

Alternative pflanzenölbasierte Epoxide für die Verwendung in duroplastischen Faserverbundwerkstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

Urs Brand

Mainz 2020

Datum der Promotionsprüfung: 05.06.2020

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Abstract

Auf der Suche nach nachwachsenden Rohstoffquellen für die Verwendung innerhalb der Kunststoffindustrie, werden ökologische Aspekte und die Vermeidung von Nahrungsmittelkonkurrenz immer bedeutender. Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich, mit alternativen Pflanzenöl- und Faserlieferanten für den Ansatz der ganzheitlichen Nutzung als Faserverbundwerkstoff. Das Ziel, Methoden innerhalb der Prozesskette Rohstoffgewinnung, Raffination und Epoxidierung zu untersuchen und deren Verwendung in naturfaserverstärkten Kunststoffen zu beweisen, lag zu Grunde. Zur Untersuchung kamen die Pflanzensamen von *Abutilon theophrasti* und *Camelina sativa* sowie die Bastfasern von *A.theophrasti*. Die Ölgewinnung zeigte eine sehr gute Ausbeute für *C. sativa*, jedoch einen sehr schlechten Umsatz für *A theophrasti*. Eine Behandlung mit Ammoniak als Entsäuerungsmittel und Cellulosepulver als Adsorbens erreichte innerhalb der Raffination eine Verringerung der Säurezahl von Leindotter 1,57 auf 0,18 mg KOH/g und konnte mit den klassischen Methoden konkurrieren. Die Raffination von *A. theophrasti* erbrachte ein schlechteres Ergebnis mit 0,45 mg KOH/g im Vergleich zu 0,23 mg KOH/g bei der klassischen Methode, zudem kam es zu sehr hohen Rohstoffverlusten bis zu 20%. Epoxidierungen nach Prileschajew, Shi und eine Methode mit Methylethylketon wurden anhand der Leindotteraffinate untersucht. Mit einer teiloptimierten Methylethylketon Variante konnten Epoxidäquivalente von 268 g/mol Epoxid erreicht werden, im Vergleich zu 234 g/mol Epoxid bei kommerziell epoxidiertem Leindotter. Alle hergestellten Epoxide aus den alternativen Ölsamen konnten mit gängigen Anhydridhärtern MTHPA, MNA und DDSA vernetzt werden. Reinharzprüfkörper erreichten Zug-Elastizitätsmodule von bis zu 2050 MPa und Zugfestigkeiten von 28,7 MPa, sowie Biege-Elastizitätsmodule von 1940 MPa und Biegefestigkeiten von 57,4 MPa für Leindotterepoxide mit MTHPA. Wärmeformbeständigkeiten von bis zu 60,6°C konnten in Dual-Cantilever Messungen erreicht werden. Unter wirtschaftlicher Betrachtung konnte sich der Anbau von *Abutilon theophrasti* als Öllieferant nicht bestätigen. *Camelina sativa* konnte qualitative und quantitative Öle erzeugen, welche mit alternativen Raffinations- und Epoxidierungsmethoden weiter verarbeitet werden konnten. Diese alternativen Pflanzenölepoxide konnten mit gängigen Systemen vernetzt werden und eigneten sich aufgrund ihrer ausgebildeten Mechanik für die Verwendung als Matrix in faserverstärkten Kunststoffen. Die Fasergewinnung aus *A.theophrasti* verlief erfolgreich und konnte mit Hanffasern zu einem Nadelvlies mit 765 g/m² verarbeitet werden. Hieraus konnten, mit epoxidiertem Leindotteröl und z.B. MTHPA, Verbundwerkstoffe mit sehr guten mechanischen Kennwerten gefertigt werden und es wurden Werte von 9330 MPa Zug-Elastizitätsmodul sowie 64,1

MPa Zugfestigkeit erreicht. Innerhalb der Untersuchung der Biegefestigkeit konnten Werte von 5950 MPa für das Biege-Elastizitätsmodul und 98,7 MPa für die Biegefestigkeit gemessen werden. Hierdurch konnte eine ökologischere Alternative in vielen Bereichen des Produktlebenszyklus, von den Rohstoffen bis hin zu Faserverbundwerkstoffhalbzeugen aufgezeigt werden. Die erreichten mechanischen Kennwerte qualifizieren den alternativen Werkstoff auch zu Einsätzen in mechanisch höher beanspruchten Bauteilen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	- 1 -
2	ZIELSETZUNG	- 4 -
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	- 7 -
3.1	LEINDOTTER (<i>CAMELINA SATIVA</i>).....	- 7 -
3.1.1	<i>Vorkommen</i>	- 7 -
3.1.2	<i>Pflanzenphysiologie</i>	- 8 -
3.2	ABUTILON THEOPHRASTI	- 9 -
3.2.1	<i>Vorkommen</i>	- 9 -
3.2.2	<i>Pflanzenphysiologie</i>	- 10 -
3.3	ÖLGEWINNUNG	- 11 -
3.3.1	<i>Trennpresen</i>	- 11 -
3.3.2	<i>Lochseih-Schneckenpresen</i>	- 12 -
3.4	RAFFINATION.....	- 14 -
3.4.1	<i>Degummierung</i>	- 14 -
3.4.2	<i>Entsäuerung</i>	- 16 -
3.4.3	<i>Bleichung</i>	- 19 -
3.4.4	<i>Desodorierung</i>	- 24 -
3.5	EPOXIDIERUNG.....	- 26 -
3.5.1	<i>Prileschajew-Epoxidierung</i>	- 28 -
3.5.2	<i>MEK-Epoxidierung</i>	- 30 -
3.5.3	<i>Shi-Epoxidierung</i>	- 31 -
3.6	DUROPLASTISCHE VERNETZUNGSREAKTIONEN	- 34 -
3.6.1	<i>Kettenreaktion (Polymerisation)</i>	- 34 -
3.6.2	<i>Polykondensation</i>	- 35 -
3.6.3	<i>Polyaddition</i>	- 36 -
3.7	NATURFASERN	- 38 -
3.7.1	<i>Chemische Zusammensetzung von Naturfasern</i>	- 39 -
3.7.2	<i>Aufarbeitung von Pflanzenfasern</i>	- 43 -
3.8	VERBUNDWERKSTOFFE	- 46 -
3.8.1	<i>Ausgangsmaterialien</i>	- 47 -
3.8.2	<i>Herstellungsverfahren PREPREG</i>	- 50 -
4	MATERIAL UND METHODEN	- 51 -
4.1	ANBAU DER ÖLSAMEN UND PFLANZENFASERN	- 51 -

4.2	BESTIMMUNG DES GESAMTÖLGEHALTES	- 51 -
4.3	ÖLGEWINNUNG	- 52 -
4.3.1	<i>Fest-Flüssig Extraktion</i>	- 52 -
4.3.2	<i>Lochseih- Schneckenpressen</i>	- 53 -
4.4	RAFFINATION.....	- 54 -
4.5	BESTIMMUNG DER FETTKENNZAHLEN	- 55 -
4.5.1	<i>Bestimmung der Iod-Zahl</i>	- 55 -
4.5.2	<i>Bestimmung der Säurezahl</i>	- 56 -
4.6	EPOXIDIERUNG.....	- 57 -
4.6.1	<i>Shi-Epoxidierung mit Kaliumperoxomonosulfat als Sauerstoffdonator</i>	- 58 -
4.6.2	<i>Prileschajew-Epoxidierung</i>	- 59 -
4.6.3	<i>MEK-Epoxidierung mit Kaliumperoxomonosulfat als Sauerstoffdonator</i>	- 60 -
4.6.4	<i>Optimierung der Prozesszeit und Oxone®-Konzentration der MEK-Epoxidierung</i>	- 61 -
4.6.5	<i>Bestimmung des Epoxidäquivalents</i>	- 62 -
4.7	HERSTELLUNG FASERHALBZEUG.....	- 65 -
4.7.1	<i>Faseraufarbeitung</i>	- 65 -
4.7.2	<i>Nadelvliesherstellung</i>	- 65 -
4.8	VERNETZUNGSSTUDIE REINHARZ	- 65 -
4.8.1	<i>Untersuchung des Harz-Härter Verhältnisses</i>	- 66 -
4.8.2	<i>Untersuchung der Aushärtung</i>	- 68 -
4.8.3	<i>Herstellung der Reinharzprobekörper</i>	- 69 -
4.8.4	<i>Untersuchung der Glasübergangstemperatur Reinharzprüfkörper</i>	- 70 -
4.8.5	<i>Untersuchung der mechanischen Kennwerte Reinharzprüfkörper</i>	- 71 -
4.9	VERBUNDWERKSTOFFE	- 73 -
4.9.1	<i>Herstellung Probekörper</i>	- 73 -
4.9.2	<i>Untersuchung der mechanischen Kennwerte Verbundwerkstoffe</i>	- 74 -
5	ERGEBNISSE	- 77 -
5.1	RAFFINATIONSVERSUCHE	- 77 -
5.1.1	<i>Ergebnisse der Raffination</i>	- 77 -
5.1.2	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 81 -
5.2	EPOXIDIERUNGSVERSUCHE	- 82 -
5.2.1	<i>Ergebnisse der Prileschajew-Epoxidierung</i>	- 82 -
5.2.2	<i>Ergebnisse der Shi-Epoxidierung</i>	- 83 -
5.2.3	<i>Ergebnisse der MEK-Epoxidierung</i>	- 86 -
5.2.4	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 90 -
5.3	UNTERSUCHUNG DER MISCHUNGSVERHÄLTNISSE.....	- 91 -

5.3.1	<i>Ergebnisse der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie</i>	- 91 -
5.3.2	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 103 -
5.4	UNTERSUCHUNG DER AUSHÄRTUNG.....	- 105 -
5.4.1	<i>Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse</i>	- 105 -
5.4.2	<i>Interpretation der DMA-Kugel Ergebnisse</i>	- 108 -
5.5	MESSUNG DER GLASÜBERGANGSTEMPERATUR.....	- 109 -
5.5.1	<i>Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse</i>	- 109 -
5.5.2	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 115 -
5.6	MESSUNG DER MECHANISCHEN KENNWERTE DER REINHARZPRÜFKÖRPER.....	- 116 -
5.6.1	<i>Ergebnisse der Zugversuche</i>	- 116 -
5.6.2	<i>Ergebnisse der Biegeversuche</i>	- 118 -
5.6.3	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 120 -
5.7	MESSUNG DER MECHANISCHEN KENNWERTE DER VERBUNDWERKSTOFFE	- 122 -
5.7.1	<i>Ergebnisse der Zugversuche</i>	- 122 -
5.7.2	<i>Ergebnisse der Biegeversuche</i>	- 124 -
5.7.3	<i>Ergebnisse der Schlagversuche</i>	- 126 -
5.7.4	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	- 128 -
6	ZUSAMMENFASSUNG	- 131 -
6.1	DISKUSSION.....	- 131 -
6.2	FAZIT	- 134 -
7	QUELLENVERZEICHNIS	- 138 -
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	- 142 -
9	TABELLENVERZEICHNIS	- 145 -
10	DANKSAGUNG	- 146 -

1 Einleitung

Die unnachgiebige Neugier des Menschen, ist grundlegend für die meisten Entdeckungen der Geschichte verantwortlich.

„Wissen wäre fatal. Die Ungewißheit ist es, die uns reizt. Ein Nebel macht die Dinge wunderschön.“^[1]

So beschreibt Oscar Wilde die Neugier des Menschen, das Verlangen hinter den Vorhang zu schauen um komplexe Abläufe zu verstehen um Sie letzten Endes nutzen zu können. Seit Beginn der menschlichen Evolution werden sich Stoffe aus der Natur nutzbar gemacht. Anfänglich stand das materielle Verständnis der neu gewonnenen Werkstoffe noch weit hinter dem Aspekt der Nutzung. So wurden die meisten „Erfindungen“ durch einfaches Ausprobieren und Neugier gewonnen. Der Bereich der Werkstoffentwicklung hatte für alle Epochen der Geschichte einen direkten Einfluss auf den gesellschaftlichen Wandel. Die Bedürfnisse der Menschheit nach Nahrung, Kleidung, Wohnung und Gesundheit zu sichern, öffnete der Chemie einen explosionsartigen Aufstieg innerhalb unserer Geschichte, und sorgte so auch für den Antrieb innerhalb der Werkstoffentwicklung.

Die Idee, dass die Welt aus leerem Raum und kleinen unteilbaren Stoffen besteht existiert, schon seit der griechischen Antike. Schon Leukipp und Demokrit postulierten die erste Theorie von sich lediglich in ihrer Gestalt unterschiedlicher Atome, welche auf vielfältige Art zusammengeschlossen werden können und alle bekannten Stoffe aufbauen. Die damaligen schon sehr modernen Anschauungen wurden jedoch vehement abgelehnt, sodass mehrere Jahrhunderte die Chemie den Irrweg der Elementarlehre einschlug. Bis Ende des 18. Jahrhunderts war der Bereich der Chemie ein sehr mythenhaftes Wissensgebiet, welches in den bekannten Versuchen der Alchimisten gipfelte. Aus diesen verzweifelten Versuchen, nach heutiger Anschauung sehr überzogenen Erwartungen, gingen z.T. neue Werkstoffe und chemische Verbindungen hervor, welche einen großen geschichtlichen Einfluss hatten. Erst durch die Arbeiten von Lavoisier, Avogadro, Dalton, Kekulé u.v.m. wurde der Weg für das heutige Verständnis für die Chemie gelegt. Mit Einführung des Periodensystems von Meyer und Mendeleev wurde endgültig der Ausweg aus dem alchimistischen Denken besiegelt. Mit dem neuen theoretischen Grundgerüst für das chemische Verständnis stand dem Aufschwung der chemischen Industrie im 19. Jahrhundert im Zuge der Industrialisierung nichts mehr im Weg. Der Fokus rückte immer mehr auf die Grundbedürfnisse der schnell wachsenden Bevölkerung wie Nahrung, Kleidung und Arzneistoffe. So kamen in diesem Zuge auch die ersten kommerziell werkstofflichen Kunststoffe aus der chemischen Industrie in den Alltag wie z.B. Nitrocellulose im Jahr

1870 oder Celluloseacetat am Anfang des 20. Jahrhunderts. Die Erfindung des ersten vollsynthetischen Kunststoffes aus Phenol und Formaldehyd zu Bakelite® 1907, führte zu den Anfängen der neu begründeten Werkstoffklasse der Kunststoffe, welche bis heute für ihre Vielseitigkeit berühmt sind. Durch die Arbeiten Staudingers mit dem Verständnis der makromolekularen Chemie wurde der Weg frei zu den heute bekannten anwendungsspezifischen, maßgeschneiderten Kunststoffen. [2]

So beeindruckend die Entwicklungen innerhalb der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts auch waren, so kamen auch viele neue bis dahin unbekannte Probleme auf die Menschheit zu. Die durch Urbanisierung und Bevölkerungswachstum immer größer werdende Nachfrage, führte gerade in den Anfängen der Industrialisierung zu einem maßlosen Verhalten in Bezug auf Rohstoffgewinnung, Effizienz und Entsorgung. Die Petrochemie galt anfänglich als eine kostengünstige Rohstoffquelle für Energie, Mobilität und Plattformchemikalien, welche schier unversiegbar war. Die Folgen dieser Unbedachtheit sind heute in Form des Klimawandels und der Diskussion um die Ölreserven direkt spürbar. Es wurden immer wieder innovative Produkte vorgestellt, wie beispielweise die Produktion von Biodiesel aus Fettsäuremethylestern oder die Entwicklung von biobasierten Kunststoffen wie PLA. Der anfängliche Fokus auf reine Abbaubarkeit der Biokunststoffe führte diese neue Werkstoffklasse schnell an ihre Grenzen. Durch eine nahezu nicht vorhersagbare Einsatzdauer, keine Kontrolle über die Abbaurate und meist moderaten Werkstoffeigenschaften (z.B. Wärmeformbeständigkeit) wurden diese in Gegenwart zu herkömmlichen günstigen petrochemischen Kunststoffen immer unattraktiver. Eine weitere Entwicklung ist der Aufbau von bekannten Monomeren für die Herstellung von Polymeren aus Plattformchemikalien, welche aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Diese können dann in gewohnter Weise polymerisiert werden und ergeben Kunststoffe mit gleicher chemischer Struktur wie ihre petrochemischen Pendanten. Die Hauptvertreter der Thermoplaste Polypropylen und Polyethylen stehen bereits als Biovariante zur Verfügung, sie werden überwiegend in Brasilien aus der Bioethanolproduktion aus Zuckerrohr gewonnen. Sie besitzen den grundlegenden Vorteil, dass sie aufgrund der gleichen chemischen Struktur wie das seit Jahrzehnten verarbeitete PE, in bestehende Verarbeitungsprozesse und Formgebungsverfahren eingebunden werden können. [3] Auch auf dem Gebiet der Duroplaste gibt es schon sehr lange Bestrebungen und Entwicklungen, die erdölbasierten Produkte komplett oder zu Teilen ersetzen zu können. Die zurzeit kommerziell erhältlichen Produkte beschränken sich jedoch auf die Verwendung von Pflanzenölen und Furfurylalkoholen. Innerhalb der Pflanzenöle wurden überwiegend Rapsöle sowie Leinöle verwendet. In Deutschland ist hier das Produkt PTP® (Polymer aus Triglyceriden und Polycarbonsäureanhydriden) zu nennen, welches von

der Firma B.A.M. entwickelt wurde und von der Fa. Hobum vertrieben wird. Hier spielen jedoch Verarbeitbarkeit und die Lagerbeständigkeit eine entscheidende Rolle für den Anwender. Zusätzlich ist die Verwendung von hochwertigen Nahrungsmitteln auch aus moralischer Sicht bedenklich. Furolite™ ist beispielsweise ein Produkt welches auf die Reststoffverwertung aufsetzt und von der Fa. Transfuran Chemicals vertrieben wird. Jedoch besitzt dieses ebenso Nachteile in der Lagerstabilität und der Verarbeitbarkeit. Des Weiteren ist die Verwendung von Fufurylalkoholen toxikologisch nicht ganz unbedenklich. Zwar besitzen die genannten Produkte gute werkstoffliche Eigenschaften, welche mit petrochemischen Werkstoffen durchaus konkurrieren können, doch können diese Produkte noch keinen wesentlichen Marktanteil für sich verbuchen. Dies liegt überwiegend an dem noch eindeutig höheren Preis für den Werkstoff, jedoch auch an der Akzeptanz innerhalb der Industrie und der Bevölkerung.^[3]

Die Idee, die Bedürfnisse mit Hilfe von nachwachsenden Rohstoffen abzudecken, ist zwar in jeder Hinsicht lobenswert, jedoch müssen hierfür auch immer der wirkliche anfallende Verbrauch mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen verglichen werden. Im Falle von Deutschland stehen nicht genügend Ackerflächen zur Verfügung, um den Bedarf an nachwachsenden Rohstoffen zu decken.

Als weiteren wichtigen Aspekt gilt zu beachten, Ackerflächen werden immer knapper und die Bevölkerung wird global gesehen immer weiter wachsen. Prognosen gehen bis ins Jahr 2050 von einer Bevölkerungszahl von 9,2 Milliarden Menschen aus, bei einem weltweiten Defizit an Ackerflächen von ca. 780 Millionen Hektar. Hier muss sich die Frage gestellt werden, inwieweit eine Verwendung von landwirtschaftlich ertragsfähigen Ackerböden für die Energie- und oder Kunststoffgewinnung moralisch vertretbar erscheint, während in weiten Teilen der Erde eine ausreichende Grundversorgung mit Lebensmitteln nicht sichergestellt ist. Deutsche Automobilhersteller lehnen aus diesen Imagegründen eine Verwendung von in Nahrungsmittelkonkurrenz stehenden Kunststoffen in Zulieferteilen strikt ab.^[4]

2 Zielsetzung

Hier setzte das Projekt Abutilon-Faserverbundwerkstoffe an. Ziel des Projektes war eine ökologische Alternative zu im Markt befindlichen pflanzenölbasierten Epoxiden und ihre Verwendung in naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffe zu finden. Im Bereich des Matrixsystems wurde eine Projektpartnerschaft mit der Fa. B.A.M. GmbH eingegangen und der Fokus wurde auf das am Markt befindliche PTP (Polymer aus Triglyceriden und Polycarbonsäuren) gesetzt. Dieses System setzt auf die Verwendung von Leinsamen als Ölquelle und steht damit in unmittelbarer Nahrungsmittelkonkurrenz. Durch den Anbau von Leindotter und der Schönmalve sollten alternative Ölquellen gefunden werden. Diese sollten auch auf nicht anspruchsvollen Böden wachsen um die Ackernutzfläche für Nahrungsmittel nicht zusätzlich zu belasten. Des Weiteren sollte mit dem Einsatz der Schönmalve eine Pflanze gefunden werden, welche zusätzlich als Faserlieferant für den fertigen Verbundwerkstoff dienen sollte. Das Projekt stand gleichermaßen unter dem Fokus der ökobilanziellen Betrachtung, sodass bestehende Verfahren ab dem Anbau über die Raffination, Epoxidierung bis hin zur Fasergewinnung auch mit dem Blick auf die unterschiedlichen Wirkkategorien der Ökobilanzierung betrachtet werden mussten.

Das Projekt wurde von zwei Lehrbereichen der Technischen Hochschule Bingen bearbeitet. Der Bereich *Pflanzenbau* unter der Leitung von Prof. Dr. Jan Petersen erforschte die Anbau- und Erntebedingungen des Leindotters und der Schönmalve, sowie die ganzheitliche Verwendung der Pflanzenreststoffe (z.B. Fütterungsversuche von Presskuchen und Energiegewinnung über Biogasanalagen). Der Lehrbereich *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe* unter der Leitung von Prof. Dr. Oliver Türk befasste sich mit der Ölgewinnung, Raffination, Epoxidierung, Matrixentwicklung und Untersuchung der Faserverbundwerkstoffe. Über die Förderung des Ingenieurwachstums des Bundes wurden zwei Dissertationen mit dem Projekt ausgeschrieben. Für den Bereich *Pflanzenbau* wurde eine Kooperation mit der Universität Hohenheim eingegangen und das Projekt von Fr. Maria Scheliga Msc. bearbeitet. Für den Bereich *Stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe* wurden Kooperationen mit der Fa. B.A.M. GmbH und HOBUM Oleochemicals GmbH eingegangen, diese teilten ihre Expertise in pflanzenölbasierten Duroplasten und stellten ein Technikum zur Epoxidierung im Kilomaßstab zur Verfügung. Ein weiterer Projektpartner wurde durch das Institut für Innovation Transfer und Beratung gGmbH (ITB gGmbH) gestellt, hier wurden in Auftragsarbeit Fütterungs- und Biogasversuche durchgeführt.

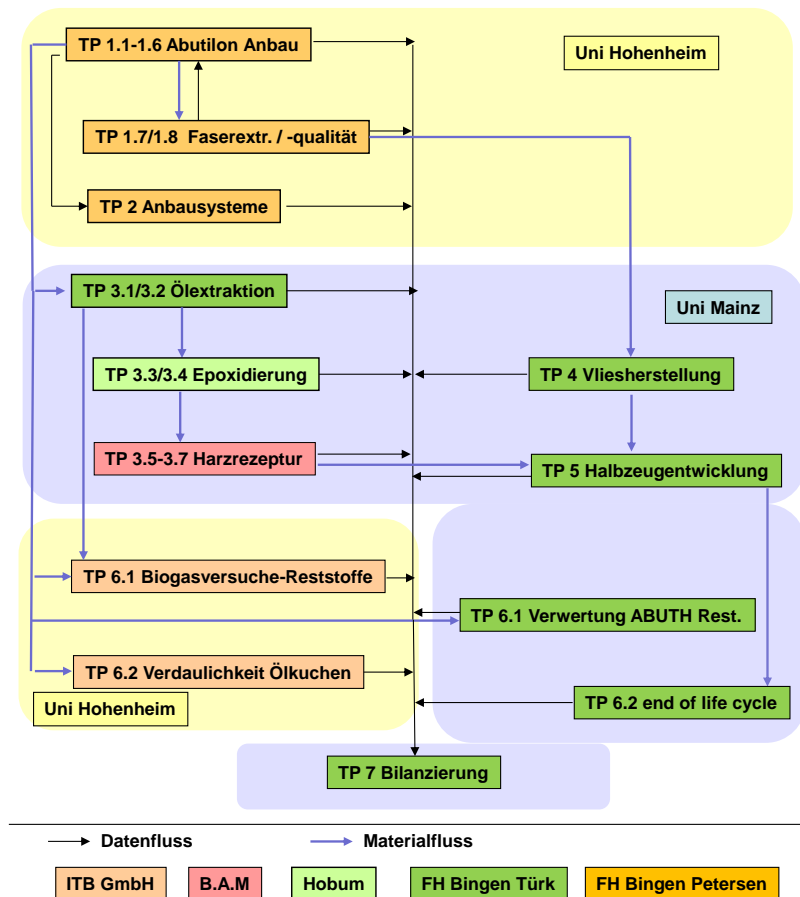


Abbildung 1 Aufteilung der Teilprojekte innerhalb des Projektes Abutilon-Faserverbundwerkstoffe ^[5]

Die Ergebnisse der Dissertation wurden in den Teilbereichen Ölextraktion, Epoxidierung, Harzrezeptur und Verbundwerkstoffe erarbeitet. Zusätzlich wurde sich mit der Thematik der Raffination befasst, welche innerhalb des Projektes unter dem Teilabschnitt Ölextraktion bearbeitet wurde. Hier sollte die Anwendbarkeit bestehender Raffinationsmethoden auf die beiden Öle untersucht werden. Weiterhin sollten im Rahmen der ökobilanziellen Betrachtungen Alternativen gefunden werden, um die Chemikalienbelastung und die Entsorgung zu minimieren. Innerhalb des Teilprojektes der Epoxidierung lag der Fokus auf einer besseren Handhabbarkeit des Verfahrens sowie auch hier Einsparpotenziale für Umweltbelastungen zu finden. Vor allem die im technischen Maßstab angewandte Epoxidierung mit Peroxiden sollte vermieden werden. Unter dem Teilgebiet der Harzrezeptur galt es die Anwendbarkeit der entstandenen Pflanzenölepoxide zu untersuchen. Es sollte aufgezeigt werden, dass sie die Eigenschaften kommerziell üblicher Pflanzenölepoxide (z.B. Raps- und Leinöl) gleichermaßen darstellen und ersetzen können. Im Bereich der Faserextraktion wurde der Fachbereich Pflanzenbau unterstützt und verschiedene Extraktionsmethoden untersucht.

Im Teilgebiet der Verbundwerkstoffherstellung sollte aufgezeigt werden, dass die hergestellten Epoxide unter, der Verwendung der eigens angebauten Abutilonfasern in Mischvliesen mit Hanf eingesetzt werden können und Verbundwerkstoffe mit guten mechanischen Kennwerten produziert werden können. Mit diesem Ansatz sollte der, üblicherweise in Mischvliesen verwendete, Kenaf ersetzt werden, um den aus ökologischer Sicht hohen Importaufwand zu umgehen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Leindotter (*Camelina Sativa*)

Camelina ist eine in den eurasischen Ländern sowie in weiten Teilen Nordamerikas verbreitete einjährig blühende Wild- und Kulturpflanze. In der Frühzeit diente sie vermischt mit Leinsamen und Getreide als Grundnahrungsmittel in Brei und Brot. Innerhalb des Mittelalters wurden nur vereinzelt und sporadisch *Camelina*-Spezies angebaut. Mit Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts und der damit immer größer werdenden Problematik einer ausreichenden Grundversorgung der Bevölkerung, wurde *C.sativa* systematisch in Frankreich, Belgien, Holland und der Balkanregion angebaut. Damit konnte u.a. der Bedarf an schnellwachsenden hochenergetischen Lebensmitteln bis in die späten 30er Jahre gedeckt werden. Im Lauf der Nachkriegszeit wurde *C.sativa* zu Gunsten angeblich höherwertigeren Ertragspflanzen in den westeuropäischen Gesellschaften nicht weiter industriell genutzt. In Polen und der ehemaligen Sowjetunion sowie in Schweden wurde der Anbau jedoch weitergeführt. Der Bestand an *Camelina* Arten in weiten Teilen Europas blieb weiterhin bestehen. [6-8]

3.1.1 Vorkommen

Mittlerweile sind *Camelina*-Arten auf vielen Gebieten der Erde verbreitet. Bedingt durch die interkontinentale Besiedlung wurden die Samen vermutlich mit Hilfe der Schiffsverkehrsgüter als Kontamination innerhalb der Leinsaat (*Linum usitatissimum* L.) überführt. [9, 10]

In den eurasischen Gebieten werden zehn Arten als heimisch betrachtet, wobei *Camelina sativa* (L.) Crantz, *Camelina microcarpa* Andrzej ex DC., und *Camelina alyssum* (Miller) Thell als wichtige Vertreter zu nennen sind. *Camelina linicola* wurde bereits in der Bronze- und Eisenzeit u.a. in Skandinavien und Westeuropa nachgewiesenermaßen genutzt. Nach dem in großtechnischem Maßstab betriebenen Anbau innerhalb des frühen 20. Jahrhunderts, wurde der größte Teil der Produktion zu Gunsten von *Brassica napus* L. (Raps) eingestellt. Zurzeit bestehen lediglich vereinzelte Anbauflächen u.a. in Süd- und Osteuropa zur Produktion von Schmierseifen und Speiseölen. [7, 8, 10]

Innerhalb Deutschlands kommt *C. sativa* (L.) Crantz als Wildkraut über das gesamte Bundesgebiet verteilt vor. Großflächige Vegetationsgebiete nach 1980 befinden sich überwiegend in Sachsen, Sachsen-Anhalt, Bayern sowie in Rheinhessen. Die kommerzielle Nutzung von *Camelina* beschränkt sich im Wesentlichen auf kleinere Betriebe und Anbauflächen, welche eine Direktvermarktung über dezentrale Ölmühlen anbieten.

3.1.2 Pflanzenphysiologie

Camelina sativa (L.) Crantz ist eine archäophytische, einjährig blühende verwilderte Nutzpflanze, welche zu der Familie der Brassicaceae (Kreuzblütengewächse) gehört. Innerhalb von *C. sativa* kommen Sommer- sowie Wintersorten vor, welche sich morphologisch hauptsächlich in Form und Farbe der Blätter und Form der Samenkapseln unterscheiden, welches auf eine ökologische Anpassung der Wetterbedingungen zurückzuführen ist. [6, 11]

Die Pflanze weist einen axial verästelten Wurzelstrang auf und erreicht eine Wuchshöhe von 30-120 cm. Sie besitzt einzelne kreuzförmige gelbe Blüten mit einem Durchmesser von 5-7 mm. Die Blühdauer beträgt ca. vier Monate. Die Bestäubung der homogamen Blüten erfolgt über die Selbstbestäubung, welche durch Insekten initiiert wird. Die sich daraus gebildeten birnenförmigen Kapseln enthalten zwischen 8 und 16 Samen. Die gelbbraunen bis rotbraunen Samen weisen eine Größe von 0,7 bis zu 3 mm auf, besitzen eine ovale Form, der Ölgehalt der Samen variiert je nach Sorte zwischen 33 und 45%. [6, 12, 13]



Abbildung 2 Zeichnung *Camelina sativa* (L) Crantz [14]

3.2 *Abutilon theophrasti*

Abutilon theophrasti, bekannt als Schönmalve oder unter dem Synonym Samtpappel oder China-Jute, ist ein in mehreren Kontinenten vorkommendes Beikraut. Die einjährig blühende Pflanze gehört zu der Gattung der Malvengewächse. *A. theophrasti* wird bereits seit ca. 2000 v.Chr. u.a. in China als Faser- und Heilpflanze eingesetzt. Sie verbreitete sich über Jahrhunderte über den gesamten eurasischen Kontinent und wurde im Zuge der Kolonisation auch in die neuen Welten eingebracht. Sie wird als eine der bedeutenderen Ackerschädlinge, vorwiegend auf Mais und Sojabohnenfeldern, angesehen. Allein in den Vereinigten Staaten wird der wirtschaftliche Schaden jährlich mit 343 Millionen Dollar eingeschätzt. ^[15]

3.2.1 Vorkommen

Als Kulturpflanze wurde *A. theophrasti* u.a. in den Gebieten Zentraleuropas als traditionelle Faserpflanze für Netze und Schutzhüllen für Glas und Krüge verwendet. Die Verwendung als Faserpflanze ermöglichte ihr den Weg in der Mitte des 18. Jahrhunderts über Großbritannien zu den Kolonialgebieten in Amerika. Innerhalb der USA wurde die Pflanze von vielen Farmern angebaut und z.B. zur Herstellung von Tauen verwendet. ^[15–19]

Heute wird *A. theophrasti* als einer der bedeutenderen Unkräuter genannt, was u.a. durch seine gute Resistenz gegen viele herkömmliche Herbizide zu Stande kommt. Zudem besitzen die Samen die Fähigkeit, auch in Zeiträumen von bis zu fünfzig Jahren noch immer keimfähig im Boden zu verweilen. *A. theophrasti* ist somit in vielen eingebrachten Gebieten zu einem Problem innerhalb der Landwirtschaft geworden. Gerade in den USA und Kanada verursacht die Pflanze einen immensen Schaden in der Sojabohnen- und Maisproduktion. Innerhalb Zentraleuropas wurden in den 1970er Jahren die ersten Fälle von *A. theophrasti* registriert, seitdem erweiterte sich das Einzugsgebiet der Schönmalve stetig und der Befall von Ackerflächen nahm signifikant zu. Bevorzugt wurde die Pflanze in Zuckerrüben sowie Mais und Sonnenblumenfeldern vorgefunden. ^[15, 17, 20]

In Deutschland kommt die Pflanze, ihren natürlichen Ansprüchen bevorzugt, in den tieferen Gebieten des Bundesgebietes vor. In den Gebieten des unteren Rheintales gilt *A. theophrasti* heutzutage als eingebürgert. Zudem gibt es sehr große unbeständig synanthrope Gebiete in Sachsen, in denen sie auftritt. Für den starken Ausbreitungsgrad wird vor allem die unbewusste aktive Einbringung des Landwirtes genannt. Über Zwischenfruchtsaatgut und organischen Dünger gelangen z.B. Samen in den Futterkreislauf von Nutztieren oder über Fest- und Flüssigdünger auf die zu bewirtschaftenden Ackerflächen. ^[11, 21, 22]

3.2.2 Pflanzenphysiologie

Abutilon theophrasti ist eine archäophytische sommerannuelle blühende Pflanze, welche zur Familie der Malvaceae (Malvengewächse) gehört. Die Blütezeit beträgt ca. drei Monate und ist zwischen August und Oktober je nach Temperaturverhältnissen angegeben. Die Pflanze trägt sommergrüne bis zu 15 cm große heliotropische Blätter welche eine herzförmige Form aufweisen und mit feinen samtigen Haaren überzogen sind. Sie besitzt gelbe bis gelb-orangene 1,5-2,5 Zentimeter große Blütenblätter, aus denen sich Fruchtkapseln mit spitzen Kelchzipfeln und einem Durchmesser von bis zu 15 mm herausbilden. Die Anzahl der Samen variiert stark mit der Wuchsform sowie der Anzahl der ausgebildeten Kapseln. Die Pflanze kann 43-200 Kapseln ausbilden, wobei die Anzahl der darin befindlichen Samen zwischen 35 und 45 pro Kapseln schwankt. *A.theophrasti* besitzt selbstbestäubende Blüten. Die Verbreitung der Samen erfolgt über lose Ausschüttung durch öffnen der Samenkapseln. [7, 17, 18, 20, 22]

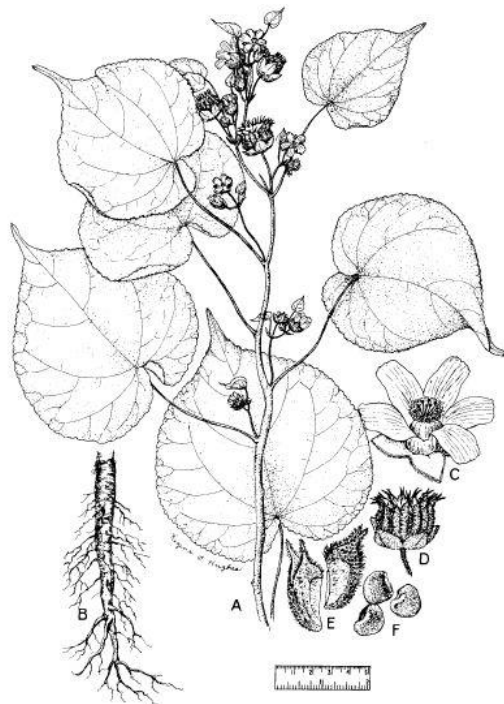


Abbildung 3 Schematische Zeichnung *Abutilon theophrasti*

3.3 Ölgewinnung

Seit Bestehen der Menschheit ist der Organismus auf eine ausreichende Energieversorgung angewiesen, wobei vor allem die Energieträger Proteine und Fette eine wesentliche Rolle spielen. Wurden anfänglich überwiegend tierische Quellen als Lieferant für diese Energieformen verwendet, kamen mit voranschreiten der Zivilisation über die Jahrhunderte, verschiedene Methoden zum Einsatz um an Triacylglycerine zu gelangen. Der Durchbruch der pflanzenölverarbeitenden Industrie kam mit Erfindung der Dampfmaschine und der Vorstellung der ersten hydraulisch arbeitenden Ölprelle im Jahr 1819. Neuere technische Errungenschaften auf den Gebieten der Verfahrenstechnik sowie der Mess- und Regeltechnik innerhalb der Nachkriegsjahre konnten eine Erhöhung der Anlagenkapazitäten und der Ausbeuten hervorbringen. Durch eine Kopplung von mechanischen- und chemischen Extraktionsverfahren konnten die Ausbeuten nochmals deutlich gesteigert werden. Mit der Einführung des Toast-Verfahrens und der ernährungsphysiologischen Aufwertung des anfallenden Extraktionsschrotes in den 1950er Jahren wurden die in den Ölmöhlen anfallenden Presskuchen eine lukrative Eiweißquelle für landwirtschaftliche Nutztiere. ^[4, 23, 24]

3.3.1 Trennpresen

Allgemeines Ziel einer Fest-Flüssig Trennung stellt die Trennung von dispersen Systemen durch das Aufbringen von mechanischen Kräften dar. Je nach Zusammensetzung der sich bewegenden Phase können Trennoperation in Filtrations- und Trennprozesse aufgeteilt werden. Gibt es für die einzelnen Prozesse, das Pressen eines Fluides durch eine Partikelschicht oder dem Komprimieren von Schüttungen anwendbare Modelle um theoretische Berechnungen mit einer akzeptablen Genauigkeit für Zweistoffgemische durchführen zu können, so müssen für das Trennpresen Modelle und Gleichungen angewendet werden, welche nur unter genau definierten Randbedingungen und unter Konstanz charakteristischer Parameter zu lösen sind. Während bei der Filtration die treibende Kraft der ausschließlich auf das Fluid angewendete Druck (Atmosphärendruck oder bei Druckfiltrationen $> 1 \text{ atm}$) ist, so ist das Trennpresen durch das unmittelbare Aufbringen des Druckes auf beide Phasen Feststoff (Komprimat) und Flüssigkeit definiert. Die Abtrennung einer intrazellulär vorliegenden flüssigen Phase aus einem sich kontinuierlich bewegenden Feststoff nimmt innerhalb der Trennverfahren eine Sonderrolle ein. Der für Ölsaaten anzuwendende Kompressionsfall innerhalb einer Lochseih-Schneckenpresse wird wie folgt beschrieben:

- Deformieren mit konstanter bzw. variabler Vorschubgeschwindigkeit als Situationsfall Komprimieren mit anschließendem Relaxieren. ^[25, 26]

3.3.2 Lochseih-Schneckenpressen

Als eine der herausragenden Neuerungen innerhalb der Ölgewinnung aus Pflanzensamen galt, wie erwähnt, die Erfindung der hydraulisch betriebenen Pressen Anfang des 19. Jahrhunderts. Die anfänglich noch diskontinuierlich arbeitenden Pressen wurden später durch die quasikontinuierlichen Pressen von Bessemer und Haywood 1849 abgelöst. Als erste Schneckenpressen wird die Weiterentwicklung von Martikke und Siegel 1877 angesehen, bei der eine Schneckenwelle zur Förderung eingesetzt wurde, bei welcher der zulaufende Kegel für die benötigte Verdichtung und den Aufbau des Pressdruckes sorgte. Die wesentlichen Merkmale der Schneckenpresse haben sich seitdem nicht verändert, lediglich geometrische Veränderungen des Seihers sowie der Schneckenwelle wurden zur Leistungssteigerung und Optimierung der Presse angepasst. Der Druckaufbau der Presse erfolgt im Wesentlichen über die Kompressionselemente welche durch den sich verengenden Wellendurchmesser des Schneckendornes charakterisiert sind. Hierbei wird die Kuchenhöhe des entstehenden Komprimates verringert und die Drainagefläche durch eine größere Mantelfläche der Welle erhöht. Im Anschluss werden Relaxationselemente eingebaut, welche durch eine konstante Pressraumhöhe und eine Relaxationslänge beschrieben werden. Hier führen Rückstellkräfte zu einer Expansion von Hüllfragmenten und Luft sowie intrazelluläre Mechanismen (Öffnung der Speichervolumina und Abfluss von interner Flüssigkeit über das Partikelkapillarsystem) zu einem weiteren Expulsataustritt. [24, 25, 27]

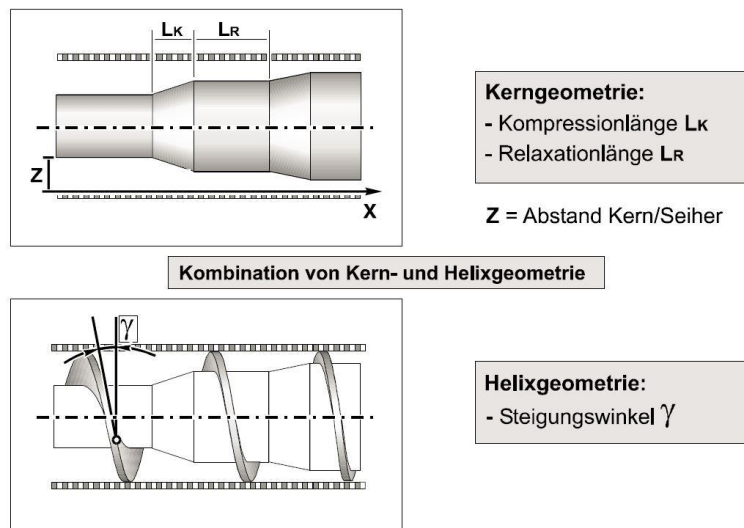


Abbildung 4 Kern- und Helixgeometrie von Schneckenpressen [27]

Innerhalb des Komprimates liegen zwei unterschiedliche Kräfte an, zum einen wirkt ein durch die kernprogressive Schneckenwelle anliegender Druck und zum anderen wirkt eine durch die degressive Helixstruktur eingebrachte Schubspannung.

