

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung
und Umwelt
Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie

Einfluß von Fettsäuren und Pflanzenölen auf die
Eigenschaften eines Faser-Epoxydharz-
Verbundwerkstoffs

Gerrit Blümelhuber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Weisser

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
2. Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Dr.agr.habil. Harun Parlar
3. Univ.-Prof. Dr.rer.silv., Dr.rer.silv.habil., Dr.h.c. Gerd Wegener

Die Dissertation wurde am 16. April 2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 3. Juni 2002 angenommen.

Für Max

Anstelle einer Danksagung

„Den Doktorgrad kann erwerben, wer durch eine von ihm individuell angefertigte wissenschaftliche Arbeit (Dissertation) seine Befähigung darlegt, selbständig wissenschaftlich zu *arbeiten und die Ergebnisse klar darzustellen...*“

(Promotionsordnung der Technischen Universität München vom 11. März 1983 in der Fassung der 12. Änderungssatzung vom 21. September 2000)

„*Der Erfolg hat viele Väter*“ (Sprichwort).

Glaubt man der Promotionsordnung der Technischen Universität München, so muss jede Dissertation, die zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors führen soll, eine individuell angefertigte wissenschaftliche Arbeit sein.

Glaubt man jedoch dem Sprichwort, so ist wohl an jeder Dissertation nicht nur der Doktorand beteiligt.

Auch im Fall der vorliegenden Arbeit, die im Zeitraum September 1996 bis zum August 2001 am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie erstellt wurde, trifft beides zu. Es handelt sich, gemäß der Promotionsordnung, um eine individuell angefertigte wissenschaftliche Arbeit, die jedoch ohne die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Personen und Institutionen nicht möglich gewesen wäre. Wie dies bei einer Danksagung üblich ist, werden immer einige Personen vergessen. Um dies zu vermeiden, verzichte ich an dieser Stelle ausdrücklich auf eine Danksagung. Ich möchte lediglich die Taten ein paar weniger Menschen herausgreifen, die mir bei meiner Dissertation sehr geholfen bzw. diese eigentlich erst ermöglicht haben. Diesen Menschen möchte nicht dafür danken, was sie getan haben, hier bin ich dankbar, dass es diese Menschen gibt! Alle anderen bitte ich, nun nicht beleidigt zu sein.

- Mein Doktorvater, Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff.

Sie ermöglichten erst, daß ich hier promovieren konnte. Auch wenn es gelegentlich den Anschein hatte, daß ich Sie lieber kritisiere als daß ich promoviere, so haben mir die Gespräche mit Ihnen doch in vieler Hinsicht geholfen, nicht nur im Rahmen der Arbeit.

- Der Chemiker meines Vertrauens, Herr Dipl.-Ing. Uwe Schönfeld.

Du hast genialerweise das Epoxydharz PTP entwickelt, auf dem ein Großteil dieser Arbeit basiert. Auch wenn es mir ein besonderes Vergnügen bereitet, PTP als „Biokleber“ zu bezeichnen, so ziehe ich doch voller Respekt vor deinen Leistungen den Hut. Das gleiche gilt für Deinen gesamten Mitarbeiterstab.

- Die Kollegen, die immer für ein Gespräch gut waren.

Und hier seien nur zwei herausgegriffen.

Herr Dipl.-Ing. Nikolaj Schmid

Auch wenn Du mich des öfteren verflucht hast und nicht immer bereit warst, für mich zum Kühlschrank zu laufen, warst Du mir dennoch im Laufe der Zeit am Lehrstuhl stets ein guter Freund und hast mich mit Gesprächen, aber auch mit Taten, immer unterstützt.

Herr Dipl.-Ing. Steffen Fischer

Wenn es darum ging, über mich zu lästern, warst Du immer der Erste. Dennoch hast gerade Du es mir in den letzten Zügen meiner Dissertation durch Deine Hilfe ermöglicht, daß ich mich in Ruhe zurückziehen konnte, um die vorliegende Arbeit zu beenden.

- Meine Mutter

Du hast immer an das geglaubt, was ich tue, und bist eigentlich die Hauptverantwortliche dafür, daß ich heute das bin, was ich bin.

- Meiner Frau

Du weißt schon warum!

Inhaltsverzeichnis

Anstelle einer Danksagung	3
Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung	8
2 Problemstellung	10
3 Zielsetzung	11
4 Theoretische Grundlagen	12
4.1 Grundlagen des Klebens	12
4.1.1 Adhäsion und Kohäsion	12
4.1.2 Oberflächenbeschaffenheit des Fügekörpers	14
4.1.3 Oberflächenbenetzung.....	16
4.1.4 Haftvermittler.....	18
4.2 Epoxydharze	18
4.3 Eingesetzte Rohstoffe.....	20
4.3.1 Fasermaterial	20
4.3.1.2 Hanfschäben.....	28
4.3.1.3 Fichtenholz.....	32
4.3.2 Epoxydharzsystem PTP.....	35
5 Analysen und Methoden	38
5.1 Wassergehaltsbestimmung	38
5.2 Eiweißbestimmung nach Kjeldahl	38
5.3 Partikelbreitenanalyse.....	41
5.4 Bestimmung der durchschnittlichen mittleren Partikelänge.....	42
5.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	42
5.6 Fettsäurebestimmung mittels GC.....	43
5.7 Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene	45
5.8 Biegefestigkeit	46
5.9 Rohdichte.....	47
5.10 E-Modul	47
5.11 Bestimmung des freien Fettes	48
5.12 Bestimmung des Gesamtfettes nach Säureaufschluß	50
5.13 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET-Verfahren	51
6 Vorbereitung des Fasermaterials.....	52
6.1 Zerkleinerung und Glasierung der Partikel.....	52

6.2 Selektive Reduzierung und Zugabe von Inhaltsstoffen	53
6.2.1 Fettreduzierung	53
6.2.2 Eiweißreduzierung	54
6.3 Zugabe von Ölen und Fettsäuren	55
7 Herstellungsverfahren der Probeplatten	56
7.1 Aufbereitung des Polymers	56
7.2 Beleimen des Fasermaterials.....	56
7.3 Vorformung	57
7.4 Pressen.....	57
7.5 Lagerung und Nachbearbeitung.....	58
7.6 Variation der Versuchsparameter	58
7.6.1 Pressung.....	58
7.6.2 Variation der Faserinhaltsstoffe	59
8 Ergebnisse	61
8.1 Ergebnisse der Zugfestigkeitsuntersuchung	61
8.2 Ergebnisse der Biegefestigkeitsuntersuchung	63
8.3 Ergebnisse der Untersuchungen des E-Moduls.....	64
8.4 Ergebnisse der REM-Untersuchung	65
8.4.1 REM-Untersuchung von Trebern als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels	66
8.4.2 REM-Untersuchung der Proben mit Trebern als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels und Aushärtung	71
8.4.3 REM-Untersuchung der Proben mit Hanfschäben als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels.....	77
8.4.4 REM-Untersuchung der Proben mit Hanfschäben als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels	80
8.4.5 REM-Untersuchung der Proben mit Fichtenholz als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels.....	83
8.4.6 REM-Untersuchung der Proben mit Fichtenholz als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels.....	87
8.5 Spezifische Oberfläche nach BET-Verfahren	90
9 Diskussion der Ergebnisse	91
10 Fazit	101
11 Zusammenfassung	102

12 Summary	104
13 Tabellenverzeichnis	106
14 Abbildungsverzeichnis	107
15 Literaturverzeichnis.....	110
16 Anhang.....	115

1 Einleitung

Holz ist neben Stein und Knochen sicher der älteste Werkstoff, den der Mensch nutzt. Neben den ersten Waffen, wie Speeren und Bögen, diente Holz auch als Baumaterial für Behausungen der sesshaft werdenden Nomaden. Seit der Frühgeschichte der Menschheit bis heute ist Holz einer der wichtigsten Werkstoffe des Menschen. Selbst die Entwicklung und Nutzbarmachung von anderen Werkstoffen wie Metallen und Kunststoffen konnten Holz nie verdrängen. So ist es nicht verwunderlich, daß auch in der heutigen Zeit daran gearbeitet wird, Holz und auch die im 20. Jahrhundert entwickelten Holz- und Faserwerkstoffe (z. B. Spanplatten, High Density Fibreboards, Medium Density Fibreboards (MDF)) in ihren Eigenschaften zu verbessern bzw. weiter zu entwickeln.

Da der Rohstoff Holz, der in der Frühgeschichte in nahezu unerschöpflichen Mengen vorhanden war, im Laufe der Jahrhunderte ein immer knapperes Gut wurde, richtete sich das Augenmerk der Hersteller von Werkstoffen auch auf andere Fasermaterialien aus der Natur, die die Holzfaser ganz oder teilweise substituieren können. Dies hatte und hat zum einen wirtschaftliche Gründe, da Holz mittlerweile ein vergleichsweise teurer Rohstoff ist, zum anderen hat es auch geographisch-ökologische Gründe, da Holz in einigen Regionen der Erde fast gar nicht mehr verfügbar ist und deswegen auf Faserpflanzen zurückgegriffen werden muss, die in den betreffenden Regionen wachsen. Bei der Entwicklungen von Faserwerkstoffen wurde auf die Erfahrungen zurückgegriffen, die bei der Entwicklung von Holzwerkstoffen gemacht worden sind.

Während die Eigenschaften von Holz hauptsächlich durch die Natur vorgegeben werden (Holzart, klimatische Bedingungen, Bodenbeschaffenheit) und der Mensch lediglich bei der Weiterverarbeitung Einfluss nehmen kann (Trocknung, Zuschnitt), sind die Eigenschaften von Holz- und Faserwerkstoffen klar vom Menschen beeinflussbar.

Sei es in der Auswahl der Rohstoffe, sei es in der Auswahl des Bindemittelsystems, seien es Eigenschaften, die durch Zuschlagstoffe erreicht werden können, oder seien es die Produktionsbedingungen, womit Holz- und Faserwerkstoffen Eigenschaften verliehen werden können, die denen von Holz weit überlegen sind. Ob es sich um Sisal, Hanf oder Jute handelt, es gibt kaum eine Faserpflanze, die in einem den Holzwerkstoffen verwandten Werkstoff noch keinen Einsatz gefunden hätte.

Um die Fasern in Werkstoffen dauerhaft miteinander zu verbinden, sind Bindemittelsysteme notwendig. Diese beeinflussen die Eigenschaften der Faserwerkstoffe erheblich. Während zu Beginn der Entwicklung von Faserwerkstoffen auf natürliche Leime, wie Knochen-, Glutin- oder Stärkeleime, zurückgegriffen wurde, werden heutzutage nahezu ausschließlich synthetisch gewonnene Bindemittelsysteme eingesetzt (z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehyd-Harze, Epoxydharzklebstoffe).

Die „neuen“ Bindemittelsysteme eröffneten bis dahin nicht gekannte Möglichkeiten zur Beeinflussung der Eigenschaften von Faserwerkstoffen. Jedoch weisen diese Bindemittel auch Nachteile auf. Insbesondere die Emissionen von Formaldehyd aus Werkstoffen, die mit einem Formaldehyd-Harzklebstoff gebunden wurden, führten in den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts zur Suche nach alternativen Bindemitteln oder nach der Möglichkeit, möglichst geringe Mengen an Bindemittel einzusetzen, so daß die Emissionen an Formaldehyd minimiert werden können.

Im Rahmen dieser Bemühungen wurden sowohl neue Bindemittelsysteme entwickelt als auch neue Beileimungsmethoden.

Die Eigenschaften der Werkstoffe werden beeinflusst durch die verwendeten Fasern, das eingesetzte Bindemittelsystem und evtl. zugegebene Zuschlagstoffe. Insbesondere das Bindungsverhalten des Bindemittelsystems in Abhängigkeit der verwendeten Fasern beeinflusst die Eigenschaften des Werkstoffes beträchtlich.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich das Bindungsverhalten eines Epoxydharz-Systems an ausgewählten Fasern unter Zusatz von Fettsäuren und Ölen verändert.

2 Problemstellung

Die Oberfläche von Cellulose, die bei allen Faserpflanzen und auch Holz den Hauptbestandteil der Faser bildet, ist durch die darauf befindlichen OH-Gruppen polar. Nach der Theorie der polaren Bindungskräfte ergeben sich beim Verleimen von Fasern mit polarer Oberfläche mit unpolaren Bindemitteln (z. B. Polyolefine) schlechtere Klebeeigenschaften als bei der Verleimung mit polaren Bindemitteln /1/.

Nach Nguyen ist auch die Benetzung der polaren Oberfläche einer Holzfasern mit einer unpolaren Flüssigkeit (Bindemittel) erschwert /2/.

Wenn also zur Verleimung von cellulosehaltigen Fasern unpolare Bindemittel verwendet werden, so ergeben sich Probleme hinsichtlich der Leimverteilung auf den Fasern und hinsichtlich der Bindungskräfte zwischen der Oberfläche der Faser und dem Bindemittel. Einbußen hinsichtlich der mechanischen Festigkeit solcher Verbände gegenüber Verbänden aus cellulosehaltigen Fasern und polaren Bindemitteln sind dementsprechend voraussehbar.

Um nun diese Nachteile zu vermeiden, liegt es nahe, nur noch polare Bindemittelsysteme zur Verleimung von polaren Faseroberflächen zu verwenden. Da Verbände mit unpolaren Bindemittelsystemen jedoch auch Vorteile gegenüber solchen mit polaren Bindemittelsystemen aufweisen, kann auf unpolare Bindemittelsysteme nur schwer verzichtet werden.

Häufig werden bei der Verwendung von unpolaren Bindemittelsystemen sogenannte Benetzungsmittel den Fasern zugegeben, um so eine bessere Leimverteilung auf den Fasern zu gewährleisten. Diese Benetzungsmittel besitzen sowohl polare als auch unpolare reaktive Gruppen. Während sich die polaren Gruppen an die OH-Gruppen der Cellulosefaser anhaften, ragt die unpolare reaktive Gruppe nach außen und kann eine Bindung mit dem unpolaren Bindemittel eingehen. Haftvermittler wirken oft dadurch, dass sie eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen, was wiederum zu einem festen Verbund führt. Den Wasserstoffbrückenbindung und deren Untersuchung kommt deshalb im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zu.

Nachteilig an Benetzungsmitteln ist der hohe Preis. Eine kostengünstigere Variante dieser Benetzungsmittel könnten beispielsweise fasereigene Fette oder zugegebene Öle oder Fettsäuren darstellen.

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Fettsäuren und Ölen auf das Bindeverhalten zwischen der polaren Oberfläche einer aus Cellulose aufgebauten Faser und einem weitestgehend unpolaren Bindemittelsystem zu untersuchen.

In Vorversuchen hat sich gezeigt, daß bei der Herstellung von MDF-ähnlichen Werkstoffen (**Mitteldichte Faserplatten**) aus Biertrebern (Trebern), einem Abfallprodukt aus der Brauerei, unter Zuhilfenahme eines Epoxydharzes auf Basis nachwachsender Rohstoffe Werkstoffe mit sehr guten mechanischen Eigenschaften darstellbar waren. In Biertrebern sind bis zu 14 Mass.-% Fett enthalten. Ein Entzug dieses Fettes durch Extraktion hat in Vorversuchen gezeigt, daß die mechanischen Eigenschaften der Probeplatten aus entfetteten Trebern tendenziell schlechter waren als die der Probeplatten aus nicht-entfetteten Trebern.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher Biertreber als Referenzfasern verwendet. Als unpolares Bindemittel kommt das von der Preform GmbH, Feuchtwangen entwickelte **Polymer aus Triglyceriden und Polycarbonsäureanhydriden (PTP)** zum Einsatz. Es soll gezeigt werden, daß der Fettanteil und die Fettzusammensetzung der Biertreber einen deutlichen Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften des Biertreber-PTP-Werkstoffs haben. Hierzu werden die Treber stufenweise entfettet und mit PTP zu einem Plattenwerkstoff verarbeitet. Des Weiteren werden den Trebern Öl und Fettsäuren in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt, und die aus diesen Trebern gewonnene Plattenwerkstoffe werden wiederum auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht.

Im weiteren werden Fichtenholz und Hanfschäben mit Öl und Fettsäuren versetzt, um auch hier die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von dem Fettgehalt der Fasern bei Einsatz von PTP aufzuzeigen.

Begleitend zu den Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften werden die Faserpartikel und die Faser-PTP-Verbünde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

Abschließend sollen die Möglichkeiten aufgezeigt werden, die sich ergeben, wenn Pflanzenfasern gezielt mit Fett behandelt werden, um so deren Verarbeitbarkeit mit weitgehend unpolaren Bindemitteln zu Werkstoffen zu erleichtern.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Grundlagen des Klebens

4.1.1 Adhäsion und Kohäsion

Prinzipiell kann das Kleben eines Bindemittels an einer Faser durch die zwei chemisch-physikalischen Phänomene der Adhäsion und Kohäsion beschrieben werden /3/.

„Die Adhäsion ist eine Oberflächenerscheinung, bei der es sich um das Entstehen attraktiver physikalischer und chemischer Wechselwirkungen zwischen den Kondensationsphasen während des molekularen Kontaktes handelt, die zur Herausbildung eines neuen heterophasen Systems führt“ /4/.

Bei der Adhäsion sind also sowohl die Eigenschaften des Klebstoffs als auch die Eigenschaften der Faser zu berücksichtigen. Hierbei sind nicht nur die chemischen Eigenschaften des Klebstoffes und der Faser, sondern auch die Rheologie des Klebstoffes und die Oberflächenbeschaffenheit der Faser für das Kleben verantwortlich /5/.

Zeppenfeld nennt mehrere Theorien zu den durch Adhäsion bedingten Haftungen /6/. Die Theorie der polaren Bindekräfte macht die Wechselbeziehung von „gleichartig polaren Stoffen“ für die Haftung verantwortlich. D. h., ein polares Bindemittel haftet auf einer polaren Oberfläche besser als ein unpolares Bindemittel.

Die Diffusionstheorie von Vojutski geht davon aus, daß es unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist, daß Klebstoff- und Fasermoleküle in der Klebegrenzfläche Platzwechselprozesse durchführen. Dies wiederum führt zu einer Art gegenseitiger Durchmischung, womit im Idealfall die Grenze zwischen Klebstoff und Faser verschwindet.

Die Theorie der Haftung gleichpolarer Anteile baut auf die Theorie der polaren Bindungskräfte auf. De Bruyn konnte nachweisen, daß das Verhältnis zwischen den OH-Gruppen der Cellulose und den COOH-Gruppen von Polymeren die Festigkeitseigenschaften der Verbundstoffe beeinflusst. Sind die Dipolmomente beider reagierender Gruppen gleich groß, so ist die Haftung am größten /7/.

Als weiteren Einfluss auf die Adhäsion nennt Zeppenfeld die Oberfläche der Faser.

Eine raue Oberfläche des Fügeteils bedeutet mehr Fläche und damit mehr Möglichkeiten für die Klebstoffmoleküle, mit den Faseroberflächenmolekülen in

Wechselbeziehung zu treten. Anders verhält sich dies allerdings bei Holz und analog dazu auch bei anderen Naturfasern. Dies liegt in der submikroskopischen Struktur der Naturfasern begründet, da diese bereits eine natürliche Rauigkeit aufweisen /8/. Kohäsion bezeichnet den durch echte chemische Bindungen oder zwischenmolekulare Kräfte verursachten Zusammenhalt der Faser und des Bindemittels. Die Kohäsion kann auch als Sonderfall der Adhäsion aufgefasst werden /9/.

Die Kohäsion kann unterschieden werden in:

„mechanische Verwirrung, Verfilzung und Verknäulung fadenförmiger Moleküle oder faseriger Bestandteile und

- spezifische Adhäsion aus physikalischen und/oder chemischen Vorgängen innerhalb des Masseteilchen der Kleb- oder Dichtstoffe“ /10/.

Bei der Kohäsion ergeben die chemischen Bindekräfte festere Verbindungen als die physikalischen Bindekräfte. Bei den chemischen Bindekräften unterscheidet man zwischen den kovalenten, ionischen und den Metallbindungen. Kommt es zwischen Klebstoff und Faser zur Ausbildung von chemischen Bindungskräften, wie beispielsweise einer kovalenten Bindung zwischen Klebstoff und Cellulose, so erhöht dies die Adhäsion des Klebstoffes an der Faseroberfläche /11/.

Bei den physikalischen Bindekräften sind vor allem die van der Waals-Kräfte und die Wasserstoffbrückenbindungen zu nennen. Daneben sind noch die London Kräfte, Keesom-Kräfte und Debye-Kräfte wirksam. Zwar wird die Bedeutung der physikalischen Bindungskräfte gegenüber den chemischen Bindungskräften eher als sekundär eingestuft, dennoch sind die physikalischen Bindungen insbesondere bei Benetzungsvorgängen von großer Bedeutung.

Abbildung 4.1 zeigt ein mögliches Grundschema zur Einteilung der Adhäsion und der Kohäsion sowie der daraus resultierenden Haftmechanismen.

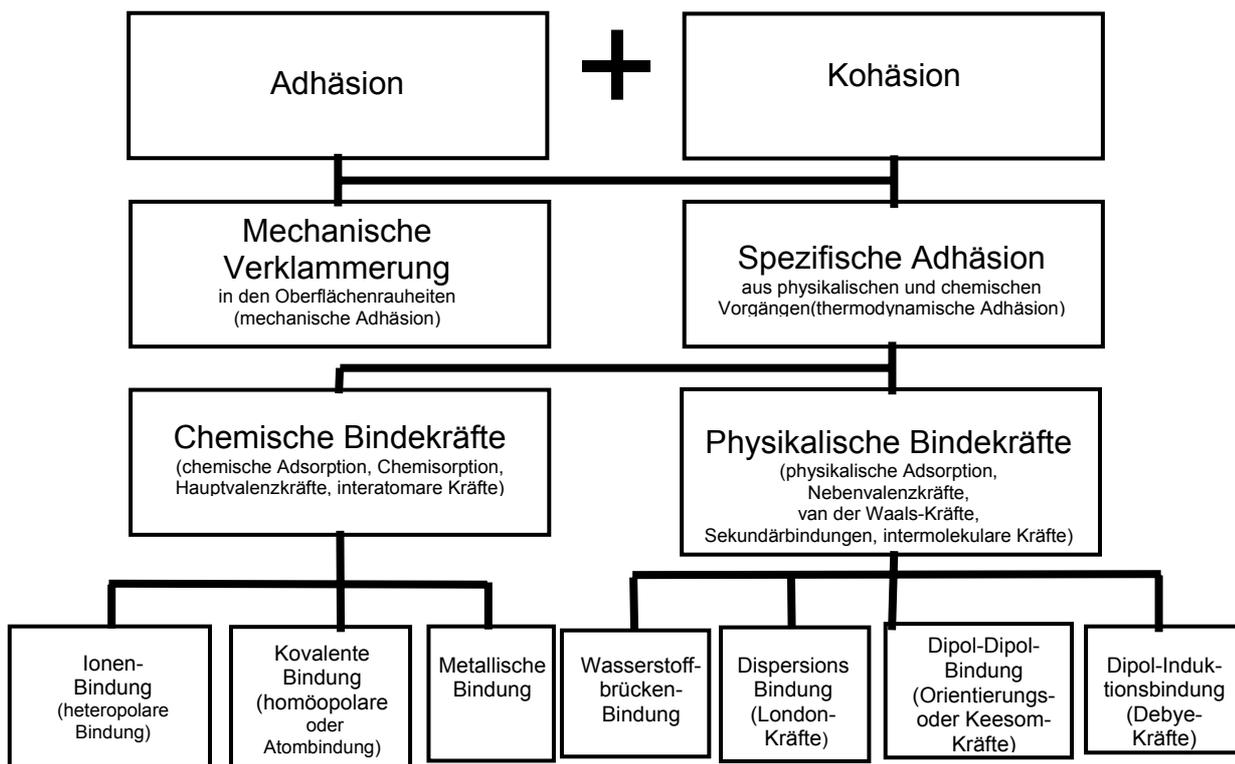


Abb. 4.1: Schema der Haftmechanismen des Klebens /12 /

4.1.2 Oberflächenbeschaffenheit des Fügekörpers

Neben den bei der Bindung wirksam werdenden Kräften (Adhäsion/Kohäsion) spielt die Oberflächenbeschaffenheit des Fügekörpers bzw. der Faser eine bedeutende Rolle. Insbesondere die mechanische Adhäsion liefert bei entsprechend vorhandener Rauigkeit der Fügekörperoberfläche Verbindungen, die sich als sehr stabil darstellen.

Bei der Oberflächenbeschaffenheit gibt es mehrere Ansätze zur Unterscheidung.

Abb. 4.2 zeigt eine mögliche Unterscheidung nach Endlich.

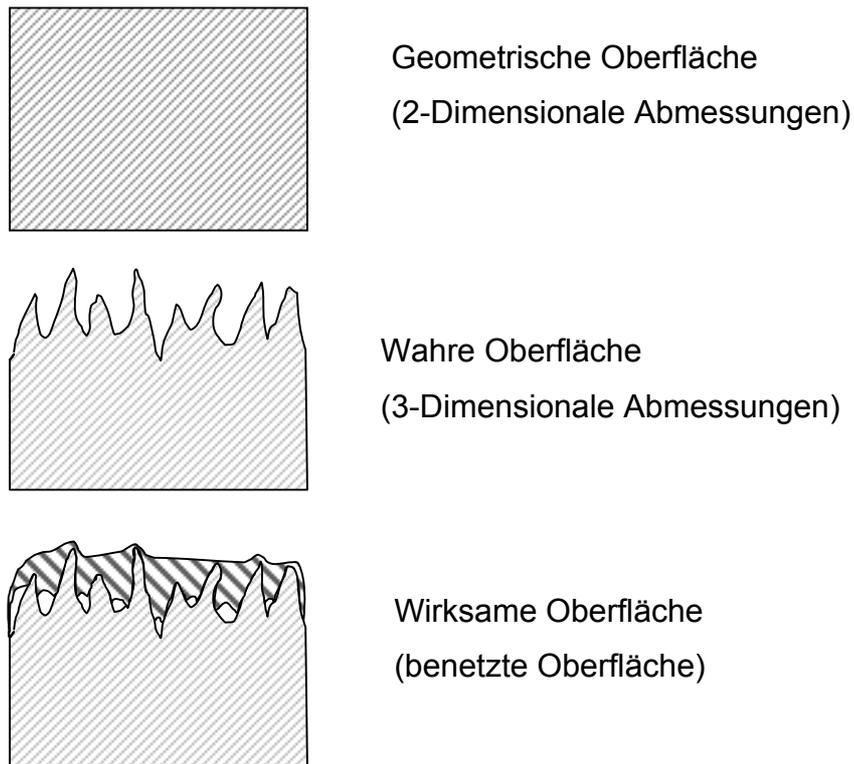


Abb. 4.2: Unterscheidungsmerkmale bei Oberflächen nach Endlich /13/

Die geometrische Oberfläche stellt einen theoretischen Wert dar, der sich durch die makroskopische Abmessungen des Fügeteils ergibt. Hierbei werden Oberflächenrauigkeiten nicht berücksichtigt. Die wahre Oberfläche gibt auch diese Rauigkeiten wieder. Von dieser wahren Oberfläche wird auch die in der Klebtechnik häufig verwendete Rauhtiefe hergeleitet. Die wahre Oberfläche ist deutlich größer als die geometrische Oberfläche.

Die wirksame Oberfläche, die sich nach Aufbringen des Klebers auf das Fügeteil einstellt, hängt insbesondere von der Oberflächenspannung des Klebers und der Oberflächenbeschaffenheit des Fügeteils ab. Hier spielen die Anzahl und die Form der Oberflächenvertiefungen eine große Rolle.

Endlich nimmt auch eine Einteilung der Formen der Oberflächenvertiefungen vor:

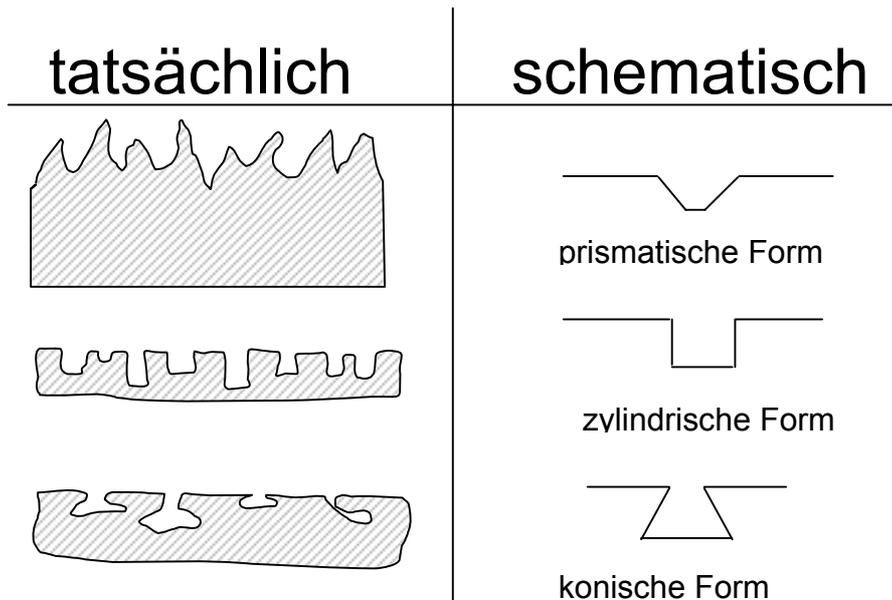
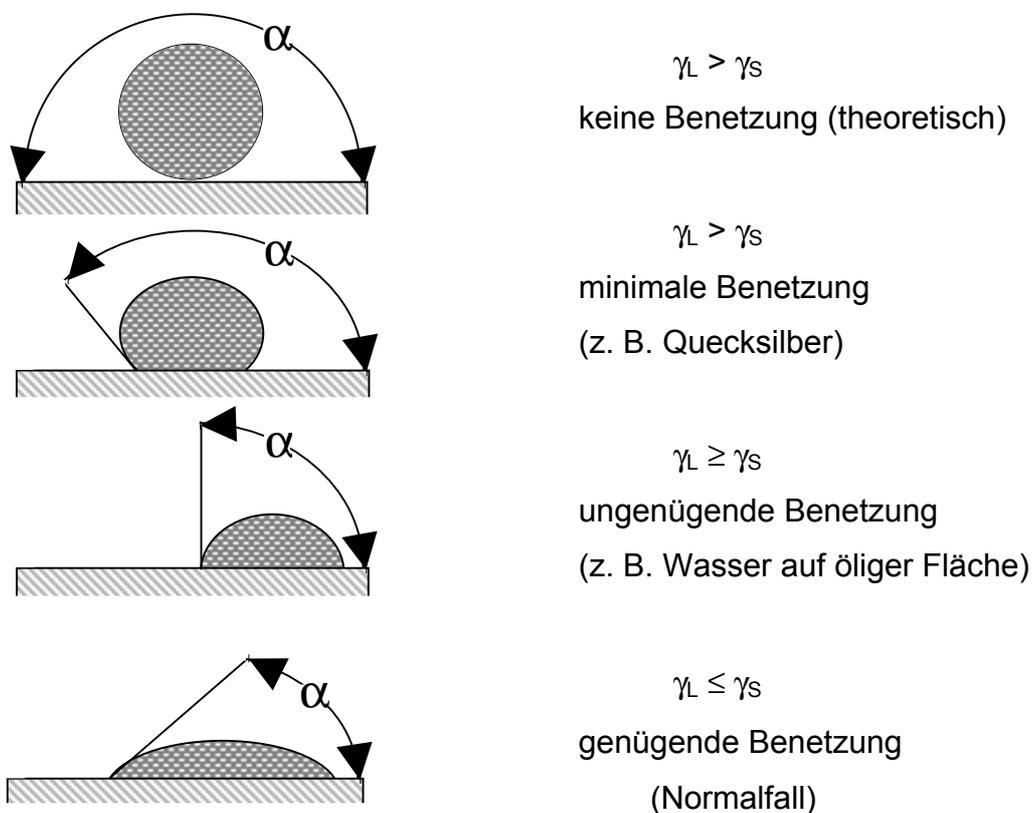


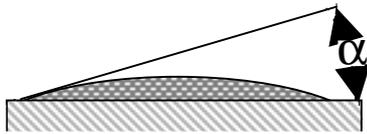
Abb. 4.3: Unterscheidungsmerkmale bei Oberflächenvertiefungen /14/

4.1.3 Oberflächenbenetzung

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 aufgezeigt, spielt die Benetzung der Fügeiloberfläche eine bedeutende Rolle. Von ihr hängt unter anderem die wirksame Oberfläche ab, die die Festigkeit der Klebeverbindung stark beeinflusst.

Abb. 4.4 zeigt mögliche Formen der Oberflächenbenetzung.





$\gamma_L < \gamma_S$
 ideale Benetzung
 (Spreitung)

γ_L : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

γ_S : Oberflächenenergie des festen Körpers

α : Rand-, Kontakt- oder Benetzungswinkel

Abb. 4.4: Formen der Oberflächenbenetzung /15/

Adhäsionskräfte können nur dann wirksam werden, wenn sich zwischen Klebstoff und der Oberfläche der Faser Bindekräfte ausbilden. Hierzu ist es zwingend notwendig, daß sich der Klebstoff der Faseroberfläche soweit nähert, daß diese Bindekräfte ausgebildet werden können.

Als Voraussetzungen definiert Endlich zwei Bedingungen:

- Der Klebstoff muss (zumindest zeitweilig) flüssig vorliegen.
- Der Klebstoff muss die Oberfläche benetzen /16/.

Wird ein Klebstofftropfen auf eine ideale Ebene eines Körpers aufgebracht, so kann er die in Abb. 4.4 angegebenen Formen annehmen.

„Welche Form er ausbildet, ist abhängig von:

- der Oberflächenenergie des festen Körpers γ_S ,
- der Oberflächenspannung (identisch mit Oberflächenenergie) der Flüssigkeit γ_L ,
- der Grenzflächenenergie (bzw. Grenzflächenspannung) γ_{SL} an der Benetzungsfläche (Berührungsfläche Körper/Flüssigkeit) und
- dem Rand-, Kontakt- oder Benetzungswinkel α (ν oder θ) nach der Beziehung

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad \text{oder} \quad \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L (\cos \alpha)$$

Je mehr der Randwinkel α gegen 0° geht, umso besser wird die Benetzung und der erzielbare Energiegewinn“ /17/.

Aus den vorangegangenen Überlegungen ergibt sich, daß die Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes stark von der Benetzung der Faser durch den Kleber abhängen. Hierbei spielen jedoch auch wieder die Wechselwirkungen zwischen Faser und Kleber eine große Rolle.

