maßen 60 x 10 x 4 mm, hergestellt nach Verfahren B Kapitel 4.4.1 und nachträglich gekürzt, in einer dynamisch-mechanischen Prüfeinrichtung in einer Dreipunkt-Biegevorrichtung einer Last von 3 N/min bis 18 N/min bei Raumtemperatur (23 °C) unterworfen. In Abbildung 4-16 sind die Biege-E-Modul-Werte der Mischungen 99110, 99310 und 99410 mit und ohne Zusätze von Limonendioxid, vor und nach Alterung, dargestellt.

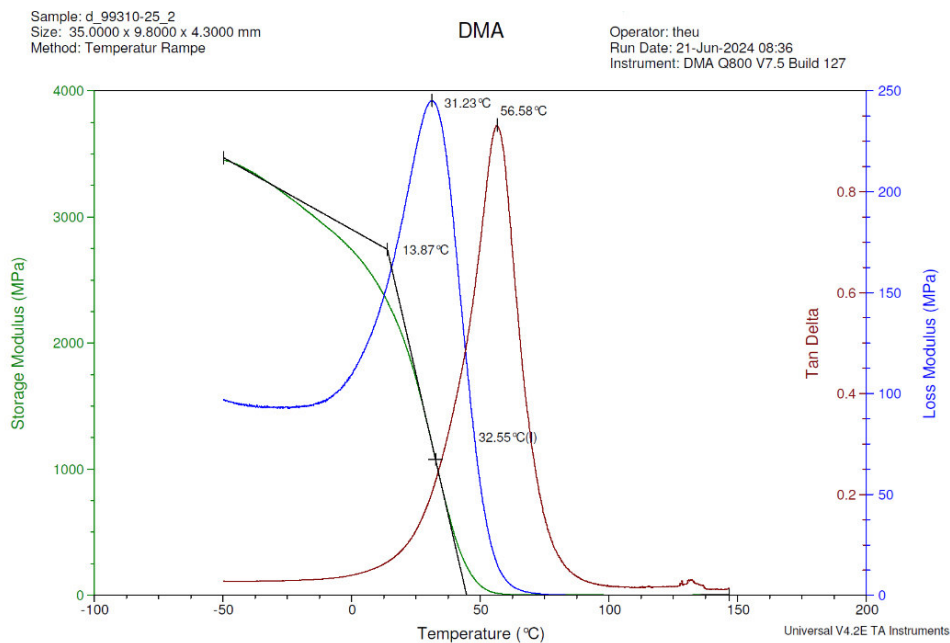


**Abbildung 4-16:** Biege-E-Modul (Mittelwerte  $N = 3$  vor Alterung;  $N = 2$  nach Alterung) der Mischungen 99110, 99310 und 99410 mit und ohne Zusätze von Limonendioxid, vor und nach Alterung

Das Biege-E-Modul aller biogenen Harz-Mischungen wurde vor Alterung der Proben bestimmt. Die Werte lagen ohne Limonenderivate zwischen  $185 \pm 20$  MPa (99110, 99410) und  $300 \pm 20$  MPa (99310). Mit steigendem Anteil an Limonendioxid stiegen die Biege-E-Modul Werte an. Die Steigerung war bei Mischung 99110 auf bis zu  $275 \pm 20$  MPa moderat, bei 99410 mit bis zu  $685 \pm 60$  MPa und 99410 bis zu  $765 \pm 40$  MPa sehr deutlich. Nach Alterung bei 23 °C sanken die Biege-E-Modul Werte um etwa die Hälfte. Die Werte der Referenzprobe Finish 1060 lagen bei etwa  $2000 \pm 70$  MPa. Eine Alterung bei 50 °C führte zu bis zur Hälfte geringeren Werten. Eine Alterung unter UV-Strahlung beeinflusste die Referenzprobe kaum. Die biogenen Harze erfuhren eine Steigerung der

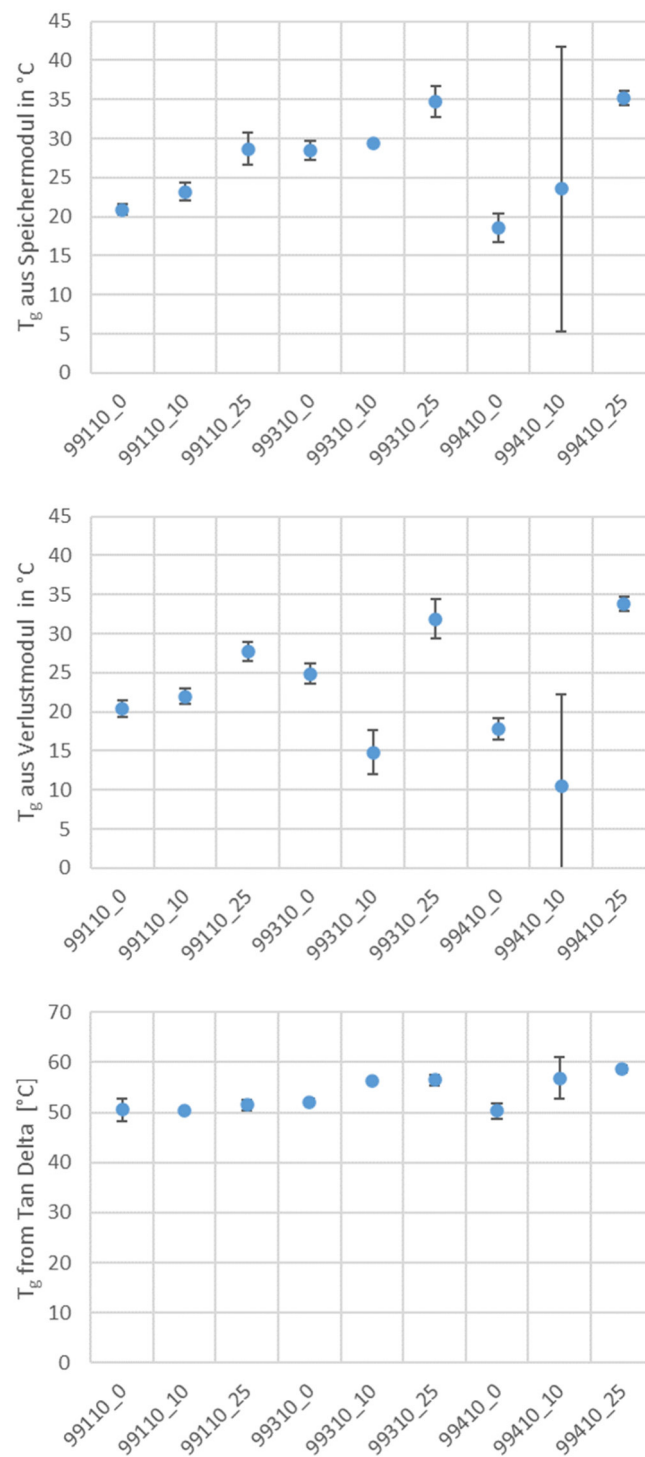
Biege-E-Modul Werte auf bis zu  $1535 \pm 250$  MPa bei der Mischung 99110 mit 25 m% Limonendioxid.

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) kann verwendet werden um die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) eines Epoxidharzes zu ermitteln. Hierfür wurden ausgehärtete Proben mit den Maßen 60 x 10 x 4 mm, hergestellt nach Verfahren B Kapitel 4.4.1 und nachträglich gekürzt, in einer dynamisch-mechanischen Prüfeinrichtung in einer Dreipunkt-Biegevorrichtung einer dynamischen Last unterworfen. Die Temperatur wurde mit 3 K/Minute von  $-50$  °C auf  $150$  °C erhöht. Dabei wurde die Durchbiegung des Prüfkörpers gemessen. Die Glasübergangstemperatur kann über den Wendepunkt des Speichermoduls bestimmt werden. Das Epoxid ändert seinen Zustand an diesem Punkt von glasartig zu gummiartig. Beim Speichermodul wird die elastische Eigenschaft des Epoxidharzes bestimmt. Diese nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Der Verlustmodul gibt die von der Probe absorbierte Energie an. Diese nimmt mit steigender Temperatur zunächst zu, da die inneren Bewegungen der Probe durch Reibung mehr Energie absorbieren können. Nach einem Maximum, an welchem der  $T_g$  bestimmt wird, fällt der Verlustmodul wieder ab. Der durch Tan Delta Peak ermittelte  $T_g$ -Wert ist der höchste Wert, der für ein Epoxid gemessen werden kann. Der Verlustfaktor Tan Delta gibt über das Verhältnis zwischen Verlustmodul und Speichermodul das Dämpfungsverhalten des Epoxids an [26]. Als Beispiel ist eine Messdatei der Mischung 99310 mit 25 m% Limonendioxid-Anteil dargestellt (vgl. Abbildung 4-17). Je Mischungsvariante wurden drei Proben gemessen und ein Mittelwert der  $T_g$ -Werte bestimmt. Diese sind in der unten aufgeführten Abbildung 4-18 grafisch dargestellt.



**Abbildung 4-17:** Beispiel-Messdatei der Mischung 99310 mit 25 m% Limonendioxid-Anteil





**Abbildung 4-18:** Glasübergangstemperatur (Mittelwerte  $n = 3$ ) aus Speichermodul, Verlustmodul oder Tan Delta für die Leinölepoxidharzsysteme 99110, 99310 und 99410 ohne Zusätze und mit 10 m% sowie 25 m% Limonendioxid

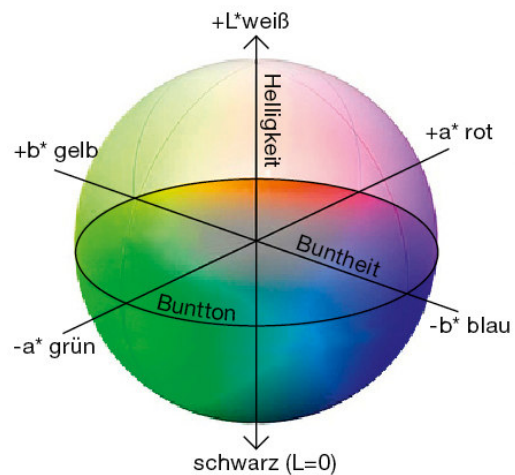
Die Mittelwerte der Glasübergangstemperaturen aus Speichermodul, Verlustmodul und Tan Delta der Mischungen 99110, 99310 und 99410 ohne Zusätze und mit 10 m% sowie 25 m% Limonendioxid sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

**Tabelle 4-6:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Glasübergangstemperaturen aus Speichermodul, Verlustmodul und Tan Delta

Probe n = 3	T <sub>g</sub> aus Speichermodul [°C]		T <sub>g</sub> aus Verlustmodul [°C]		T <sub>g</sub> aus Tan Delta [°C]	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
99110_0	21	1	20	1	51	2
99110_10	23	1	22	1	50	0
99110_25	29	2	28	1	51	1
99310_0	28	1	25	1	52	1
99310_10	29	0	15	3	56	0
99310_25	35	2	32	2	56	1
99410_0	19	2	18	1	50	2
99410_10	24	18	10	12	57	4
99410_25	35	1	34	1	59	1

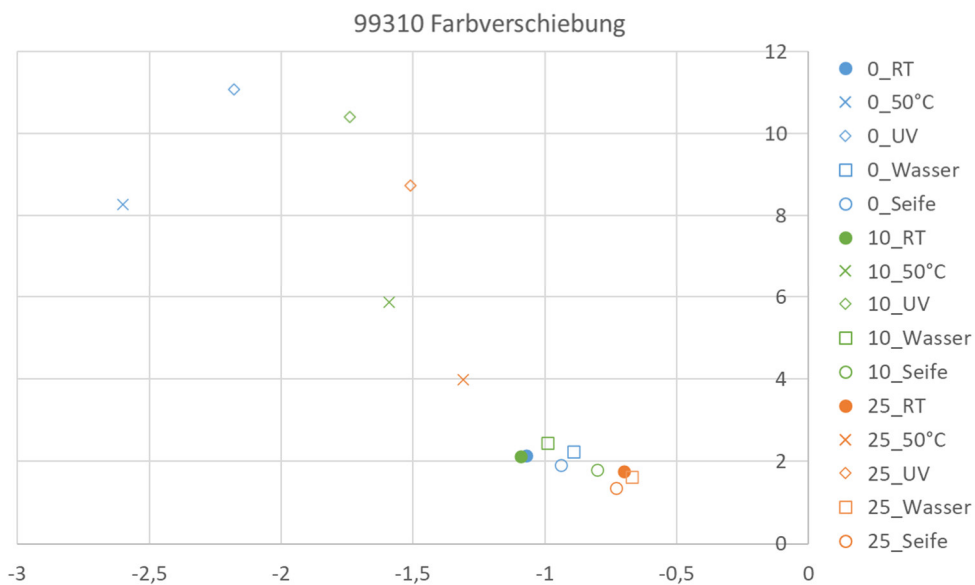
Die Mittelwerte der Glasübergangstemperaturen aus Speichermodul, Verlustmodul und Tan Delta der Mischungen 99110, 99310 und 99410 ohne Zusätze und mit 10 m% sowie 25 m% Limonendioxid waren sehr unterschiedlich. Während T<sub>g</sub> aus dem Speichermodul abgeleitet für alle Proben sehr homogene Werte ergab, variierte der Wert bei Ableitung aus dem Verlustmodul stärker. Bei T<sub>g</sub> aus tan Delta wurden die höchsten Kennwerte von bis zu 59 ± 1 °C bei Mischung 99410 mit 25 m% Limonendioxid erreicht. Hier war die Abweichung zwischen den Proben am geringsten. Der geforderte T<sub>g</sub> von etwa 60 °C wurde somit erreicht. Ein Einfluss des Limonendioxid-Anteils konnte hauptsächlich bei den Werten aus dem Speichermodul beobachtet werden. Hier stiegen die Werte linear mit steigendem Limonendioxid-Gehalt.

Die Messung der Farbänderung nach Alterung der Proben, bzw. nach Chemikalienlagerung erfolgte in Anlehnung an DIN 5033 unter der Normlichtart D65 mit einem Spektrophotometer. Verwendet wurde der Farbenraum CIE L\*a\*b\* (vgl. Abbildung 4-19). Die Farbmaßzahl a\* beschreibt die Rot-Grün-Achse, wobei ein positiver Wert für Rot und ein negativer für Grün steht. Die Gelb-Blau-Achse wird durch b\* beschrieben. Ein positiver Wert steht für Gelb und ein negativer für Blau. Durch L\* wird die Helligkeitsachse in Zahlen angegeben, ein L\*-Wert von 100 entspricht Weiß, ein L\*-Wert von 0 Schwarz. Die a\*-Werte reichen von ca. -170 bis +100, die b\*-Werte von -100 bis +150, wobei die Maximalwerte nur bei mittlerer Helligkeit bestimmter Farbtöne erreicht werden. Unterschiede zwischen zwei Farben können aus den Koordinaten von zwei Farbstandorten errechnet werden. Ein ΔE von eins entspricht einem geringen, aber noch sichtbaren Unterschied. Ein ΔE von fünf ist deutlich sichtbar. Die Messung der leicht opaken Proben erfolgte mit (SCI) oder ohne Glanz (SCE) anhand der reflektierten Strahlung der Lichtquelle D65 mit 10 Grad vor schwarzem Hintergrund. Für eine Durchlichtmessung waren die Probengrößen nicht ausreichend. Es wurde jeweils die berechnete Differenz zwischen der Bezugsprobe, die bei Raumtemperatur 23 °C gelagert worden war, und der jeweiligen gealterten Probe innerhalb eines Mischungssystems ausgewertet. Ein pauschaler Abzug des Hintergrunds war aufgrund der nur teilweisen Transparenz der Proben nicht möglich.