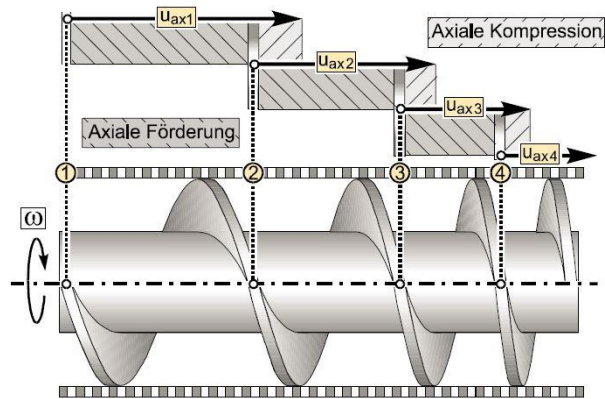


Abbildung 5 Kompression durch degressiver Steigung des Schneckenstegs ^[27]

Die degressive Schneckengeometrie, hervorgerufen durch die Abnahme des Steigungswinkels über die Länge der Schneckenwelle, führt zu einer stetig kleiner werdenden Vorschubgeschwindigkeit. So wird ein Volumenelement des vorangegangenen Schneckensteges durch den sich mit einer langsameren Vorschubgeschwindigkeit bewegendes Volumenelement gebremst. Aufgrund der veränderten Bewegungsverhältnisse wird sich zusätzlich zu der auftretenden Torsionsspannung auch eine Kompression in Schubrichtung aufbauen. Eine allgemein gültige Modellierung für das Pressen von Ölsaaten in Lochseiherschnecken-Pressen aufzustellen, erweist sich als sehr schwierig, einerseits liegt kein saturiertes zweiphasiges System und kein homogener Feststoff vor. Zudem kann eingeschlossene Luft innerhalb der Hohlräume der Schüttung vorliegend im intrazellulärem Gewebe nicht ausreichend mit erfasst werden. Aussagen über die Qualität des Produktes und des Prozesses je nach Ausgangsmaterial, können der Abpressgrad und die erreichte Qualität des Trüböls geben. ^[25]

3.4 Raffination

Mit Hilfe der Raffination werden unerwünschten Fettbegleitstoffe und Verunreinigungen entfernt, die sich z.B. schädlich auf den Verbraucher auswirken und die Lagerstabilität des Öles stark negativ beeinflussen würden. Hauptverunreinigungen sind freie Fettsäuren, Phosphatide, Metallionen, Wachse, Oxidationsprodukte, Farbpigmente, Feuchtigkeit sowie flüchtige und unlösliche Bestandteile. Klassische Ölraffinationen verlaufen in vier Teilschritten ab, Degummierung, Entsäuerung, Bleichung und Desodorierung. Innerhalb der einzelnen Teilschritte wurden über die Jahre verschiedene Verfahren entwickelt. [28]

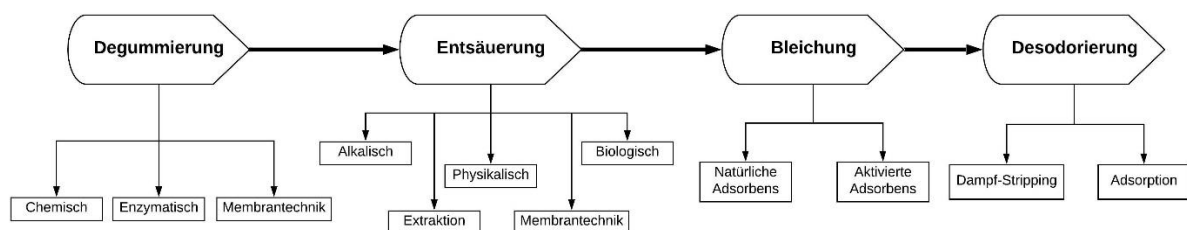


Abbildung 6 Übersicht der bestehenden Technologien der Ölraffination [29]

Mit Hilfe der einzelnen Teilschritte werden mit jedem Prozessabschnitt unterschiedliche Fettbegleitstoffe entfernt. Teilweise können je nach verwendetem Öl und den damit verbundenen unterschiedlichen Anteilen der Begleitstoffe verschiedene Prozesse zusammengefasst werden. Bei der klassischen Raffination der Pflanzenöle können folgende Begleitstoffe mit den jeweiligen Schritten entfernt werden:

Tabelle 1 Entfernung unerwünschter Trübölbestandteile nach Raffinationsschritten [30]

Raffinationsschritt	Zu entfernende Substanzen
Hydratisierung, Degummierung	Phospholipide andere polare Lipide
Neutralisation, Entsäuerung	Freie Fettsäuren, restliche Phospholipide
Bleichung	Pigmente, restlicher Seifenstock und Phospholipide
Desodorierung	Flüchtige Oxidationsprodukte, restliche Verunreinigungen

3.4.1 Degummierung

Eine separat ablaufende Degummierung ist nicht zwingend notwendig, da sie prinzipiell auch in anschließenden Prozessen mit laufen kann. Viele Rohöle werden allerdings heute einem vorausgeschalteten Degummierungsschritt unterzogen, um diese für z.B. physikalische Raffinationsmethoden, für eine längere Zwischenlagerung oder längere Transportwege

vorzubereiten. Je nach Gehalt an Phosphatiden kann zudem auch eine vorgeschaltete Abtrennung der Lecithine erfolgen, um diese weiter zu verarbeiten. Vor der Abtrennung der Lecithine wird das Rohöl i.d.R. gefiltert, um Schwebstoffe und feste Bestandteile wie z.B. Hüllmaterial abzutrennen. [31]

Die kommerziell am häufigsten verwendete Degummierungsmethode ist die der chemischen Behandlung. Hierzu wird die Hydratisierbarkeit der Phospholipide ausgenutzt. Je nach Qualität und Vorbehandlung der Ölsamen kommen zudem auch unterschiedlich große Mengen an nicht-hydratisierbaren Phospholipiden innerhalb des Rohöles vor, wie z.B. Calcium-, Magnesium- und Eisensalze der Phosphatidsäure. Diese haben eine größere Affinität, in der Ölphase zu verweilen. Um diese Phosphatide ebenso hydratisierbar zu machen, wird meist eine Säurebehandlung mit aufgenommen. Hierfür wird in der Regel Phosphor- oder Zitronensäure dem Wasser zugegeben, welches für die Degummierung verwendet wird. Die so agglomerierten Phosphatide können anschließend mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden.

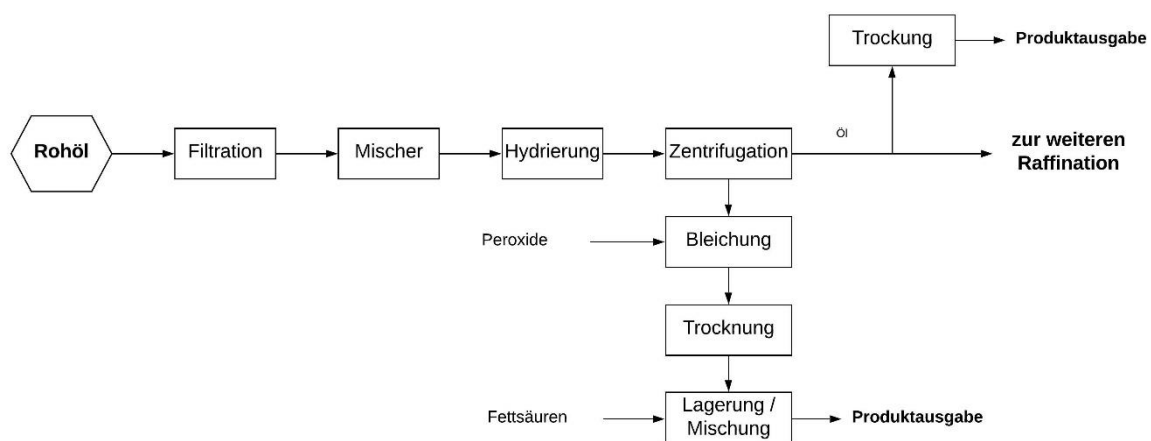


Abbildung 7 Degummierung und Lecithingewinnung [31]

Innerhalb der letzten Jahre sind immer wieder neue Degummierungsmethoden auf dem Markt erschienen, unter anderem konnten so auch Komplexbildner wie EDTA oder mono-Ethanolamin verwendet werden. Allerdings sind diese Chemikalien wesentlich kostspieliger und die Akzeptanz auf dem Markt ist noch nicht vorhanden. [29]

Bereits in frühen 1990er Jahren wurden erste Versuche unternommen mit Hilfe von Enzymen eine Degummierung von pflanzlichen Ölen durchzuführen. Eine gute Umsetzung der Phospholipide zu Triacylglyceriden und milde Reaktionsbedingungen begünstigen deren Einsatz. Momentan bleiben aufgrund der sehr geringen Oxidationsstabilität der entstandenen Öle die enzymatischen Verfahren für eine kommerzielle Handhabung noch ungenutzt. [29]

Eine weitere Methode für die Degummierung bildet die Membrantechnologie, der Einsatz von Mikro-Ultrafiltration und Reversed-Phase-Osmose rückte im Lauf der letzten Jahre immer mehr in den Fokus der Lebensmittelindustrie. Diese Techniken sind seit vielen Jahren bereits in bestehenden Prozessen integraler Bestandteil. Für den Bereich der Lipidverarbeitung, Aufbereitung und Veredelung gibt es nahezu in allen Bereichen der Raffination Lösungsansätze mit Hilfe der Membrantechnologie. Einer industriellen Nutzung der Membrandegummierung stehen momentan noch verschiedene Nachteile im Wege. So spielen die Membranverfügbarkeit und die beschränkte Haltbarkeit dieser, für die verwendeten Lösungsmittel eine große Rolle. Die Degummierung von lösungsmittelfreien Ölen steht die große Problematik des Foulings und die sehr niedrigen Flussraten gegenüber. ^[32]

3.4.2 Entsäuerung

Umgangssprachlich wird unter dem Begriff Raffination der Schritt der Entsäuerung der Pflanzenöle verstanden. Sie bildet zudem den Hauptprozessschritt innerhalb der Pflanzenölraffination. Ziel ist überwiegend die Neutralisation von freien Fettsäuren und die anschließende Abtrennung des dichterem Seifenstockes mit Hilfe von Zentrifugen oder Separatoren. Die Entsäuerung von Pflanzenölen kann im Batch, semi-kontinuierlich und kontinuierlich verlaufen. Je nach Produktionsvolumen ergeben sich für die unterschiedlichen Verfahren spezifische Vorteile. ^[31]

Neben dem Batch-Prozess ist Anfang der sechziger Jahre ein semikontinuierliches Verfahren für die Raffination entwickelt worden. Im sogenannten Zenith-Prozess wird das Rohöl mit Phosphorsäure vorbehandelt, um emulsionsbildende Substanzen zu entfernen. Anschließend wird das vorgereinigte Öl tropfenweise in den unteren Bereich eines Neutralisationsbehälters getropft, welcher eine schwache alkalische Lösung enthält. Das somit tropfenweise aufsteigende Öl besitzt eine geringe Azidität und einen geringen Seifenstockanteil. Der obere Teil des Reaktionsgefäßes kann somit kontinuierlich abgezogen werden. Die Reaktionsbrühe nimmt über die Prozessdauer kontinuierlich in ihrem Gehalt an Seifenstock zu und die Wirksamkeit der Neutralisation nimmt ab. Der Zenith-Prozess eignet sich für einen definierten Grundstock an pflanzlichen Ölen und kann qualitativ hochwertige Öle produzieren mit geringen Verlusten innerhalb des Raffinationsprozesses. ^[28]

Der weltweit gängigste Raffinationsprozess ist jener der kontinuierlichen Raffination mit Hilfe von Zentrifugen-Separatoren. Hierbei wird je nach Ländern und den vorwiegend zu raffinierenden Pflanzenölen in zwei unterschiedliche Prozesse unterschieden. In den Vereinigten Staaten wird überwiegend das sog. Long-Mix-Verfahren angewendet, hier wird das Rohöl mit Natronlauge für eine Dauer von 5-15 Min durchmischt und anschließend auf eine Temperatur zwischen 70 und 80 °C erhitzt bevor es abzentrifugiert wird.

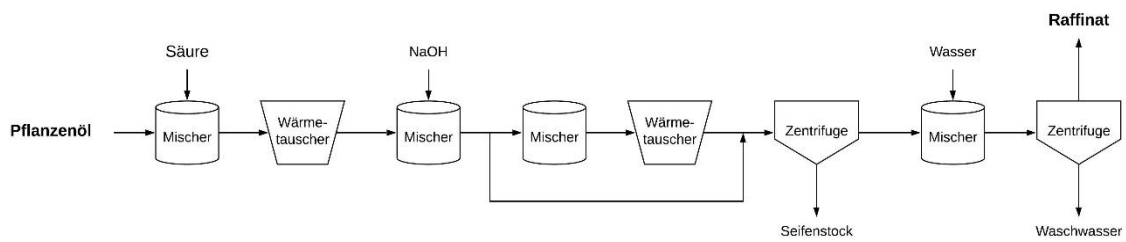


Abbildung 8 Kontinuierliche Raffination Long-Mixing [28]

Innerhalb Europas sowie anderen Ländern wird das sogenannte Short-Mixing durchgeführt, hier wird das Rohöl anfänglich auf eine erhöhte Temperatur von 80-90 °C gebracht und anschließend für eine sehr kurze Zeit typischerweise zwischen 1- und 15 Sekunden mit Natronlauge behandelt, bevor es separiert wird. Innerhalb des Short-Mixing kann ein zweiter Rerefining-Schritt geschaltet werden, je nach Anteil der zu entfernenden Fettbegleitstoffe. [28]

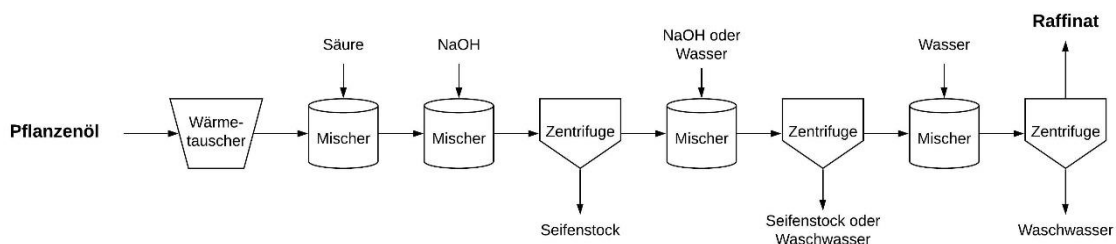


Abbildung 9 Kontinuierliche Raffination Short-Mixing [28]

Zusätzlich kann eine Vorbehandlung mit entsprechenden Säuren typischerweise Phosphorsäure in Betracht gezogen werden. Gerade die nicht hydratisierbaren Phosphatide können dadurch wesentlich reduziert werden.

Unabhängig von der Prozessdauer müssen anschließend die raffinierten Öle nach der Separation des Seifenstockes aufgereinigt werden. Hierzu wird das Öl nochmals in einen Waschtank gegeben und anschließend die ölige und wässrige Phase erneut separiert. Zusätzlich kann dem Waschwasser erneut Phosphorsäure hinzugefügt werden, um den zusätzlich verbleibenden Seifenstock im Öl besser abzutrennen und eine Phasenseparation zu erleichtern. Anschließend wird das so gewonnene Öl mit Hilfe eines Vakuumtrockners aufbereitet, um die verbleibende Feuchtigkeit zu entfernen.

Die physikalische Raffination beruht auf der Trägerdampfdestillation. Hier wird in den Kolonnensumpf Wasserdampf als Zusatzstoff oder Entrainer eingesetzt und das System unter Vakuum gesetzt. Dieses Verfahren macht sich zwei physikalische Prinzipien zu Nutze. Zum einen wird über die Druckänderung der Aktivitätskoeffizient und der Sättigungsdampfdruck entsprechend der

Gibbs-Helmholtz- und der Clausius-Clapeyron-Gleichung geändert. Dies führt zu einem veränderten Trennfaktor der beiden zu separierenden Substanzen. Durch das Einleiten eines Entrainer wird sich das azeotrope Verhalten von binären und trinären Gemischen zu Nutze gemacht. Der Entrainer hat wiederum die Aufgabe, den Aktivitätskoeffizienten zu beeinflussen und somit eine hohe Differenz des Trennfaktors zu erreichen. Da der Entrainer einen hohen Flammpunkt, niedrigen Schmelzpunkt und eine geringe Viskosität und im Idealfall möglichst stabil günstig und ungiftig sein sollte, ist Wasser für viele Anwendungen innerhalb der Naturstoffe und lebensmittelverarbeitenden Industrie einer der Hauptträgerstoffe dieses Verfahrens. Bei der Wasserdampfdestillation werden Systeme bevorzugt, welche eine entsprechende Mischungslücke der sich zu trennenden Substanz mit Wasser bildet. ^[33]

Zusätzlich können in diesen Schritt zum einen durch den Wasserdampf hydratisierbare Bestandteile zur Agglomeration gebracht werden und sich einerseits von der öligen Phase abtrennen. Die in dem System vorliegenden Fettsäuren weisen aufgrund ihrer Struktur einen geringen Dampfdruck auf und können durch den in den Tank eingeleiteten Dampf aus dem Raffinat entfernt werden. Die physikalische Raffination besitzt einige Schwachstellen im Vergleich zu der klassischen Alkaliraffination. Je nach verwendetem Öl wird mehr Bleicherde verwendet, zudem werden größere Zentrifugen/Separatoren benötigt. Die Entsäuerung geschieht bei höheren Temperaturen, dies kann innerhalb des Raffinates zu Isomerisationen von essentiellen Fettsäuren führen. ^[34]

Mit dem Wissen der hohen Rohölverluste über die verschiedenen Raffinationsschritte (alkalisch / physikalisch) und dem Verlust an physiologisch wertvollen Begleitstoffen wie Tocopherole, Sterole und Vitamine mit der Berücksichtigung der Umweltauswirkungen durch die entstehenden Prozessabfälle wurden die in den 90er Jahren aufkommenden Forschungsarbeiten der biologischen Entsäuerung von Pflanzenölen vermehrt in den Fokus der verarbeitenden Industrie gerückt. In den darauffolgenden Jahren und der Entstehung der Enzymatics konnten Lipasen synthetisiert werden, welche die freien Fettsäuren wiederum mit Glycerin zurück verestern und somit der Problematik des Ölverlustes während der Raffination entgegenwirken. Zwar kann hier mit schonenden Prozessparametern entsäuert und verestert werden, allerdings haben enzymatische Reaktionen ebenso hohe Ansprüche an das Reaktionsmedium und können u.a. sehr empfindliche Parameter aufweisen. ^[35]

3.4.3 Bleichung

Traditionsgemäß wurde der Begriff der Bleichung innerhalb der Raffination verwendet um die Entfernung von Farbpigmenten aus dem Öl zu beschreiben. Zielte man früher auf Carotenoide und Chlorophyll und andere Phäophytine ab, so ist mittlerweile bekannt, dass der Einfluss von Bleicherden sich ebenso auf nicht farbgebende Begleitstoffe auswirkt. Die Wahl des richtigen Bleichmittels steht somit der Herausforderung entgegen, einerseits unerwünschte Farbgebung zu reduzieren, dabei jedoch nicht den Anteil z.B. freier Fettsäuren zu erhöhen.

Der Mechanismus der Adsorption ist das grundlegende Prinzip hinter der Wirksamkeit der Bleicherden. Sie beschreibt die Annäherung und Anlagerung des Adsorbens an die Oberfläche des Adsorbens in zwei möglichen Wegen. Zum einen kann über ionische oder kovalente Bindungen eine tatsächliche irreversible chemische Bindung zwischen Reaktionspartnern aufgebaut werden, der zweite Mechanismus jedoch, die Physisorption, tritt überwiegend über Adhäsion und Grenzschichtphänomene in Erscheinung. Hier haben überwiegend Van-der-Waals-Kräfte sowie die Porengröße und die damit verbundenen Siebeigenschaften des Adsorbens den größten Einfluss auf die adsorptiven Eigenschaften. Grundlegend wird Adsorption als bevorzugte Partitionierung einer Substanz aus einer Gas- oder Flüssigphase an die Oberfläche einer festen Phase beschrieben, wobei die adsorbierende Phase das Adsorbens und die zu adsorbierende Substanz das Adsorbat ist. Auf den Spezialfall der Adsorption von Begleitsubstanzen aus Pflanzenölen, kann die Adsorption wie folgt beschrieben werden:

„Die chemische und physikalische Interaktion eines Öles oder Fettes zur Erhöhung der Ölqualität wobei Schadstoffverunreinigungen an einem Sorben aufkonzentriert werden und anschließend aus dem Endprodukt entfernt werden“ ^[31]

Beschrieben wird der Vorgang der Adsorption über das Langmuir- und Freundlich-Isotherm. Die Anwendung des Langmuir-Isotherms für pflanzenölbasierte Öle hängt stark von der Zusammensetzung des Öls sowie der Auswahl der geeigneten Adsorbens ab. Hauptsächlich werden hier die physikalischen Phänomene der Adsorption beschrieben, sobald der überwiegende Effekt durch Chemisorption erfolgt, kann das Langmuir-Isotherm nicht mehr in vollem Umfang angewendet werden. Die Anwendung der Langmuir-Isotherme ist somit lediglich nützlich, um das Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Adsorbens in unterschiedlichen Ölen zu vergleichen, jedoch nicht um konkrete Details über den Adsorptionsmechanismus daraus herzuleiten. ^[31]

Ein weiterer mathematischer Ansatz, um Adsorptionsprozesse innerhalb der Pflanzenöle zu beschreiben, ergibt sich aus dem Freundlich-Isotherm. Obwohl das Freundlich-Isotherm reversible

Adsorptionsvorgänge beschreibt, findet es trotzdem Anwendung für die irreversible Bindung von Carotenen an Bleicherden. Durch empirische Versuche kann somit für den Raffinationsschritt der Bleichung von Ölen eine Aussage über das beste Verhältnis von verwendeter Bleicherde getroffen werden und die Effizienz verschiedener Bleicherden aussagekräftig verglichen werden. Zusätzlich zu dem eigentlichen Vorgang der Adsorption kommt während der großtechnischen Prozessführung ein weiterer Effekt hinzu. Die anschließende Separation der beladenen Bleichmittel erfolgt in den meisten Fällen über Filtersysteme, hierbei kommt es zum Aufbau eines Filterkuchens, welcher nochmals eine physikalische Entfernung der unerwünschten Begleitstoffe zur Folge hat.

Eine der am häufigsten verwendeten Bleichmittel stellt die Bleicherde dar. Die so genannte Fuller's Erde wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts verwendet, um Olivenöl und Baumwollsaamenöl in den USA zu entfärben. Die ersten säureaktivierten Bleicherden entstanden Anfang des 20. Jahrhunderts in Deutschland. Zwar wurde aufgrund der höheren Kosten und aufgrund des größeren Rückhaltes am Endprodukt kaum Aktivkohle innerhalb der frühen Ölverarbeitung eingesetzt, jedoch waren die entfärbenden Eigenschaften von Aktivkohle bereits Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt. Zusätzlich wurden Mitte der 60er Jahre erste Versuche beschrieben, Silikagele für den Raffinationsvorgang zu verwenden. Erst Mitte der 80er Jahre konnte jedoch dieses Verfahren für großtechnische Anwendungen kommerzialisiert werden. Die Verwendung von Silikagelen ist relativ teuer jedoch erlauben sie eine selektive Adsorption von Seifen, Phospholipiden und Metallionen, sodass ihre Verwendung immer aus einer betriebswirtschaftlichen Sicht heraus mit betrachtet werden muss. ^[31]

3.4.3.1 Bleicherden

Bleicherden kommen in allen Gebieten der Erde vor und bilden ihren Charakter über die eingelagerten Tonminerale aus. Obwohl es zwar 7 Hauptlehmgruppen und 33 verschiedene spezifische Tonminerale gibt, besitzen lediglich Calcium-Montmorillonit und Hornit eine Bedeutung als Bleicherden.

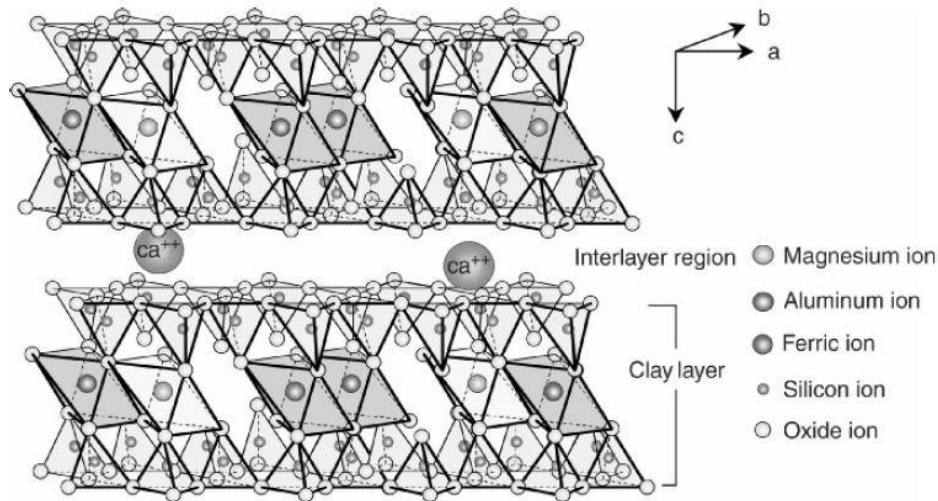
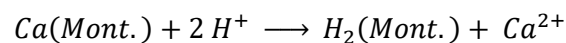


Abbildung 10 Dreidimensionale Darstellung von Ca-Montmorillonite ^[31]

Eine Lehmschicht innerhalb des Montmorillonite ist in drei Schichten aufgebaut, welche in einem 2:1 Verhältnis zueinander stehen. Sie bildet die sich in x-y-Richtung aufbauende Grundplatte. Die obere und untere Schicht wird durch hexagonal vernetzte SiO₄- Tetraeder gebildet. Zwischen den SiO₄-Schichten befindet sich eine weitere zweidimensional aufgebaute Schicht aus Magnesium-, Aluminium- und vereinzelt Eisenoxid Oktaedern. Die 2:1-Schichten werden über geteilte Oxidverbindungen der einzelnen Layer aufgebaut. Hierdurch bildet das 2:1-Gerüst die Einzelschicht der Schicht Minerale welche sich in Z-Richtung aufeinander aufbauen können. Die aufeinander liegenden Schichten besitzen aufgrund des eingebauten Elektronenüberschusses eine negative Grundladung an ihrer Oberfläche. Diese wird durch z.B. eingelagerte Calcium-Ionen in den Zwischenräumen der Einzelschichten ausgeglichen. ^[31]

Die sich so an der Oberfläche des Gitters anlagernden Kationen können durch andere Kationen ausgetauscht werden. Hier findet der Ansatz der Säureaktivierung von Bleicherden statt.



Anschließend wird der Säureangriff an den Al, Fe und Mg-Stellen des Montmorillonitegerüsts fortgeführt. Durch diese Auslaugung erfolgt ein partieller Aufbruch der Gitterstruktur, sodass ein offenporiges Gitter entsteht. Säureaktivierte Erden haben sich als sehr gutes Bleichmittel für Pflanzenöle herausgestellt. Allerdings muss die Verwendung von aktivierten oder nicht aktivierten Bleicherden auch unter ökologischen Gesichtspunkten betrachtet werden. ^[36]

3.4.3.2 Aktivkohlen

Innerhalb der Entfärbung von Lebensmitteln wurde bereits im 15. Jahrhundert Holzkohle verwendet. Erste großtechnische Verwendung innerhalb der Lebensmittelbranche war bereits 1794 innerhalb der Zuckerraffinerien zu verzeichnen. Wurden früher noch vermehrt tierische Quellen wie Blut- oder Knochenmehl verwendet, so werden heutzutage überwiegend pflanzenbasierte Aktivkohlen innerhalb der Lebensmittelindustrie verwendet. Hauptkohlenstoffquellen sind Hölzer, Sägespäne und Nussschalen zur Produktion von aktiven Kohlen. Je nach Ausgangsquelle der Kohlen bilden sich zudem je nach Herstellungsprozess Mikro- und Mesoporen innerhalb des Gerüsts. So werden bei gebräuchlichen Aktivkohlen eine aktive Oberfläche von bis zu 1000 m²/g mit Poren < 20 Å erreicht.

[31, 36, 37]

Tabelle 2 Aktive Oberfläche von Aktivkohlen aus verschiedenen Abfallströmen ^[38]

Ausgangsmaterial	S_{BET} [m²/g]
Nussschalen	743
Eiche	642-985
Olivensamen	1339-1550
Olivenpresskuchen	514-1271
Autoreifen (verbraucht)	600-1260

Die Aktivierung der Kohlen kann mit Hilfe von zwei Prozessen erfolgen. Zum einen kann die Porenbildung durch physikalisch-thermische Prozesse erreicht werden und zum anderen über die chemische Aktivierung. Beiden Verfahren zugrunde liegend ist, dass eine vorangeschaltete Carbonisierung des Ausgangsmaterials erfolgen muss. In diesem Schritt werden die meisten der nicht-kohlenstoff Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff und Spuren von Schwefel und Stickstoff während der pyrolytischen Dekompensation gasförmig ausgetrieben. Die so verbleibenden Kohlenstoffatome gruppieren sich zu Graphitkristallen, jedoch ist deren gegenseitige Anordnung irregulär, sodass Zwischenräume verbleiben in denen sich unorganisierter Kohlenstoff einlagern kann. Die so erhaltenen Kohlen besitzen vorerst nur ein geringes Adsorptionsvermögen.

Bei der physikalischen Aktivierung wird die erhaltene Kohle unter erneutem Temperatureinfluss zwischen 600–900 °C mit einem Aktivierungsgas durchflutet. Für den Prozess geeignet sind unter anderem Kohlenstoffdioxid, Dampf, Luft oder Mischungen aus diesen. Hierbei wird der in den Gitterzwischenräumen verbleibende elementare Kohlenstoff über die endothermen Reaktionen entfernt:



Um die Reaktion bei isothermen Bedingungen über die gewünschte Prozesszeit fahren zu können werden in der Praxis die gewonnenen Pyrolysegase in situ unter Luftzufuhr verbrannt.



Im Wesentlichen entscheidet die tatsächlich ankommende Stoffkonzentration an H_2O und CO in die Porenräume der Grafitstruktur und die Inhibition und Verweilzeit von H_2 und CO_2 nach der Reaktion in den Poren über die Effektivität der Aktivierung der Kohlen.^[38]

Im Gegensatz hierzu wird bei der chemischen Aktivierung der Kohlen, den Ausgangsstoffen anfänglich eine Aktivierungsgang zugesetzt. Die wichtigsten Reagenzien sind hierfür Zinkchlorid, Phosphorsäure, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Alkalikarbonate und Schwefelsäure. Für die Herstellung werden so die Ausgangsstoffe wie Holz, Torf oder Schalen von Fruchtkernen mit z.B. einer wässrigen Zinkchlorid-Lösung gemischt. Diese wird anschließend direkt oder nach Formgebung in Strangpressen in Trommelöfen auf zwischen $400\text{ }^\circ\text{C}$ bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Durch die hydrophilen Eigenschaften des $ZnCl_2$ wird der in der Zellulose befindliche Wasserstoff vereinigt und unter Luftsauerstoff zu Wasser abreagiert. Hierdurch bleibt ein hochporöses Kohlenstoffgerüst zurück. Die so aktivierte Kohle muss anschließend mit HCl ausgelaugt und säurefrei gewaschen werden. Im letzten Schritt wird die so erhaltene Kohle bei Temperaturen unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und je nach Verwendungszweck auf eine bestimmte Teilchengröße gemahlen.^[36]

Werden die verwendeten Materialien überwiegend für den Vorgang des Bleichens beschrieben und verwendet, so besitzen die Absorbens zusätzlich noch die wesentliche Aufgabe Peroxide, Aldehyde und restliche Spuren von Phospholipiden, Seifen und Metallen aus dem Öl zu entfernen. Da viele der Stoffe aufgrund eines zu hohen Dampfdruckes nicht über Steam-Cracking entfernt werden können, spielt die Absorption über Erden und Aktivkohlen eine entscheidende Rolle. Des Weiteren bewirken sie zusätzlich eine Entfernung von exogenen Verunreinigungen wie Dioxine und polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Es wurden zwar im Laufe der Zeit verschiedenste synthetische Materialien untersucht wie z.B. Aluminium- oder Magnesiumsilikate, HY-Zeolithe, Zirkoniumphosphate, allerdings erwies sich eine Mischung aus säureaktivierten Bentoniten und Aktivkohlen am geeignetsten für die Verwendung bei Pflanzenölen.^[31]

3.4.4 Desodorierung

Die Desodorierung beschreibt in den klassischen Raffinationsmethoden den letzten Schritt innerhalb der Prozesskette. Sie wurde früher in erster Linie für die Entfernung von unangenehmen Gerüchen verwendet, jedoch ist bekannt, dass hierdurch auch die Haltbarkeit des Endproduktes erhöht wird. Zusätzlich wird durch den Prozessschritt der Geschmack und die oxidative Stabilität des Öls erhöht. Dies geschieht durch eine nahezu vollständige Entfernung der freien Fettsäuren und dem Entzug von leicht flüchtigen unerwünschten Geschmacks- und Geruchsträgern. Durch den Einsatz von Temperaturen >200 °C werden zusätzlich noch vorhandene Farbstoffe wie Carotenoide hitzegebleicht. ^[29, 39]

Zwar wird der Prozess mit dem Namen Desodorierung zusammengefasst, jedoch besteht er grundlegend aus drei getrennten Mechanismen:

1. Stripping: Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile (freie Fettsäuren, Geruchsbestandteile, Tocopherole, Sterole sowie Verunreinigungen wie Pestizide und PAK's)
2. Eigentliche Desodorierung: Entfernung von unerwünschten Geschmacksträgern
3. Temperatureffekt: Thermische Degradation von Pigmenten, jedoch mit z.T. unerwünschten Nebenreaktionen wie z.B. cis-trans Isomerisation, Polymerisation.

Verfahrenstechnisch werden die Einstellungen der Desodorierung lediglich an den Parametern Temperatur, Zeit, Arbeitsdruck und Menge des Stripping-Gases eingestellt. Da die Dampfdruckkurven der zu entfernenden Substanzen z.T. sehr stark abweichen und sich auch die Zusammensetzung der Bestandteile für jede Ölsorte stark unterscheiden kann, müssen diese Einstellungen meist empirisch über Versuche ermitteln werden. Zudem entscheidet auch die benötigte Qualität des Endproduktes sowie eine Kosten-Nutzen Rechnung über den Einsatz einer Desodorierung. ^[31]

Tabelle 3 Gängige Parameter der Desodorierung für Raffinationen in Europa ^[31]

Bedingungen	Chemische Raffination	Physikalische Raffination
Temperatur [°C]	220-240	230-250
Druck [mbar]	2-3	2
Dampfanteil [%]	0,5-1,5	1-2
Zeit [min]	40-60	60-90
Azidität [% FFA]	0,03-0,05	
Trans-Fettsäuren [%]	0,5-1	
Tocopherol-Verlust [%]	max 25	

Das Funktionsprinzip des Strippings beruht auf dem unterschiedlichen Dampfdruck der verschiedenen Bestandteile der Öle. Je niedriger der Dampfdruck eines zu entfernenden Bestandteiles ist, desto schwieriger wird es denjenigen aus dem System zu entfernen.

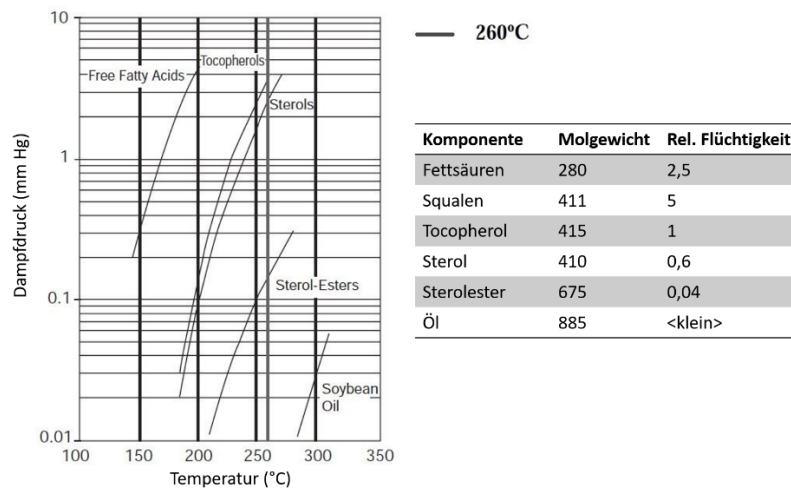


Abbildung 11 Dampfdruckkurven unterschiedlicher Ölbestandteile am Beispiel von Sojaöl [31]

Da der Desodorierungsprozess auf mehreren Verfahrensmechanismen beruht, müssen auch prozesstechnisch mehrere Schritte durchlaufen werden, bevor die eigentliche Vakuum-Dampfdestillation stattfinden kann. Der Prozess unterteilt sich in die Schritte: Entgasung, Erhitzen, Desodorierung/Stripping, Kühlung.

Innerhalb der Desodorierung muss eine gleichmäßige Verteilung des Stripping-Agens mit dem Öl sichergestellt werden. Hierfür wird der überhitze Dampf mit Hilfe von feinen Düsen (0,5-2,5 mm) oder Dampfauftriebsdüsen in das System überführt. Weiterhin kommen auch gepackte Säulen als Reaktoren zum Einsatz in denen der Dampf im Gegenstrom das Öl durchströmt. Die verunreinigte Gasphase wird über einen Dampfwascher von den Verunreinigungen befreit und kann dem System rückgeführt werden. [31]

Am Ende bestimmt jedoch immer das vorliegende Produkt die einzelnen Raffinationsparameter. So eignen sich je nach Ölsorte z.B. eine physikalische Raffination besser oder die Art des Bleichmittels muss auf die Farbgebung der unterschiedlichen Öle angepasst werden. Zusätzlich spielen die äußeren Einflüsse auf die Ölsaaten auch eine große Rolle, in Bezug auf die letztendlich vorliegende Zusammensetzung der Fettbegleitstoffe. Auch müssen in der Raffination Anpassungen an das Erntejahr oder Herkunftsland getroffen werden.

3.5 Epoxidierung

Epoxide sind durch ihr Drei-Ring System zweier Kohlenstoffatome mit einem Sauerstoffatom charakterisiert und bilden den einfachsten sauerstoffhaltigen Heterozyklen. Sie spielen eine wichtige Rolle als Intermediate in der industriellen Chemie. Dies beruht auf ihrer hohen Reaktionsfreudigkeit bedingt durch die herrschende Ringspannung von 115 kJ/mol einerseits und der im Oxiran vorliegenden Polarität. Der Epoxidring liegt planar vor und die Ringspannung ergibt sich aus den vorliegenden Bindungswinkeln, so wird durch die C-C Bindungslänge von 1,47 Å und der anliegenden Elektronennegativität des Heteroatoms (Bindungswinkel und -längen sind nicht gleich) der Bindungswinkel C-O-C auf 61°24' gestaucht (Vgl. Bindungswinkel Dimethylether 112°). Es wird vermutet, dass die sp² Orbitale der C-C Bindung mit den Sauerstoffatomorbital überlappen und sich somit für den Oxiranring ein Molekülorbital bildet, welches sich in der Mitte des Dreirings aufhält. ^[40] Durch die Ringspannung lassen sich somit leicht weitere Reaktionsmechanismen starten, welche Epoxide zu einem beliebigen Intermediaten machen. Zum Beispiel können Säure- und Basen katalysierte Reaktionen zu vicinalen und monofunktionalen Alkoholen aus Ethylenoxid führen, oder unter Verwendung von Ammoniak können Mono-, Di-, oder Trialkanolamine erzeugt werden. Weiterhin sind Epoxide in der Lage, über intramolekulare Umlagerungen z.B. mit Hilfe von Lewis-Säuren Carbonyl-Verbindungen sowie Allylalkohole auszubilden. ^[41]

Die erste kommerziell erfolgreiche Epoxidierung wurde 1859 von Wurtz veröffentlicht, in der er einen Syntheseweg für Ethylenoxid durch die Reaktion von Ethylenchlorhydrin mit wässriger Alkalilösung beschreibt. Heutzutage wird Ethylenoxid über direkte Oxidation von Ethylen mit Luft oder Sauerstoff mit Hilfe eines Silberkatalysators realisiert.

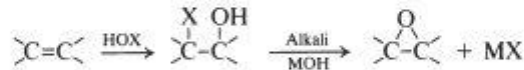
1. Oxidation of alkenes



- a. Direct oxidation $\text{O}_2/\text{catalyst, Ag}/100\text{--}500^\circ\text{C}$
 b. Inorganic oxidants e.g. chromic acid/permanganate
 c. Organic peroxides peroxy acids, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$
 d. Hydrogen peroxide H_2O_2

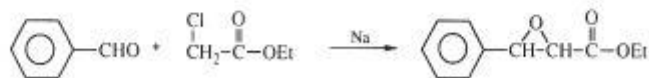
2. From halohydrin

Hypohalous addition to alkene and then cyclodehydrohalogenation

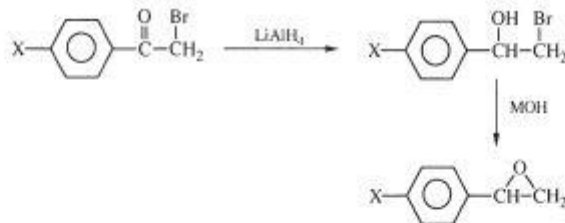


3. From α -halocarbonyl compounds

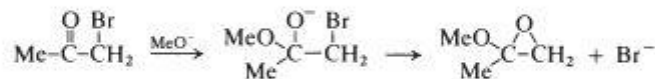
a. Darzen's condensation



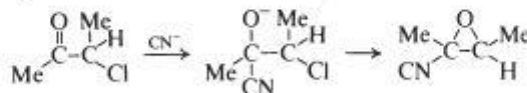
b. Reduction: lithium aluminium hydride



c. Addition of alkoxide ion, followed by ring closure



d. Addition of cyanide ion



e. Grignard reagent

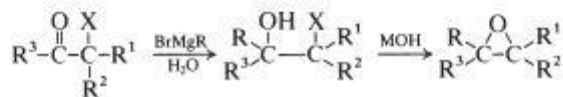


Abbildung 12 Zusammenfassung Synthesemethoden für Epoxide [40]

Es gibt sehr viele Methoden, um Epoxidringe zu synthetisieren, jedoch haben sich für die Herstellung von Harzsysteme zwei wesentliche Synthesewege etabliert.

- Reaktion von Halohydrinen mit Hydroxyverbindungen (z.B. Ethylenchlorhydrin mit Natriumhydroxid)
- Oxidation von ungesättigten Bestandteilen mit Hilfe von Peroxycarbonsäuren (ungesättigte Fettsäuren mit *m*CPBA)

3.5.1 Prileschajew-Epoxidierung

Die mit Abstand am weitesten verbreitete Epoxidierungsmethode für Alkene ist die Prileschajew-Reaktion, in der Peroxycarbonsäuren mit Alkenen zur Reaktion gebracht werden.

Die Reaktion wurde nach Nikolai Alexandrowitsch Prileschajew benannt, der sie 1912 veröffentlichte. Die Reaktion ist eine einstufige Reaktion und verläuft über einen bityklischen Übergangszustand. Eine Besonderheit dieses Übergangszustandes ist zudem, dass die C=C Achse des Olefins genau um 90° aus der Ebene der Peroxycarbonsäure gedreht ist. Dadurch wird dem Spiro-Übergangszustand erlaubt vier Elektronenpaare gleichzeitig zu verschieben. ^[42]

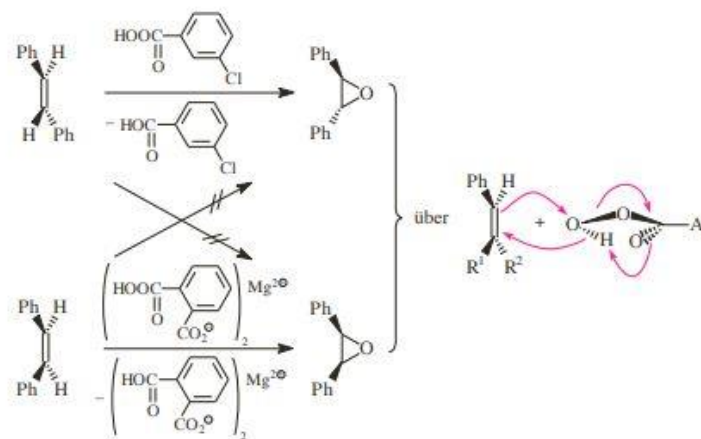
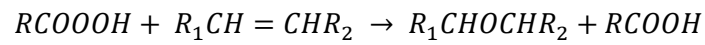
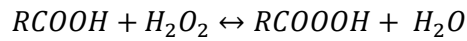


Abbildung 13 Epoxidierung mit Hilfe von mCPBA und MMPP mit gezeigtem Übergangszustand ^[42]

Die Reaktionsenthalpie beträgt ca. 250 kJ/mol, somit ist auf die Reaktionsführung besonders zu achten und gerade bei schnellen Epoxidierungsraten muss das Gemisch gekühlt werden. Für den Umsatz von Olefinen spielen verschiedene Aspekte noch eine große Rolle:

- Elektronenspendende Gruppen an der C=C – Bindung erhöhen die Reaktionsrate
- Cyclische Olefine reagieren schneller als offenkettige Olefine
- Elektronenziehende Gruppen an der Peroxycarbonsäure erhöhen die Reaktionsrate
- Hydrophile Lösungsmittel behindern die Reaktion durch Störung der intramolekularen Hydrogenbindung der Peroxycarbonsäure

Ein auf der Prileschajew-Reaktion aufbauender Ansatz ist die In Situ Herstellung der Peroxycarbonsäuren während des Epoxidierungsansatzes. Die Reaktion unterläuft in zwei Schritten, der Bildung der Peroxycarbonsäuren und der anschließenden Reaktion dieser mit den Olefinen.