Ein unpolarer Kleber wird demzufolge eine polare Oberfläche nur ungenügend benetzen können und umgekehrt. Soll dennoch eine polare Faser mit einem unpolaren Kleber zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet werden, ist es notwendig, einen Haftvermittler einzusetzen, der eine Brücke zwischen Faser und Kleber bildet.

4.1.4 Haftvermittler

Unter einem Haftvermittler wird ein Stoff verstanden, der die Bindungskräfte zwischen dem Kleber und der zu klebenden Oberfläche ermöglicht, verstärkt oder als „Brückenglied“ zwischen dem Kleber und der zu klebenden Oberfläche fungiert.

Haftvermittler zeichnen sich durch reaktive Gruppen aus, die zum einen mit dem eingesetzten Kleber Bindungen eingehen, zum anderen aber auch mit Molekülen an der Oberfläche der zu klebenden Oberfläche. Ein Beispiel für Haftvermittler bildet die Gruppe der Silane. Sie bilden Haftbrücken zwischen Kleber und zu klebender Oberfläche. Dies erfolgt durch eine Bindung zwischen den reaktiven Gruppen der Silane, die um ein Siliciumatom angeordnet sind, mit den Klebermolekülen und der Ausbildung von Bindungen zwischen den reaktiven Gruppen der Silane mit den Oberflächenmolekülen der Faser.

Neben den Silanen gibt es eine Reihe weiterer Haftvermittler, die sich in ihrer Wirkungsweise teils stark unterscheiden. Der Aufbau und die Struktur des Haftvermittlers hängen vor allem von den eingesetzten Klebern und der zu klebenden Oberfläche ab.

4.2 Epoxydharze /18/

Epoxydharze sind Kunststoffe, die sich durch ihre Härte und ihre Abriebfestigkeit auszeichnen und sehr gut auf fast allen Untergründen haften.

In Tabelle 4.1 sind die Materialeigenschaften von herkömmlichen Epoxydharzen dargestellt:

Tab. 4.1: Eigenschaften handelsüblicher Epoxydharze/19/

Eigenschaft	Durchschnittswert
Rohdichte	1100 – 1400 kg/m ³
Biegefestigkeit	100 N/mm ²
Zugfestigkeit	70 N/mm ²
E-Modul	3500 N/mm ²
Wärmedehnzahl	ca. 90 *10 ⁶ /K

Bei der Herstellung von Epoxydharzen kommen Grundstoffe mit mindestens zwei typischen Epoxyringen pro Molekül zum Einsatz.

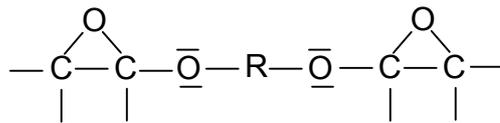


Abb. 4.5: Strukturformel eines Glicydethers

Die häufigsten Epoxydharz-Typen, die zum Einsatz kommen, sind die in Abb. 4.5 dargestellten Glicydether.

Durch Polyaddition kommt es zu einer Härtung der Epoxydharze. Diese erfolgt entweder mit Aminverbindungen, welche bei Raumtemperatur und unter Wärmezufuhr oder mit Säureanhydriden bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C (Heißhärtung) aushärten.

Verwendung finden Epoxydharze vor allem in Lacken, hochwertigen Zwei-Komponenten-Klebern, im Beschichtungssektor oder zur Sanierung von Betonteilen. Somit werden Epoxydharze vor allem da eingesetzt, wo hohe physikalische und chemische Ansprüche an das Bindemittel gestellt werden.

Nachteilig wirkt sich der hohe Preis von Epoxydharzen gegenüber anderen Bindemitteln aus.

Aufgrund der langen aliphatischen bzw. aromatischen Ketten, aus denen Epoxydharze bestehen, in denen auch cycloaliphatische und aromatische Enden zu

finden sind, können die Epoxydharze in die Gruppe der unpolaren Bindemittel eingeteilt werden.

4.3 Eingesetzte Rohstoffe

4.3.1 Fasermaterial

4.3.1.1 Biertreber

Da als Referenzfasermaterial Biertrebern ausgewählt wurde, wird an dieser Stelle ausführlicher auf deren Herkunft und Zusammensetzung eingegangen. Ebenso wird an dieser Stelle der Aufbau der Cellulose und der Fette näher beschrieben.

Herkunft und Aufkommen

In deutschen Brauereien fallen jährlich etwa 2,2 Millionen Tonnen Biertreber an /20/. Biertreber sind die durch das Maischen ausgelaugten Reste der Malzkörner. Aufgrund der Zusammensetzung der Biertreber (vgl. Abb. 4.6) eignen sich diese als Futtermittel in der Viehhaltung. Auf diesem Weg wurden Biertreber schon seit jeher verwertet. Dieser Verwertungsweg, bei dem die Treber dem ökologischen Kreislauf wieder zugeführt werden, gestaltet sich immer schwieriger. In einigen Jahren ist es eventuell nicht mehr möglich, die gesamten anfallenden Biertreber in der Viehhaltung zu verwerten. Der Grund dafür liegt in der veränderten Struktur von Landwirtschaft und Brauwesen. In beiden Wirtschaftszweigen kommt es seit Jahren zu einer immer stärkeren Zentralisierung, was den Transport und die Verteilung der Treber erschwert. Die Vergemeinschaftung von Brauerei und mehreren Landwirten mit Viehhaltung in einem Dorf oder in einer Stadt ist heute kaum noch zu finden. In den Gemeinden, wo dies noch der Fall ist, ist das Aufkommen an Trebern oft höher als der eigentliche Futterbedarf, da die Viehhaltung in den letzten Jahren rückläufig war. Zusätzlich erschweren fallende Futtermittelpreise und das Angebot billiger Futtermittel aus dem Ausland den Absatz der Treber. Großbrauereien verkaufen die Biertreber deshalb an Großhändler, die diese dann weiter an Landwirte vermarkten. Bei diesem System ergeben sich hohe Transportkosten. Zum einen bestehen frische Treber zu ca. 80 Mass.-% aus Wasser, was zu einem hohen Transportgewicht führt, zum anderen führt mikrobieller Befall der Treber rasch zum Verderb. Die Treber können also nicht lange gelagert werden. Dies führte zu der Notwendigkeit, alternative Verwertungswege für Biertreber zu suchen. Einer dieser

Verwertungswege ist der Einsatz als Rohstoff in der Herstellung von Plattenwerkstoffen /21/.

Chemische Zusammensetzung

Da den Treberinhaltsstoffen eine besondere Bedeutung im Rahmen dieser Arbeit zukommt, insbesondere den Hauptfraktionen Cellulose und Fett, wird an dieser Stelle auch auf Grundlagen und hier insbesondere auf reaktive Gruppen dieser Verbindungen eingegangen.

Die Zusammensetzung der Biertreber differiert je nach Jahrgang, Sorte und Provenienz der Gerste, aber auch in Abhängigkeit des in der jeweiligen Brauerei angewendeten Maischverfahrens. Biertreber sind aus verschiedenen organischen Verbindungen zusammengesetzt. Tronnier gibt eine ungefähre Zusammensetzung von Biertrebern an, die die Schwankungen berücksichtigt (vgl. Abb. 4.5).

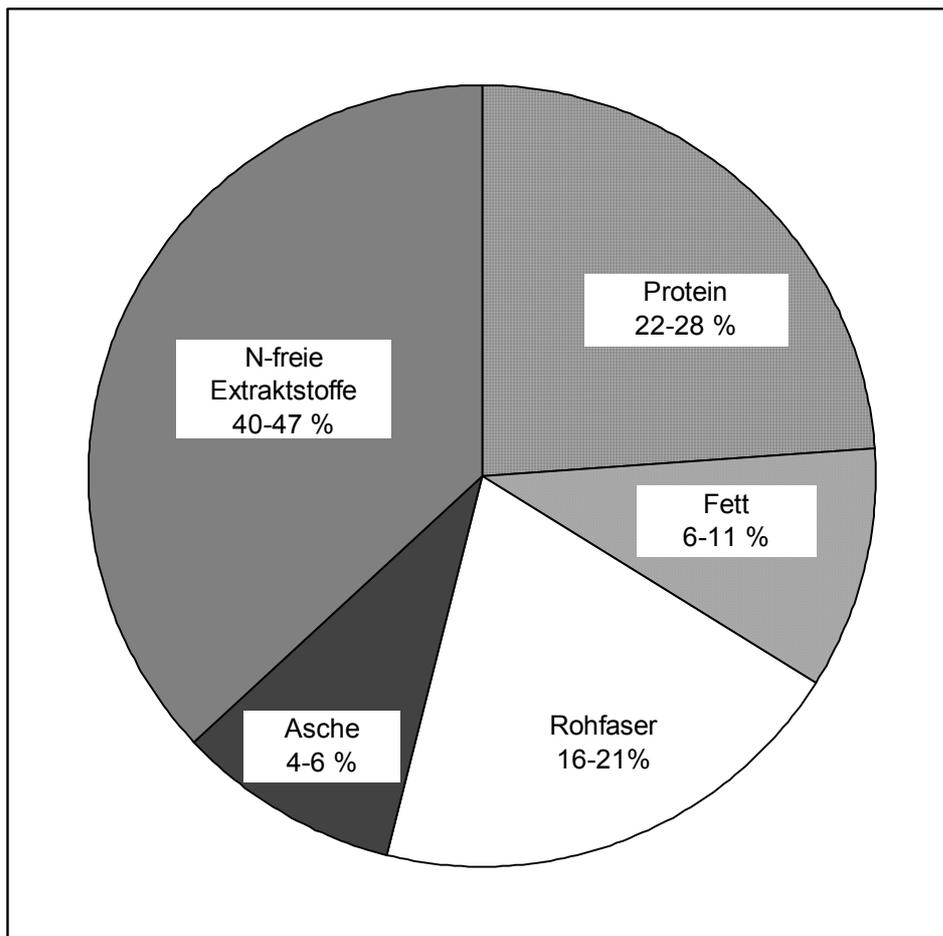


Abb. 4.6: Zusammensetzung von Biertrebern (in Mass.-% bezogen auf Trockensubstanz) /22/

Am Aufbau des Treberfettes sind verschiedene Fettsäuren beteiligt, die unterschiedlich stark vertreten sind. Nach Tronnier sind dies /26/:

Linolsäure:	27,5 Mass.-%
Palmitinsäure:	21,7 Mass.-%
Ölsäure:	13,3 Mass.-%
Linolensäure:	10,8 Mass.-%
Stearinsäure:	5,0 Mass.-%
Rest:	21,7 Mass.-%

Da die Fettzusammensetzung der Treber von Jahrgang, Provenienz und Sorte der Gerste abhängig ist, kommt es zu starken Schwankungen in der Fettsäurezusammensetzung des Treberfettes. Eigene Untersuchungen wiesen folgende Fettsäurezusammensetzung aus:

Linolsäure	40,6 %
Laurinsäure	1,1 %
Palmitinsäure	38,5 %
Ölsäure	3,0 %
Linolensäure	3,3 %
Stearinsäure	10,8 %
Rest	2,7 %

Die Strukturformeln einiger dieser Fettsäuren sind Abbildung 4.8 zu entnehmen.

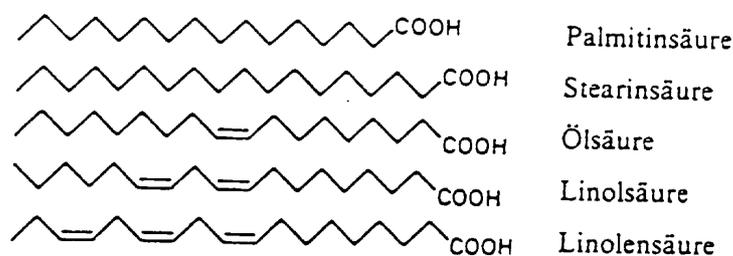


Abb. 4.8: Strukturformeln der Treberfettsäuren /27/

Das etherlösliche Fett macht etwa 70 % am Gesamtfett aus und ist als kugelförmige Einlagerung auf den Treberfasern lokalisiert (vgl. Abb. 4.11 und Abb. 4.12)

Kohlenhydrate

Zwei weitere Hauptbestandteile der Treber sind Cellulose und Hemicellulosen.

Cellulose besteht aus β -D-Glucose-Molekülen, die zwischen C-1 und C-4 β -glykosidisch verknüpft sind. Am Aufbau der Cellulose sind etwa 8000 bis 12000 Glucose-Einheiten beteiligt /28/.

Ein Ausschnitt aus einer Cellulosekette ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

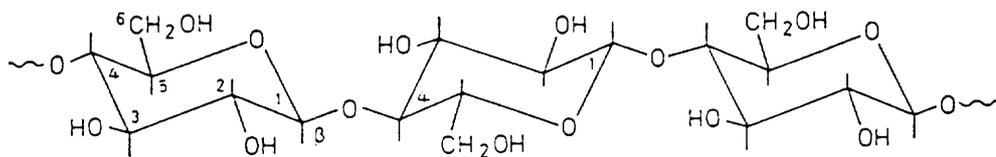


Abb. 4.9: Ausschnitt aus einer Cellulosekette /29/

Wie aus Abbildung 4.10 hervorgeht, sind Hemicellulosen mit Cellulose weder bausteinmäßig noch strukturmäßig verwandt. Hemicellulosen sind Polysaccharide, die entweder aus Pentosen (Xylose, Arabinose) oder auch aus Hexosen (Glucose, Mannose, Galactose) aufgebaut sind /30/.

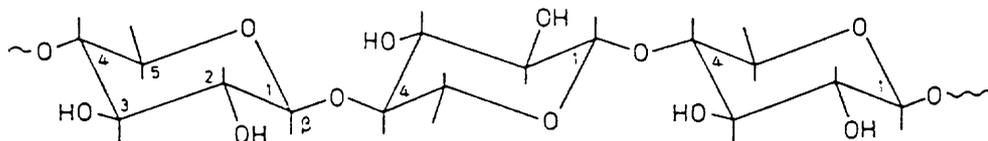


Abb. 4.10: Ausschnitt aus einer Xylankette (Hemicellulosen) /31/

Partikelgröße und Partikelstruktur

Abbildung 4.11 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern.

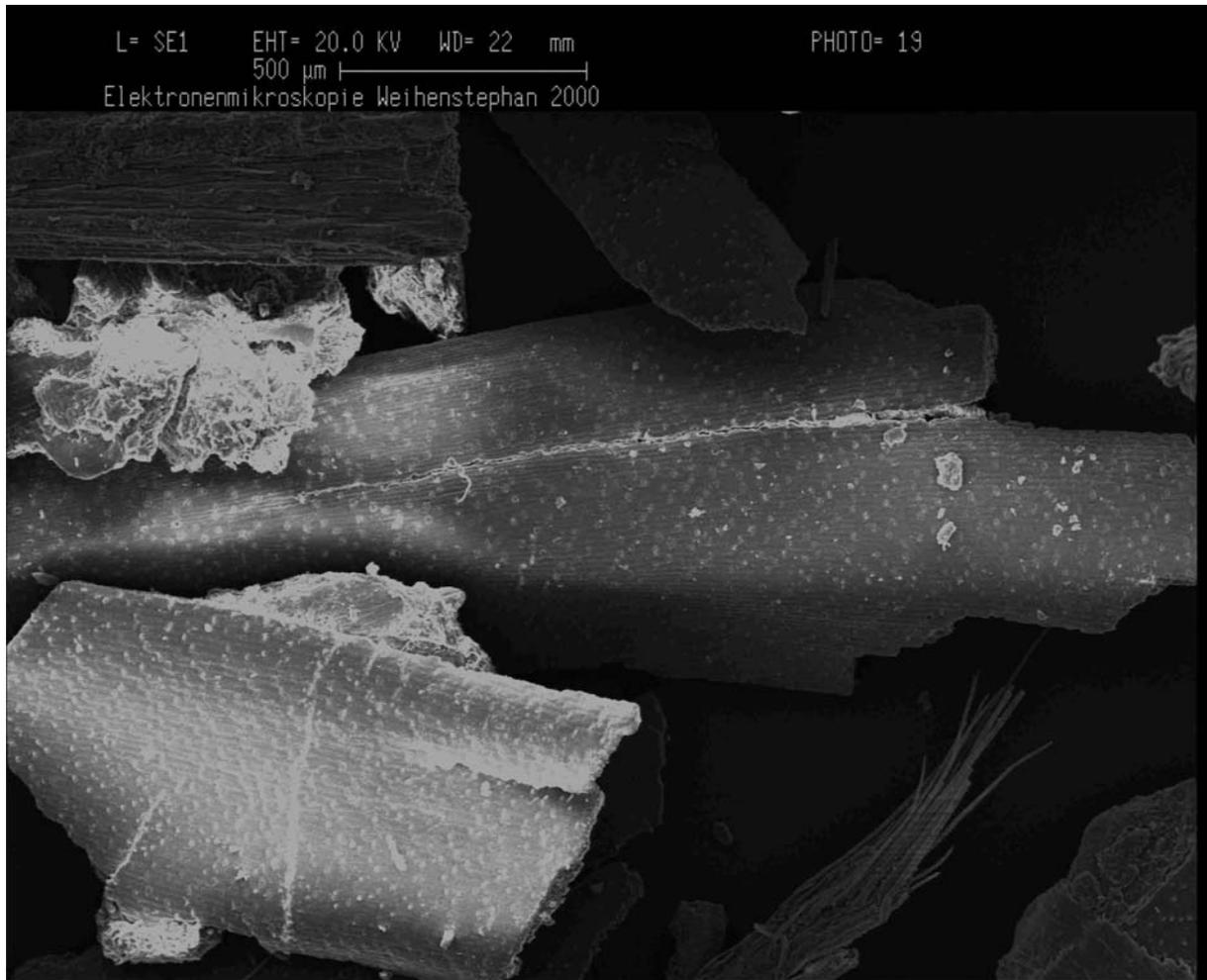


Abb. 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern

Unter dem Elektronenmikroskop ist die äußere Struktur der Biertreber zu erkennen. Neben den Spelzenresten, die die Hauptfraktion bilden, sind kleinere Partikel zu erkennen. Dies sind beim Vermahlen der Treber herausgebrochene Partikel, die hauptsächlich aus nichtlösbarem Extrakt bestehen. Sie bilden den hauptsächlichen Bestandteil der in den Trebern enthaltenen Eiweißfraktion.

In Abbildung 4.12 sind Treber in einer höheren Vergrößerung dargestellt. Bemerkenswert sind die in die Treberpartikel eingelagerten, kugelförmigen Objekte. Hierbei handelt es sich um Treberfett, daß gleichmäßig über die Spelzen verteilt ist.

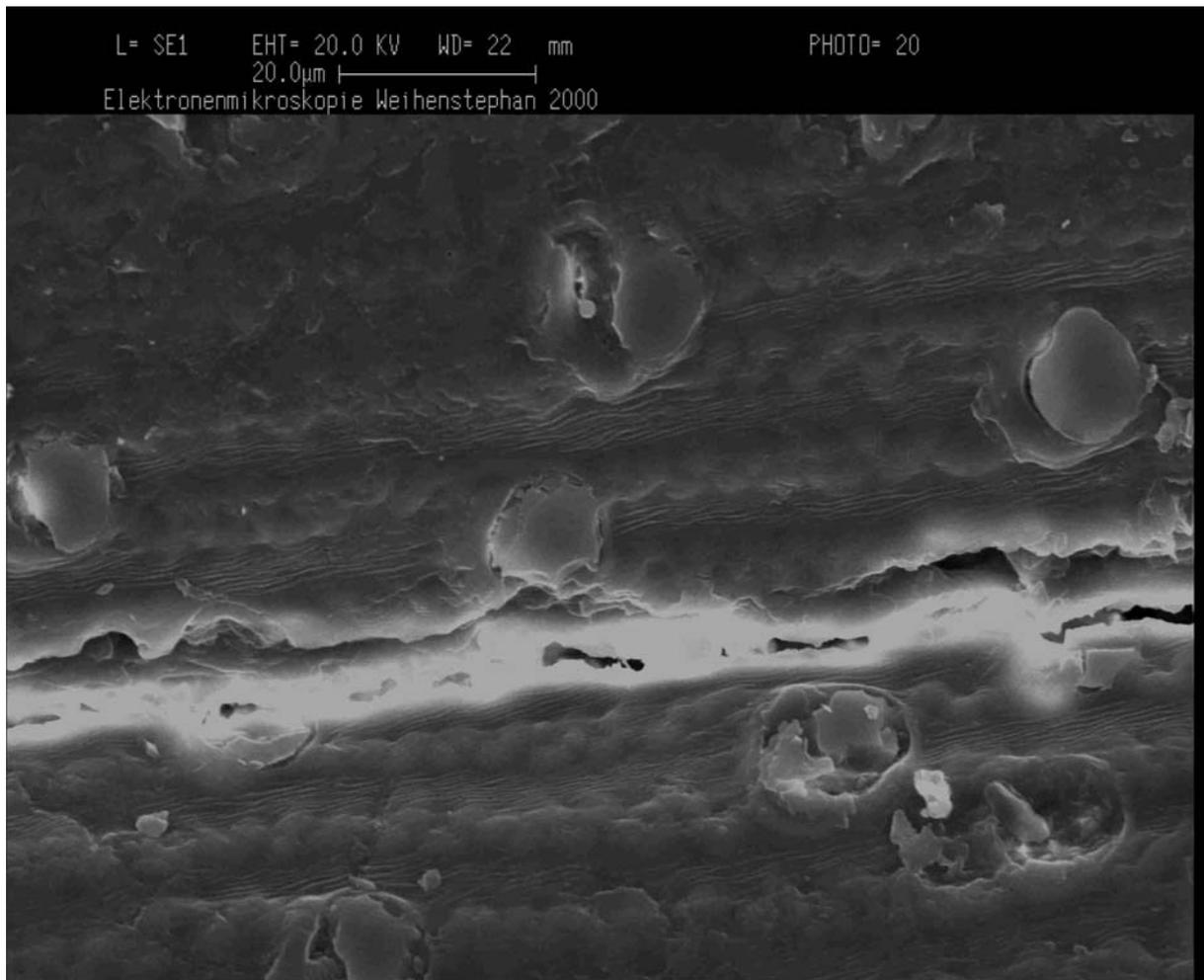


Abb. 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fettpartikeln auf den Trebern

Die Fettpartikel sind durch Diethylether extrahierbar. Nach der Extraktion verbleiben die Ausbuchtungen in den Trebern, wie in Abbildung 4.13 erkennbar.

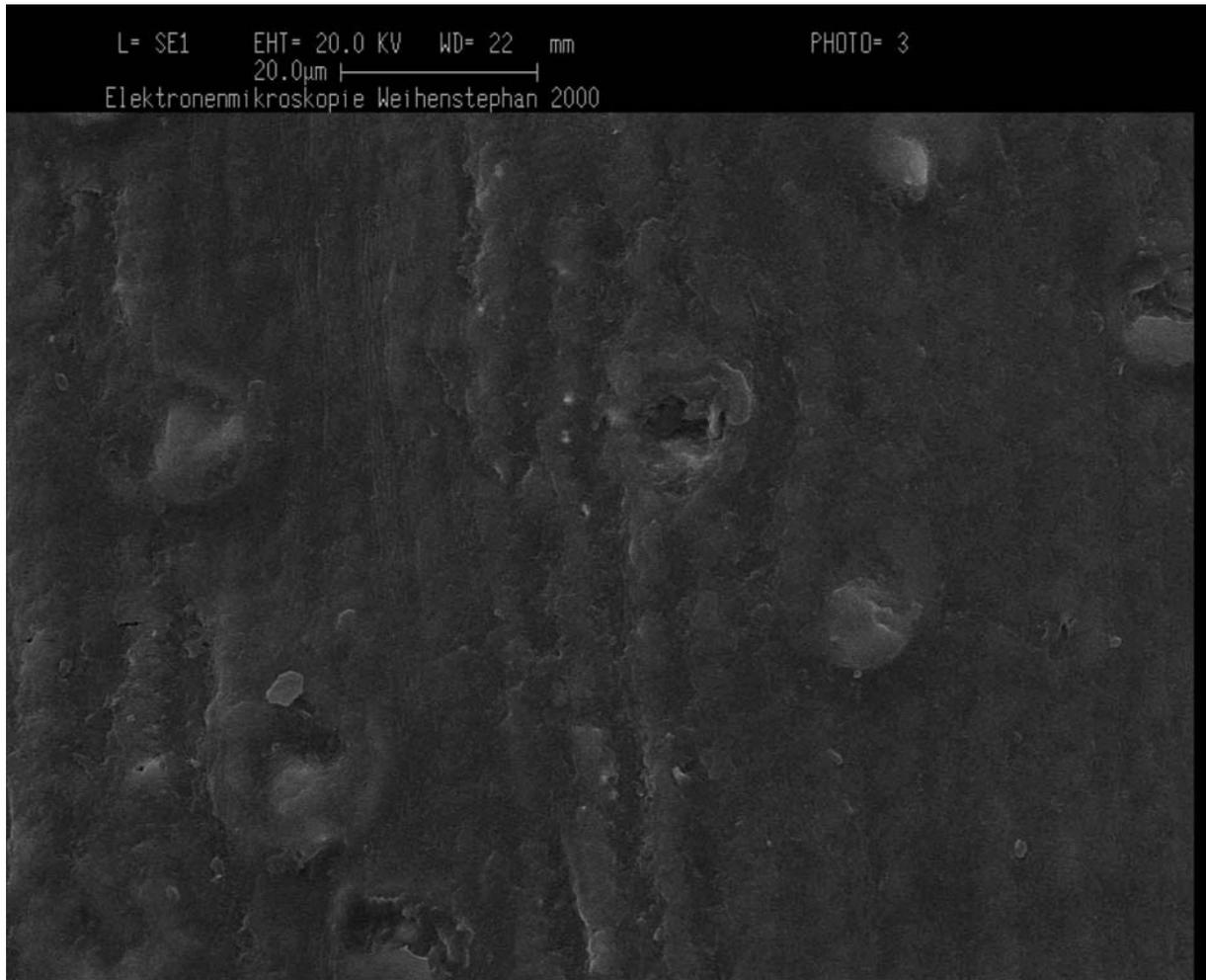


Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Trebern nach Extraktion des Fettes

Des weiteren ist auf den Abbildungen die Struktur auf den Trebern zu erkennen, die durch die Cellulose-Bausteine gebildet wird.

Die Partikelbreitenverteilung der verwendeten Biertreber ist Abb. 4.14 zu entnehmen.

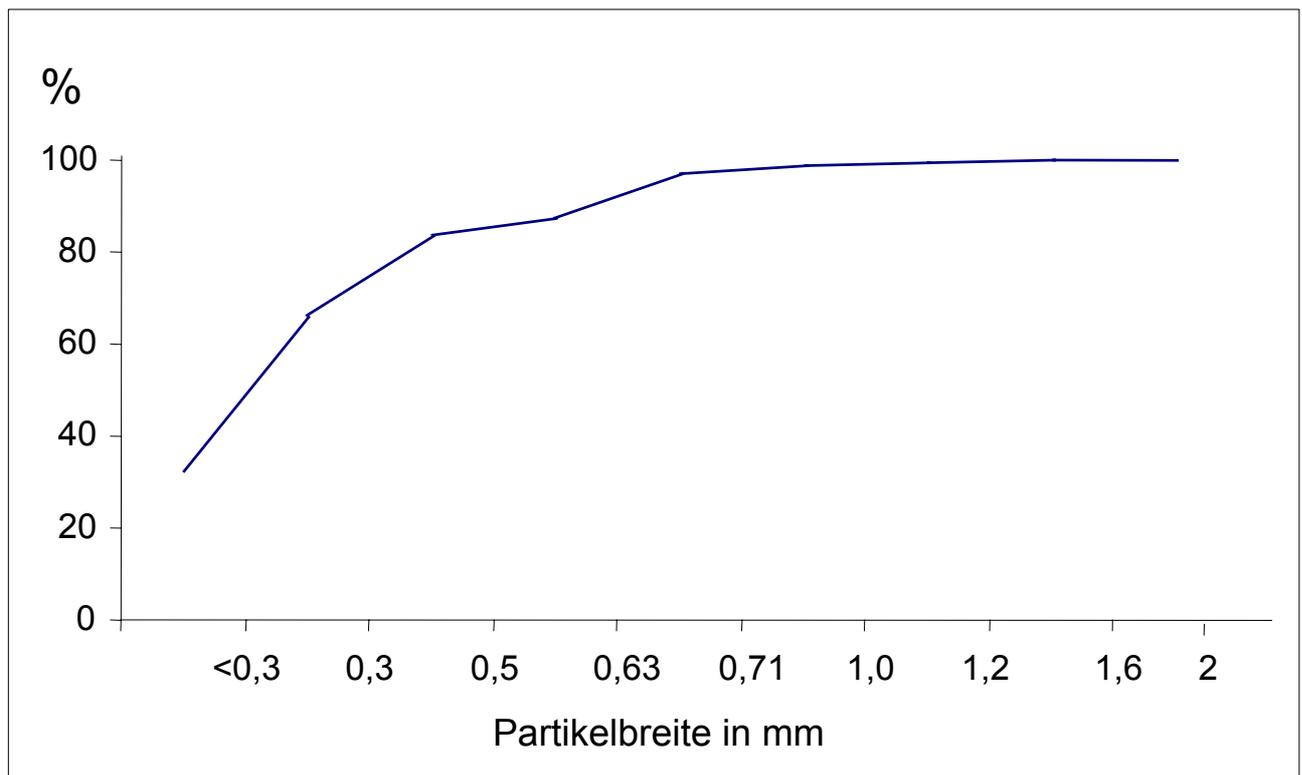


Abb. 4.14: Aufsummierte Partikelbreite der verwendeten Biertreber

Die durchschnittliche Partikellänge der verwendeten Biertreber liegt bei 1,3 mm.

4.3.1.2 Hanfschäben

Die Hanfpflanze (*Cannabis sativa*) wurde bereits sehr früh vom Menschen kultiviert und diente zur Herstellung von Textilien, Seilwerk und Vliesen. Die ersten Aufzeichnungen über die Verwendung von Hanftextilien reicht bis in das achte Jahrhundert vor Christi zurück. Im 16. Jahrhundert wurden 150.000 ha Fläche in Deutschland mit Hanf bewirtschaftet. Im Laufe der folgenden Jahrhunderte sank die Anbaufläche. Dies lag zum einen an der Einführung anderer Faserpflanzen, die kostengünstiger waren, zum anderen in der leichteren Verarbeitung anderer Faserpflanzen. Auch die rauschauslösende Wirkung des im Hanf enthaltenen Tetrahydrocannabinol führte dazu, daß die Kulturpflanze Hanf immer weiter zurückgedrängt wurde. Zu Beginn des 20. Jahrhundert war Hanf in Deutschland nahezu vollständig verdrängt. Der Einsatz von Baumwolle in der Textilindustrie sowie die 1929 ausgesprochene weltweite Ächtung des Hanfes als Rauschpflanze durch die Zweite Internationale Opiumkonferenz des Völkerbundes ließen Hanf nahezu in Vergessenheit geraten. Lediglich im Zweiten Weltkrieg, als Deutschland keine

Baumwollimporte erhielt, lebte der Hanfanbau in Deutschland nochmals auf. Nach dem Zweiten Weltkrieg geriet Hanf aufgrund der wiedereinsetzenden Baumwollimporte und der Entwicklung der Kunstfasern wieder fast in Vergessenheit /32/.

Der Anbau und Besitz der Hanfpflanze waren in Deutschland seit 1982 sogar vollständig verboten. Erst seit 1996 ist in Deutschland die Kultivierung rauscharmer Sorten unter bestimmten Voraussetzungen wieder erlaubt.

Die Hauptbestandteile und der Ertrag aus der Hanfpflanze gliedert sich in kühleren Klimazonen wie folgt auf /33/:

1000 kg Hanfstroh, geschnitten, lufttrocken,	100 %
davon	
50 kg Samen	5 %
170 kg Fasern	17 %
540 kg Schäben	54 %
760 kg Nutzanteil der Pflanze	76 %

Die Hanfsamen liefern ein hochwertiges, auch für die menschliche Ernährung geeignetes Öl. Die Fasern dienen aufgrund ihrer Beständigkeit gegen Wasser auch heute noch vor allem der Herstellung von Seil- und Tauwerk. Aber auch Textilien, Vliese und Dichtungsmaterial werden aus den Hanffasern gefertigt.

Da jedoch nur ca. 17 % der Hanfpflanze aus den hochwertigen Langfasern bestehen, 54 % aber als minderwertigere Hanfschäben anfallen, gab und gibt es Bemühungen, durch Verwendung der Hanfschäben für technische Applikationen den Deckungsbeitrag beim Hanfanbau zu erhöhen.

Die Hanfschäben, die in früheren Zeiten eher als Abfallprodukt bei der Faserherstellung aus Hanf angesehen wurden und meist wieder auf die Felder als Gründüngung ausgebracht wurden, finden mittlerweile insbesondere im Bausektor Anwendungsgebiete, beispielsweise als schüttfähiger Dämmstoff.

Auch als Rohstoff für die Spanplatten- und Faserplattenherstellung wurden Hanfschäben verwendet. Aufgrund der minderen Qualitäten, die solche Platten aufwiesen, konnten sich Hanfschäben in diesen Anwendungsbereichen jedoch nicht durchsetzen.