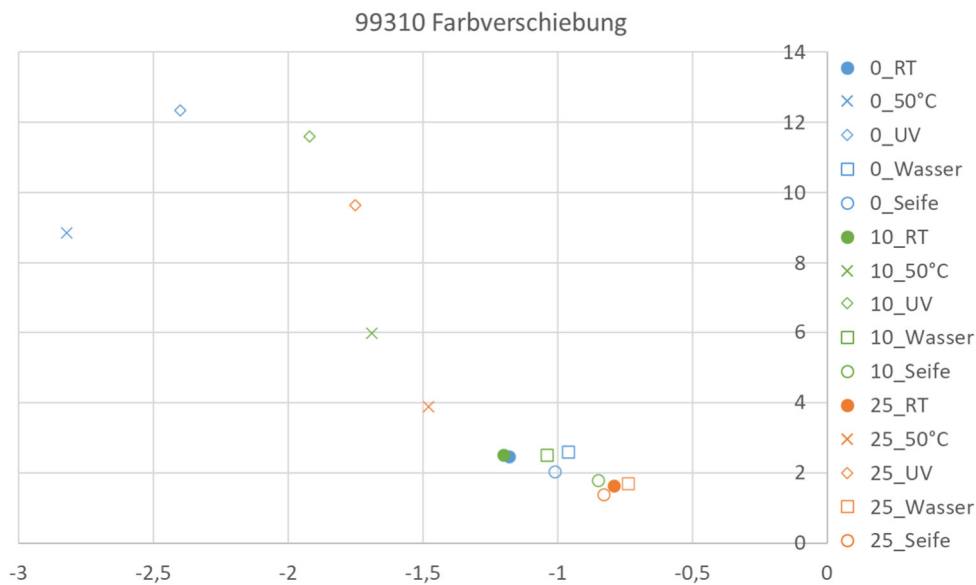


**Abbildung 4-19:** Farbraum CIE L\*a\*b\*

In Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 sind beispielhaft die Farbverschiebungen nach 1000 h (RT, 50 °C, UV) bzw. 1 Woche (Wasser, Seife, Aceton) Alterung der Mischung 99310 ohne Zusätze und mit 10 m% sowie 25 m% Limonendioxid nach CIE L\*a\*b\* dargestellt.



**Abbildung 4-20:** Farbänderung nach UV-Test Reflexion mit Glanz, Mischung 99310



**Abbildung 4-21:** Farbänderung nach UV-Test Reflexion ohne Glanz, Mischung 99310

Die Mischungen 99110, 99310 und 99410 lagen nach Alterung bei 23 °C unter Lichtabschluss im grün-gelben Farbbereich. Die Farbverschiebung zu einer wasserklaren Probe war dabei sehr gering, jedoch mit um die -1 (grün) und +3 (gelb) wahrnehmbar. Dies lag hauptsächlich an der leicht gelblichen Färbung des eingesetzten epoxidierten Leinöls. Bei Alterung unter UV-Strahlung und Temperatureinfluss wurde die Farbverschiebung in den gelblichen Bereich deutlicher. Mit Werten > 5 bei 50 °C-Lagerung war diese Farbverschiebung sichtbar. Bei Lagerung unter UV-Strahlung verschoben sich die Kennwerte auf der gelb-blau-Achse noch deutlicher mit > +10. Eine Alterung mit Wasser oder Seifenlauge hatte keinen Einfluss auf die Farbgebung. Das Referenzharz Finish 1060 wies eine gute Farbbeständigkeit bei Lagerung in Wasser, Seifenlauge und 50 °C auf. Eine Lagerung in Aceton führte zu einer grünlichen Färbung. Eine UV-Bestrahlung verschob die Farbkennzahlen deutlich in den gelb-roten Bereich mit bis zu +14 auf der gelb-blau Achse.

#### 4.5 Überprüfung und Charakterisierung des Epoxidharzsystems zur Verwendung in FKV

##### Auswahl von Faserverstärkungen und einem Referenz-Harz-System

Das AP 6 umfasste Versuche zur Verarbeitung naturfaserbasierter Textilien mit unterschiedlichen Harzsystemen. Im ersten Schritt erfolgte eine Festlegung von Faserart und Halbzeugen. Die Recherche aus AP 2 ergab, dass unterschiedliche Faserarten als Verstärkungsfasern in Forschungsprojekten untersucht wurden. Allerdings haben sich nach aktuellem Stand vorrangig Flachsfasern als industriell einsetzbar herausgestellt. Daher wurden auch für dieses Forschungsvorhaben Flachsfasern als biobasiertes Verstärkungsmaterial gewählt. Dies hat einerseits Vorteile hinsichtlich der Halbzeug-Verfügbarkeit (Anbau in Europa, breite Marktverfügbarkeit) andererseits lassen sich so die Projektergebnisse besser auf industrielle Anwendungen übertragen. Flachsfaserhalbzeuge stehen als Gewebe oder Gelege zur Verfügung, beide Halbzeug-Arten wurden im Projekt zur

Versuchsdurchführung ausgewählt. Die Wahl fiel auf ein unidirektionales Gelege (UD-Gelege) des Herstellers Bcomp (Amplitex UD 300 g/m<sup>2</sup>) sowie ein Gewebe des belgischen Herstellers Flaxco (Gewebe Körper 2/2 300 g/m<sup>2</sup>). Abbildung 4-22 stellt die beiden ausgewählten Halbzeuge gegenüber.



**Abbildung 4-22:** Darstellung der Flachsfaserhalbzeuge; **Links:** Flachswebgewebe der Firma Flaxco; **Rechts:** UD-Gelege der Firma Bcomp

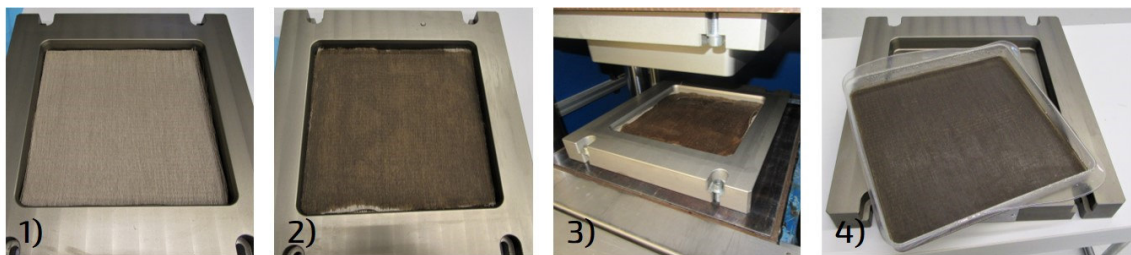
Um Vergleichswerte zu dem neuartigen, zu entwickelnden biogenen Harz-System auf Basis von Orangenöl zu generieren, wurde ein Matrixmaterial aus den Rechercheergebnissen des AP 2 ausgewählt. Aufgrund guter Verfügbarkeit sowie bestehenden Erfahrungswerten wurde das bereits industriell eingesetzte Harz GreenPoxy56 sowie der passende Härter SD7561 des Herstellers Sicomin gewählt. Es handelt sich um ein Epoxidharz-System, welches im gemischten Zustand einen Anteil nachwachsender Rohstoffe von ca. 41 m% aufweist. Es ist für die Verarbeitung in allen für Faserverbundwerkstoffe gängigen Verfahren geeignet.

### **Vorversuche zur Verarbeitbarkeit von Naturfasern im Nasspressprozess**

Um bereits vor der Verarbeitung der biogenen Orangenöl-Harze ein Verständnis für die optimalen Prozess- und Verarbeitungsparameter zu entwickeln, wurden Vorversuche mit dem Referenzharz Sicomin GreenPoxy56 durchgeführt. Ziel war die Bestimmung der Anteile von Harzmatrix und Faserverstärkung, um eine definierte und reproduzierbare Plattendicke im Nasspressprozess zu erzeugen. Zielgröße war eine Plattendicke von ca. 4 mm. Außerdem wurde der Auftrag des Harzes auf die Fasern vor dem Pressprozess variiert. Für das Nasspressen wurde ein Plattenwerkzeug mit einer quadratischen Grundfläche von 300 x 300 mm und variabler Plattendicke genutzt.

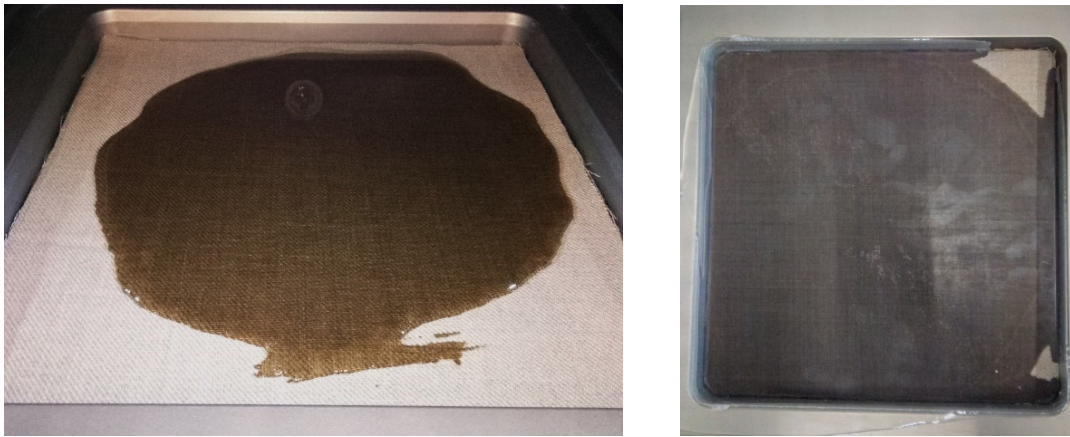
Die Vorversuche ergaben für das Flachsgelege eine optimale Lagenanzahl von 12 Lagen bei einer Presskraft von ca. 20 kN, um die Zielplattendicke zu erreichen. Bei der Gewebevariante wurden bei gleichen Pressparametern 8 Lagen für eine Plattendicke von 4 mm benötigt. Der Zuschnitt der Textilien erfolgte durch einen CNC-Cutter der Firma ARISTO Cutting Solutions (ARISTOMAT TL 1617). Die benötigte Harz-Härter-Menge wurde empirisch ermittelt und betrug ca. 300 g, um eine vollständige Tränkung der Lagenpakete zu gewährleisten. Harzüberschuss wurde durch den Pressvorgang aus dem Werkzeugspalt herausgedrückt. Beim Tränken der Fasern mit dem Harzsystem bewährte sich nachfolgend beschriebener Ablauf.

Um eine vollständige Tränkung des Faserstapels zu gewährleisten, wurde zunächst ein Teil des Harzansatzes auf der Werkzeugunterseite verteilt. Anschließend wurden vier Zugschnitte des Faserhalbzeuges auf die benetzte Werkzeugfläche gelegt und darauf ein weiterer Teil des Harzansatzes gleichmäßig verteilt. Mittels Entlüftungsrolle wurden die Fasern vorimprägniert. Die Schritte wurden wiederholt, bis alle Faserlagen eingelegt und mit Harz benetzt waren. Anschließend wurde die Presse geschlossen und eine Presskraft von ca. 20 kN aufgebaut. Die Aushärtung erfolgte dem Datenblatt entsprechend für eine Zeitdauer von 24 h bei Raumtemperatur. Durch dieses Vorgehen konnten reproduzierbar vollständig getränkte Lamine mit einer Stärke zwischen 3,9 mm und 4,1 mm hergestellt werden. Durch Auswiegen der Faser- und Harzmasse vor der Verarbeitung und einen Abgleich mit der Plattenmasse nach dem Pressprozess wurden Faser- und Harzmassegehalte von ca. 55 % ermittelt. Abbildung 4-23 stellt den Pressprozess dar.



**Abbildung 4-23:** Vorgehensweise Pressprozess der Vorversuche, von links nach rechts: **1)** Trockenes Flachsfasergelege im Unterwerkzeug; **2)** Harzsystem auf Faserstapel verteilt, imprägniertes Textil; **3)** Unterwerkzeug in der Presse; **4)** Platte mit Harzüberstand nach Pressprozess

Es wurde weiterhin versucht, die gesamte Harzmenge mittig auf die Oberseite des Flachsfaserstapels zu applizieren und ein Durchimprägnieren während des Pressvorgangs zu erreichen. Dies gelang jedoch nicht, es kam zu trockenen Bereichen, in welche das Harzsystem beim Fließen nicht gelangte (vgl. Abbildung 4-24). Dies kann auf die Beschaffenheit des Werkzeugs zurückzuführen sein, welches einen Spalt zwischen Ober- und Unterwerkzeug aufweist. Das fließende Harz trat somit bereits aus dem Werkzeug aus, bevor eine gleichmäßige Verteilung erfolgte. Ein Druckaufbau und eine gleichmäßige Harzverteilung im Werkzeuginneren waren somit nicht möglich. Weiterhin kam es zu einer großen Anzahl von Lufteinschlüssen auf der Plattenseite, welche nicht initial mit dem Harz benetzt wurde. Somit ist vor dem Nasspressprozess eine gleichmäßigere Harzverteilung notwendig.



**Abbildung 4-24:** Mittige Harzverteilung auf Faseroberfläche; **Links:** Zentrale Harzverteilung im Werkzeug; **Rechts:** Ausgehärtete Platte mit trockenen Stellen

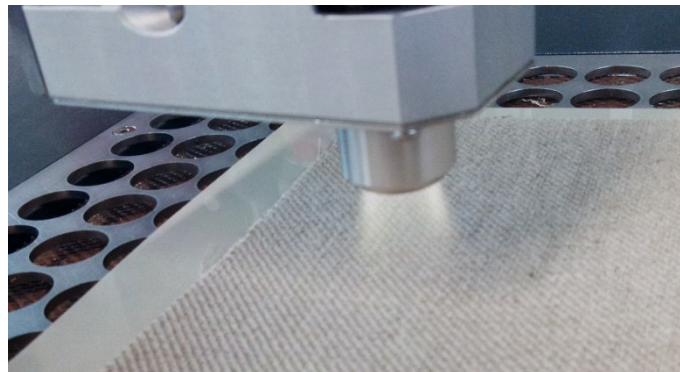
### Untersuchungen zum Einfluss der Faservorbehandlung auf die mechanischen Verbundeigenschaften

Aufgrund des natürlichen Wachstums von Pflanzenfasern stellen Naturfaserverstärkungen eine Herausforderung hinsichtlich der Homogenität der Materialeigenschaften dar. Faservorbehandlungen können die Verbundeigenschaften der Composite verbessern und vereinheitlichen. Daher wurden Vorversuche durchgeführt, in welchen zunächst der Einfluss verschiedener Vorbehandlungstechniken auf die Verbundeigenschaften untersucht wurde. Zur Verfügung standen die Behandlungsverfahren Atmosphärendruckplasma und Piezoplasma sowie das Trocknen der Fasern unter Temperatur und Vakuumeinfluss. Aus jeweils vorbehandelten sowie nicht vorbehandelten Faserhalbzeugen wurden zunächst Platten im Nasspress-Verfahren hergestellt, wofür das Referenzharzsystem GreenPoxy56 als Matrixmaterial verwendet wurde. Aus den Platten wurden Prüfkörper entnommen und die mechanischen Eigenschaften ermittelt. Es wurden mechanische Prüfungen mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Biegeprüfung nach DIN EN ISO 14125
  - o Prüfkörper: 120 x 15 mm
  - o Geschwindigkeit: 2 mm/min
  - o Messung Durchbiegung: Traversenweg
- Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-4
  - o Prüfkörper: 250 x 25 mm mit Krafteinleitungselementen
  - o Geschwindigkeit E-Modul: 2 mm/min
  - o Dehnungsmessung E-Modul: Ansatz-Extensometer (ZwickRoell digiClip)
  - o Prüfgeschwindigkeit nach E-Modul: 5 mm/min bis Bruch
- Ermittlung der Schlagzähigkeit (Charpy) nach DIN EN ISO 179
  - o Prüfkörper: 52 x 10 mm
  - o Schlagpendel: 2 J bzw. 4 J

Die Vorbehandlungen wurden sowohl einzeln als auch in Kombination miteinander untersucht. Für die Plasmavorbehandlung wurde ein Atmosphärendruck-Rotationsplasma der Firma Plasmatreat verwendet. Die Faserhalbzeuge wurden rasternd unter der

Plasmaquelle hindurchbewegt, bis alle Halbzeug-Bereiche Kontakt zur Plasmaquelle hatten. Die Plasmabehandlung mittels Rotationsplasma ist nachfolgend in Abbildung 4-25 dargestellt.