Jedoch muss die erste Reaktion kontrolliert werden, da ansonsten die stark exotherme zweite Reaktion durchgehen kann. ^[43]

Trotz der weiten Anwendung und eingehenden Studien über verschiedene Systeme sowie Lösungsmittel und Puffersystemen, kommt es auch bei der Persäureroute zu Verunreinigungen des Produktes.

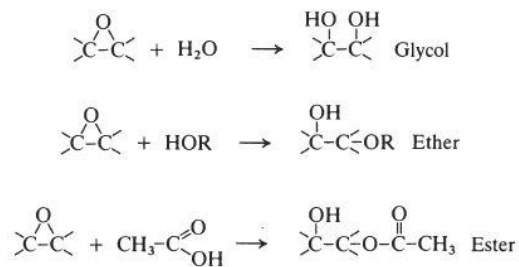


Abbildung 14 Auftretende Nebenreaktionen der Persäureroute ^[40]

Die Peroxycarbonsäure-Methode bietet unter anderem die Vorteile von hohen Epoxidierungsraten und einer guten Übertragbarkeit auf quantitative Ansätze. Nachteilig können für die Epoxidierung von Pflanzenölen, aufgrund der milden Reaktionsbedingungen, nicht angegriffene Doppelbindungen sein.

3.5.2 MEK-Epoxidierung

Dioxirane gehören zu den vielseitigsten Reagenzien für Epoxidierungsreaktionen. Sie erlauben die Übertragung des Sauerstoffes auf ein breites Spektrum an organischen Substraten. Die einfachste Form des Dioxiranes ist das Dimethyldioxirane mit Aceton als Ausgangsketon. Hier spielt der pH Wert eine entscheidende Rolle für die quantitative Umsetzung der Olefine. Je nach Art des verwendeten Ausgangsketons eignen sich verschiedene pH-Bereiche besser für die Reaktion. So ist für chirale Ketone ein höherer pH-Wert vorteilhafter, als es bei einfacheren Ketonen der Fall ist. ^[44]

Für die Epoxidierung von Pflanzenölen hat sich 2-Butanon (MEK = Methylethylketon) als besonders geeignet erwiesen. Es verläuft grundlegend wie die Shi-Epoxidierung mit denselben Vorteilen gegenüber der Prileschajew-Reaktion, jedoch besitzt sie auch gegenüber der Shi-Epoxidierung unter dem Aspekt der Epoxidierung von Pflanzenölen, weitere positive Effekte. ^[45]

- Keine stark exotherme Reaktion – Sicherheitsaspekte gerade bei größeren Ansätzen
- Säuregehalt während der Reaktionsführung – Anlagentechnische Aspekte
- Epoxide müssen nicht unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden
- Keine Problematik der Öffnung des Epoxidringes und Diol-Bildung
- MEK ist Katalysator und zugleich Lösungsmittel
- Einfachere pH-Regulierung

Die Reaktion erfolgt wie bei der Shi Epoxidierung katalytisch, die Reaktion startet mit der Übergabe des Sauerstoffes an das 2-Butanon im basischen Milieu unter Bildung von Sulfat zu Methylthyldioxiran. Anschließend kann der Sauerstoff über die beschriebenen Übergangszustände an das Olefin übertragen werden und die Reaktion zum Oxiran wird mit der Freigabe des Ketons zur erneuten Reaktion abgeschlossen.

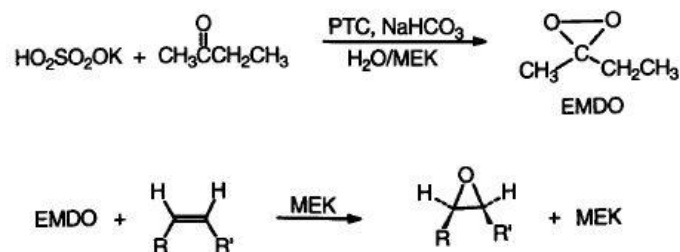


Abbildung 15 Katalytische Epoxidierung mit MEK ^[46]

Hinsichtlich der Reaktionsführung ergibt sich für die MEK-Epoxidierung trotz des gleichen Reaktionsmechanismus wie bei der Shi-Epoxidierung ein unterschiedlicher Reaktionsansatz. Aufgrund des Überschusses an Katalysator (Lösungsmittels) ist eine zwingende dauerhafte Einhaltung des pH-Wertes nicht so stark von Bedeutung, wodurch eine kontinuierliche Zugabe der Base überflüssig ist. Natriumhydrogencarbonat kann der anfänglichen Lösungsmittelphase hinzugegeben werden, hierdurch vereinfacht sich der apparative Aufbau. Zusätzlich ist es vorteilhaft die Kaliumperoxomonosulfat-Lösung in zwei Portionen zuzufügen, da sich für die Oxidationskraft des Oxone gezeigt hat, dass ca. 75% der Reaktion innerhalb der ersten 30 min. abläuft und anschließend exponentiell abnimmt.

3.5.3 Shi-Epoxidierung

Für die Herstellung von chiralen Epoxiden waren bereits viele Synthesewege bekannt, so konnten mit der Epoxidierung von Allylalkoholen große Erfolge in der enantioselektiven Epoxidierung erzielt werden. Zudem wurden mit cis-substituierten Olefinen und konjugierten tri-substituierten Olefinen gute selektive Ausbeuten erzielt. Ein großes Problem stellte die kostengünstige enantioselektive Umsetzung von trans-Olefinen ohne endstelligen Allylalkoholrest dar. ^[47]

Einen vielversprechenden Epoxidierungsansatz bot Yian Shi 1996 mit der Vorstellung seines In-Situ aus Peroximonosulfat hergestellten chiralen Dioxiranes, welches seine Stereoinformation über die des initialen Ketons anheftenden Seitengruppen überträgt. Zwar wurden bereits 1984 erste asymmetrische Epoxidierungen von Olefinen mit Hilfe von Dioxiranen vorgestellt, jedoch waren die damals verwendeten Ketone aufwendig herzustellen und Ausgangsprodukte teuer. Zudem wurden in den Anfängen der Dioxiran-katalysierten Epoxidierungsreaktionen geringe Enantiomerenüberschüsse von unter 50% erreicht. ^[48]

Der Arbeitsgruppe um Shi gelang, es ein günstiges Keton auf der Basis von D-Fructose zu entwickeln, womit hohe Ausbeuten und akzeptable ee's erreicht wurden. Das Keton besitzt folgende Eigenschaften, welche die Reaktionsführung begünstigen:

- Stereozentren liegen nahe der Reaktionszentren, wodurch die stereochemische Kommunikation zwischen Substrat und Katalysator verbessert wird
- Geschlossener Ring und ein quarternäres Zentrum um die Carbonyl-Gruppe verhindern die Epimerisierung des stereogenen Zentrums

- Eine Seite des Katalysators ist sterisch blockiert wodurch die Möglichkeiten der Annäherung an das Substrat limitiert ist.

Die Herstellung des Fructose Derivates erfolgt über Ketalisierung und anschließender Oxidation der D-Fructose.

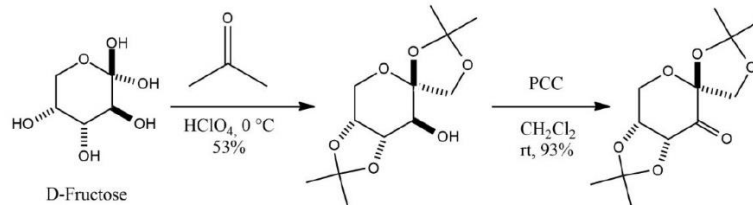


Abbildung 16 Bildung des Shi-Katalysators aus D-Fructose [47]

Ein für die Epoxidierungsreaktion geeignetes Oxidants besteht in Oxone einem Triplesalz aus Kaliumperoxomonosulfat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumsulfat. Das Kaliumperoxomonosulfat bildet mit dem Keton des Fructose Katalysators eine Peroxo-Verbindung aus und reagiert unter Abspaltung von SO_4^{2-} weiter zum Dioxiran. Der hiermit auf den Katalysator übertragene Sauerstoff kann nun je nach Anordnung der Substituenten des Olefins über einen spiro- oder planaren Übergangszustand zur Epoxidgruppe ausgebildet werden.

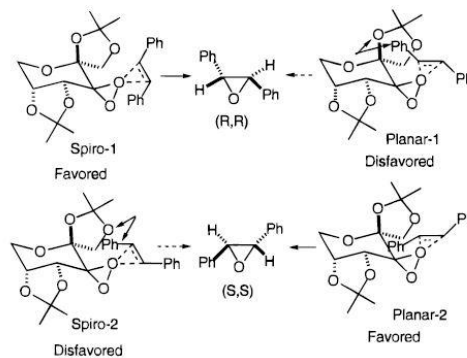


Abbildung 17 Übergangszustände des Dioxirans [48]

Die Shi-Epoxidierung stellt somit eine Sonderform der MEK-Epoxidierung dar. Die Reaktion verläuft in einem Zweiphasen-Gemisch, wobei die Reaktion über eine permanente Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat auf einem basischen Niveau von 10,5 gehalten wird. Der pH Wert spielt bei der Shi-Epoxidierung eine zentrale Rolle, da er zwei gegenläufige Effekte hervorruft. Die Epoxidierungsraten verlaufen bei moderaten pH Werten besser ab, jedoch begünstigen diese die

Bayer-Villiger Oxidation als Nebenreaktion, welche den Katalysator abbaut. Bei höheren pH Werten wird das Reaktionsgleichgewicht der Peroxoverbindung stärker zum Dioxiran gedrängt, wodurch die Nebenreaktion gehemmt wird, jedoch ist im basischen Milieu die Stabilität von Oxone stark verringert.

Der auf das Dioxiran abgegebene Sauerstoff wird nun an das Olefin je nach Substituentenanordnung über den Übergangszustand auf die Doppelbindung weitergegeben und anschließend liegt das Keton wieder in seiner Ausgangsstruktur vor.

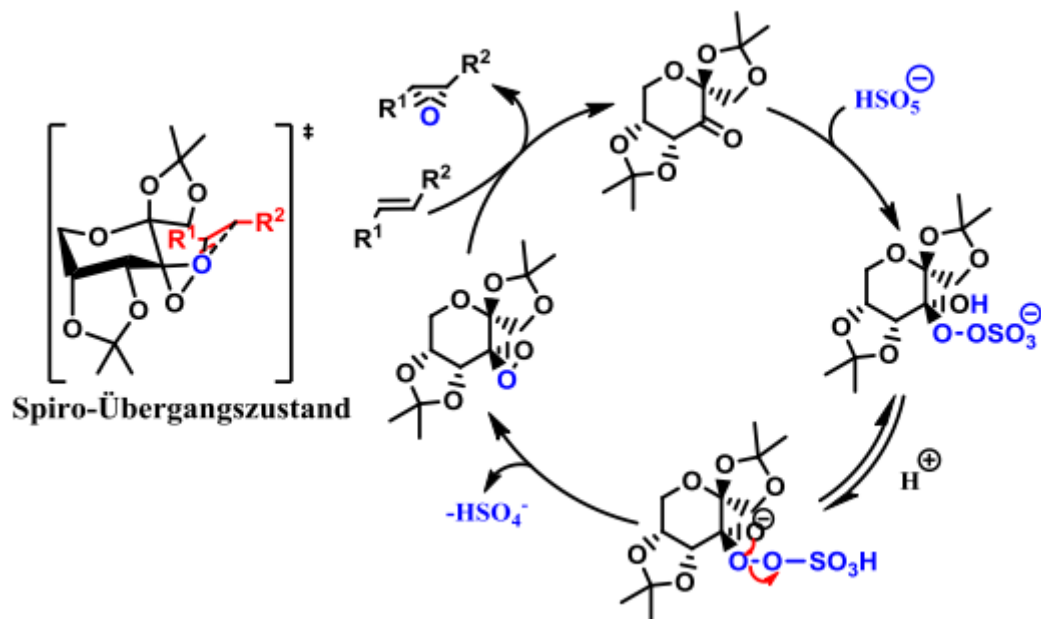


Abbildung 18 Reaktionsweg bei katalytischer Nutzung mit Fructose-Keton [49]

3.6 Duroplastische Vernetzungsreaktionen

Die Synthese von Polymeren aus Monomeren kann durch verschiedene Synthesereaktionen erfolgen.

Je nach Bildungsreaktion können die Reaktionen in folgende Gruppen unterschieden werden:

1. Kettenreaktion
2. Polykondensation
3. Polyaddition

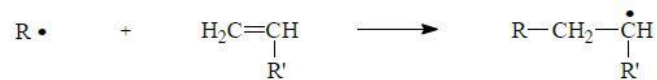
Die Monomere können unabhängig von der Bildungsreaktion, je nach Aufbau und Anzahl der reaktiven Gruppen, lineare und vernetzte Kunststoffe ausbilden. Die bekanntesten Kunststoffe bilden die Gruppe der linearen Kunststoffe, die Thermoplaste. Die Gruppe der (dreidimensional) vernetzten Kunststoffe werden je nach ihrem Vernetzungsgrad in hochdehnfähige Kunststoffe (Elastomere) und hochsteife Kunststoffe (Duroplaste) unterschieden. ^[50]

3.6.1 Kettenreaktion (Polymerisation)

Unter Kettenreaktionen werden diejenigen Polyreaktionen verstanden, bei denen gleiche monomere Ausgangsstoffe mit reaktionsfähigen Gruppen (Doppelbindungen, Epoxide) ohne Umlagerung oder Austritt irgendwelcher Molekülbestandteile Polymere ausbilden. Diese Polymerisationsreaktionen können wiederum anhand ihrer ablaufenden chemischen Mechanismen klassifiziert werden, jedoch verlaufen Sie in denselben Teilvorgängen, hier verdeutlicht am Beispiel der radikalischen Polymerisation:

1. Kettenstart

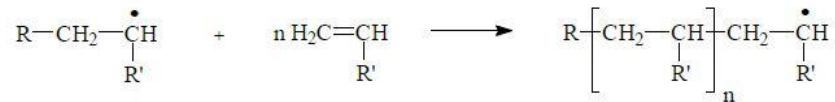
Initiatoren, welche dem Monomer zugefügt werden, erzeugen über einen Startanstoß durch homolytische Bindungsspaltung die ersten Radikale. Der Start kann z.B. durch Thermolyse, Radiolyse oder Elektrolyse erfolgen. Die so entstandenen Radikale greifen aufgrund ihres elektrophilen Charakters beispielweise in einem Alken vorliegende Doppelbindungen an.



Der Angriff der Radikale erfolgt aufgrund von sterischen Effekten und dem meist durch Substituenten hervorgerufenen +I-Effekt an der π -Bindung des unsubstituierten Kohlenstoffatoms. Das freie Elektron wiederum hält sich überwiegend in dem Bereich des substituierten C-Atoms auf.

2. Kettenpropagation

Das über die Startreaktion erzeugte Radikal kann nun wiederum in gleicher Weise ein neues Monomer unter Bildung eines größeren Radikals erzeugen.



Dieses so in seiner molaren Masse und Kettenlänge anwachsende Polymer würde sich um ein n -faches vergrößern, bis die zur Verfügung stehenden Monomere aufgebraucht sind oder eine Abbruchreaktion stattfindet.

3. Kettenabbruch

Die Polymerisationsreaktion wird beendet, sobald keine Regeneration der Startradikale stattfindet und alle wachsenden Radikalketten verbraucht sind. Durch die Vereinigung zweier Radikale unter Bildung einer kovalenten Bindung werden diese aus dem Reaktionsverlauf entfernt. So können sich zwei wachsende Radikalketten zu einem Makromolekül vereinigen, eine wachsende Kette mit einem Initiatorradikal verbinden oder eine Rekombination zweier Starterradikale stattfinden.

Die radikalische Polymerisation stellt den häufigsten verwendeten Reaktionsmechanismus der Kettenreaktion für Polymere da. Überwiegend werden mit diesem Verfahren die klassischen Thermoplaste, wie z.B. Polyethylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol, hergestellt. ^[51]

3.6.2 Polykondensation

Unter dem Begriff Polykondensation versteht man die sich wiederholende Verbindung von bi- oder polyfunktionellen Monomeren zu Polymeren unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen (z.B. H_2O , CH_3OH , HCl). Anders wie bei den Kettenreaktionen sind Polykondensationen zusätzlich dadurch gekennzeichnet, dass die vollständige Polymerisation nicht über eine Elementarreaktion, sondern über voneinander unabhängigen Einzelreaktionen entsteht. Dadurch entsteht der wesentliche Vorteil, dass Reaktionen beliebig unterbrochen und zu einem späteren Zeitpunkt fortgesetzt werden können. Gerade für die Kunststoffindustrie ergeben sich für die Prozesskette der Formteilherstellung enorme Vorteile, so können z.B. Formmassen entstehen welche lang lagerbar sind, gut in der Handhabung und nach Auftragsvolumen verarbeitet werden können.

Je nach Anzahl an reaktiven Gruppen innerhalb der beiden Reaktionspartner, entstehen bei z.B. einfach substituierten Monomeren niedermolekulare Verbindungen wie bei der Esterbildung von

Essigsäure und Ethylalkohol zu Ethylacetat und Wasser. Durch die Verwendung von zweifach substituierten Reaktionspartner kann eine Kettenfortpflanzung hervorgerufen werden, wodurch langkettige schwach verzweigte Polymere entstehen.

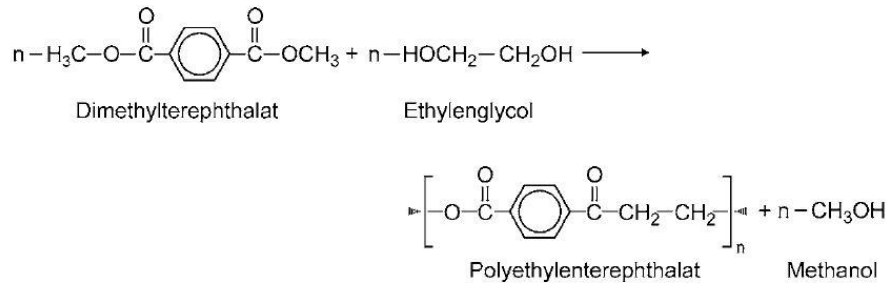


Abbildung 19 Polykondensation von den disubstituierten Reaktionspartnern Dimethylphthalat mit Ethylenglycol zu PET ^[50]

Sobald die verwendeten Reagenzien tri- oder polyfunktionellen Charakter aufweisen, sind diese dazu befähigt, engmaschige Raumnetzwerk-moleküle (Duroplaste) auszubilden. Diese Vernetzung erfolgt als Stufenreaktion und es bilden sich aus den vorhandenen Monomeren erst Oligomere. Die Fortbildung zu Polymeren kann zum einen durch weiteres Anfügen von Monomeren an die Oligokette erfolgen als auch durch den Zusammenschluss dieser. Zusätzlich können durch die Wahl der Monomere und das Mischen verschiedener Dicarbonsäuren weitere Funktionalitäten genutzt werden. So wird z.B. Maleinsäure verwendet, Doppelbindungen in die sich aufbauende Polymerkette einzubauen. Diese können anschließend verwendet werden, um die vorliegenden Ketten dreidimensional zu vernetzen.

Wichtige Vertreter für diese Polymerreaktion sind für zweifunktionale Monomere die Polyamide sowie Polysiloxane. Zu den Polymeren aus polyfunktionalen Monomeren zählen die Melamin-Formaldehyd-Harze sowie die Phenol-Formaldehyd-Harze.

3.6.3 Polyaddition

Der Begriff Polyaddition wird für diejenigen Reaktionen verwendet in denen bi- oder polyfunktionale Monomere sich zu Polymeren verbinden, ohne dass jedoch ein Reaktionsprodukt abgespalten wird. Die Bindungen gehen mit der gleichzeitigen Wanderung von Wasserstoffatomen einher. Wie bei der Polykondensation können je nach Anzahl der Funktionalitäten lineare- und vernetzte Kunststoffe synthetisiert werden. Je mehr zur Reaktion befähigte Gruppen die Monomere mitbringen desto engmaschiger kann das gewünschte Netzwerk ausgebildet werden. Die technisch bedeutendsten Werkstoffe bilden die Gruppe der Polyurethane und der Epoxidharze. Die Anwendbarkeit von PU

bietet z.B. ein breites Anwenderspektrum von Bauschäumen bis hin zu Schuhsohlen und Matratzen.
[50, 51]

Eine der technisch bedeutendsten und kontrovers diskutiertesten Epoxidharzsysteme ist das Bisphenol-A-Harz. Zur Produktion des Ausgangsharzsystems reichen lediglich zwei Substanzen mit denen sich die grundlegenden Eigenschaften des Kunststoffes, durch Einstellen des Molverhältnisses bewerkstelligen lassen. Hierfür reagieren anfänglich zwei Moleküle Epichlorhydrin mit einem Molekül Bisphenol-A unter Zugabe einer Base. Die hierdurch eingeleitete Ringöffnung bildet als Additionsprodukt ein Dianion.

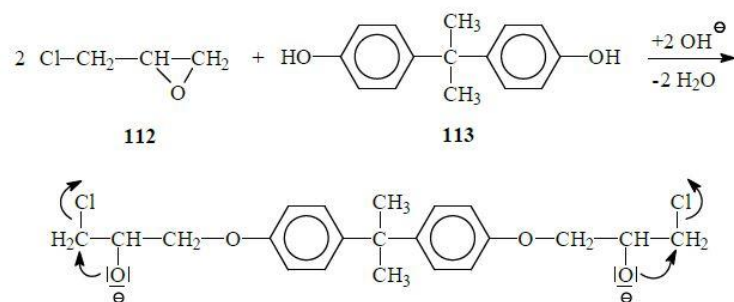


Abbildung 20 Bildung des Dianions aus zwei Epichlorhydrin und einem Bisphenol-A Molekül [51]

Die Reaktion wird durch die abschließende Substitution der zwei Chloratome durch Ringschluss und Bildung des Oxirans abgeschlossen. Mit einem gewählten Überschuss an Bisphenol-A lässt sich an das gebildete Dianion im basischen Milieu eine Kettenfortpflanzung weiterer Bisphenol-A Moleküle an die Kette bewirken. Durch die Verlängerung werden zusätzlich Hydroxyverbindungen in das wachsende Polymer eingebaut. Somit hat die mengenmäßige Zusammensetzung der Ausgangsstoffe maßgeblichen Einfluss auf den Kettenaufbau, Kettenlänge und Bildung von Hydroxylgruppen, welche wiederum ein breites Spektrum an werkstofftechnischen Eigenschaften zulassen.

Zudem lassen sich hier auch Ausgangswerkstoffe unterschiedlicher Viskosität herstellen, so können unter anderem in der ersten Reaktion Produkte erzeugt werden, welche nicht mehr flüssig und klebrig sind. Diese werden in einem anschließenden Härtingsprozess, unter Zufuhr von Wärme, mit den in das System eingebrachten Härtern dreidimensional vernetzt. Für die Quervernetzung der Epoxymonomere eignen sich Phtalsäuren, Anhydride, Isocyanate sowie aliphatische und aromatische Polyamine bzw. Polyamide. [51]

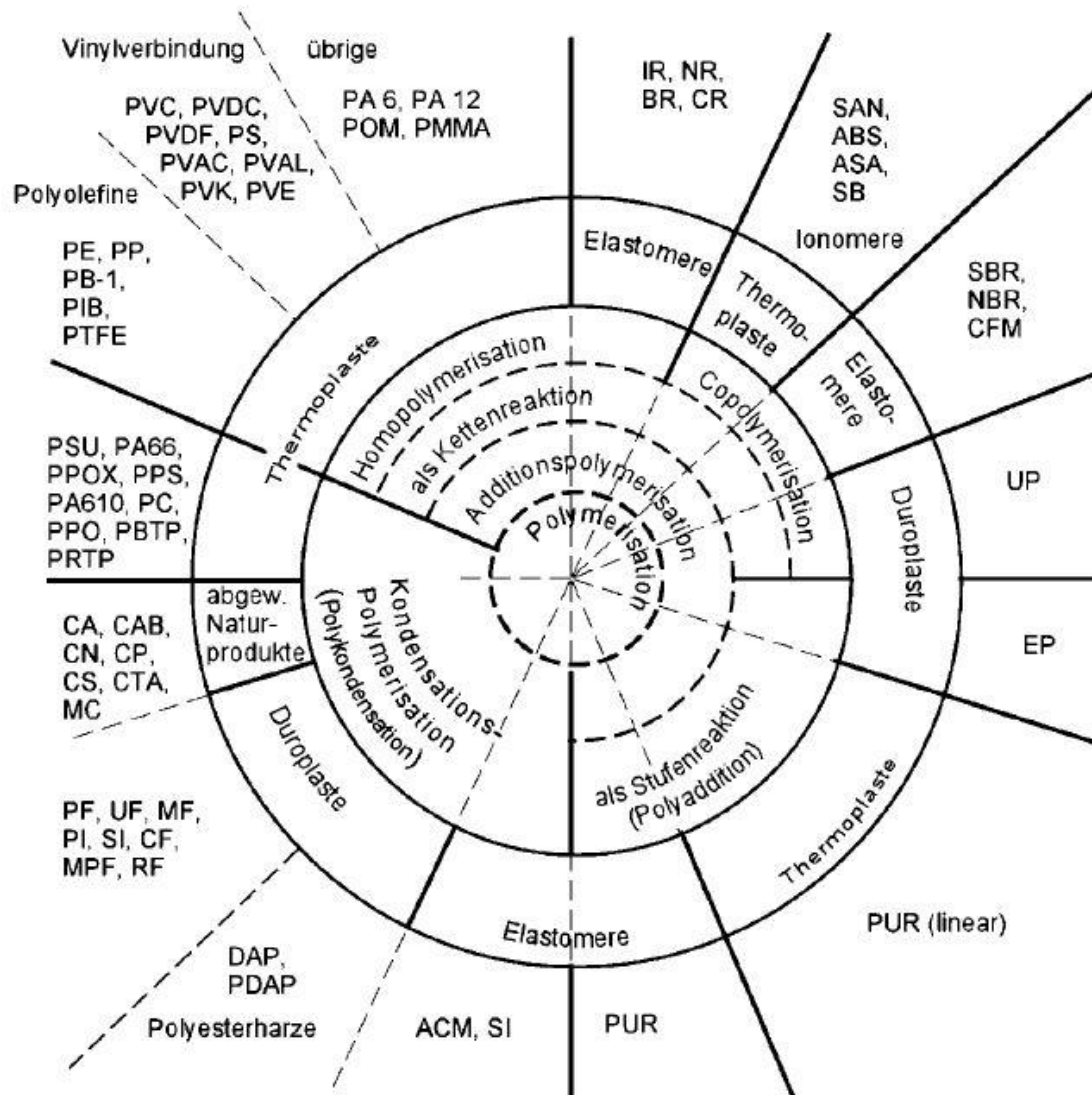


Abbildung 21 Kunststoffe und deren Vernetzungsreaktionen ^[50]

3.7 Naturfasern

Naturfasern begleiten die Menschheit schon seit dem Aufkommen der ersten Zivilisationen, sie besitzen ein weites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Der größte Anteil an Produktion und Verwendung von Naturfasern wird für den Textilsektor aufgebracht. Es konnten Funde von Textilien aus Baumwolle bis auf das Jahr 12.000 v.Ch. zurückdatiert werden. Zudem wurden bereits 1500 v.Ch. erste Spinnereien und Webereien für Baumwollkleidungen in Indien als Industriezweig aufgebaut. Flachfasern wiederum konnten bis auf das Jahr 6500 v.Chr. zurückdatiert werden.

Naturfasern können in die Bereiche Pflanzenfasern, tierische Fasern und mineralische Fasern unterteilt werden. ^[52]

Tabelle 4 Einteilung der Naturfasern in Pflanzenfasern, tierische Fasern und mineralische Fasern mit ausgewählten Beispielen [4]

Pflanzen	Bast	Flachs, Hanf, Kenaf, Abutilon
	Blätter	Ananas, Sisal, Abaca
	Samen	Baumwolle, Kokos, Kapok
	Früchte	Kokos, Luffa
	Gräser	Bambus, Tortora-Schilf
	Hölzer	Hartholz, Weichholz
Tiere	Wolle/Haare	Schaf, Alpaca, Kamel
	Seide	Seidenspinner, Spinnenseide
Mineralien	Asbest, Glas, Basalt, Mineralwolle	

Für die technische Verwendung von Naturfasern, ergeben sich je nach verwendeter Faser und je nach Faserverarbeitung und hergestelltem Halbzeug eine große Bandbreite an technischen Anwendungen. Zum Beispiel wird Miscanthus-Schilf als Verstärkung in Beton eingesetzt oder als Erosionsschutz von Böschungen. Besonderes ökologisches Potenzial besitzen Dämmstoffe auf der Basis von Naturfasern und Naturfaser-Verbundwerkstoffen.

Für die Verwendung innerhalb der Faserverbundwerkstoffe kommen für den Bereich der stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe überwiegend Pflanzenfasern aus Bast zum Einsatz. Hier spielen Flachs, Hanf sowie Kenaf, Jute und Ramie eine große Rolle. Diese werden weitestgehend zu Garnen, Geweben und Gewirken verarbeitet, wobei für die Verbundherstellung der hier beschriebenen Arbeit Vlieswerkstoffe in Form von Nadelfilzen zum Einsatz kamen. [4]

3.7.1 Chemische Zusammensetzung von Naturfasern

Der Begriff Fasern beschreibt langgestreckte Aggregate, deren Moleküle oder Kristallite in der Molekül-Längsrichtung überall gleichgerichtet sind. Im Fall der Naturfasern geschieht dies durch den Aufbau der Zellwände. Diese kommen überwiegend in den Stängeln vor und haben die Aufgabe dem Halm der Pflanze Stabilität und Flexibilität zu verleihen. Der Aufbau der Zellwände gleicht dem eines Verbundwerkstoffes und beinhaltet zugfeste Komponenten in Form von Cellulose-Mikrofibrillen sowie druckfeste Komponenten wie Hemicellulosen, Pektin und Lignin. Neben diesen Komponenten kommen zudem noch Aromate, Wachse und Lipide innerhalb der Zellwände vor.

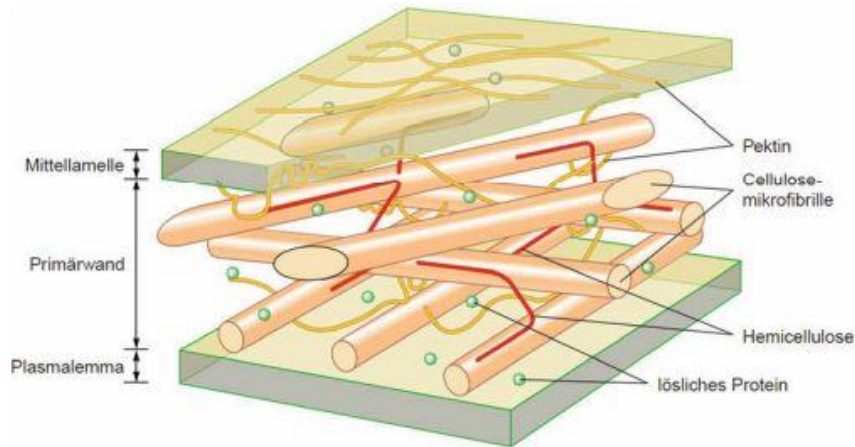


Abbildung 22 Schematische Aufbau von Pflanzenfasern ^[4]

3.7.1.1 Cellulose

Cellulose ist ein aus Glucose aufgebautes Polymer. In seiner einfachsten Form besteht Cellulose aus miteinander verknüpften Dimeren aus Glucose, welche über eine β -1,4-Bindung miteinander verknüpft sind. Diese Untereinheit wird Cellobiose genannt. ^[53]

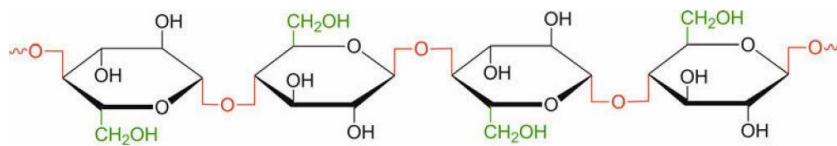


Abbildung 23 Strukturaufbau der Cellulose am Beispiel von zwei verknüpften Cellobiose-Einheiten ^[4]

Cellulose ist dazu befähigt, die Glucoseketten untereinander über Wasserstoffbrücken zu verbinden und somit geradlinige kristalline Strukturen auszubilden. Diese intramolekularen Verbindungen formen somit ein stabiles hydrophiles Polymer, die sogenannten Microfibrillen von 2-20 μm Durchmesser und 100-40.000 nm Länge. Diese Bereiche wechseln sich innerhalb der Kette mit weniger oder nicht-kristallinen Bereichen ab und haben einen großen Einfluss auf Funktionalität und charakteristische Merkmale der Fasern. ^[53]

3.7.1.2 Hemicellulose

Neben der Cellulose zählt die Hemicellulose zu den zweithäufigsten Polysacchariden innerhalb der Pflanzenfasern. Der Term Hemicellulose beschreibt einen Zusammenschluss mehrerer verschiedener Polysaccharide. Hemicellulosen kommen meist in heterogener Form vor und zeichnen sich dadurch aus, dass das Polymerrückrad anhand von β -1,4-glykosidischen Bindungen verknüpft ist. Den größten Anteil innerhalb der Hemicellulosen stellen die Xyloglucane. Sie bestehen aus β -1,4-verknüpften

Glukoseeinheiten, an denen über eine α -1,6-Verknüpfung Xylose-Einheiten seitlich verknüpft sind. Zusätzlich kommen anders verknüpfte Glucane, Mannane, Galactane, Arabinane und Xylane innerhalb der Hemicellulose vor. Die β -1,4-Verknüpfung erlaubt es den Polysaccharidketten untereinander und zudem mit den ebenfalls vorliegenden Celluloseketten Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Hemicellulosen bilden amorphe Bereiche innerhalb der mittleren Lamelle der Zellwände von Naturfasern. Die Zusammensetzung der Hemicellulosen variiert sehr stark je nach Pflanze und hängt unter anderem auch davon ab, in welchem Stadium sich die Pflanze gerade befindet. Wenn die vorher beschriebene Cellulose als Verstärkungsfaser innerhalb eines Verbundwerkstoffes gesehen werden kann, so fungiert die Hemicellulose als Matrix innerhalb der Pflanzenfasern. ^[53, 54]

3.7.1.3 Pektin

Pektine sind wie Hemicellulosen auch keine feste Stoffgruppe sondern ein Gemisch aus verschiedenen Zuckern. Ähnlich den Hemicellulosen bildet ein Polysaccharid-Rückrad den Grundbaustein der verschiedenen Pektine. Hierfür wird überwiegend α -D-Galacturonsäure über eine α -1,4 und zum Teil über β -1,4-Bindungen miteinander verknüpft. Dieses Rückrad wird teilweise durch den Einbau von α -L-Rhamnose unterbrochen wodurch es zu Verzweigungen innerhalb der Kette kommt. Zusätzlich können die Rhamnose-Bausteine noch oligomere Seitenketten aus den Zuckern Arabinose, Galactose und Xylose ausbilden. Weitere signifikante Eigenschaften des Pektins ergeben sich aus den Carboxylgruppen des Galacturonsäure Rückrades. Hier finden stellenweise Veresterungen mit Methylgruppen statt. In der Säureform können zusätzlich, u.a. durch Ca^{2+} Ionen, Brücken ausgebaut werden welche die Stabilität innerhalb des Pflanzengewebes beeinflussen können. ^[53, 55]

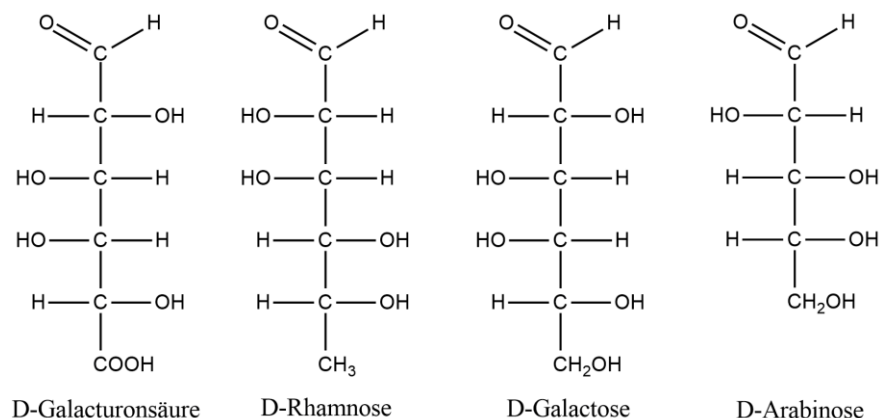


Abbildung 24 Hauptzucker der Pektinzusammensetzung in Fischer-Projektion

3.7.1.4 Lignin

Lignin ist ebenfalls ein Matrix-Polymer welches die Mikrofibrillen innerhalb der Pflanzenfasern umhüllt. Innerhalb von Naturfasern kommt Lignin nur in geringen Mengen vor, wohingegen es bei dem Verbundwerkstoff Holz bis zu 30% Anteil ausmachen kann. Lignin ist ein komplexes Vernetzungsprodukt aus Hydroxyphenylpropen-Verbindungen. Hauptsächlich wird Lignin durch die Monomere Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol aufgebaut.

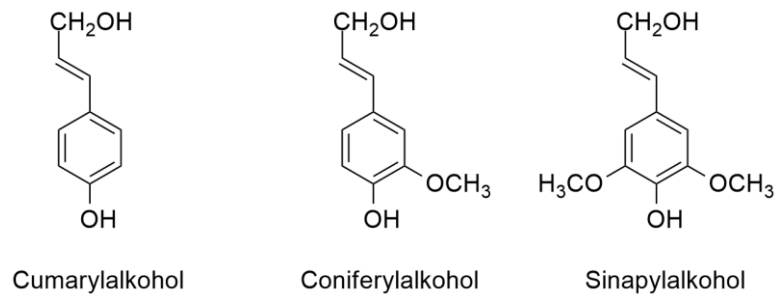


Abbildung 25 Monomere Bausteine des Lignins

Durch eine Vielzahl unterschiedlicher Bindungstypen erreicht Lignin eine sehr komplexe dreidimensionale Struktur von besonderem Aufbau. Bindungstypen sind unter anderem α - und β -Arylether-Bindungen. Das starke Netzwerk und die verschiedenen Bindungstypen machen Lignin äußerst resistent gegen mikrobiologische Zersetzung. Lignin assoziiert durch kovalente Bindung sehr stark an Hemicellulosen und Cellulosen innerhalb der Zellwand. ^[4, 53]

Je nach Zusammensetzung der verschiedenen Bestandteile innerhalb der Fasern ergeben sich je nach Pflanze unterschiedliche Eigenschaften. Zusätzlich spielt der Anbau (Verwendete Anbauflächen, Sorten, Temperatur, Feuchte, Nährstoffsituation, Erntezeitpunkt, Ernteverfahren, Aufarbeitung usw.) eine wichtige Rolle in Bezug auf die sich später ausbildenden mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 5 Zusammensetzung und Festigkeitswerte verschiedener Naturfasern ^[4]

Pflanze	Cellulose [%]	Hemicellulose [%]	Pektin [%]	Lignin [%]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Spez. E-Modul [N/mm ² /g/cm ³]
Flachs	60-81	14-21	0,9-3,8	2-5	343-1500	26-43
Hanf	57-92	6-22	0,8-2,5	2,8-13	310-1110	47
Jute	51-84	12-24	0,2-4,5	5-14	187-800	7-21
Ramie	68-85	3-17	1,9-2,1	0,-1	290-1060	29

3.7.2 Aufarbeitung von Pflanzenfasern

Neben den Anbaubedingungen haben vor allem die nachgeschalteten Prozesse der Fasergewinnung und Faseraufarbeitung eine große Bedeutung für die späteren Eigenschaften des Faserhalbzeuges.

Nach der Ernte der Baststängel folgt der Prozess der Faserextraktion. Diese hat zur Aufgabe die einzelnen Fasern zu separieren und ein Ablösen der Fasern von dem Kern zu vereinfachen. Hierfür werden die gummiartigen Substanzen der Faserbündel, insbesondere Pektin entfernt. Für den sogenannten Röst-Prozess kommen verschiedene Methoden zum Einsatz:

- Feldröste
- Wasserröste
- Chemische Röste
- Enzymatische Röste

Feldröste:

Dieses Verfahren spiegelt die einfachste Methode wieder, hierfür werden die Stängel für 2-8 Wochen auf dem Feld liegen gelassen. Die Zeitspanne variiert je nach gewünschtem Röstgrad und je nach Lage des Feldes (Temperatur, Niederschlag). Die Baststängel werden von Zeit zu Zeit gedreht, die Röste ist beendet sobald sich die Farbe der Fasern gräulich verfärbt und ein einfaches Ablösen der Fasern möglich ist. Während der Feldröste werden die Pektine durch Mikroorganismen degradiert. Das Verfahren zählt zu den verbreitetsten innerhalb Europas.

Wasserröste:

Mit Hilfe der Wasserröste können die besten Ergebnisse in Bezug auf Feinheit und Separation der Fasern erreicht werden. Traditionell werden hierfür Bündel von Baststängeln in fließendes Gewässer getaucht. Dies können zum einen ein in der Nähe gelegener Flussarm oder zum anderen befüllte Wassertanks sein. Die Dauer der Wasserröste liegt zwischen 10 und 14 Tagen, kann jedoch durch Beheizen der Tanks auf eine Temperatur von 30-40°C verkürzt werden. Durch diesen Vorgang kann im Vergleich zur Feldröste eine kontrollierbare Umgebung geschaffen werden und das Feld steht für eine evtl. Fruchtfolge zur Verfügung. Nachteile der Wasserröste sind der Einsatz von enormen Wassermengen und die Produktion von Abwässern. Nach Beendigung der Röste sind ein zusätzlicher Waschgang und ein Trocknen der Fasern notwendig.

Chemische Röste:

Innerhalb der chemischen Röste kommen alkalische Zusätze zum Einsatz, die die klebenden Verbindungen aufbrechen und so die Fasern von den Bastkernen lösen. Am gängigsten ist die Verwendung von Natriumhydroxid-Lösungen unter Zuhilfenahme von Gelierungsmitteln wie Ethylendiamintetraessigsäure. Andere Chemikalien wie Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsulfit können ebenfalls zum Einsatz kommen. Die chemische Röste wird durch folgende Parameter beeinflusst:

- Konzentration der Chemikalien
- pH-Wert der Lösung
- Stängel/ Flüssigkeits-Verhältniss
- Temperatur
- Behandlungsdauer
- Durchmischung

Durch den Einsatz der Chemikalien und das Einbringen von Hitze kann die Behandlungsdauer auf wenige Stunden verkürzt werden. Der Prozess ist gut regelbar, besitzt jedoch im Verhältnis zur Feld- und Wasserröste den ökologisch negativsten Impact.