Chemische Zusammensetzung von Hanfschäben

Abb. 4.15 zeigt die Zusammensetzung der Hanfschäben:

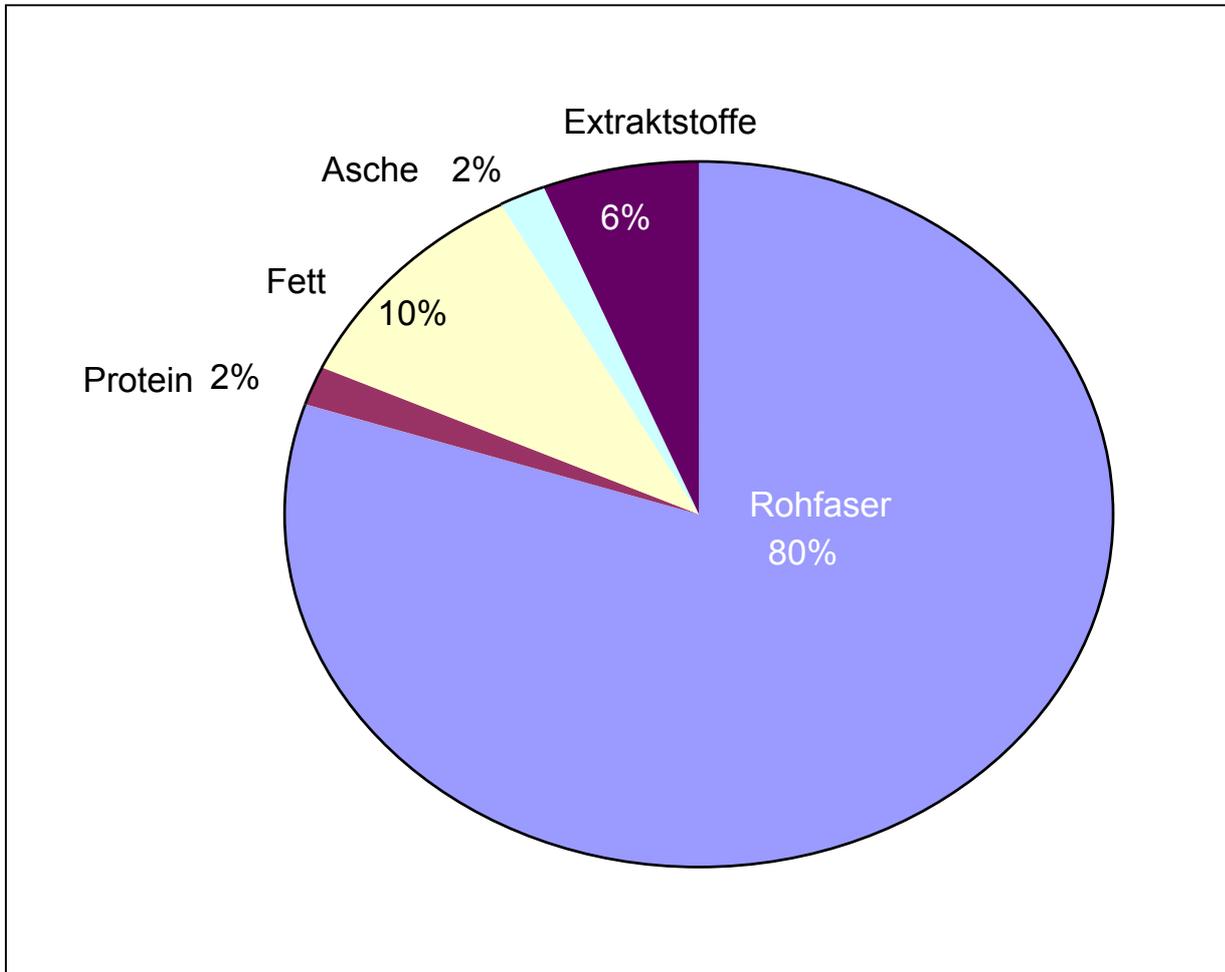


Abb. 4.15: Zusammensetzung von Hanfschäben (in Mass.-% bezogen auf Trockensubstanz)

Die Fettsäurezusammensetzung des aus den Hanfschäben extrahierten Fettes ähnelt sehr stark der Fettsäurezusammensetzung von Hanföl.

Folgende Fettsäuren konnten in den Hanfschäben quantifiziert werden:

Myristinsäure	0,3 %
Linolsäure	46,0 %
Palmitinsäure	7,9 %
Ölsäure	16,2 %

Linolensäure	13,1 %
Stearinsäure	2,0 %
Rest	14,5 %

Partikelgröße und Partikelstruktur

Abbildung 4.16 zeigt die äußere Struktur von Hanfschäben.

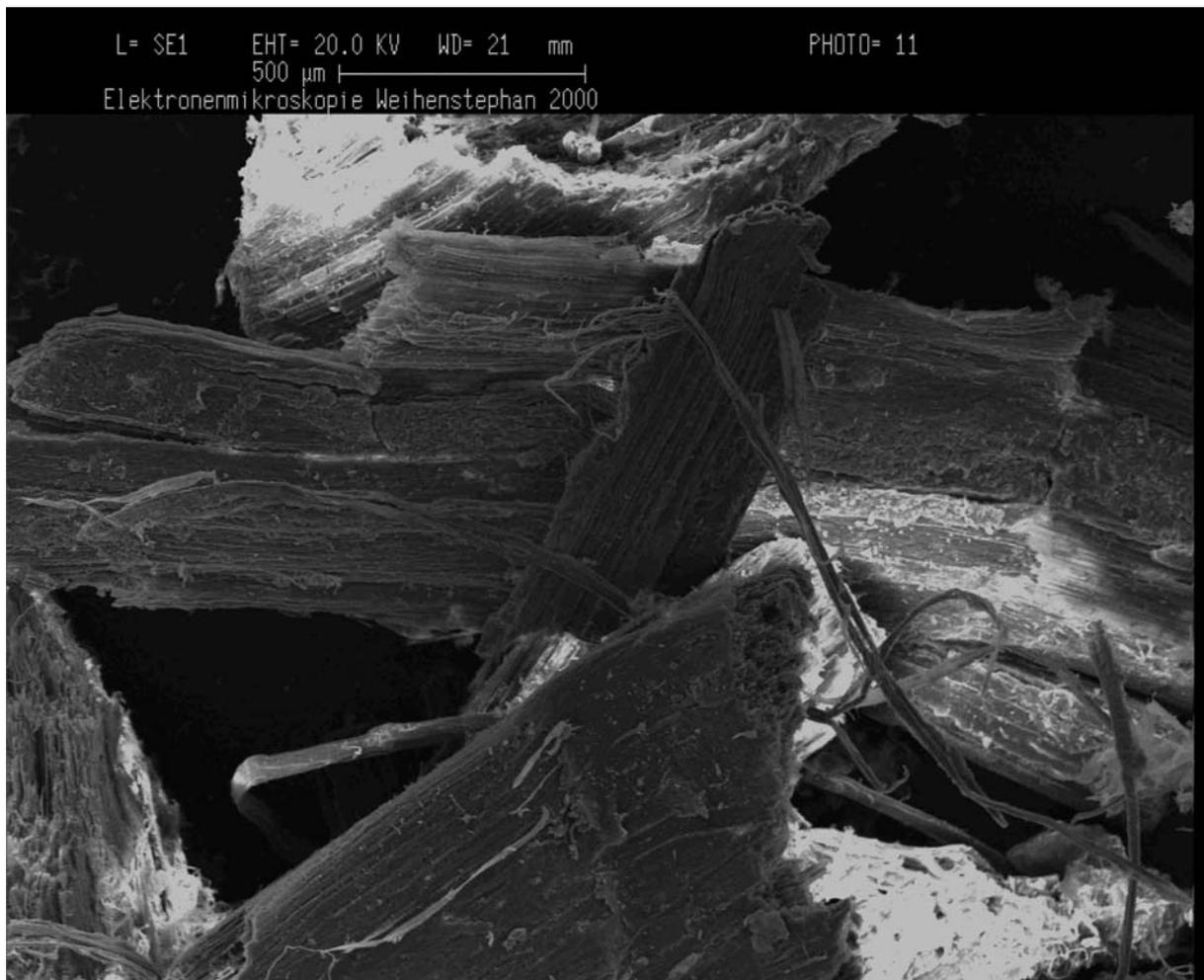


Abb. 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben

Die Partikelbreitenverteilung der verwendeten Hanfschäben entspricht nahezu der der verwendeten Biertreber (vgl. Abb. 4.14). Die durchschnittliche Partikellänge der verwendeten Hanfschäben liegt bei 1,4 mm.

4.3.1.3 Fichtenholz

Holz ist wohl der älteste Baustoff, den sich der Mensch zunutze gemacht hat. Dementsprechend gibt es wohl auch kaum einen Baustoff, der so gut untersucht wurde wie Holz.

Ob zwischen Nadel- und Laubhölzern unterschieden wird, ob zwischen Hart- und Weichhölzern oder zwischen einheimischen oder tropischen Hölzern, Holz ist ein Werkstoff, der durch seine guten Verarbeitungseigenschaften und seine guten Werkstoffeigenschaften besticht. Daneben bietet Holz, bedingt durch seine Vielfalt im Aussehen, Maserung und Farbe, auch viele gestalterische Möglichkeiten.

Jedoch weist Holz als Werkstoff auch Nachteile auf. Durch Feuchtigkeits- und Temperaturänderungen „arbeitet“ Holz, d. h., es dehnt sich aus und zieht sich wieder zusammen. Hierdurch kann es in Holzbauteilen zu Rissbildungen kommen, oder in Bauwerken kann es zu Beschädigungen kommen.

Dies ist einer der Gründe für die Entwicklung der Holzwerkstoffe aus Holzfasern und –spänen. Durch diese Werkstoffe werden typische positive Holzeigenschaften mit dem Fehlen bzw. der Verringerung des „Arbeitens“ des Holzes verknüpft.

Als Rohstoff für die in unseren Breiten hergestellten Spanplatten und Faserplatten kommt hauptsächlich Holz zum Einsatz. Weltweit werden jedoch auch andere Faserpflanzen, beispielsweise Stroh, Jute, Baumwollschäben oder Bagasse, eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Holz der einheimischen Fichte (*Picea abies*) verwendet.

Die Fichte ist in Deutschland der mengenmäßig bedeutsamste Holzlieferant. Mit Tanne und Douglasie zusammen macht die Fichte 50 % des gesamten deutschen Holzeinschlages aus. Hiervon werden 78 % als Stammholz verwendet, 20 % werden als Industrieholz verwertet und 2 % dienen als Brennholz /34/.

Tab. 4.3 stellt einige Eigenschaften von Fichtenholz dar:

Tab. 4.3: Eigenschaften von Fichtenholz /35/

Eigenschaft	Durchschnittswerte
Rohdichte	0,47 g/cm ³
Druckfestigkeit längs zur Faserrichtung	40 N/mm ²
Biegefestigkeit	68 N/mm ²
Zugfestigkeit längs zur Faserrichtung	80 N/mm ²
Härte (Brinnell) senkrecht zur Faserrichtung	12 N/mm ²

Chemische Zusammensetzung von Fichtenholz

Abb. 4.17 gibt die ungefähre Zusammensetzung nach Wegener /36/ und eigenen Untersuchungen von Fichtenholz an.

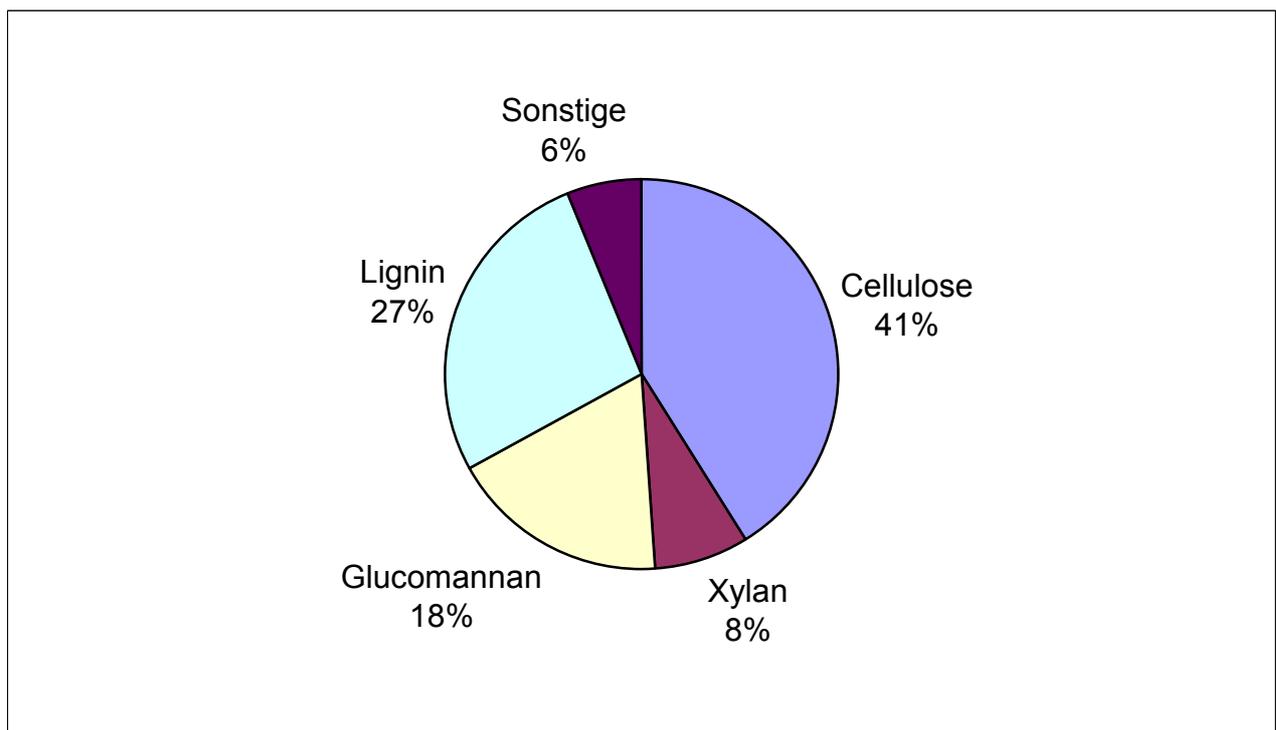


Abb. 4.17: Zusammensetzung von Fichtenholz (in Mass.-% bezogen auf Trockensubstanz)

Das Fettsäuremuster des Fichtenholzfettes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht exakt bestimmt werden, da sich die Extraktion des Fichtenholzfettes sehr schwierig

gestaltete. Folgende Fettsäuren konnten mittels GC-Analyse (vgl. 5.6) nachgewiesen werden und bedingt quantifiziert werden:

Ölsäure ca. 24 Mass.-%

Linolsäure ca. 28 Mass.-%

Stearinsäure ca. 11 Mass.-%

(bezogen auf den Gesamtfettgehalt des Fichtenholzes)

Der Fettgehalt im Holz unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen. Im Winter liegt er bei den meisten Holzarten am höchsten /37/.

Partikelgröße und Partikelstruktur

Abbildung 4.18 zeigt die äußere Struktur von Fichtenholzpartikeln.

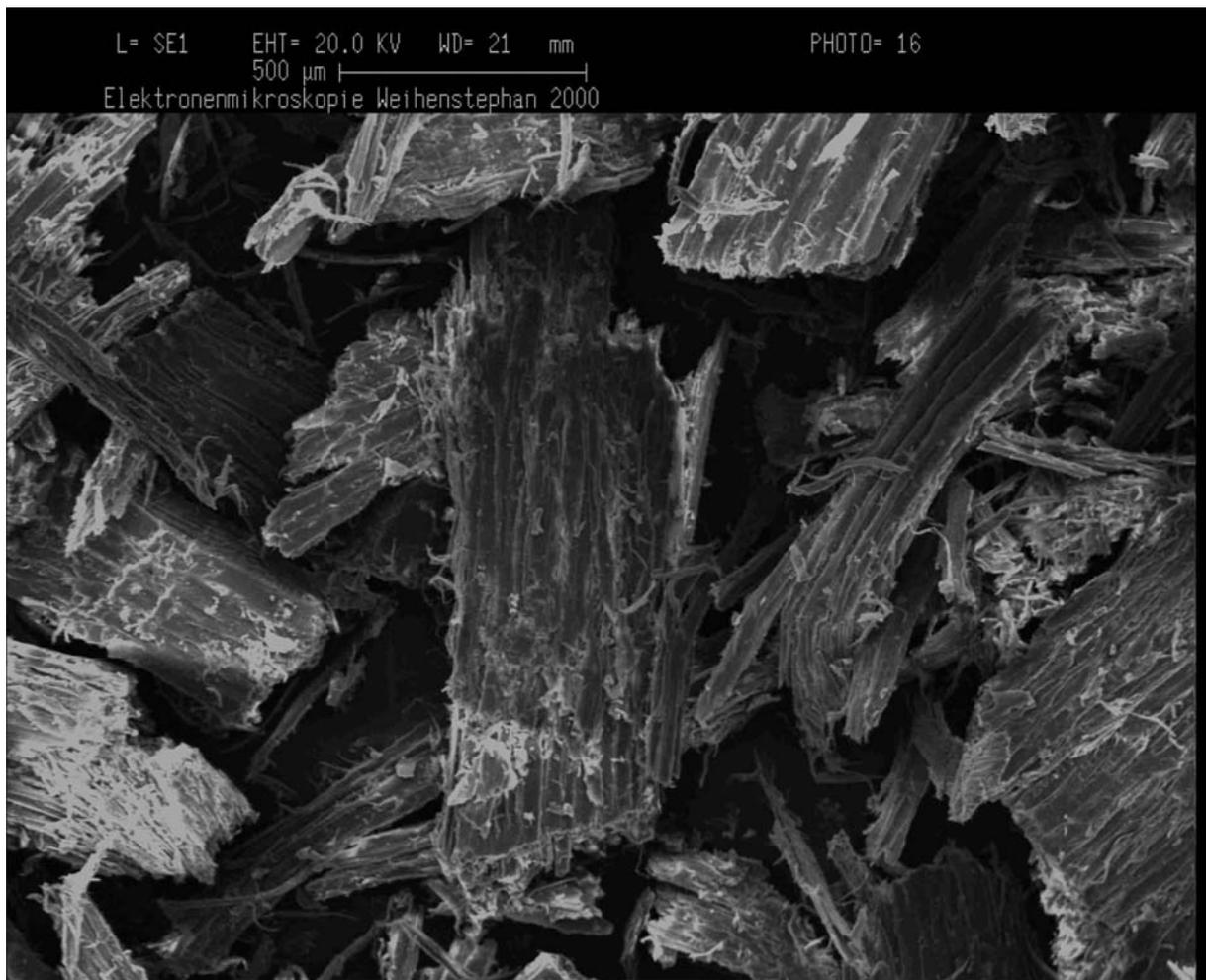


Abb. 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholzpartikeln

Die Partikelbreitenverteilung der verwendeten Fichtenholzpartikel entspricht nahezu der der verwendeten Biertreber (vgl. Abb. 4.14). Die durchschnittliche Partikellänge der verwendeten Fichtenholzpartikel liegt bei 1,4 mm.

4.3.2 Epoxydharzsystem PTP

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Epoxydharzsystem PTP wurde von der PREFORM GmbH, Feuchtwangen, entwickelt und am 5.7.1996 beim Deutschen Patentamt zum Patent eingereicht.

PTP ist ein Polymer aus epoxydierten Triglyceriden und Polycarbonsäureanhydriden. Die Eigenschaften von PTP sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tab. 4.4: Eigenschaften des Epoxydharzsystems PTP /38/

Eigenschaft	Prüfnorm	Wert	Einheit
Zugfestigkeit	DIN 53455	29,5	[N/mm ²]
Dehnung ϵ_B		2,7	[%]
Reißfestigkeit	DIN 53455	29,2	[N/mm ²]
Dehnung ϵ_B		2,7	[%]
Druckfestigkeit	DIN 53454	107	[N/mm ²]
Dehnung ϵ_B		53	[%]
E-Modul	DIN 53457	2800	[N/mm ²]
Biegefestigkeit	DIN 53452	58,7	[N/mm ²]
Dehnung ϵ_B		5,3	[%]
3,5 %-Biegespannung		47,4	[N/mm ²]
Kriechmodul	DIN 53444	182	[N/mm ²]
Dichte	DIN 53479	1240	[kg/m ³]
Kugeldruckhärte	In Anlehnung an ISO 2039	84	[N/mm ²] [%]

Temperaturbeständigkeit: Bis 180 °C

Viskosität (bei 100 – 130 °C): 200 +/- 50 mPas

Der Reaktionsmechanismus zur Herstellung von PTP ist in Abb. 4.21 dargestellt.

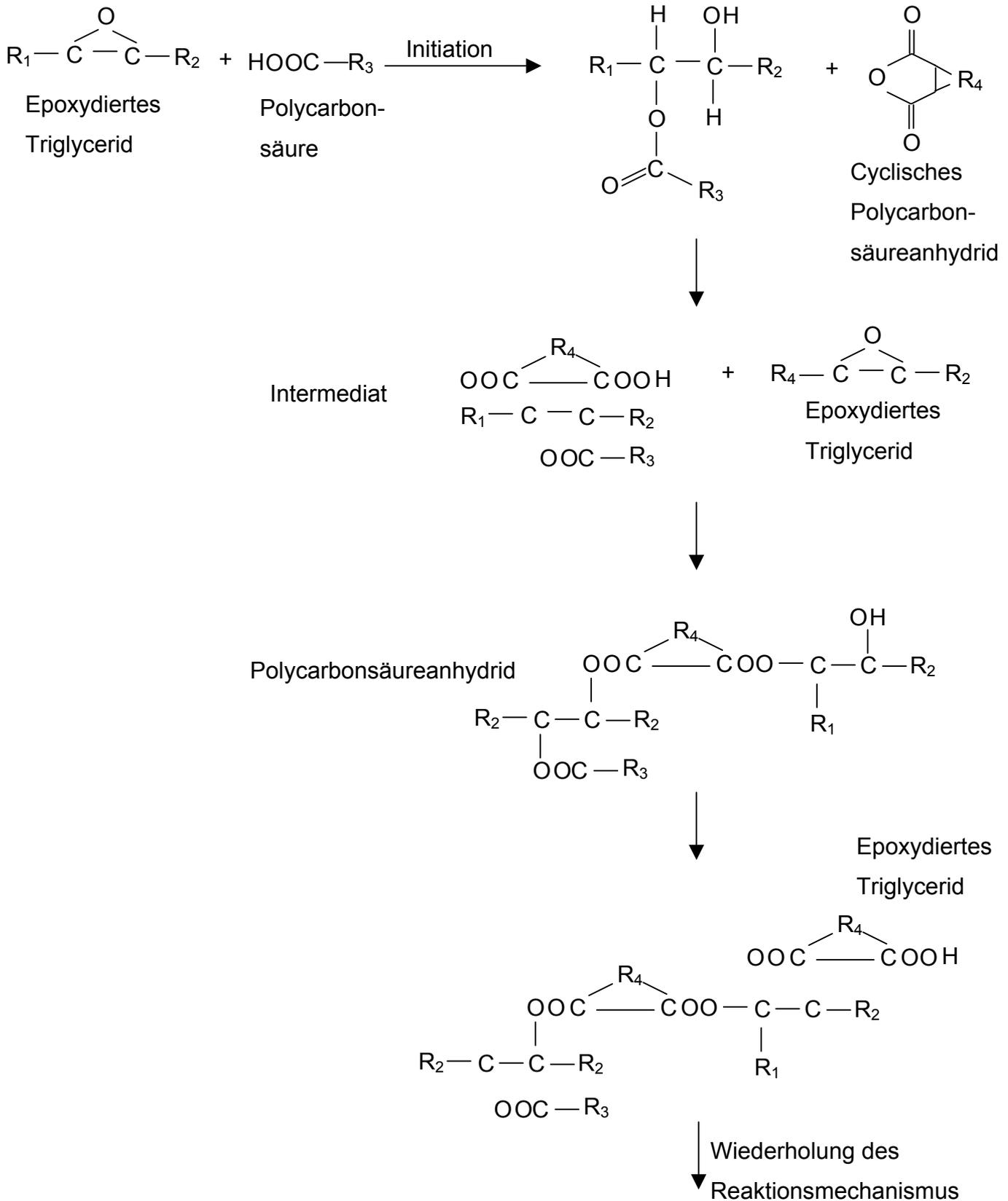


Abb. 4.19: Darstellung des Reaktionsmechanismus zur Herstellung des Epoxydharzsystems PTP /39/

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind vom Vernetzungsgrad abhängig. Unter dem REM erkennt man bei unvollständig polymerisierten Epoxydharzen deutliche Abweichungen in der Struktur oder durch Einschlüsse unpolymerisierten Harzes im Polymer.

Abb. 4.20 zeigt die Bruchkante einer PTP-Probe nach der Polymerisation.

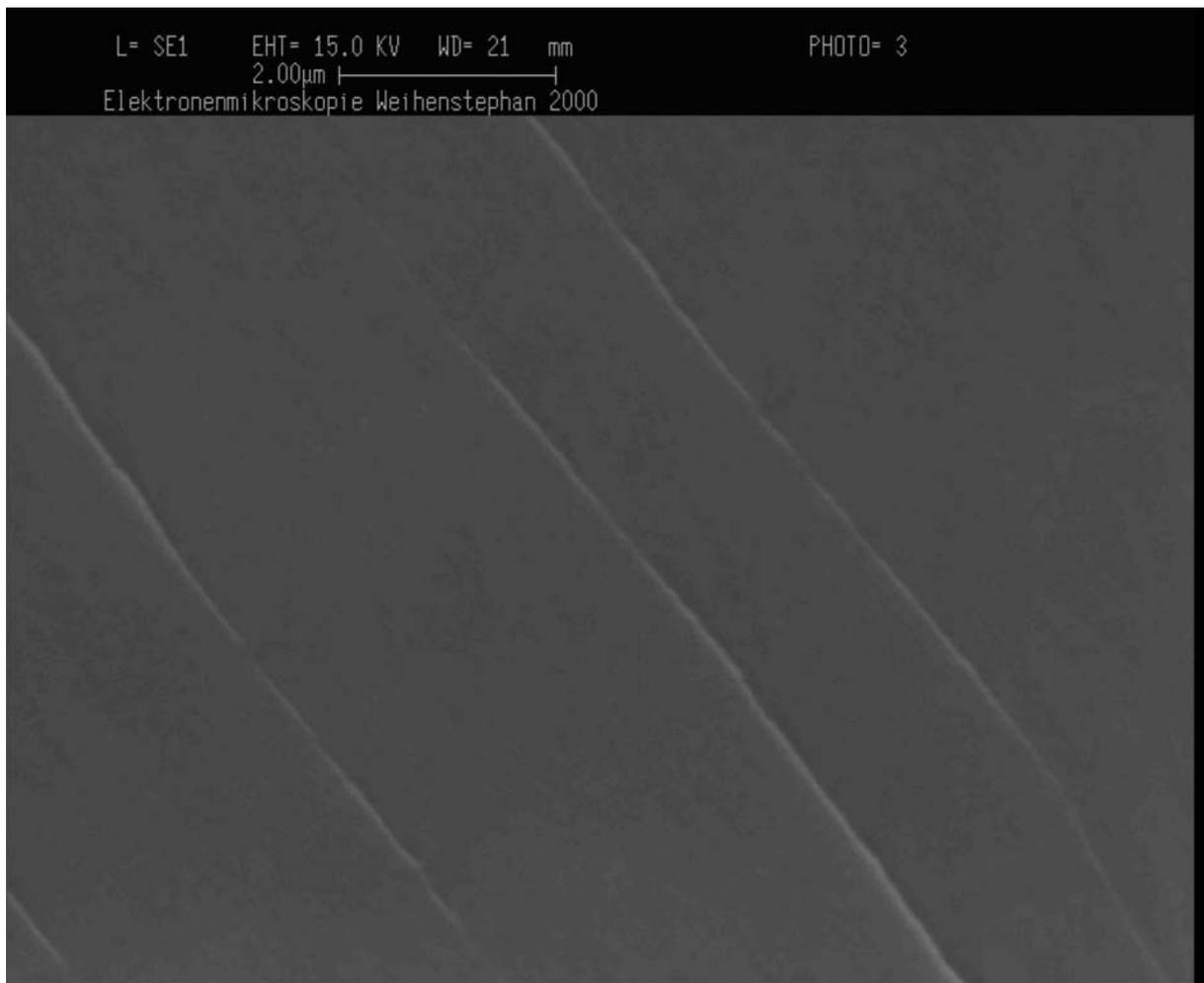


Abb. 4.20: REM-Aufnahme der Bruchkante einer PTP-Probe

Es ist deutlich zu erkennen, daß hier keine Einschlüsse vorliegen. Die Streifen, die sich durch die Probe ziehen, sind vermutlich auf den Bruch der Probe zurückzuführen. Die Abbildung zeigt ansonsten keine Einschlüsse unpolymerisierten Harzes, was auf einen guten Vernetzungsgrad hindeutet. Dies wiederum lässt sehr gute Produkteigenschaften des Polymers erwarten.

5 Analysen und Methoden

5.1 Wassergehaltsbestimmung /40/

Prinzip:

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt durch Differenzwägung vor und nach dem Trocknen bei definierten Temperaturen.

Geräte:

- Trockenschrank, Marke Heraeus
- Laborwaage, Sartorius MC1 Laboratory LL 4800 P
- Aluminiumschalen
- Exsikkator.

Durchführung:

- In die Aluminiumschale werden ca. 5 g der Probe auf 0,001 g genau eingewogen.
- 3 h bei 105-107 °C im Trockenschrank trocknen
- 20 min im Exsikkator abkühlen
- auf 0,001 g genau auswiegen.

Berechnung:

$$\text{Wassergehalt (Mass.\-%)} = \frac{V \cdot 100}{E} \quad (5.1)$$

E: Einwaage an Probe in g

V: Wasserverlust in g

Angabe der Ergebnisse:

In Mass.\-% mit einer Dezimalen.

5.2 Eiweißbestimmung nach Kjeldahl

Prinzip:

Durch Kochen in konzentrierter Schwefelsäure wird der Stickstoff in Ammoniak überführt und von der Schwefelsäure gebunden. Durch Zugabe einer starken Base kann dieses Ammoniak freigesetzt werden und in eine vorgelegte Borsäure überdestilliert und gebunden werden. Durch Titration zum Ausgangs-

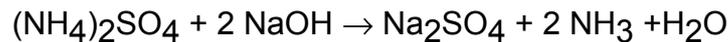
pH-Wert der Borsäure kann der Stickstoff- bzw. Eiweißgehalt berechnet werden /41/.

Chemische Reaktionen /42/:

a) Aufschluss der Probe



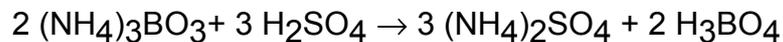
b) Neutralisation



c) Destillation



d) Titration



Geräte:

- Infrarot-Trocknungswaage Orimat, ORI-Abwassertechnik GmbH & Co.
- Kjeldahl-Aufschlussapparatur, Kjeldatherm KB 8 S, C. Gerhardt GmbH & Co. KG
- Absaugvorrichtung, Turbosog TUR/K, C. Gerhardt GmbH & Co. KG
- Aufschlussgefäß, 250 ml
- Destillationsapparatur, Vapodest 30, C. Gerhardt GmbH & Co. KG
- Titrierkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben
- Bürette, 50 ml.
- Analysenwaage, A 200 S, Sartorius Analytic GmbH
- pH-Meter „pH 196“, Wissenschaft Technische Werkstätten GmbH.

Reagenzien:

- Schwefelsäure, 98%
- Katalysatortabletten
- Natronlauge, 30%
- Borsäure, 3%
- Schwefelsäure, 0,1 N.

Durchführung:

- Wassergehalt der Probe nach Punkt 5.1 und pH-Wert der Borsäure bestimmen
- ca. 2 g Treber in ein Aufschlussgefäß auf 0,001 g genau einwiegen
- Zugabe von zwei Katalysatortabletten und 20 ml konz. Schwefelsäure
- Aufschlussgefäß in den Aufschlussblock stellen und Absaugvorrichtung einschalten
- Bei 180 °C erhitzen, bis die Gasentwicklung nachlässt
- Danach bei 340 °C erhitzen, bis die braune Farbe in hellgrün übergeht
- Gefäß aus dem Aufschlussblock nehmen und abkühlen lassen
- Nach dem Abkühlen das Aufschlussgefäß in die Destillationapparatur einbringen
- Am Auslauf einen Erlenmeyerkolben mit 30 ml Borsäurevorlage unterstellen
- Durch Drücken der Run-Taste wird die Destillation gestartet.
- Am Ende des Destillationsvorgangs Erlenmeyerkolben aus der Apparatur nehmen und mit 0,1 N Schwefelsäure bis zum Ausgangs-pH-Wert der Borsäure titrieren.

Blindversuch:

- Mit 20 ml konz. Schwefelsäure und zwei Katalysatortabletten ohne Probenmaterial nach der beschriebenen Methode eine Stickstoffbestimmung durchführen.

Berechnung:

$$\text{Stickstoff in TrS [Mass. - \%]} = \frac{(H-B) \cdot 14}{E \cdot \text{TrS}} \quad (5.2)$$

H: verbrauchte ml 0,1 N H₂SO₄ im Hauptversuch

B: verbrauchte ml 0,1 N H₂SO₄ im Blindversuch

E: Einwaage in g

TrS: Trockensubstanz in Mass.-%

Angabe der Ergebnisse:

In Mass.-% mit zwei Dezimalen

Umrechnung des Stickstoffes in Roheiweiß:

Da der durchschnittliche Stickstoffgehalt der Proteine 16% beträgt, ergibt sich ein Faktor von 6,25 ($100 / 16 = 6,25$).

$$\text{Roheiweiß in TrS [Mass.\%]} = \text{Stickstoff in TrS [Mass.\%]} \cdot 6,25 \quad (5.3)$$

Angabe der Ergebnisse:

In Mass.\% mit einer Dezimalen.

5.3 Partikelbreitenanalyse

Prinzip:

Die Probe wird auf einen Siebsatz mit nach unten kleiner werdender Maschenweite gegeben, der in Schwingung versetzt wird. Nach einer definierten Zeitspanne werden die Rückstände auf den einzelnen Sieben ausgewogen.

Geräte:

- Retsch VS 1000
- Siebe mit Maschenweite 2,0; 1,6; 1,25; 1,0; 0,71; 0,63; 0,3 und 0,16 mm und Boden
- Laborwaage Sartorius MC1 Laboratory LL 4800 P.

Durchführung:

- ca. 100 g der getrockneten Probe auf 0,001 g genau einwiegen
- Einwaage auf das oberste Sieb geben
- Siebsatz im Retsch VS 1000 bei Amplitude 50 5 min in Schwingung versetzen
- Rückstand auf jedem Sieb und auf dem Boden auswiegen.

Berechnung:

$$\text{Anteil an Gesamtmenge (\%)} = \frac{R \cdot 100}{G} \quad (5.4)$$

R: Rückstand auf dem Sieb in g

G: Gesamteinwaage in g

Angabe der Ergebnisse:

In % mit einer Dezimalen mit der Siebmaschenweite aufsteigend als Summe.

5.4 Bestimmung der durchschnittlichen mittleren Partikellänge

Prinzip:

Von der zu bestimmenden Probe wird eine kleine Menge auf eine THOMA-Zählkammer aufgetragen und so verteilt, daß die Fasern einzeln zu sehen sind. Die THOMA-Zählkammer ist ein dicker, plangeschliffener Objektträger, in den Netzquadrate mit einer Kantenlänge von 0,05 mm eingeätzt sind. Unter dem Mikroskop erfolgt anschließend das Zählen der Quadrate, die eine Faser bedecken. Hieraus ermittelt sich die Faserlänge.