**Abbildung 4-25:** Behandlung der Flachsfasern mit einem Atmosphärendruck-Rotationsplasma. Zusätzlich wurde eine Plasmabehandlung mittels Piezoplasma (Reylon Plasma PiezoBrush PZ3) durchgeführt. Aufgrund der schmalen Dimension der Plasmaquelle (max. Behandlungsbreite von ca. 29 mm), konnte jedoch eine gleichmäßige und flächendeckende Behandlung der Flachshalbzeuge durch eine manuelle Führung nicht gewährleistet werden. Weitergehende Untersuchungen wurden daher nicht durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Fasertrocknung auf die Verbundeigenschaften wurden die Fasern bei einer Temperatur von ca. 85 °C für eine Zeit von mindestens 2 h in einem Vakuumofen temperiert (Haereus T5050). Naturfasern nehmen abhängig von der umgebenden Luftfeuchtigkeit einen bestimmten Masseanteil Wasser auf, welcher durch die Trocknung entfernt werden soll.

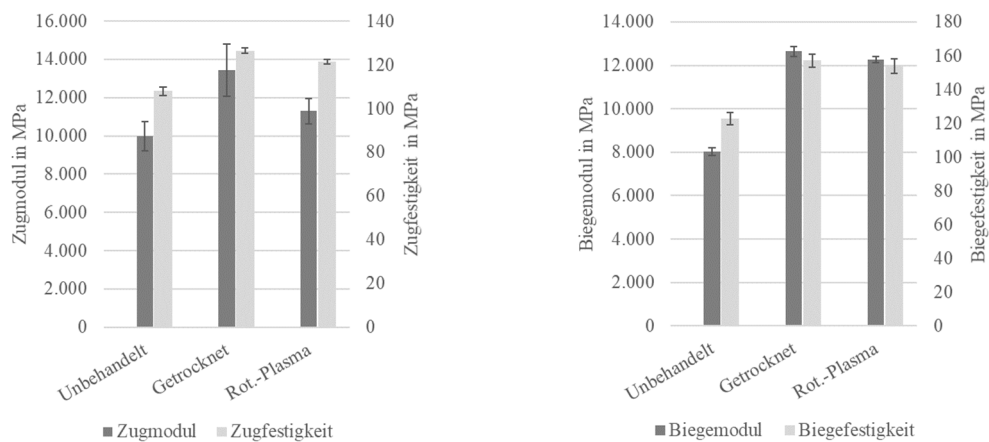
Nach jedem Vorbehandlungsschritt wurde die Masse der Halbzeuge ermittelt und mit dem Zustand vor der Behandlung verglichen. Es wurde festgestellt, dass die Behandlung mittels Atmosphärendruckplasma die Masse des Faserhalbzeugs um ca. 2 % verringerte. Eine zusätzliche Trocknung der Flachsfasern unter Vakuum bewirkte eine weitere Massereduktion um ca. 3 %. Eine Trocknung ohne zusätzliche Plasmabehandlung eine Massereduktion von 5 - 5,5 %. Die Ergebnisse decken sich mit denen einer früheren am SKZ durchgeführten wissenschaftlichen Arbeit [27]. Im Zuge dieser wurde auch festgestellt, dass nach der Trocknung der Fasern diese durch den Einfluss von Luftfeuchtigkeit ihre ursprüngliche Faser Masse wieder einstellen. Es konnte bereits nach einer Zeit von 10 min eine Massezunahme von 1 % nachgewiesen werden. Nach der Faservorbehandlung sind die Fasern daher schnellstmöglich weiterzuverarbeiten.

Nach der Faservorbehandlung wurden Platten im Nasspressprozess hergestellt, wie zuvor bei den Vorversuchen beschrieben. Anschließend wurden mithilfe einer Bandsäge und einem Parallel-Anschlag Prüfkörper entnommen und nach einer Temperierung auf Normklima (> 24 h) mechanische Prüfungen durchgeführt.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der einzelnen Varianten zeigte unterschiedliche Einflüsse der Flachsvorbehandlung auf die ermittelten Kennwerte. Nachfolgend wird zunächst der Einfluss einzelner Vorbehandlungsschritte auf die



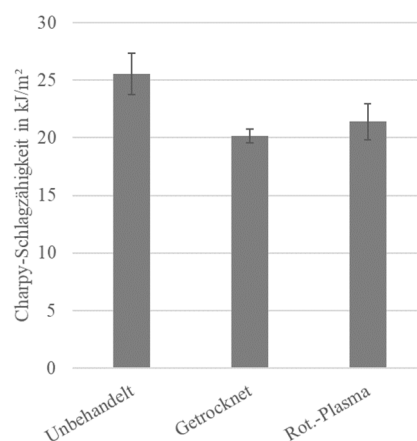
gewebeverstärkten Lamine diskutiert. Die Ergebnisse von Zug- und Dreipunktbiegeversuch sind in Abbildung 4-26 gegenübergestellt.



**Abbildung 4-26:** Gegenüberstellung von Steifigkeit und Festigkeit aus quasistatischen Prüfungen unterschiedlich vorbehandelter Gewebe-Flachsfaser-Lamine; **Links:** Zugversuch; **Rechts:** Dreipunktbiegeversuch

Bei den Zugeigenschaften wurde eine Erhöhung der Steifigkeit durch die Trocknung der Gewebe im Vergleich zur unbehandelten Variante festgestellt. Die Vorbehandlung mittels Rotationsplasma resultierte ebenfalls in einem moderat erhöhten E-Modul, die Steigerung war jedoch im Durchschnitt geringer im Vergleich zur Trocknung. Außerdem konnte durch beide Vorbehandlungsmethoden gleichermaßen eine Steigerung der Zugfestigkeiten erreicht werden (vgl. Abbildung 4-26 links). Die Auswertung der Dreipunktbiegeversuche ergab eine deutliche Steigerung von Biegesteifigkeit und -festigkeit sowohl bei der getrockneten als auch bei der plasmabehandelten Variante.

Weiterhin wurde die Charpy-Schlagzähigkeit der Verbunde bestimmt. Diese wurde durch beide Vorbehandlungen im Vergleich zur unbehandelten Variante gesenkt (vgl. Abbildung 4-27).

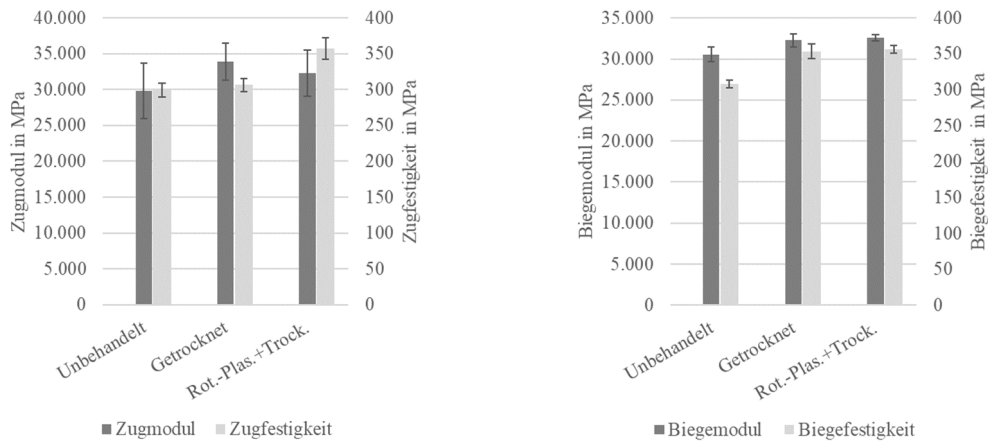


**Abbildung 4-27:** Gegenüberstellung der Charpy-Schlagzähigkeit unterschiedlich vorbehandelter, gewebeverstärkter Flachsfaser-Lamine

Nachfolgend wurden die Vorbehandlungsmethoden in Kombination untersucht, um einen Kopplungseffekt und eine weitere Steigerung der Kennwerte zu erreichen. Bei der kombinierten Vorbehandlung erfolgte dabei zunächst eine Behandlung mit

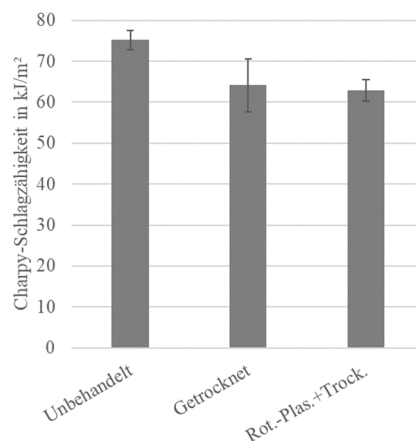
Rotationsplasma wie zuvor beschrieben. Unmittelbar im Anschluss wurden die plasmabehandelten Fasern dem Trocknungsprozess im Ofen unterzogen. Die Untersuchungen erfolgten anhand von unidirektional verstärkten Laminaten.

Bei den Zugeigenschaften (vgl. Abbildung 4-28) ließ sich eine Erhöhung der Steifigkeit durch die Vorbehandlung im Vergleich zur unbehandelten Variante beobachten. Dabei war die Steigerung des E-Moduls bei der getrockneten Variante am höchsten. Die Zugfestigkeit konnte durch die Trocknung der Fasern nicht gesteigert werden, wohingegen die Behandlung mit dem Plasma eine erhöhte Zugfestigkeit hervorrief.



**Abbildung 4-28:** Gegenüberstellung von Steifigkeit und Festigkeit aus quasistatischen Prüfungen unterschiedlich vorbehandelter UD-Flachsfaser-Laminare; **Links:** Zugversuch; **Rechts:** Dreipunktbiegeversuch

Die Auswertung der Dreipunktbiegeversuche ergab ein homogeneres Gesamtbild. Verglichen zur unbehandelten Variante stellte sich bei den beiden vorbehandelten Varianten eine Steigerung von Steifigkeit und Festigkeit ein. Dabei konnte jedoch zwischen den Vorbehandlungsmethoden kein Unterschied festgestellt werden.



**Abbildung 4-29:** Gegenüberstellung der Charpy-Schlagzähigkeit unterschiedlich vorbehandelter UD-Flachsfaser-Laminare

Bei der Untersuchung der Schlagzähigkeit nach Charpy wurde eine Verringerung der Schlagzähigkeit bei den vorbehandelten Flachsfasern im Vergleich zu der unbehandelten Variante festgestellt (vgl. Abbildung 4-29). Die vorbehandelten Varianten wiesen somit

verglichen zur unbehandelten Variante ein spröderes Materialverhalten auf. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Vorbehandlungen trat jedoch nicht auf.

Naturfasern wie Flachs bestehen zu einem großen Teil aus Cellulose und Hemicellulose und weisen somit einen hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen auf. Wassermoleküle aus bspw. Luftfeuchtigkeit diffundieren in amorphe Bereiche der Cellulose und brechen intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen auf. Der intermolekulare Abstand der Celluloseketten vergrößert sich, es kommt zu einer Quellung der Fasern. Dies hat einerseits negative Auswirkungen auf die mechanische Performance der Fasern selbst, als auch auf die Faser-Matrix-Anbindung. [28] Eine sorgfältige Trocknung der Fasern vor der faserverbundtechnischen Verarbeitung ist somit in Hinblick auf eine Steigerung der mechanischen Verbundeigenschaften notwendig.

Ein positiver Effekt durch eine zusätzlich zur Trocknung durchgeführte Plasmabehandlung konnte in den Vorversuchen nicht nachgewiesen werden. Für die weiterführenden Versuche wurde somit die Fasertrocknung unter Vakuumeinfluss als alleinige Vorbehandlung festgelegt.

### **Evaluation unterschiedlicher biogener Harz-Härter-Systeme auf Basis von Leinölepoxidharzen**

Im Zuge des Projekts war die Beimischung bestimmter Masseanteile orangenölbasierter Epoxide zu einem biobasierten Basisharz geplant. Aufgrund der sehr kleinen Molekülgröße des Limonens, wurde davon ausgegangen, dass ein reines Limonenharz sehr spröde werden könnte. Daher wurde es nur als Beimischung verwendet. Vom Projektpartner TÜBITAK wurden unterschiedlich aufgereinigte Orangenöle zur Epoxidierung an den Projektpartner Fraunhofer übergeben. In einem ersten Schritt wurde die Grundcharakterisierung des Basis-Harz-Härter-Systems, welches seitens des Projektpartners Fraunhofer IMWS entwickelt und bereitgestellt wurde, durchgeführt. Im Anschluss erfolgte die Übertragung der Erkenntnisse hinsichtlich Verarbeitung und Materialverhalten auf weitere Varianten unter Nutzung der Orangenöl-Epoxide. Zur Sicherung eines möglichst hohen biogenen Materialeinsatzes wurde festgelegt, die weitere Faserverbund-Charakterisierung ausschließlich auf Naturfaserverstärkungen zu beschränken.

Die Basis-Systeme setzten sich aus epoxidiertem Leinöl (Hersteller Traditem; 100 % biobasiert) als Harzkomponente sowie einer Mischung verschiedener Härter-Komponenten zusammen. Die Systemvarianten unterschieden sich dabei wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben in den Masseanteilen der Härter-Bestandteile Zitronensäure-Monohydrat (ZS), Maleinsäureanhydrid (MSA), Oxalsäure Dihydrat (OS) und Wasser (H<sub>2</sub>O). Die Gewichtsanteile der Einzelkomponenten beeinflussen Härungsverlauf sowie Exothermie der chemischen Reaktion. Rezepturen mit den Bezeichnungen 99310 und 99410 wurden zu unidirektional verstärkten Naturfaserverbunden verarbeitet und charakterisiert. Da es sich bei dem verwendeten Härter um ein Mehrkomponenten-System handelt, mussten die Einzelkomponenten zunächst miteinander vermischt werden. Herausfordernd war in dem speziellen Fall, dass das System aus mehreren pulverförmigen Feststoffen bestand, welche im Harzsystem nur teilweise löslich sind. Um eine Entmischung während des Imprägnier-

Prozesses zu vermeiden, musste die Homogenisierung des Harz-Härter-Gemischs mit großer Sorgfalt durch Dispergieren durchgeführt werden.

Zunächst erfolgten Verarbeitungsversuche mit der Variante 99410. Das MSA ist im Leinöl-epoxid bei erhöhten Temperaturen sehr gut löslich. Zur Herstellung eines 300 g-Ansatzes wurde daher als erster Schritt eine Menge von 240 g des ELO auf eine Temperatur von ca. 50 – 60 °C erwärmt und die zuvor abgewogene MSA-Masse schrittweise zugegeben und darin gelöst. Anschließend wurde der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Oxalsäure und Zitronensäure-Monohydrat wurden mit dem Wasser zu einer pastösen Masse verrührt. Die beiden angefertigten Ansätze wurden anschließend mithilfe eines Flügel-Rührers vermengt. Eine vollständige Homogenisierung konnte dadurch jedoch nicht erreicht werden, es kam zur Bildung von Agglomeraten.