Enzymatische Röste:

Durch den gezielten Einsatz von Enzymen sollen die bei der Wasserröste zum Einsatz kommenden Bakterien ersetzt werden. Durch den Einsatz können die Abwässer reduziert und unangenehme Begleiterscheinungen bei der bakteriellen Behandlung (Geruchsentwicklung) vermieden werden. Diese Methode wird aufgrund der Kosten jedoch nur für Bastfasern angewendet.

Nach der Röste werden die Baststängel nochmals zum Trocknen aufgestellt oder eingelagert. Durch diesen Vorgang schrumpfen die Bastkerne aufgrund des Trocknungsprozesses. Da die Fasern im Verhältnis einer sehr geringen Schrumpfung unterliegen lösen sich die äußeren Fasern von dem Kernsegment ab. Im nächsten Prozessschritt werden die Stängel durch sich gegenläufig drehende Walzen laufen gelassen. Der im Vergleich zu den Fasern sehr spröde Kern wird dadurch aufgebrochen und in kleine Stückchen zerbrochen. Die Effektivität des Brechens hängt stark von dem vorangegangenen Röstverfahren ab. Je besser die klebenden Bestandteile zwischen Fasern und Bastkern entfernt wurden, desto effektiver lösen sich Kernpartikel von den länglichen Fasern. Im

Anschluss durchlaufen die Fasern erneut zwei gegenläufige Walzen, jedoch sind diese ineinander verzahnt. Die Zahnung der Walzen verläuft nicht parallel zur Walze sondern leicht diagonal. Das daraufhin durchlaufende dritte Walzenpaar ist ebenfalls diagonal verzahnt jedoch in entgegengesetzter Richtung. Durch diesen Prozessschritt werden zusätzlich zu der Zerkleinerung des Bastkernes auch die Faserbündel aufgerieben, sodass am Ende sehr feine Fasern erhalten werden. Je nach Verwendung der Fasern werden diese z.B. bei der Weiterverarbeitung zu Nadelvliesen auf 6-10 cm Länge geschnitten und abgepackt. Für die Verarbeitung zu Garnen und Geweben müssten die Rohfasern durch das sogenannte „Hecheln“ noch weiter aufgearbeitet werden.^[52]

Die Verwendung von Naturfasern als Verstärkung innerhalb der Verbundsysteme bringt wesentliche Vorteile im Vergleich zu den bekannten Verstärkungsfasern. Naturfasern haben durch ihre geringe Dichte das Potenzial Gewicht einzusparen, da sie im Vergleich zu Glas fast 40% leichter sind. Hierdurch können vor allem im Automobilsektor neue Potenziale ausgeschöpft werden. Die Verarbeitung der Fasern ist auch unter gesundheitlichen Aspekten von Vorteil. Auch der aufgebrachte kumulierte Energieaufwand bei der Herstellung von Faserhalbzeugen liegt deutlich zugunsten der Naturfasern. So werden für die Herstellung von einem Kilogramm Glasfasermatten ca. 54,8 MJ/kg benötigt, wohingegen die Naturfasern mit gerade mal 9,7 MJ/kg auskommen. Naturfasern besitzen gerade in der Verwendung von Automobil- oder Dämmmaterialien den Vorteil, dass sie über einen sehr langen Zeitraum Kohlenstoff binden, was sich positiv auf die CO₂-Bilanz auswirkt. Trotz der vielen Vorteile gibt es auch Nachteile, welche beim Einsatz von Naturfasern zu beachten sind. Da nur begrenzt einheimische Fasern verfügbar sind, ist oft ein Import von nicht heimischen Fasern notwendig. Dies wirkt sich negativ auf die ökobilanzielle Betrachtung des späteren Produktes aus. Da es sich um ein Naturprodukt handelt, sind Schwankungen in Qualität und Quantität nicht auszuschließen. Der größte Nachteil der Naturfasern liegt jedoch an deren hydrophilem Charakter, die Wasseraufnahme macht oftmals eine weitere Behandlung der Fasern oder der fertigen Bauteile unumgänglich.

3.8 Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe begleiten den Menschen schon seit Urzeiten. Sobald erste Werkzeuge aus Holz und Knochen gefertigt wurden, benutzen die Menschen unbewusst die ersten von der Natur geschaffenen Verbundwerkstoffe. Die erste bewusste Kombination von Werkstoffen um deren spezifischen Eigenschaften zu nutzen, erfolgte bereits in Ägypten wo Mumiensärge aus geklebten Pergamentblättern gefertigt wurden. Israeli stellten zudem schon Ziegelsteine mit beigemischtem Strohhäckseln her. Mit der Erfindung von hochgradig dreidimensional vernetzter Polymere am Anfang des 20. Jahrhunderts bekamen die heute bekannten Laminataufbauten ihren Aufschwung. Wurde anfänglich noch überwiegend mit Cellulose verstärkten Phenolharzen gearbeitet, so wurden mit der Erfindung und Verbreitung von Glasfasern und neueren zur Verfügung stehenden Bindemitteln wie Polyester- und Epoxidharze dem Feld der faserverstärkten Verbundsysteme ganz neue Marktsegmente eröffnet.^[56]

Der große Vorteil der faserverstärkten Kunststoffe liegt darin, dass gezielt anwenderspezifische Anforderungen umgesetzt werden können. Durch die Vielzahl zur Verfügung stehender Bindemittel und der Auswahl an Faserhalbzeugen steht ein breites Portfolio zur Verfügung um maßgeschneiderte Lösungen für ein spezifisches Problem zu finden. Durch das Zusammenspiel von druckfester Matrixkomponente und zugfester Verstärkungsfaser ergeben sich u.a. folgende Vorteile:^[56]

- Hohes Leichtbaupotenzial
- Vielzahl physikalischer Eigenschaften (z.B. Dämpfung, thermische Stabilität, dielektrische Eigenschaften)
- Maßgeschneiderte Lösungen durch Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten
- Hohe Gestaltungsfreiheit und Flexibilität in der Fertigung

Für die Verstärkungswirkung und das Erhöhen der Festigkeit des Grundwerkstoffes müssen die Bedingungen nach Puck erfüllt werden:

- Die Verstärkungsfaser muss eine höhere Festigkeit als die Matrix aufweisen
- Die Verstärkungsfaser muss eine höhere Steifigkeit als die Matrix haben
- Die Matrix darf nicht vor der Faser brechen

Innerhalb der Kunststofflamine können die eingearbeiteten Fasern in den Ebenen in alle Richtungen angeordnet werden, in den Extremfällen liegen diese somit senkrecht oder parallel zur Zugrichtung vor. Bei Zugbelastung mit dem Faserverlauf wird die Bruchdehnung durch die Eigenschaft der Faser bestimmt. Bei Belastung senkrecht zur Faseranordnung bewirken diese jedoch eine Verringerung der

mechanischen Eigenschaften. Dies liegt an der Dehnungsvergrößerung und dem Ablösen der Faser von der Matrix. Wird ein Laminat aus mehreren Lagen oder aus Vliesstoffen aufgebaut überlagern sich die Effekte von gerichteter und senkrechter Faserbeanspruchung.^[57]

3.8.1 Ausgangsmaterialien

Matrix:

Die druckstabile Matrix besitzt die Aufgabe, die Verbindung zwischen den Fasern herzustellen und auftretende Spannungen auf diese zu übertragen. Des Weiteren hat die Matrix die Aufgabe die geometrische Lage der Fasern und die äußere Bauteilgestalt zu sichern und die Faser vor äußeren Einflüssen zu schützen. Zur Verfügung stehen thermoplastische- und duroplastische Kunststoffe wobei jeder dieser Werkstoffklassen in sich formgebend Verwendung als Werkstoff findet. Die beiden größten Unterschiede der beiden Kunststoffe liegen jedoch bei der Benetzungs- und Formgebungstemperatur. Thermoplaste müssen durch hohe Energiezufuhr aufgeschmolzen werden um die benötigte Viskosität zur Einarbeitung der Fasern zu erreichen. Für die spätere Formgebung muss erneut eine thermische Hürde überwunden werden (Spritzguss = Aufschmelzen oder Thermoforming = Erwärmung bis zum Erweichungspunkt). Das Aushärten der Kunststoffschmelze ist somit ein physikalischer Prozess, in dem durch Abkühlen der Thermoplaste ihr Erstarrungspunkt erreicht wird. Die Verarbeitung von Duroplasten gestaltet sich gerade im Punkt der Faserbenetzung einfacher, da die verwendeten Harze und Härter überwiegend in flüssiger Form vorliegen. Der eigentliche Aushärtevorgang erfolgt aufgrund der chemischen Reaktion von Harz und Härter unter Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerkes. Die Verstärkung mit Fasern dient dazu Schwächen der Werkstoffe aufzuheben und den Werkstoff auf ein höheres Niveau zu heben. Thermoplastische Werkstoffe wie z.B. Polyethylen besitzen eine geringe Biegefestigkeit, welche durch den Einsatz von kurzen Verstärkungsfasern erhöht werden kann. Duroplastische Systeme wie Epoxidharze können zwar für sich gesehen Verwendung finden (z.B. 2-Komponenten-Kleber), sind jedoch nicht zugstabil aufgrund ihres spröden Charakters. Hier können durch Gewebe aus Glas- oder Naturfasern die Festigkeiten extrem erhöht werden.^[56–58]

Faserverstärkung

Die Fasern haben die Aufgabe Steifigkeit und Festigkeit innerhalb des Verbundes zu erhöhen. Auch bei den Faserverstärkungen gibt es eine Vielzahl von Einflussgrößen welche je nach gewünschten Produkteigenschaften variiert werden können. Die erste Auswahl besteht in dem verwendete Faserursprung, jeder besitzt seine eigenen Vor- und Nachteile und muss individuell den erforderlichen Bauteileigenschaften gemäß (Gewicht, Steifigkeit, Festigkeit, Dehnung, Herstellungsverfahren, Bauteilkosten, Serienzahl) betrachtet werden. Zum Einsatz kommen Glas-, Kohle- und Synthefasern (z.B. Polyamid, Polypropylen), sowie die in Kapitel 3.7.1 beschriebenen Naturfasern pflanzlichen Ursprungs. Einen weiteren wichtigen Einfluss spielt die Verarbeitung der ausgewählten Fasern zu Faserhalbzeugen. Diese können unterteilt werden in:

- Nicht orientierte Kurzfasern
- Orientierte Kurzfasern
- Nicht orientierte Endlosfasern
- Orientierte Endlosfasern

Die Faserlänge und Orientierung spielt eine wichtige Rolle bei der Auswahl des verwendeten Herstellungsprozesses von Verbundwerkstoffen. So werden Kurzfasern überwiegend für die Herstellung von Pressmassen, Harzmatten oder Spritzverfahren eingesetzt. Endlosfasern bestehen aus parallel angeordneten Einzelfäden welche zu flächigen Halbzeugen wie unidirektionale Gelege, Gewebe, Gestricke und Multiaxialgewebe verarbeitet werden. Sie finden zum Beispiel Einsatz in der Herstellung von Prepregs, Organoblechen, Wickeltechniken und Handlaminaten.^[56]

Zusatzstoffe / Füllstoffe / Additive:

Eine abschließende Rezeptur innerhalb der Faserverbundsysteme ist eine sehr komplexe Entwicklung und ein von den Herstellern sehr gut gehütetes Geheimnis. Die beiden Hauptkomponenten, Harz und Härter der Matrixsysteme, sind i.d.R. bekannt. Durch den Zuschlag von weiteren Inhaltsstoffen können jedoch entscheidende Parameter eingestellt werden, welche maßgeblich den Einsatz des Verbundwerkstoffes mit bestimmen. Der Einsatz eines Initiators z.B. erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit und verkürzt wesentlich Zykluszeiten innerhalb der Fertigung, jedoch wird auch die Topfzeit verkürzt, was je nach Fertigungsart des Bauteils eine große Rolle spielt. Füllstoffe sind per Definition „feinteilige Substanzen in körniger oder Pulverform, die im Anwendungsmedium unlöslich sind“. Die geeignete Wahl des Füllstoffes kann die Eigenschaften des Duroplasten verbessern, wie Schwindung, Witterungsbeständigkeit, Oberfläche,

Chemikalienbeständigkeit, Brandverhalten, Abriebfestigkeit und Kostensenkung. Calciumcarbonat ist hierbei eine der gängigsten Anwendungen, da pro Volumenanteil weniger „teures“ Harz verwendet werden muss und zum anderen die Biegefestigkeit des Bauteiles erhöht wird. Ein weiterer Füllstoff ist Aluminiumhydroxid, dessen spezielle Eigenschaft eingelagertes Wasser ist, welches bei Temperaturen über 200 °C freigesetzt wird und die Umgebung abkühlt sowie Luftsauerstoff verdrängt. Deswegen wird es bevorzugt als Flammschutzmittel innerhalb der Matrixkomponenten eingesetzt. Biogene Alternativen können durch Holzmehl, Korkmehl oder den Einsatz von Lignocellulosepulvern dargestellt werden. Additive werden im Gegensatz zu den Füllstoffen nur in sehr geringen Mengen zugefügt, ebenfalls mit dem Ziel bestimmte Eigenschaften der Formmasse bzw. des Werkstückes zu verbessern. Jedoch wird bei den Additiven in erster Linie versucht die Verarbeitung und Qualität der Formmassen zu verbessern, die Verbesserung des Werkstückes geschieht indirekt. Wie bei den Füllstoffen gibt es auch eine Vielzahl von Additiven mit unterschiedlichen Wirkmechanismen. Grundlegend gilt jedoch, dass die Additive mit der Grundmatrix verträglich sein müssen und nicht aus dem Molekülverband migrieren. Zu den wichtigsten Additiven zählen Entlüfteradditive, welche in der Matrix oder an den Fasern aufgrund von oberflächenaktiven Substanzen stabilisierte Luftblasen entfernen. Netz- und Dispergieradditive haben die Aufgabe Grenzflächen der eingebrachten Festkörper (z.B. Füllstoffe) von Fest/Gas zu Fest/Flüssig umzuwandeln. Des Weiteren werden Reagglomerationen der im Dispergierungsprozess zerkleinerten Partikel unterbunden und eine Sedimentation dieser verhindert. ^[58]

Trennmittel:

Trennmittel sind für einen reibungslosen Produktionsablauf z.B. innerhalb des Heißpressens unerlässlich. Sie bilden einen Grenzfilm zwischen Form und duroplastischer Matrix des Verbundwerkstoffes. Hierdurch wird eine spätere Entformung des Bauteils aus dem Presswerkzeug vereinfacht. Des Weiteren beeinflusst das Trennmittel auch die Oberfläche des Werkstückes, so können durch die Wahl des Trennmittels z.B. unterschiedliche Glanzgrade eingestellt werden. Trennmittel können als interne Trennmittel direkt in die Harzmatrix gemischt oder als externes Trennmittel vor der Fertigung des Bauteils auf die Presswerkzeuge aufgebracht werden. Als internes Trennmittel kann auf den Einsatz von Metallseifen wie Zink- und Calciumstearat zurückgegriffen werden. Externe Trennmittel können feine Wachsgranulate, welche in die heiße Form gepinselt werden, oder silikonbasierte Emulsionen auf lösungsmittelhaltiger Basis sein, welche in die Form aufgesprüht werden.

3.8.2 Herstellungsverfahren PREPREG

Prepregs stehen für PREImPREGnated sheet materials und bezeichnen die Grundmaterialien Harz/Härter (inkl. Füllstoffe und Additive) und Fasern, welche zu ebenen Halbzeugen aufgearbeitet wurden. Diese werden zur Formgebung und finalen Aushärtung unter Druck und Temperatur gesetzt. Hierzu können entweder Heißpressen oder Autoklaven zum Einsatz kommen. Der entscheidende Faktor bei der Herstellung von Pregpregs ist die Imprägnierung des Faserhalbzeuges mit der flüssigen Harzmatrix. Für die Prepregherstellung kommen häufig Gelege, Gewebe oder Nadelvliese zum Einsatz. Diese sind offenmaschig und somit poröse Materialien. Die Imprägnierungsmechanismen werden auf folgenden Grundgleichungen aufgebaut:

- Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung inkompressibler Flüssigkeiten)
- Impulserhaltung (Bewegungsgleichung für Harzfluss)
- Thermisches Gleichgewicht (Wärmeleitung mit Energieerhaltung)
- Reaktionskinetik (exotherme Aushärtungsreaktion des Harzes)

Die Imprägnierung von trockenen Fasern wird durch die Füllung der Poren innerhalb des textilen Halbzeuges mit der flüssigen Matrix beschrieben. Dies lässt sich durch das Gesetz von Darcy modelhaft darstellen. Dabei spielen die Durchlässigkeit der Fasern, deren Querschnittsfläche und Länge des Filters (Fasergewebe) eine Rolle. Die Durchlässigkeit wiederum ist abhängig von der Viskosität der Harzmatrix. Ein gängiges Verfahren zur Imprägnierung von Faserhalbzeugen der Prepregherstellung ist das Schmelzharz-Verfahren. Dabei wird die formulierte Harzrezeptur durch Erhitzung auf eine für das Faserhalbzeug geeignete Viskosität gebracht und mechanisch über Rakel gleichmäßig auf dem Faserhalbzeug verteilt. Die so entstandenen Halbzeuge reagieren jetzt je nach verwendetem Harzsystem auf ihr benötigtes Viskositätsniveau. Im Anschluss daran können die Halbzeuge bis zur Verarbeitung eingelagert werden. Die Stabilität der entstandenen Prepregs kann unter anderem durch Lagerung in Kühlräumen oder Tiefkühlern deutlich erhöht werden. Harzsysteme, welche mit sogenanntem B-Staging arbeiten, verwenden zwei unterschiedliche Polymerisationsmechanismen oder Harz/Härtervarianten. Nach dem Eindicken erreicht das Prepreg einen quasistatischen Zustand, in dem die restlichen Reaktionspartner inert in der Matrix verweilen. Erst durch das Einbringen von Hitze innerhalb des Presswerkzeuges wird die Viskosität erniedrigt und die zweite Vernetzungsreaktion gestartet, wodurch das Formteil vollständig durchpolymerisiert und ausgehärtet wird.

4 Material und Methoden

4.1 Anbau der Ölsamen und Pflanzenfasern

Die Kultivierung von *Abutilon theophrasti* und *Camelina sativa* wurde auf dem Versuchsfeld der Technischen Hochschule Bingen (Rheinland-Pfalz) durchgeführt. Für *C.sativa* und für *A.theophrasti* begann die Aussaat Mitte April. Bedingt durch die geografische Lage fanden die Pflanzen milde klimatische Bedingungen vor, mit einem Temperaturdurchschnitt von 15-17,5 °C (April bis Oktober) und einem durchschnittlichen Niederschlag von 200-300 mm (April bis Oktober). Für die Anbauphase lagen moderate Temperaturen mit wenig Niederschlägen und einer im Vergleich sehr langen Sonnenzeit von 209.5 Stunden im Durchschnitt von April bis September vor. (vgl. Sonnendauer 181 Std. Durchschnitt von 1961 bis 1990)

Tabelle 6 Klimawerte für Bingen am Rhein, Durchschnitt im Monat

Monat	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September
Temperatur [°C]	5,3	9,5	12,9	16,3	20,2	19,6	13,0
Niederschlag [l/m ²]	50	39	20	62	40	63	56
Sonnendauer [Std.]	144	239	190	220	248	223	137

4.2 Bestimmung des Gesamtölgehaltes

Die Bestimmung des Gesamtölgehaltes erfolgte über eine Fest-Flüssig Extraktion der Ölsamen mit n-Hexan (1-Methylpentan ROTIPURAN® ≥99%, p.a., ACS; Carl Roth GmbH & Co.KG) mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsanlage und eine anschließende Verrechnung des im Rundkolben aufgefangenen Öles mit dem Gewicht der eingesetzten Ölsamen. Die Aufbereitung und Durchführung erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 659. Hierfür wurden 15 Gramm der Ölsamen für 15 Sekunden in einer Flügelbrechermühle gemahlen und in eine tarierte Extraktionshülse aus Cellulose (Extraktionshülsen-Rotilabo; Carl Roth GmbH & Co.KG) auf 10 Gramm (± 0,1 g) eingewogen (Analysenwaage ABJ 220-4NM, KERN & SOHN GmbH) und in den Soxhletaufsatz eingesetzt. Ein 250 ml Rundkolben wurde mit n-Hexan getrocknet und mit einigen fettfreien Siedesteinchen befüllt und für eine Stunde bei 80 °C in einem Laborofen (E115, Fa. BINDER GmbH) ausgeheizt. Anschließend wurde der Rundkolben in einem Exsikkatorschrank auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen und im Anschluss mit 200 ml n-Hexan befüllt. Nach 4 Stunden laufender Extraktion wurde die Hülse aus der Apparatur entfernt und

in einem Trockenschrank bei 60 °C das in der Hülse verbleibende Extraktionsmittel ausgegast. Die in der Hülse vorliegenden Samen wurden in einem zweiten Mahlvorgang erneut gemahlen und in die Hülse rückgeführt. Die in der Mühle verbleibenden Samenreste wurden mit einem in Hexan getränkten Wattetupfer aus der Mühle aufgenommen und mit in die Extraktionshülse gegeben. Das Extraktionsmittel wurde auf 200 ml aufgefüllt und die Extraktion nach Erreichen der Tropfgeschwindigkeit erneut für 2 Stunden laufen gelassen. Anschließend wurde die Hülse erneut entnommen und das verbleibende Extraktionsmittel im Trockenschrank ausgasen gelassen. Die extrahierten Samen wurden wiederum gemahlen und unter Zuhilfenahme eines frischen Wattetupfers erneut in die Hülse übertragen. Nachfolgend wurde das Extraktionsmittel erneut aufgefüllt und die Extraktion wiederum für 2 Stunden durchgeführt. Im nächsten Schritt wurde die Hülse entfernt und das in der Apparatur verbleibende n-Hexan in den Rundkolben überführt. Dieser wurde an einen Rotationsverdampfer (Rotavapor R-124, BÜCHI Labortechnik GmbH) angeschlossen und bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C unter Vakuum (Wasserstrahlpumpe) bei 95 Umdrehungen pro Minute für 20 Minuten abrotiert. Anschließend wurde der Rundkolben für 12 Stunden bei 80 °C in einem Trockenschrank eingelagert. Nach der Trocknungszeit wurde der Rundkolben in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und das aufgefangene Öl mit Hilfe einer Analysenwaage ausgewogen. Die Berechnung des Gesamtölgehaltes ergab sich aus dem Gewicht der eingesetzten Samen im Verhältnis zu dem extrahierten Öl innerhalb des Rundkolbens.

$$w = \frac{m_2}{m_1} * 100$$

m_1 = Masse der Prüfmenge in Gramm

m_2 = Masse des getrockneten Extrakts in Gramm

Das Endergebnis wurde auf eine Dezimalstelle angegeben und aus dem arithmetischen Mittelwert einer Doppelbestimmung berechnet.

4.3 Ölgewinnung

4.3.1 Fest-Flüssig Extraktion

Die Extraktion wurde mit Hilfe eines Soxhlet-Extraktors realisiert. Hierfür wurden die gelagerten Samen portionsweise mit Hilfe einer Flügelbrechermühle für 15 Sekunden gemahlen. Anschließend wurden jeweils 30 Gramm der gemahlten Samen in eine Extraktionshülse aus Zellulose (Extraktionshülsen-Rotilabo; Carl Roth GmbH & Co.KG) überführt. In einen 250 ml Rundkolben wurden Siedesteinchen sowie 210 ml n-Hexan (1-Methylpentan \geq 95% zur Synthese; Carl Roth GmbH

& Co.KG) gefüllt und dieser anschließend in einem Heizpilz angebracht und die befüllte Soxhlet-Apparatur auf diesem angebracht. Nach einer Extraktionszeit von 1 Stunde wurde die Hülse entfernt und eine frische Hülse mit frisch aufbereiteten Samen in die Soxhlet-Apparatur eingebracht, zusätzlich wurden 40 ml frisches n-Hexan aufgefüllt. Nach einer weiteren Stunde Extraktionszeit wurde die flüssige Phase des Rundkolbes in einen 210 ml Erlenmeyerkolben überführt und 210 ml frisches n-Hexan sowie frische Samen in den Extraktionsaufbau eingebracht. Der beschriebene Vorgang wurde noch einmal wiederholt, womit insgesamt 120 Gramm Samenmaterial in einem Durchgang verarbeitet wurden. Der Extraktionsansatz wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers (Büschli Rotivapo 20) mit 80 Umdrehungen pro Minute bei 40 °C Badtemperatur unter Zuhilfenahme einer Wasserstrahlvakuumpumpe eingengt. Anschließend wurde die Flasche für 12 Stunden bei 60 °C in einem Laborofen gelagert und warmfiltriert. Hierfür wurde ein Büchnertrichter mit Rundfilter (Rotalibo Rundfilter Typ 113A; Carl Roth GmbH & Co.KG) unter Zuhilfenahme einer Saugflasche mit angeschlossenem Wasserstrahlvakuum verwendet. Das so hergestellte Trüböl wurde in Laborglasflaschen gefüllt und die Luftphase in der Flasche wurde anschließend mit Stickstoff (Alphagaz 1 Stickstoff; Air Liquide Deutschland GmbH) ausgespült und die Flasche verschlossen und bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C eingelagert.

4.3.2 Lochseiherr-Schneckenpressen

Die eingelagerten Samen von *C. sativa* und *A. theophrasti* wurden mit Hilfe einer Lochseiherr-Schneckenpresse (Kern Kraft screw-press GmbH) weiterverarbeitet. Für die Samen des Leindotters wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 45 Umdrehungen pro Minute und eine Pressdüse von 10 mm gewählt. Der Abstand von Schnecke zu Pressdüse wurde auf 3,5 mm eingestellt. Nach Erreichen eines kontinuierlichen Öl- und Presskuchenaustrittes wurden die ersten aufgefangenen 500 ml Trüböl verworfen und die folgenden 750 ml Trüböl in einer Laborglasflasche gesammelt und die in der Flasche verbleibende Gasphase mit Stickstoff (Alphagaz 1 Stickstoff; Air Liquide Deutschland GmbH) ausgespült, verschlossen und bis zur weiteren Verarbeitung bei 4 °C gelagert.

Die Samen der Schönmalve wurden ebenfalls mit der Lochseiherr-Schneckenpresse weiterverarbeitet. Hierzu wurden ein Vorschub von 30 Umdrehungen pro Minute, eine Pressdüse von 14 mm und der Spalt an der Pressdüse auf 4,2 mm eingestellt. Nach Erreichen eines kontinuierlichen Austrittes an Öl und Presskuchen wurden die ersten 500 ml aufgefangenes Trüböl ebenfalls verworfen. Die anschließend gesammelten 750 ml Öl wurden ebenso in einer Laborglasflasche mit nachgeschalteter Stickstoffspülung verschlossen. Das gewonnene Öl von *A. theophrasti* wurden bis zu seiner weiteren Verwendung bei 4 °C eingelagert.

4.4 Raffination

Für die Raffination wurden vier Verfahren herangezogen und im Labormaßstab mit den beiden Pflanzenölen miteinander verglichen. Als Öle kamen sowohl kaltgepresste Öle von *C. sativa* und *A. thephrasti* als auch extrahierte Öle zum Einsatz. Die Raffinationsmethode unterteilt sich grundlegend in vier Stufen.

1. Zugabe von Wasser und Zitronensäure sowie Adsorption mit Hilfe von Silikaten (I) oder Cellulose (II) und anschließender Filtration
2. Entsäuerung mit wässriger Natronlauge (III) oder Ammoniaklösung (IV) und anschließender Zentrifugation
3. Neutralisation des Öles mit Zitronensäure und Bleichung mit Bleicherde und Aktivkohle
4. Hitzebehandlung bei 110 °C für 2 Stunden

Durch die Wahl der Adsorbens sowie der Entsäuerungsmittel werden jeweils vier verschiedene Raffinate (I-IV) für die zwei Öle erhalten.

Für den ersten Schritt der Raffination wurden 100 g des Öles in ein Becherglas gefüllt und auf einem beheizbaren Magnetrührer mit angeschlossenem Pt100 Thermoelement (RSM-10HS, Phoenix Instrument GmbH) bis zu der gewünschten Öltemperatur von 90 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 0,15 Gew-% bezogen auf das eingewogene Öl einer 50-prozentigen Zitronensäurelösung (Zitronensäure; Carl Roth GmbH & Co.KG) hinzugefügt und für 15 min gerührt. Im nächsten Schritt wurden 0,2 Gew-% Wasser hinzugefügt und für weitere 15 min intensiv gemischt. Darauf folgend wurde das Öl auf 120 °C erwärmt und es wurden 5 Gew-% Florisil® (Carl Roth GmbH & Co.KG) oder entsprechend Cellulose zugegeben. Nach einer Verweilzeit von 30 min wurde das Öl auf 80 °C abgekühlt und über einen Faltenfilter filtriert.

Im zweiten Schritt der Raffination wurden 150% der benötigten Menge (berechnet aus Säurezahl der Rohöle) einer 10%igen NaOH-Lösung oder entsprechend einer 4%igen Ammoniaklösung hinzugefügt (Natriumhydroxid $\geq 98\%$, p.a., ISO, in Plätzchen; Ammoniaklösung 30% ROTIPURAN® 30%, p.a., ACS Carl Roth GmbH & Co.KG) und erneut für 25 min bei 85 °C gerührt. Der anfallende Soapstock wurde in einer Zentrifuge (Rotanta 460R, Andreas Hettich GmbH & Co.KG) bei 4000 rpm für 25 min bei 40 °C abzentrifugiert. Der Überstand wurde wiederum mit 2 Vol% Wasser in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt und die wässrige Phase verworfen. Dieser Vorgang wurde wiederholt und anschließend wurden 1,5 Gramm Natriumsulfat (Natriumsulfat wasserfrei Reag. USP zur Analyse, ACS, ISO; AppliChem GmbH) zugefügt. Die anschließende Bleichung erfolgte mit 1 Gramm einer 1:1

Mischung bestehend aus Tonsil® (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) und Aktivkohle (Aktivkohle pulv., für Entfärbzwecke, phosphorsäureaktiviert, Carl Roth GmbH & Co.KG) für 20 min bei 90 °C unter ständigem Rühren. Im Anschluss wurde das Öl für zwei Stunden bei 110 °C nochmals gerührt und abschließend über einen Faltenfilter in das Lagergefäß überführt.

4.5 Bestimmung der Fettkennzahlen

4.5.1 Bestimmung der Iod-Zahl

Die Bestimmung der Iod-Zahl wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 3961 – Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Iodzahl durchgeführt, welche per Titration über einen Farbumschlag eines Iodkomplexes mit den Doppelbindungen der Triacylglyceride bestimmt wird. Über die erwartete Iodzahl wurde anhand der Tabelle aus DIN EN ISO 3961 eine Menge von 0,15 g Öl ($\pm 0,0005$ g) mit Hilfe einer Analysenwaage (ABJ 220-4NM, KERN & SOHN GmbH) in einen getrockneten 500ml Erlenmeyer Kolben eingewogen. Anschließend wurden 20 ml einer 50 Vol-% Mischung aus Cyclohexan (Rotipuran $\geq 99,5\%$, p.a., ACS, ISO; Carl Roth GmbH & Co.KG) und Essigsäure (Rotipuran 100% p.a.; Carl Roth GmbH & Co.KG), sowie 25 ml einer 0,1 mol Iodlösung nach Wijs (Wijs-Lösung 0,1 mol ICl/I – 0,2N; Carl Roth GmbH & Co.KG) eingefüllt. Der Kolben wurde kurz geschwenkt und für eine Stunde an einem trockenen und dunklen Ort gelagert. Nach Beendigung der Lagerzeit wurden 20 ml einer 100 g/l Kaliumjodid Lösung (Kaliumjodid $\geq 99,5\%$, p.a., ISO; Carl Roth GmbH & Co.KG) sowie 150 ml VE-Wasser zugegeben. Im Nachhinein wurde die Mischung mit einer hergestellten 0,1 mol/l Natriumthiosulfat Standardmaßlösung (Natriumthiosulfat Pentahydrat $\geq 99,5\%$, p.a., ACS; Carl Roth GmbH & Co.KG) titriert, bis ein komplettes Verschwinden der gelben Färbung auch bei weiterem schütteln bestehen blieb. Nach Zugabe von einigen Tropfen Stärkelösung wurde weiterhin mit Natriumthiosulfat titriert bis die entstandene blaue Färbung ebenfalls verschwunden war. Parallel wurde die Bestimmung der Blindlösung für jede Messserie durchgeführt. Hierfür wurde ein Ansatz nur mit Lösemittel und Reagenzien jedoch ohne Prüfmenge hergestellt und dessen Verbrauch an Natriumthiosulfat Lösung wurde notiert.

Die Iodzahl wurde angegeben in Gramm je 100 g Fett/Öl und wurde nach folgender Gleichung berechnet.

$$IZ = \frac{12,69 * c * (V_1 - V_2)}{m}$$

Mit:

c = Konzentration der Natriumthiosulfatlösung in Mol je Liter

V_1 = Verbrauchtes Volumen der Blindprobe an Natriumthiosulfatlösung in Millilitern

V_2 = Verbrauchtes Volumen der Probe an Natriumthiosulfatlösung in Millilitern

m = Masse der Prüfmenge in Gramm

Die Bestimmung der Iodzahl wurde pro Ölsorte mindestens drei Mal durchgeführt und der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt.

4.5.2 Bestimmung der Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl wurde in Anlehnung an die Norm EN ISO 660 – Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Säurezahl und der Azidität durchgeführt.

Das Verfahren beruht auf Titration der vorliegenden Säuren mit Hilfe eines Indikators und einer Kaliumhydroxid-Lösung. Anhand der erwarteten Säurezahlen der beiden Rohöle zwischen 1 und 4 wurden 10 g ± 0,02 g Öl in einen getrockneten 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Für die Prüfung der raffinierten Pflanzenöle wurde eine Prüfmenge von 20 g ± 0,05 g Öl verwendet. Anschließend wurden dem Öl 50 ml eines Lösungsmittels bestehend aus 50 Vol% Ethanol (ROTIPURAN® ≥99,8%, p.a.; Carl Roth GmbH & Co KG) und 50 Vol% Diethylether (ROTIPURAN® ≥99,5%, p.a., stab; Carl Roth GmbH & Co.KG) zugesetzt. Die Probe wurde mit Hilfe eines Magnetrührers bis zum vollständigen Lösen des Öls gerührt. Anschließend wurde die Untersuchungsprobe mit einigen Tropfen einer 1 g/100 ml Ethanol Phenolphthaleinlösung (Phenolphthalein ≥99%, p.a.; Carl Roth GmbH & Co.KG) versetzt. Die Probe wurde auf einem Magnetrührer platziert und unter ständigem Rühren wurde mit einer ethanolischen 0,1 mol/l Kaliumhydroxid-Lösung (Kaliumhydroxid ≥85%, p.a., ISO, in Plätzchen; Carl Roth GmbH & Co.KG) titriert. Der Endpunkt der Titration war erreicht, nachdem ein Tropfen der Kaliumhydroxid-Lösung für einen leichten, jedoch eindeutigen Farbumschlag für 15 Sekunden bei stetigen Rühren anhält. Die Säurezahl wird in Milligramm KOH je Gramm angegeben und berechnet sich nach folgender Gleichung.

$$AV = \frac{56,1 * c * V}{m}$$

Mit:

c = Konzentration der Kaliumhydroxid-Lösung in Mol pro Liter

V = Verbrauchtes Volumen der Kaliumhydroxid-Lösung in Milliliter

m = Masse der eingewogenen Probe in Gramm

Die Bestimmung der Säurezahl wurde mindestens drei Mal je Probe wiederholt und der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung wurden berechnet.

4.6 Epoxidierung

Für die Epoxidierungsversuche wurde lediglich das Öl des Leindotters verwendet. Hierfür kamen Öle aus den erfolgreichen Chargen der Raffination aus Kapitel 3.5 zum Einsatz. Auf Untersuchungen des Öles der Schonmalve wurde in diesem Stadium der Arbeit bereits verzichtet, da sich hier schon herausgestellt hatte, dass sich kein lohnenswerter Einsatz innerhalb der Harzherstellung für diese Öle abzeichnete.

Zum Start der Epoxidierung wurde die mittlere Molare Masse sowie die Anzahl an Doppelbindungen pro Molekül Öl modellhaft aus Versuchen der Fettsäurezusammensetzung der Ausgangsöle theoretisch berechnet. Die Fettsäuren wurden nach prozentualer Gewichtung und ihrer spezifischen Molmasse des Fettsäuremoleküls zu einer gemittelten Fettsäure \overline{M}_F berechnet.

$$\overline{M}_F = (x_1 * M_1) + (x_2 * M_2) \dots + (x_n * M_n)$$

Mit:

x_{1-n} = Anteil der Fettsäure 1 bis n pro Hundert

M_{1-n} = molare Masse der Fettsäure 1 bis n

Die daraus errechnete Fettsäure wurde mit drei multipliziert und das Glyceringerüst addiert sowie drei Massenanteile Wasser subtrahiert. Somit wurde eine mittlere molare Masse eines Modellmoleküls Öl errechnet. Die gemittelte Anzahl an Doppelbindungen ergab sich nach dem gleichen Rechenprinzip. Somit konnte durch Division der Molmasse pro Ölmolekül mit der berechneten Anzahl an Doppelbindungen pro Molekül die benötigte Menge Öl pro Mol

Doppelbindungen berechnet werden. Für das verwendete Öl des Leindotters ergab sich ein Wert von ca. 159 g/Mol Doppelbindung.

4.6.1 Shi-Epoxidierung mit Kaliumperoxomonosulfat als Sauerstoffdonator

Für die Epoxidierung wurden die Einsatzmengen der Reagenzien an das verwendete Leindotteröl aus den Raffinationsversuchen angepasst. Beginnend wurden 0,5 mmol des Öles in einen 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Diese wurden in einer Mischung aus Acetonitril (Acetonitril $\geq 99,5\%$, zur Synthese; Carl Roth GmbH & Co.KG) und Dimethoxymethan (Dimethoxymethane ReagentPlus[®], 99%; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) im Verhältnis 1:2 gelöst. Zusätzlich wurden 40 ml einer hergestellten Pufferlösung zugegeben.

- Puffer: Für die Herstellung der Pufferlösung ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 0,4 mM $\text{Na}_2[\text{EDTA}]$) wurden 26,8 g Natriumtetraborat-Decahydrat in 500 ml H_2O gelöst. Hierzu wurden 2 ml einer 0,01 M Dinatrium-EDTA-Lösung gegeben. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurde das Gemisch kurzzeitig auf 70 °C erwärmt.

Dem Rundkolben wurden zusätzlich 0,0605 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat 97%; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) sowie 0,3096 g des Shi-Katalysators (Shi Epoxidation Diketal Catalyst 98%; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) zugefügt. Der Ansatz wurde mit Hilfe eines Magnetrührers (RSM-10HS, Phoenix Instrument GmbH) und Rührfisches bei 500 U/min bei Raumtemperatur durchmischt. Dem Rundkolben wurden zwei Tropftrichter aufgesteckt, diese waren zum einem mit 26 ml mit 1,6 mmol Oxone-Lösung (OXONE[®], monopersulfate compound; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) und zum anderen mit 6,74 mmol Kaliumcarbonat-Lösung (Kaliumcarbonat $\geq 99\%$, p.a., ACS; Carl Roth GmbH & Co.KG) befüllt. Das Oxidationsmittel und die Kalilauge der beiden Tropftrichter wurden so eingestellt, dass die beiden Lösungen über einen Zeitraum von 20 min kontinuierlich zudosiert wurden. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion für weitere 70 min durchmischt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 44 ml VE-Wasser und 50 ml n-Hexan zugegeben und die vereinten Phasen in einen Scheidetrichter überführt. Die abgeschiedene wässrige Phase wurde im Anschluss zweimal erneut mit n-Hexan ausgewaschen, die organischen Phasen gesammelt und die wässrige Phase verworfen. Die organischen Phasen wurden in einem weiteren Scheidetrichter vereint und mit 30 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung (Natriumchlorid zur Analyse, ACS, ISO; AppliChem GmbH) ausgewaschen. Nach Separation der wässrigen Phase wurden der organischen Phase 5 g

Natriumsulfat (Natriumsulfat wasserfrei Reag. USP zur Analyse, ACS, ISO; AppliChem GmbH) hinzugegeben und für 5 Minuten gemischt. Die Lösung wurde danach über einen Faltenfilter in einen 250 ml Rundkolben überführt. Anschließend wurde das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgezogen und das erhaltene Produkt für weitere 60 Minuten in einem Vakuumexsikkator ausgegast.

In weiteren Versuchen der Shi-Epoxidierung wurden die Menge an Katalysator, Phasenübergangskatalysator, die Konzentration der Oxone-Lösung sowie das Lösemittel variiert. Jedoch konnten keine nennenswerten Verbesserungen auch zu früheren Arbeiten erzielt werden.

In einem weiteren Versuchsansatz wurde zudem das Oxidationsmittel von Kaliumperoxomonosulfat auf Wasserstoffperoxid gewechselt. Auch hier wurden wie in den Ansätzen mit Oxone verschiedene Varianten untersucht.^[59, 60]

4.6.2 Prileschajew-Epoxidierung

4.6.2.1 *Metachlorperbenzoesäure als Sauerstoffdonator*

Für den Versuch wurden 5,283 g des raffinierten Leindotteröles in einen 250 ml Dreihalskolben eingewogen. Hierzu wurden 50 ml Dichlormethan (Dichlormethan $\geq 99,5\%$, zur Synthese; Carl Roth GmbH & Co.KG) gegeben. Um Siedeverzug zu vermeiden, wurden zusätzlich öl-freie Siedesteinchen hinzugefügt. Der mittlere Hals des Kolbens wurde mit einem Rücklaufkühler nach Dimroth versehen und einer der äußeren Hälse mit einem 100 ml Tropftrichter. Dem Tropftrichter wurde eine Lösung aus 40 ml Dichlormethan mit 5,147 g Metachlorperbenzoesäure (3-Chlorperbenzoesäure $\leq 77\%$; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) zugegeben. Der Kolben wurde auf einem Heizpilz (Isopad G2/250ml, Tyco Thermal Controls GmbH) auf der mittleren Stufe für 24 Stunden beheizt. Die Zudosierung der mCPBA-Lösung erfolgte, nachdem die ersten Kondensattropfen an dem Kühler zu erkennen waren. Der Tropftrichter wurde auf die kleinstmöglich einzustellende Dosiermenge gestellt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Heizpilz entfernt und der Kolben wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe von Indikator-Teststäbchen (Peroxid Test MQuantTM, Merck KGaA) auf seinen Restperoxidgehalt getestet. Nach einem negativen Testergebnis wurde das Gemisch in einen Rundkolben überführt und das Dichlormethan im Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen. Die entstandene Benzoesäure wurde mit 10%iger Natronlauge gelöst und das gewünschte Produkt wurde mit Hilfe von

Dichlormethan extrahiert. Nach Phasenseparation wurde die organische Phase mit Hilfe der Zugabe von Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend erneut im Rotationsverdampfer eingeengt.

In einem zweiten Versuch wurde die Probenmenge Öl auf 30,30 g erhöht. Im Gegensatz zum vorherigen Aufbau wurden diesmal mCPBA in einer Menge von 35,321 g in einem 500 ml Dreihalskolben vorgelegt und mit 200 ml Chloroform versetzt. Der mittlere Hals wurde wiederum mit einem Rückflusskühler versehen und auf den äußeren Hals wurde eine Lösung aus 70 ml Chloroform und 30,30 g epoxidiertem Leindotteröl gegeben. Reaktionszeit, Abkühlphase und Aufarbeitung erfolgten analog zu dem Vorversuch.