Geräte:

- Lichtmikroskop mit Hellfeld
- THOMA-Zählkammer

Durchführung:

- Proben auf die THOMA-Zählkammer aufbringen
- Fasern unter dem Mikroskop vereinzeln
- mindestens 50 Fasern mittels Auszählverfahren der Quadrate vermessen
- arithmetischen Durchschnittswert bilden.

Angabe der Ergebnisse:

In mm mit einer Dezimalen

5.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Prinzip:

In einer Kathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch ein elektrisches Feld mit einer Spannung von 20 kV zwischen Kathode und Anode beschleunigt wird. Die zu untersuchende Probe wird in den Elektronenstrahl gebracht. Durch den Elektronenstrahl werden aus der Oberfläche der Probe Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen herausgeschlagen, in seltenen Fällen wird Röntgenstrahlung freigesetzt. Die Sekundär- und Rückstreuielektronen werden detektiert und liefern so eine punktuelle Abbildung der Probe. Durch ein Magnetfeld wird der Elektronenstrahl in Zeilen über die Probe geführt. Die so „abgerasterte“ Probenoberfläche wird auf einem Bildschirm dargestellt.

Um eine Streuung der Elektronen durch Luftmoleküle zu vermeiden, wird die Probenkammer evakuiert.

Die Oberfläche der Probe muss leitfähig sein. Um dies zu gewährleisten, wird die Probe vor der Einbringung in das Rasterelektronenmikroskop mit Gold beschichtet (gesputtert).

Geräte:

- Sputter-Apparatur
- Rasterelektronenmikroskop Cambridge Stereoscan 360

Durchführung:

- Probe trocknen
- Probe in der Sputter-Apparatur beschichten
- Probe in Rasterelektronenmikroskop verbringen und Probenkammer evakuieren
- Elektronenstrahl fokussieren.

Auswertung:

Das wiedergegebene Bild wird elektronisch als Bilddatei gespeichert und nach den Anforderungen ausgewertet.

Probenvorbereitung im Rahmen dieser Arbeit:

Im REM werden sowohl die verwendeten Fasern untersucht als auch Teile der Probeplatten. Bei der Probenvorbereitung ist wichtig, daß die zu untersuchenden Proben vor der REM-Untersuchung vollständig getrocknet werden, da es ansonsten bei der Evakuierung der Probenkammer zu einem Verdampfen des in der Probe noch befindlichen Wassers kommen würde, was eine Beschädigung der Probe zur Folge hätte.

Bei der Untersuchung der Probeplatten mittels REM werden Splitter der Probeplatten untersucht. Hierbei ist, ebenso wie bei der Untersuchung der Fasern, darauf zu achten, daß keine Verunreinigungen (Staub aus der Luft, Handschweiß) auf die Proben gelangt. Die Splitter der Probeplatten werden bei den Biegefestigkeitsuntersuchungen aus den Bruchkanten der Proben herausgelöst.

5.6 Fettsäurebestimmung mittels GC

Prinzip:

Die Gaschromatographie (GC) kann qualitative und quantitative Aussagen liefern. Das Prinzip der GC ist, daß flüchtige Verbindungen in einem Gasstrom über eine stationäre Phase, die in einer Kapillare fixiert ist, strömen. Das Trägergas übernimmt den Transport der in die Säule injizierten Probe. Dabei kommt es zur Adsorption und

anschließender Desorption der Inhaltsstoffe der Probe an der stationären Phase. Die Zeit, die zwischen Adsorption und Desorption liegt, ist für jeden Stoff charakteristisch. Durch die zwischenmolekularen Kräfte kommt es zur Trennung der Inhaltsstoffe einer Probe. Diese erreichen den am Ende der Chromatographiesäule befindlichen Detektor nach unterschiedlichen Strömungszeiten des Trägergases. Gemessen wird die Zeit zwischen Injektion der Probe und der Detektion jedes Stoffes (Retentionszeit). Diese Zeit ist die stoffspezifische Retentionszeit, an einer bestimmten GC-Anlage /43/.

Um eine Aussage über die Art der Fettsäuren machen zu können, wird eine Vergleichslösung mit definierter Fettsäurezusammensetzung ebenso wie die Probe gaschromatographisch analysiert. Durch den Vergleich der Retentionszeiten der beiden so erhaltenen Chromatogramme kann die Fettsäurezusammensetzung der Probe ermittelt werden.

Geräte:

- Gaschromatograph
- Wasserbad
- Rückflusskühler

Durchführung:

Herstellung der Vergleichslösung:

- 12,5 mg jeder der in der Probe erwarteten Fettsäure in einen Rundkolben einwiegen
- 5 ml methanolische Natronlauge und ein paar Siedesteinchen zugeben
- 5 min am Rückflusskühler im Wasserbad sieden lassen
- 1 bis 2 ml Bortrifluoridmethylbutinat zugeben
- weitere 3 min am Rückflusskühler sieden lassen
- abkühlen, bis Kondensat vollständig zurückgelaufen ist
- Kolben auf Raumtemperatur bringen, 5 ml Pentan zugeben
- Kolben mit gesättigter Kochsalzlösung auffüllen
- 50 ml der Lösung in Plastikröhrchen pipettieren, 950 ml Pentan und etwas Natriumsulfat zugeben
- nach Sedimentierung der ausgefallenen Verbindungen, Lösung in GC-Röhrchen abfüllen.

Probenvorbereitung:

- Veresterung wie bei der Vergleichslösung
- Proben im Verhältnis 1:2000 mit Pentan verdünnen
- In GC-Röhrchen abfüllen.

Auswertung:

Zur Auswertung werden die Peaks der Chromatogramme der Proben mit denen der Vergleichslösung verglichen. Die einzelnen Fettsäuren werden so den zugehörigen Peaks mit entsprechend spezifischer Retentionszeit zugeordnet. Aus dem prozentualen Anteil der einzelnen Peakflächen an der gesamten Fläche kann die prozentuale Zusammensetzung der Fettsäuren in der Probe ermittelt werden.

Angabe der Ergebnisse:

In % mit einer Dezimalen.

5.7 Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene /44/

Prinzip:

Aus der Platte wird ein Probenstück mit definierten Abmessungen (40 mm x 40 mm) ausgesägt. Das Probenstück wird auf Joche aufgeklebt und unter Zug gesetzt. Gemessen wird die bis zum Reißen der Probe erforderliche Kraft. Von jeder Probekplatte werden 4 Proben untersucht, die sowohl aus der Mitte als auch aus den Randbereichen der Platte heraus gesägt werden.

Geräte:

- TA-XT2 Texture Analyser, Fa. Winopal
- Buchenholzaufklebjoche mit Zughaken.

Durchführung:

- Quadratisches Probenstück ausschneiden
- Proben mit Zweikomponenten-Epoxydharzkleber auf die Joche aufkleben
- In Texture Analyser einspannen
- Kraft messen, bis Rissbildung eintritt.

Berechnung:

$$\text{Zugfestigkeit (N/mm}^2\text{)} = \frac{F_z}{b^2} \quad (5.5)$$

F_z : Kraft am Abreißpunkt in N

b : Breite der Probe an der Rissstelle in mm

Angabe der Ergebnisse:

In N/mm² mit 3 Ziffern.

Probenvorbereitung:

Die vorbereiteten Proben werden bis zur Gewichtskonstanz unter Normbedingungen gelagert (mittlere Luftfeuchte: (65 +/- 5)%; Temperatur: (20 +/- 2)°C). Die Proben sollten erst unmittelbar vor der Messung aus dem Normklima entfernt werden.

5.8 Biegefestigkeit /45/

Prinzip:

Aus der Platte wird ein Probekörper mit definierten Abmessungen (200 mm x 40 mm) ausgesägt. Der Probekörper wird an beiden Enden aufgelegt und in der Mitte mit einer Kraft beaufschlagt. Die Kraft zum Zeitpunkt des Bruches wird gemessen.

Die Probekörper werden vor der Messung unter Normbedingungen bis zur Gewichtskonstanz gelagert und sollten erst kurz vor der Messung aus dem Normklima entfernt werden. Für die Bestimmung der Biegefestigkeit einer Probeplatte werden 3 Probekörper gemessen.

Geräte:

- TA-XT2 Texture Analyser, Fa. Winopal
- Three point bending rig, A/3PB, Fa. Stable Micro Systems.

Durchführung:

- Three bend rig auf 10 cm Abstand einstellen, Probekörper auflegen, so daß er auf beiden Seiten 5 cm übersteht.
- Texture Analyser mit Bruchtestprogramm starten.

Berechnung:

$$\text{Biegefestigkeit (N/mm}^2\text{)} = \frac{3 \cdot F_b \cdot a}{2 \cdot b_b \cdot h_b^2} \quad (5.6)$$

F_b : Kraft im Zeitpunkt des Bruches in N

a : Abstand zwischen den Auflagern in mm

b_b : Breite des Probekörpers an der Bruchstelle in mm

h_b : Dicke des Probekörpers an der Bruchstelle in mm

Angabe der Ergebnisse:

In N/mm² mit 3 Dezimalen.

5.9 Rohdichte /46/

Prinzip:

Die Platten werden vermessen und gewogen. Aus dem Quotienten der Masse und des Volumens ergibt sich die Rohdichte.

Geräte:

- Meterstab
- Laborwaage Sartorius MC1 Laboratory LL 4800 P.

Durchführung:

- Mit dem Meterstab Länge, Breite und Dicke der Platten bestimmen,
- die Masse der Platten durch Wägung bestimmen.

Berechnung:

$$\rho = \frac{M}{b \cdot p \cdot d} \quad (5.7)$$

ρ : Rohdichte der Platte in kg/m³

M : Masse der Platte in kg

b : Breite der Platte in m

p : Länge der Platte in m

d : Dicke der Platte in m

Angabe der Ergebnisse:

In kg/m³ ohne Dezimale.

5.10 E-Modul /47/

Prinzip:

Ein definierter Prüfkörper (200 mm x 40 mm) wird solange mit einer Kraft beaufschlagt, bis er bricht. Währenddessen werden die Kraft, mit der der Prüfkörper beaufschlagt wird, sowie die Strecke, um die sich der Prüfkörper während der Messung durchbiegt, gemessen. Aus den gemessenen Daten wird ein Kraft-Durchbiegediagramm aufgestellt. Aus dem linearen Bereich dieses Diagramms

werden die Differenz der Kräfte bei etwa 40 % und 10 % der Bruchkraft sowie die dazu gehörigen Durchbiegungstrecken entnommen.

Hieraus und aus den Abmessungen der Probe errechnet sich der E- Modul.

Geräte:

- TA-XT2 Texture Analyser, Fa. Winopal
- Three point bending rig, A/3PB, Fa. Stable Micro Systems.

Durchführung:

- Three bend rig auf 10 cm Abstand einstellen, Probekörper auflegen, so daß er auf beiden Seiten 5 cm übersteht.
- Texture Analyser mit Bruchtestprogramm starten.

Berechnung:

$$E_m = \frac{l_1^3 (F_2 - F_1)}{4 b d^3 (a_2 - a_1)} \quad (5.8)$$

E_m : E-Modul in N/mm²

l_1 : Abstand zwischen den Mitten der Auflager in mm

b : Prüfkörperbreite in mm

d : Prüfkörperdicke in mm

$F_2 - F_1$: Kraftzunahme im geradlinigen Bereich des Kraft-Durchbiegediagramms in Newton. F_1 muss ungefähr 10 % und F_2 ungefähr 40 % der Bruchkraft betragen

$a_2 - a_1$: Durchbiegungszunahme in Prüfkörpermitte in mm
(entsprechend $F_2 - F_1$)

Angabe der Ergebnisse:

In N/mm² auf drei Ziffern

5.11 Bestimmung des freien Fettes

Prinzip:

Die Probe wird mit einem Lösungsmittel (Diethylether) in einer Soxhletapparatur am Rückflusskühler extrahiert.

Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kann das zurückbleibende Rohfett bestimmt werden /48/ .

Geräte:

- Infrarot-Trocknungswaage Orimat, ORI-Abwassertechnik GmbH & Co.
- Soxhlet-Extraktionsapparatur, 30 ml (vgl. Abb. 5.1)
- Extraktionshülse (Schleicher & Schuell 22 x 80 mm)
- Watte (entfettet)
- Siedesteinchen
- Extraktionskolben, 250 ml
- Analysenwaage, A 200 S, Sartorius Analytic GmbH
- Rotationsverdampfer V V 2000, Heidolph Elektro GmbH & Co. KG
- Elektrische Heizplatte
- Rückflusskühler
- Trockenschrank
- Exsikkator.

Reagenzien:

- Diethylether.

Durchführung:

- Drei Siedesteinchen in den Extraktionskolben geben und 20 min im Trockenschrank bei 105 °C trocknen
- Kolben im Exsikkator abkühlen lassen und auf 0,001 g genau wiegen
- Wassergehalt der Treber bestimmen
- 10 g Treber auf 0,001 g genau in die Extraktionshülse einwiegen
- Extraktionshülse mit entfetteter Watte abdecken und in Soxhletapparatur einbringen
- Extraktionskolben anschließen
- Durch die Hülse 50 ml Diethylether geben
- Rückflusskühler aufsetzen und Heizung einschalten
- Vier Stunden extrahieren
- Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdampfen
- Extraktionskolben 20 min. bei 105 °C im Trockenschrank trocknen

- Nach dem Abkühlen im Exsikkator Rückstand auswiegen.

Angabe der Ergebnisse:

In Mass.-% mit einer Dezimalen

5.12 Bestimmung des Gesamtfettes nach Säureaufschluss

Prinzip:

Durch Kochen mit einer Säure werden die gebundenen Fette gelöst und zusammen mit dem freien Fett bestimmt /49/.

Geräte:

- Becherglas, 600 ml
- Uhrglas
- Bunsenbrenner
- Analysenwaage, A 200 S, Sartorius Analytik GmbH
- Geräte zur Fettbestimmung.

Reagenzien:

- Salzsäure, 30 %
- Diethylether.

Durchführung:

- 10 g auf 0,001 g genau in ein 600 ml Becherglas einwiegen
- 100 ml Salzsäure, 100 ml H₂O und Siedesteinchen dazugeben
- Unter Umrühren das Gemisch bis zum Sieden erhitzen
- Uhrglas auflegen und 20 min. am Kochen halten
- 300 ml H₂O (80 °C) dazugeben
- Gemisch durch einen Faltenfilter filtrieren
- Becherglas und Uhrglas mit H₂O (80 °C) spülen
- Faltenfilter vier Stunden bei 105 °C im Trockenschrank trocknen
- Mit dem Faltenfilter eine Fettbestimmung (siehe Punkt 4.4.1) durchführen.

Angabe der Ergebnisse:

In Mass.-% mit einer Dezimalen.

5.13 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET-Verfahren

Prinzip:

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Partikel wird durch das Verfahren der Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Verfahren) durchgeführt /50/.

Bei dem Verfahren wird die Gasmenge ermittelt, die notwendig ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche mit einer Stickstoff-Monoschicht vollständig zu bedecken. Diese sogenannte Monoschichtkapazität kann aus der Adsorptionsisotherme mit Hilfe der BET-Gleichung berechnet werden.

Geräte:

GEMINI 2360 Micromeritics .

6 Vorbereitung des Fasermaterials

6.1 Zerkleinerung und Glasierung der Partikel

Die verwendeten Partikel werden durch Zerkleinern und Glasieren auf eine annähernd gleiche Partikelbreitenverteilung und mittlere Partikellänge gebracht, um den Einfluss der Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften der späteren Werkstoffproben möglichst zu vereinheitlichen. Als Ausgangspartikelbreitenverteilung dient die der Birtreber. Zur Herstellung der Fichtenholzpartikel dienen Hobelspäne als Ausgangsmaterial, die zerkleinert werden. Die Hanfschäben können in dem Zustand, in dem sie bei der Hanfverarbeitung anfallen, zerkleinert werden.

Geräte:

- Retsch Schneidmühle
- Retsch Schneidgittereinsätze 2,0 mm; 1,0 mm; 0,5 mm
- Retsch VS 1000
- Siebe mit Maschenweite 2,0; 1,6; 1,25; 1,0; 0,71; 0,63; 0,3 und 0,16 mm und Boden
- Laborwaage Sartorius MC1 Laboratory LL 4800 P
- Mischer, RV 02, Maschinenfabrik G. Eirich.

Durchführung:

- Die Rohpartikel werden mit der Schneidmühle und dem Gittereinsatz 2,0 mm vorzerkleinert.
- Die vorzerkleinerten Partikel werden auf das oberste Sieb der Siebsäule gegeben.
- Siebsatz im Retsch VS 1000 bei Amplitude 50 5 min. in Schwingung versetzen
- Entnahme der Fraktionen aus den einzelnen Sieben und abwiegen der zur Erreichung der notwendigen Partikelbreitenverteilung notwendigen Masse aus den einzelnen Fraktionen
- Weiteres Zerkleinern der überschüssigen Grobfraktionen mit den kleiner werdenden Schneidgittereinsätzen und Wiederholung des Siebvorgangs, bis von jeder Fraktion ausreichend Masse vorhanden ist, um Partikelbreitenverteilung einzustellen.

Mit diesem Verfahren war es möglich, alle drei Partikelarten mit einer annähernd gleichen Partikelbreitenverteilung darzustellen. Wie sich nach der Partikellängenbestimmung mit Rasterelektronenmikroskop gezeigt hat, gleichen sich auch die durchschnittlichen Partikellängen der drei verwendeten Partikelarten annähernd. Es wird vermutet, daß dies in erster Linie durch die Zerkleinerung mit den definierten Schneidgittereinsätzen begründet ist.

6.2 Selektive Reduzierung und Zugabe von Inhaltsstoffen

6.2.1 Fettreduzierung

Die stufenweise Fettentfernung dient dazu, den Einfluss des natürlich in oder auf den Partikeln vorkommenden Fettes zu untersuchen.

Zur Abtrennung des freien Fettes wird eine Extraktion angewendet. Dabei wird, wie unter Punkt 5.11 beschrieben, das freie Fett mit Hilfe eines Lösungsmittels aus und von den Partikeln gelöst.

Fette bestehen aus Triglyceriden mit verschiedenen langkettigen Fettsäuren. Als Lösungsmittel für die Extraktion werden n-Hexan und Diethylether verwendet, bei denen sich diese Fette aus den Partikeln lösen lassen. Es hat sich in Vorversuchen gezeigt, daß Diethylether bessere Fettausbeuten liefert, als n-Hexane. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Diethylether zur Extraktion verwendet.

Vor der Extraktion werden die Partikel bis zu einem Restwassergehalt von ca. 4,5 Mass.-% in einem Trockenschrank bei 50 °C 6 Stunden getrocknet.

Anschließend erfolgt die Extraktion mit Hilfe der Soxhlet-Apparatur, wobei das freie Fett aus den Partikeln entfernt werden kann.

Um nicht nur das freie Fett der Partikel abzutrennen, sondern auch die gebundenen Fette zu erfassen, sollte ein Säureaufschluss nach Punkt 5.12 vorgenommen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß nach Säureaufschluss jede der verwendeten Partikelarten ihre Struktur gänzlich verlor, so daß sie für weitere Versuche unbrauchbar war. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich das freie Fett abgetrennt.

6.2.2 Eiweißreduzierung

Biertreber enthalten je nach Sorte der Gerste, deren Jahrgang und deren Provenienz 22 bis 28 Mass.-% Eiweiß. Damit stellt das Eiweiß nach der Rohfaser den mengenmäßig zweitgrößten Anteil in den Biertrebern dar. Aus diesem Grund ist zu prüfen, ob dieser Eiweißanteil einen Einfluss auf die späteren Platteneigenschaften hat. Deshalb wird ein Teil des Eiweißes aus den Trebern entfernt und die so gewonnenen eiweißarmen Treberpartikel in die Versuchsreihen mit aufgenommen.

Prinzip:

Auf Grund der Scherkräfte, die durch das Mischen einer Treber-Wasser-Mischung auftreten, wird an den Partikeln anhaftendes freies Eiweiß abgetrennt. Das Eiweiß wird im Wasser suspendiert. Durch mehrmaligen Wasseraustausch erreicht man eine Abnahme des Eiweißgehaltes.

Geräte:

- Mischer, RV 02, Maschinenfabrik G. Eirich
- Becherglas, 2000 ml
- Sieb, 1 mm Maschenweite
- Trockenschrank
- Schlauch (\varnothing 10 mm).

Durchführung:

- 200 g Treber in den Mischer einwiegen
- Zugabe von zwei Liter Wasser
- Mischer schließen und das Gemisch 15 min verrühren
- Mischer öffnen und das Wasser von oben mit einem Schlauch abziehen
- Die abgezogene Lösung über ein Sieb klären
- Siebrückstand zusammen mit zwei Liter frischem Wasser in den Mischer zurückgeben und 15 min verrühren
- Nach viermaligem Wasserwechsel die Treber trocknen
- Stickstoffbestimmung der Treber durchführen
- Treber im Trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Es konnte gezeigt werden, daß der Eiweißgehalt der Treber durch diese Behandlungsweise von ursprünglich 27 Mass.-% auf 10 Mass.-% abgesenkt werden kann.

6.3 Zugabe von Ölen und Fettsäuren

Die Zugabe von Ölen und Fettsäuren dient dazu, zu untersuchen, ob die Triglyceride oder einzelne Fettsäuren die Eigenschaften der Werkstoffe beeinflussen können.

Prinzip:

Die Öle oder Fettsäuren werden in Diethylether gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren der Partikel auf diesen versprüht. Anschließend werden die Partikel wieder getrocknet.

Geräte:

- Rührer
- Sprühpistole.

Durchführung:

- Fettsäure oder Öl auf 0,1 g genau abwiegen
- Unter Rühren in Diethylether lösen
- In Sprühpistole einfüllen und auf Partikel sprühen, während diese gerührt werden
- Partikel bei Zimmertemperatur unter Rühren trocknen.

7 Herstellungsverfahren der Probeplatten

7.1 Aufbereitung des Polymers

Die PTP-Harzkomponente wird in Portionen von 500 bis 1000 g bei ca. 85 °C aufgeschmolzen (z. B. im Mikrowellenofen). Nach vollständiger Verflüssigung der Harzkomponente wird die Beschleunigerlösung zugegeben, und das Gemisch wird homogenisiert. Die Menge der Beschleunigerlösung richtet sich nach der gewünschten Härtungsgeschwindigkeit. Für die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurde ein Anteil von 17 Mass.-% Beschleunigerlösung bezogen auf den Gesamtansatz verwendet. Hierbei ergibt sich bei 180 °C eine Härtungszeit von 90 bis 120 s. Für den großtechnischen Einsatz werden Härtungsversuche im Labormaßstab empfohlen.

Bei der gesamten Aufbereitung des Polymers ist darauf zu achten, daß ein Wassereintrag vermieden wird, da sich anwesendes Wasser negativ auf die Eigenschaften des erhaltenen PTP-Harzes auswirkt /51/.

7.2 Beleimen des Fasermaterials

Zum Beleimen der Partikel müssen diese auf dieselbe Temperatur gebracht werden wie das Polymer. Während des Beleimungsvorgangs muss streng darauf geachtet werden, daß diese Temperatur nicht unterschritten wird. Ein Unterschreiten der Temperatur nach Beendigung der Beleimung hingegen ist für den weiteren Verarbeitungsweg nicht abträglich. Wichtig ist es während des Beleimungsvorgangs und auch nach dessen Beendigung, den Eintrag von Feuchtigkeit vollständig zu vermeiden, da ein Feuchtigkeitseintrag die vollständige Aushärtung des Polymers bei der anschließenden Pressung behindert.

Geräte:

- Elektrisch beheizbare Sprühpistole
- Rührer
- Trockenschrank.

Durchführung:

- Die Partikel werden auf 1 g genau eingewogen und zusammen mit dem Rührer bei 85 °C zwei Stunden im Trockenschrank gelagert

- Das Polymer wird in die vorgeheizte Sprühpistole eingefüllt.
- Die Partikel werden unter ständigem Rühren mit dem Polymer besprüht.
- Bis zur Weiterverarbeitung werden die Partikel luftdicht verpackt.

7.3 Vorformung

Die Vorformung dient dazu, daß das Faser-Epoxydharz-Gemisch gleichmäßig verteilt wird, so daß es bei der anschließenden Pressung nicht zur Ausbildung von Inhomogenitäten innerhalb der Platte kommt und jede Stelle der Platte mit dem gleichen Druck beaufschlagt wird.

Geräte:

- Formkasten (Abmessungen: Länge 300 mm; Breite 200 mm; Höhe 80 mm)
- Höhenverstellbare Abziehvorrichtung
- Pressplatte (Aluminium)

Durchführung:

- Der Formkasten wird mittig auf die Pressplatte platziert.
- Das Faser-Epoxydharz-Gemisch wird in den Formkasten gegeben.
- Mit der Abziehvorrichtung wird das Gemisch gleichmäßig im Formkasten verteilt.
- Formkasten vorsichtig entfernen.

7.4 Pressen

Beim Pressen wird das Faser-Epoxydharz-Gemisch unter Druck zusammengepresst. Durch die gleichzeitige Wärmezufuhr beginnt das Epoxydharz auszuhärten. Beim Pressen werden rund um die zu pressende Probeplatte metallene Abstandshalter mit einer definierten Dicke ausgelegt, die eine gleichmäßige, definierte Dicke der Probeplatte gewährleisten.

Geräte:

- Beheizbare, hydraulische Presse Schwabenthann Polystat 200 T
- Pressplatte (Aluminium)
- Abstandshalter, Dicke 5 mm (Stahl).

Durchführung:

- Abstandshalter an den Ecken des Formrohrlings auslegen
- Pressplatte vorsichtig auf den Formrohling auflegen
- Pressplattenverbund in die auf 180 °C vorgeheizte Presse einbringen
- Pressdruck von 85 N/cm² einstellen und Presse zufahren, 20 s warten (Vorpressen)
- Pressdruck auf 335 N/cm² erhöhen (Hauptpressen) und Presszeit von 10 min einhalten
- Presse öffnen und Platte entnehmen.

7.5 Lagerung und Nachbearbeitung

Der Lagerung der Platten nach der Pressung kommt eine besondere Bedeutung zu. Die Platten müssen direkt nach der Pressung zum Auskühlen auf ein ebenes Gitter gelegt werden, so daß sie von beiden Seiten gleichmäßig auskühlen können. Ist dies nicht der Fall, so verziehen sich die Platten. Nach Abkühlung der Platten werden diese mit einer Kreissäge gesäumt und rechtwinklig zugeschnitten. Anschließend werden die Probeplatten unter Normbedingungen (siehe 5.7) gelagert, bis sie weiterverarbeitet werden.

7.6 Variation der Versuchsparameter

7.6.1 Pressung

Um den Einfluss der Fette und Fettsäuren auf die Eigenschaften der Probeplatten zu untersuchen, ist es notwendig, mit möglichst wenigen sich verändernden Parametern zu arbeiten. Aus diesem Grund bleiben folgende Parameter bei allen Versuchen konstant:

Presstemperatur:	180 °C
Pressdruck:	85 N/cm ² in der Vorpressung 335 N/cm ² in der Hauptpressung
Rohdichte:	ca. 800 kg/m ³
Leimanteil:	10 Mass.-%.

Des weiteren wurde bei jeder Partikelsorte immer mit der gleichen Partikelbreitenverteilung und gleichen durchschnittlichen Partikellänge gearbeitet.

Um immer eine Rohdichte von etwa 800 kg/m^3 zu erhalten, wird bei der Herstellung der Probeplatten immer 216 g Partikelmaterial und 34 g PTP eingewogen. Bedingt durch die Abmessungen des Formkastens und durch die 5 mm Abstandshalter ergibt sich so eine Rohdichte der Platten von etwa 800 kg/m^3 .

7.6.2 Variation der Faserinhaltsstoffe

Entfernung des Eiweißes

Da nur bei den Biertrebern nennenswerte Mengen an Eiweiß vorliegen, wird auch nur hier ein Teil des Eiweißes abgetrennt. Entsprechend Punkt 6.2.2 wird den Trebern ein Teil des Eiweißes entzogen.

Die in den Versuchsreihen verwendeten Treber wiesen anfänglich einen Eiweißgehalt von 27,3 Mass.-% auf. Nach der Eiweißabtrennung nach 6.2.2 betrug der Eiweißgehalt noch 10,7 Mass.-%.

Die Treber wurden nach der Eiweißentfernung getrocknet. Die visuelle Beurteilung nach der Eiweißentfernung ergab keine deutlich erkennbaren Unterschiede.

Entfernung des Fettes

Um den Einfluss des Fettes auf die späteren Werkstoffe zu untersuchen, wird das Fett nach der unter 6.2.1 beschriebenen Methode soweit wie möglich aus den Faserpartikeln entfernt.

Tabelle 7.1 gibt die Gesamtfettgehalte nach Säureaufschluss an, die Faserpartikel nach der Fettentfernung noch aufweisen.

Tab. 7.1: Restfettgehalte nach Säureaufschluss der verwendeten Partikel

Partikel	Restfettgehalt in Mass.-%
Biertreber	4,0
Hanfschäben	4,3
Fichtenholz	4,1

Zugabe von Ölen

Sowohl zu den entfetteten Partikeln als auch zu unbehandelten Partikeln wurden Öle zugegeben.

Es wurde ein Maiskeimöl ausgewählt, das besonders hohe Anteile an den Hauptfettsäuren der Biertreber enthält. Des Weiteren wurde Leinsaatöl ausgewählt, da dieses Öl den Grundstoff für PTP bildet.

In Tabelle 7.2 sind die verwendeten Öle und die Anteile der Hauptfettsäuren in Mass.-% an der Gesamtfettsäurezusammensetzung angegeben.

Tab. 7.2: Verwendete Öle und Anteil deren Hauptfettsäuren am Gesamtfettsäurespektrum (in Mass.-%)

Öl	Palmitinsäure	Stearinsäure	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
Maiskeimöl	11	n.n.	30	56	n.n.
Leinsaatöl	7	2	16	16	53

n.n.: Nicht nennenswerte Mengen

Die Öle wurden jeweils in einer Konzentration von 1; 2,5 und 5 Mass.-% bezogen auf Trockensubstanz den entfetteten und den unbehandelten Partikeln zugegeben. Hierbei wurde, wie unter Punkt 6.3 beschrieben, vorgegangen.

Zugabe von Fettsäuren

Um zu untersuchen, ob nur die Triglyceride oder auch die Fettsäuren allein einen Einfluss auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes haben, wurden auch Fettsäuren den Partikeln zugegeben.

Bei der Auswahl der Fettsäuren spielte wiederum die Fettsäurezusammensetzung der Birtreber eine Rolle.

Den Partikeln wurden Palmitin-, Stearin- und Ölsäure zugesetzt. Auf ein Zusatz von Linolsäure wurde aus Kostengründen verzichtet.

Auch beim Zusatz der Ölsäuren wurden Konzentrationen 1; 2,5 und 5 Mass.-% bezogen auf Trockensubstanz gewählt. Die entfetteten und unbehandelten Partikeln wurden ebenfalls, wie unter Punkt 6.3 beschrieben, mit den Fettsäuren versetzt.

8 Ergebnisse

8.1 Ergebnisse der Zugfestigkeitsuntersuchung

Die Ergebnisse der Zugfestigkeitsuntersuchungen sind im Anhang I dargestellt.

Die Zugfestigkeiten der Probeplatten aus Biertrebern zeigen Schwankungen von bis zu 500 %. Die Zugfestigkeit der unbehandelten Treberprobe liefert Werte über 1,0 N/mm². Die Eiweißreduzierung führt zu einer Verminderung der Zugfestigkeit, dies kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der Eiweißentfernung die Partikelstruktur geschädigt wird. Ein direkter Einfluss des Eiweißgehaltes auf die Zugfestigkeit konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Reduzierung des Fettanteils der Treber führt zu einer Verminderung der Zugfestigkeit. Klar wird hierbei, daß die Zugfestigkeit mit abnehmendem Fettanteil ebenfalls abnimmt. Die Zugabe von Maiskeimöl bzw. Leinöl führt zu einer deutlichen Verminderung der Zugfestigkeit. Hierbei spielt die Konzentration der Öle kaum eine Rolle. Bei Zugabe von Maiskeimöl zu den auf 4,0 Mass.-% Gesamtfett reduzierten Biertrebern ergeben sich bessere Zugfestigkeiten als bei Zugabe von Maiskeimöl zu den unbehandelten Trebern. Zwar ergibt sich bei Zugabe von 2,5 Mass.-% Maiskeimöl eine bessere Zugfestigkeit als im Vergleich zu der mit 1 Mass.-% Maiskeimöl behandelten Probe, jedoch ergibt sich keine deutliche Verbesserung bei Erhöhung der Ölkonzentration. Bei der Zugabe von Leinöl ergeben sich mit zunehmender Konzentration an Öl abnehmende Zugfestigkeiten. Insgesamt ergeben die Proben mit reduziertem Fettanteil nach Zugabe von Ölen bessere Zugfestigkeitswerte als die der unbehandelten Proben nach Zugabe von Ölen.

Auch durch die Zugabe von Fettsäuren zu unbehandelten Biertrebern ändern sich die ermittelten Werte für die Zugfestigkeit deutlich. Bei Zugabe von Palmitinsäure nimmt die Zugfestigkeit mit zunehmender Konzentration ab. Bei Zugabe von Stearinsäure hingegen steigt die Zugfestigkeit der Probeplatten zunächst an, fällt dann aber bei weiterer Erhöhung der Konzentration wieder ab. Bei Zugabe von Ölsäure ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Zugabe von Palmitinsäure. Die Werte für die Zugfestigkeit sinken mit steigender Konzentration an Ölsäure. Dieselbe Tendenz zeigt sich bei der Zugabe derselben Fettsäuren in den selben Konzentrationen zu Biertrebern, die auf einen Gesamtfettanteil von 4,0 Mass.-% gebracht wurden. Bei Zugabe von Palmitinsäure nimmt die Zugfestigkeit der Probeplatten mit steigender Konzentration der Palmitinsäure ab, während bei der Zugabe von Stearinsäure ein deutliches Maximum bei Zugabe von 2,5 Mass.-% zu beobachten ist. Bei Zugabe von Ölsäure ist der gleiche Effekt zu verzeichnen, auch hier ist ein Maximum der Zugfestigkeit bei einer Zugabe von 2,5 Mass.-% Ölsäure zu beobachten.