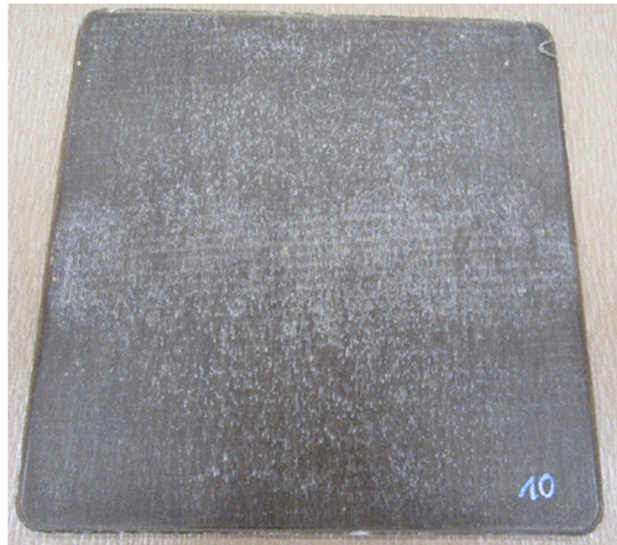
Die Herstellung einer NFK-Platte mit dem Harzsystem erfolgte wie nachfolgend beschrieben. Zunächst wurde ein Teil des Harzansatzes auf der Werkzeugoberfläche verteilt, es folgte abwechselndes Einlegen und Imprägnieren von je zwei Faserlagen. Die Verteilung des Harzes erfolgte mithilfe einer Entlüftungsrolle. Anschließend erfolgte der Pressprozess bei einer Presskraft von 20 kN für eine Zeitspanne von ca. 20 h. Das seitens Fraunhofer IMWS entwickelte Harzsystem wurde als ein bei Raumtemperatur härtendes System entwickelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde seitens Fraunhofer als „mittel“ angegeben (vgl. Kapitel 4.3.2). Um die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen, wurde für die Faserverbundherstellung zunächst eine Presstemperatur von 50 °C festgelegt. Die Platte zeigte nach der Entformung deutliche Abzeichnungen der pulverförmigen Härter-Komponenten auf den Platten-Oberflächen. Nachfolgende Abbildung 4-30 zeigt die Verteilung des Harzes im Lagenaufbau. Auffällig war außerdem, dass die Platte bei der Entformung insbesondere quer zur Faserausrichtung ein sehr elastisches, gummiartiges Biegeverhalten aufwies.



**Abbildung 4-30:** Herstellprozess einer NFK-Platte mit Harzsystem 99410; **Links:** Imprägnierung in der Form des Pressenwerkzeugs; **Rechts:** Oberfläche der entformten Platte nach Aushärtung

Bei der Verarbeitung einer weiteren Platte unterschied sich das Vorgehen lediglich in der Art der Dispergierung. Statt des Flügel-Rührers wurde ein Dispenser-Rührer verwendet. Dieser erzeugt eine viel höhere Scherwirkung und somit eine homogenere Verteilung von Feststoffen in einer Flüssigkeit. Nachteilig wirkte sich die Einbindung zahlreicher

Luftblasen im Gemisch aus. Nach dem Nasspressen der Platte zeigte sich eine gleichmäßigere Oberfläche, wobei weiterhin Ablagerungen der Härter-Komponenten sichtbar waren (vgl. Abbildung 4-31).



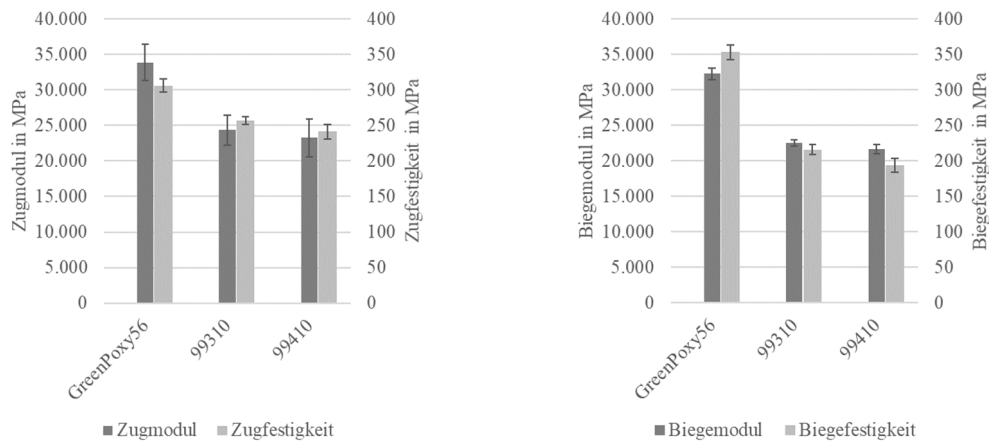
**Abbildung 4-31:** NFK-Platte der Härter-Variante 99410 mit homogenerer Dispergierung

Die Vorgehensweise wurde ebenfalls bei der Verarbeitung der Variante 99310 gewählt. Auch hier ergab sich eine feine Verteilung der Härter-Partikel an den Plattenoberflächen. Erkennbar ist eine lokale Härter-Ansammlung im mittleren Bereich der Platte. Diese ist darauf zurückzuführen, dass das Harzsystem linear in der Plattenmitte auf die Faserverstärkung gegossen und von da aus flächig über das gesamte Halbzeug verteilt wurde.

Beim Aushärtevorgang der verschiedenen Varianten konnten keine Unterschiede zwischen den Systemvarianten festgestellt werden. Die Härtung erfolgte bei einer Temperatur von 50 °C im Pressenwerkzeug über einen Zeitraum von ca. 20 h. Alle Platten waren nach der Aushärtezeit zwar formstabil und entformbar, allerdings insbesondere quer zur Faserrichtung sehr elastisch bzw. gummiartig.

Über einen Lagerzeitraum von mehreren Tagen bis hin zu mehreren Wochen konnte ein Nachhärteprozess beobachtet werden. Diese Nachhärtung konnte auch seitens Fraunhofer bei der Shore-A-Härtemessung von Reinharz-Proben festgestellt werden. Als Ursache dieses Effekts wird eine sterische Hinderung der Reaktion aufgrund des langkettigen Leinölepoxids vermutet. Hierzu sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Die mechanische Charakterisierung der Plattenvarianten ergab deutliche Unterschiede hinsichtlich Zug- und Biegeeigenschaften im Vergleich zum Referenz-Harzsystem von Sicomin. Abbildung 4-32 stellt die ermittelten Eigenschaften gegenüber. Erkennbar sind bei beiden ELO-Varianten signifikant geringere sowohl Zug- als auch Biegeeigenschaften. Die Zugsteifigkeit ist bei den Varianten 99310 und 99410 um 28 % bzw. 31 % gegenüber dem Referenzsystem reduziert. Die Zugfestigkeit liegt um 16 % (99310) bzw. 21 % (99410) unter den Werten der Referenz. Die Dreipunktbiegeversuche ergaben noch größere Unterschiede von 30 % (99310) bzw. 33 % (99410) der Steifigkeiten sowie 39 % (99310) bzw. 45 % (99410) der maximalen Festigkeit.



**Abbildung 4-32:** Gegenüberstellung der Ergebnisse der mechanischen Prüfung der Varianten 99310 und 99410 im Vergleich zum Referenz-System Greenpoxy56; **Links:** Zugversuch; **Rechts:** Dreipunktbiegeversuch

Die Verarbeitung der beiden Varianten 99310 und 99410 unterschied sich nicht. Die mechanischen Eigenschaften von Variante 99310 zeigten minimal bessere Werte. Zudem zeigte dieses System eine leicht erhöhte Reaktivität gegenüber der Variante 99410, was auch durch Versuche seitens Fraunhofer bestätigt werden konnte. Für weitere Versuche, insbesondere für die Kombination mit epoxidiertem Orangenöl, wurde die Variante 99310 als Basis-Harz-System festgelegt.

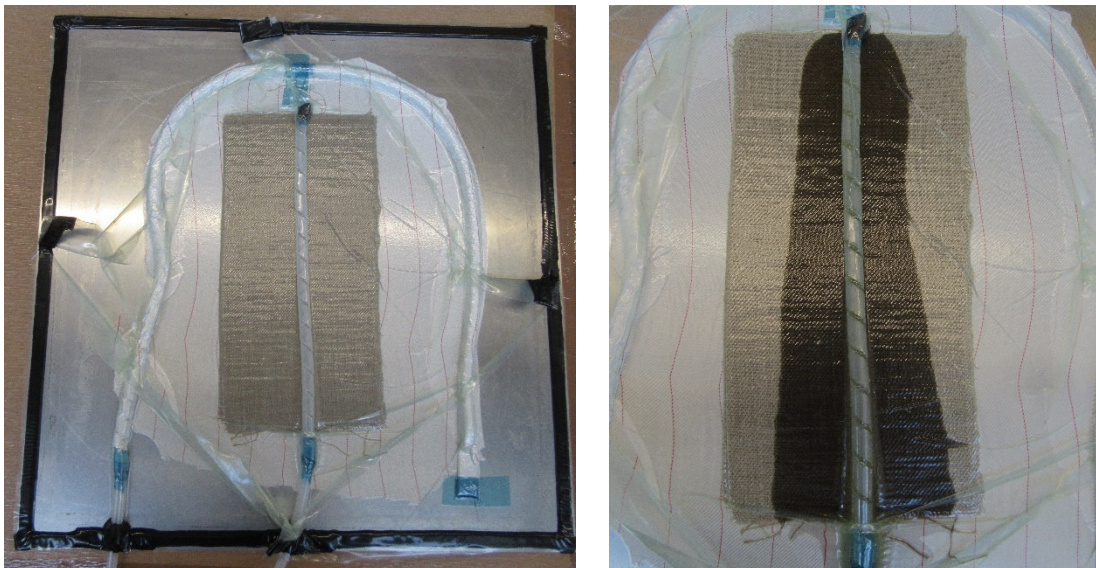
### Verarbeitung der Variante 99310 mit verschiedenen Verfahren

Ein Ziel des Projektes war die Verarbeitung des neuartigen, biogenen Harz-Härter-Systems in unterschiedlichen faserverbundtypischen Verarbeitungsverfahren. Aufgrund der pulverförmig vorliegenden Feststoff-Härter-Komponenten sind einige Verfahren nicht oder nur eingeschränkt nutzbar. Auch das in den bisherigen Versuchen genutzte Nasspressen ist nur unter der Voraussetzung nutzbar, dass eine gleichmäßige Verteilung des Matrixsystems zwischen den Verstärkungslagen erfolgt. Abgeleitet davon wurde eine Platte im Handlaminier-Verfahren hergestellt. Das Matrixmaterial wurde Lage für Lage mit einer Entlüftungsrolle ins Textil (Flaxco Flachsgewebe, Körper 2/2) eingearbeitet, mit Abreißgewebe abgedeckt und bei Raumtemperatur ausgehärtet (siehe Abbildung 4-33). Bei der Entformung zeigten sich einige Lufteinschlüsse auf der werkzeugseitigen Oberfläche. Außerdem wies die Platte ein gummiartiges Verhalten auf, was die zuvor bei niedrigen Temperaturen durchgeführten Aushärtungsergebnisse bestätigt.



**Abbildung 4-33:** Herstellung eines Naturfaserlaminats mit der Matrixvariante 99310 im Handlaminat

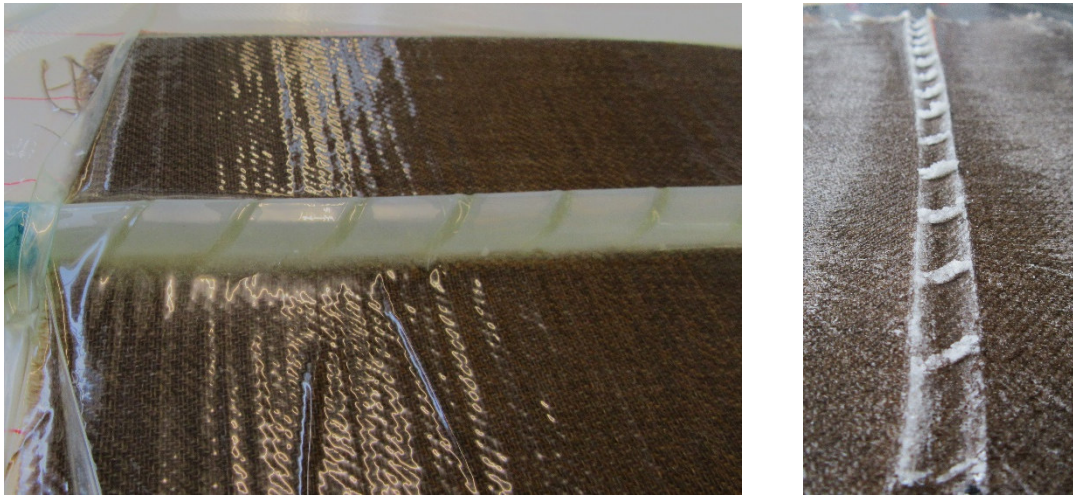
Als weiteres Verarbeitungsverfahren wurde eine Vakuuminfusion durchgeführt. Problematisch ist hier bereits der Vakuumaufbau, welcher Stand der Technik ist. Die trockenen Fasern werden hier üblicherweise mit einem Abreißgewebe, einer Lochfolie und einer Fließhilfe abgedeckt. Das Harzsystem infiltriert die Fasern somit von oben nach unten von der Fließhilfe durch die Lochfolie und das Abreißgewebe. Sowohl Lochfolie als auch Abreißgewebe stellen dabei zwei Sperr- bzw. Filterschichten für die pulverförmigen Härter-Komponenten dar. Für den Versuch wurde daher auf diese Schichten verzichtet und der Anguss- bzw. Spiralschlauch wurde direkt auf das Fasergewebe gelegt. Abbildung 4-34 stellt den Vakuumaufbau und die Ausbreitung der Fließfront dar.



**Abbildung 4-34:** Vakuuminfusion eines Flachsgewebes mit dem Matrixsystem 99310; **Links:** Vakuumaufbau; **Rechts:** Ausbreitung der Fließfront

Die Aushärtung des Laminats erfolgte bei Raumtemperatur. Nach der Entformung zeigte sich ein ähnlich gummiartiges Verhalten, wie bereits zuvor beim Handlaminat beschrieben. Sichtbar war jedoch auch eine deutliche Ansammlung von Härter-Bestandteilen im

Übergangsbereich zwischen Angusschlauch und Laminat (vgl. Abbildung 4-35). Die im Voraus vermutete Filterwirkung der Partikel an der Gewebestruktur der Faserverstärkung konnte somit nachgewiesen werden. Der hier verwendete Vakuumaufbau ohne Abreißgewebe, Fließhilfe oder Lochfolie ist aufgrund der Filterwirkung für einen industriellen Einsatz nicht geeignet. Ein Einsatz des Harzsystems im Vakuuminfusionsverfahren bedarf somit weiterer Forschungstätigkeiten, um eine homogene Verteilung der Matrix im FVK-Bauteil zu gewährleisten.



**Abbildung 4-35:** Filterwirkung der pulverförmigen Härter-Komponenten; **Links:** Während der Infusion; **Rechts:** Nach der Entformung

### Optimierung der Prozessparameter zur Verarbeitung von Variante 99310 im Nasspressverfahren und Auswirkungen auf die Verbundeigenschaften

Die Reaktivität des Harz-Härter-Systems kann bei niedriger Aushärte-Temperatur als sehr langsam beschrieben werden. Ein wirtschaftlicher Einsatz des biogenen Systems ist somit nur eingeschränkt möglich. Um die Aushärtezeit zu senken, wurden Pressversuche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Es wurde je eine Platte bei Temperaturen von 130 °C und 160 °C hergestellt. Nach der Trocknung der Fasern folgte der Imprägnier-Vorgang wie bei den Vorversuchen beschrieben. Die Pressprozesse wurden wie in Tabelle 4-7 beschrieben durchgeführt.