4.6.2.2 *Peroxyessigsäure in situ als Sauerstoffdonator*

In einem weiteren Versuch wurde die Epoxidation mittels in situ hergestellter Peressigsäure durchgeführt. Hierzu wurden erneut in einem 250 ml Dreihalskolben 9,928 g raffiniertes Leindotteröl vorgelegt und dieses mit 20 ml Chloroform und 20 ml Essigsäure (Rotipuran 100% p.a.; Carl Roth GmbH & Co.KG) sowie 1 ml 85%iger Phosphorsäure gelöst. Dem Kolben wurde ein 50 ml Tropftrichter aufgesetzt und diesem 25 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugefügt, selbige wurde über einen Reaktionszeitraum von 20 min unter Rühren zugefügt. Nachdem die Zuführung des Peroxides abgeschlossen war, wurde die Reaktion für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Peroxidgehalt wiederum mittels Teststreifen überprüft. Ein Restgehalt an Peroxiden wurde festgestellt und die Reaktionsdauer um eine weitere Stunde erweitert.

Nach Ablauf der weiteren Stunde wurde der Restperoxidgehalt als unbedenklich gemessen und das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt. Hier wurde dreimal mit 100 ml VE-Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde verworfen. Im Anschluss wurde mit 20 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter Vakuum eingeengt.

4.6.3 MEK-Epoxidierung mit Kaliumperoxomonosulfat als Sauerstoffdonator

Für das nächste Epoxidierungsverfahren wurden 2,057 g des raffinierten Leindotteröles in einen Dreihalskolben eingewogen und in 20 ml 2-Butanon (2-Butanon $\geq 99,5\%$, zur Synthese; Carl Roth GmbH & Co.KG) gelöst. Der Puffer wurde ebenfalls in den Dreihalskolben vorgelegt, hierzu wurden dem Reaktionsgemisch 6,548 g Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt. Weiter wurden 0,548 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat 97%; Sigma-Aldrich

Chemie GmbH) als Phasengrenzflächenkatalysator eingesetzt. Auf den mittleren Hals des Kolbens wurde ein 100 ml Tropftrichter gesetzt, welcher mit einer Oxone-Lösung bestehend aus 15,014 g Oxone und 75 ml VE-Wasser befüllt war. Die restlichen Kolbenhälse wurden verschlossen und dieser auf einem Magnetrührer platziert. Die Reaktion wurde mit Hilfe eines Rührfisches und bei 500 U/min und Raumtemperatur durchmischt.

Die Hälfte der Oxone-Lösung wurde innerhalb von zehn Minuten zugeführt und die Reaktion für 100 Minuten gemischt. Im Anschluss wurde der Rest des Sauerstoffdonators innerhalb von zehn Minuten hinzutropfen gelassen und die Reaktion erneut für 103 Minuten durchgeführt. Die Gesamtprozessdauer stieg somit auf 223 Minuten an.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Gemisch mit 100 ml VE-Wasser abgeschreckt und in einen Scheidetrichter überführt. Der erste Ansatz wurde mit 30 ml Petrolether (Petrolether 40-60 °C ROTIPURAN® p.a., ACS, ISO; Carl Roth GmbH & Co.KG) ausgeschüttelt und die organische Phase aufgefangen. Die verbleibende wässrige Phase wurde erneut mit 30 ml Petrolether ausgeschüttelt und die organische Phase jener der ersten Extraktion zugefügt. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt und im Anschluss die wässrige Phase verworfen. Die gesammelte organische Phase wurde in einen Rundkolben überführt und mit Hilfe des Rotationsverdampfers unter Vakuum bei 40 °C das Lösungsmittel entfernt. Abschließend wurde der Rundkolben zum Ausgasen in einen unter Vakuum gesetzten Exsikkator gestellt.

Da die Ergebnisse der MEK-Epoxidierung zuversichtlich waren, wurde mit zwei gewählten Parametern eine Versuchsreihe für die Prozessoptimierung in Form einer Simplex-Optimierung vorgenommen.

4.6.4 Optimierung der Prozesszeit und Oxone®-Konzentration der MEK-Epoxidierung

Aufgrund der guten ersten Ergebnisse der MEK-Epoxidierung wurde entschieden, die Reaktion mit Hilfe eines Simplexes zu optimieren. Um die Anzahl an Iterationen überschaubar zu halten, wurde der 2-D Simplex als Optimierungsmethode gewählt. Die zu optimierenden Parameter wurden auf die Prozesszeit und die Konzentration der eingesetzten Oxone®-Lösung festgelegt, da hier die stärksten Einflüsse vermutet wurden. Die Wertebereiche der beiden Parameter wurden wie in der nachfolgenden Tabelle gewählt. Um eine bessere grafische Darstellung zu ermöglichen wurden die beiden Bereiche jeweils auf einen Bereich zwischen -1 und +1 normiert.

Tabelle 7 Normierte Bereiche der Simplexoptimierung der Prozessdauer und der Oxone Konzentration

Wertebereich (normiert)	Prozessdauer [min]	Konzentration Oxone-Lsg. [g/l]
-1	30,0	160
-0,9	46,5	165
-0,8	63,0	170
-0,7	79,5	175
-0,6	96,0	180
-0,5	112,5	185
-0,4	129,0	190
-0,3	145,5	195
-0,2	162,0	200
-0,1	178,5	205
0	195,0	210
0,1	211,5	215
0,2	228,0	220
0,3	244,5	225
0,4	261,0	230
0,5	277,5	235
0,6	294,0	240
0,7	310,5	245
0,8	327,0	250
0,9	343,5	255
1	360,0	260

Die Bewertung der gewählten Prozessparameter für den Versuch erfolgte über Messung der Epoxidäquivalente. Für die Startparameter wurde als erster Punkt in der Versuchsdurchführung Abschnitt 3.7.3 gewählt, für die benötigten nächsten zwei Punkte wurden folgende Parameter für den Startsimplex gewählt:

Tabelle 8 Parameter der drei Versuche des Startsimplexes

X-Koordinate (Prozessdauer)	Y-Koordinate (Oxone- Konzentration)	Prozessdauer [min]	Oxone- Konzentration [g/l]
0,200	-0,200	223	200,19
-0,100	0,200	170	220
-0,300	-0,700	140	176

4.6.5 Bestimmung des Epoxidäquivalents

Die Bestimmung des Epoxidäquivalentes erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 3001 Kunststoffe Epoxid-Verbindungen – Bestimmung des Epoxid-Äquivalents. Sie beruht auf der Reaktion der Epoxidgruppen mit Brom. Dieser wird durch eine Tetraethylammoniumbromid-Reagenz-Lösung zugegeben. Der durch die Reaktion frei werdende Bromwasserstoff wurde mit Hilfe einer

Perchlorsäure-Lösung gegentitriert und die Anzahl an Epoxidgruppen konnte hieraus berechnet werden.

4.6.5.1 Vorbereiten der Arbeits- und Reaktionslösungen

Zuerst wurde die Arbeitslösung wie folgt vorbereitet. 8,5 ml einer 70%igen Perchlorsäure-Lösung (ROTIPURAN® 70%, p.a.; Carl Roth GmbH & Co.KG) wurde einem Gemisch aus 500 ml Essigsäure und 30 ml Essigsäureanhydrid (Essigsäureanhydrid Reag. Ph. Eur. zur Analyse, ACS, ISO; AppliChem GmbH) zugegeben. Das Volumen wurde danach auf einen Liter mit Essigsäure aufgefüllt und gut durchmischt. Die so hergestellte Arbeitslösung wurde gegen Kaliumhydrogenphthalat titriert, um hieraus die Konzentration dieser zu berechnen. Hierfür wurden 200 mg getrocknetes Kaliumhydrogenphthalat (Kaliumhydrogenphthalat ≥99,5%, p.a., ISO; Carl Roth GmbH & Co.KG) in 20 ml Essigsäure und 10 ml Chloroform (Trichlormethan/Chloroform ROTIPURAN® ≥99%, p.a.; Carl Roth GmbH & Co.KG) gelöst. Dieser wurden 4-6 Tropfen einer Kristallviolett-Indikator-Lösung (100 mg Kristallviolett in 100 ml Essigsäure) beigefügt und es wurde bis zu einer beständigen grün bleibenden Färbung titriert. Parallel hierzu wurde eine Blindlösung aus Essigsäure / Chloroform ebenfalls titriert. Die Konzentration der Perchlorsäure-Lösung wurde nach folgender Gleichung berechnet und in mol/l mit vier Dezimalstellen ausgegeben. Zusätzlich wurde die Temperatur (Typ 925, Testo SE & Co. KGaA) der hergestellten Arbeitslösung gemessen und notiert.

$$c = \frac{m}{(V_1 - V_0) * 0,20422}$$

Mit:

m = Masse des verwendeten Kaliumhydrogenphthalates in Gramm

V_0 = Volumen der verbrauchten Perchlorsäure-Lösung im Blindversuch

V_1 = Volumen der verbrauchten Perchlorsäure-Lösung Kaliumhydrogenphthalat Ansatz

Im nächsten Schritt wurde die Reagenz-Lösung hergestellt, indem 100 g Tetraethylammoniumbromid in 400 ml Essigsäure gelöst wurden. Zur Überprüfung wurden wenige Tropfen der Kristallviolett-Lösung hinzugefügt und bei einem Farbwechsel mit Hilfe der Perchlorsäure-Standard-Lösung auf die ursprüngliche Farbe zurückgesetzt.

4.6.5.2 Titrationsverfahren

Die einzuwiegende Prüfmenge an Epoxidharz wurde nach dem erwarteten Epoxidäquivalent bemessen und betrug zwischen 0,6 und 0,9 des EEW's. Für die vorliegende Untersuchung wurde eine Äquivalente von 180 angenommen, was dem kommerziell erhältlichen epoxidierten Leinöl entsprach. Die Einwaage betrug in diesem Fall zwischen 108 und 162 mg. Die Prüfmenge wurde in einem 150 ml Erlenmeyer Kolben eingewogen und auf einem Magnetrührer mit 10 ml Chloroform aufgelöst. Anschließend wurden 20 ml Essigsäure und 10ml der Tetraethylammoniumbromid-Lösung der Untersuchungsprobe hinzugefügt. Nach Zugabe weniger Tropfen der Kristallviolett-Lösung wurde mit der vorbereiteten Perchlorsäure-Arbeitslösung die Probe titriert, bis sich ein deutlicher und beständiger Farbumschlag von blau/violett zu grün einstellte. Zusätzlich wurde die Temperatur der Arbeitslösung zum Zeitpunkt der Titration erfasst und zusätzlich eine Blindprobe ohne Epoxidharz mit den reinen Lösungsmitteln und Reagenzien bestimmt. Das Epoxidäquivalent wurde in Gramm pro Mol ausgegeben, auf drei Dezimalstellen gerundet und berechnete sich nach folgender Gleichung

$$EE = \frac{1000 * m}{(V_1 - V_0) \left(1 - \frac{t - t_s}{1000}\right) * c}$$

Mit:

m = Masse der Prüfmenge in Gramm

V_0 = verbrauchtes Volumen der Perchlorsäure-Lösung in Millilitern im Blindversuch

V_1 = verbrauchtes Volumen der Perchlorsäure-Lösung in Millilitern bei der Probe

t = Temperatur der Perchlorsäure-Lösung in Grad Celsius zur Zeit der Messungen Blindversuch und Probe

t_s = Temperatur der Perchlorsäure-Lösung in Grad Celsius zur Zeit der Einstellung

c = Konzentration der Perchlorsäure-Lösung in mol/l zur Zeit der Prüfung

Die Proben wurden z.T. doppelt bestimmt und der Mittelwert wurde notiert. Bei Proben mit eindeutig schlechteren Ergebnissen wurde auf eine zweite Titration verzichtet.

4.7 Herstellung Faserhalbzeug

4.7.1 Faseraufarbeitung

Die eingelagerten Stängel wurden auf eine Länge von 50 bis 55 cm geschnitten und zu Bündeln von jeweils 15 bis 20 Stängel zusammengeschnürt. Vier Bündel wurden in eine Kunststoffwanne gelegt, mit Wasser befüllt und mit Hilfe von Edelstahlstangen beschwert. Die Kiste wurde danach in einem Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) bei 35 °C eingelagert. In einem Abstand von zwei Tagen wurde der Wasserstand kontrolliert und gegebenenfalls aufgefüllt. Nach sieben Tagen wurde die Inkubation abgebrochen. Die Kiste wurde entnommen und das Abfallwasser wurde entsorgt. Die Stängelbündel wurden mit Wasser dreimal gewaschen und anschließend wurden die Bündel geöffnet und die einzelnen Stängel auf Gitterregale gelegt um zu trocknen (Dauer 7-10 Tage). Die einzelnen Stängel wurden im Anschluss durch einen Foulard (Typ HVF, Werner Mathis AG) laufen gelassen. Die zwei gegenseitig laufenden Walzen wurden mit einem Luftdruck von 7 bar zusammengepresst. Daraufhin wurden die Stängel um 90° gedreht und erneut durch den Foulard geschickt. Die Fasern konnten von den vorgebrochenen Stängeln durch händische Scherwirkung entfernt werden und wurden abschließend inspiziert und von noch vorhandenen Kernbestandteilen befreit.

4.7.2 Nadelvliesherstellung

Die Herstellung der Nadelvliese erfolgte in Auftragsarbeit bei dem Sächsischen Textilforschungsinstitut. Hierfür wurden die Abutilonfasern auf eine Länge von 6-10 cm geschnitten. Für die Herstellung der Mischvliese kamen fertig aufgearbeitete Hanf- und Kenaffasern der Fa. Dittrich & Söhne GmbH zum Einsatz. Die drei Faserarten wurden in einem Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) getrocknet und im Anschluss vakuumiert. Die verschweißten Faserbeutel wurden an das Textilforschungsinstitut gesendet und es wurden zwei Mischvliese Hanf/Kenaf (Gewichtsverhältnis 50/50) und Hanf/Abutilon (Gewichtsverhältnis 50/50) in Auftrag gegeben. Die erhaltenen Nadelvliese wiesen ein spezifisches Gewicht von 500 g/m² für Hanf/Kenaf und 765 g/m² für Hanf/Abutilon auf.

4.8 Vernetzungsstudie Reinharz

Für die Vernetzungsversuche der epoxidierten Öle wurden unterschiedliche Härtervariationen getestet. Da für die Herstellung der Prüfplatten eine ausreichende Menge Harz zur Verfügung stehen musste, wurde die Epoxidierung im Technikumsmaßstab durch den Projektpartner HOBUM Oleochemicals GmbH nach Industriestandard durchgeführt. Hierfür wurden zwei Chargen aus den Pressversuchen 4.3.2 zu je zwei Liter Trüböl in PE-Behältern versendet.

Die hergestellten Epoxidharze des Leindotters und der Schönmalve wurden in Kanistern zurückgesendet, zur Verfügung standen somit 1,7 Liter epoxidiertes Abutilonöl (= EAO epoxidized Abutilon oil) und 2,2 Liter epoxidiertes Leindotteröl (= ECO epoxidized Camelina oil). Die Vernetzungsversuche wurden mit drei flüssigen Anhydrid-Härtern durchgeführt. Hierfür kamen Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA) (Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid; HOBUM Oleochemicals GmbH), Methylbornboren-2,3-dicarbonsäureanhydrid (MNA) (Epoxy embedding medium, hardener MNA $\geq 95.0\%$; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) und 1-Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid (Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, mixture of isomers technical grade, 90%; Sigma-Aldrich Chemie GmbH) zum Einsatz. Als Protoneninitiator wurde eine Starterlösung bestehend aus einem Teil Imidazol (Imidazol $\geq 99\%$; Carl Roth GmbH & Co.KG) und zwei Teilen 1,3-Butandiol (1,3-Butandiol $\geq 99\%$, zur Synthese; Carl Roth GmbH & Co.KG) hergestellt.

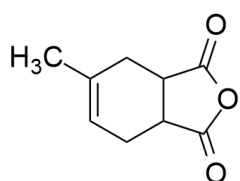
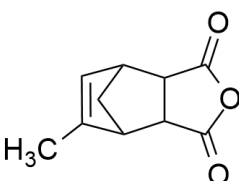
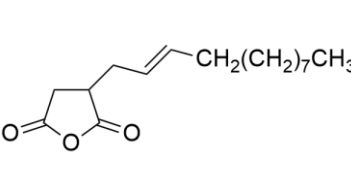
4.8.1 Untersuchung des Harz-Härter Verhältnisses

Da durch sterische Hinderungen und mit fortlaufendem Vernetzungsgrad eine Zunahme der Viskosität auftrat, trafen nicht alle Reaktionspartner (Epoxid-Gruppen und Anhydride) aufeinander. Es entstand das Phänomen der „Dangling Ends“, nicht vernetzter Seitenketten der epoxidierten Triacylglyceride. Hierdurch konnte kein stöchiometrisches Verhältnis zur Berechnung der optimalen Mischung zwischen Harz und Härter herangezogen werden. Mit Hilfe dynamischer Differenzkalorimetrie wurde die frei werdende exotherme Energie der Vernetzungsreaktion gemessen und durch Integration der Peakfläche konnte die frei werdende Energie in J/g gemessen werden. Eine größere Peakfläche lies somit auf eine bessere Vernetzung schließen.

Zum Einsatz kam ein Dynamisches Differenzkalorimeter DSC 200 F3 Maia der Firma Netzsch (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG).

Um den günstigsten Mischungszustand der einzelnen Härter in Verbindung mit den Harzen zu finden, wurde für jede Kombination eine Mischungsreihe von 30 bis 70 Gew-% mit 10% Schritten am Anfang und am Ende aufgestellt. In dem Bereich des theoretischen Mischungsverhältnisses wurden die Inkremente auf 5% reduziert.

Tabelle 9 Untersuchungsmatrix der Harz-Härter Versuche für ECO (Epoxidized Camelina Oil) und EAO (Epoxidized Abutilon Oil)

	Härter		
	MTHPA	MNA	DDSA
			
Epoxidiertes Leindotteröl (ECO)	30/70	30/70	30/70
	40/60	40/60	40/60
	45/55	45/55	45/55
	50/50	50/50	50/50
	55/45	55/45	55/45
	60/40	60/40	60/40
	70/30	70/30	70/30
Epoxidiertes Abutilonöl (EAO)	30/70	30/70	30/70
	40/60	40/60	40/60
	45/55	45/55	45/55
	50/50	50/50	50/50
	55/45	55/45	55/45
	60/40	60/40	60/40
	70/30	70/30	70/30

Die Menge des einzuwiegenden Gesamtgewichtes aus Harz und Härter wurde auf 200 mg festgelegt und davon ausgehend wurde ein Tropfen der Starterreagenz (entspricht einem Gewicht zwischen 9 und 11 mg) zugesetzt. Zu Beginn wurden die verwendeten Harze in ein 3 ml Soda-Kalk-Glas vorgelegt. Die Einwaage erfolgte mit Hilfe von Einweg-Pipetten auf der Präzisionswaage (CB250-3, KERN & SOHN GmbH), im Anschluss daran wurde der Härter ebenfalls mit Hilfe einer Einwegpipette zugegeben und ein Tropfen der Starterreagenz beigefügt. Die Mischung wurde darauf mit einem Rührer (RW20DZM.n, IKA®-Werke GmbH & Co. KG) ausgerüstet mit einem Rühreraufsatz (Zusatz-Werkzeuge für Roti®-Speed-Rührer; Carl Roth GmbH & Co.KG), bei einer Drehzahl von 500 U/min, für 30 Sekunden homogenisiert.

Für die Messung an der DSC wurden Aluminiumtiegel mit Deckel verwendet (NETZSCH Alu Pan; Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG). Die Aluminiumpfanne wurde auf einer Analysenwaage (Analysenwaage ABJ 220-4NM, KERN & SOHN GmbH) austariert und ein Tropfen der hergestellten Harz-Härter Mischung wurde zentral hineingegeben. Die Einwaage der Mischung wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0005$ Gramm notiert. Im Anschluss wurde ein mittig gelochter Aluminiumdeckel platziert und mit Hilfe einer Tiegelpresse verschlossen. Der so vorbereitete Proben Tiegel wurde auf

die rechte Messzelle innerhalb des Tiegelofens des Kalorimeters platziert. Die Untersuchungen der frei werdenden Reaktionsenthalpie erfolgten durch kontinuierliche Wärmezufuhr und Messung gegen einen Referenztiegel. Die frei werdende Energie in Form von Wärmeabgabe an den Tiegel wurde gegen die Leermessung aufgezeichnet, somit erschien die messbare Energie in Peakform. Der Start der Reaktion wurde durch einen Onset, das Reaktionsmaximum durch den Peakhöhepunkt und das Ende der Reaktion durch einen Offset berechnet. Die Berechnung der Peakfläche gab die Gesamtheit der frei gewordenen Energie der Reaktion wieder.

Für die Untersuchung wurden folgende Versuchsparameter festgelegt:

Starttemperatur 25 °C , Temperaturanstieg 10 K /min , Endtemperatur 250 °C

Durchfluss Schutzgas: 20 ml/min

Durchfluss Spülgas: 20 ml/min

Als Schutz- und Spülgas wurde Stickstoff (Alphagaz 1 Stickstoff; Air Liquide Deutschland GmbH) verwendet.

Die anschließende Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software NETZSCH Proteus Thermal Analysis in der Version 5.2.1. Hierfür wurde die Funktion Komplexe Peakauswertung verwendet.

4.8.2 Untersuchung der Aushärtung

Die Aushärtung der zuvor ermittelten Harz-Härter Mischungen wurde mit Hilfe einer dynamisch mechanischen Analyse verifiziert. Hierfür kam die DMA 242 E Artemis der Fa. Netzsch (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG) zum Einsatz. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe eines Kugelaufbaus. Die Matrixmischung wurde in einen offenen Metalltiegel gegossen, welcher in den Probehälter eingespannt wurde. An der Messmimik der DMA wurde eine Metallkugel verschraubt, welche wiederum in den Tiegel gefahren wurde, sodass diese bis zur Hälfte in die Harz-Härter Mischung eintauchte. Die DMA wurde so eingestellt, dass eine Amplitude der Kugel periodisch abgefahren wurde. Die DMA Sensoren nahmen die für die Bewegung der Kugel durch die Harzmischung benötigte Kraft auf. Nach einer gewissen Einschwingzeit der Kugel wurde durch den aufgefahrenen Ofen ein Temperaturanstieg gefahren und weiterhin die Kraft zur Bewältigung des Amplitudenweges gemessen. Bei Erreichen der Aushärtetemperatur konnte aufgrund der fortlaufenden Vernetzung und dem Anstieg der Viskosität, je nach verwendetem Härter, ein stetiger oder schlagartiger Anstieg der benötigten Kraft bis hin zum maschinellen Kraftmaximum von ± 12 N gemessen werden.

Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Amplitudenweg	60 μm
Statische Kraft	0 N
Dynamische Kraft	12 N
Frequenz	1 Hz
Temperatursegment 1	20 °C isotherm 10 min
Temperatursegment 2	10 K/min auf 120 °C
Temperatursegment 3	5 K/min auf 220 °C

4.8.3 Herstellung der Reinharzprobekörper

Für die Herstellung der verwendeten Probekörper wurde eine negative Stahlmatrize konstruiert, aus der sich durch Abgießen mit einer Silikonformmasse Vertiefungen in Größe der gebrauchten Probekörpergeometrien ergaben. In diese Vertiefungen konnten die unterschiedlichen Harz-Härter-Mischungen eingegossen werden. Insgesamt wurden drei Formen gegossen, in denen sich folgende Kavitäten befanden.

Tabelle 10 Maße der Silikonkavitäten zur Prüfkörperherstellung

Länge [mm]	Breite [mm]	Untersuchung
200	20	Zugversuch
80	15	Biegeversuch
80	10	DMA Dual Cantilever

Die Harz-Härter-Mischungen wurden entsprechend der Versuche 5.3.1 auf das benötigte Probekörpervolumen zum Ausgießen der Formen multipliziert und in einem PP Becher mit Hilfe eines Rührers (RW20DZM.n, IKA®-Werke GmbH & Co. KG) und eines Edelstahlflügelrührers (Eigenbau V2A) bei einer Umdrehung von 1000 U/min für fünf Minuten homogenisiert. Im Anschluss wurde der Becher in einem Exsikkator mit Silika-Trocknungsmittel unter Vakuum gesetzt, um eingerührte Luftblasen zu entfernen. Daraufhin wurde die Harzmischung blasenfrei in die Vertiefungen gegossen. Die Mischungen wurden in einem Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) bei 100 °C für 14 Stunden ausgehärtet. Im nächsten Schritt wurden die Reinharzprüfkörper aus den Formen entfernt und einem Temperprogramm unterzogen. Die Prüfkörper wurden in einem Ofen (E115, Fa. BINDER GmbH) für eine Stunde bei 120 °C getempert, die Temperatur wurde unmittelbar im Anschluss auf 140 °C erhöht und die Prüfkörper wurden für eine weitere Stunde wärmebehandelt. Im nächsten Schritt wurden die Prüfkörper auf Raumtemperatur entspannt und final noch einmal für zwei Stunden bei 140 °C getempert. Die gegossenen Probekörper wiesen eine konkave Ausbildung aufgrund der Oberflächenspannung und der Adhäsion des Harzes an der Silikonform auf. Um diese Unebenheit für

die folgenden mechanischen Messungen zu entfernen, wurden die Probekörper mit Hilfe einer CNC-Fräse und einem Vierschneidplanfräser auf eine einheitliche dicke und plane Oberfläche abgefräst.

4.8.4 Untersuchung der Glasübergangstemperatur Reinharzprüfkörper

Die Glasübergangstemperaturen geben Aufschluss über den Erweichungspunkt eines Materials, hieraus können für die mechanischen Kennwerte Aussagen getroffen werden, ab wann ein Material unter thermischer Beanspruchung nicht mehr die ausreichende Stabilität besitzt.

Für die Untersuchung wurde die Dynamisch-Mechanische-Analyse DMA 242 E Artemis der Fa. Netzsch (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG) verwendet. Für das Setup zur Untersuchung der Reinharzprüfkörper wurde der Aufbau des Dual-Cantilever gewählt, hier wurde die Probe zwischen zwei Halterungen befestigt und mittig mit einem Stempel verschraubt. Der Stempel belastete die Probe dynamisch, hierfür wurde ihm eine zu überwindende Wegstrecke vorgegeben. Zudem wurde der Kraftbereich definiert, in dem er sich bewegen konnte, um diese Wegstrecke gegen den Widerstand der Probe zu erreichen. Die Belastung der Probe erfolgte in einer periodisch wechselnden Sinusform, sodass zusätzlich noch die zu verwendende Schwingung gewählt werden konnte. Aus diesen vorgegebenen Werten ermittelte die Maschine die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung und konnte den komplexen Elastizitätsmodul berechnen, welcher durch Vektorenzerlegung unter Zuhilfenahme des Phasenwinkels in ein Speichermodul und Verlustmodul aufgeteilt wurde. Die Probe und die Messmimik waren von einem regelbaren Ofen umschlossen, sodass zusätzlich noch ein Temperaturprogramm abgefahren werden konnte.

Die Probekörper aus 4.8.3 wurden auf 55 mm Länge eingekürzt und die Breite wurde mit Hilfe eines Messschiebers auf $0,1 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ genau ausgemessen und notiert. Die Dicke des Prüfkörpers wurde unter Zuhilfenahme einer Messschraube auf $0,01 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$ genau gemessen. Im Anschluss wurde die Probe mittig auf der Dual-Cantilever Platte verschraubt und der Stempel vorsichtig auf die Probe gefahren. Der Stempel wurde so an der Probe justiert und im Anschluss verschraubt, sodass die vorgegebene Amplitudenabweichung der Probe zur Nulllinie innerhalb von $\pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ (Vorgabe DMA $\pm 20 \text{ }\mu\text{m}$) lag.

Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Amplitudenweg	80 μm
Statische Kraft	0 N
Dynamische Kraft	6 N
Frequenz	1 Hz
Temperatursegment 1	20 °C isotherm 10 min
Temperatursegment 2	5 K/min auf 120 °C
Temperatursegment 3	5 K/min auf 30 °C

Die Analyse der Untersuchungsergebnisse erfolgte mit Hilfe der Software Netzsch Proteus Data Analysis 7.0. Die Bewertung der Glasübergangstemperatur erfolgte anhand des aufgezeichneten Speichermoduls E' , der Glasübergang wird bei diesem Verfahren durch den Punkt beschrieben, in dem die negative Steigung der Kurve umgekehrt wird. Hierfür wurde die erste Ableitung als Funktion auf das Speichermodul angewendet und dessen Maximum bestimmt. Dies wurde in Relation zur anliegenden Temperatur zu diesem Zeitpunkt bezogen um die Glasübergangstemperatur T_G zu erhalten.

4.8.5 Untersuchung der mechanischen Kennwerte Reinharzprüfkörper

4.8.5.1 Untersuchung der Zug-Eigenschaften

Die Messung der Zug-Eigenschaften erfolgte anhand der in Kapitel 4.8.3 hergestellten Prüfkörper. Für die Analyse wurde eine auf den Zugversuch ausgerüstete Universalprüfmaschine ZN20 der Fa. Zwick/Roell (ZwickRoell GmbH & Co. KG) verwendet. Die Zug-Prüfkörper, mit den Abmessungen 180mm auf 20mm, wurden auf Fehlstellen oder Lufteinschlüsse kontrolliert. Die Breite sowie die Dicke der Prüfkörper wurde mit einer Schieblehre auf $\pm 0,05$ mm ausgemessen und in das Messprogramm testXpert II (ZwickRoell GmbH & Co. KG) eingetragen. Im Anschluss wurde der Prüfkörper in die 20 kN Einspannbacken für Flachproben geklemmt. Die Prüfkörper wurden exakt mittig in die Backen eingebracht und mit Hilfe einer Lehre wurde eine 90°-Zugrichtung zu den Klemmbacken mit der Probe sichergestellt.

Die Einstellung der Prüfparameter erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2 Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen.

Folgende Einstellungen wurden für den Zugversuch verwendet:

Tabelle 11 Prüfparameter Reinharzprüfkörper in Anlehnung an DIN EN ISO 527-2 Zugversuch

Parameter	Wert	Einheit
Einspannlänge der Startposition	115,00	mm
Vorkraft	0,1	MPa
Geschwindigkeit Vorkraft	5	mm/min
Geschwindigkeit Zugmodul	1	mm/min
Prüfgeschwindigkeit	50	mm/min
Kraftabschaltquelle	80	% Fmax
Beginn Zugmodulermittlung	0,05	% Dehnung
Ende Zugmodulermittlung	0,25	% Dehnung

Die Messungen wurden mindestens fünf Mal durchgeführt und im Anschluss wurde durch das Programm testXpert II der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung für die Messgrößen Zug-Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit berechnet.

4.8.5.2 Untersuchung der Biegeeigenschaften

Die Messung der Biege Eigenschaften erfolgte anhand der in Kapitel 4.8.3 hergestellten Probekörper. Diese wurden auf einem Dreipunkt-Biege Aufbau der Universalprüfmaschine der Fa. Zwick/Roell ZN20 gemessen. Die Probekörper wurden mit Hilfe einer Schieblehre auf $\pm 0,05$ mm genau ausgemessen und die Daten wurden in das testXpert II Programm für Biegeversuche eingetragen. Im Anschluss wurden die Probekörper mittig auf die zwei Radien der Biegehalterung gelegt und der Druckstempel wurde auf die Startposition gefahren.

Die Einstellungen der Prüfparameter erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 178 – Kunststoffe Bestimmung der Biegeeigenschaften. Für die Untersuchung wurden die folgenden Einstellungen in der Maschinensoftware testXpert II angewendet:

Tabelle 12 Prüfparameter Reinharzkörper in Anlehnung an DIN EN ISO 178 Dreipunkt-Biegeversuch

Parameter	Wert	Einheit
Stützweite	64	mm
Vorkraft	0,1	MPa
Geschwindigkeit Vorkraft	5	mm/min
Geschwindigkeit Biegemodul	2	mm/min
Prüfgeschwindigkeit	10	mm/min
Beginn Biegemodulermittlung	0,05	%
Ende Biegemodulermittlung	0,25	%

Die Messungen wurden mindestens fünfmal durchgeführt und das Biege-Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit durch die Maschinensoftware aufgezeichnet. Im Anschluss wurden durch das Programm testXpert II der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet.

4.9 Verbundwerkstoffe

4.9.1 Herstellung Probekörper

Die hergestellten Nadelvliese aus 4.7 wurden auf eine Größe von 19 cm zu 7 cm zurechtgeschnitten und über Nacht in einem Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) bei 80 °C getrocknet. Die Harzmischungen wurden wie in Kapitel 4.8.3 angesetzt und für das Benetzen der Fasern bereitgestellt. Die Faserzuschnitte wurden aus dem Ofen geholt und innerhalb des aufgeheizten Presswerkzeuges zu drei Lagen für Hanf/Kenaf und zu zwei Lagen für Hanf/Abutilon vorgepresst. Hierfür kam eine Presse der Firma Dunkes (Typ HZ 10, Dunkes Maschinenbau) mit einem Druck von 200 bar und ein Presswerkzeug (Eigenbau, Werkstatt TH Bingen) mit einer Temperatur von 165 °C für den Stempel und 155 °C für die Matrize zum Einsatz. (Heizelemente Typ Z125/3/1/10, Fa. HASCO Hasenclever GmbH + Co KG) Direkt nach Entnahme aus der Presse wurden die Formlinge auf einer Waage (CB250-3, KERN & SOHN GmbH) ausgewogen und die berechnete Harzmenge mit Hilfe eines Pinsels gleichmäßig von beiden Seiten aufgetragen. Nachdem ein Verhältnis von Harz zu Faser von 60/40 Gewichtsprozent erreicht wurde, kamen die Halbzeuge in einen Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) und wurden für eine Stunde bei 100 °C präpolymerisiert. Im Anschluss wurden die Halbzeuge evakuiert und bis zur weiteren Verarbeitung bei <-18 °C eingelagert. Die so erhaltenen Verbundwerkstoffhalbzeuge wurden aus dem Gefrierlager entnommen und auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Das Presswerkzeug wurde auf Temperatur (165 °C Stempel/155 °C Matrize) gebracht und leicht mit Trennmittel auf Wachsbasis (Ceralene 2T, Euroceras Sp. z o.o.) eingepinselt. Im Anschluss wurden die Verbundwerkstoffhalbzeuge entsprechend Tabelle 13 Untersuchungsmatrix Verbundwerkstoffe verarbeitet. Je nach Notwendigkeit, jedoch nach jedem Materialwechsel, wurde das Werkzeug gereinigt und erneut Trennmittel aufgetragen.

Tabelle 13 Untersuchungsmatrix Verbundwerkstoffe

Harz-Härter	Mischungsverhältnis	Faserhalbzeug	Fasermatten	Pressdruck [bar]	Pressdauer [min]
ECO-MTHPA	55/45	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	6
ECO-MNA	55/45	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	10
ECO-DDSA	45/55	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	6
ECO-MTHPA	55/45	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	6
ECO-MNA	55/45	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	10
ECO-DDSA	45/55	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	6
EAO-MTHPA	55/45	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	6
EAO-MNA	55/45	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	10
EAO-DDSA	50/50	Hanf-Kenaf	3 x 500 g/m ²	200	6
EAO-MTHPA	55/45	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	6
EAO-MNA	55/45	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	10
EAO-DDSA	50/50	Hanf-Abutilon	2 x 765 g/m ²	200	6

Die so verpressten Verbundwerkstoffplatten wurden zuerst in einem Laborofen (KB240, Fa. BINDER GmbH) bei 100 °C für 14 Stunden durchpolymerisiert und im Anschluss darauf erneut in einem Laborofen (E115, Fa. BINDER GmbH) bei 120 °C für eine Stunde und daraufhin bei 140 °C für eine weitere Stunde getempert. Die Platten wurden auf Raumtemperatur abgekühlt, und anschließend bei 140 °C erneut in dem Laborofen für zwei Stunden getempert.

Die getemperten Platten wurden für die mechanischen Messungen mit Hilfe einer Feinschnitt Tischkreissäge (FET, Proxxon F.A.) von dem Pressgrat befreit und auf die benötigten Probekörpergeometrien zurecht geschnitten.

Länge [cm]	Breite [cm]	Untersuchung
18,5	2,5	Zuguntersuchung
4	1,5	Biegeuntersuchung
5	1	Schlaguntersuchung

4.9.2 Untersuchung der mechanischen Kennwerte Verbundwerkstoffe

4.9.2.1 Untersuchung der Zugeigenschaften

Für die Analyse wurde eine auf den Zugversuch ausgerüstete Universalprüfmaschine ZN20 der Fa. Zwick/Roell (ZwickRoell GmbH & Co. KG) verwendet. Die Breite sowie die Dicke der Prüfkörper wurde mit einer Schieblehre auf ± 0,05 mm ausgemessen und in das Messprogramm testXpert II (ZwickRoell GmbH & Co. KG) eingetragen. Im Anschluss wurde der Prüfkörper in die 20 kN Einspannbacken für Flachproben geklemmt. Die Prüfkörper wurden exakt mittig in die Backen eingebracht und mit Hilfe einer Lehre wurde eine 90°-Zugrichtung zu den Klemmbacken mit der Probe sichergestellt.

Die Einstellungen der Prüfparameter erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-4 Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 4: Prüfbedingungen für isotrop und anisotrop faserverstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe.

Folgende Einstellungen wurden für den Zugversuch verwendet:

Tabelle 14 Prüfparameter Verbundwerkstoffe in Anlehnung an DIN EN ISO 527-4 Zugversuch

Parameter	Wert	Einheit
Einspannlänge der Startposition	115,00	mm
Vorkraft	0,1	MPa
Geschwindigkeit Vorkraft	5	mm/min
Geschwindigkeit Zugmodul	2	mm/min
Prüfgeschwindigkeit	5	mm/min
Kraftabschaltquelle	80	% Fmax
Beginn Zugmodulermittlung	0,05	% Dehnung
Ende Zugmodulermittlung	0,25	% Dehnung

Die Messungen wurden mindestens Fünf Mal durchgeführt und im Anschluss wurde durch das Programm testXpert II der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung für die Messgrößen Zug-Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit berechnet.

4.9.2.2 Untersuchung der Biegeeigenschaften

Diese Messungen wurden auf einem Dreipunkt-Biege Aufbau der Universalprüfmaschine der Fa. Zwick/Roell ZN20 gemessen. Die Probekörper wurden mit Hilfe einer Schieblehre auf $\pm 0,05$ mm genau ausgemessen und die Daten wurden in das testXpert II Programm für Biegeversuche eingetragen. Im Anschluss wurden die Probekörper mittig auf die zwei Radien der Biegehalterung gelegt und der Druckstempel wurde auf die Startposition gefahren.

Die Einstellungen der Prüfparameter erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 14125 – Faserverstärkte Kunststoffe Bestimmung der Biegeeigenschaften. Für die Untersuchung wurden die folgenden Einstellungen in der Maschinensoftware testXpert II angewendet:

Tabelle 15 Prüfparameter Verbundwerkstoffe in Anlehnung an DIN EN ISO 14125 Dreipunkt-Biegeversuch

Parameter	Wert	Einheit
Stützweite	4	mm
Vorkraft	0,1	MPa
Geschwindigkeit Vorkraft	5	mm/min
Geschwindigkeit Biegemodul	2	mm/min
Prüfgeschwindigkeit	10	mm/min
Beginn Biegemodulermittlung	0,05	%
Ende Biegemodulermittlung	0,25	%

Die Messungen wurden mindestens fünfmal durchgeführt und das Biege-Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit durch die Maschinensoftware aufgezeichnet. Im Anschluss wurden durch das Programm testXpert II der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet.

4.9.2.3 Untersuchung der Schlagzähigkeit

Zur Untersuchung der Schlagzähigkeit wurden die Probekörper aus 4.9.1 herangezogen. Hierfür wurde die Breite mit Hilfe eines Messschiebers auf $0,1 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ genau ausgemessen und notiert. Die Dicke des Prüfkörpers wurde unter Zuhilfenahme einer Messschraube auf $0,01 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$ genau gemessen und ebenfalls notiert. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Schlagpendels (Typ 5102.100/100, ZwickRoell GmbH & Co. KG) und der Installation eines 4 J Schlaghammers durchgeführt. Die Untersuchungen der Schlagzähigkeit wurden an nicht gekerbten Prüfkörpern vorgenommen. Die Messwerte wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3$$

Mit:

E_c = korrigierte Arbeit die aufgenommen wird um den Probekörper zu durchbrechen

h = Dicke des Probekörpers

b = Breite des Probekörpers

Die Messungen wurden mit stehenden und liegenden Probekörpern durchgeführt. Jede Materialkombination wurde mindestens fünf Mal wiederholt und aus den errechneten Werten der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung gebildet.

5 Ergebnisse

5.1 Raffinationsversuche

5.1.1 Ergebnisse der Raffination

Vor Beginn der Raffinationsversuche wurden die beiden Öle auf die entscheidenden Kenngrößen hin getestet. Der Fokus lag auf einer technischen Qualität für die spätere Epoxidierung. Als erste Untersuchung wurde der Gesamtölgehalt der beiden Pflanzensamen gemessen. Die Stichproben der randomisierten Feldversuche wurden nach DIN EN ISO 659, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, gemessen. Die Ergebnisse wurde doppelt bestimmt und die Stichproben sowie der daraus resultierende Mittelwert gegeneinander aufgetragen.

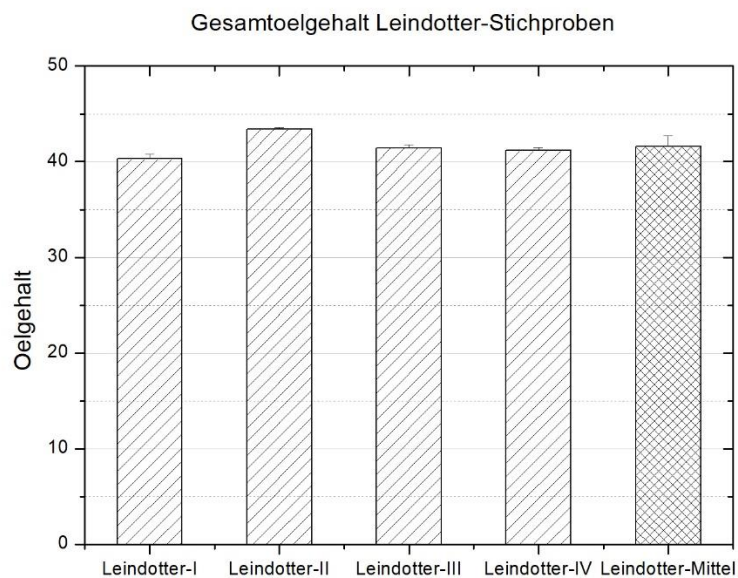


Abbildung 26 Gesamtölgehalt der Leindotter-Stichproben und der daraus gebildete Mittelwert

Der Gesamtölgehalt des Leindotters liegt bei $41,6 \pm 1,1$ Gewichtsprozent bezogen auf die Masse der Ölsamen. Innerhalb der Stichproben ergab sich keine deutlich erkennbare Varianz innerhalb des Versuchsfeldes.

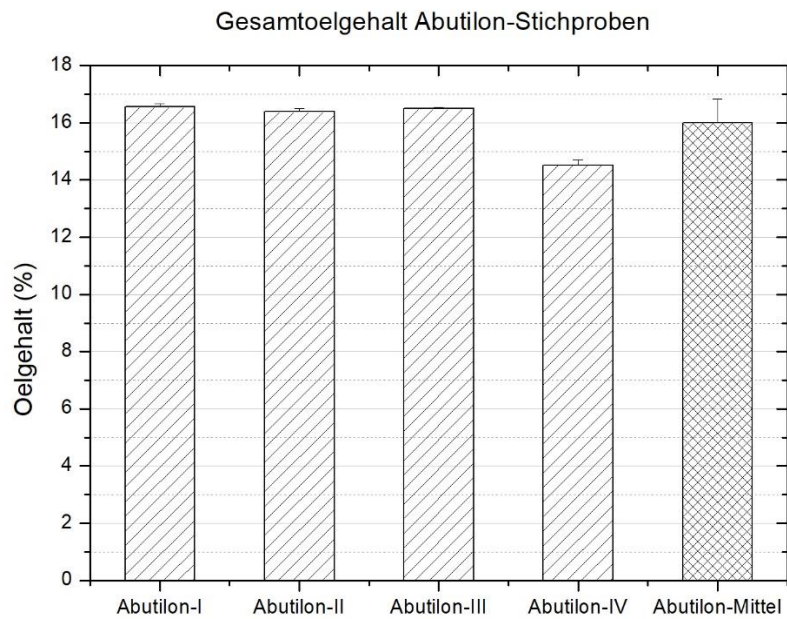


Abbildung 27 Gesamtoelgehalt der Abutilon-Stichproben mit Mittelwert

Bei der Messung des Gesamtoelgehaltes für die Samen von *Abutilon theophrasti* ergab sich innerhalb der Messreihe bei einer Stichprobe eine erkennbar geringere Ausbeute an Öl aus den Samen. Die Serie zeigt insgesamt eine Abweichung unter den Messungen von $\pm 0,85$ Gewichtsprozent, woraus im Mittel ein Gesamtoelgehalt von 15,99 Gewichtsprozent bezogen auf die Einwaage Ölsamen errechnet wurde.