Die Zugfestigkeitsanalysen der Hanfschäbenproben ergeben ähnliche Ergebnisse wie die der Birtreberproben (Anhang II). Nach Reduzierung des Gesamtfettanteils nimmt die Zugfestigkeit der Probe deutlich ab.

Bei Zugabe von Palmitinsäure zu den unbehandelten Hanfschäbenproben steigt die Zugfestigkeit zunächst an (2,5 Mass.-% Fettsäurezugabe), sinkt bei weiterer Zugabe von Palmitinsäure jedoch wieder ab. Bei Zugabe von Stearinsäure ist das gleiche zu beobachten, wobei jedoch die Absolutwerte der Zugfestigkeit deutlich höher liegen. Bei Zugabe von Ölsäure nimmt die Zugfestigkeit der Proben mit zunehmender Fettsäurekonzentration zu. Jedoch liegen die Absolutwerte der Zugfestigkeit so niedrig, daß ein fester Faser-Matrix-Verbund nicht mehr vorliegt.

Bei den im Gesamtfettanteil reduzierten Hanfschäbenproben zeigte sich, daß ohne jeden Zusatz eine Zugfestigkeit der Probe von mehr als 1 N/mm² erreicht werden konnte. Die Zugabe von Fettsäuren liefert ein anderes Bild. Die Zugabe von 1 Mass.-% Palmitinsäure führt bei der Hanfschäbenprobe, deren Gesamtfettanteil auf 4,3 Mass.-% reduziert wurde, zu keiner Veränderung der Zugfestigkeit gegenüber der unbehandelten Hanfschäbenprobe.

Bei Zugabe von Stearinsäure zu den fettreduzierten Hanfschäbenproben kommt es, ähnlich wie bei den Treberproben, zunächst zu einem Ansteigen der Zugfestigkeit, die ihr Maximum bei einer Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure erreicht.

Die Zugabe von Ölsäure führt zu einer deutlichen Abnahme der Zugfestigkeit, die mit zunehmender Ölsäurekonzentration noch deutlicher wird. Der Absolutwert liegt hier wiederum so niedrig, daß nicht mehr von einem festen Faser-Matrix-Verbund ausgegangen werden kann.

Bei der Zugabe von Ölen zu den Hanfschäben ist es nicht möglich, Probepplatten herzustellen, die einen Faser-Matrix-Verbund aufweisen. Die Probepplatten zerfallen bereits, wenn sie aus der Pressform herausgenommen werden.

Bei den Fichtenholzprobepplatten wurde aufgrund des geringen Ausgangsfettgehalts keine Fettreduzierung durchgeführt. Die höchste Zugfestigkeit ergibt sich hier bei der unbehandelten Fichtenholzprobe, ohne Zugabe von Ölen oder Fettsäuren (vgl. Anhang III). Bei Zugabe von Ölen ergibt sich mit zunehmender Ölkonzentration eine deutliche Abnahme der Zugfestigkeitswerte. Das gleiche kann bei der Zugabe von Fettsäuren beobachtet werden. Bei Betrachtung der Absolutwerte zeigt sich jedoch, daß bei Zugabe von Stearinsäure im Vergleich zu Palmitinsäure und Ölsäure höhere Zugfestigkeiten erzielt werden können. Ein Maximum der Zugfestigkeit bei einer

Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, wie sie bei den Treber- und Hanfschäbenproben zu beobachten ist, tritt hier nicht auf.

8.2 Ergebnisse der Biegefestigkeitsuntersuchung

Bei der Bestimmung der Biegefestigkeit hat sich gezeigt, daß die unbehandelten und die eiweißreduzierten Treberproben deutlich höhere Werte für die Biegefestigkeiten liefern, als fast alle sonst behandelten Proben (vgl. Anhang IV). Die Probe, bei der der Fettgehalt auf 8,2 Mass.-% eingestellt wurde, weist einen ähnlich hohen Wert für die Biegefestigkeit auf. Erkennbar ist hier, daß die Biegefestigkeit nach weiterer Reduzierung des Fettgehaltes deutlich sinkt. Im weiteren sinken die Werte bei Zugabe von Ölen bzw. Fettsäuren rapide ab. Teilweise ist die Biegefestigkeit so gering, daß sie mit dem verwendeten Messaufbau zur Bestimmung der Biegefestigkeit nicht mehr ermittelt werden kann. Bei den auf 4,0 Mass.-% fettreduzierten Proben, denen Stearinsäure zugegeben wurde, ist jedoch wieder ein Ansteigen der Biegefestigkeitswerte zu beobachten. Bei einer Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure wurde für die Biegefestigkeit ein Wert ermittelt, der nahezu dem der unbehandelten Treber entspricht.

Als Tendenz lässt sich bei den Treberproben feststellen, daß die Proben, die ohne Fettreduzierung mit Ölen behandelt worden sind, deutlich niedrigere Biegefestigkeiten aufweisen als die Proben, die mit Fettsäuren behandelt worden sind. Bei den Proben, die auf einen Fettgehalt von 4 Mass.-% gebracht worden sind, ist dieselbe Tendenz zu beobachten, wobei jedoch diese Proben insgesamt höhere Biegefestigkeitswerte liefern als die vorher genannten Proben.

Bei der Untersuchung der Hanfschäbenproben zeigte sich, daß die Werte für die Biegefestigkeit nach Reduzierung des Fettanteils deutlich steigen (vgl. Anhang V). Die Zugabe von Ölen bzw. Fettsäuren zu den unbehandelten Hanfschäbenproben senkt in den meisten Fällen die Biegefestigkeitswerte. Lediglich die Zugabe von Stearinsäure erbringt höhere Biegefestigkeitswerte im Vergleich zu der unbehandelten Hanfschäbenprobe.

Bei der Zugabe von Ölen oder Fettsäuren zu den auf 4,3 Mass.-% Fettanteil reduzierten Proben ergeben sich wiederum bei der Zugabe von Stearinsäure deutlich höhere Biegefestigkeitswerte, die bei höherer Konzentration der Stearinsäure im Bereich der auf 4,3 Mass.-% Fett reduzierten, aber ansonsten unbehandelten, Probe liegen.

Die Probe, die mit unbehandeltem Fichtenholz hergestellt wurde, wies in dieser Versuchsreihe den mit Abstand den höchsten Wert auf (vgl. Anhang VI). Keine der mit Fettsäuren oder Ölen behandelten Proben erreichte nur annähernd eine Biegefestigkeit in dieser Höhe. Tendenziell zeigt sich jedoch, daß die mit Stearinsäure behandelten Proben, ebenso wie bei den Treber- und Hanfschäbenproben, höhere Biegefestigkeiten aufwiesen, als die mit anderen Fettsäuren oder mit Ölen behandelten Proben.

8.3 Ergebnisse der Untersuchungen des E-Moduls

Nach Bestimmung des E-Moduls der Probeplatten aus Biertrebern zeigt sich, daß es zum einen zwischen der unbehandelten Probe und der eiweißreduzierten Probe nahezu keinen Unterschied gibt (vgl. Anhang VII). Zum anderen zeigt sich, daß bei zunehmender Reduzierung des Fettgehaltes die Werte für den E-Modul der Probeplatten abnehmen. Bei Zugabe von Ölen zu den fettreduzierten Trebern ergeben sich deutlich niedrigere E-Module als im Vergleich zu der unbehandelten Probe. Bei Zugabe der Öle zu den auf 4,0 Mass.-% Gesamtfett reduzierten Proben sind wieder höhere E-Module erreichbar als bei der Zugabe der Öle zu den nicht fettreduzierten Proben. Die Werte liegen jedoch deutlich unter denen der Proben, bei denen kein Öl zugegeben wurde.

Eine ähnliche Tendenz ist bei der Zugabe von Fettsäuren zu beobachten. Bei den nicht-fettreduzierten Proben führt die Zugabe von Fettsäuren zu einer Abnahme des E-Moduls (verglichen mit dem Wert der unbehandelten Treberprobe). Bei Zugabe der Fettsäuren zu den Treberproben, deren Gesamtfett auf 4,0 Mass.-% reduziert wurde, steigen die Werte für das E-Modul wieder an. Besonders deutlich wird dies bei der Zugabe von Stearinsäure. Bei einer Konzentration von 2,5 Mass.-% liegt der Wert für den E-Modul fast auf dem Niveau der unbehandelten Treberprobe.

Bei der Untersuchung des E-Moduls der Hanfschäbenplatten zeigt sich, daß die fettreduzierte Hanfschäbenprobe einen höheren E-Modul aufweist als die unbehandelte Probe (vgl. Anhang VIII). Bei Zugabe von Ölen ist wiederum der E-Modul sowohl bei den unbehandelten als auch bei den fettreduzierten Proben niedriger als im Vergleich zu den Proben, denen keine Öle zugefügt wurden. Bei Zugabe von Palmitinsäure zu den unbehandelten Hanfschäbenproben verschlechtert sich der E-Modul ebenso wie bei der Zugabe von Ölsäure. Bei der Zugabe von

Stearinsäure ergeben sich allerdings deutlich höhere E-Module als bei den unbehandelten Hanfschäbenproben.

Nach Reduzierung des Fettgehalts auf 4,3 Mass.-% lässt sich beobachten, daß die Zugabe von Fettsäuren der E-Modul unterschiedlich beeinflusst. Während bei Zugabe von Palmitinsäure bzw. Ölsäure der E-Modul im Vergleich zu den Proben, denen dieselben Fettsäuren ohne vorherige Fettreduzierung zugegeben wurden, in etwa unverändert blieb, stiegen die Werte für den E-Modul bei den fettreduzierten Proben, denen Stearinsäure zugegeben wurde, wiederum an.

Bei den Proben, die mit Fichtenholzpartikeln hergestellt wurden, zeigt sich nach Untersuchung des E-Moduls eine ähnliche Entwicklung, wie sie schon bei den Zug- und Biegefestigkeiten zu beobachten war (vgl. Anhang IX). Die unbehandelte Fichtenholzprobe weist in dieser Versuchsreihe den mit Abstand höchsten E-Modul auf. Jede Zugabe von Ölen oder Fettsäuren setzt die Werte für den E-Modul deutlich herab. Auch die Zugabe von Stearinsäure bewirkt keine Verbesserung des E-Moduls. Auch zeigen die Proben, denen Stearinsäure zugegeben wurde, im Vergleich zu den anderen Proben, die mit Fettsäuren oder Ölen behandelt wurden, keine Steigerung des E-Moduls.

8.4 Ergebnisse der REM-Untersuchung

Im folgenden werden zunächst ausgewählte unterschiedliche Partikel nach Zugabe von Ölen bzw. Fettsäuren im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dadurch erfolgt eine Beurteilung über die Verteilung der Öle bzw. Fettsäuren auf der Partikeloberfläche.

Anschließend erfolgt eine rasterelektronenmikroskopische Beurteilung der Partikel nach Zugabe und Aushärtung des PTP. Hierbei wird untersucht, inwieweit sich die Verteilung des PTP auf der Partikeloberfläche durch Zugabe von Ölen und Fettsäuren verändert.

8.4.1 REM-Untersuchung von Trebern als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels

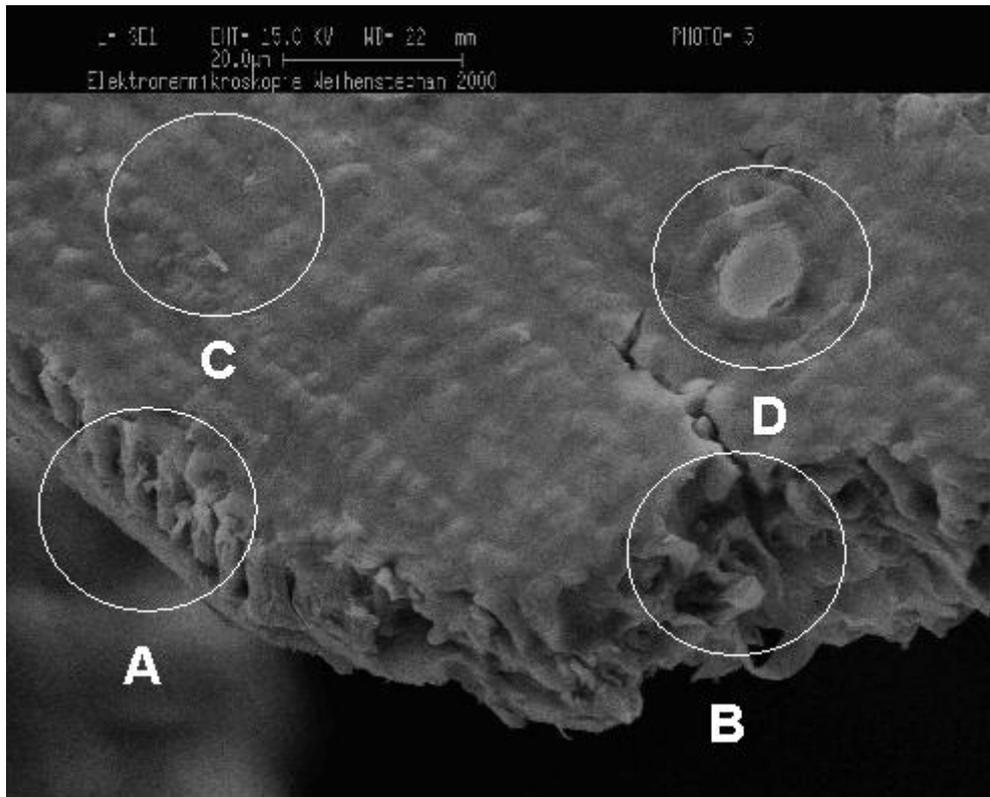


Abb. 8.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten Biertreberpartikel

In Abb. 8.1 ist die Struktur der Biertreberpartikel zu erkennen. An der Bruchkante A ist zu sehen, daß die Partikel Querverstrebungen aufweisen. Diese Querverstrebungen erstrecken sich nicht über die gesamte Partikelfläche, sondern werden von Hohlräumen durchzogen, die in den Bereichen B und C zu erkennen sind. Insbesondere im Bereich C ist deutlich zu erkennen, daß die Querverstrebungen als Ausbuchtungen auf der Partikeloberfläche zu sehen sind. Im Bereich D ist eine Fetteinlagerung auf den Partikeln zu erkennen. Die Struktur der Treberpartikel erscheint geeignet, Bindemittel in den vorhandenen Hohlräumen aufzunehmen.

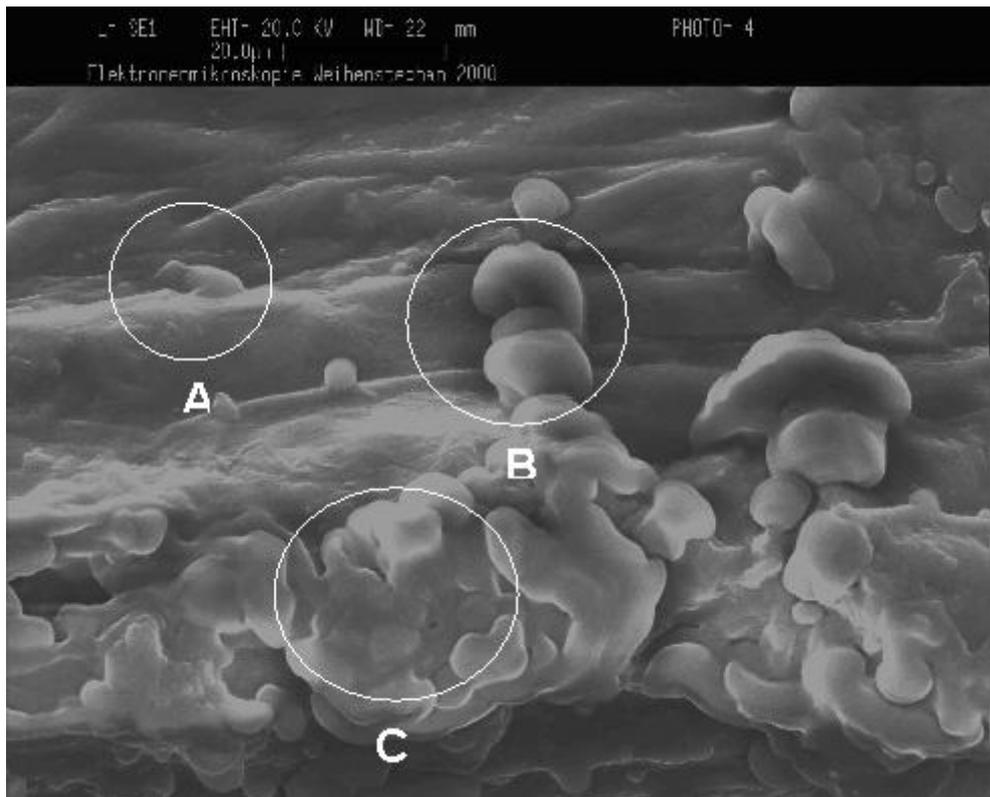


Abb. 8.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten Biertreberpartikel nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure

Abb. 8.2 zeigt eine Biertreberpartikel nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure. Deutlich erkennbar ist hier die Benetzung der Partikel. Auf der Partikel sind die typischen Strukturen, wie Erhebungen durch Querverstrebungen oder Fetteinlagerungen, nicht mehr zu erkennen, da diese durch die aufgebraute Ölsäure verdeckt werden (siehe Bereich A). Teilweise bilden sich auf der Partikeloberfläche Ölsäuretröpfchen aus (Bereich B). Auch die Randbereiche, also die Bruchkanten der Partikel, sind mit Ölsäure getränkt und, an der Tröpfchenbildung erkennbar, übersättigt.

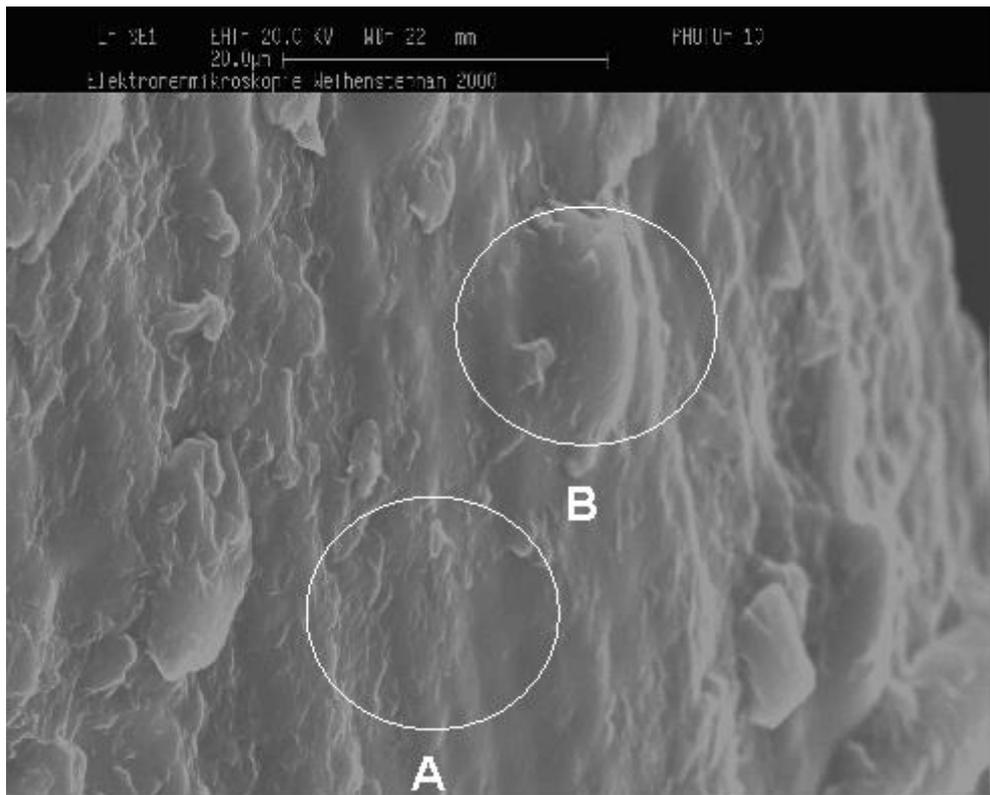


Abb. 8.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten Biertreberpartikel nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl

Die in Abb. 8.3 dargestellten Partikel zeigen Biertreberpartikel nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl. Hier hat das Öl wiederum die Partikel vollständig benetzt, jedoch ist die Ölschicht auf den Partikeln nicht so dick, wie bei der Benetzung mit Ölsäure, was daran zu erkennen ist, dass die typische Oberflächenstruktur der Treberpartikel noch erkennbar ist (z. B. Bereich A). Dennoch sind auch hier Bereiche erkennbar, an denen mehr Öl auf den Partikeln abgelagert wurde als an anderen Bereichen (Bereich B), jedoch bilden sich keine Tropfen, sondern nur Erhebungen.

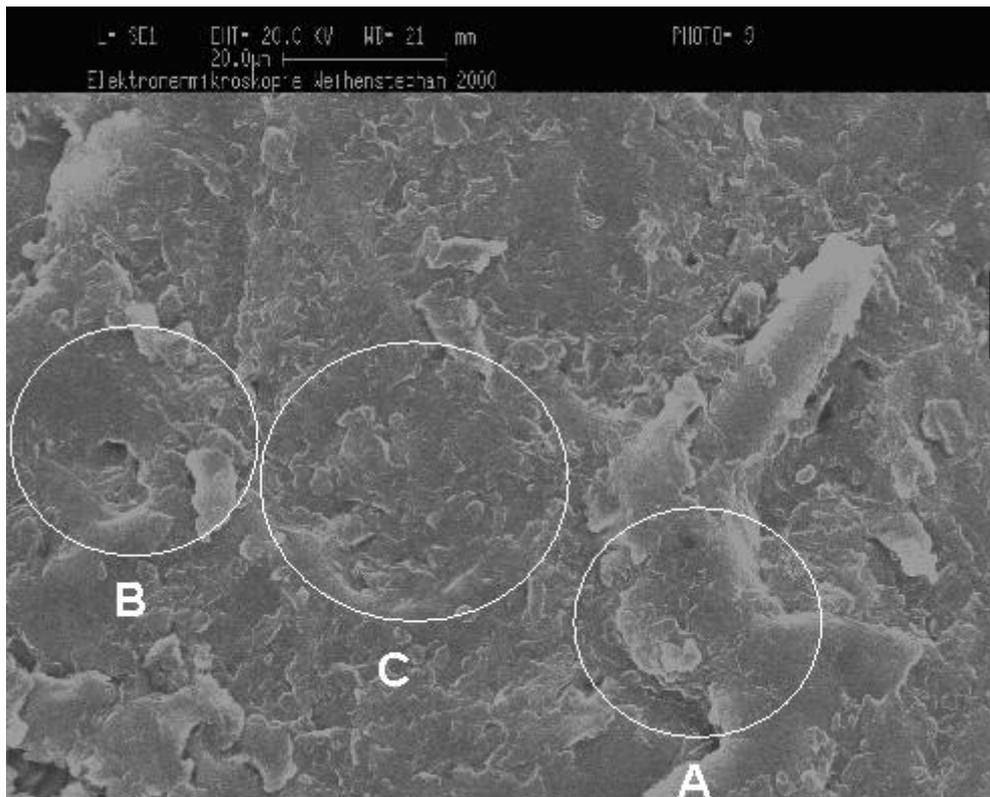


Abb. 8.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Biertreberpartikel mit einem Gesamtfettanteil von 4,0 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Palmitinsäure

Durch Zugabe von 2,5 Mass.-% Palmitinsäure kann ebenfalls eine Benetzung der Partikel erreicht werden, was in Abb. 8.4 zu sehen ist. Jedoch unterscheidet sich die Art der Benetzung deutlich von der, die durch Zugabe von Ölen erreicht wird. Die Struktur der Treberpartikel ist nicht mehr erkennbar, jedoch stellt sich keine glatte Oberfläche ein. Da Palmitinsäure in reiner Form kristallin vorliegt, bildet die auf die Fasern aufgetragene Palmitinsäure ebenfalls wieder kristalline Strukturen aus, was an der Plättchenbildung auf der Faser erkennbar ist (Bereich A).

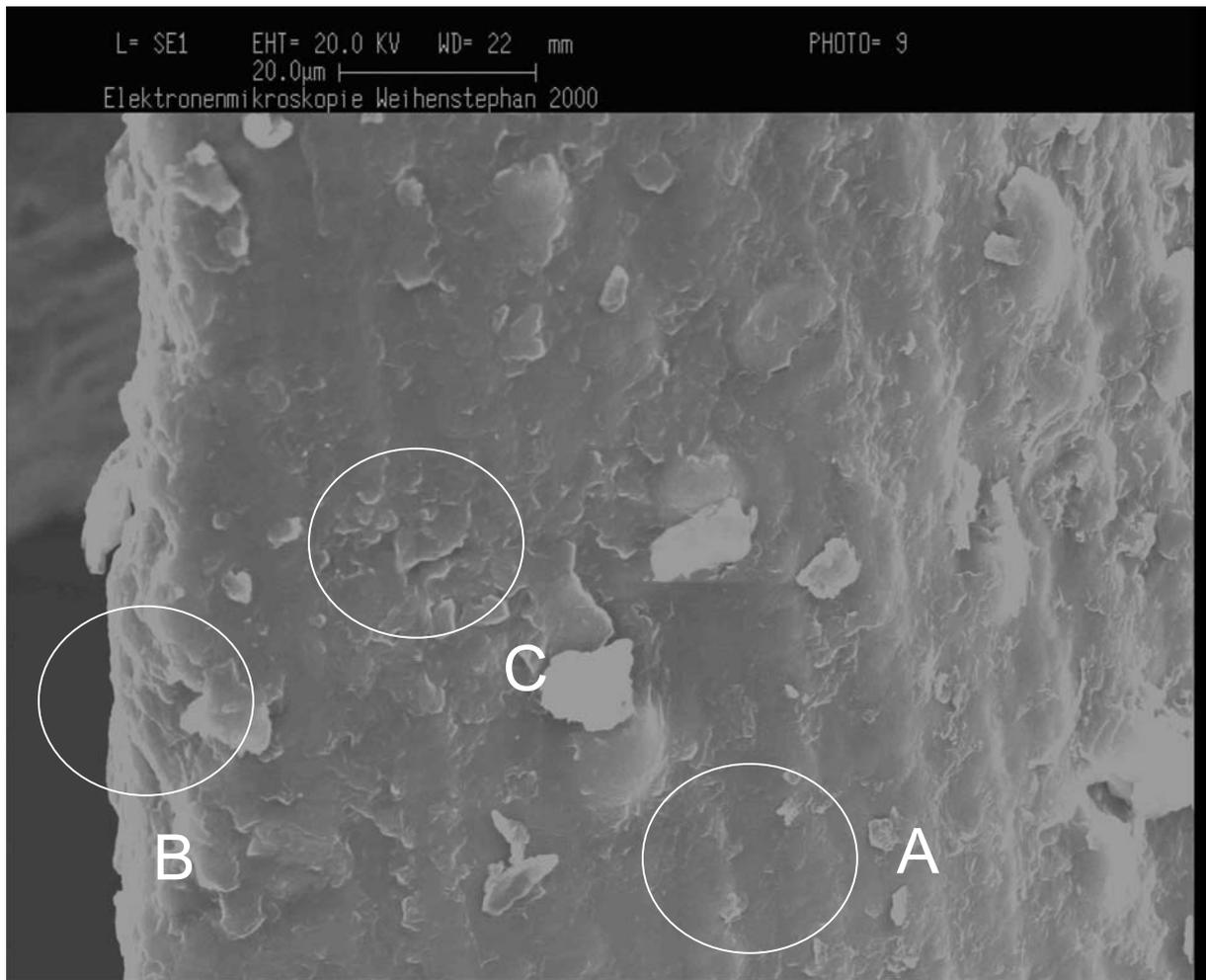


Abb. 8.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern mit einem Gesamtfettanteil von 4 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure

Nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure kann wiederum eine Benetzung der Partikel beobachtet werden. Jedoch ist in Abb. 8.5 noch die typische Treberpartikelstruktur zu erkennen (Bereich A). An der Bruchkante der Partikel zeigt sich ebenfalls eine Benetzung, die Querverstrebungen der Treberpartikel sind aber noch schwach erkennbar (Bereich B). Reine Stearinsäure liegt ebenso wie reine Palmitinsäure in kristalliner Form vor. Eine Plättchenausbildung, wie bei der Zugabe von Palmitinsäure, ist hier jedoch nicht deutlich ausgeprägt, dennoch ist diese an einigen Stellen erkennbar (Bereich C).

8.4.2 REM-Untersuchung der Proben mit Trebern als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels und Aushärtung

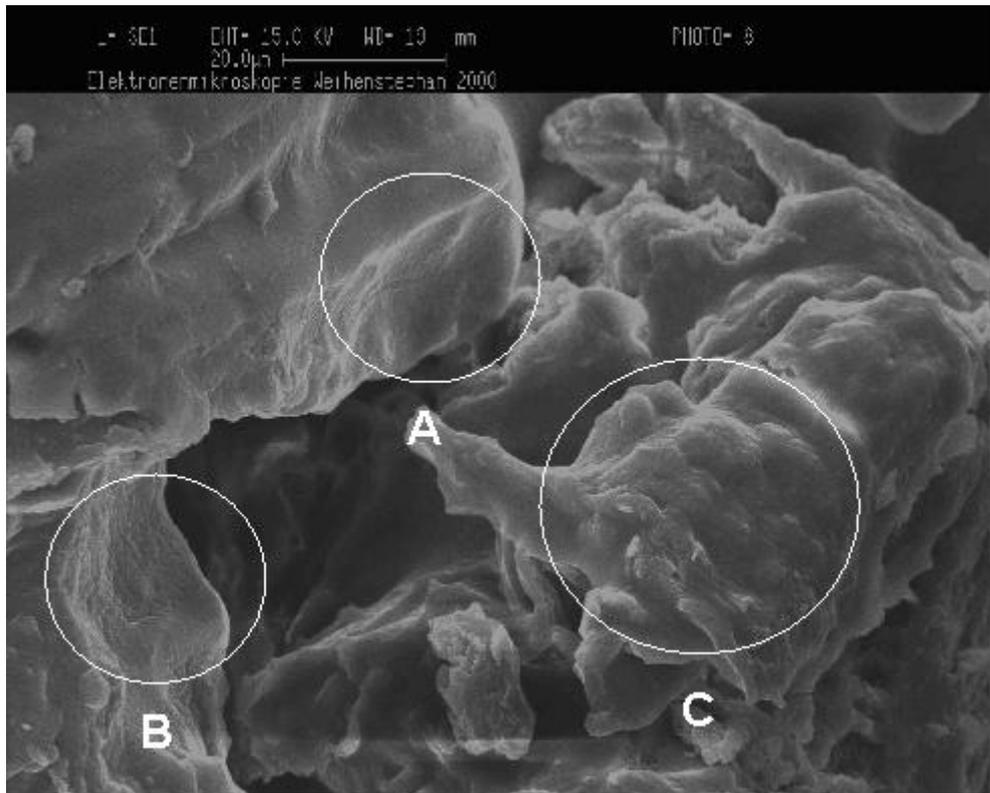


Abb. 8.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Biertrebern nach Zugabe von PTP und Aushärtung

In Abb.8.6 erkennt man, daß die Partikel durch das aufgebrachte PTP dicht geschlossen werden. Auch an den Bruchkanten der Partikel verteilt sich das PTP gleichmäßig (Bereich A und B). Im Bereich C ist noch schwach die Oberflächenstruktur der Biertreberpartikel zu erkennen, was darauf hindeutet, daß die Schichtdicke des PTP auf dem Partikel relativ dünn ist. Die gleichmäßige Verteilung des PTP, sowohl auf der Partikeloberfläche als auch auf den Bruchkanten, deutet darauf hin, daß es zu einem guten Verbund unter den Partikeln gekommen ist. Auch die geringe Schichtdicke deutet darauf hin, daß sich das aufgebrachte PTP gleichmäßig auf den Partikeln verteilt hat. Diese Beobachtung korreliert sehr gut zu den ermittelten mechanischen Eigenschaften der Probe, die über dem Durchschnitt liegen.

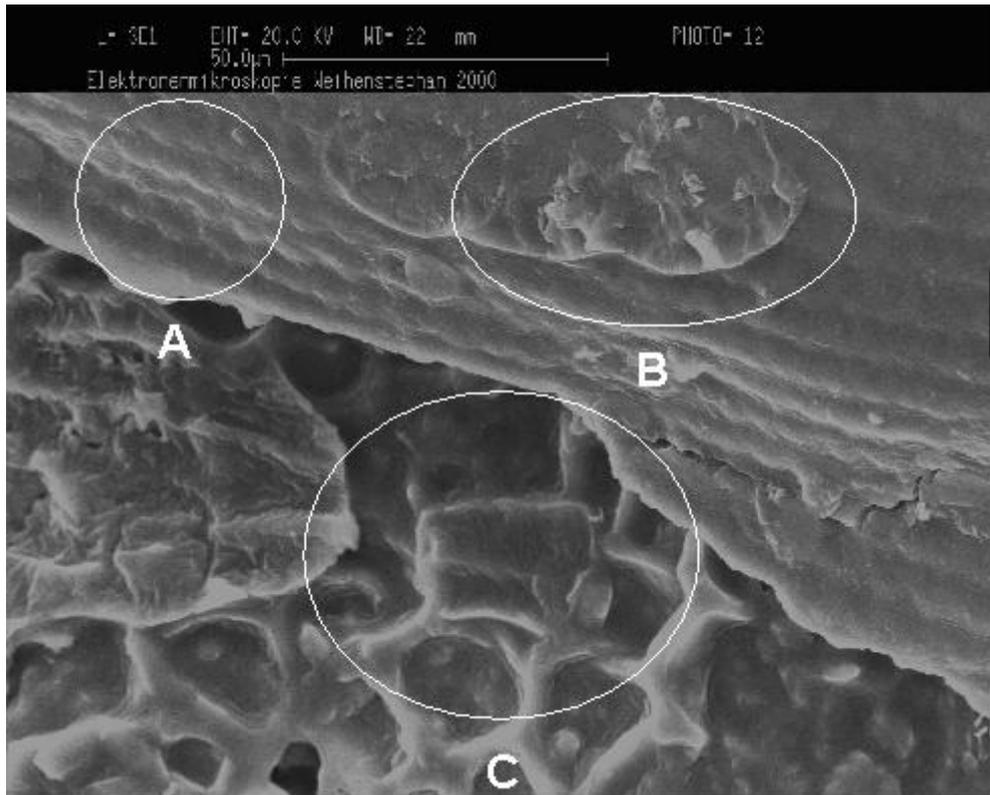


Abb. 8.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern mit einem Gesamt fettanteil von 4 Mass.-% nach Zugabe von PTP und Aushärtung

Abb. 8.7 zeigt die REM-Aufnahme von Treberpartikeln mit einem Gesamt fettanteil von 4 Mass.-% nach Zugabe von PTP und Aushärtung. Es ist deutlich erkennbar, daß das PTP sich nicht gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt hat. Die Oberflächenstruktur ist beispielsweise im Bereich A noch deutlich erkennbar. Das PTP hat sich nur teilweise an die Partikel angelagert (Bereich B), bzw. ist in größeren Segmenten ausgehärtet (Bereich C) ohne deutliche Bindestellen zu den Partikeln auszubilden. Die mechanischen Eigenschaften dieser Probe sind etwas schlechter als die der unbehandelten Treberprobe, was aufgrund der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme zu erwarten war.