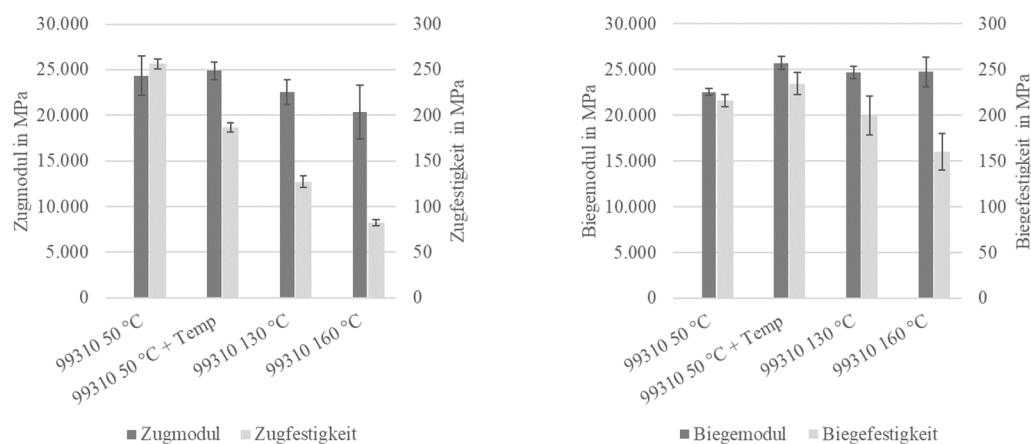
**Tabelle 4-7:** Prozessführung für die Aushärtung von Variante 99310 bei erhöhten Temperaturen

Aushärtetemperatur 130 °C	Aushärtetemperatur 160 °C
Vorheizen der Heizplatten auf 70 °C	Vorheizen der Heizplatten auf 90 °C
Einlegen Unterwerkzeug, Schließen der Presse	Einlegen Unterwerkzeug, Schließen der Presse
Kraftaufbau bis zu einer Kraft von ca. 20 kN	Kraftaufbau bis zu einer Kraft von ca. 20 kN
Halten für 90 min bei konstanter Kraft	Halten für 60 min bei konstanter Kraft
Temperaturerhöhung auf 130 °C (Heizrate 3 K/min)	Temperaturerhöhung auf 160 °C (Heizrate 3 K/min)
Halten für eine Zeit von 120 min	Halten für eine Zeit von 120 min
Abkühlen bei konstanter Kraft auf RT	Abkühlen bei konstanter Kraft auf RT



Während des Pressprozesses konnte eine signifikant reduzierte Zeit bis zum Gelieren des am Werkzeugspalt ausgetretenen Harzes beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 70 °C wurde ein Gelieren nach etwa 40 min Presszeit beobachtet, bei 90 °C nach etwa 20 min. Bei der Entformung bei Raumtemperatur wiesen die Platten verglichen zur 50 °C-Variante quer zur Faserrichtung einen deutlich höheren Widerstand gegen manuelle Verformung auf. Ein weiches, gummiartiges Verhalten konnte nicht mehr festgestellt werden.

Zusätzlich wurde eine Plattenvariante wie zuvor bei 50 °C im Presswerkzeug ausgehärtet und nach Entformung zusätzlich für ca. 2 h bei einer Temperatur von 130 °C (Heizrate: 3 K/min) getempert. Aus den drei Platten wurden Zug- und Biege-Proben entnommen und die mechanischen Kennwerte ermittelt (vgl. Abbildung 4-36).



**Abbildung 4-36:** Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften unterschiedlich gehärteter NFK-Platten; **Links:** Zugeigenschaften; **Rechts:** Biegeeigenschaften

Bei den Zugeigenschaften wurde mit steigender Aushärtetemperatur eine signifikante Reduzierung von Steifigkeit und Festigkeit festgestellt. Während die bei 50 °C gehärtete Variante einen vergleichbaren E-Modul wie die zusätzlich getemperte Platte aufwies (~24,5 GPa), reduzierte sich durch den Temperprozess die maximale Festigkeit von durchschnittlich 256 MPa auf 187 MPa. Der Aushärteprozess bei 130 °C bzw. 160 °C resultierte in Festigkeitswerten von 127 MPa bzw. 82 MPa. Hierbei sanken auch die Steifigkeiten auf 22,5 GPa bzw. 20,4 GPa.

Bei den Biegeeigenschaften konnte durch den Temperprozess im Vergleich zur Ausgangsvariante eine Steigerung der Kennwerte erreicht werden (Biegesteifigkeit: von 22,5 GPa auf 25,7 GPa; Biegefestigkeit: von 216 MPa auf 235 MPa). Die Härtung bei höheren Temperaturen hatte keinen Einfluss auf die Biegesteifigkeit. Die Biegefestigkeit sank durch die Aushärtung bei 130 °C auf 200 MPa und durch 160 °C Härtungstemperatur auf 160 MPa.

Bei den Biegeversuchen gehen die geringen Bruchspannungen mit deutlich reduzierten Bruchdehnungen einher. Diese reduzierten sich von initial 2,5 % (Variante 50 °C-Härtung) auf 0,8 – 0,9 % (Variante 160 °C). Das heißt gehärtete Material wies demnach ein deutlich spröderes Verhalten im Vergleich zu der bei 50 °C ausgehärteten Platte auf. Auch bei den Zugversuchen setzte das Versagen bereits bei geringeren Materialdehnungen ein. Beim Versagenszeitpunkt wurde jedoch keine direkte Prüfkörper-Dehnung

mittels Extensometer gemessen. Die ermittelten Dehnungswerte entsprechen daher den Messwerten des zurückgelegten Traversenwegs.

Nachfolgend wurden die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Verarbeitung von Blends aus Leinöl- und Orangenöl-Epoxid genutzt. Als Aushärtungstemperatur für das Nasspressen wurde die Variante mit den Temperaturstufen von 70 °C und 130 °C gewählt. Sie bildet einen guten Kompromiss zwischen Aushärtungszeit und mechanischen Eigenschaften. Weiterhin stellt die bei 50 °C ausgehärtete Variante durch seine gummiartige Beschaffenheit bei der Entformung keine anwendungstaugliche Variante dar.

### **Untersuchungen zum Einfluss limonenhaltiger Harzkomponenten auf die Aushärtungs- und Verbund-Charakteristik**

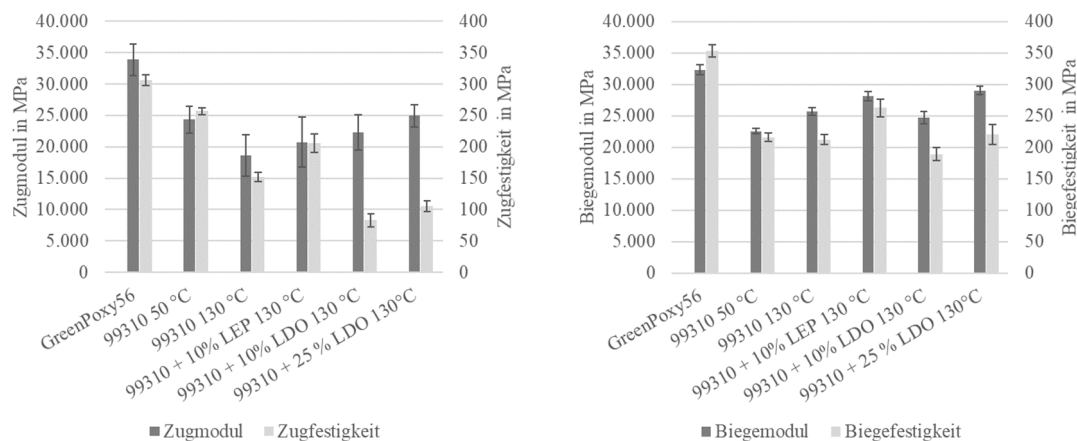
Geplant war im Folgenden die Untersuchung des seitens TÜBITAK gereinigten und seitens Fraunhofer epoxidierten und charakterisierten Orangenöl-Epoxids in naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffen. Aufgrund des sehr aufwendigen, zeit- und arbeitsintensiven Reinigungsprozesses im Labormaßstab, stand zur Verwendung des Öls im weiteren Projektverlauf nur eine begrenzte Menge des Öls bzw. der Aufbereitungsstufen zur Verfügung. Die vorhandene Menge wurde seitens Fraunhofer für die Harzcharakterisierung benötigt und konnte somit nicht für die Verarbeitung in Faserverbundwerkstoffen genutzt werden. Stark aufgereinigtes Orangenöl besteht jedoch zu einem großen Teil aus D-Limonen, welches durch Epoxidierung zu (+) – Limonen 1,2-Epoxid (nachfolgend LEP abgekürzt) umgesetzt wird. Seitens Fraunhofer wurde kommerziell erhältlich LEP zur Herstellung einiger Faserverbund-Proben bereitgestellt.

Wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, wurden am Fraunhofer IMWS das Basisharz (epoxidiertes Leinölepoxid) in Masseanteilen zwischen 0 und 25 % durch LEP ersetzt und mit verschiedenen Härter-Mischungen ausgehärtet. Durch das SKZ wurde eine Mischungsvariante mit einem Masseanteil von 10 m% LEP untersucht. Die Verarbeitung fand unter den zuvor ermittelten Prozessparametern im Nasspressen bei einer Temperatur von 130 °C statt. Die Vorbereitung des Harzansatzes verlief dabei vergleichbar zu den vorherigen Versuchen. Der Anteil des Limonenepoxids wurde gemäß den Verarbeitungsempfehlungen vom Fraunhofer IMWS als letzte Komponente zugegeben. Dies erfolgte aufgrund der durch das LEP erhöhten Reaktivität und der somit verringerten Topfzeit des Systems. Das Einmischen des farblosen und leicht nach Zitrone riechenden LEP erfolgte bei Raumtemperatur und bewirkte eine Reduzierung der Viskosität.

Während der lagenweisen Verteilung der Matrix im Laminat kam es nach etwa 5 min zu einer leichten Erwärmung des Harzansatzes. Im weiteren Nasspress- und Aushärteprozess konnten keine weiteren Auffälligkeiten im Vergleich zu den vorher untersuchten Leinöl-Epoxid-Varianten festgestellt werden. Bei der Entformung wies die Platte ein biegesteifes Verhalten auf, das ausgehärtete, ausgetretene Harz hatte ein sprödes Bruchverhalten.

Weiterhin wurde seitens Fraunhofer IMWS der Austausch von ELO durch unterschiedliche Masseanteile Limonendioxid untersucht (Strukturformel: vgl. Abbildung 4-4, Kapitel 4.2.1). Als Ergebnis wurde eine stark erhöhte Reaktivität und Exothermie der Vernetzungsreaktion festgestellt.

Am SKZ wurden zwei Varianten mit Massenanteilen von 10 m% bzw. 25 m% LDO im Basisharzsystem verarbeitet. Der Nasspressprozess erfolgte bei einer Temperatur von 130 °C. Die sehr schnelle Reaktivität des Systems wurde auch bei der Faserverbundverarbeitung festgestellt. Bereits nach wenigen Minuten konnte eine deutliche Erwärmung des Harzansatzes festgestellt werden. Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung sind in Abbildung 4-37 dargestellt. Die Werte sind den Varianten mit einem LEP-Anteil von 10 m%, dem 99310 Basis-System sowie dem Referenzharzsystem GreenPoxy56 (RT-Härtung) gegenübergestellt.



**Abbildung 4-37:** Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von Variante 99310 mit und ohne Limonen-Anteil; **Links:** Zugeigenschaften; **Rechts:** Biegeeigenschaften

Zunächst wird auf die mechanischen Eigenschaften der LEP-Variante eingegangen. Die Zugversuche ergaben leicht höhere Steifigkeiten (durchschnittlich 20,8 GPa) verglichen zur Basisharz-Variante (18,6 GPa). Die Zugfestigkeit hingegen zeigte mit durchschnittlich 205,7 MPa durch den Zusatz von 10 m% LEP eine deutlichere Steigerung (Basisharz-Variante: 152,1 MPa). Auch die Biegesteifigkeit und -festigkeit konnten durch den Einsatz von LEP gesteigert werden. Die Biegesteifigkeit erhöhte sich um 9,5 % von 25,65 GPa auf 28,1 GPa. Die Biegefestigkeit der LEP-Variante betrug 262,3 MPa was einer Steigerung um 23,7 % entsprach. Die erhöhten Materialkennwerte korrelieren sowohl beim Zug- als auch beim Biegeversuch mit einer steigenden Bruchdehnung.

Bei der Prüfung der Varianten mit 10 m% und 25 m% LDO ergaben sich deutlich abweichende Prüfergebnisse. Im Zugversuch konnte zwar eine weitere Steigerung der Zugsteifigkeit erreicht werden (10 m%-Variante: 22,3 GPa; 25 %-Variante: 24,9 GPa). Allerdings reduzierten sich die Festigkeiten sowie die Bruchdehnungen signifikant. Die 10 m%-LDO-Variante erreichte lediglich eine Zugfestigkeit von 83,3 MPa, was einer Reduktion von 45 % gegenüber der Basisharz-Variante entspricht. Bei der Variante mit einer Zugabe von 25 m% LDO wurde eine Festigkeit von 105,7 MPa erreicht. Bei den Biegeversuchen fielen die Unterschiede weniger deutlich aus. Im Vergleich zur Basisvariante wurden Biegesteifigkeiten von 24,7 GPa (10 m% LDO, Verschlechterung um 3,8 %) bzw. 29,0 GPa (25 m% LDO, Steigerung um 13,2 %) erreicht. Die Biegefestigkeit reduzierte sich bei der 10 m%-Variante um 10,8 % auf 189,1 MPa, bei der 25 m%-Variante wurden 220,4 MPa erreicht, was einer Steigerung um 4 % entspricht. Die starke Verschlechterung der Zugfestigkeiten korreliert mit einer stark reduzierten Bruchdehnung

(im Vergleich zur Basisharz-Variante). Eine mögliche Ursache dafür ist, dass sich durch das kleine Limonendioxid-Molekül ein sehr enges Duromernetz ausbildet, was zu einer Versprödung der Matrix führt. Die Kraftübertragung auf die Verstärkungsfasern ist somit geschwächt, was zu einem frühzeitigen Zugversagen führen kann. Im speziellen Fall von Naturfasern dringt zudem das Harzsystem in die Fasern ein, wodurch sich die Schwächung der Matrix zusätzlich negativ auf die Verbundfestigkeit auswirkt. Die genaue Ursache für das Materialverhalten konnte zum Ende des Projektes nicht final analysiert werden. Hierfür sind weiterführende Forschungsaktivitäten notwendig.

## 4.6 Modifikation

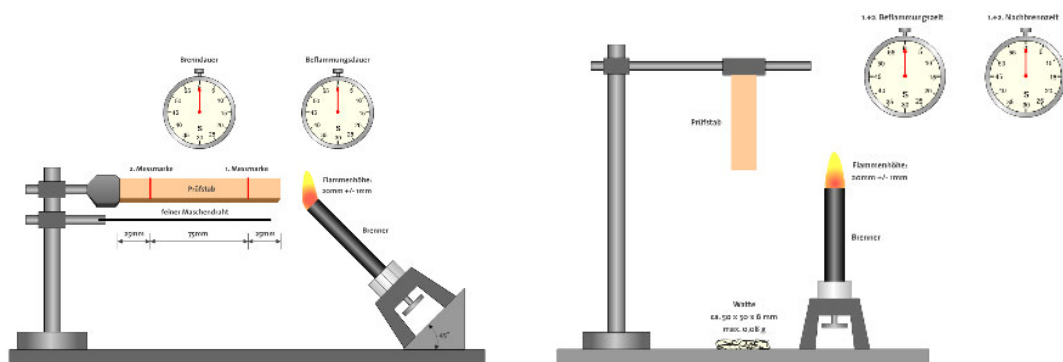
Die reinen biogenen Harzsysteme wurden mit Modifikatoren angepasst, um weitere Funktionalitäten zu erfüllen. Die Funktionsstoffe wurden in die Matrix eingebracht, um eine möglichst homogene Verteilung der Eigenschaften und teilweise eine chemische Einbindung zu erzielen.