Die Bestimmung der Iodzahl erfolgte über die Bildung des Komplexes wie in 4.5.1 beschrieben. Untersucht wurden zum einen die durch die Lochseihschneckenpresse und durch Fest-Flüssig-Extraktion gewonnenen Öle. Weiter wurde die Iodzahl für die acht verschiedenen Raffinate aus den Versuchen 4.4 bestimmt.

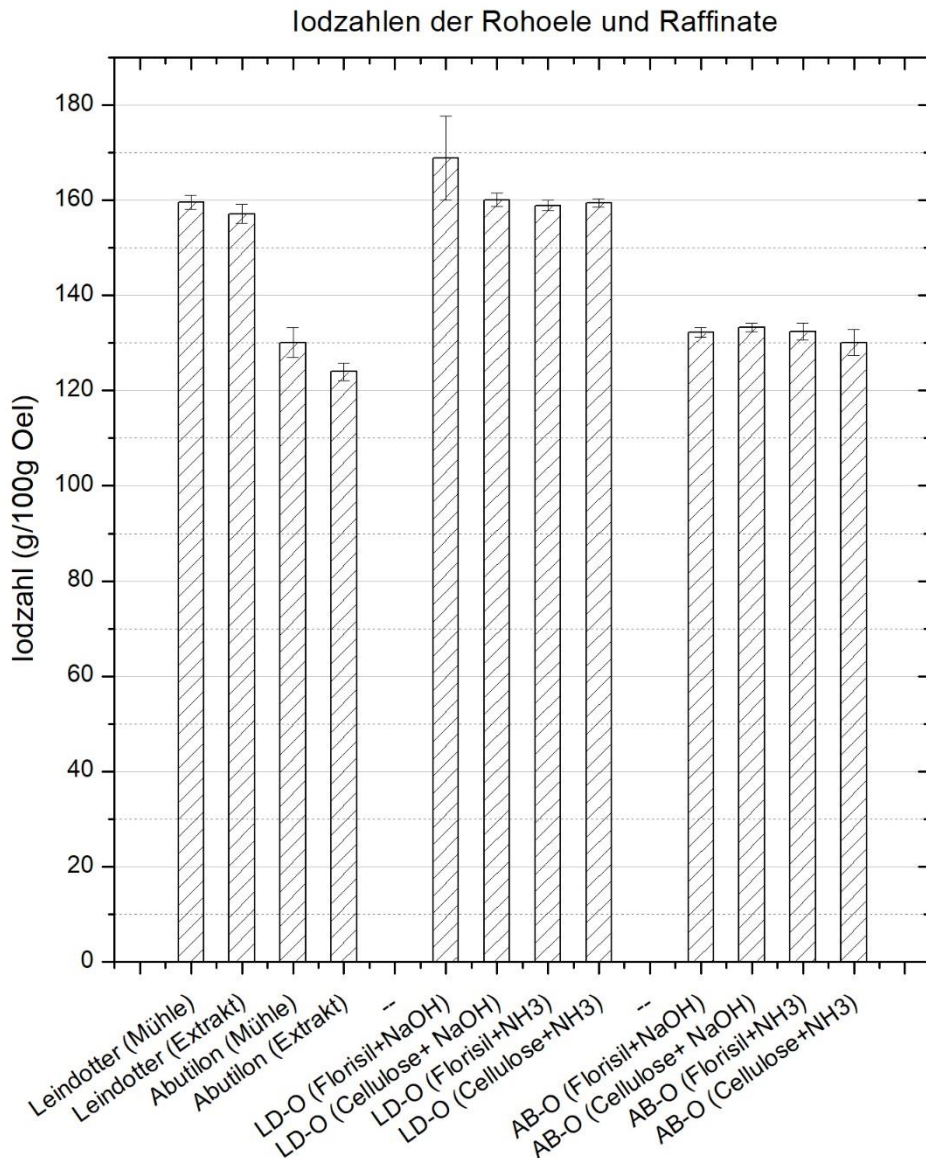


Abbildung 28 Iodzahlen der Rohöle gepresst und extrahiert sowie der Raffinate der Leindotter-Öle (LD-O) und Abutilon-Öle (AB-O)

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt, dass es bei den Leindottersaaten keinen signifikanten Unterschied für die erreichte Iodzahl gibt. Die Art der Ölgewinnung hat hierauf keinen Einfluss. Mit einem Wert von $159,6 \pm 1,5$ g Iod/ 100 g Öl für die gepresste und $157,1 \pm 2,0$ g Iod/ 100 g Öl für die extrahierte Variante liegen diese innerhalb der Fehlergrenzen. Bei den Versuchen für das Abutilonöl zeigt sich hingegen eine sichtbare Differenz, das extrahierte Öl besitzt mit $124 \pm 1,9$ g Iod/ 100 g Öl einen niedrigeren Wert als das im Vergleich mit $130,1 \pm 3,2$ g Iod/ 100 g Öl gepresste Abutilonöl.

Innerhalb der Untersuchungen der verschiedenen Raffinate weicht bei der Leindotter Messreihe der durchschnittliche Wert bei den Versuchen mit Florisil und NaOH mit $168,9 \pm 8,8$ g Iod/ 100 g Öl am deutlichsten von den übrigen Leindotterversuchen ab. Jedoch besitzt diese Messreihe auch den größten Fehler, sodass ein dauerhafter Effekt auf die Iodzahl nicht mit Sicherheit belegt werden kann. Die übrigen Raffinate des Leindotters weisen keine große Abweichung untereinander auf und die Iodzahl liegt zwischen 158,9 und 160,1 g Iod/ 100 g Öl. Bei den Ölen der Abutilonversuche wurden keine signifikanten Unterschiede innerhalb der vier Raffinationsmethoden festgestellt. Lediglich bei den Ansätzen mit Cellulose und Ammoniak zeichnet sich eine leichte Tendenz für eine geringe Iodzahl von $130,1 \pm 2,8$ g Iod/ 100 g Öl zu im Vergleich $133,3 \pm 0,9$ g Iod/ 100 g Öl ab, jedoch liegen die Werte alle in den jeweiligen Fehlergrenzen der anderen Raffinationsansätze.

Im nächsten Schritt wurde die Säurezahl in Anlehnung an die DIN EN ISO 660, wie in 4.5.2 beschrieben, gemessen. Eines der Hauptziele der Raffination ist die Verringerung der freien Fettsäuren, welche als wesentlicher Teil in die Säurezahl mit einfließen.

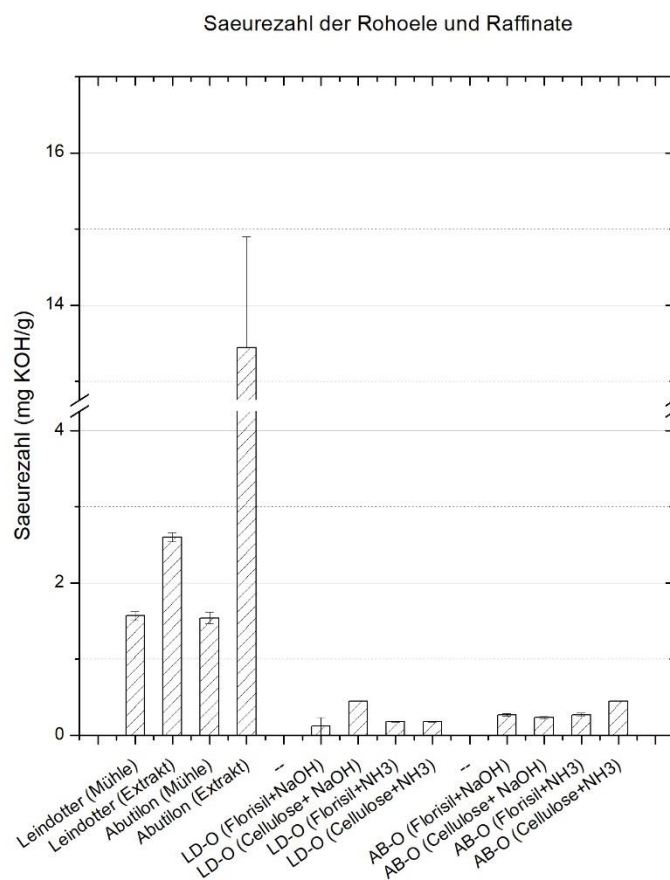


Abbildung 29 Säurezahlen der Rohöle gepresst und extrahiert sowie der Raffinate der Leindotter-Öle (LD-O) und Abutilon-Öle (AB-O)

Die Messungen der Säurezahl ließen eindeutig erkennen, dass die beiden extrahierten Varianten der Rohöle eine deutlich höhere Säurezahl als die gepressten Öle aufweisen. Bei den Ölen des Leindotters erhöhte sich die Säurezahl von $1,57 \pm 0,051$ mg KOH/g auf $2,60 \pm 0,059$ mg KOH/g. Viel gravierender war dieses Ergebnis bei dem Öl des Abutilons ausgeprägt, hier war ein Anstieg der Säurezahl um den Faktor 8,5 auf einen Wert von $13,44 \pm 1,46$ mg KOH/g zu verzeichnen. Die beiden Pressversuche von Leindotter und Abutilon zeigten eine sehr ähnliche Säurezahl.

5.1.2 Interpretation der Ergebnisse

Die unterschiedlichen Raffinationsansätze zeigten jeweils eine deutliche Reduktion der freien Fettsäuren. Alle Varianten zeigten mindestens eine um den Faktor fünf verringerte Säurezahl. Bei der Versuchsserie für die Raffination des Leindotteröles wurden mit dem klassischen Adsorbtionsmittel und der Entsäuerung mit NaOH die im Mittel gesehen, besten Ergebnisse erzielt. Die Versuche mit Ammoniak zur Entsäuerung und Cellulose als Adsorbens zeigten, mit einem Wert von $0,18 \pm 0,0094$ mg KOH/g ein ähnlich gutes Ergebnis und lagen innerhalb der Fehlerbetrachtung von Florisil mit NaOH Versuchen. Bei den Untersuchungen der unterschiedlichen Raffinationsmethoden mit dem Öl des Abutilons zeigte sich wiederum, dass der Versuch mit Ammoniak und Cellulose, mit einer Säurezahl von $0,45 \pm 0,0047$ mg KOH/g, die schlechtesten Ergebnisse erzielte. Die Säurezahl lag hier fast doppelt so hoch wie bei den Versuchen mit Florisil und NaOH bzw. Ammoniak, bei denen eine Säurezahl von $0,23 \pm 0,014$ mg KOH/g bis $0,27 \pm 0,022$ mg KOH/g erreicht wurde. Für die Betrachtung des Erfolges der Raffination spielte die Ausbeute an Raffinat eine wesentliche Rolle. Hier stach Abutilonöl deutlich heraus. Bei der Abtrennung des Soapstocks ging viel Rohmaterial verloren, hierfür kann der auffällig hohe Anteil an Lecithine verantwortlich sein. Bei den Versuchen mit Leindotter gingen pro Liter eingesetztem Öl ca. 10 % Öl während der Raffination verloren, wohingegen bei Abutilon um 20% Öl verloren ging. Setzt man dies mit dem in den Pflanzensamen vorhandenen Gesamtölgehalt in Betracht mit Leindotter ($41,6 \pm 1,1$ Gew-%) und Abutilon ($15,99 \pm 0,85$ Gew-%) so ist unter wirtschaftlicher Betrachtung eine Verwendung des Abutilonöles nicht sinnvoll.

5.2 Epoxidierungsversuche

Für die Beurteilung der Epoxidierungsversuche wurde das, in Kapitel 4.6.5 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Epoxidäquivalentes herangezogen. Die Ergebnisse wurden anfänglich je nach verwendetem Epoxidierungsverfahren unterteilt betrachtet. Für die Epoxidierungsversuche wurde lediglich das Öl des Leindotters verwendet. Das verwendete Raffinat wurde nach den Ergebnissen aus 5.1 ausgewählt und den verschiedenen Epoxidierungsverfahren unterzogen.

5.2.1 Ergebnisse der Prileschajew-Epoxidierung

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde mit der Prileschajew-Epoxidierung begonnen. Sie ist die am häufigsten verwendete Methode innerhalb der industriellen Fertigung. Mit ihr sollte die grundsätzliche Epoxidierbarkeit der eigens hergestellten Raffinate bestätigt werden. Die Herstellung der Epoxide erfolgte wie in 4.6.2 beschrieben.

Tabelle 16 Versuchsreihe der Prileschajew-Epoxidierung

Versuch	Ölmenge [g]	Dichlormethan [ml]	Chloroform [ml]	MCPBA [g]	Verweilzeit [h]
P1	5,283	50+40		5,147	24
P2	30,3		200+70	35,321	24

Im Versuchsansatz P3 wurde die Möglichkeit der in-situ Herstellung der Peroxyessigsäure innerhalb des Versuchansatzes getestet. Sie ist die für großtechnische Anwendungen bevorzugte und günstigste Epoxidierungsmethode, birgt jedoch innerhalb der Reaktionsführung ein hohes Risiko.

Tabelle 17 Bestimmung der Epoxidäquivalente der Prileschajew-Epoxidierungsversuche

Versuch	Temperatur [°C]	Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Epoxidäquivalent [g/mol Epoxid]
P1	21,6	0,184	6,2	300
P2	23,7	0,103	2,35	451
P3	25,6	0,100	1,25	841

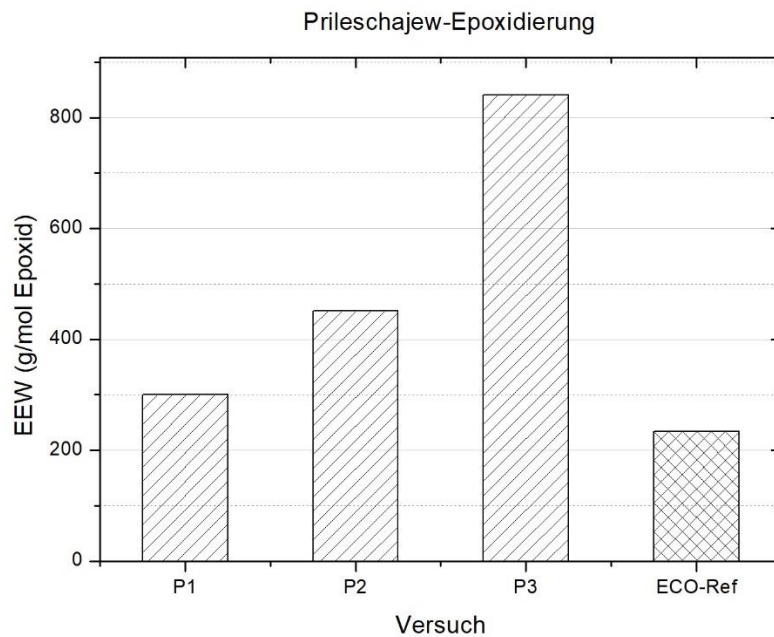


Abbildung 30 Epoxidäquivalente der Prileschajew-Epoxidierungsversuche mit dem Referenzmaterial des Projektpartners

Innerhalb der Prileschajew-Epoxidierungsversuche zeigt sich bei allen Ansätzen ein deutlich messbares Epoxidäquivalent. Das gelieferte Epoxid der Firma Hobum besaß mit einem EEW von 234 g/mol Epoxid den bis dahin höchsten gemessenen Wert und wurde als Vergleich herangezogen. Gerade der Versuch P1 kam mit einem EEW von 300 g/mol Epoxid schon sehr nahe an den Vergleichswert heran.

5.2.2 Ergebnisse der Shi-Epoxidierung

Innerhalb der Shi-Epoxidierung wurde die Anwendbarkeit einer milderen Epoxidierungsmethode mit wesentlich geringeren Prozesszeiten untersucht. Ziel war es, auf vergleichbare Epoxidäquivalente zu kommen, wie es mit den in der Harzindustrie kommerziell üblichen Verfahren gelang.

Innerhalb der Shi-Versuche wurde die Menge an Oxone, Katalysator, Phasenübergangskatalysator, Dosierzeit und Reaktionszeit variiert.

Tabelle 18 Bestimmung des Blindansatzes und der Epoxidäquivalente der Shi-Epoxidierungsversuche mit Oxone

Versuch	Temperatur [°C]	Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Epoxidäquivalent [g/mol Epoxid]
B-1	20,9	-	0,1	-
B-2	20,9	-	0,1	-
S1-1	20,9	0,114	0,3	5862
S1-2	20,9	0,120	0,4	4114
S1-3	20,9	0,115	0,35	4731
S2-1	22,0	0,117	0,35	4808
S2-2	22,0	0,124	0,3	6369
S2-3	22,0	0,127	0,3	6524
S3	24,8	0,108	0,2	11095
S4-1	24,8	0,112	0,2	11506
S4-2	24,8	0,111	0,2	11403
S5-1	23,1	0,108	0,25	7397
S5-2	23,1	0,106	0,25	7260
S6-1	23,1	0,109	0,4	3146
S6-2	23,1	0,123	0,45	3107

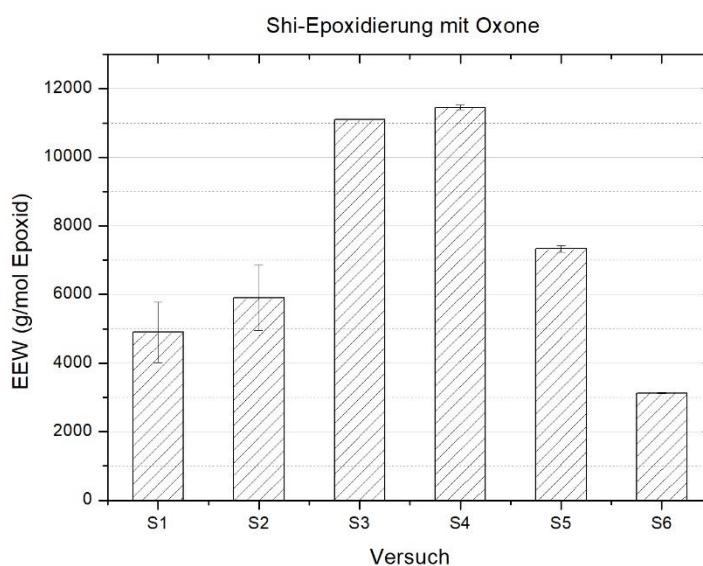


Abbildung 31 Epoxidäquivalente der Shi-Epoxidierungsversuche mit Oxone

Die Versuche zur Epoxidierung des Leindotteröles mit Hilfe des Fruktose-Derivates als Keton und dem sehr günstigen Sauerstoffdonator Oxone zeigten im Vergleich der Epoxidäquivalente sehr schlechte Ergebnisse. Bei keinem Versuchsansatz konnte auch nur annähernd der Wert der vorangegangenen Prileschajew Epoxidierung erreicht werden. Das für diese Methode am besten erzielte Ergebnis wurde mit dem Versuch S6 erreicht, mit einem EEW von $3126,5 \pm 27,58$ g/mol Epoxid.

In den nächsten Ansätzen der Shi-Epoxidierung wurde der Sauerstoffdonor durch das wesentlich reaktionsfreudigere Wasserstoffperoxid ausgetauscht.

Tabelle 19 Bestimmung der Epoxidäquivalente der Shi-Epoxidierungsversuche mit Wasserstoffperoxid

Versuch	Temperatur [°C]	Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Epoxidäquivalent [g/mol Epoxid]
S7	25,1	0,021	0,25	1060
S8	24,1	0,102	0,4	2938
S9	21,9	0,090	0,1	18107
S10	23,6	0,115	0,75	1655
S11	23,4	0,112	0,4	3224
S12	24,1	0,129	0,35	4335

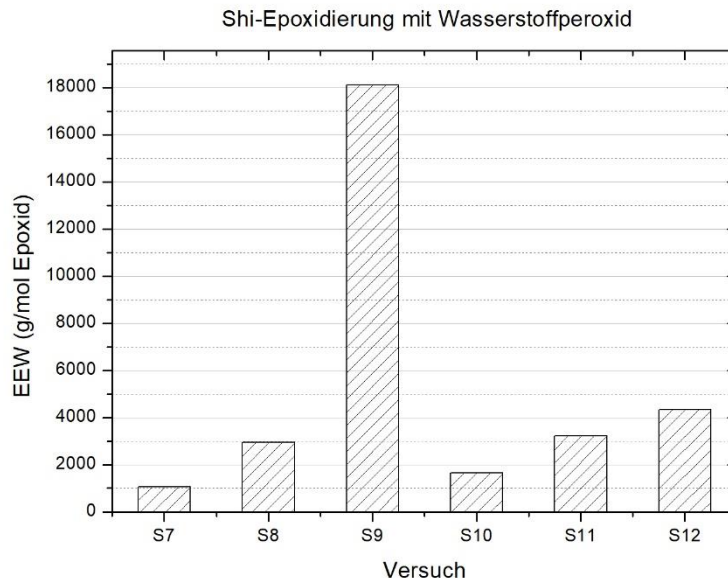


Abbildung 32 Epoxidäquivalente der Shi-Epoxidierungsversuche mit Wasserstoffperoxid

Bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid wurden mit einer katalytischen Versuchsführung erstmalig ein EEW von um die 1000 g/mol Epoxid erzielt. Bei den anderen Versuchen wurden um das Dreifache an EEW erzielt und bei den Versuchen, die Menge an Katalysator reduzieren zu können, wurden bei dem Versuch S9 Äquivalente weit über 10 000 g/mol Epoxid titriert.

5.2.3 Ergebnisse der MEK-Epoxidierung

Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Shi-Epoxidierungsreihe wurde nach einer Alternative für das Fruktose-Keton gesucht und letztendlich die MEK-Epoxidierung ausgewählt. Schon in dem ersten Epoxidierungsansatz wurde gezeigt, dass sich die gleichen Ergebnisse wie mit der im Labormaßstab untersuchten Prileschajew-Epoxidierung erzielen ließen.

Tabelle 20 Bestimmung der Epoxidäquivalente der MEK-Epoxidierungsversuche

Versuch	Temperatur [°C]	Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Epoxidäquivalent [g/mol Epoxid]
M1	25,3	0,131	4,15	323
M2	24,4	0,118	2,1	580
M3-1	22,5	0,109	1,75	645
M3-2	22,5	0,102	1,70	622
M4-1	23,7	0,106	1,45	763
M4-1	23,7	0,111	1,50	771

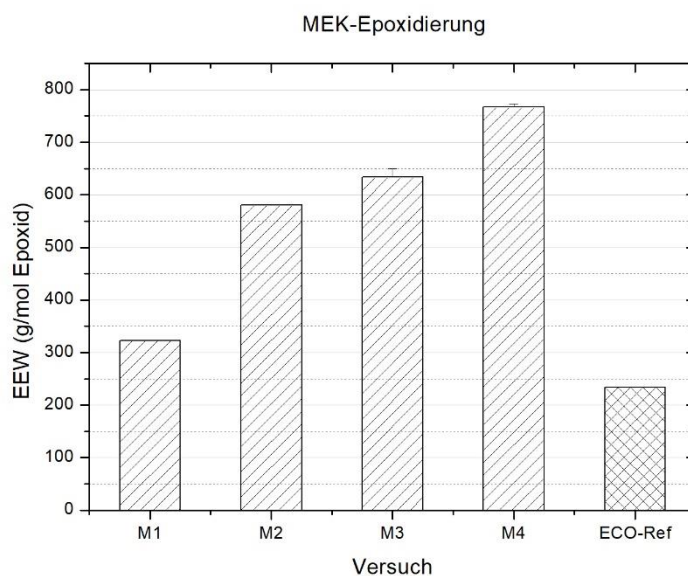


Abbildung 33 Epoxidäquivalente der MEK-Epoxidierungsversuche mit dem Referenzmaterial des Projektpartners

In den Versuchen der MEK-Reihe wurde mit dem ersten Ansatz, im Versuch M1 mit 323 g/mol Epoxid, ein sehr gutes Ergebnis erzielt. In den anderen Versuchen wurde die Oxonkonzentration, bezogen auf das eingewogene Öl, variiert sowie die Prozesszeit unabhängig davon ansteigen gelassen. Es zeigt sich, dass beide Prozessgrößen einen direkt Einfluss auf das erhaltene EEW hatten. Die Werte hatten sich jedoch verschlechtert, bis hin zu einem EEW von $767 \pm 5,66$ g/mol Epoxid. Die ersten Ergebnisse

lagen mit ihren Werten jedoch immer unter einem EEW von 1000 g/mol Epoxid, sodass die Methode in Summe die besten Resultate erzielte.

Aufgrund der guten Werte der ersten Epoxidierungen mit Hilfe der MEK-Methode wurde eine Simplex-Optimierung mit den beiden Einflussgrößen Oxone-Konzentration und Prozessdauer durchgeführt. Mit den Startkoordinaten und den daraus errechneten Größen für Prozesszeit und Oxone-Konzentration wurden die neuen Versuche angesetzt und nach ihrem EEW bewertet.

Tabelle 21 Koordinaten des gewählten Startsimplex mit den verwendeten Prozessparametern

Vertex	x-Koordinate	y-Koordinate	Prozesszeit [min]	Oxonkonzentration [g/l]
M2	-0,3	-0,6	140	176
M3	-0,1	0,2	170	220
M4	0,2	-0,2	223	200,19

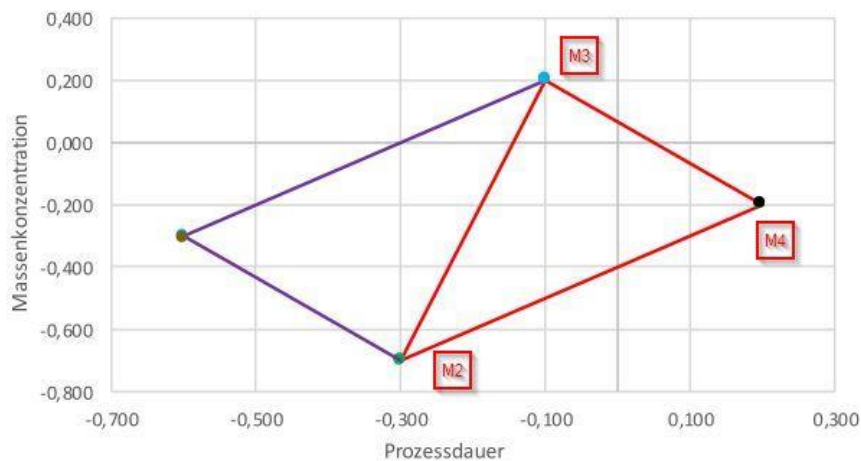


Abbildung 34 Startsimplex mit daraus resultierendem zweiten Simplex und neuen Prozessparametern ^[60]

Das verwendete Startsimplex zeigte mit dem gewählten Startdreieck (rot) Epoxidäquivalente von 580 (M2), 633,5 (M3) und 767 (M4) g/mol Epoxid. Daraus ergab sich der neue Punkt des neuen Simplex, (Lila) ausgehend von dessen Ergebnis ergab sich eine neue Spiegelachse, um den nächsten Punkt der Optimierungsreihe zu bestimmen.

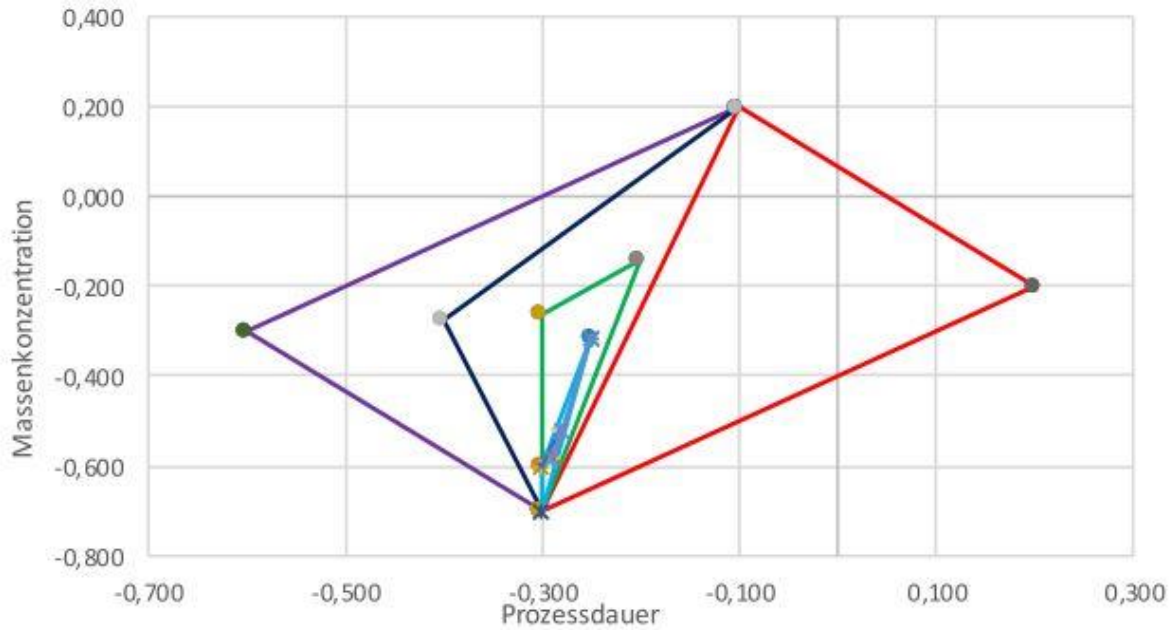


Abbildung 35 Finaler Simplex der Prozessoptimierung ^[60]

Nach dem Durchlaufen der weiterführenden Vertices begann der Simplex sich, nach Erreichen des Punktes M10, um sich selbst zu drehen, was bedeutet, dass das Optimum für diesen Versuchsaufbau zwischen den Dreiecken liegen musste.

Tabelle 22 Koordinaten des finalen Simplex mit den verwendeten Prozessparametern

Vertex	x-Koordinate	y-Koordinate	Prozesszeit [min]	Oxonkonzentration [g/l]
M2	-0,300	-0,600	140,0	176,00
M3	-0,100	0,200	170,0	220,00
M4	0,200	-0,200	223,0	200,19
M5	-0,600	-0,300	96,0	195,00
M6	-0,400	-0,275	129,0	196,25
M7	-0,300	-0,263	145,5	196,88
M8	-0,200	-0,141	162,0	202,97
M9	-0,250	-0,311	153,8	194,45
M10	-0,288	-0,578	147,6	181,11
M11	-0,281	-0,517	148,6	184,17

Tabelle 23 Bestimmung der Epoxidäquivalente der Simplex MEK-Epoxidierungsversuche

Versuch	Temperatur [°C]	Einwaage [g]	Verbrauch [ml]	Epoxidäquivalent [g/mol Epoxid]
M5-1	24,7	0,110	1,5	765
M5-1	24,7	0,115	1,6	748
M6-1	26,5	0,104	1,1	1001
M6-2	26,5	0,098	1,05	990
M7-1	25,5	0,092	1,55	619
M7-2	25,5	0,093	1,55	626
M8-1	25,4	0,105	1,75	623
M8-2	25,4	0,106	1,75	629
M9-1	23,9	0,110	3,55	317
M9-2	23,9	0,110	3,55	317
M10-1	23,0	0,101	3,25	318
M10-2	23,0	0,101	3,50	295
M11-1	23,2	0,097	2,70	369
M11-2	23,2	0,102	2,75	381
M1B-1	23,9	0,107	4,05	270
M1B-2	23,9	0,111	4,25	266

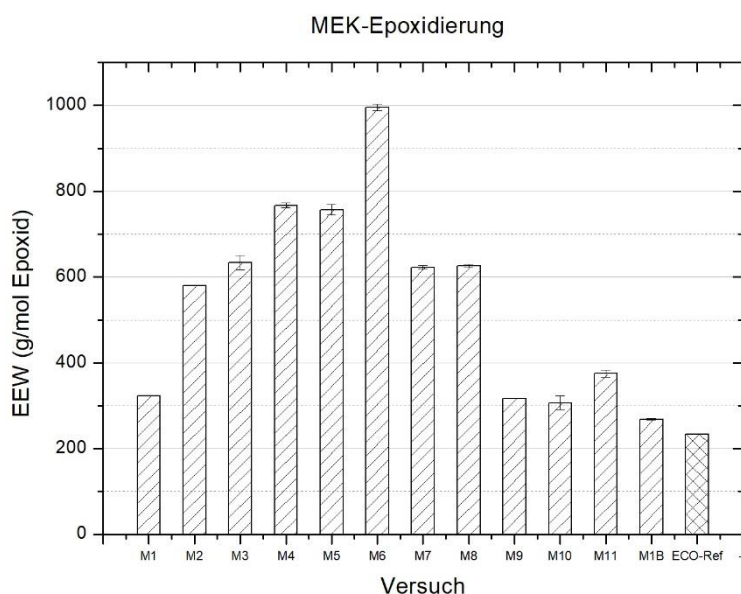


Abbildung 36 Epoxidäquivalente der MEK-Epoxidierungsversuche mit ECO-Referenz des Projektpartners

Im Laufe der Optimierungsmatrix wurde das Lösungsmittel der Aufreinigung von Petrolether auf Diethylether (ab Versuch M10) gewechselt. Dies brachte eine erneute Verbesserung des EEW. Daraufhin wurde der Versuch M1 mit dem neuen Lösungsmittel wiederholt. Es zeigte sich, dass mit

den anfänglichen Parametern das Optimum (kommerziell epoxidiertes Leindotteröl des Projektpartners HOBUM Oleochemicals mit 234 g/mol Epoxid) schon sehr gut getroffen wurde, und dass der Wechsel auf das neue Lösungsmittel auch hier eine Verbesserung hervorbrachte. Somit wurde der Simplex an dieser Stelle abgebrochen und der Versuch M1B erreichte mit $268 \pm 2,83$ g/mol Epoxid das bis dahin beste Ergebnis

5.2.4 Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche zeigten, dass die katalytische Epoxidierung über das Dioxiran eine sehr gute Alternative zu den kommerziell verwendeten Verfahren darstellte. Zu Anfang wurde die Shi-Epoxidierung gewählt, da diese sehr leicht durchzuführen ist und keine gefährlichen Chemikalien enthielt. Durch die Arbeiten von Hollerbach ^[59] lagen hierfür schon erste Ergebnisse vor und auf die bestehende Arbeit wurde aufgesetzt. Zusätzlich wurde durch die Arbeit von Frohn und Shi ^[61] gezeigt, dass sich die Methode für durchweg komplexere Moleküle eignete und somit durch den einfachen chemischen Aufbau des Ölmoleküls eine gute Ausbeute assoziiert wurde. Die Ergebnisse der ersten Versuchsansätze lagen mit einem Epoxidäquivalent von $3126,5 \pm 27,58$ g/mol Epoxid etwa 16fach höher als das Referenzmaterial des Projektpartners. Da durch die Prileschajew-Versuche grundlegend die Epoxidierbarkeit der eigens raffinierten Öle aufgezeigt werden konnte, wurde im nächsten Versuchsansatz die Shi-Epoxidierung mit dem reaktionsfreudigeren Wasserstoffperoxid durchgeführt, um eine Kontraindikation durch Oxone als Sauerstoffdonator zu überprüfen. Zwar lieferten die Versuche S2 mit einem EEW von 1060 g/mol Epoxid die bis dahin besten Ergebnisse, jedoch lagen auch diese noch weit über der Referenz oder den Versuchen von P1. Als mögliche Ursache wurde die Verlaufskontrolle über das Puffersystem in Betracht gezogen. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid ist nicht wünschenswert, da eine Kontrolle des Restperoxidgehaltes erforderlich und eventuell eine Fällung notwendig wurde. Bei Versuchen mit mCPBA fiel vor allem die lange Reaktionszeit und die Aufreinigung der anfallenden Benzoesäure negativ ins Gewicht. Die Epoxidierung mit 2-Butanon als Ersatz für den Shi-Katalysator erreichte bereits bei den ersten Versuchsansätzen Werte unterhalb der 1000 EEW Marke. Aufgrund dessen wurde für dieses Verfahren eine Simplexoptimierung mit der Prozesszeit und der Oxone-Konzentration durchgeführt. Innerhalb der Simplexoptimierung stellte sich heraus, dass mit dem ersten Versuchsansatz das Optimum schon sehr gut getroffen wurde. Die Simplex-Optimierung ist für eine erste und schnelle Optimierung sehr gut geeignet, jedoch hängt diese auch stark von den erreichten Vertices ab und es ist wahrscheinlich, dass das wirkliche Optimum innerhalb eines Simplex lag und man sich am Ende um das Optimum bewegte. Ein Wechsel des Lösungsmittels auf Diethylether innerhalb der Aufreinigung brachte eine zusätzliche Steigerung der Ausbeute, sodass am Ende ein EEW von $268 \pm$

2,83 g/mol Epoxid zu im Vergleich 234 g/mol Epoxid (HOBUM) erreicht wurde. Hier wurde annähernd der Wert des Referenzmaterials getroffen. Für ein optimales Ergebnis kann die Wahl einer anderen Optimierungsmethode und die Wahl anderer Parameter zielführend sein, jedoch muss auch in Betracht gezogen werden, inwieweit mit den eigenen Raffinaten überhaupt, aufgrund von evtl. autooxidativen Prozessen des Rohöls, ein besseres Ergebnis möglich war. Die MEK Epoxidierung stellte sich in Summe als sehr gute Methode für die Epoxidierung von Pflanzenölen heraus. Sie war einfach durchzuführen und besaß im Gegensatz zur klassischen Methode ein geringeres Gefährdungspotenzial. Ein weiterer Punkt war die sehr schnelle Reaktionszeit und der Einsatz von günstigen Reaktionsmitteln.

5.3 Untersuchung der Mischungsverhältnisse

5.3.1 Ergebnisse der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchung wurden durch den Auftrag der gemessenen Temperaturunterschiede zwischen einem Referenztiegel und dem mit den epoxidierten Ölen und den ausgewählten Härtern bestückten Probentiegel aufgetragen. Nach einer Einschwingzeit erhitzen sich mit steigender Temperatur die beiden Tiegel nahezu gleich schnell und es ergab sich eine Nulldifferenz welche als Basislinie bezeichnet wird. Sobald der Sensor eine endo- oder exotherme Reaktion verzeichnete wurde diese durch eine Abweichung der Basislinie dargestellt.

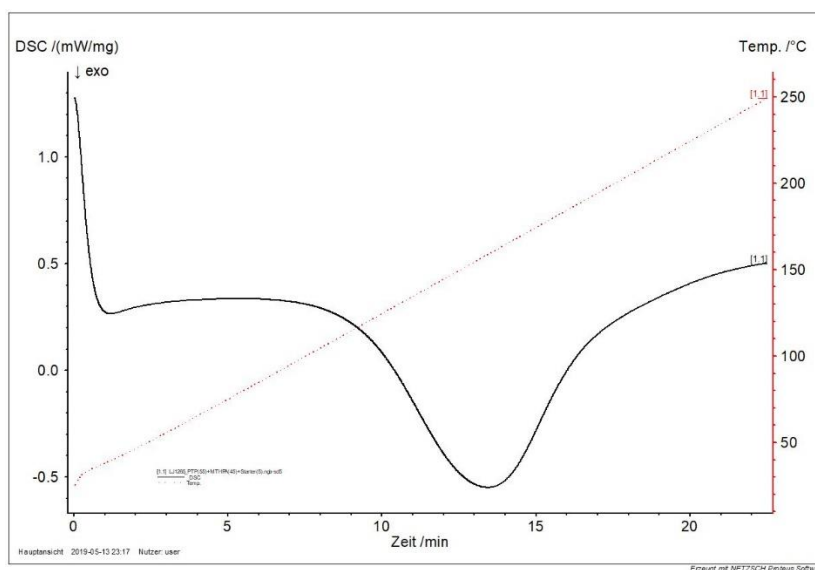


Abbildung 37 DSC Kurve des kommerziellen PTP Harzes

In der Abbildung ist die Energieabgabe der Probe (blaue Linie) pro Zeit aufgetragen, und zusätzlich wird die zum jeweiligen Zeitpunkt eingebrachte Wärme (rote Linie) dargestellt. Zu Beginn der Messung erkennt man die Einschwingphase, diese geht nach ca. einer Minute in die Basislinie über. Sobald genügend Energie von außen durch den Tiegelofen eingebracht wurde, wird der Reaktionsstart durch einen Abfall der Kurve in den exothermen Bereich deutlich. Nach Erreichen eines Peakmaximums fing die Reaktion an schwächer zu werden und der Graph verlief sich wieder bis auf Höhe der gestarteten Basislinie. Durch Berechnung der Peakfläche und des Onsets und Offsets konnte der Reaktionsstart (Onset) und das Ende der Reaktion (Offset) kalkuliert werden. Die Integration der Peakfläche lieferte die insgesamt von der Reaktion abgegebene Wärme in J/g. Für eine bessere Beurteilung kann der Graph über die Temperatur dargestellt, sowie die verschiedenen Messungen übereinander gelegt werden.

5.3.1.1 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Leindotteröl mit MTHPA

Im Folgenden wurde in der DSC-Kurvendarstellung die Energieabgabe gegen die anliegende Temperatur aufgetragen. Die Einzelmessungen des epoxidierten Leindotteröles mit Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid in den verschiedenen Mischungsverhältnissen von 30% bis 70% Harzanteil wurden übereinander dargestellt und jeweils eine komplexe Peakauswertung durch die Software Netzsch Proteus durchgeführt.

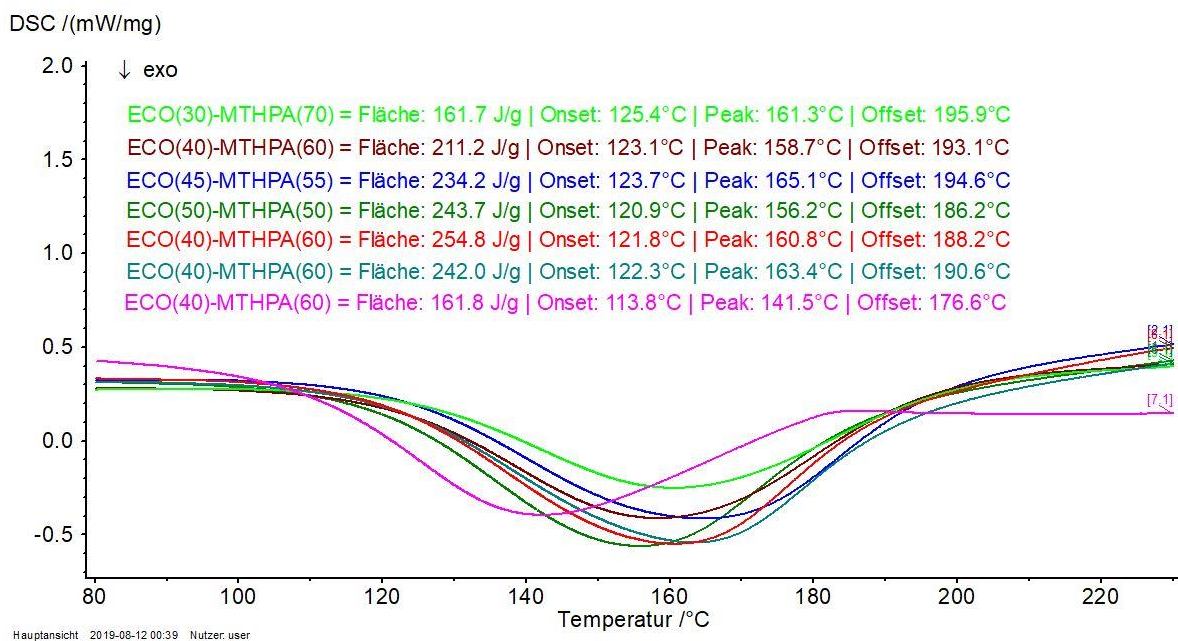


Abbildung 38 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Leindotteröl mit MTHPA

Es ist zu erkennen, dass zu jedem Mischungsverhältnis eine deutliche exotherme Reaktion zu verzeichnen war. Der Start der Reaktionen spielte sich innerhalb der Härterkonzentrationen überwiegend in einem Bereich von $123 \pm 1,4$ °C ab. Die Peakaushärtetemperatur erreichte im Mittel $161 \pm 2,9$ °C, der Peak und somit das Ende der exothermen Reaktion wurde im Schnitt bei $191 \pm 3,4$ °C erreicht. Lediglich die Mischung von 70% Harzanteil verschob sich um mehrere Grad vor die restlichen Mischungsverhältnisse. Hier lag der Onset mit $113,8$ °C um ca. 7,5% vor den anderen. Die Peaktemperatur war mit $141,5$ °C um ca. 12% und der Offset mit $176,6$ °C ebenfalls um 7,5% vor die anderen Peaks verschoben.