Abb. 8.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Biertrebern nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

In Abb. 8.8 erkennt man wiederum, daß das aufgebrachte PTP nicht gleichmäßig auf den Treberpartikeln verteilt vorliegt. Im Bereich A ist die Oberflächenstruktur erkennbar und im Bereich B erkennt man kleinere Agglomerate von ausgehärtetem PTP. Die mechanischen Eigenschaften dieser Probe liegen deutlich unter denen der vorangegangenen Proben. Verantwortlich hierfür ist die ungleichmäßige Verteilung des PTP, sowie die mangelnden möglichen Bindungsstellen zwischen den einzelnen Partikeln. Offensichtlich hat die aufgebrachte Ölsäure einen negativen Einfluss auf die Verteilung und die Haftfähigkeit des PTP auf den Partikeln.

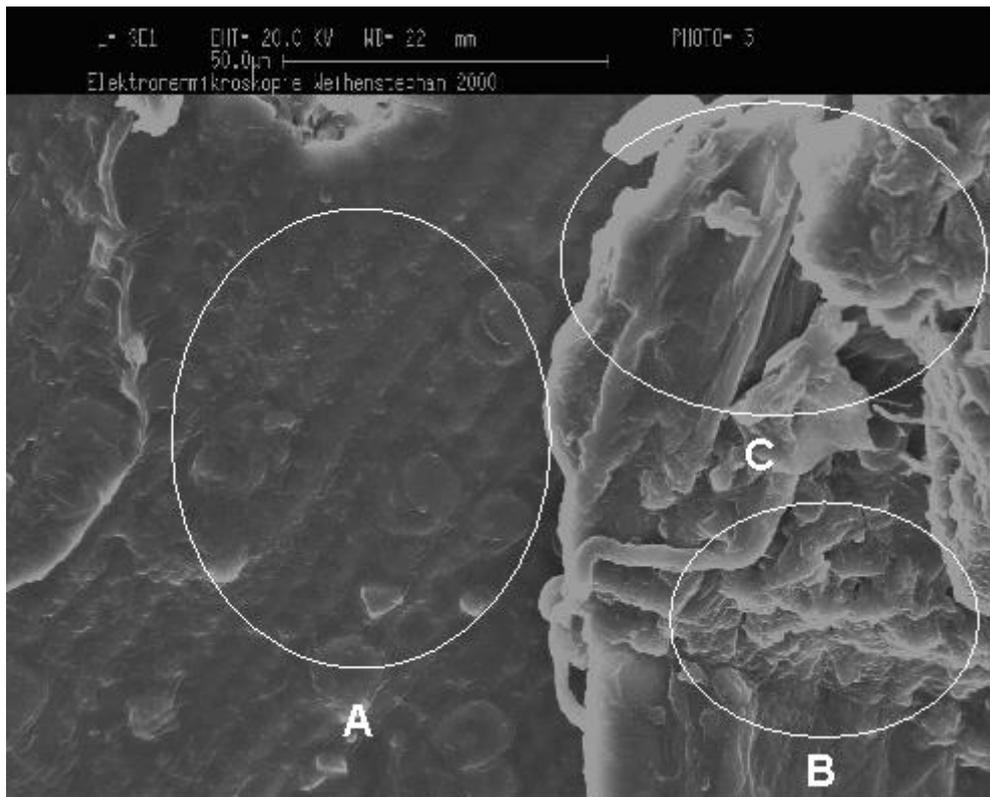


Abb. 8.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Biertrebern nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl, Zugabe von PTP und Aushärtung

Nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl zu unbehandelten Treberpartikeln, Zugabe von PTP und dessen Aushärtung ist die Oberflächenstruktur der Partikel nach wie vor erkennbar (Bereich A). Bereich B und C zeigen hingegen Agglomerate von ausgehärtetem PTP, ohne daß jedoch deutliche Verbindungsstellen zwischen PTP und Partikeloberfläche erkennbar wären. Auch die mechanischen Eigenschaften weisen darauf hin, daß es zu keiner gleichmäßigen Verteilung des PTP auf den Partikeln und somit zu einer guten Bindung zwischen den einzelnen Partikeln gekommen ist. Die ermittelten Messwerte für die mechanischen Eigenschaften liegen deutlich unter denen der Probe mit den unbehandelten Trebern.

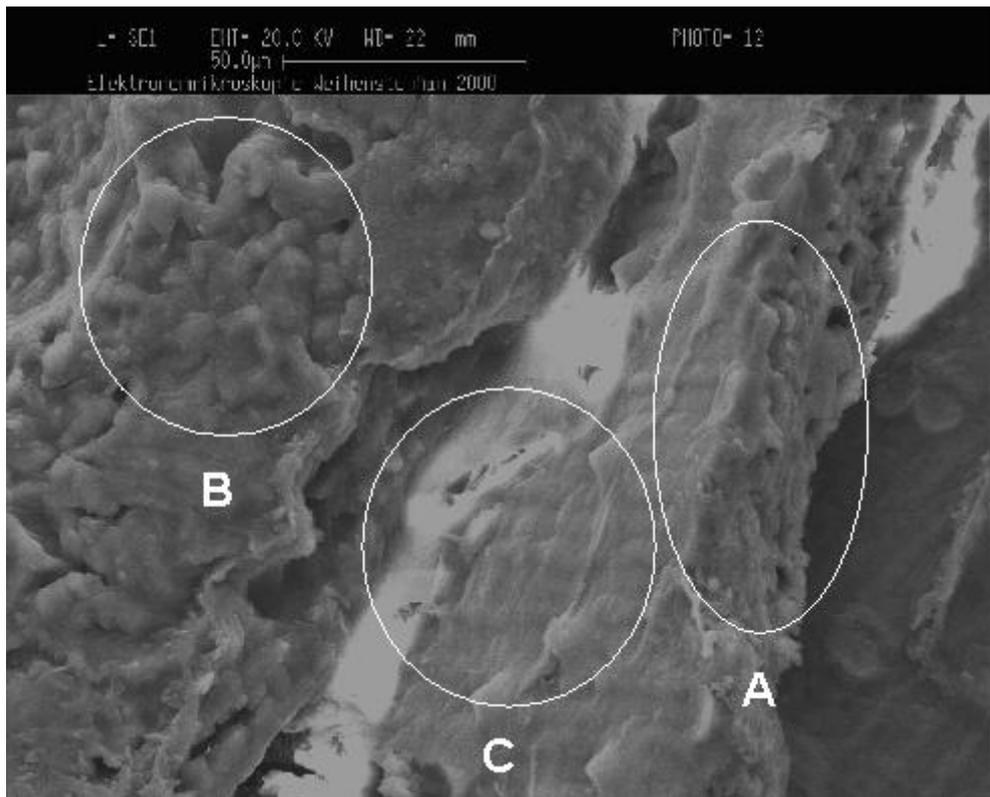


Abb. 8.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Biertrebern nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Palmitinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

In Abb. 8.10 ist zu erkennen, daß sich das PTP nur ungleichmäßig auf den Partikeln verteilt. Im Bereich A, einer Bruchkante des Partikel hat sich PTP angelagert, die Querverstrebungen des Partikels sind kaum noch erkennbar. Im Bereich B haben sich wiederum Agglomerate von ausgehärtetem PTP gebildet, während im Bereich C noch immer die Oberflächenstruktur der Treberpartikel erkennbar ist.

Auch bei dieser Probe korrelieren die ermittelten Werte für die mechanischen Eigenschaften wieder gut mit den REM-Aufnahmen. Die unterdurchschnittlichen mechanischen Eigenschaften lassen sich auf die schlechte Bindemittelverteilung auf der Partikeloberfläche zurückführen.

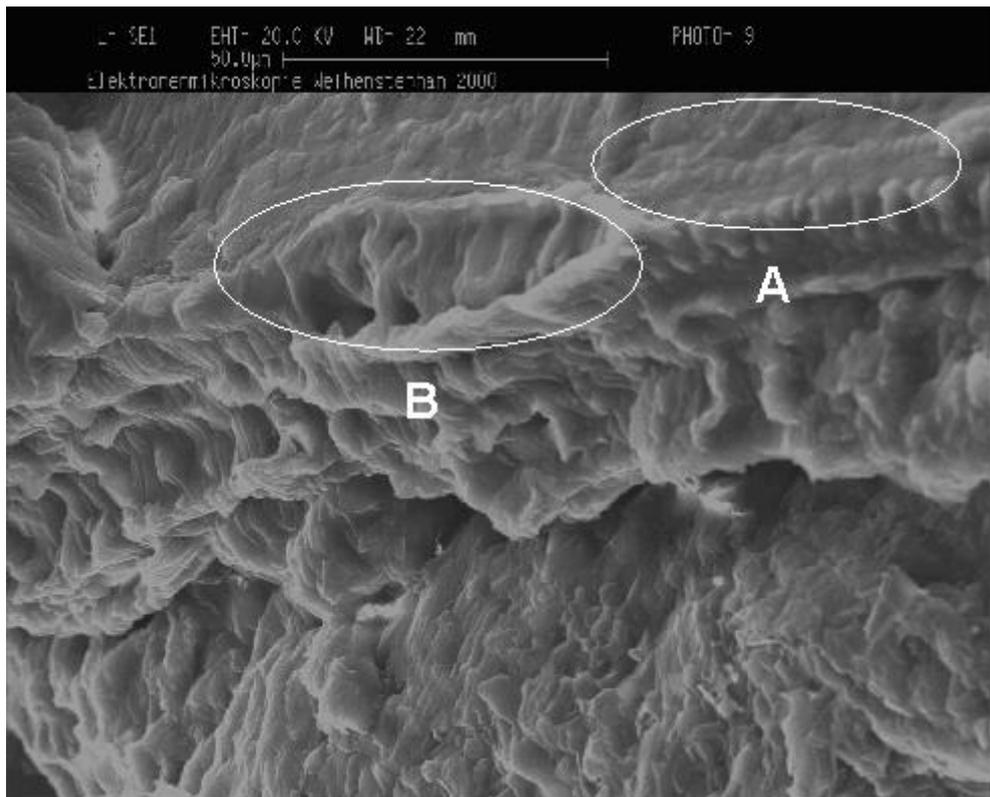


Abb. 8.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern mit einem Gesamtfettanteil von 4,0 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

Abb. 8.11 zeigt die PTP-Verteilung auf einem Treberpartikel, der auf 4 Mass.-% Gesamtfett reduziert wurde und auf den anschließend 2,5 Mass.-% Stearinsäure aufgegeben wurde. Das PTP hat sich gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt (Bereich A) und ist auch in die Bruchkanten des Partikels eingedrungen (Bereich B). Da die Oberflächenstruktur des Partikels noch erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, daß das PTP nur in dünner Schicht auf dem Partikel vorliegt. Die ermittelten Werte für die mechanischen Eigenschaften der Probe sind weitestgehend identisch mit denen der Probe, bei der unbehandelte Treber ohne Zusatz von Ölen und Fetten verwendet wurden. Auch die Ergebnisse der Auswertung der REM-Aufnahme sind nahezu gleich.

8.4.3 REM-Untersuchung der Proben mit Hanfschäben als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels

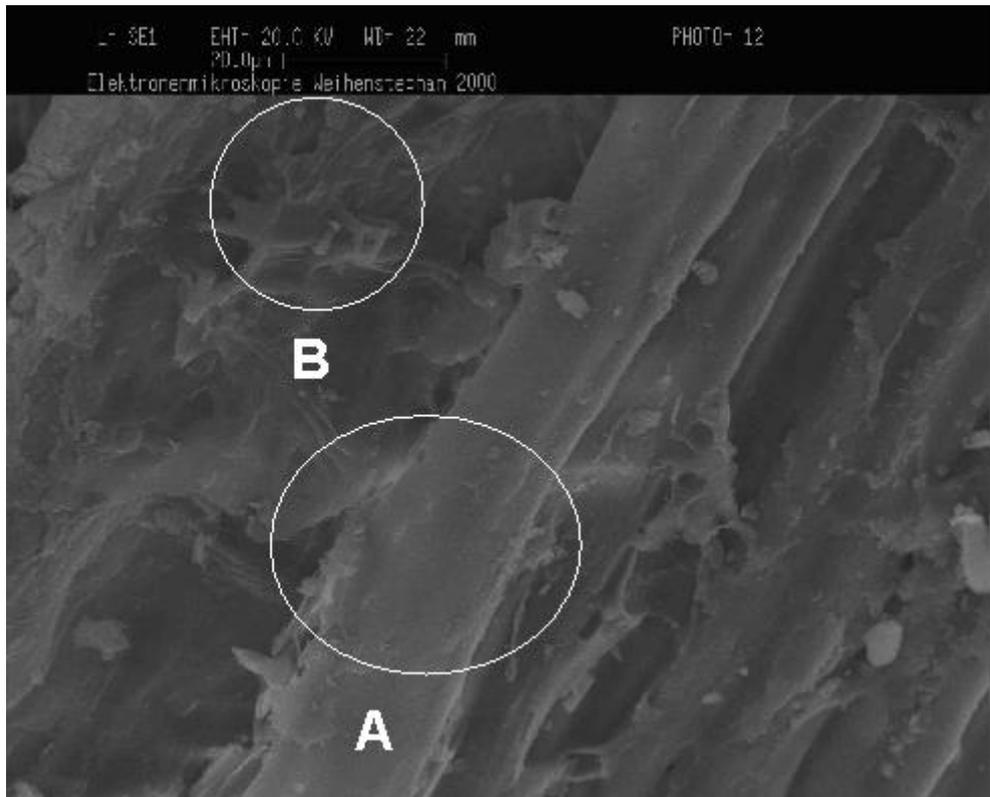


Abb. 8.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben

Abb. 8.12 zeigt die REM-Aufnahme von Hanfschäbenpartikeln. Die Partikel (Bereich A) weisen eine weitgehend glatte Oberflächenstruktur auf. Des weiteren ist die Partikelprobe von kleineren Bruchstücken durchsetzt (Bereich B). Im Gegensatz zu den Treberpartikeln weisen die Hanfschäbenpartikel keine Hohlräume auf. Das Bindemittel kann sich nur auf der Partikeloberfläche anlagern und so Bindungsstellen zwischen den Partikeln bilden. Die im Fasermaterial vorhandenen Bruchstücke müssen für einen stabilen Verbund, genau wie die Partikel selbst, mit Bindemittel benetzt werden. Da in der Hanfschäbenprobe viele Bruchstücke erkennbar sind, ist davon auszugehen, daß eine gleichmäßige Benetzung der Partikel erschwert wird.

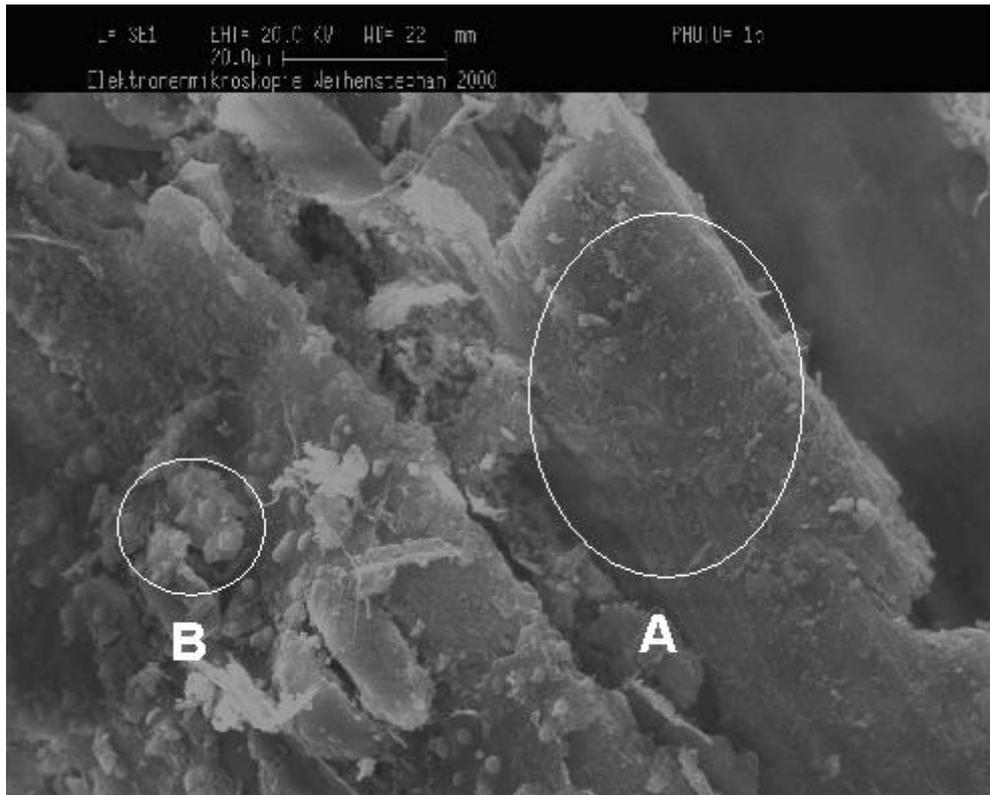


Abb. 8.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure

Nach Zugabe von Stearinsäure zu den Hanfschäben ist in der REM-Aufnahme in Abb. 8.13 eine gleichmäßige Plättchenausbildung auf der Partikeloberfläche zu beobachten (Bereich A). Die in der Probe vorhandenen kleineren Bruchstücke bleiben nach visueller Betrachtung von der Stearinbehandlung weitgehend unberührt (Bereich B). Eine Ablagerung der Stearinsäure und eine damit verbundene Plättchenbildung ist auf den REM-Aufnahmen nicht zu erkennen.

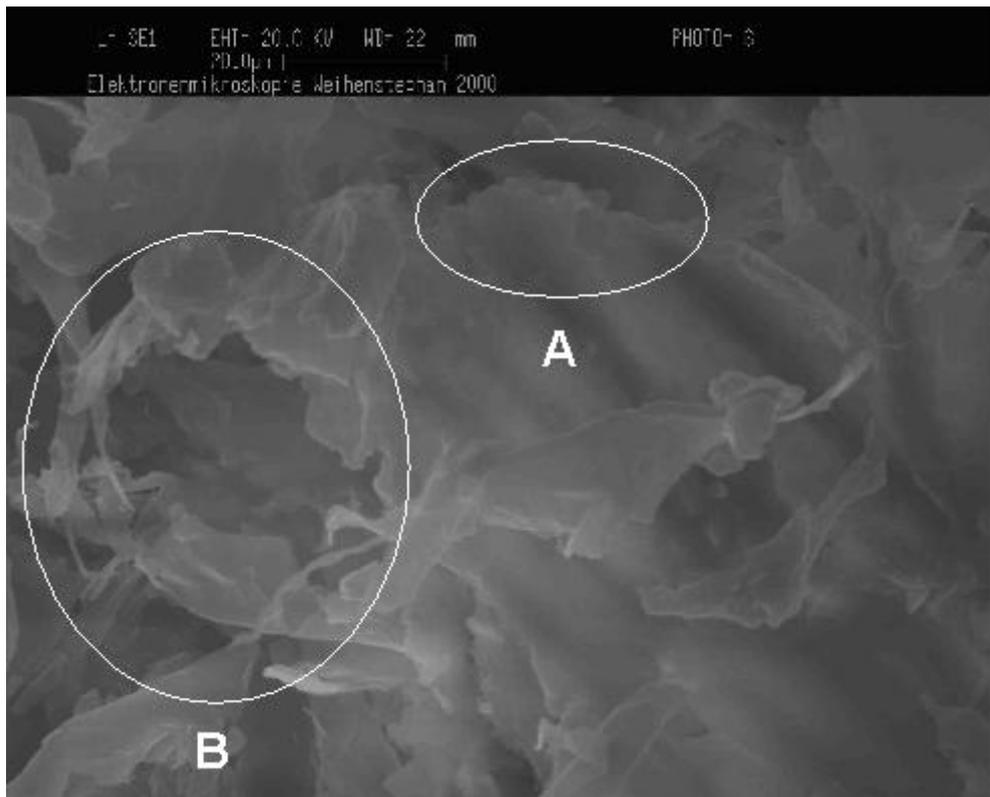


Abb. 8.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure

Nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure ist auf der REM-Aufnahme der Hanfschäben kaum noch die eigentliche Struktur der Partikel erkennbar. In Bereich A lässt sich ein von Ölsäure umschlossener Partikel vermuten, während es sich im Bereich B wahrscheinlich um von Ölsäure umschlossene Bruchstücke handelt. Es kann von einer vollständigen Benetzung der Partikel und der Bruchstücke ausgegangen werden.

8.4.4 REM-Untersuchung der Proben mit Hanfschäben als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels

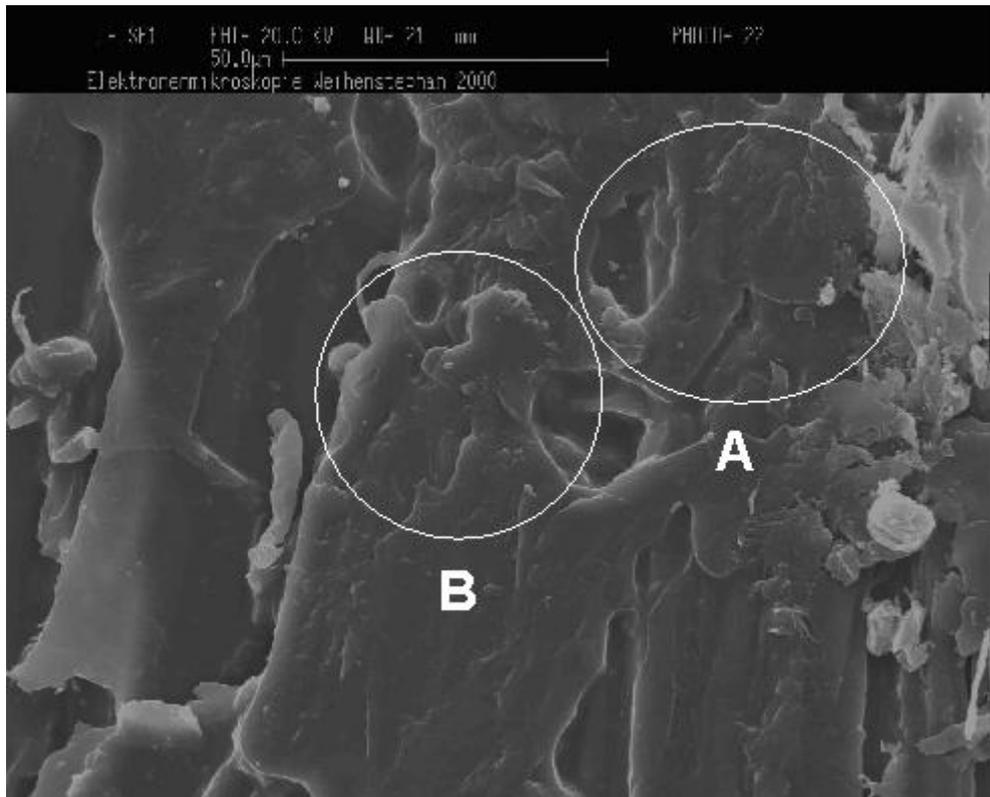


Abb. 8.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach Zugabe von PTP und Aushärtung

In Abb. 8.15 ist zu erkennen, daß sich PTP ungleichmäßig stark auf der Partikeloberfläche abgelagert hat (Bereich A und B). Eine gleichmäßige Schicht, wie beispielsweise in Abb. 8.11, ist nicht vorhanden. Teilweise ist die Partikeloberfläche noch zu erkennen, ohne daß sich auf dieser PTP angelagert hätte (Bereich C). Eine vollständige Benetzung der Partikel liegt also nicht vor. Dies macht sich auch bei den ermittelten Werten für die mechanischen Eigenschaften bemerkbar. Die mechanischen Eigenschaften der Probe liegen deutlich unter denen der Treberprobe, bei der unbehandelte Treber ohne Zusätze verwendet wurden.

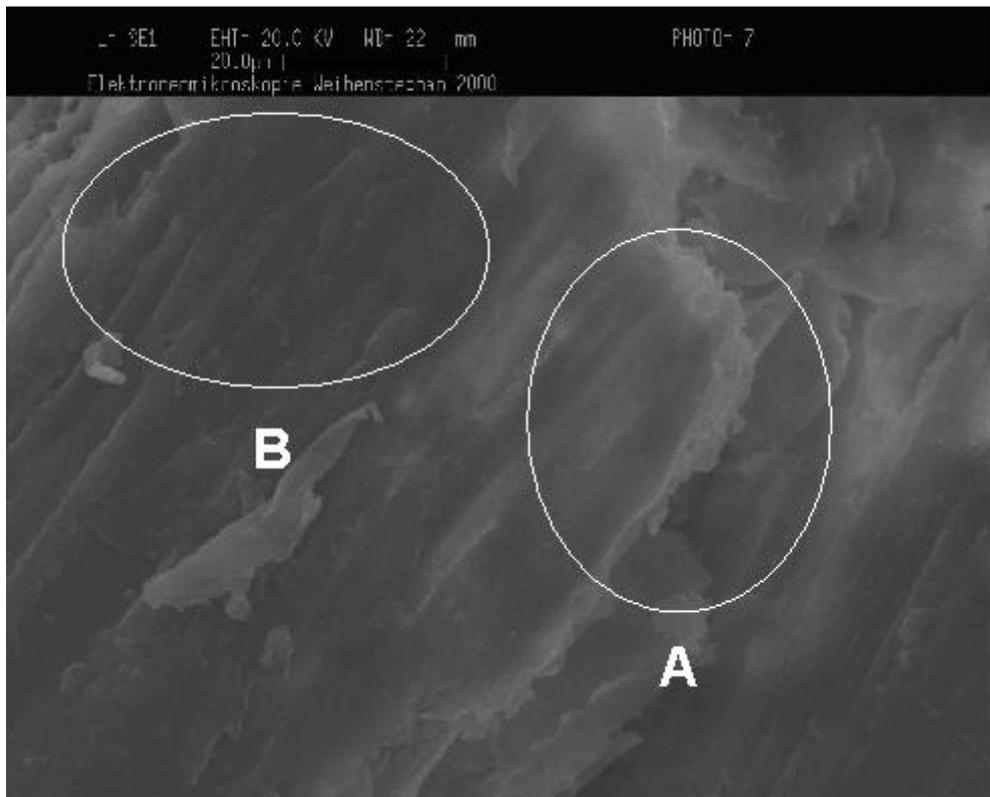


Abb. 8.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

In der REM-Aufnahme in Abb. 8.16 ist die Hanfschäbenpartikel wieder zu erkennen. Im Bereich A ist eine Bruchkante zu erkennen. Die fehlenden scharfen Kanten lassen darauf schließen, daß die Bruchkante gleichmäßig benetzt wurde. Bereich B zeigt die Oberflächenstruktur der Partikel, die weitgehend einheitlich ist. Daraus ist wiederum zu schließen, daß sich das PTP weitgehend gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt hat. Einzelne Stearinplättchen, wie sie vor Zugabe des PTP und Aushärtung zu sehen waren, sind nicht zu erkennen. Die mechanischen Eigenschaften der Probe sind deutlich besser, als die einer gänzlich unbehandelten Hanfschäbenpartikel.

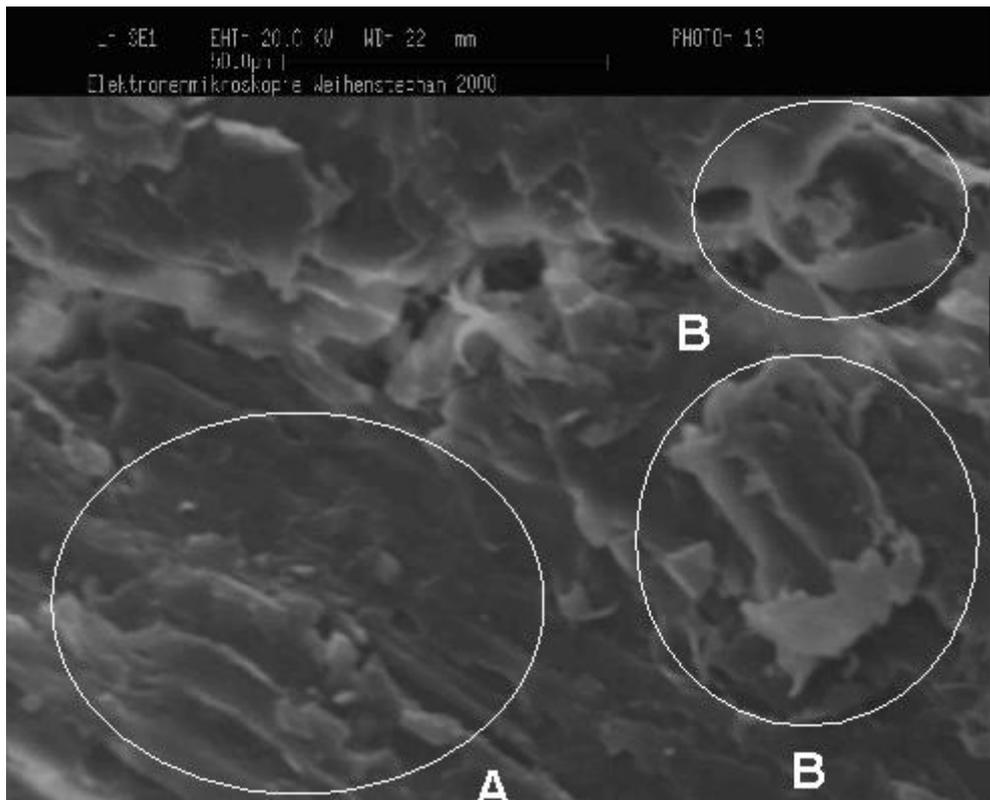


Abb. 8.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

Im Bereich A der Abb. 8.17 ist die ungleichmäßige Verteilung des PTP auf der Partikeloberfläche zu erkennen. Es haben sich einzelne Agglomerate gebildet und es kann nicht von einer einheitlichen PTP-Schicht auf der Partikeloberfläche ausgegangen werden. Die Bereiche B zeigen wiederum Bruchstücke, die in der Hanfschäbenprobe vorhanden sind und teilweise von PTP umschlossen sind. Die erkennbaren Strukturen deuten darauf hin, daß das PTP mit der aufgetragenen Ölsäure Agglomerate gebildet hat, die sich dann auf der Partikeloberfläche angelagert haben. Da es zu keiner gleichmäßigen Benetzung gekommen ist, ist im oberen Teil des Bereichs A zu erkennen, da hier noch die Partikeloberfläche zu sehen ist. Die mechanischen Eigenschaften der Probe korrelieren mit den Ergebnissen aus der REM-Aufnahme. Offensichtlich haben sich keine stabilen Bindungen zwischen den Partikeln und dem PTP ergeben, was darauf zurückzuführen ist, daß das PTP und die Ölsäure gemeinsam Agglomerate gebildet haben.

8.4.5 REM-Untersuchung der Proben mit Fichtenholz als Fasermaterial vor Zugabe des Bindemittels

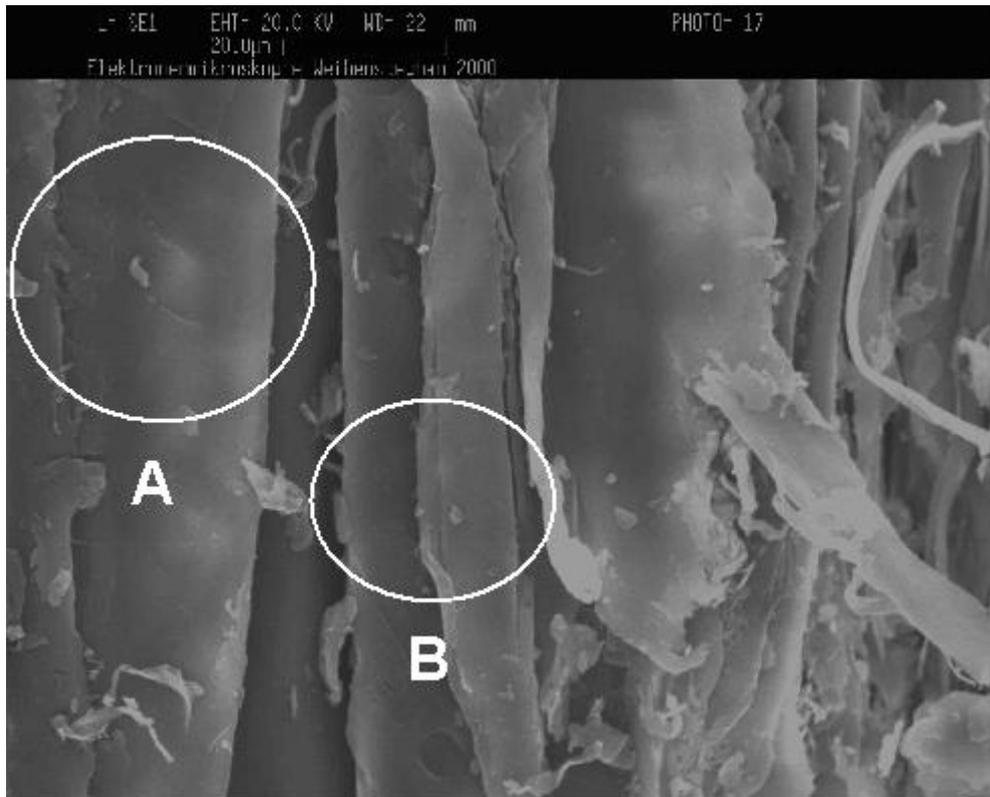


Abb. 8.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholzpartikeln

Abb. 8.18 zeigt die REM-Aufnahme von Fichtenholz. Die Partikel zeichnen sich durch eine glatte Oberfläche aus, die regelmäßig und ohne erkennbare Einschlüsse ist (Bereich A). Auch die Bruchkanten (Bereich B) sind sehr regelmäßig und ohne erkennbare Einschlüsse oder beispielsweise Querverstrebungen, wie sie bei den Treberpartikeln zu finden sind. Aufgrund der fehlenden Vertiefungen und Hohlräume in der Faser kann davon ausgegangen werden, daß ein aufgebracht Bindemittel die einzelnen Partikel nur auf der Oberfläche benetzen kann, ohne dabei jedoch in das Innere der Partikel einzudringen.