### 4.6.1 Modifikation und Überprüfung des Epoxidharzsystems

Verschiedene Funktionsstoffe wurden in die entwickelten Epoxidharzsysteme eingearbeitet. Bei den Additiven handelte es sich um feste Bestandteile, die homogen in den Harzen dispergiert werden mussten.

Zunächst wurden Flammenschutzmittel wie Ammoniumpolyphosphat WTH-APP201 R (WTH) und Blähgraphit GHL PX 95 N (LUH) in Anteilen von 10 m%, 20 m% und 40 m% verwendet. Flammenschutzmittel veränderten Farbe und Viskosität der Harzsysteme erheblich. Die Homogenisierung des Blähgraphits im Harz wurde durch Agglomeratbildung erschwert.

Für die Überprüfung der brandhemmenden Wirkung wurden Biegeprüfstäbe mit 80 x 10 x 4 mm nach Verfahren B Kapitel 4.4.1 gegossen. Die Additive wurden dabei zunächst im epoxidierten Leinöl dispergiert, bevor die restlichen Verfahrensschritte durchgeführt wurden. Die Prüfkörper wichen dabei vom bevorzugten Prüfkörper der Abmaße 12 x 12,7 x 4 mm ab. Diese Proben wurden in Anlehnung an UL94 einem Flammtest unterzogen. Eine schematische Darstellung dieses Tests befindet sich in Abbildung 4-38.



**Abbildung 4-38:** Schematische Darstellung des horizontalen (links) und vertikalen (rechts) Brandtests nach UL94

Für den horizontalen Brandtest UL94HB wurden die Proben 30 s lang beflammt. Ein Brenn-Stopp nach Ende des Beflammens oder eine Abbrandgeschwindigkeit von

$v < 40$  mm/min führte zur Bewertung mit HB40. Eine Abbrenngeschwindigkeit von  $v < 75$  mm/min ergab HB75. Für die senkrechte Brandprüfung UL94V wurden die Proben 10 s beflammt, nach verlöschen erneut 10 s beflammt und anschließend die Nachbrennzeit bestimmt. Eine Bewertung von V-0 erhielten Proben mit einer Brenndauer von  $\leq 10$  s und einer Nachbrennzeit von  $\leq 30$  s. V-1 wurde durch eine Brenndauer  $\leq 30$  s und einer Nachbrennzeit von  $\leq 60$  s erreicht. Die niedrigste Einstufung V-2 wurde bei einer Brenndauer von  $\leq 30$  s und einer Nachbrennzeit von  $\leq 60$  s erreicht, wobei auch ein brennendes Abtropfen erlaubt war. Bei vollständigem Abbrennen galten die Tests als nicht bestanden.

Die Referenzsubstanz Ammoniumpolyphosphat war in kleinen Mengen von 20 m% wirksam, Proben erreichten HB40 und V-0 (vgl. Abbildung 4-39). Aufgrund des sehr hohen Viskositätsanstiegs konnte Blähgraphit mit 40 m% nicht eingesetzt werden. Proben mit 20 m% erzielten mit HB40 und V-2 schlechtere Eigenschaften als die Referenz, zusätzlich kam es zu einem brennenden Abtropfen (vgl. Abbildung 4-40). Die Reinharze ohne brandhemmende Additive bestanden mit HB40 aufgrund der niedrigen Abbrenngeschwindigkeit von 14 mm/min den UL94HB, aber nicht den UL94V.



**Abbildung 4-39:** Brandtest horizontal und vertikal mit 20 m% Ammoniumpolyphosphat in Leinölepoxidharz 99310 ohne Orangenöl-Zusätze



**Abbildung 4-40:** Brandtest horizontal und vertikal mit 20 m% Blähgraphit in Leinölepoxidharz 99310 ohne Orangenöl -Zusätze

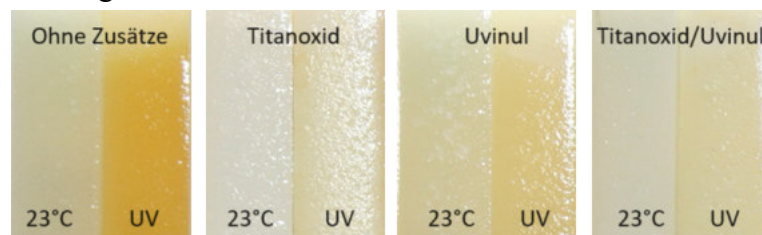
Insbesondere bei Bodenbelägen ist die Beständigkeit gegen UV-Strahlung entscheidend für die Langlebigkeit, da Lichteinwirkung zu ungleichmäßiger Farbverteilung auf den Flächen führen kann. Die entwickelten Systeme wiesen bereits eine höhere UV-

Beständigkeit auf als das Referenzharz Finish 1060 (vgl. Kapitel 4.4.2). Eine Modifikation mit UV-Hemmern sollte zu einer weiteren Erhöhung der UV-Stabilität führen. Eingesetzt wurde das weiße Pigment Titanoxid TR 28 (Huntsman) sowie das ebenfalls weißliche Uvinul 3030 (BASF). Beide Additive lagen als feste Pulver vor, die sich gut als Masterbatch in das epoxidierte Leinöl einarbeiten ließen. Die Mischungen waren länger als 6 Monate lagerstabil und konnten, wie herkömmliche Pigmentpasten, in den Epoxidharzen dispergiert werden. Für die Überprüfung der UV-Stabilität wurden Biegeprüfstäbe mit 80 x 10 x 4 mm nach Verfahren B Kapitel 4.4.1 gegossen. Die Additive (1 g) wurden dabei zunächst im epoxidierten Leinöl (10 g) als Masterbatch dispergiert und dann mit dem restlichen benötigten epoxidierten Leinöl vermischt, bevor die restlichen Verfahrensschritte durchgeführt wurden. Die UV-Schutzpigmente wurden dabei in sehr niedrigen Konzentrationen von 0,15 m% auf die Gesamtmasse verwendet. Die Beständigkeit gegen UV-Strahlung wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 4892-3:2006-05 „Verfahren B Globalstrahlung hinter Fensterglas“ an den eingefärbten Systemen getestet. Die Bewitterung erfolgte in trockenem Klima für 1000 h. Anschließend wurde die Veränderung der Oberflächenstruktur, der Farbe, sowie der mechanischen Eigenschaften gegenüber bei Raumtemperatur (23 °C) unter Lichtabschluss gelagerten Nullproben bestimmt. Bei allen UV-bewitterten Proben kam es zu einer Erhöhung des Biege-E-Moduls und der Biegefestigkeit (vgl. Tabelle 4-8) im 3-Punkt-Biegeversuch in Anlehnung an DIN EN ISO 178.

**Tabelle 4-8:** Mechanische Eigenschaften vor und nach UV-Bewitterung

Probe	Biege-E-Modul [MPa]		Biegefestigkeit [MPa]	
	23 °C	UV	23 °C	UV
B418-ohne Zusätze	180,88 ± 10,05	619,37 ± 27,75	7,63 ± 0,62	24,69 ± 0,96
B418-Uvinul	206,35 ± 15,32	658,06 ± 34,91	10,66 ± 2,89	25,55 ± 0,92
B418-Titandioxid	172,20 ± 15,42	617,57 ± 38,64	8,36 ± 0,20	23,82 ± 1,20
B418-Titandioxid/ Uvinul	142,63 ± 21,01	533,89 ± 53,45	6,42 ± 0,31	21,93 ± 0,89

Es wurde eine starke Vergilbungstendenz der nicht pigmentierten Harzproben und eine schwächere Vergilbung der Proben mit Weiß-/UV-Pigmenten beobachtet (vgl. Abbildung 4-41). Für transparente Bodenbeläge konnten die beiden UV-hemmenden Pigmente nicht verwendet werden, da sie die Harze vollständig weißlich durchfärbten. Dies würde auch in dünnen Schichten zu einer weißlichen Mattierung der Oberflächen führen. Ein UV-Schutz durch Pigmentierung war bei allen farbigen Bodenharzen mit den verwendeten Mischungen erfolgreich.



**Abbildung 4-41:** Proben nach Lagerung bei 23°C ohne Licht und UV-Bestrahlung

Der Meilenstein „Mit den Additiven können die Materialien, die aus biobasierten Reaktionsharzsystemen hergestellt werden, an die individuelle Anwendung angepasst werden.“ wurde erreicht.

#### 4.6.2 Überprüfung der Modifikation für faserverstärkte Verbundwerkstoffe

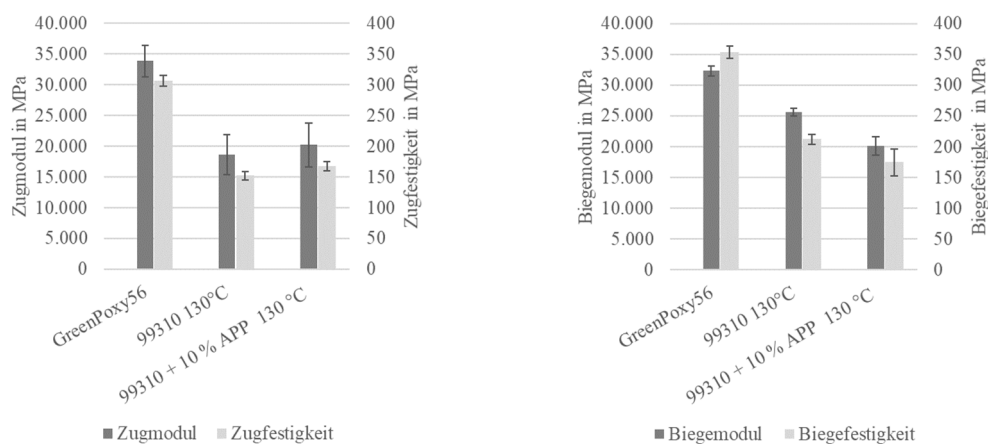
Seitens SKZ wurden die Harzsysteme mit Additiven modifiziert, welche üblicherweise zum Schutz bzw. zur Funktionalisierung faserverstärkter Bauteile eingesetzt werden. Dazu zählen neben UV-Stabilisatoren auch Flammenschutzmittel (FSM) wie Ammoniumpolyphosphat (APP), Aluminiumtrihydroxid (ATH) oder Blähgrafit (BG). Neben der Einarbeitung der Additive wurde auch der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht.

Vorversuche aus dem Projekt LignoDur (1904/00090) haben gezeigt, dass bei der Zugabe von ATH sehr große Anteile (über 60 m%) zugesetzt werden mussten, um einen nennenswerten FSM-Effekt hervorzurufen. Blähgrafit und APP erzielten dagegen bereits bei Masseanteilen von 10 m% sehr gute Ergebnisse und erfüllten die Brandprüfung nach UL94-V0. Auch die Biegeeigenschaften wurden durch den Einsatz der FSM nicht negativ beeinflusst. In einem ersten Versuch wurde eine NFK-Platte mit der Basis-Harz-Variante 99310 und einem Masseanteil von 10 m% APP hergestellt.



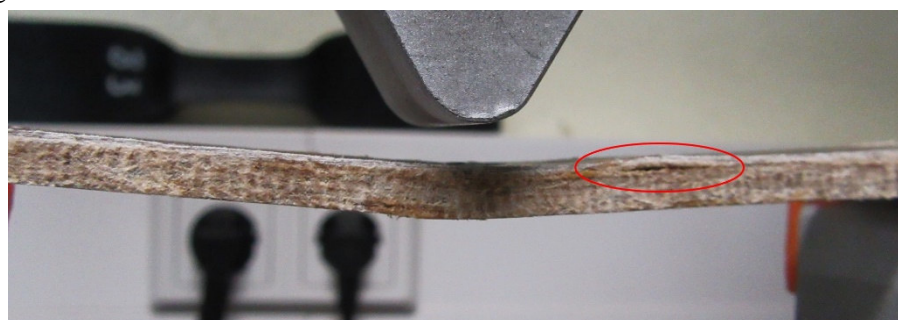
**Abbildung 4-42:** Flachsfaserverstärkte Platte mit Basisharz-System 99310 und 10 m% APP, Feststoff-Ansammlungen an den Plattenoberflächen

Es wurde eine Platte der Basisharz-Variante 99310 im Nasspressverfahren bei einer Temperatur von 130 °C hergestellt. Das pulverförmige APP wurde bei der Herstellung des Harzansatzes im letzten Schritt dem Harz-Härter-Gemisch zugegeben. Die Verteilung der Matrix erfolgte analog zu der in 4.5 beschriebenen Vorgehensweise. Bei der Harzverteilung kam es zur Bildung von Feststoff-Ansammlungen, welche vermutlich aus Härter-Komponenten und APP-Pulver bestanden. Daraus ergab sich eine inhomogene Verteilung der Feststoffe im Laminataufbau, welche nach der Härtung an den Plattenoberflächen als deutliche lokale Verfärbungen sichtbar waren (vgl. Abbildung 4-42).



**Abbildung 4-43:** Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Probenplatte mit Flammschutzmittel APP; **Links:** Zugeigenschaften; **Rechts:** Biegeeigenschaften

Abbildung 4-43 stellt die mechanischen Eigenschaften der mit Flammschutzmittel ausgestatteten Variante im Vergleich zum Referenzharz-System GreenPoxy56 und zur Basisharz-Variante 99310 (130 °C-Härtung) dar. Die mechanische Charakterisierung der Plattenvariante mit 10 m% APP zeigte einen leichten Anstieg der Zugkennwerte gegenüber der Basisharz-Variante. Die Zugsteifigkeit stieg gegenüber 18,6 GPa auf 20,2 GPa, die Zugfestigkeit wurde von 152 MPa auf 168 MPa gesteigert. Bei der Dreipunktbiegeprüfung ergab sich jedoch eine Verschlechterung der Kennwerte. Die Biegesteifigkeit sank von 25,7 GPa auf 20,1 GPa, ebenso reduzierte sich die Biegefestigkeit von ursprünglich 212 MPa auf 175 MPa. Außerdem wurde ein anderes Versagensbild beobachtet. Während bei der Basisharz-Variante ein Versagen durch Bruch auf der Zugseite der Probekörper auftrat, kam es bei den mit APP versetzten Prüfkörpern vorrangig zu einem Druckversagen auf der Prüfkörperoberseite (vgl. Abbildung 4-44). Außerdem kam es bei einigen Prüfkörpern zu einem interlaminaren Versagen. Dies deutet auf eine lokale oder globale Verschlechterung der interlaminaren Scherfestigkeit hin. Diese kann durch den Einsatz des APP hervorgerufen werden, welches eine Störstelle zwischen den Verstärkungslagen bildet.



**Abbildung 4-44:** Druckversagen einer Dreipunktbiegeprobe mit Flammschutzmittel

Eine Brandprüfung nach UL94 wurde aufgrund der vorhandenen positiven Ergebnisse (UL94-V0) aus dem Projekt Lignodur nicht erneut durchgeführt.