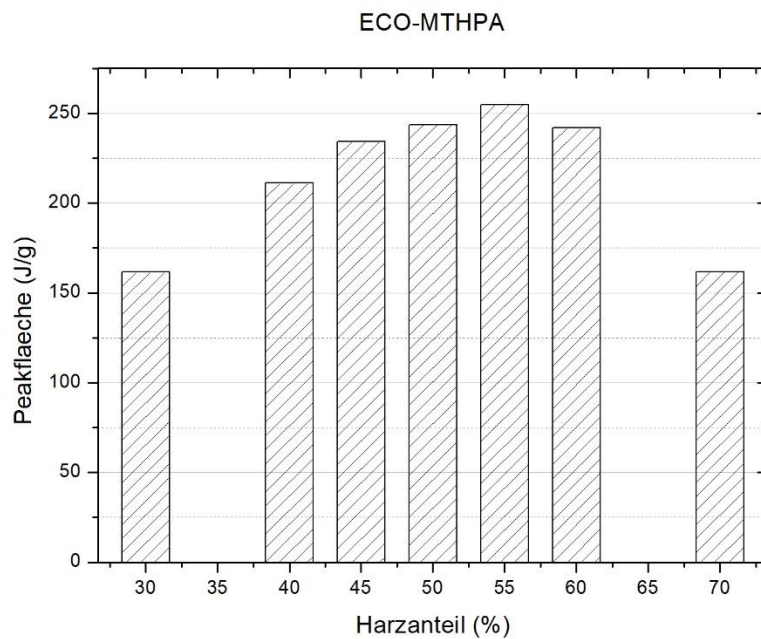


Abbildung 39 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Leindotteröl mit MTHPA

Bei dem Vergleich der Peak Flächen zeigte sich, dass die beiden unter und über stochiometrisch gewählten Mischungsverhältnisse deutlich niedrigere Energiewerte hervorriefen. Sie lagen mit 162 J/g weit unter den anderen Mischungsverhältnissen. Der Höchste exotherme Energieeintrag wurde bei einer Mischung von 55% ECO (Epoxidized Camelina Oil) mit 45% MTHPA gemessen, jedoch lagen die Mischungen mit 50 und 60% Harzanteil sehr nah an dem Spitzenwert, im Mittel gesehen erzielten sie nur 5,7 J/g weniger als die 55% Mischung.

5.3.1.2 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Leindotteröl mit MNA

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Reaktionsmischungen von epoxidiertem Leindotteröl mit Methylnorbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid dargestellt. Bei den Mischungen von 30-70% Harzanteil wurden die Energiewerte wiederum gegen die Temperatur aufgetragen und für die einzelnen Graphen wurde eine komplexe Peakauswertung vorgenommen.

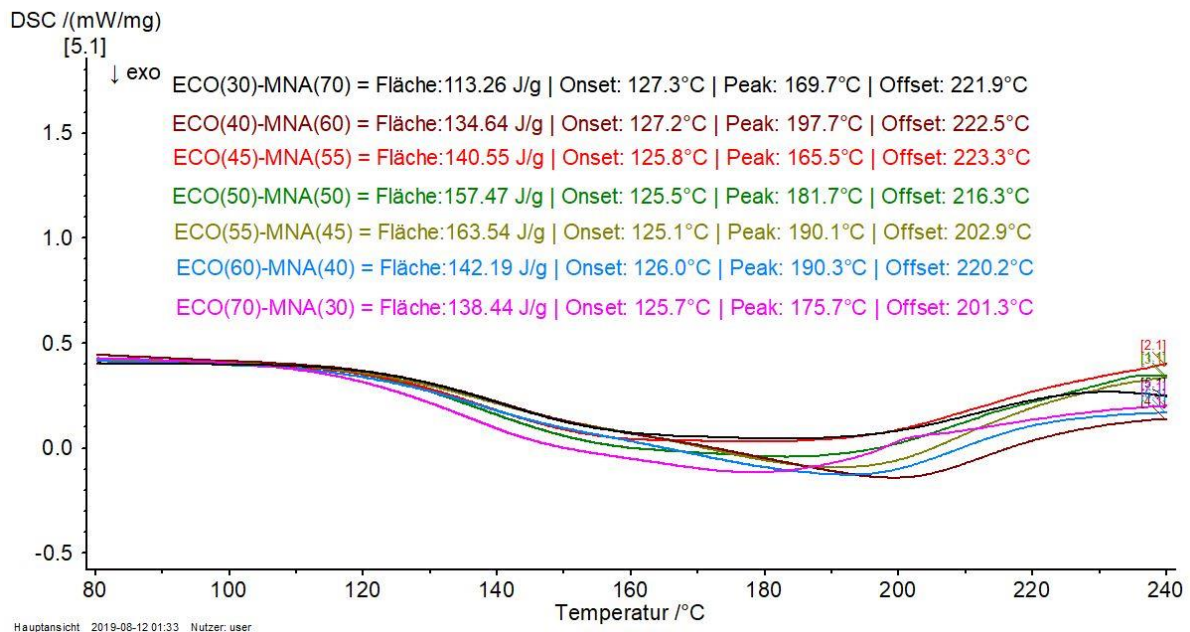


Abbildung 40 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Leindotteröl mit MNA

Innerhalb der Serie war zu erkennen, dass die Peaks einen sehr flachen Verlauf einnahmen und die Reaktionen auch weitläufig bis über 200 °C hinausging. Die Peakform wies zudem oft kleinere Unregelmäßigkeiten auf. Der Reaktionsstart der verschiedenen Mischungen lag nahezu einheitlich bei $126 \pm 0,8$ °C mit einer sehr geringen Steigung der Energieabgabe. Die maximale Peakhöhe im Gegensatz wies sehr schwankende Werte auf und lag bei $182 \pm 11,3$ °C, die Schwankungen kamen z.T. durch die nicht saubere Peakform zu Stande. Das Ende der Reaktion mit MNA wurde im Mittel bei $221 \pm 7,1$ °C erreicht. Hier hoben sich zwei Formulierungen von den übrigen Mischungen ab, bei 55 und 70% Harzanteil wurde das Ende bereits bei $202 \pm 0,8$ °C erreicht.

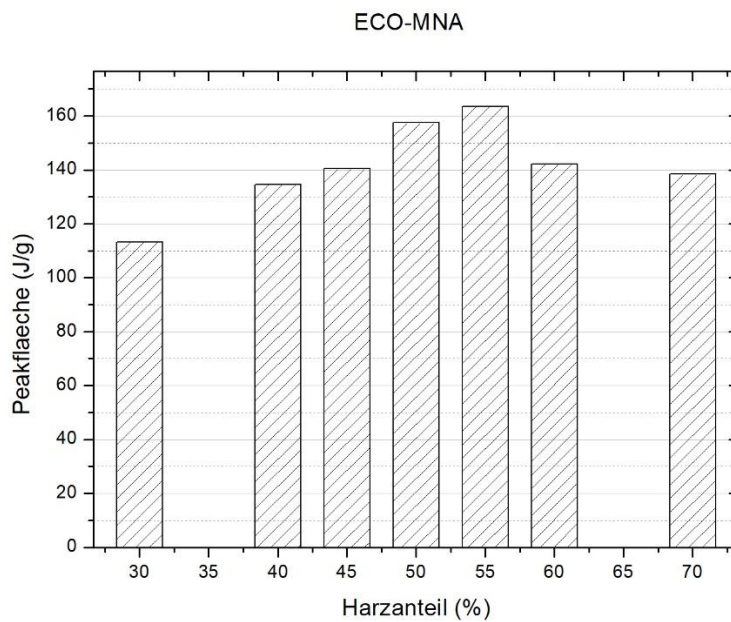


Abbildung 41 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Leindotteröl mit MNA

Innerhalb der Berechnung der Peakflächen zeigte sich, dass mit steigendem Härteranteil auch das Potenzial zur Energieabgabe anstieg. Die maximale Peakfläche wurde bei einem Harzanteil von 55% mit 45% MNA-Härter erreicht. Sobald das Verhältnis mit größerem Härteranteil wieder unausgeglichen wurde, fiel auch die Energieabgabe und die Peakflächen verkleinerten sich. Die Mischungen mit einem Gewichtsanteil von 50 zu 50 hatten ebenso eine deutlich bessere Reaktionsenthalpie. So ergab sich für einen Mischungsbereich von 50 bis 55% Harzanteil im Mittel eine Peakfläche von $161 \pm 3,0$ J/g, wodurch sich diese gegenüber den restlichen Variationen um bis zu 17% im Mittel abhob.

5.3.1.3 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Leindotteröl mit DDSA

Innerhalb der Messreihe mit 2-Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid wurden die DSC Kurven mit Hilfe der Netzsch Proteus Software ausgewertet. Hierfür wurden die Energieabweichungen gegenüber dem Referenztiegel mit der Probe aufgezeichnet. Die erhaltene Abweichung in mW/mg wurde gegen die dynamisch ansteigende Temperatur dargestellt. Die Einzelmessungen wurden übereinander gelegt und eine komplexe Peakauswertung mit Hilfe der Software wurde durchgeführt.

DSC /(mW/mg)

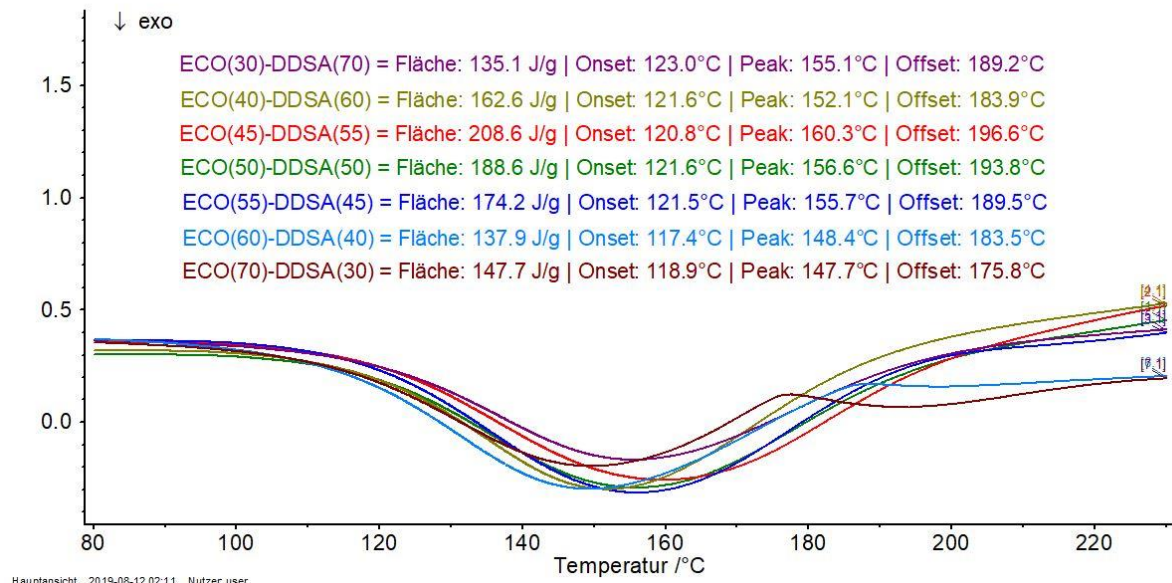


Abbildung 42 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Leindotteröl mit DDSA

Die Peakformen der DDSA Versuche glichen sehr den Versuchen mit MTHPA und es ließ sich eine deutliche exotherme Reaktionen mit symmetrischen Peakverläufen erkennen. Die anfängliche Steigung der Reaktionen verlief nur leicht unterschiedlich, woraus sich ein Onset von $121 \pm 1,7$ °C ergab. Das Peakmaximum wurde bei einer mittleren Temperatur von $154 \pm 3,7$ °C erreicht und zeigte mit verändertem Mischungsverhältnis keine Auffälligkeiten. Die exotherme Reaktion endete bei einer gemittelten Temperatur von $187 \pm 4,8$ °C.

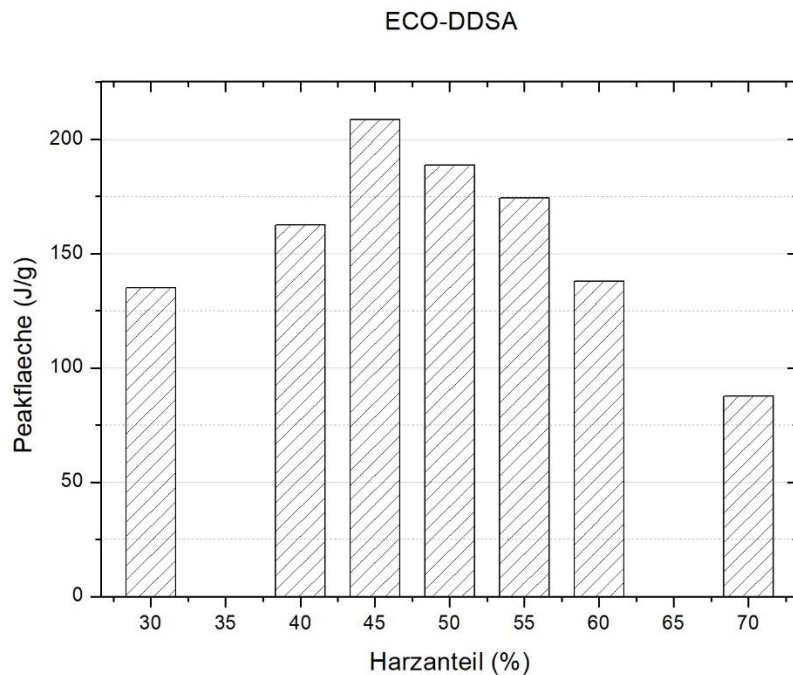


Abbildung 43 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Leindotteröl mit DDSA

Die Auswertung der Peakflächenanalyse zeigte bei einem Harzanteil von 45% mit 208,6 J/g den höchsten Wert. Die jeweils benachbarten Wertepaare mit 40 und 50% Harzanteil wichen im Gegenzug zu den vorangegangenen Messungen der Leindotterreihe schon 10% und 22% von dem Höchstwert ab. Die übrigen Mischungen zeigten mit zunehmend unausgeglichem Verhältnis der Reaktionspartner deutlich niedrigere Energiewerte.

5.3.1.4 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Abutilonöl mit MTHPA

Die Messungen der Reaktionsenthalpien der einzelnen Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Öl der Schönmalve und den verschiedenen Härtervariationen wurden gegeneinander dargestellt. Hierfür wurden die Einzelmessungen übereinander gelegt und gegen die Temperatur aufgetragen. Das Tool zur komplexen Peakauswertung wurde von der Gerätesoftware zur Auswertung verwendet.

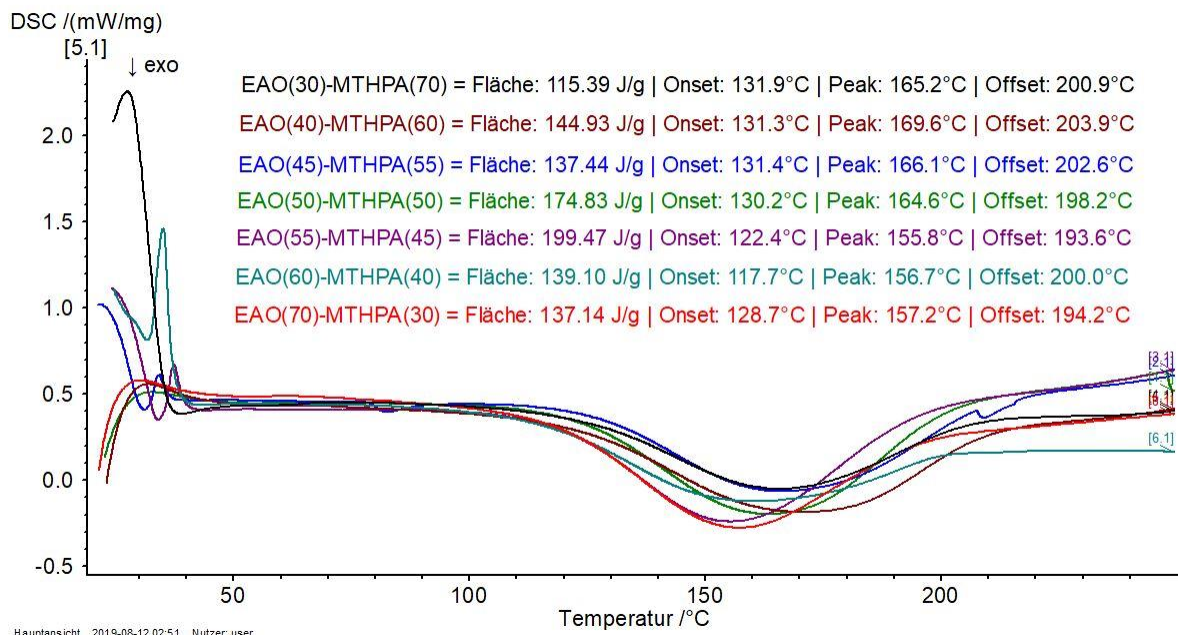


Abbildung 44 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Abutilonöl mit MTHPA

Die Kurvenverläufe ähnelten denen des Pendantes zu epoxidiertem Leindotter. Auffällig war der nach hinten verschobene Start der Reaktion, dieser lag mit $128 \pm 5,7$ °C im Durchschnitt über dem des Leindotters. Der Verlauf der Kurven war symmetrisch, dessen Reaktion bei $199 \pm 3,3$ °C im Mittel endete. Das Maximum der Peakkurven lag mit 162 ± 5 °C in dem Bereich, welcher auch für die Leindottervariation mit MTHPA ausgemacht wurde.

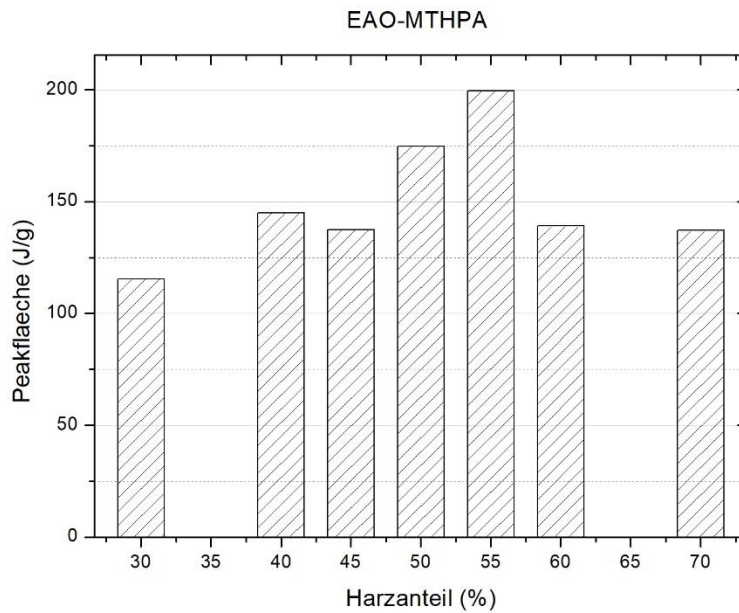


Abbildung 45 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Abutilonöl mit MTHPA

Die Auswertung der Peakflächen zeigte ein deutliches Maximum bei dem Mischungsverhältnis von 55% EAO (Epoxidized Abutilon Oil) mit 45% MTHPA. Die anderen Flächen zeigten keinen eindeutigen Verlauf mit der Zu- oder Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses. Die Mischung von 50 zu 50 kam mit einer Fläche von 174,8 J/g auf 88% der maximal erreichten Reaktionsenthalpie.

5.3.1.5 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Abutilonöl mit MNA

Die Ergebnisse der Untersuchung mit epoxidiertem Abutilonöl und Methylnorbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid wurden in mW/mg gegen die im Säulenofen anliegende Temperatur aufgetragen. Die einzelnen Messungen wurden in eine Analysendatei vereint und die Graphen wurden übereinander gelegt. Durch komplexe Peakauswertung wurden der Onset, Offset, die Peaktemperatur und die Peakfläche berechnet.

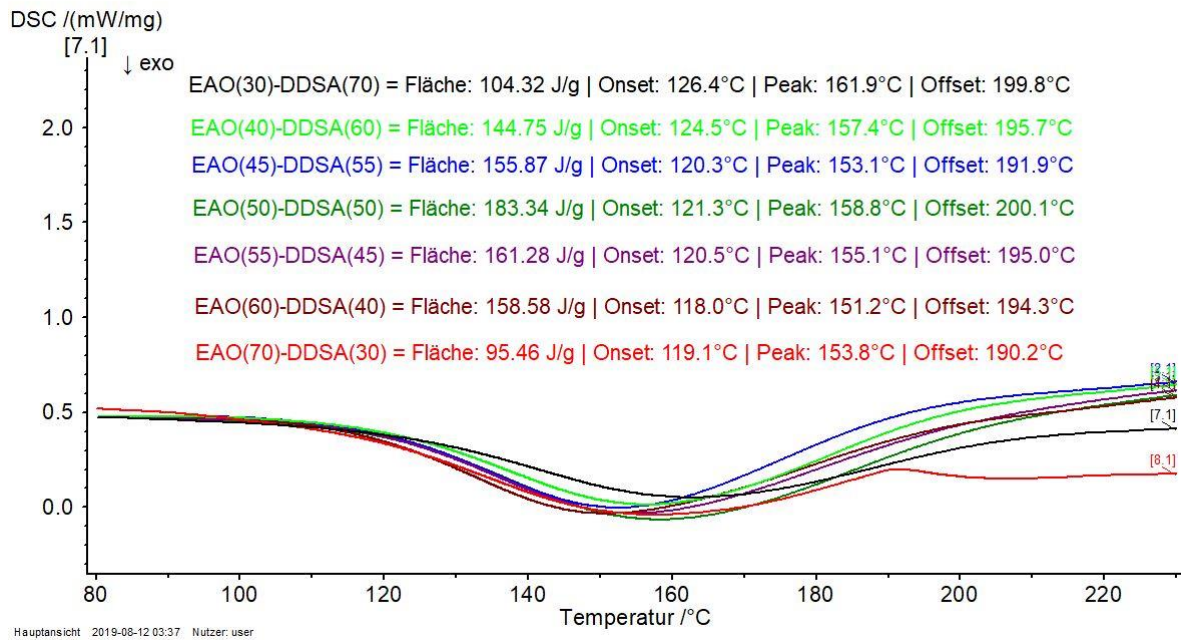


Abbildung 46 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Abutilonöl mit MNA

Der Verlauf der einzelnen Peaks war wie in den vorangegangenen Versuchen der Leindotterserie sehr flach. Auch hier zeichneten sich keine symmetrischen Peakformen aus, sodass z.T. immer kleine Ausbeulungen oder Einknicke in dem Kurvenverlauf zu erkennen waren. Der Start der Reaktion begann bei allen Mischungen bei $129 \pm 1,1$ °C und mit einer geringen Steigung der Messkurven. Das Ende der Reaktion verlief sich wie bei den Leindotterversuchen über 200 °C hinaus, sodass im Mittel Offset Temperaturen von $219 \pm 2,6$ °C gemessen wurden. Die Mischung mit 70% Harzanteil hob sich hier mit einer geringeren Offsettemperatur von 208,5 °C von den anderen Ergebnissen ab. Das Peakmaximum war aufgrund des sehr flachen Verlaufes nicht eindeutig zu bewerten, wurde jedoch mit $189 \pm 9,6$ °C errechnet.

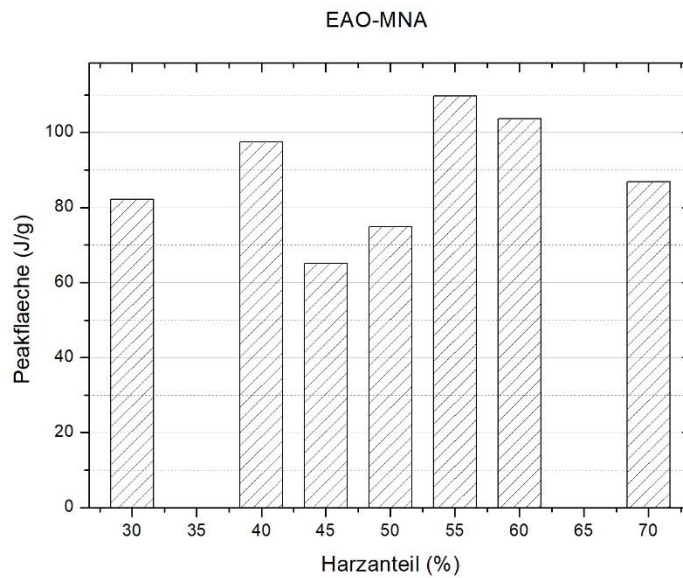


Abbildung 47 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Abutilonöl mit MNA

Die Auswertung der Peakflächen zeigte keinen eindeutigen Verlauf und auch keine eindeutige Korrelation zwischen der Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktionspartner und der damit größeren Abgabe an exothermer Energie. Es war zwar der höchste Wert bei einem Mischungsverhältnis von 55% Harzanteil zu erkennen, jedoch wichen die Werte für 60% nicht groß davon ab.

5.3.1.6 Reaktionsenthalpie epoxidiertes Abutilonöl mit DDSA

Die Auswertung der Messung epoxidiertes Abutilon mit 2-Dodecenylnbernsteinanhydrid erfolgte analog zu den vorangegangenen Auswertungen innerhalb der Maschinensoftware der DSC Netzsch Proteus. Die Energiekurven wurden gegen die Temperatur dargestellt und die komplexe Peakauswertung wurde angewendet. Die Messungen von 30 bis 70% Harzanteil wurden einzeln bewertet und im Anschluss wurden die Kurven übereinander dargestellt.

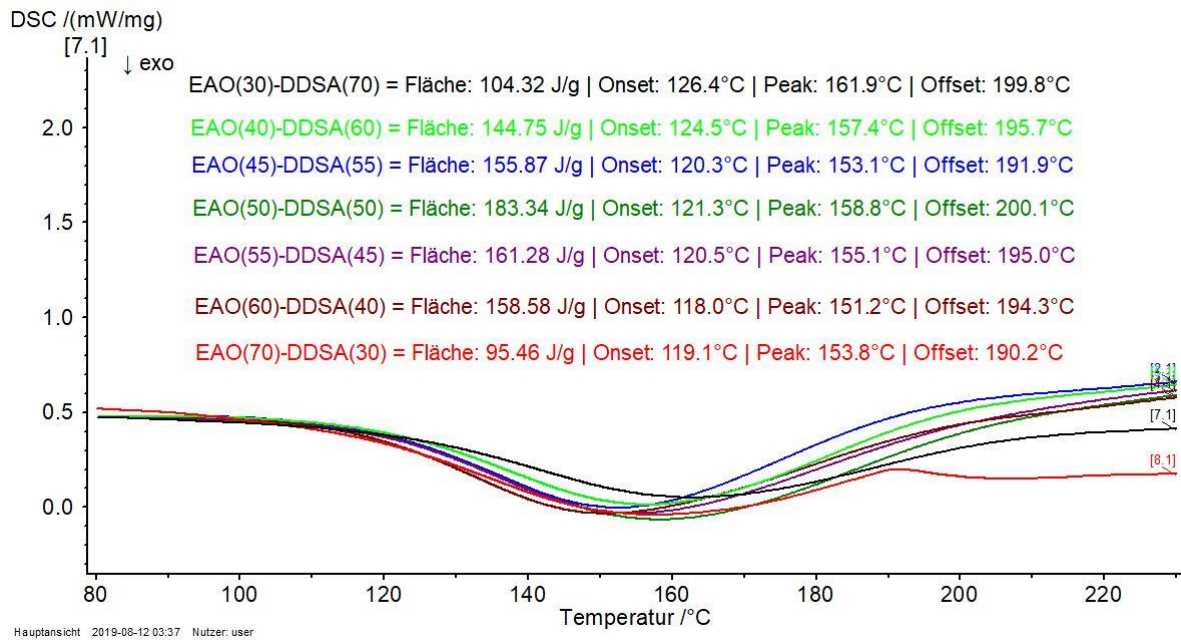


Abbildung 48 DSC-Kurven der Mischungsverhältnisse von epoxidiertem Abutilonöl mit DDSA

Die Signale der Energiedifferenz der beiden Tiegel zeigten einen ähnlichen Charakter wie ihre Leindotter Analoga. Die Peaks besaßen einen sehr symmetrischen Verlauf mit jedoch erkennbar schwächeren Steigungen der On- und Offset-Tangenten im Vergleich zu der Leindotter Variante. Die Onset-Temperaturen bei $121 \pm 2,8$ °C waren alle in einem sehr ähnlichen Startbereich. Das Peakmaximum streute ebenfalls mit $156 \pm 3,6$ °C in einem sehr kleinen Bereich und das Ende der Reaktion verlief sich bei $195 \pm 2,9$ °C im Offset ebenfalls in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich.

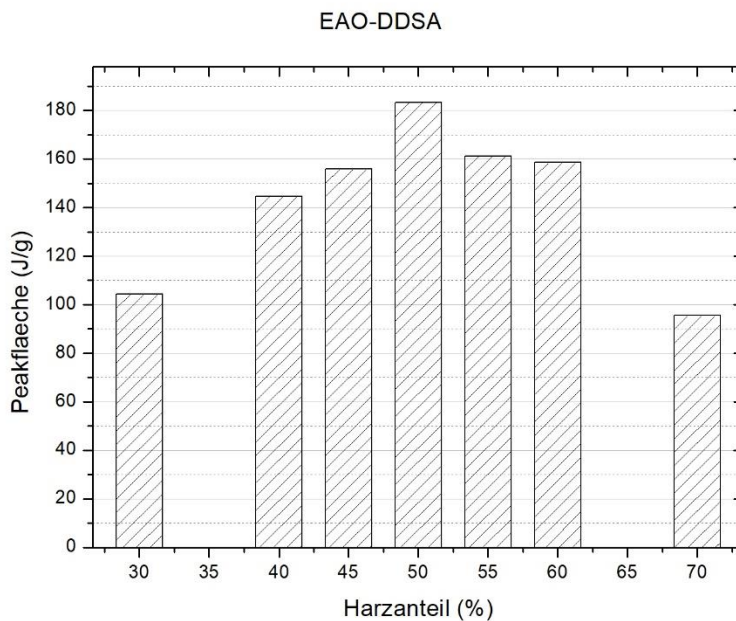


Abbildung 49 Peak Flächen der verschiedenen Mischungen von epoxidiertem Abutilonöl mit DDSA

Der Verlauf der Peakflächen zeigte hier auch einen eindeutigen Trend mit unter- und überstöchiometrischen Mischungen. Die beiden Grenzverhältnisse bei 30 und 70% Harzanteil wiesen eine signifikant schlechtere Energieabgabe um 43 und 48% auf. Das beste Verhältnis stellte bei EAO (Epoxidized Abutilon Oil) und DDSA ein Gewichtsanteil von jeweils 50% dar. Dieser Wert hob sich von den übrigen Messungen im Mittel um bis zu 15% ab.

5.3.2 Interpretation der Ergebnisse

Aus den DSC Versuchen wurden für jede Harz-Härter Kombination die Verhältnisse herausgenommen, welche die größte Peak Fläche aufwiesen, da hier vermutet wurde, dass die meisten Bindungen zwischen den Epoxid und den Anhydrid Gruppen geschlossen wurden. In nachfolgender Tabelle sind die sechs Kombinationen mit ihren Mischungsverhältnissen und den Parametern der komplexen Peakauswertung dargestellt:

Tabelle 24 Zusammenfassung der ausgewählten Mischungsverhältnisse

Material	Mischung [Gew%]	Onset [°C]	Peak-Max. [°C]	Offset [°C]	Peakfläche [J/g]
ECO-MTHPA	55/45	121,8	160,8	188,2	254,8
ECO-MNA	55/45	125,1	190,1	220,2	163,5
ECO-DDSA	45/55	121,6	156,6	193,8	188,6
EAO-MTHPA	55/45	122,4	155,8	193,6	199,5
EAO-MNA	55/45	128,2	197,9	224,1	109,7
EAO-DDSA	50/50	121,3	158,8	200,1	183,3

Deutlich zu erkennen war, dass die Anhydrid Härterungen bei allen verwendeten Härtervariationen bei einer Temperatur zwischen 121 °C und 128 °C begannen. Das Peak Maximum unterschied sich je nach Verlauf der Kurven und entsprechendem Tangentenanstieg voneinander, wobei hier am deutlichsten die Reaktion mit Methylnorbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid hervorstach. Diese ist um mehr als 30 °C nach oben verschoben, während sich das Maximum der beiden Härter MTHPA und DDSA in einem ähnlichen Bereich zwischen 156 °C und 161 °C aufhielt.

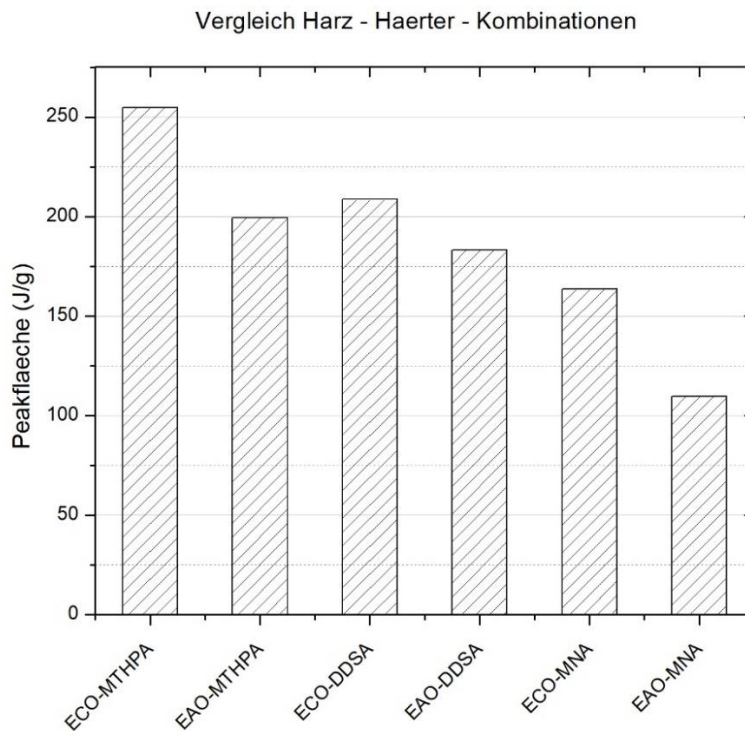


Abbildung 50 Ergebnisse der Peak Flächen Berechnung für ausgewählte Harz-Härter Kombinationen

Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse der einzelnen Peak Flächen zeigte sich, dass die größte exotherme Vernetzungsenergie bei den Versuchen mit MTHPA und epoxidiertem Leindotter auftrat. Zudem wurde deutlich, dass die epoxidierten Abutilon Varianten signifikant hinter den Pendants des Leindotters lagen. Die niedrigste Vernetzungsenthalpie mit gerade mal 109,7 J/g wurde mit den Versuchen von EAO und MNA erzielt. Die Ergebnisse der DSC ließen zwar einen Eindruck entstehen, dass die Varianten mit MNA sehr ungleichmäßig und schlechter vernetzen, jedoch konnten die Ergebnisse der DSC lediglich als Anhaltspunkt und erstes Indiz verwendet werden, da nur thermische Effekte aufgezeichnet wurden. Hierüber hinaus konnte keine Aussage über zukünftige Festigkeiten getroffen werden und ob überhaupt eine Aushärtung (mit Erhöhung der Viskosität in den festen Aggregatzustand) stattfand. Die geringere Peak Fläche der Abutilonepoxide untermauerte die Hypothese der verringerten Vernetzungsdichte. Hierfür kommt der geringere Doppelbindungsanteil,

bestätigt durch die niedrigere Iod-Zahl, zum Tragen. Der Verlauf der Peak Form und die Steigung der Kurve zu Beginn und am Ende der Reaktion gab Rückschlüsse auf die Kinetik dieser. Die Reaktionen der Epoxide mit MNA zeigten einen deutlich flacheren Verlauf der DSC Kurven. Somit konnte vermutet werden, dass die Reaktion verzögert und im Vergleich zu den anderen Härtervarianten nicht so schnell von statten ging und eine längere Aushärtezeit in Kauf genommen werden musste.

5.4 Untersuchung der Aushärtung

5.4.1 Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse

Die Untersuchung der Aushärtung erfolgte mit Hilfe des Kugelaufbaus des Dynamisch-Mechanischen Analysegerätes. Hierfür wurde die benötigte Kraft aufgezeichnet, welche eine Kugel benötigte, um in der jeweiligen Harz-Härter Mischung eine oszillierende Auf- und Abwärtsbewegung durchzuführen. Durch einen dynamischen Anstieg der Temperatur begann ab dem Punkt der Aushärtung ein spontaner oder fließender Anstieg der benötigten Kraft, bis hin zu dem von der Maschine aufwendbarem Kraftmaximum von ± 12 N.

5.4.1.1 Aushärtung epoxidiertes Leindotteröl

Die Aushärtungsversuche des Leinöls wurden mit den in Kapitel 5.3 ausgesuchten Mischungen durchgeführt. Hierfür wurden die Kraftsignale des an dem Stempel anliegenden Sensors aufgezeichnet. Der durch den Probeofen dynamische Temperaturanstieg wurde ebenfalls durch den an dem Probeträger angebrachten Pt100 Sensor aufgezeichnet und gegen den Kraftsensor dargestellt. Berechnet wurde über die Netzsch Proteus Software der Onset, Wendepunkt sowie der Offset.

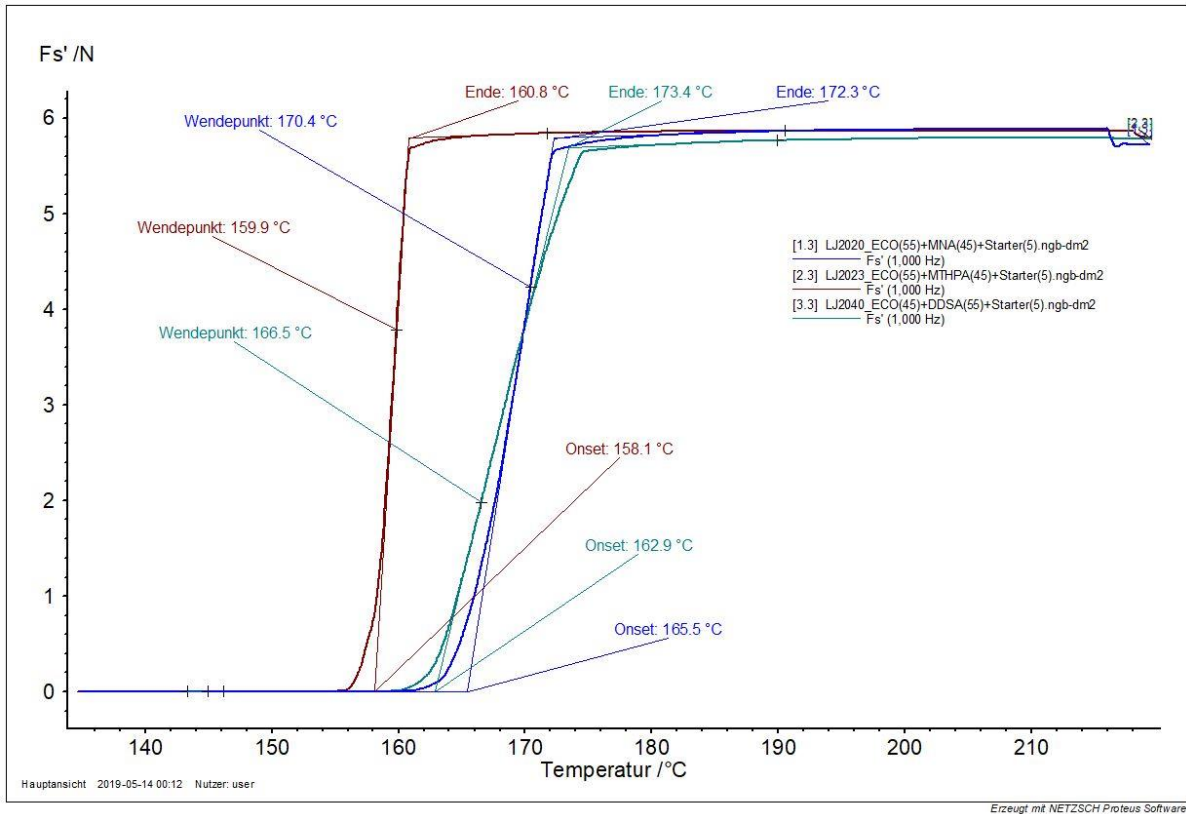


Abbildung 51 DMA Aushärteversuche der Mischungen ECO (Epoxidized Camelina Oil) und der Härtervarianten

Im Vergleich der verschiedenen Härtervarianten mit epoxidiertem Leinöl zeigte sich ein deutlicher Kraftanstieg des Sensors, womit sich die Reaktion der DSC Messungen für eine Vernetzung und Erhöhung der Viskosität bis in den festen Zustand bestätigte. Zu erkennen ist, dass die Mischung mit MTHPA am frühesten einen spontanen Ausschlag der Kraftkurve anzeigte. Der enge Bereich von Onset 158,1 °C, Mittelpunkt 159,9 °C und dem Offset von 160,8 °C zeigte deutlich, wie schlagartig die autokatalytische Reaktion der Anhydridhärtung von statten ging. Die anderen Härter zeigten eine Verschiebung des Onset, des Wendepunktes und des Offsets, was auch mit den Werten der DSC Messung korrelierte (siehe 5.3.1). Die Härtung mit MNA startete später und die Spanne zwischen dem Onset 173,8 °C, dem Wendepunkt von 183,6 °C und dem Ende der Reaktion bei 197,8 °C zeigte zudem den deutlich trägeren Reaktionsverlauf.

5.4.1.2 Aushärtung von epoxidiertem Abutilonöl

Die Aushärtungsversuche des Abutilonöls wurden mit den Härter-Variationen und den jeweiligen optimalen (größte Peakfläche) Mischungsverhältnissen dieser durchgeführt. Die aufgezeichnete Kraft wurde der auf den Probenriegel einwirkenden Temperatur gegenübergestellt. Die hierdurch

aufgezeichnete Kurve zeigte bei zunehmender Vernetzung und damit einhergehender Erhöhung der Viskosität einen deutlichen Anstieg. Wiederum wurden Onset, Wendepunkt und Offset durch die Gerätesoftware berechnet.