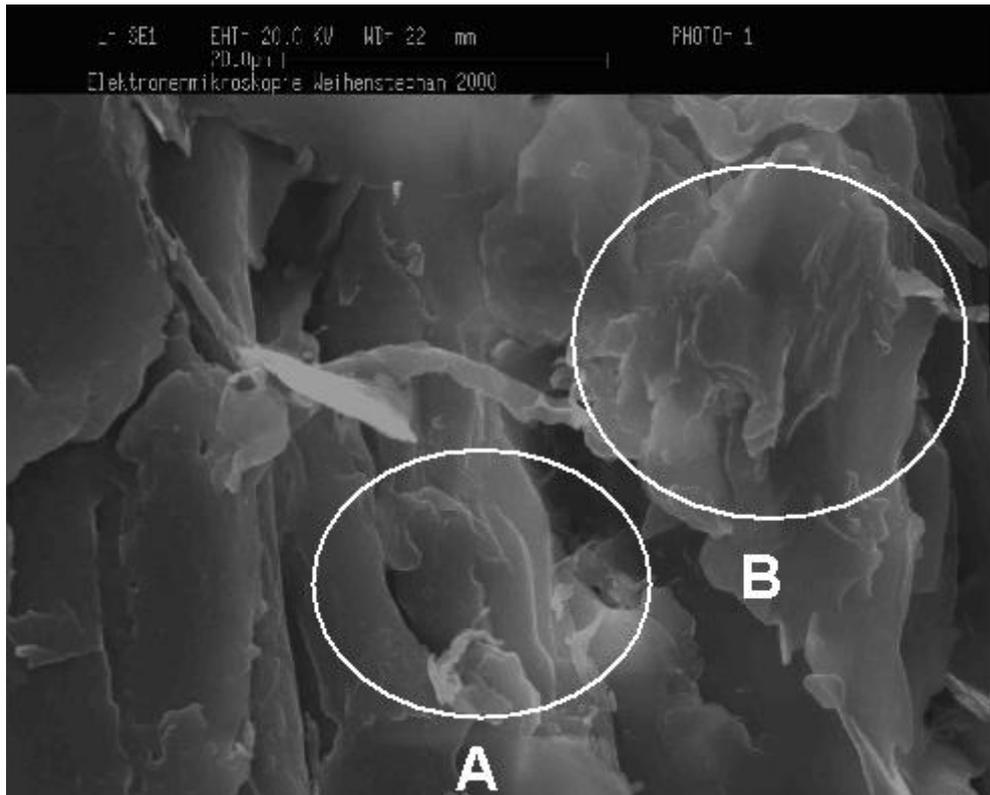


Abb. 8.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure

Nach Zugabe von Stearinsäure zum Fichtenholz sind auch in Abb. 8.19 unter dem Elektronenmikroskop Plättchen zu sehen, die sich eher unregelmäßig auf den Partikeln ablagern (Bereich A). Im Bereich B erkennt man, daß sich an einigen Stellen Stearinsäure zwar an den Partikeln anlagert, andere Stellen der Partikel jedoch frei bleiben. Eine gleichmäßige Benetzung liegt hier nicht vor.

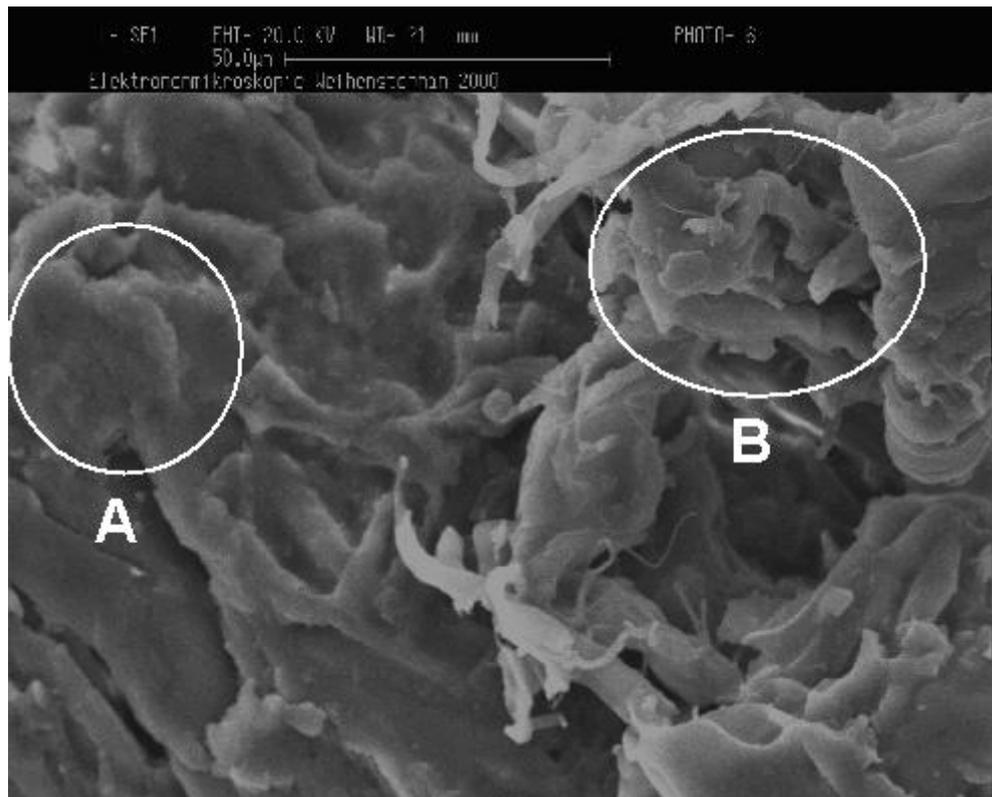


Abb. 8.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure

Bei Zugabe von Ölsäure ergibt sich nahezu das gleiche elektronenmikroskopische Bild, wie bei den anderen Faserarten (Abb. 8.20). Im Bereich A ist zu erkennen, daß sich die Ölsäure in einer dicken Schicht über die Partikel legt. Im Bereich B schließt die Ölsäure vorhandene Bruchstücke im Fasermaterial ein. Erkennbar sind im Bereich A auch wieder die für Ölsäure typischen kugeligen Formationen, die auch bei den vorangegangenen, mit Ölsäure behandelten Proben, erkennbar waren.

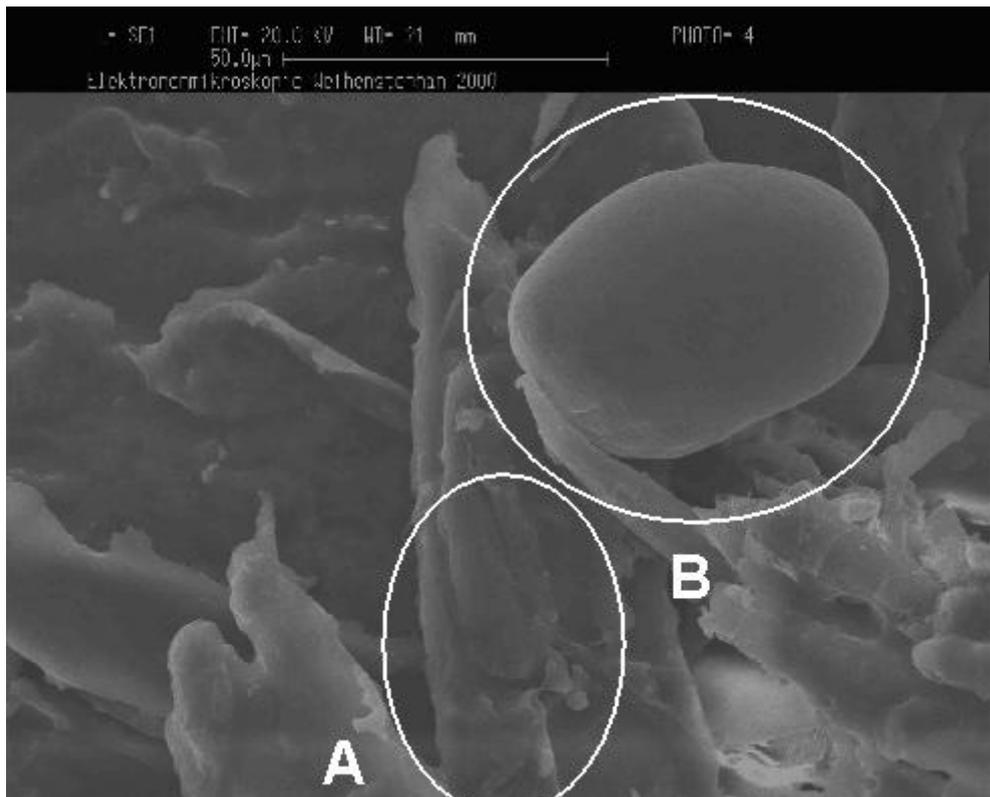


Abb. 8.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 1 Mass.-% Leinöl

Auch die Zugabe von Leinöl zu dem Fichtenholz zeigt ein ähnliches Bild (Abb. 8.21) wie bei der Zugabe von Ölen zu den anderen Faserarten. Im Bereich A hat das Leinöl die Partikel dicht umhüllt. Im Bereich B hat sich ein Öltropfen ausgebildet. Die Struktur der Partikel selbst ist durch die Ölschicht auf den Partikeln nicht mehr erkennbar.

8.4.6 REM-Untersuchung der Proben mit Fichtenholz als Fasermaterial nach Zugabe des Bindemittels



Abb. 8.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von PTP und Aushärtung

Die Zugabe von PTP zu dem Fichtenholz und die anschließende Aushärtung zeigt (Abb. 8.22), daß sich das PTP auf den Partikeln gut verteilt hat (Bereich A) und daß sich zwischen den einzelnen Partikeln Bindungen durch PTP ergeben. Des weiteren sind im Bereich B Bruchkanten erkennbar, die darauf hindeuten, daß das aufgebrauchte PTP an dieser Stelle vor der Probenvorbereitung mehrere Partikel dicht vernetzt hat. Dies korreliert auch mit den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen. Hier liefert die Fichtenholzprobe ohne jede weitere Behandlung oder ohne jeden Zusatz an Ölen oder Fettsäuren die besten Ergebnisse bei den mechanischen Untersuchungen.

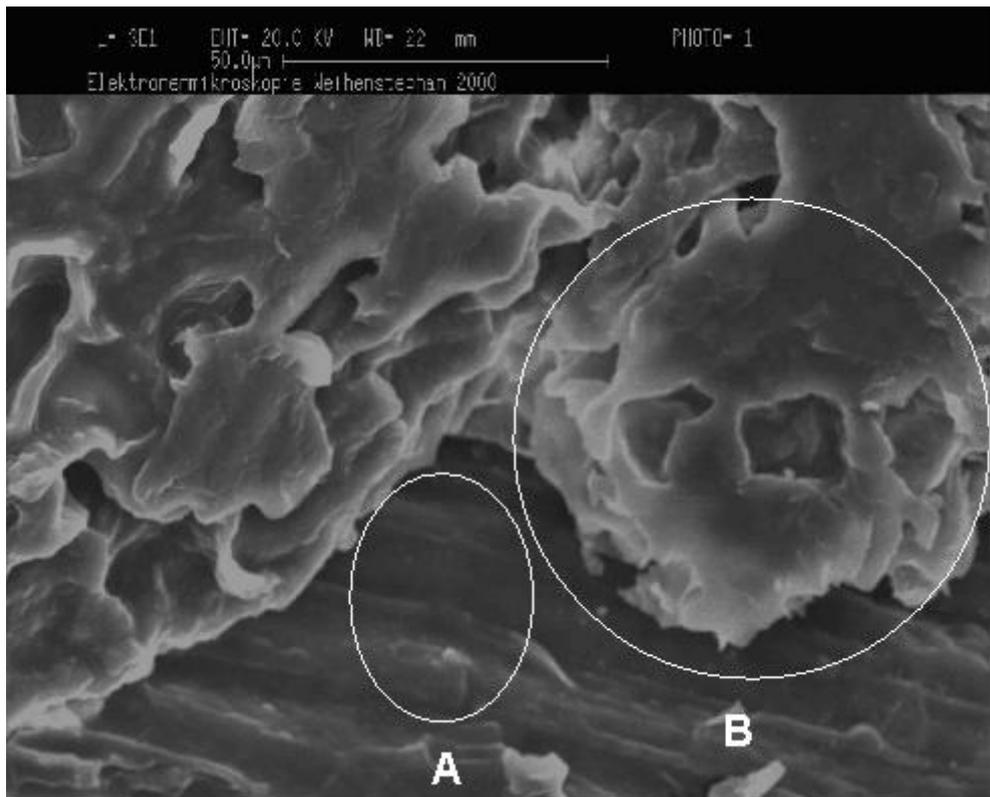


Abb. 8.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung

Nach Zugabe von PTP zu mit Stearinsäure behandeltem Fichtenholz ist in Abb. 8.23 zu erkennen, daß sich das PTP teilweise überhaupt nicht an den Partikeln anlagert (Bereich A) oder teilweise als großes Agglomerat aushärtet, ohne dabei eine Bindung zwischen einzelnen Partikeln herzustellen.



Abb. 8.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, PTP und Aushärtung

Auch bei der Zugabe von PTP zu mit Ölsäure behandeltem Fichtenholz ist in Abb. 8.24 nicht zu erkennen, daß sich durch das PTP Bindungen zwischen den einzelnen Partikeln ausbilden. Im Bereich A sind einzelne Partikel zu erkennen, auf denen sich kein PTP angelagert hat. Im Bereich B ist ein PTP-Agglomerat zu erkennen, das sich auf dem Partikel angelagert hat, jedoch wiederum ohne einzelne Partikel miteinander zu verbinden.

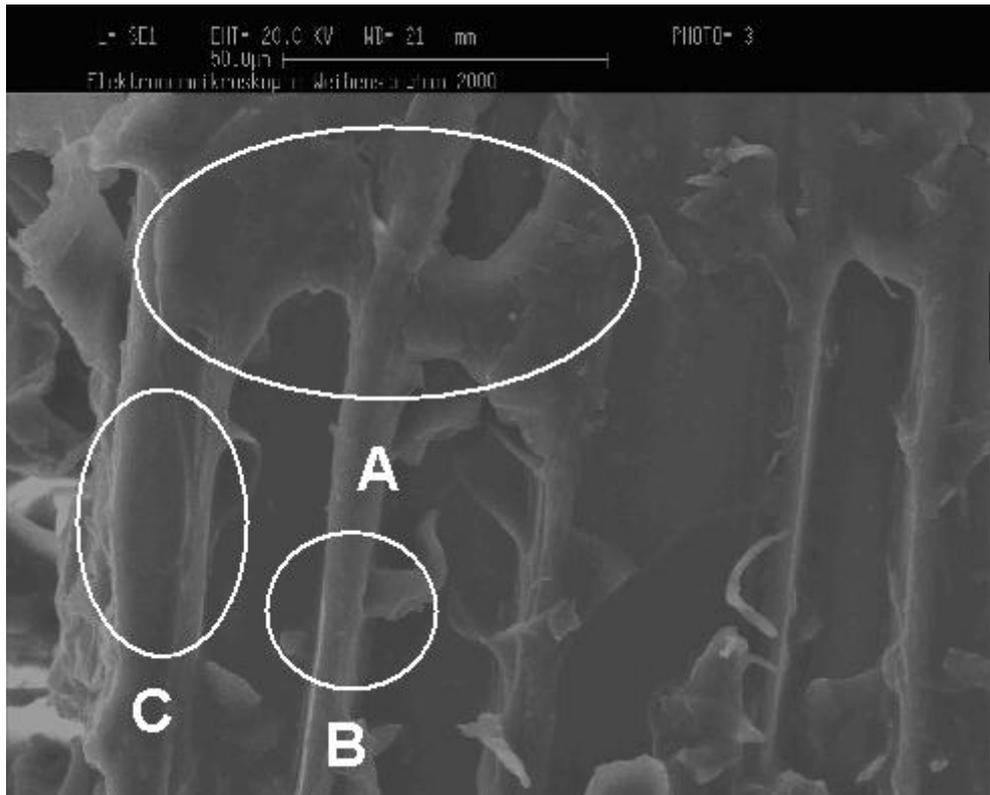


Abb. 8.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach Zugabe von 1 Mass.-% Leinöl, PTP und Aushärtung

Bei dem mit Leinöl vorbehandeltem Fichtenholzmaterial (Abb. 8.25) sind kleine Verbindungsbrücken zwischen den einzelnen Partikeln erkennbar (Bereich A). Der überwiegende Teil der Partikel wird hier jedoch auch nicht vom aufgetragenen PTP bedeckt (Bereich B und C).

8.5 Spezifische Oberfläche nach BET-Verfahren

Die Untersuchung der spezifischen Oberfläche der Partikel mit dem BET-Verfahren (s. Kapitel 5.13) ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 8.1: Spezifische Oberfläche der verwendeten Fasertypen nach BET-Verfahren

Fasertyp	Spezifische Oberfläche in m ² /g nach BET
Treber	0,2302
Hanfschäben	0,2891
Fichtenholz	0,7788

9 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß sich durch selektive Entfernung des Fettes sowie durch Zugabe von Ölen und Fettsäuren signifikante Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probepplatten ergeben. Auch die von den Bruchkanten angefertigten REM-Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede in der Verteilung der Fettsäuren und Öle sowie der Benetzung der Partikeloberfläche durch das eingesetzte Bindemittel PTP.

Die bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Probepplatten erhaltenen Werte korrelieren gut mit den Vorhersagen über die mechanischen Eigenschaften, die aufgrund der REM-Aufnahmen zur Fettsäure-, Öl- und Bindemittelverteilung und -benetzung auf den Partikeln gemacht werden können.

Im einzelnen hat sich gezeigt, daß eine Fettreduzierung bei den Treberpartikeln eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Auch die Entfettung mit Diethylether bestätigt die Tendenz zur Verringerung der Benetzbarkeit der Treberpartikeln mit dem Bindemittel. Dies schlägt sich in den mechanischen Eigenschaften der Probepplatten aus diesen Fasern nieder. Die Zugabe von Ölen sowie die Zugabe von Öl- und Palmitinsäure zu den unbehandelten Treberpartikeln zeigt bei den REM-Untersuchungen deutlich, daß keine gleichmäßige Benetzung der Partikel mit Bindemittel mehr erreicht werden kann. Dies spiegelt sich auch in den Werten für die mechanischen Eigenschaften der aus diesen Partikeln hergestellten Probepplatten wieder. Diese sind deutlich höher als die der Probepplatten aus unbehandelten bzw. fettreduzierten Trebern.

Lediglich bei der Zugabe von Stearinsäure zu den Trebern ergeben sich Werte für die mechanischen Eigenschaften, die im Bereich herkömmlicher vergleichbarer Baustoffe liegen. Insbesondere bei den fettreduzierten Trebern können nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure mechanische Eigenschaften erreicht werden, die in der Größenordnung von Probepplatten aus unbehandelten Trebern liegen. Auch die REM-Aufnahmen ergeben, daß durch eine Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure zu den fettreduzierten Treberproben eine sehr gute Benetzung von PTP und Faser erreicht werden kann. Auch hier korrelieren die anhand der REM-Aufnahmen möglichen Voraussagen mit den mechanischen Eigenschaften der Probepplatten. Es ist zu erkennen, daß sich die Stearinsäure in dünner Schicht (Partikelstruktur noch erkennbar) über die Partikel legt und diese gleichmäßig und überall benetzt

Bei Zugabe von Palmitinsäure zu den fettreduzierten Trebern ist zu erkennen, daß die Verteilung der Fettsäure auf den Partikeln zwar deutlich schlechter ist, als dies bei Stearinsäure der Fall ist, jedoch ist die Verteilung besser als bei der Zugabe von Ölsäure. Auch die mechanischen Eigenschaften der aus den behandelten Treberproben hergestellten Probepplatten korrelieren mit den REM-Aufnahmen. Nach Zugabe von PTP und Aushärtung ist auf den REM-Aufnahmen erkennbar, daß sich bei Palmitinsäure mehr unbenetzte Stellen auf den Partikeln ausbilden. Die Palmitinsäure kristallisiert zu kleineren Agglomeraten; eine gleichmäßig dünne Bedeckung, wie es durch die Stearinsäure geschieht, erfolgt hier jedoch nicht.

Bei Einsatz von Hanfschäben als Fasermaterial ergibt sich ein anderes Bild. Während Probepplatten aus unbehandelten Hanfschäben ohne Zugabe von Fettsäuren oder Ölen eher unterdurchschnittliche mechanische Eigenschaften aufweisen, verbessern sich diese bei den Probepplatten aus fettreduzierten Hanfschäben sehr deutlich. Deutlich wird dies auch durch die korrespondierenden REM-Aufnahmen, auf denen erkennbar ist, daß die Partikelbenetzung durch das PTP auf den fettreduzierten Hanfschäben deutlich gleichmäßiger ist als auf den unbehandelten Partikeln.

Die Zugabe von Fettsäuren und Ölen erweist sich auch bei den Hanfschäben als nachteilig, mit Ausnahme der Zugabe von Stearinsäure. Bei Zugabe von Stearinsäure zu den unbehandelten Hanfschäben steigen die Werte für die mechanischen Eigenschaften der Probepplatten an, während eine Zugabe von Stearinsäure zu den fettreduzierten Hanfschäben nahezu keine Veränderungen bei diesen Werten ergibt. Auch auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, daß die Zugabe von Stearinsäure eine bessere Partikelbenetzung verursacht. Somit ist die gleiche Tendenz zu beobachten wie bei den fettreduzierten Trebern. Die Stearinsäure legt sich in dünner Schicht auf die Partikel und bedeckt diese gleichmäßig und überall.

Der Einsatz von Fichtenholz ergibt ein vollständig anderes Bild als bei den anderen Fasertypen.

Bei Fichtenholz als Fasermaterial ergibt sich bei allen Zusätzen von Fettsäuren und Ölen (auch bei Zugabe von Stearinsäure) eine erhebliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Probepplatten. Auch die von den Fichtenholzproben angefertigten REM-Aufnahmen zeigen bei der Zugabe von Fettsäuren und Ölen in allen Fällen eine sehr schlechte Benetzung der Partikel.

Aus den Ergebnissen lässt sich herleiten, daß Stearinsäure bei Trebern und Hanfschäben einen deutlichen positiven Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Partikel und damit auch auf die späteren mechanischen Eigenschaften der aus den Partikeln hergestellten Probepplatten hat. Lediglich bei Fichtenholz konnte dieser Einfluss nicht nachgewiesen werden. Die anderen Fettsäuren und Öle führen offensichtlich zu einer schlechteren Benetzungsfähigkeit der Partikel. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten unbehandelten Treber enthalten einen Stearinsäureanteil von ca. 10 Mass.- % bezogen auf den Gesamtfettanteil der Treber. Eine Reduzierung des Fettes in den Trebern führt damit auch zu einer Reduzierung des Stearinsäureanteils in den Trebern. Die mechanischen Eigenschaften der Probepplatten aus fettreduzierten Trebern sind schlechter als die vergleichbaren Werte der unbehandelten Treber. Die Zugabe von Stearinsäure zu den fettreduzierten Trebern verbessert jedoch wieder die mechanischen Eigenschaften der aus diesen Partikeln gewonnen Probepplatten. Somit lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Stearinsäure-Gehalt, der Benetzbarkeit der Treber und den mechanischen Eigenschaften der Probepplatten ableiten. Ebenfalls kann bei den Hanfschäben der positive Einfluss der Stearinsäure auf das Benetzungsverfahren angenommen werden. Die Zugabe von Stearinsäure zu Fichtenholz verschlechtert offensichtlich deren Benetzbarkeit.

Tabelle 9.1 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse wieder. Der erste Wert gibt eine Beurteilung über die Benetzbarkeit mit PTP, die über die REM-Aufnahmen ermittelt wurde. Der zweite Wert gibt eine Beurteilung über die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probepplatten. Als Beurteilungsvergleich gelten die Fasertypen ohne Zusätze.

Tab. 9.1: Auswirkung von Zusätzen von Ölen und Fettsäuren zu unterschiedlichen Fasertypen auf die Benetzbarkeit und die mechanischen Eigenschaften

Fasertyp	Ohne Zusätze	Zugabe von Ölsäure	Zugabe von Palmitinsäure
Trebern, unbehandelt	0	--	-
Trebern, fettreduziert	0	--	-
Hanfschäben, unbehandelt	0	--	--
Hanfschäben, fettreduziert	0	--	--
Fichtenholz	0	--	--

Fasertyp	Zugabe von Stearinsäure	Zugabe von Maiskeimöl	Zugabe von Leinöl
Trebern, unbehandelt	+	--	--
Trebern, fettreduziert	++	--	--
Hanfschäben, unbehandelt	0	--	--
Hanfschäben, fettreduziert	++	--	--
Fichtenholz	--	--	--

+ Verbesserung gegenüber den unbehandelten Partikeln

++ Deutliche Verbesserung gegenüber den unbehandelten Partikeln

- Verschlechterung gegenüber den unbehandelten Partikeln

-- Deutliche Verschlechterung gegenüber den unbehandelten Partikeln

0 Keine signifikante Veränderung gegenüber den unbehandelten Partikeln

Als Gründe für diese unterschiedlichen Tendenzen können mehrere Einflüsse interpretiert werden. Einen abschließenden Beweis kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erbracht werden.

Ganz offensichtlich fungiert Stearinsäure im Fall der Treber und Hanfschäben als ein Haftvermittler. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Zugabe von Stearinsäure zu Holz-Cellulosefasern eine hydrophobierende Wirkung auf diese Fasern hat und damit die Benetzbarkeit durch Olefine, wie Polypropylen, verbessert /52/. In diesem Fall verändert die Stearinsäure die Oberflächenladung der Cellulosefaser und ermöglicht

so den unpolaren Olefinen, sich an die eigentlich polare Oberfläche der Cellulose anzulagern und Bindungen auszubilden.

Über Wasserstoffbrückenbindungen wird ein Verbund zwischen Stearinsäure und Cellulose hergestellt. Während diese Hydrophobierung der Cellulose und die daraus resultierende verbesserte Benetzbarkeit der Faser für Olefine bereits seit langem bekannt ist, ist dieser oder ein ähnlicher Mechanismus für das Epoxyd PTP bislang noch nicht beschrieben worden.

Es stellt sich nun die Frage, warum sich zum einen bei der Zugabe von Stearinsäure eine gleichmäßige Verteilung der Stearinsäure auf Trebern und Hanffasern, jedoch nicht auf Fichtenholz ergibt, zum anderen aber auch eine gute Benetzung durch PTP auf den mit Stearinsäure behandelten Partikel ergibt. Des weiteren gilt es zu erklären, warum dieser Effekt bei Palmitinsäure nur in weit geringerem Maße, bei Ölsäure und Ölen aber überhaupt nicht zu beobachten ist.

Zur Erklärung sei noch mal kurz der Benetzungs- und Aushärtungsmechanismus des PTP erläutert.

Es ist bekannt, daß es bei zellulosehaltigen nativen Fasern nach Einsatz von PTP zu einer Sorption der Härterkomponente des PTP durch die Faser kommt. Dieser sorbierte Härteranteil steht nun nicht mehr für die Aushärtungsreaktion zur Verfügung. Je stärker die Sorption der Faser ist, desto schlechter werden die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Platten. Die Ursache liegt darin begründet, daß das Epoxydharz mit mangelndem Härteranteil nur unvollständig aushärten kann.

Erfolgt nun eine vollständige Benetzung der nativen Cellulosefaser, wie es beispielsweise durch Stearinsäure geschehen ist, wird die Sorption durch die Faser stark verringert, da der Härter nicht mehr in die Faser eindringen kann. Die mechanischen Eigenschaften werden demnach verbessert, da es zu einer vollständigen Aushärtung des Bindemittelsystems kommen kann.

Dies ist eine Erklärung für die veränderten mechanischen Eigenschaften und die auf den REM-Aufnahmen erkennbare bessere Verteilung des ausgehärteten PTP auf der mit Stearinsäure behandelten Faser. Die Frage, die sich nun stellt, ist, warum ist dieser Effekt nur bei Stearinsäure so deutlich, bei Palmitinsäure nur in schwachen Ansätzen, bei Ölsäure und Ölen jedoch überhaupt nicht zu beobachten.

Eine weitere Frage, die sich stellt, ist, warum ist dieser Effekt nur bei Trebern und Hanfschäben zu beobachten, nicht jedoch bei Fichtenholz.

Ein Grund dafür, daß der Effekt bei Fichtenholz nicht zu finden ist, könnte in der spezifischen Oberfläche der Partikel zu suchen sein. Da die spezifischen Oberflächen der Treber und Hanfschäben deutlich geringer ist, als bei Fichtenholz, sollte ohne Aufbringung von Stearinsäure bei den Trebern und Hanfschäben eine deutlich stärkere Sorption des Härters durch die Partikel erfolgen. Auf der anderen Seite kann durch das Aufbringen von Stearinsäure auf die Partikel davon ausgegangen werden, daß die Konzentration an Stearinsäure, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, für die große spezifische Oberfläche des Fichtenholz zu niedrig war und sich keine Sättigung eingestellt hat. Dagegen spricht jedoch die Tendenz, daß sich mit zunehmender Stearinsäurekonzentration die mechanischen Eigenschaften verschlechterten.

Zu der Frage, warum der beschriebene Effekt nur bei Stearinsäure zu beobachten ist, werden zunächst die anderen Öle und Fettsäuren betrachtet. Bei Maiskeimöl handelt es sich um ein Triglycerid mit einem geringen Anteil an freien Fettsäuren. Stearinsäure ist im Triglycerid nicht in nennenswerten Mengen vorhanden. Die Hauptfettsäure im Triglycerid ist die Linolsäure. Reaktive Gruppen, die zur Ausbildung von beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen führen könnten, sind im Triglycerid nicht vorhanden. Eine Anlagerung an die Faser durch Wasserstoffbrückenbindung und damit eine Hydrophobierung der Cellulose kann ausgeschlossen werden.

Das gleiche gilt auch für den Einsatz von Leinöl. Hier handelt es sich ebenfalls um ein Triglycerid mit einem geringen Anteil an freien Fettsäuren. Die Hauptfettsäure des Leinöls ist die Linolensäure. Auch beim Leinöl sind keine reaktiven Gruppen zu finden, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung fähig wären.

Anders verhält es sich bei der Zugabe von freien Fettsäuren. Hier kann es prinzipiell zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen. Die Zugabe von Ölsäure zeigt sowohl in der REM-Untersuchung eine schlechte bis nicht vorhandene Benetzung. Auch nach Aufbringen des PTP und dessen Aushärtung ist keine Benetzung erkennbar. Der Grund für die fehlende Benetzung nach Aufbringen und Aushärten des PTP liegt darin begründet, daß sich Ölsäure bei Temperaturen zwischen 80 °C und 100 °C zersetzt. Da die Presstemperaturen der Probepplatten bei 180 °C liegen, wird die Ölsäure bei der Pressung vollständig zersetzt. Ein hydrophobierender Einfluss kann nach ihrer Zersetzung ausgeschlossen werden.

Die Frage, warum es bei Zugabe von Ölsäure zu den Fasern vor der Pressung auch nicht zu einer Benetzung kommt, kann evtl. durch sterische Einflüsse erklärt werden. Durch die Doppelbindung am neunten C-Atom in der Ölsäure geht die freie Drehbarkeit des Ölsäuremoleküls verloren. Welchen Einfluss dies jedoch genau auf den Benetzungsvorgang hat, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Eine Untersuchung mittels Fourier Transform Infrarot abgeschwächter Totalreflexionspektroskopie (FTIR-ATR), die Aufschluss über freie und gebundene OH-Gruppen geben, könnte für Aufklärung sorgen.

Im weiteren soll auf die Auswirkungen der Palmitinsäure und der Stearinsäure eingegangen werden.

Palmitin- und Stearinsäure unterscheiden sich nur durch ihre Kettenlänge. Während es sich bei der Stearinsäure um eine gesättigte C18-Fettsäure handelt, besteht die gesättigte Palmitinsäure nur aus 16 C-Atomen. Die Kettenlänge der Fettsäuren beeinflusst den Elektronendruck auf die Carboxyl-Gruppe, was als induktiver Effekt bekannt ist. Dieser induktive Effekt beeinflusst beispielsweise den Brechungsindex der Fettsäuren. Der Brechungsindex der Stearinsäure liegt mit 1,4310 über dem der Palmitinsäure (1,4281). Auch die Dissoziationskonstanten der beiden Fettsäuren sollten sich aufgrund des größeren Elektronendrucks der Stearinsäure auf die Carboxyl-Gruppe unterscheiden und auch in der Fähigkeit H-Brücken zu bilden.

Abb. 9.1 zeigt schematisch, wie die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung bei Stearinsäure und Cellulose vonstatten geht.

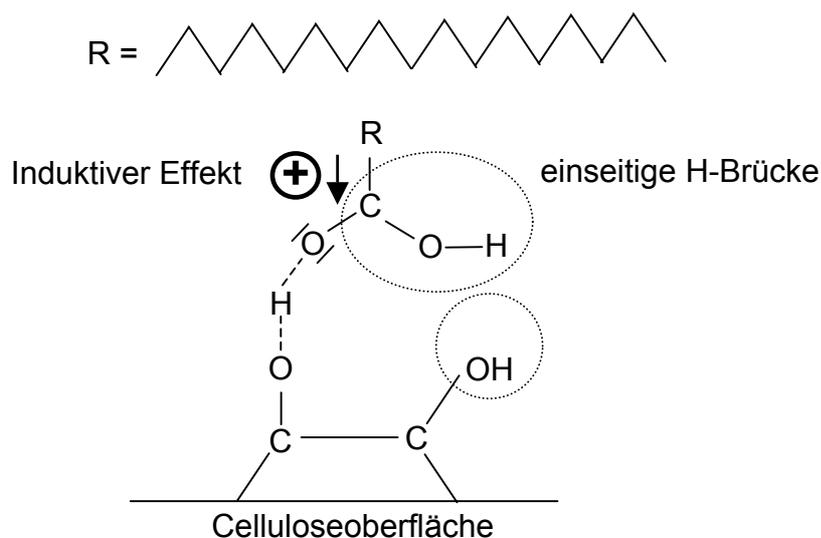


Abb. 9.1: Mögliche Wasserstoffbrückenbildung zwischen Stearinsäure und Cellulose

Die Zugabe von Palmitinsäure zur Cellulose führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wie es in Abb. 9.2 dargestellt ist.