Im Weiteren wurde der Einfluss von UV-Strahlung auf die Faserverbundoberfläche sowie die mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden fünf Biegeprüfkörper einseitig einer UV-Bestrahlung unterzogen. Nach 1.000 h UV-Einwirkung bei trockenem

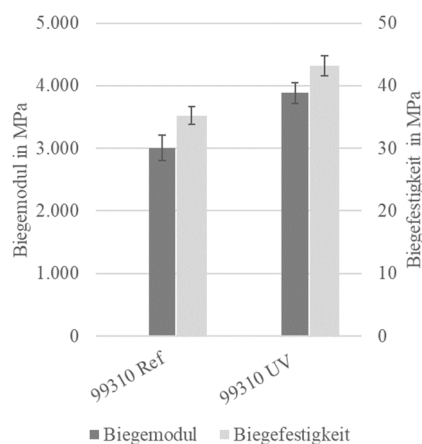


Klima (vgl. Kapitel 4.6.1), wurden die Proben entnommen und optisch bewertet. Durch das UV-Bewitterungsgerät konnte nur der mittlere Teil der Prüfkörperlänge (ca. 95 mm) bestrahlt werden. Somit ergaben sich links und rechts nicht bestrahlte Bereiche der 120 mm langen Prüfkörper. Nach der Bewitterung waren farbliche Unterschiede zwischen den Bereichen erkennbar. Der bestrahlte Teil erschien heller im Vergleich zur unbehandelten Fläche (vgl. Abbildung 4-45).



**Abbildung 4-45:** Biegeprüfkörper nach einer Bestrahlungszeit von 1.000 h

Anschließend erfolgte die mechanische Charakterisierung im Dreipunktbiegeversuch. Die bewitterte Prüfkörper-Oberfläche wurde nach unten, also auf die Zugseite ausgerichtet. Abbildung 4-46 stellt die Ergebnisse im Vergleich zur unbehandelten Referenz dar.



**Abbildung 4-46:** Ergebnisse der Dreipunktbiegeprüfung von bewitterten Prüfkörpern im Vergleich zur Referenz

Erkennbar ist, dass sowohl Biegesteifigkeit als auch die Festigkeit nach der Bestrahlung im Vergleich zu Referenz höhere Werte aufweisen. Ein negativer Einfluss der ultravioletten Strahlung konnte somit nur bzgl. der optischen, nicht jedoch der mechanischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Maßnahmen zur UV-Stabilisation in Form von Additivierung der Harzsysteme wurden nicht durchgeführt.

#### 4.7 Demonstratorfertigung

Gemeinsam mit den Mitgliedern des Projektbegleitungsausschusses wurden Demonstrator-Strukturen definiert. Für den Bodenbelagsdemonstrator wurden von der Firma Barit Vorschläge eingebracht und Materialien für den Bau bereitgestellt. Seitens SKZ wurden mehrfachgekrümmte NFK-Bauteile in unterschiedlichen Verfahren hergestellt.

#### 4.7.1 Herstellung eines Bodenbelagsdemonstrators

Es wurden mehrere Bodendemonstratoren mit Oberflächenbeschichtung in der Größe 25 x 25 cm gebaut. Die Demonstratoren sollten für spätere Akquise-Aktivitäten und zur Skalierung genutzt werden. Eine Hochskalierung auf 1 m<sup>2</sup> Fläche wäre möglich, wurde aber aus praktischen Erwägungen ausgeschlossen. Die Bodendemonstratoren lassen sich aufgrund ihres hohen Gewichts nur in kleineren Größen für die eingeplanten Akquise-Tätigkeiten verwenden. Es wurden zwei Arten Oberflächenbeschichtungen hergestellt. Geteilte Flächen (mit und ohne Orangenölderivate) für den Test der Oberflächeneigenschaften und vollflächige Beschichtungen mit nur einem Harzsystem als Messeobjekte.

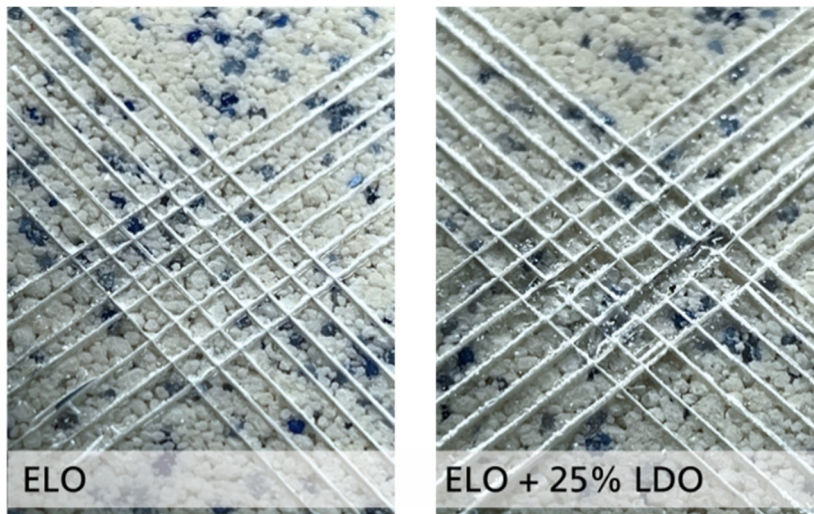
Auf Eternit-Grundplatten wurde ein Standard-Terrazzo-Bodenbelag, bestehend aus Grundierung, Tragschicht und Versiegelung ohne die letzten Beschichtungslagen aufgebracht. Das Referenzharz Finish 1060 wurde ganzflächig als Oberflächenversiegelung aufgebracht. Nach vollständiger Aushärtung erfolgte die Herstellung der Oberflächenbeschichtung durch Auftrag einer geeigneten Auswahl der biogenen Epoxidharze (Mischung 99110, 99310, 99410 jeweils ohne Zusätze und mit 25 m% Limonendioxid). Die Mitte der Prüfkörper wurde vorher abgeklebt, um jeweils einen Streifen des Referenzharzes für die Prüfbedingungen auszusparen. Die Harze wurden dabei analog der Versuchsvorschrift Verfahren B aus Kapitel 4.4.1 angesetzt, mit 100 g Masseinsatz und bei 23 °C Raumtemperatur. Die Harze wurden händisch bis zu einer beginnenden Temperaturentwicklung von 50 °C in Polypropylenbechern gerührt und dann in zwei Lagen nass in nass auf die Bodenproben aufgetragen (vgl. Abbildung 4-47).



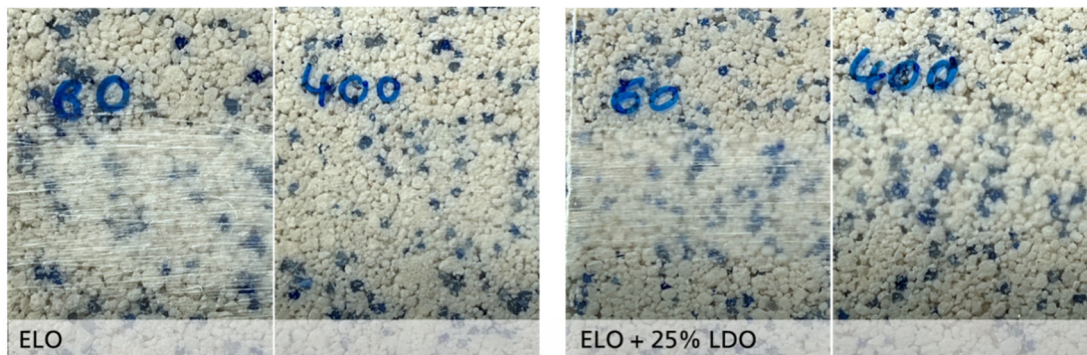
**Abbildung 4-47:** Prüfkörper für die Beurteilung der Oberflächenbeschichtungen, Mischung 99310 ohne (links) und mit 25 m% LDO (rechts), Mitte: Referenzharz

Verlauf und Glanz wurden an den Prüfkörpern optisch beurteilt, ebenso die Transparenz und Farbigkeit der Harze. Gitterschnitttests wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 mit 2 mm Schnittbreite genutzt, um die Sprödigkeit der Harzmischungen und Haftung auf dem Untergrund abzuschätzen. Die Schnitte wurden mit einem Cuttermesser angefertigt (vgl. Abbildung 4-48). Darüber hinaus wurde die Abriebfestigkeit mit Schleifpapier 60 µm bzw. 400 µm und 50x Schleifvorgängen ermittelt (vgl. Abbildung 4-49).

Limonendioxid verbesserte den Verlauf und Glanz, das Harzsystem wurde jedoch spröder und wies eine geringere Haftung auf der Bodenoberfläche auf. Die Abriebfestigkeit wurde nur gering beeinflusst.

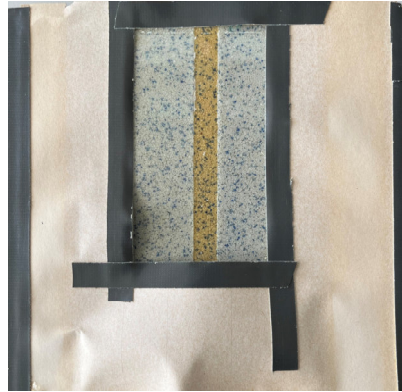


**Abbildung 4-48:** Gitterschnitttest an der Mischung 99310 ohne Zusätze (ELO) und mit 25 m% Limonendioxid (ELO + 25 m% LDO)



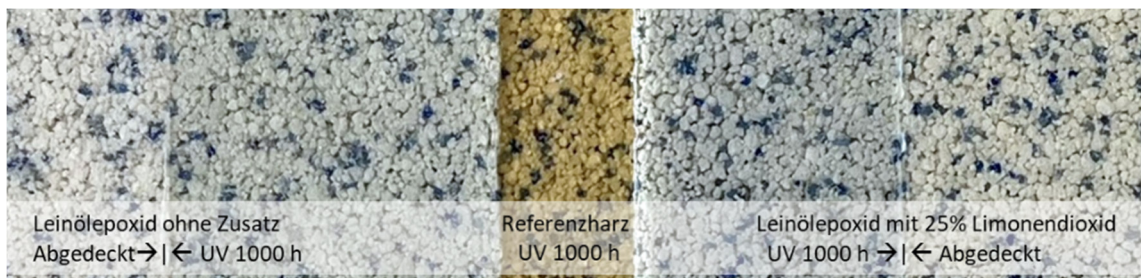
**Abbildung 4-49:** Test der Abriebfestigkeit an der Mischung 99310 ohne Zusätze (ELO) und mit 25 m% Limonendioxid (ELO + 25 m% LDO)

Proben für die UV-Bewitterung wurden teilweise abgeklebt, um einen Einfluss der einwirkenden Temperatur vom Einfluss der UV-Strahlung trennen zu können (s. Abbildung 4-50). Eine Bewitterung der Proben erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 4892-3 Verfahren B: Globalstrahlung hinter Fensterglas 24 h trocken für jeweils 1.000 h mit einem UV-Tester. Im Anschluss wurde optisch die Veränderung der Oberflächenstruktur und Farbigkeit beurteilt.



**Abbildung 4-50:** Prüfkörper nach UV-Bewitterung

Die entwickelten Systeme wiesen eine höhere UV-Beständigkeit auf als das Referenzharz Finish 1060, die Vergilbung war gering. Ein Einfluss der Temperatur unter den abgedeckten Bereichen der Proben war in der dünnen Oberflächenbeschichtung optisch nicht erkennbar. Eine Oberflächenveränderung wie Rissbildung oder Mattierung konnte bei keinem der verwendeten Harzsysteme beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-51).



**Abbildung 4-51:** Prüfung der UV-Beständigkeit (1.000 h/ trocken) Mischung 99310 ohne (links) und mit 25 m% LDO (rechts), Mitte: Referenzharz

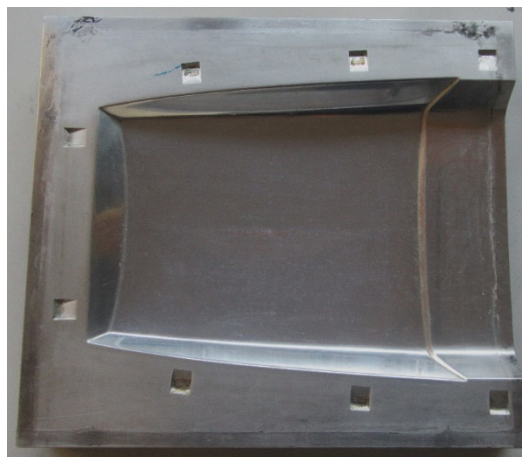
Als Oberflächenbeschichtung wurde das Harzsystem 99310 und 25 m% Limonendioxid verwendet (vgl. Abbildung 4-52). Die Messe-Demonstratoren wurden analog zu den Bodenprüfkörpern nach Verfahren B aus Kapitel 4.4.1 hergestellt. Für manuelle Prozesse war das Harz aufgrund der sehr kurzen Verarbeitungszeit für sehr große Flächen nicht geeignet. Aufgrund der niedrigen eingestellten Viskosität sollte eine Übertragung des Prinzips auf ein Sprühbeschichtungssystem jedoch problemlos möglich sein.



**Abbildung 4-52:** Bodenbelagsdemonstrator mit dem Leinölepoxidharz 99310 und 25 m% LDO. Der Meilenstein „Demonstrator für Bodenbeläge“ wurde erfolgreich abgeschlossen.

#### 4.7.2 Herstellung eines Faserverbund-Demonstrators

Durch den Projektpartner SKZ standen mehrere Formgebungswerkzeuge zur Herstellung eines Demonstrators zur Verfügung. Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, eigneten sich jedoch nicht alle Verarbeitungsverfahren zur Bauteilherstellung mit dem neuartigen Harzsystem. Neben dem Nasspressen wurden das Handlaminieren sowie das Vakuum-Verpressen als einsetzbare Verfahren identifiziert. Hinsichtlich der Bauteilqualität wies das durch Nasspressen hergestellte Laminat die besten und das Handlaminat die schlechtesten Eigenschaften auf. In Bezug auf Bauteilkomplexität, Werkzeugverfügbarkeit und Bauteilqualität stellte das Vakuum-Verpressen einen sehr guten Kompromiss zwischen beiden Verfahren dar. Die Wahl des Verfahrens zur Herstellung eines Demonstrator-Bauteils fiel daher auf das Vakuumsack-Verpressen. Als geeignetes Formgebungswerkzeug wurde eine polierte Stahlform zur Herstellung einer Lufthutze für Automobilanwendungen ausgewählt. Die Form ist nachfolgend in Abbildung 4-53 dargestellt.



**Abbildung 4-53:** Formgebungswerkzeug zur Herstellung eines NFK-Demonstrator-Bauteils

Als Faserverstärkung wurden drei Lagen des Flachsfasergewebes (Hersteller: Flaxco; Flächengewicht 300 g/m<sup>2</sup>; Bindungsart: 2/2 Köper) ausgewählt. Das Matrixsystem bildete die Variante 99310 mit einem Masseanteil von 10 m% Limonen-1,2-Epoxid. Die

Zuschnitte wurden vor der Verarbeitung für 2 h bei einer Temperatur von ca. 85 °C unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurden die ersten beiden Lagen mit je einem Teil des Harzansatzes imprägniert und anschließend ins Formwerkzeug drapiert. Die dritte und letzte Lage wurde trocken auf die beiden darunterliegenden gelegt, sodass deren Imprägnierung während des Vakuumverpressens erfolgte. Abgedeckt wurde der Aufbau mit je einer Lage Abreißgewebe und Lochfolie. Abschließend erfolgte das Verschließen des Aufbaus mit einer Vakuumfolie und die Luft wurde aus dem Aufbau evakuiert (vgl. Abbildung 4-54).