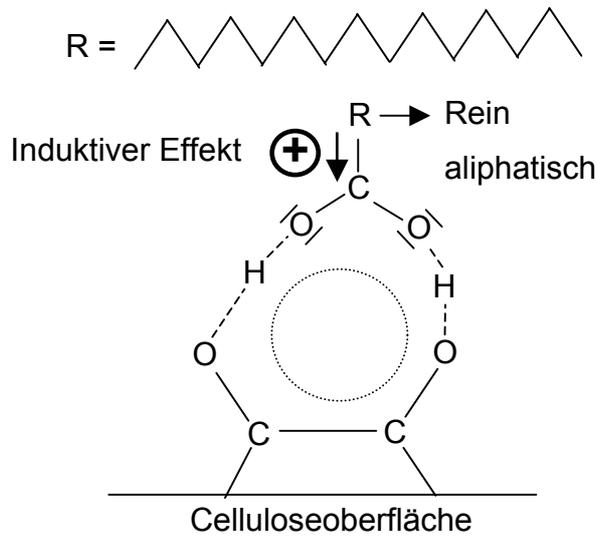


Abb. 9.2: Mögliche Wasserstoffbrückenbildung zwischen Palmitinsäure und Cellulose

Aufgrund des geringeren induktiven Effekts der Palmitinsäure bilden sich wahrscheinlich rein aliphatische Verbindungen zwischen der Cellulose und der Palmitinsäure aus. Ein Anlagern des PTP an diesen Komplexen ist nahezu unmöglich.

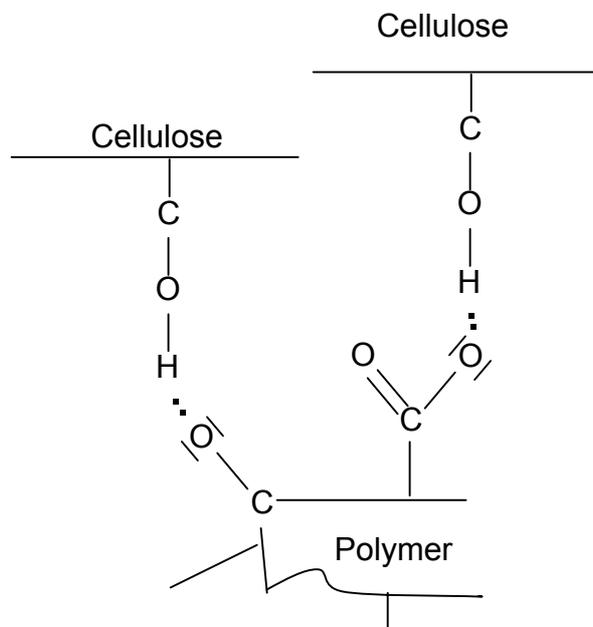


Abb.9.3: Möglicher Anlagerungsmechanismus zwischen PTP und einem Stearinsäure-Cellulose-Verbund

Abb.9.3 zeigt einen möglichen Anlagerungsmechanismus des PTP an dem Stearinsäure-Cellulose-Verbund.

Auch hier findet eine Bindung wieder über Wasserstoffbrücken statt.

Es handelt sich bei diesen Erklärungsversuchen nur um Modellvorstellungen, die einer Verifizierung bedürfen. Für das Bindungsverhalten der Palmitin- und Stearinsäure wäre ebenfalls wieder eine FTIR-ATR-Untersuchung der freien und gebundenen OH-Gruppen hilfreich. Auch eine Elektronenfeldmikroskopie könnte Aufschluss über die aktiven OH-Gruppen geben.

Nach einer Verifizierung der oben aufgestellten Theorien wäre es möglich, in Abhängigkeit des Fasertyps neue Haftvermittlersysteme für Faserverbundwerkstoffe zu entwickeln. Insbesondere in Hinblick auf die derzeit am Markt befindlichen Haftvermittler, die aus ökologischer Sicht, aber auch in Bezug auf den Arbeitsschutz meist bedenklich sind, wäre der Einsatz von „natürlichen“ Haftvermittler eine sinnvolle Alternative. Als „natürliche“ Haftvermittler kommen Öle, Fettsäuren, aber auch ganze Fasern in Frage.

Der Einsatz von Ölen ist, trotz der schlechten Ergebnisse des Leinöls und des Maiskeimöls in dieser Arbeit, dennoch nicht vollständig ausgeschlossen. Es hat sich gezeigt, daß eine Reduzierung des Fettes der Biertreber zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der daraus erhaltenen Probepplatten führte. Eine Isolierung des Treberfettes und dessen Einsatz in Versuchsreihen, die denen dieser Arbeit ähnlich sind, könnte weiteren Aufschluss über den Einfluss der Treberinhaltsstoffe als Haftvermittler für Verbundwerkstoffe bringen.

Wesentlich einfacher ist es jedoch, die vollständigen Trebern als Füllstoff in Verbundwerkstoffen einzusetzen und sich somit die bessere Benetzbarkeit der Trebern zunutze zu machen. Hierfür sind, wiederum in Abhängigkeit der verwendeten Verstärkungsfaser, Versuchsreihen notwendig, um die optimale Konzentration an Treber zu ermitteln. Eigene Versuche zur Spanplattenherstellung haben gezeigt, daß sich die mechanischen Eigenschaften von Spanplatten durch den Zusatz von Biertreberfasern als Füllstoff verbessern lassen.

Als dritte Gruppe kommen die Fettsäuren als Haftvermittler in Betracht. Hierbei hat sich gezeigt, daß in erster Linie Stearinsäure die Anforderungen eines Haftvermittlers erfüllt. Fettsäuren mit Kettenlängen von weniger als 18 C-Atomen kommen

offensichtlich genauso wenig als Haftvermittler in Frage wie ungesättigte Fettsäuren. Weitere Versuchsreihen, beispielsweise mit längerkettigen Fettsäuren (C20 usw.), könnten Aufschluss über die Eignung anderer Fettsäuren als Haftvermittler geben und dieses Modell bestätigen. Des Weiteren sollte eine andere Technik als die in dieser Arbeit für die Aufbringung der Fettsäuren auf die Fasern verwendeten entwickelt werden. Zum einen stellt der verwendete Diethylether einen großen Kostenfaktor dar, zum anderen birgt diese Methode aufgrund der Explosionsgefahr des Diethylethers, insbesondere bei großtechnischer Anwendung, große Gefahren. Im Labormaßstab hat sich diese Methode zwar bewährt, großtechnisch ist sie jedoch kaum einsetzbar.

Abschließend ist zu sagen, daß insbesondere mit dem neuentwickelten Epoxydharz-System PTP unter Verwendung geeigneter Haftvermittler Faserverbundwerkstoffe hergestellt werden können, deren Eigenschaften deutlich über denen der meisten bisher bekannten Faserverbundwerkstoffe auf nativer Basis liegen. Eine konsequente Weiterentwicklung sowohl des Epoxydharz-Systems als auch weitere Untersuchungen zu den Haftmechanismen an nativen Fasern und deren Beeinflussung durch „natürliche“ Haftvermittler könnten dazu führen, daß Verbundwerkstoffe aus nativen Fasern auch Einsatz in Bereichen der "advanced-composites" finden.

10 Fazit

Die Zugabe von Stearinsäure zu ausgewählten Fasertypen führt bei anschließender Verarbeitung mit einem unpolaren Bindemittel ergibt Probeplatten mit mechanischen Eigenschaften, die teilweise besser sind, als die der Probeplatten aus unbehandeltem Fasermaterial. Dieses Verhalten wird mit einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Faserpartikel, die durch Stearinsäure hervorgerufen wird und eine bessere Verteilung des Bindemittels verursacht, erklärt.

Für die durch Stearinsäure hervorgerufene bessere Benetzbarkeit gibt die vorliegende Arbeit keine endgültige Erklärung, jedoch konnte das gleiche Phänomen bereits für die Benetzbarkeit von Fasern durch Olefine beobachtet werden. Hierbei bindet die Stearinsäure über Wasserstoffbrückenbindungen zum einen an die Cellulose, zum anderen an das dann aufgebraute Bindemittel und ermöglicht somit einen festen Faserverbundwerkstoff.

Ein weiterer Effekt, der in dieser Arbeit beobachtet werden konnte, war, dass die oben beschriebenen Phänomene nur bei Zugabe von Stearinsäure, nicht jedoch bei anderen Fettsäuren zu beobachten waren. Des Weiteren ist der Effekt auch nicht bei allen Fasertypen zu beobachten.

Einer in dieser Arbeit aufgestellten Theorie zufolge sind die Unterschiede bei den Fasertypen auf deren Sorption zurückzuführen. Je besser die Sorption der Faser gegenüber der Härterkomponente des Bindemittels ist, desto schlechter sind die Eigenschaften der Probeplatten. Erfolgt nun durch die Stearinsäure eine Benetzung der Faser, so wird auch die Sorption verringert.

Die Frage, warum die beschriebenen Effekte nur bei Stearinsäure beobachtet werden konnten, wird versucht mit dem höheren induktiven Effekt der Stearinsäure gegenüber den anderen verwendeten Fettsäuren zu erklären. Hierdurch kommt es bei der Stearinsäure nur zu einer teilweisen Bindung durch Wasserstoffbrücken, während es bei den anderen Fettsäuren zu einer vollständigen Bindung mit Wasserstoffbrücken zwischen der Fettsäure und der Cellulose kommt, was wiederum dazu führt, dass sich rein aliphatische Verbindungen ausbilden, die eine Bindung des verwendeten Bindemittels unmöglich macht.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich folgern, dass fetthaltige Fasern sowie bestimmte Fettsäuren eine kostengünstige alternative zu herkömmlichen Haftvermittlern darstellen können.

11 Zusammenfassung

Holz ist einer der ältesten Baustoffe der Menschheit. Auch die Entwicklung neuer Werkstoffe konnte Holz und andere Werkstoffe, die Holz als Basis haben, nicht verdrängen. Durch immer ausgeklügeltere Bindemittelsysteme ist es möglich, Werkstoffe mit speziell auf den jeweiligen Einsatzfall hin abgestimmten Eigenschaften herzustellen. Problematisch wird die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen jedoch, wenn die Oberflächen der Fasern mit dem jeweiligen Bindemittel, beispielsweise aufgrund polarer Oberflächen und unpolarer Bindemittel, keine Bindung eingehen können. Für diesen Fall wurden Benetzungsmittel bzw. Haftvermittler entwickelt, die sozusagen eine „Brücke“ zwischen der Faser und dem Bindemittel schlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit native Öle und Fettsäuren die Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen aus einem Epoxydharzsystem (PTP) und unterschiedlichen nativen Fasern (Biertreber, Hanfschäben, Fichtenholz) beeinflussen. Hierfür wurden die Randbedingungen der Herstellung (Faservorbereitung, Beileimung, Vorformung, Pressung, Nachbearbeitung) immer gleichbleibend angewendet, während eine Variation nur bei der Zugabe von Fettsäuren oder Ölen bzw. bei der Reduzierung von Inhaltsstoffen (Eiweiß, Fett) der Fasern stattfand. Es kamen Maiskeimöl und Leinöl als native Öle und Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure als Fettsäuren zum Einsatz. Die Öle bzw. Fettsäuren wurden in Diethylether gelöst und gleichmäßig auf die Faserpartikel aufgesprüht. Anschließend erfolgte eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Partikel und eine Beurteilung darüber, wie gut sich die Öle und Fettsäuren auf den Partikeln verteilt hatten und diese benetzt hatten. Anschließend wurde auf die behandelten Partikel das Epoxydharz PTP (**P**olymer aus **T**riglyceriden und **P**olycarbonsäuren) aufgebracht, und die Fasern wurden unter einem Druck von 335 N/cm² bei einer Temperatur von 180 °C zu Platten verpresst. Diese Platten wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften (Zug-, Biegefestigkeit, E-Modul) hin untersucht, und von den Bruchkanten der Probeplatten wurden wiederum REM-Aufnahmen gemacht, um nun zu beurteilen, wie gut die Fasern von dem PTP benetzt worden waren.

Es hat sich gezeigt, daß bei den Trebern mit abnehmendem Fettgehalt sowohl die Benetzung der Partikel als auch die mechanischen Eigenschaften der Probeplatten schlechter wurden. Durch Zugabe von Stearinsäure in einer Konzentration von 2,5 Mass.-% zu den Partikeln wurden die Benetzbarkeit und die mechanischen

Eigenschaften der Probeplatten deutlich gesteigert. Der gleiche Effekt war bei Hanfschäben zu beobachten. Bei Fichtenholz konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Die Zugabe von Ölsäure, Maiskeimöl und Leinöl brachte bei keinem Fasertyp eine Verbesserung der Benetzbarkeit oder der mechanischen Eigenschaften. Lediglich bei Palmitinsäure war in der REM-Untersuchung der Treber- und Hanfschäben eine etwas bessere Benetzbarkeit der Partikel beobachtbar, als dies bei Ölsäure oder den nativen Ölen der Fall war. Als Erklärung für diesen Effekt und die Wirkung der Stearinsäure als Haftvermittler wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Stearinsäure und der Cellulose angenommen. Hierbei bilden sich esterartige Gruppen aus, die eine Bindung an das PTP ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht. Bei Zugabe von Palmitinsäure, die zwei C-Atome weniger in ihrer Kette besitzt als Stearinsäure, kommt es aufgrund eines niedrigeren induktiven Effekts zu einer durch Wasserstoffbrückenbindung verursachten Ringbildung zwischen der Fettsäure und der Celluloseoberfläche. Die daraus resultierende rein aliphatische Struktur erschwert eine Bindung des PTP an den Fettsäure-Cellulose-Verbund. Dies zeigt sich auch durch die deutlich schlechteren mechanischen Eigenschaften der Probeplatten aus mit Palmitinsäure behandelten Partikeln.

Ölsäure ist als Haftvermittler für PTP ungeeignet, da sich die Ölsäure bei Temperaturen zwischen 80 °C und 100 °C zersetzt, während für die Aushärtung von PTP eine Temperatur von 180 °C notwendig ist.

Im weiteren sollten die in dieser Arbeit aufgestellten Theorien zur Bindung der Stearinsäure an Cellulose und der anschließenden Bindung am PTP überprüft werden.

Der Einsatz von Fettsäuren, aber auch der Einsatz von Ölen, als Haftvermittler für cellulosehaltige Verbundwerkstoffe erscheint sowohl wirtschaftlich wie ökologisch als sinnvoll.

12 Summary

Wood is one of the oldest materials of mankind. So the development of new materials could not replace wood and other materials which have wood as a basis. Through binding agent systems, which are more worked out, it is possible to manufacture materials with qualities synchronized especially with the respective application there. The production of fuzz composites becomes problematic however, when the surfaces of the fuzz with the respective binding agent, for example due to polar surfaces and nonpolar binding agents, not are able to accept any tie. For this case wetting agents and/or primer were developed, which built something like a “bridge” between the fuzz and the binding agent. The target of this dissertation was to examine, to what extent native oils and fatty acids influence the qualities of fuzz composites of an epoxy resin system (PTP) and different native fuzz (spent grains, hemp shives, spruce wood).

For that the limiting conditions of the production (Fuzz preparation, glue, pre-treatment, pressure, after-treatment) were used always unchangeably while a variation was occurring only during the extra of fatty acids or oils and/or during the reduction of content cloths (protein, fat) of the fuzz. Cornbudoil and linseed oil as native oils and oleic acid, stearic acid and cetylic acid as fatty acids were used. The oils and/or fatty acids were dissolved in diethylether and sprayed uniformly onto the fuzz. Then a scanning electron microscopical investigation of the fuzz and a judgement occurred via that how the oils and fatty acids on the fuzz had distributed themselves well and moistened these. Then the epoxy resin PTP (Polymer of triglycerids and polycarboxylic acids) was found onto the handled fuzz, and the fuzz was grouted under a pressure by 335 N/cm^2 with a temperature of $180 \text{ }^\circ\text{C}$ to plates. These plates were examined onto their mechanical qualities (train- cross breaking strength, E-Modul) there, and from the edges of the test plates REM photos were made in turn in order to judge how well the fuzz had been moistened by the PTP now.

It could be showed that at the spent grains with decreasing fat content both the wetting of the fuzz and the mechanical qualities of the test plates became worse. The wettability and the mechanical qualities of the test plates were increased by extra of stearic acid in a concentration of 2,5 mass.-% to the fuzz clearly. The same effect could be observed at hemp shive fuzz. At fir wood fuzz this effect could not be observed. The extra of oleic acid, cornbudoil and linseed oil did not bring with any fiber type an improvement of the wettability or the mechanical qualities. Only at

cetylic acid in the REM investigation of the spent grains and hemp shive fuzz a little better wettability of the fuzz was observable, than this was the case at oleic acid or the native oils.

As a explanation for this effect and the effect of the stearic acid as primers the formation of hydrogen bondings is accepted between the stearic acid and the cellulose. At that ester-like groups which a tie makes possible onto the PTP also above hydrogen bonding develop. In the case of extra of cetylic acid which has two C-atoms less in their concatenation than stearic acid it comes due to a lower inductive effect for a ring formation caused by hydrogen bonding between the fatty acid and the cellulose surface. The one resultant from that in that aliphatic structure complicates a tie of the PTP onto the fatty acid cellulose compound. This shows itself also through the by far worse mechanical qualities of the test plates of fuzz handled with cetylic acid.

Oleic acid is unsuitable as primers for PTP since the oleic acid is decomposed with temperatures between 80 °C and 100 °C while for the curing of PTP a temperature of 180 °C is being necessary.

Furthermore the theories made in this dissertation to the tie of the stearic acid at cellulose and the subsequent tie at the PTP should be checked.

The commitment of fatty acids, however, also the commitment of oils, appears as primers for cellulose-containing composites both economical as ecological as reasonable.

13 Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1: Eigenschaften handelsüblicher Epoxydharze	19
Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Biertreber	22
Tab. 4.3: Eigenschaften von Fichtenholz	33
Tab. 4.4: Eigenschaften des Epoxydharzsystems PTP	35
Tab. 7.1: Restfettgehalte nach Säureaufschluß der verwendeten Partikel	59
Tab. 7.2: Verwendete Öle und Anteil deren Hauptfettsäuren am Gesamtfettsäurespektrum (in Mass.-%).....	60
Tab. 8.1: Spezifische Oberfläche der verwendeten Fasertypen nach BET-Verfahren	90
Tab. 9.1: Auswirkung von Zusätzen von Ölen und Fettsäuren zu unterschiedlichen Fasertypen auf die Benetzbarkeit und die mechanischen Eigenschaften .	94

14 Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.1: Schema der Haftmechanismen des Klebens	14
Abb. 4.2: Unterscheidungsmerkmale bei Oberflächen nach Endlich	15
Abb. 4.3: Unterscheidungsmerkmale bei Oberflächenvertiefungen	16
Abb. 4.4: Formen der Oberflächenbenetzung	17
Abb. 4.5: Strukturformel eines Glicydethers.....	19
Abb. 4.6: Zusammensetzung von Biertrebern (in Mass.-% bezogen auf	
Trockensubstanz)	21
Abb. 4.7: Strukturformel eines Fettes	22
Abb. 4.8: Strukturformeln der Treberfettsäuren	23
Abb. 4.9: Ausschnitt aus einer Cellulosekette	24
Abb. 4.10: Ausschnitt aus einer Xylankette (Hemicellulosen)	24
Abb. 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Biertrebern	25
Abb. 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fettpartikeln auf den	
Trebern	26
Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Trebern nach Extraktion	
des Fettes	27
Abb. 4.14: Aufsummierte Partikelbreite der verwendeten Biertreber	28
Abb. 4.15: Zusammensetzung von Hanfschäben (in Mass.-% bezogen auf.....	
Trockensubstanz)	30
Abb. 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben.....	31
Abb. 4.17: Zusammensetzung von Fichtenholz (in Mass.-% bezogen auf.....	
Trockensubstanz)	33
Abb. 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholzpartikeln....	34
Abb. 4.19: Darstellung des Reaktionsmechanismus zur Herstellung des	
Epoxydharzsystems PTP	36
Abb. 4.20: REM-Aufnahme der Bruchkante einer PTP-Probe	37
Abb. 8.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten.....	
Biertreberpartikel.....	66
Abb. 8.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten.....	
Biertreberpartikel nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure.....	67
Abb. 8.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten.....	
Biertreberpartikel nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl.....	68
Abb. 8.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Biertreberpartikel mit	

einem Gesamtfettanteil von 4,0 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-%	
Palmitinsäure	69
Abb. 8.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Birtrebern mit einem	
Gesamtfettanteil von 4 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-%	
Stearinsäure	70
Abb. 8.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Birtrebern	
nach Zugabe von PTP und Aushärtung	71
Abb. 8.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Birtrebern mit einem	
Gesamtfettanteil von 4 Mass.-% nach Zugabe von PTP und Aushärtung	72
Abb. 8.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Birtrebern	
nach Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung .	73
Abb. 8.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten Birtrebern	
nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Leinöl, Zugabe von PTP und Aushärtung .	74
Abb. 8.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten	
Birtrebern nach Zugabe von 2,5 Mass.-% Palmitinsäure, Zugabe von	
PTP und Aushärtung	75
Abb. 8.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Birtrebern mit einem	
Gesamtfettanteil von 4,0 Mass.-% nach Zugabe von 2,5 Mass.-%	
Stearinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung	76
Abb. 8.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben	77
Abb. 8.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach	
Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure	78
Abb. 8.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach	
Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure	79
Abb. 8.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach	
Zugabe von PTP und Aushärtung	80
Abb. 8.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach	
Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, Zugabe von PTP und	
Aushärtung	81
Abb. 8.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hanfschäben nach	
Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung	82
Abb. 8.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholzpartikeln	83
Abb. 8.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach	
Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure	84

Abb. 8.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure.....	85
Abb. 8.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von 1 Mass.-% Leinöl.....	86
Abb. 8.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von PTP und Aushärtung.....	87
Abb. 8.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von 2,5 Mass.-% Stearinsäure, Zugabe von PTP und Aushärtung.....	88
Abb. 8.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von 1 Mass.-% Ölsäure, PTP und Aushärtung	89
Abb. 8.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichtenholz nach.....	
Zugabe von 1 Mass.-% Leinöl, PTP und Aushärtung	90
Abb. 9.1: Mögliche Wasserstoffbrückenbildung zwischen Stearinsäure und Cellulose	97
Abb. 9.2: Mögliche Wasserstoffbrückenbildung zwischen Palmitinsäure und Cellulose	98
Abb.9.3: Möglicher Anlagerungsmechanismus zwischen PTP und einem.....	
Stearinsäure-Cellulose-Verbund	98

15 Literaturverzeichnis

- ¹ de Bruye, N. An. ; Houwink, R.: Klebtechnik. Stuttgart, 1957
- ² Nguyen, T.; Johns, W. E.: Polar and Dispersion Force Contributions to the total surface. Free Energy of wood. – In: Wood Science Technology, New York 12 (1978) S. 63 – 74
- ³ Zeppenfeld, G.: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 1. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig; 1991.
- ⁴ Pribytin, L.M.; Vakula. V.L.: Die wichtigsten kraftbestimmenden ,Eigenschaften von Polymeren: Neue Berechnungsmethoden und Beziehungen der Festigkeit von Klebverbindungen. In: Adhäsion. Berlin 31 (1983) 12. S. 14-19
- ⁵ Zeppenfeld, G.: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 1. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig; 1991.
- ⁶ Zeppenfeld, G.: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 1. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig; 1991. S. 15-31
- ⁷ de Bruyne, N. An. ; Houwink, R.: „Klebtechnik“, Stuttgart, 1957
- ⁸ Zeppenfeld, G.: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 1. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig; 1991. S. 15-31
- ⁹ Falbe, J.; Regitz, M, (Hrsg.): Römpp Chemie. 9. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1995
- ¹⁰ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹¹ Zeppenfeld, G.: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 1. Auflage;

Fachbuchverlag Leipzig; 1991. S. 15-31

- ¹² Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹³ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹⁴ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹⁵ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹⁶ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹⁷ Endlich, W.: Kleb- und Dichtstoffe in der modernen Technik. Giradet-Verlag, Essen, 1980.
- ¹⁸ Scholz, W: Baustoffkenntnis. Werner-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- ¹⁹ H. G. Elias: Makromoleküle. Band 2 Technologie, Hütig & Wepf Verlag, Basel
- ²⁰ Ruß, W.: Möglichkeiten zur Verwertung der Reststoffe Treber, Kieselgur-schlamm und Altetiketten bei der Herstellung von Asphaltbeton und Ziegeln. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, 1995
- ²¹ Mayer, W. A.: Verwertung von Trebern zur Herstellung von Isolier- und Dämmstoffen. Dissertation, Technische Universität München, 1997.

-
- ²² Tronnier, H.; Haas, P. J.; Motitschke, L.: Entwicklung und Prüfung eines neuen dermatologisch—kosmetischen Wirkstoffes aus Gerstentreber. *Ärztliche Kosmetologie* 17, 1987, S. 342 – 352
- ²³ Karlson, P.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Thieme Verlag, Stuttgart, 1988, S. 271
- ²⁴ Beyer, H. und W. Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, S. 247
- ²⁵ Narziß, L.: Die Bierbrauerei, Bd. 1: Die Technologie der Bierbereitung. Enke-Verlag, Stuttgart, 1976.
- ²⁶ Tronnier, H.; Haas, P. J.; Motitschke, L.: Entwicklung und Prüfung eines neuen dermatologisch—kosmetischen Wirkstoffes aus Gerstentreber. *Ärztliche Kosmetologie* 17, S. 342 – 352, 1987
- ²⁷ Belitz, H.D. und W. Grosch: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 131
- ²⁸ Karlson, P.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Thieme Verlag, Stuttgart, 1988, S. 244
- ²⁹ Beyer, H. und W. Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, S. 465
- ³⁰ Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 398
- ³¹ Beyer, H. und W. Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, S. 466
- ³² Heennebergisches Museum: Historische Kulturpflanzen, Traditionelle

Faserpflanzen – Flachs und Hanf, 1999.

- ³³ Hesch, R.: Hanfschäben – Rohstoff für die Dämmstoffherstellung und Kostendeckungsbeitrag für den Hanfanbau. In: Biorohstoff Hanf, Tagungsband zum Symposium , Frankfurt a. M, 2.3. – 5.3.1995, nova-Institut.
- ³⁴ Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Gesamtwaldbericht der Bundesregierung, Berlin, 2001.
- ³⁵ Entwicklungsgemeinschaft Holzbau in der DGfH e.V.: Informationsdienst Holz, Einheimische Nutzhölzer und ihre Verwendung. München, 1989.
- ³⁶ Fengel, D., G. Wegener: Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. De Gruyter, Berlin, New York, 1983.
- ³⁷ DRW-Verlag (Hrsg.): Holz-Lexikon, Nachschlagewerk für die Holz- und Forstwirtschaft. Bd. I, 3. Auflage, DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen, 1988
- ³⁸ Firmenmitteilung der Preform Polymerwerkstoffe GmbH & Co. KG, Feuchtwangen
- ³⁹ Patentschrift DE 19627165 C2: Polymerwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung. Anmeldetag 5.7.96
- ⁴⁰ Drawert, F. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden. Band 1. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 1984, S. 149
- ⁴¹ Jakob, G.: Die Stickstoff- und Wasserbestimmung in Gerste. Stich Verlag, Nürnberg, 1907, S. 2
- ⁴² Drawert, F. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden. Band 1. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 1984, S. 152

-
- ⁴³ Matissek, P.; Schnepel, F.-M.; Steiner, G.: Lebensmittelanalytik – Grundzüge, Methoden, Anwendungen. Springer Verlag, Berlin, 1992
- ⁴⁴ DIN EN 319: Spanplatten und Faserplatten: Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene
- ⁴⁵ DIN EN 310: Holzwerkstoffe: Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit
- ⁴⁶ prEN 1602, 09.94: Veröffentlichung des Europäischen Komitee für Normung, Brüssel
- ⁴⁷ DIN EN 310: Holzwerkstoffe: Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit
- ⁴⁸ Latscha, H. P. et al.: Chemie für Laboranten und Chemotechniker. Springer Verlag, Berlin, 1989, S. 396
- ⁴⁹ Engst, R. et al.: Untersuchung von Lebensmitteln. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1986, S. 122
- ⁵⁰ (DIN 66131)
- ⁵¹ Firmenmitteilung der Preform Polymerwerkstoffe GmbH & Co. KG, Feuchtwangen
- ⁵² Raj, R. G., Kokta, B. V., Dembele, F., Sanschargin, B.: Journal of Applied Polymer Sciences, 1989, No. 38, pp. 1987 - 1996

Anhang

Anhang I: Zugfestigkeiten quer zur Plattenebene der Treberprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Zugfestigkeit in N/mm ²
Probepatte, unbehandelt	1,036
Probepatte, eiweißarm	0,992
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett	0,876
Probepatte, 8,2 Mass.-% Gesamtfett	0,921
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	0,152
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	0,102
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	0,009
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	0,201
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	0,220
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	0,198
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Maiskeimöl	0,552
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	0,621
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Maiskeimöl	0,605
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Leinöl	0,512
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Leinöl	0,401
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Leinöl	0,252
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	0,259
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	0,200
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	0,180
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	0,720
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	0,810
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	0,700
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	0,368
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	0,320

Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	0,300
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	0,421
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	0,400
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	0,355
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	0,867
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	1,120
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	0,910
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	0,325
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	0,399
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	0,258

Anhang II: Zugfestigkeiten quer zur Plattenebene der Hanfschäbenprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Zugfestigkeit in N/mm ²
Probepplatte, unbehandelt	0,357
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett	1,070
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	0,385
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	0,521
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	0,452
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	0,724
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	0,856
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	0,825
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	0,256
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	0,269
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	0,271
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	0,358
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	0,452
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	0,452
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	0,885
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	0,825
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	0,612
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	0,252
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	0,202
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	0,110

Anhang III: Zugfestigkeiten quer zur Plattenebene der Probeplatteprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Zugfestigkeit in N/mm ²
Probeplatte, unbehandelt	1,370
Probeplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	0,852
Probeplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	0,581
Probeplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	0,214
Probeplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	0,758
Probeplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	0,432
Probeplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	0,200
Probeplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	0,652
Probeplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	0,368
Probeplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	0,285
Probeplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	0,863
Probeplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	0,785
Probeplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	0,698
Probeplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	0,523
Probeplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	0,325
Probeplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	0,115

Anhang IV: Biegefestigkeiten der Treberprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Biegefestigkeit in N/mm²
Probepplatte, unbehandelt	20,8
Probepplatte, eiweißarm	21,1
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett	18,7
Probepplatte, 8,2 Mass.-% Gesamtfett	20,1
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	8,5
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	7,6
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	n.B.
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	5,8
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	6,4
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	4,8
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Maiskeimöl	7,2
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	7,3
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Maiskeimöl	7,3
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Leinöl	6,5
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Leinöl	6,2
Probepplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Leinöl	3,8
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	3,6
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	n.B.
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	n.B.
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	12,8
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	15,6
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	13,0
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	6,5
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	6,4
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	6,6

Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	8,3
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	8,1
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	8,1
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	17,5
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	19,6
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	13,3
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	11,4
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	11,5
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	12,5

n.B. : Nicht bestimmbar

Anhang V: Biegefestigkeiten der Hanfschäbenprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Biegefestigkeit in N/mm²
Probepplatte, unbehandelt	10,6
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett	22,3
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	11,2
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	11,3
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	11,8
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	15,6
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	16,2
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	15,8
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	11,6
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	9,6
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	8,9
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	10,8
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	11,2
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	11,0
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	16,8
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	21,5
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	20,8
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	12,5
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	12,5
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	11,2

Anhang VI: Biegefestigkeiten der Fichtenholzprobeplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	Biegefestigkeit in N/mm²
Probepatte, unbehandelt	29,9
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	13,8
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	15,2
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	12,3
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	12,0
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	12,5
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	11,3
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	10,2
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	10,0
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	13,2
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	16,2
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	12,6
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	15,3
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	7,9
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	7,8
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	8,0

Anhang VII: E-Modul der Treberprobeplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	E-Modul in N/mm²
Probepatte, unbehandelt	5165
Probepatte, eiweißarm	5180
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett	4760
Probepatte, 8,2 Mass.-% Gesamtfett	4970
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	2860
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	2655
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	n.B.
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	3200
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	3250
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	3500
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Maiskeimöl	3750
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	3800
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Maiskeimöl	3800
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Leinöl	4100
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Leinöl	3700
Probepatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Leinöl	3010
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	2650
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	n.B.
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	n.B.
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	4820
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	5100
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	4710
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	3995
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	3735
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	3785

Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	4125
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	4125
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	4250
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	4000
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	4995
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	4710
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	3255
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	3610
Probeplatte, 4,0 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	3100

n.B. : Nicht Bestimmbar

Anhang VIII: E-Modul der Hanfschäbenprobepplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	E-Modul in N/mm²
Probepplatte, unbehandelt	6015
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett	5470
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	4025
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	4160
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	4080
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	5200
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	5320
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	5040
Probepplatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	3250
Probepplatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	3620
Probepplatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	3540
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Palmitinsäure	4125
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	4220
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Palmitinsäure	4120
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Stearinsäure	4865
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	5225
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Stearinsäure	4530
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 1 Mass.-% Ölsäure	2890
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 2,5 Mass.-% Ölsäure	3010
Probepplatte, 4,3 Mass.-% Gesamtfett, 5 Mass.-% Ölsäure	3010

Anhang IX: E-Modul der Fichtenholzprobeplatten in Abhängigkeit von Fettgehalt, Eiweißgehalt, Öl- und Fettsäurezusatz in N/mm²

Probe	E-Modul in N/mm²
Probepatte, unbehandelt	6255
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Maiskeimöl	3700
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Maiskeimöl	3655
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Maiskeimöl	3715
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Leinöl	3655
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Leinöl	3620
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Leinöl	3990
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Palmitinsäure	4100
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Palmitinsäure	3595
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Palmitinsäure	2980
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Stearinsäure	3200
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Stearinsäure	3750
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Stearinsäure	3480
Probepatte, unbehandelt, 1 Mass.-% Ölsäure	3650
Probepatte, unbehandelt, 2,5 Mass.-% Ölsäure	3930
Probepatte, unbehandelt, 5 Mass.-% Ölsäure	3390