**Abbildung 4-54:** Vakuumaufbau zur Herstellung des Demonstrator-Bauteils

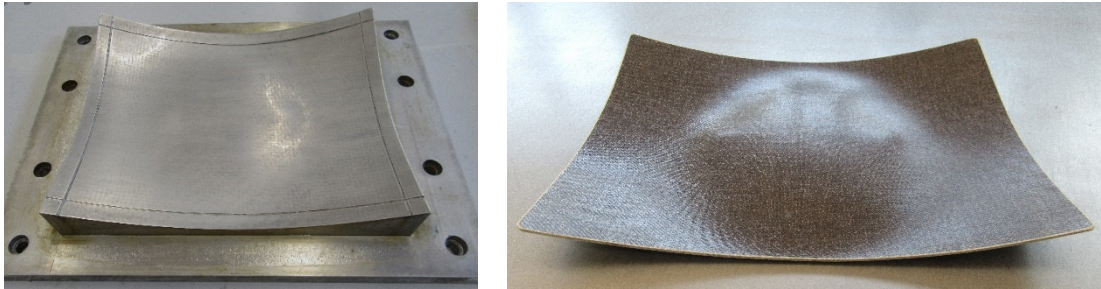
Das Werkzeug wurde inkl. Vakuumaufbau auf die untere Heizplatte der Presse gelegt und auf eine Temperatur von ca. 90 °C geheizt. Die Aushärtung erfolgte über einen Zeitraum von ca. 4 h. Nach der Abkühlung folgten die Entformung und das Besäumen des Bauteils. Die nachfolgende Abbildung zeigt den fertigen Demonstrator (vgl. Abbildung 4-55).



**Abbildung 4-55:** Demonstrator Lufthutze, bestehend aus dem biogenen Matrixsystem 99310 mit einem Masseanteil von 10 m% Limonen-Epoxid, Faserverstärkung: 3 Lagen Flachsgewebe

Ein weiteres Demonstrator-Bauteil in Form einer mehrfach gekrümmten Schale (vgl. Abbildung 4-56 ) wurde im Pressverfahren hergestellt, wobei die Vorgehensweise wie in Kapitel 4.5 beschrieben gewählt wurde. Das verwendete Harzsystem 99310 bestand zu

10 m% aus Limonendioxid, als Faserverstärkung wurden sechs Lagen Flachsgewebe eingesetzt.



**Abbildung 4-56:** Demonstrator-Bauteil mehrfach gekrümmte Schale; **Links:** Werkzeug; **Rechts:** NFK-Bauteil mit 10 m%-Limonendioxid-Anteil

## 5 Zusammenfassung

### 5.1 Entwicklung orangenölbasierter Epoxidharze

In biogenen Basisharzen mit verschiedenen Härtern wurde ein Teil des epoxidierten Leinöls mit steigenden Anteilen von 5 - 25 m% an Orangenöl, Limonen, Limonenepoxid oder Limonendioxid ersetzt. Es wurden grundlegende Materialeigenschaften wie die Härtungsgeschwindigkeit und die erreichbaren Materialhärten bestimmt. Weiterhin wurde das Materialverhalten während der Aushärtung beobachtet. Orangenöle mit verschiedenen Aufreinigungsgraden banden sich nur teilweise in die Reaktivharze ein. Das ungebundene Öl diffundierte an die Oberfläche und verdunstete. Die Proben wiesen eine deutliche Orange- oder Gelbfärbung und einen starken Geruch nach Orangenöl auf. Das wasserklare Limonen, Limonenepoxid und Limonendioxid bewirkte wiederum keine Farbänderung. Der geringe Geruch und die trockenen Probenoberflächen ließen eine sehr gute Einbindung in das Leinölepoxid vermuten. Steigende Anteile an Orangenöl, Limonen bzw. Limonenepoxid bewirkten eine deutliche Senkung der Viskosität und somit eine Verringerung der Schaumbildung bei aufschäumenden Materialmischungen. Die Aushärtung wurde durch den Zusatz von Orangenöl und Limonen im Vergleich zum Harzsystem ohne Zusatz verlangsamt. Die erreichbaren Endhärten waren bei den weniger exothermen Harzvarianten nach sechs Wochen Härtung auf etwa Shore A 60 - 70 und bei den stark exothermen Mischungen auf weniger als Shore A 40 reduziert, im Vergleich zu Shore A 80 - 90 der unmodifizierten Systeme. Die Eignung von Orangenöl oder Limonen als Ersatz für das epoxidierte Leinöl konnte daher nicht nachgewiesen werden. Die Epoxidierung von Limonen zu (+)-Limonen-1,2-epoxid erhöhte die Reaktivität. Die getesteten Härtersysteme erwärmten sich mit Zusatz des Limonenepoxids um 30 – 60 % schneller, die Topfzeit wurde verkürzt. Auch hier sanken die erreichbaren Shore Härten A auf 60 - 85 linear mit steigendem Zusatz des Limonenepoxids ab. Ein Ersatz von 5 m% des epoxidierten Leinöls war dabei ohne signifikante Verluste an Materialhärte möglich. Eine weitere Reaktivitätssteigerung konnte durch Epoxidierung des Limonens zu Limonendioxid erreicht werden. Die Harze erhitzen sich um 75 - 85 % schneller als Proben ohne Zusatz. Mit steigendem Anteil schäumten alle Probenvarianten auf. Die erreichten Maximaltemperaturen wurden auf bis zu 122 °C gesteigert. Bei Zusatz von Limonendioxid

verliefen die Shore A Werte zwischen 5 – 25 m% Zusatz nicht linear. Trotz des Aufschäumens der Proben mit höheren Anteilen an Limonendioxid und hierdurch unsicheren Messwerten konnten teilweise höhere Shore A Kennwerte von bis zu Shore A 96 nach sechs Wochen Aushärtung bei Proben mit 25 m% Limonendioxid erreicht werden. Die Eignung als Oberflächenversiegelung für Bodenbeschichtungen wurde optisch und über mechanische Tests ermittelt. 25 m% LDO verbesserte Verlauf und Glanz, aber die Harzsysteme wurden spröder und zeigten eine geringere Haftung auf der Bodenoberfläche. Gegenüber UV-Bewitterung zeigten sich die Harze sehr beständig. Im Vergleich zu einem Referenzharz, welches stark vergilbte, wiesen die neuen Harze nur eine geringe Farbveränderung auf. Die entwickelten Leinölepoxide mit LDO-Anteil ermöglichen den Einsatz in verschiedenen Anwendungen wie der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen oder der Herstellung fugenloser Bodenbeläge. Aufgrund der kurzen Gelierzeit sollten die Harze vorzugsweise im Sprühverfahren verarbeitet werden.

## 5.2 Verarbeitung biobasierter Harzsysteme in Faserverbundwerkstoffen

Am SKZ wurden grundlegende Versuche zur Verarbeitung biobasierter Harzsysteme in Kombination mit Flachsfaserverstärkungen durchgeführt. Zur Herstellung von Faserverbundplatten wurde ein Nasspress-Prozess in einem temperierbaren Tauchkantenwerkzeug genutzt. Aus den Platten wurden Prüfkörper entnommen und die mechanischen Eigenschaften im Dreipunktbiegeversuch, Zugversuch und Charpy-Schlagversuch ermittelt. In einem ersten Schritt wurde anhand eines kommerziellen, biobasierten Referenzharzsystems der Einfluss verschiedener Methoden zur Vorbehandlung der Flachsfasern auf die Verbundeigenschaften untersucht. Angewendet wurden Vorbehandlungen mittels Atmosphärendruckplasma sowie die Trocknung der Faserhalbzeuge unter Vakuum. Ein Vergleich der Ergebnisse erfolgte mit Plattenvarianten unter Einsatz unbehandelter Flachsfasern. Festgestellt wurde eine Steigerung der Kennwerte sowohl bei der plasma-behandelten als auch bei der getrockneten Variante im Vergleich zur unbehandelten Faserverstärkung. Ein Unterschied zwischen den Vorbehandlungsmethoden wurde jedoch nicht festgestellt.

Im weiteren Projektverlauf wurden die seitens Fraunhofer IMWS entwickelten biogenen Harz-Härter-Mischungen zu Faserverbundwerkstoffen verarbeitet. Zunächst erfolgte die Verarbeitung und Charakterisierung der Basis-Harzsysteme aus epoxidiertem Leinöl unter Variation der Fertigungsverfahren und der Prozessparameter. Neben dem Handlaminierten wurden die Vakuuminfusion sowie das Nasspressverfahren angewendet. Als herausfordernd stellte sich die Beschaffenheit der pulverförmigen Härter-Komponenten heraus. Die Bestandteile waren nicht im Harzsystem löslich, eine sorgfältige Dispergierung und Verteilung der Matrix in der Faserstruktur war notwendig. Im Handlaminat konnte eine Platte hergestellt werden, beim Vakuuminfusionsverfahren kam es zu einer Filterwirkung der Härter-Komponenten an der Faseroberfläche. Beide Platten zeigten bei der Entformung ein sehr elastisches Biegeverhalten. Die Plattenherstellung im Nasspressverfahren erzielte zwar deutlich bessere Oberflächen, allerdings ergab die Aushärtung bei niedrigen Temperaturen (50 °C) ebenfalls ein sehr flexibles, gummiartiges Materialverhalten. Die Prozesstemperaturen wurden daraufhin auf 130 °C bzw. 160 °C erhöht. Es



konnten steifere Platten entformt werden, allerdings verschlechterten sich insbesondere Zug- und Biegefestigkeit mit steigender Aushärte-temperatur.

Es wurden Harzmischungen mit verschiedenen Masseanteilen Limonenepoxid und Limonendioxid untersucht. Neben der Verkürzung der Verarbeitungszeit wirkten sich die Limonen-Zusätze auch auf die mechanischen Eigenschaften aus. Verglichen zur heißgehärteten (130 °C) Basisharz-Variante konnten durch die Zugabe von 10 m% Limonenepoxid die Zug- und Biegeeigenschaften gesteigert werden. Die Zugabe von 10 m% bzw. 25 m% Limonendioxid führte zu einem deutlichen Abfall insbesondere der Zugfestigkeits-Kennwerte. Als Ursache wird eine Versprödung der Matrix durch die schlechte Einbindung der Limonen-Dioxid-Moleküle in die vernetzte Struktur angenommen.

Es wurden Einflüsse durch UV-Strahlung sowie durch die Zugabe von Flammenschutzadditiven auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Zugabe von 10 m% des Flammenschutzmittels Ammoniumpolyphosphat zum Basisharz-System wirkte sich neutral auf die Zugeigenschaften, allerdings negativ auf die Biegeeigenschaften aus. Es kam zu interlaminaren Versagensarten. Ein negativer Einfluss von UV-Strahlung auf die mechanischen Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden.

Es wurde je ein Demonstrator in den Verfahren Vakuumverpressen und Nasspressen hergestellt. Nach aktuellem Stand der Erkenntnisse wird eine Verarbeitung der limonenhaltigen Harz-Härter-Systeme im Handlaminier- oder Nasspressverfahren empfohlen. Zur Verarbeitung in vakuumbasierten Verfahren sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

## 6 Literatur

- [1] Covestro AG. Covestro Geschäftsbericht 2017; 2017.
- [2] Evonik Industries AG. Evonik Geschäftsbericht 2014; 2014.
- [3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe; 2014.
- [4] P. Nayak. Investigation in to Mechanical and Tribological Behaviour of Orange Peel Reinforced Epoxy Composite 2015.
- [5] Hill K. Vegetable oils as raw materials for industrial applications. Köln; 2008.
- [6] Atwood DA. Sustainable Inorganic Chemistry: John Wiley & Sons; 2016.
- [7] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Anbau und Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland. [September 25, 2024]; Available from: <https://www.weltagrabericht.de/fileadmin/files/weltagrabericht/Weltagrabericht/16AgrarspritBioenergie/FNR2019.pdf>.
- [8] Almut Jering, Jens Günther, Achim Raschka, Michael Carus, Stephan Piotrowski, Lena Scholz et al. Use of renewable raw materials with special emphasis on chemical industry: Unpublished; 2010.
- [9] FEDIOL aisbl. Statistical data on production, trade and consumption of oilseeds and plant oils; Available from: <http://www.fediol.be>.
- [10] Paul N. Anbau nachwachsender Rohstoffe bleibt 2019 weitgehend konstant: Weniger Raps für Biodiesel – FNR-Jahresbericht 2018/219 erschienen. [September 25, 2024]; Available from: <https://www.fnr.de/presse/pressemitteilungen/archiv/archivnachricht/anbau-nachwachsender-rohstoffe-bleibt-2019-weitgehend-konstant#:~:text=Mit%20gesch%C3%A4tzten%20%2C67%20Millionen,Herbst%202018%20weniger%20Raps%20ausges%C3%A4t>.
- [11] Turkish Ministry of Economics. A brief Report about Essential Oils Production and Trade in Turkey has been recently Updated by Ministry of Economy. Website; 2014.
- [12] Santana de Oliveira M, Vostinaru O, Rigano D, Aguiar Andrade EH de. Editorial: Bioactive compounds present in essential oils: Advances and pharmacological applications. *Front Pharmacol* 2023;14:1130097.
- [13] Mohite P. AE-681 Composite Materials.
- [14] AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. (ed.). Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen. 3rd ed.: Vieweg+Teubner; 2013.
- [15] Neumann U, Godau C. Härter für Epoxidharze: Europäisches Patent(EP0824124A1); Available from: <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/9a/4a/1dc03c69b2ea1f/EP0824124A1.pdf>.
- [16] Ihlein W. Isolierband zur Herstellung einer mit einer heisshärtenden Epoxidharz-Säureanhydrid-Mischung imprägnierten Isolierhülse für elektrische Leiter: Europäisches Patent(EP0102916A2); 1983; Available from:

- <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/19840314/patents/EP0102916NWA2/document.html>.
- [17] Starner WE. Reaktive Beschleuniger für Amin-gehärtete Epoxidharze: Europäisches Patent(EP0786481B1); Available from: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d1/1e/6e/bb898a2a642ffc/EP0786481B1.pdf>.
- [18] Raschka A, Carus M, Piotrowski S, Scholz L. Industrial material use of renewable resources in Europe. (Unpublished); 2009.
- [19] RIOS L, WECKES P, SCHUSTER H, HOELDERICH W. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. *Journal of Catalysis* 2005;232(1):19–26.
- [20] Klaas MRg, Warwel S. Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils. *J Americ Oil Chem Soc* 1996;73(11):1453–7.
- [21] Fuchs C. Funktionalisierung von Lipiden durch Peroxygenase. Dissertation, Technische Universität München; 2013.
- [22] UmweltDialog. Landwirtschaft verringert die Biodiversität. [May 06, 2024]; Available from: <https://www.umweltdialog.de/de/umwelt/biodiversitaet/2015/Landwirtschaft-verringert-die-Biodiversitaet.php>.
- [23] Frank T. Biodiversität - Korridore für die Artenvielfalt. [September 05, 2018]; Available from: <https://scilog.fwf.ac.at/biologie-medizin/1911/biodiversitaet-korridore-fuer-die-artenvielfalt>.
- [24] Fuchs C, Schwab W. Epoxidation, hydroxylation and aromatization is catalyzed by a peroxygenase from *Solanum lycopersicum*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2013;96:52–60.
- [25] Charbonneau L, Foster X, Zhao D, Kaliaguine S. Catalyst-Free Epoxidation of Limonene to Limonene Dioxide. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018;6(4):5115–21.
- [26] Wessex Resins. Glossar mit technischen Begriffen: Thermische Begriffe; Available from: <https://de.wessexresins.co.uk/vielseitiges-epoxid-fuer-leistungsstarke-verbundstoffe/glossar-mit-technischen-begriffen/thermische-begriffe/>.
- [27] Nickel J-P. Untersuchung von modifizierten Naturfaserverbundhalbzeugen mit einer duromeren Matrix im Labormaßstab. Bachelorarbeit, Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt; 2021.
- [28] Moudood A, Rahman A, Öchsner A, Islam M, Francucci G. Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2019;38(7):323–39.
- [29] El-Shemy HA. Potential of Essential Oils: InTech; 2018.
- [30] Sui G, Zhong WH, Liu MC, Wu PH. Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using “liquid nano-reinforcements”. *Materials Science and Engineering: A* 2009;512(1-2):139–42.