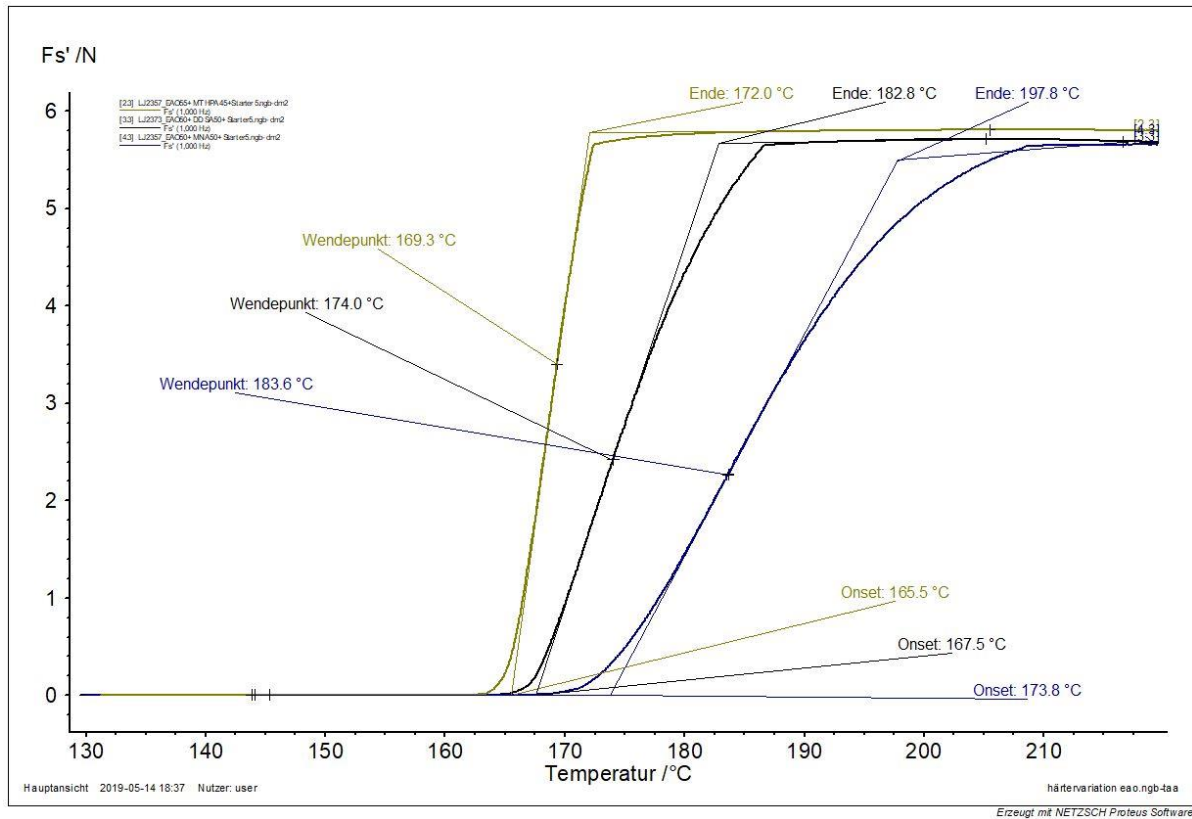


Abbildung 52 DMA Aushärteversuche der Mischungen EAO (Epoxidized Abutilon Oil) und der Härtervarianten

Die Vernetzungsreaktionen zeigten innerhalb der Kraftkurve für alle Härter ein deutliches Signal, sodass sich die Versuche aus 4.8.1 der DSC Messung verifizierten und eine Aushärtung der Proben eintrat. Die Mischung mit Methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid startete am frühesten bei einer Onset-Temperatur von 165,5 °C. Der Verlauf der Kraftkurve bei einem Wendepunkt von 169,3 °C und einem Offset von 172 °C zeigte somit einen raschen Anstieg und wies auf eine zügige Vernetzungsreaktion hin. Die Vernetzung mit DDSA begann nur kurzzeitig später bei 167,5 °C, besaß jedoch eine geringe Steigung, sodass der Wendepunkt bei 174,0 °C und der Endpunkt bei 182,8 °C erreicht wurden. Die Messung mit MNA startete wie auch in den Leindotterversuchen als letztes und zeigt erst bei 173,8 °C den Tangentenschnittpunkt, der Wendepunkt sowie der Offset lagen mit 183,6 °C und 197,8 °C in den höheren Temperaturbereichen. Der Verlauf der MNA Kurve besaß auch die geringste Steigung, was auf eine verzögerte Vernetzung hindeutet.

5.4.2 Interpretation der DMA-Kugel Ergebnisse

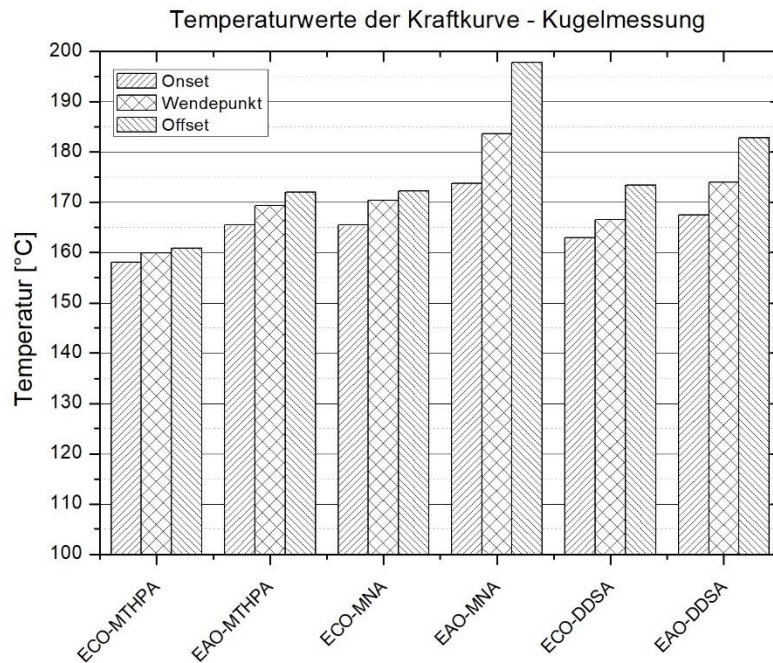


Abbildung 53 Onset, Wendepunkt und Offset Werte der verschiedenen Harz-Härterkombinationen

Die Erhöhung der Kraftkurve bestätigte bei allen Varianten die chemische Vernetzungsreaktion zu einem duroplastischen Werkstoff. Bedingt durch den Versuchsaufbau und die Messung in einem im Vergleich zur DSC vielfach größeren Maßstab, konnte bei allen Harz-Härter-Varianten die Aushärtung sowohl optisch und als auch haptisch bestätigt werden.

Der Vergleich der Harz-Härter-Mischungen zeigte, dass die Varianten mit ECO im Schnitt die geringeren Vernetzungstemperaturen benötigten als die Varianten mit epoxidiertem Abutilonöl. Die Variante ECO mit MTHPA besaß die geringsten Abstände des Start- und Endpunktes, da sie nur 2,7 °C voneinander entfernt lagen. Das Pendant mit Abutilon hatte bereits einen Abstand von 6,5 °C und somit eine geringere Steigung der Kraftkurve. Die geringste Steigung wurde bei der Mischung aus EAO und MNA aufgezeichnet. Hier war der Temperaturunterschied mit 24 °C am deutlichsten ausgeprägt, die Kraftkurve besaß eine deutlich geringe Steigung, sodass die Aushärtung bei dieser Mischung nicht spontan, sondern linear über den berichteten Temperaturzeitraum anstieg. Hier spiegelten sich die Ergebnisse der DSC-Messungen wieder (siehe 5.3.1).

5.5 Messung der Glasübergangstemperatur

5.5.1 Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse

Die Messung der Glasübergangstemperaturen erfolgte über die Messung der Festigkeit des Probekörpers in Megapascal (MPa). Der Wendepunkt des Speichermoduls beschrieb den Übergang des Glaszustandes in die Gummielastizität, die zu diesem Zeitpunkt an der Probe anliegende Temperatur beschrieb die Glasübergangstemperatur T_G . Für die Auswertung der DMA Kurven mit Dual-Cantilever Aufbau wurde die Software Netzsch Proteus in Version 7.0 verwendet. Es wurde das Speichermodul E' in MPa sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Zeit und den Temperaturverlauf der Probe aufgetragen.

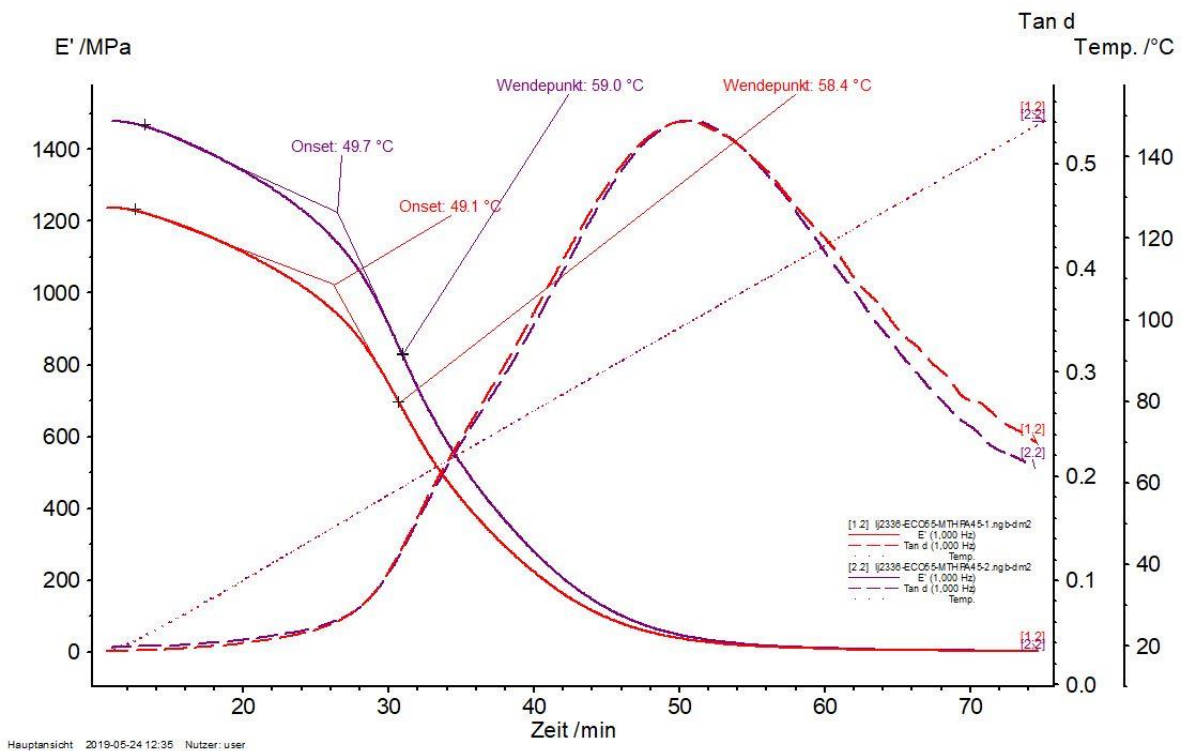


Abbildung 54 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Leindotter-Öl mit MTHPA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Die Kurven zeigten bereits mit steigender Temperatur einen leichten Abfall der Festigkeitswerte. Ab einer Temperatur von $49,4 \pm 0,3$ °C begann ein deutlicher Anstieg des Verlustfaktors und ein erkennbares Einbrechen der Festigkeitskurve. Die Glasübergangstemperatur lag bei $58,7 \pm 0,3$ °C.

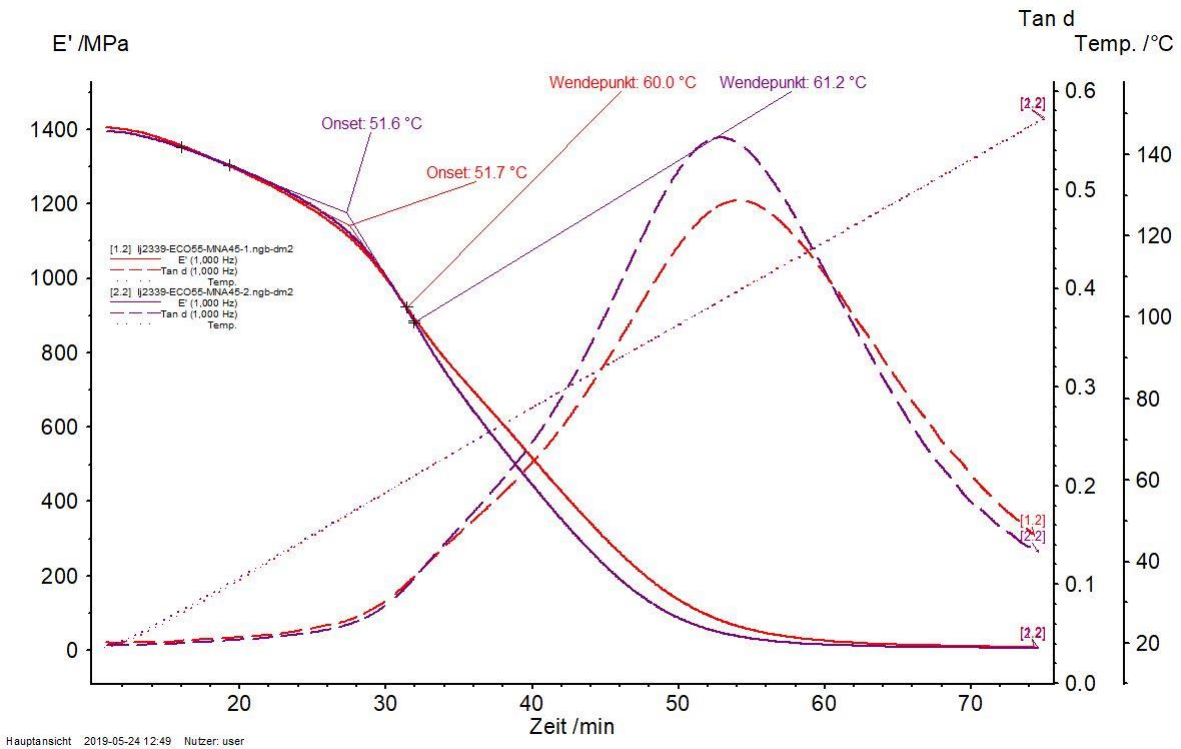


Abbildung 55 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Leindotter-Öl mit MNA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Auch in dem Harz-Härter-Gemisch von Leindotterepoxid mit MNA begann erst ein leichter Abfall der Festigkeit mit zunehmender Temperatur. Ein signifikanter Einbruch der Festigkeit wurde bei einer Onset-Temperatur des Speichermoduls von $51,7 \pm 0,1$ °C deutlich. Der weitere Verlauf der Festigkeit besaß einen deutlich flacheren Abfall des Speichermoduls, sodass der Wendepunkt bei $60,6 \pm 0,6$ °C gemessen wurde.

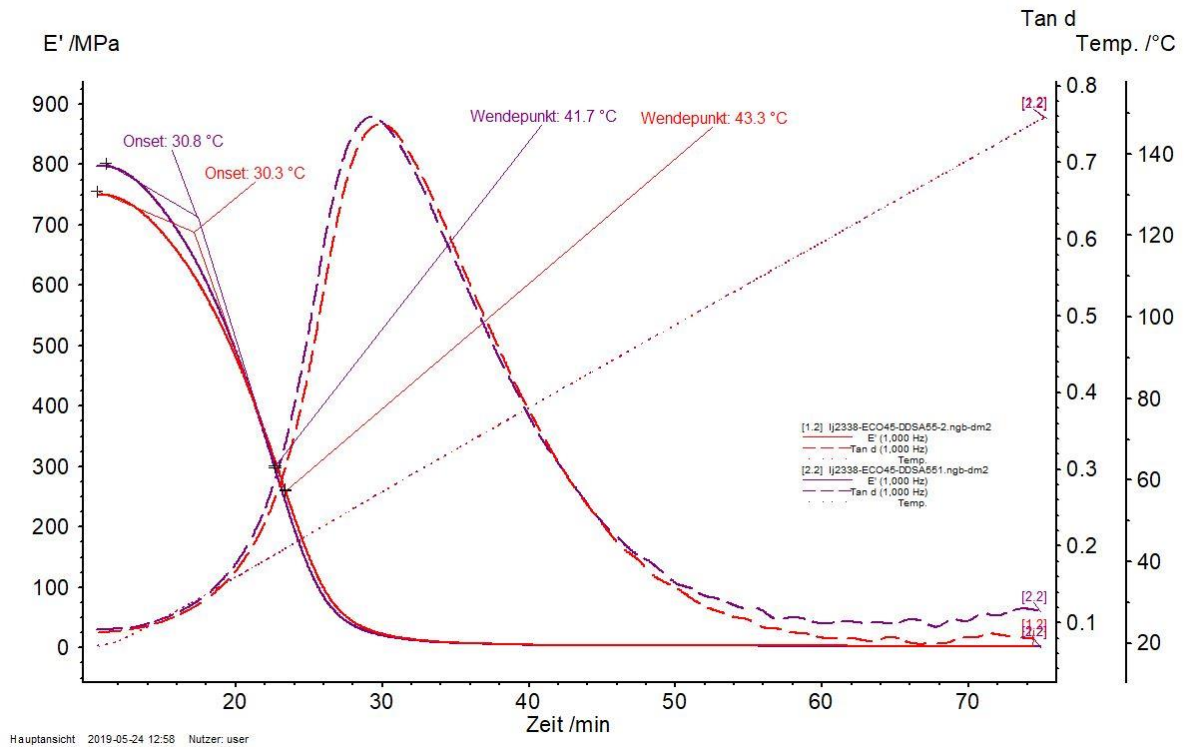


Abbildung 56 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Leindotter-Öl mit DDSA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Die Versuche mit DDSA als Härtervariante zeigten, dass bereits ab einer Temperatur von $30,6 \pm 0,3 \text{ °C}$ ein sehr deutlicher und rasanter Abfall der Festigkeitskurve auftrat. Der Glasübergang trat bereits bei einer Temperatur von $42,5 \pm 0,8 \text{ °C}$ ein. Zusätzlich zeigte sich auch eine deutlich geringere Festigkeit innerhalb des Cantilever-Versuches im Allgemeinen. Im Vergleich der beiden Mischungen MTHPA und MNA, welche bei Speichermodulen von 1330-1400 MPa starteten, lag bei der DDSA Variante der Einstiegswert zwischen 750 und 800 MPa.

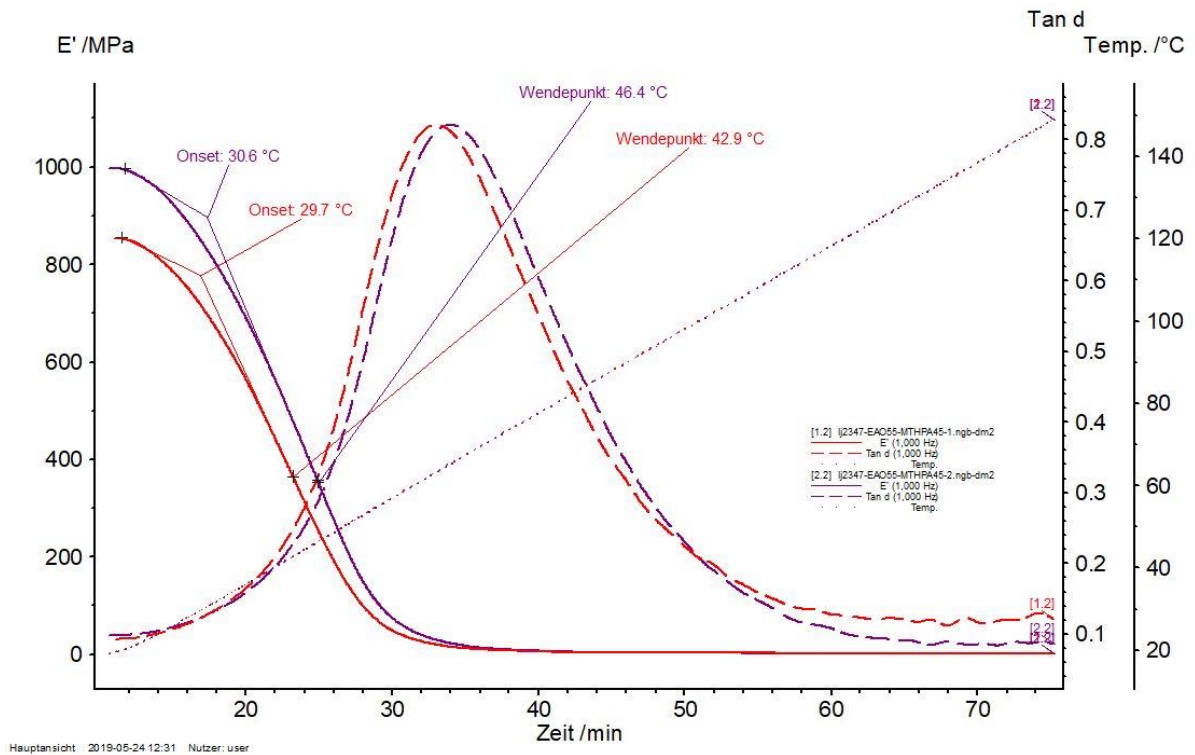


Abbildung 57 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Abutilon-Öl mit MTHPA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Die Versuche mit epoxidiertem Abutilonöl mit MTHPA starteten bei einem Speichermodul von 850-1000 MPa, dieses fiel jedoch temperaturbedingt bei $30,2 \pm 0,5 \text{ °C}$ sehr schnell und linear ab. Die gemessene Glasübergangstemperatur lag bei $44,7 \pm 1,8 \text{ °C}$.

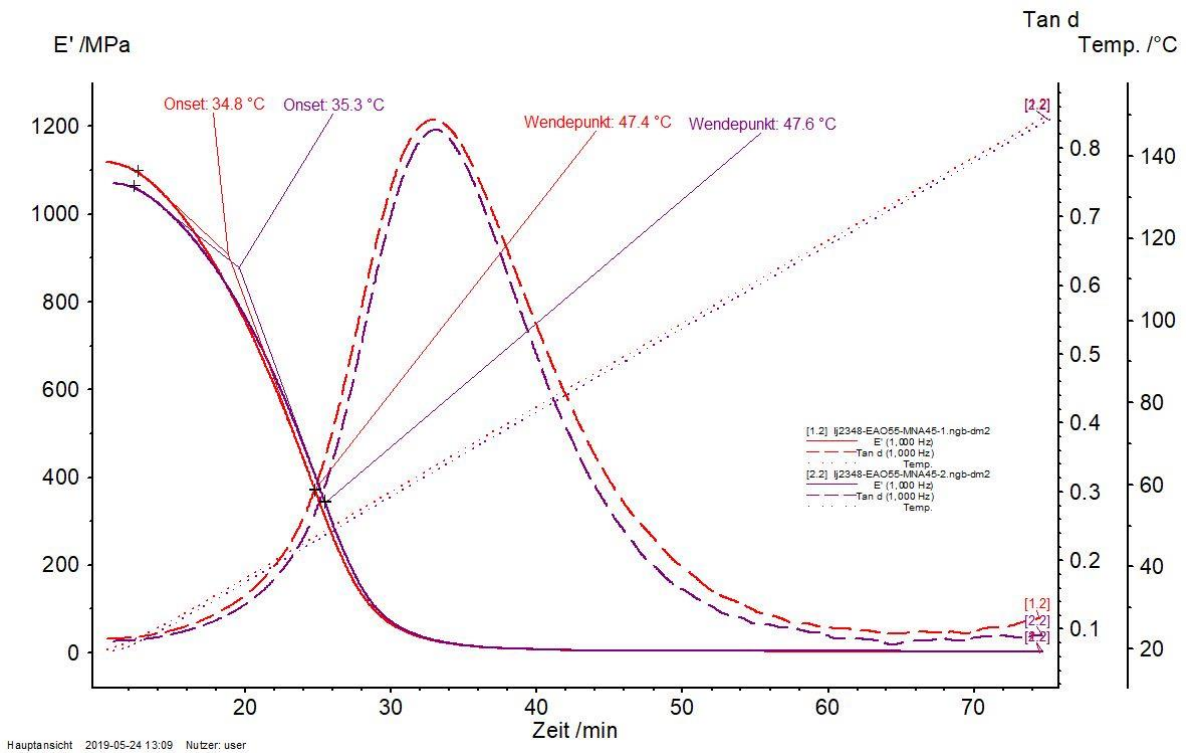


Abbildung 58 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Abutilon-Öl mit MNA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Auch in den Versuchen mit Abutilonepoxid zeichnete sich ab, dass die Festigkeit der Härter-Variation mit MNA innerhalb des Dual-Cantilever-Versuchsaufbaus einen höheren Wert des Speichermodules bei um die 1100 MPa erreichten. Jedoch begann auch hier sehr eindeutig bereits nach geringen Temperaturänderungen ein Abfall der Festigkeitswerte bei einer Onset-Temperatur von $35,1 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abnahme des Speichermoduls verlief fast linear, was auch durch eine annähernd symmetrische Peak Form des Verlustfaktors bestätigt wurde. Die Glasübergangstemperatur lag bei $47,5 \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

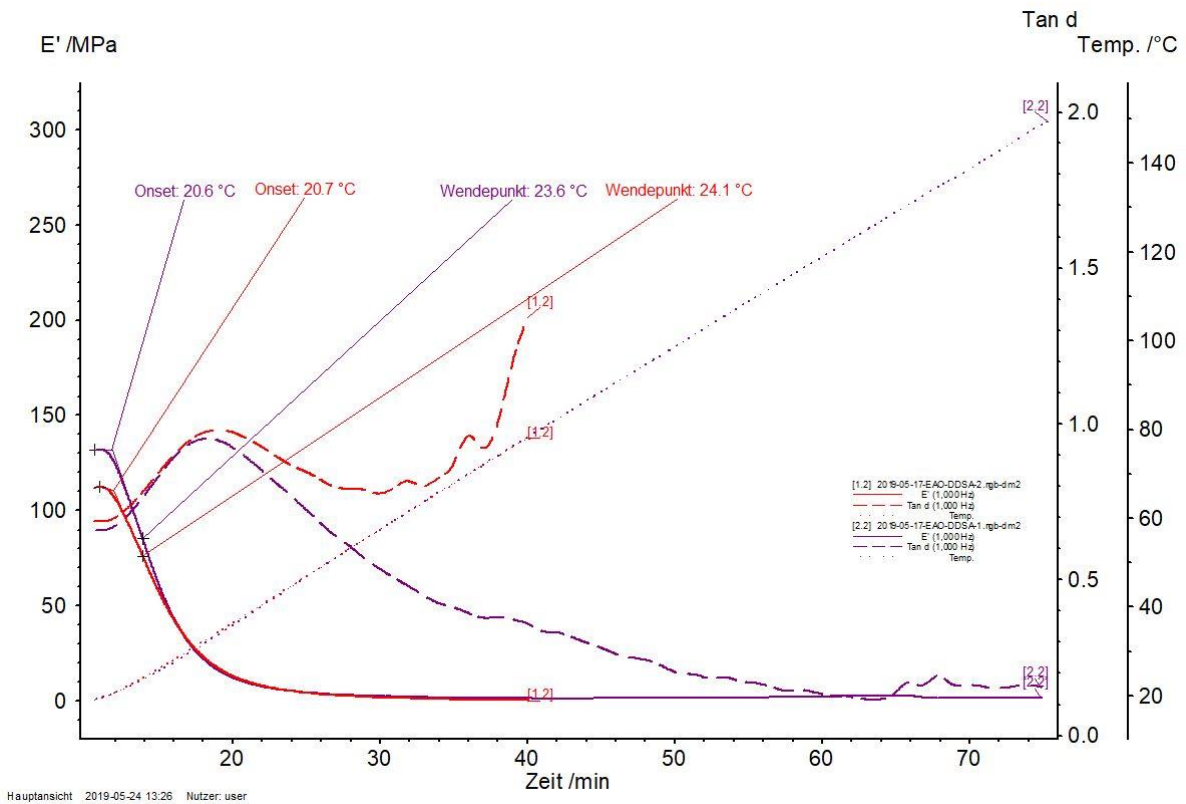


Abbildung 59 Dual-Cantilever Messung von epoxidiertem Abutilon-Öl mit DDSA und Angabe der Onset- und Wendepunkt-Temperatur des Speichermoduls

Die Messung des epoxidierten Abutilonöls mit DDSA zeigte von Beginn sehr niedrige Speichermodulwerte, welche im Mittel bei 120 MPa für den Dual-Cantilever Aufbau lagen. Des Weiteren zeigte sich, dass unmittelbar nach dem Start der Temperaturerhöhung die Festigkeit abnahm. Die gemessene Onset-Temperatur lag bei 20,7 °C. Auf diese folgte auch sehr zeitnah der Wendepunkt, wodurch eine Glasübergangstemperatur von $23,9 \pm 0,3$ °C erreicht wurde.

5.5.2 Interpretation der Ergebnisse

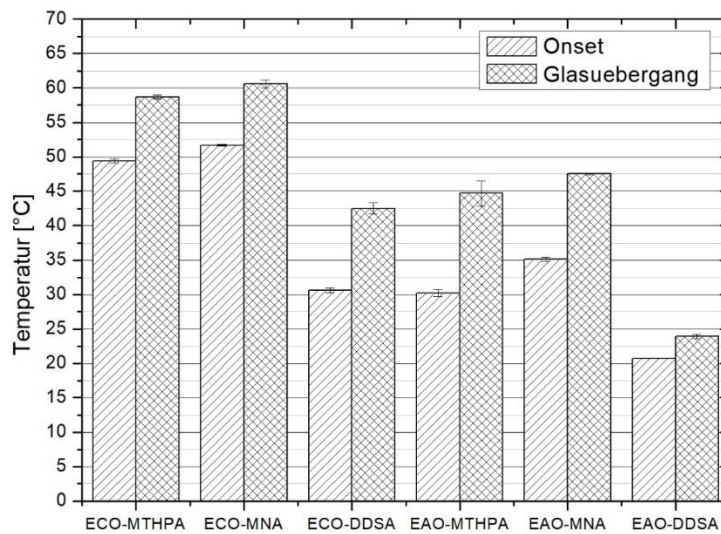


Abbildung 60 Onset- und Glasübergangstemperaturen des Speichermodules der verschiedenen Harz-Härter Mischungen

Der Vergleich der ausgewerteten Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse mit Dual-Cantilever Probenhalter zeigte sehr deutlich die Unterschiede innerhalb der verwendeten Härter und eingesetzten Epoxidharze. Es war zu erkennen, dass die Versuche mit Abutilonepoxid alle einen deutlich geringeren T_g aufwiesen. Dies kam durch die im Schnitt geringere Vernetzungsdichte zustande (siehe 5.3.2). Der geringere Anteil an Epoxidgruppen pro Ölmolekül führte zu einem offenmaschigen Netzwerk, in dem mehr Bewegung durch geringere Schub und Torsionsspannung innerhalb des Molekülgitters möglich war. Weiterhin zeigt sich für die Härter, dass der Einsatz von MNA den T_g in beiden Varianten sichtbar erhöhte, dies korrelierte mit der verzögerten Vernetzung in den DSC Versuchen sowie dem von der Temperatur her nach hinten verschobenen Aushärteverhalten (siehe 5.4.1) der beiden MNA Varianten. Die besten Ergebnisse wurden durch die höheren Epoxidäquivalente der Leindottervarianten erzielt, hier lagen die beiden Glasübergangstemperaturen $58,7 \pm 0,3$ °C und $60,6 \pm 0,6$ °C sehr nah beieinander.

5.6 Messung der mechanischen Kennwerte der Reinharzprüfkörper

Die Messung innerhalb der Universalprüfmaschine erfolgte über die gleichzeitige Datenaufnahme einer Kraftmessdose sowie Wegaufnehmern, welche über Fühler Kontakt mit der Probe hatten. Durch die von der Maschine auf die Probe aufgebrauchte Zug- oder Druckkraft konnte mit Hilfe der Wegaufnehmer die Streckung oder Beugung des Probekörpers in Form von Dehnung sehr präzise erfasst werden.

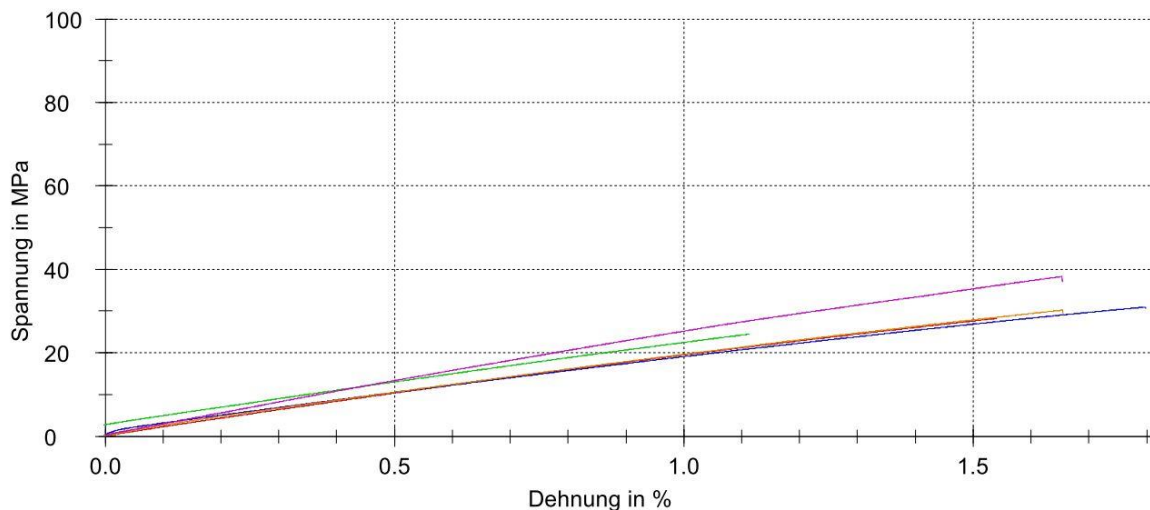


Abbildung 61 Spannungs-Dehnungsdiagramm am Beispiel von epoxidierendem Leindotteröl mit MTHPA

Unter Angabe des Probenquerschnittes konnte die Software testXpert II die Spannung in Megapascal MPa ausgeben. Diese wurde mit der von den Makro-Wegaufnehmern aufgezeichneten Dehnung gegeneinander aufgezeichnet. Hierdurch wurde ein Spannungs-Dehnungsdiagramm erhalten, aus dem sich spezifische mechanische Kennwerte herauslesen ließen. In den ersten Bereichen der aufgezeichneten Dehnung 0,05 – 0,25% Dehnung wurde die Steigung des aufgezeichneten Graphen bestimmt, hieraus ergab sich das Elastizitätsmodul.

5.6.1 Ergebnisse der Zugversuche

Die Untersuchung der Zugeigenschaften der Reinharzprüfkörper erfolgte mit Hilfe der Aufzeichnungs- und Auswertesoftware testXpert II. Aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen wurden für die Mehrfachbestimmung die Zug-Elastizitätsmodule und die Zugfestigkeit bestimmt. Hieraus wurden der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt und in den folgenden Grafiken dargestellt.

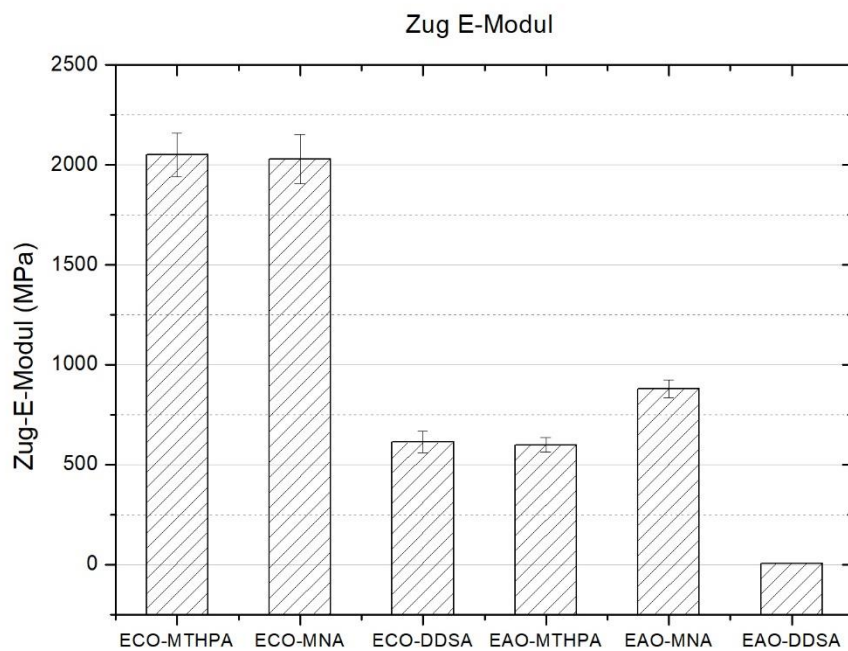


Abbildung 62 Zug-Elastizitätsmodule der Harz-Härter Mischungen

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Varianten mit Leindotter sowohl mit MTHPA als auch mit MNA das höchste E-Modul in Zugrichtung aufwiesen. Diese waren mit Werten um 2030 und 2050 MPa im Mittel und einem Fehlerbalken von ± 110 und ± 123 MPa als gleichwertig zu betrachten. Sie besaßen einen Abstand von 243% zu dem nächsten Mischungspaar mit EAO und MNA, welches auf $880 \pm 44,1$ MPa im Mittel kam. Weiterhin war erkennbar, dass die Reinharzprüfkörper mit DDSA einen deutlichen Abfall des Zug E-Moduls mit sich brachten und hierdurch nur ein Drittel geringere Werte erzielt wurden. Auch die Versuche mit epoxidiertem Abutilonöl zeigten signifikant niedrigere E-Module. Sehr klar wurde dies an dem Beispiel mit EAO und MTHPA. Hier wurden nur noch E-Moduli von 599 ± 36 MPa gemessen.

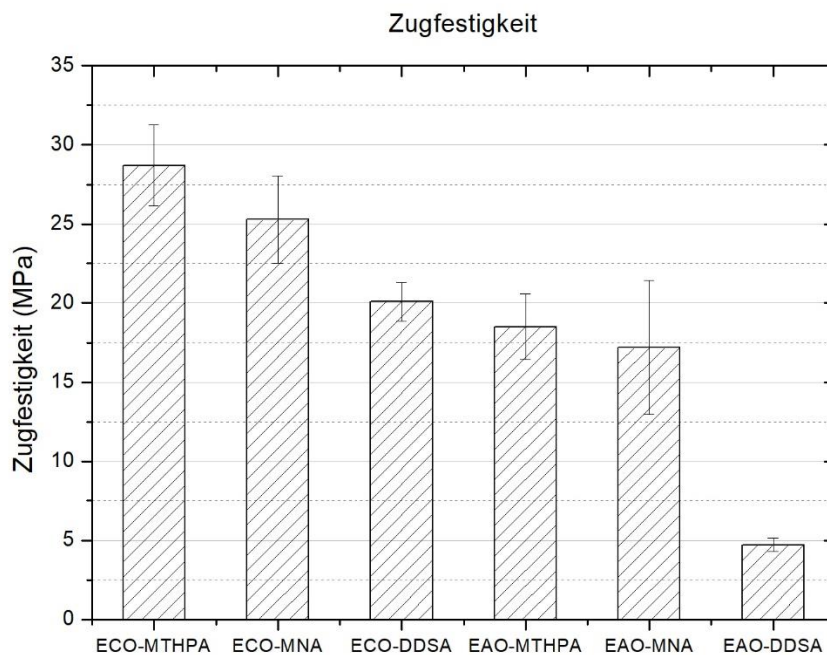


Abbildung 63 Zugfestigkeit der verschiedenen Harz-Härter Mischungen

Die Berechnung der Zugfestigkeit innerhalb des Zugversuches auf der Universalprüfmaschine wurde anhand des maximalen Punktes der aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt. Durch die Mess- und Auswertesoftware wurden die Messungen der einzelnen Zugprüfstäbe durch die Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung zusammengefasst. Im Mittel erreichte die Mischung von ECO und MTHPA die höchste Zugfestigkeit mit $28,7 \pm 2,56$ MPa. Jedoch lag das Harz-Härter-Gemisch von ECO und MNA mit $25,3 \pm 2,75$ MPa innerhalb der Fehlertoleranz. Die Mischungen mit EAO wiesen im Schnitt eine deutliche Abnahme der Festigkeit auf. Hier lag das Pendant mit MTHPA mit $18,5 \pm 2,08$ MPa bei nur noch 64% der Festigkeit von der Leindottervariante. Die Härterversuche mit DDSA zeigten auch hier einen deutlichen Verlusteffekt. Dies wurde bei den Versuchen mit DDSA und epoxidiertem Abutilon am deutlichsten, hier lag die Festigkeit bei gerade mal $4,24 \pm 0,429$ MPa.

5.6.2 Ergebnisse der Biegeversuche

Die Messung der Biegeversuche erfolgte ebenso auf der Universalprüfmaschine, jedoch mit Biegeaufbau. Hier kam der Probenhalter und Kraftstempel des 3-Punkt-Biegeaufbaus zum Einsatz. Gemessen wurde die auf die Probe mittig aufgebrachte Kraft in Relation zu ihrem Querschnitt und der dabei gemessenen Durchbiegung der Probe.

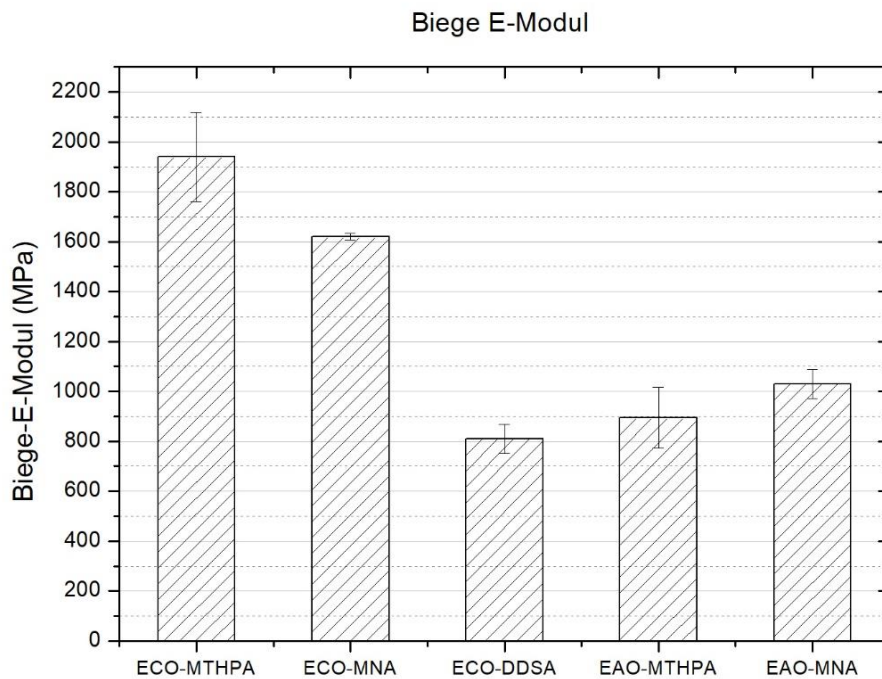


Abbildung 64 Biege-Elastizitätsmodule der Harz-Härter Mischungen

Innerhalb der Versuchsreihe mit 3-Punkt-Biegeaufbau zeigte sich ein deutliches Abheben der Mischung von epoxidiertem Leindotteröl mit MTHPA trotz eines gestreuten Ergebnisfeldes von 1940 ± 178 MPa. Die Versuche mit MNA zeigten zwar ein E-Modul von $1620 \pm 11,7$ MPa, waren jedoch signifikant niedriger. Die Untersuchung des epoxidierten Abutilonöles zeigte mit den Härtervarianten MTHPA und MNA nochmals signifikant erniedrigte Biege E-Module von 894 und 1030 MPa im Mittel. Die Härtervariation mit DDSA zeigte einen ähnlich negativen Effekt auf die Größe des E-Moduls und erreicht einen Wert von $810 \pm 58,1$ MPa. Die Mischung von EAO und DDSA zeigte ein zu stark elastomeres Verhalten, sodass die Messung keine verwertbaren Ergebnisse lieferte.

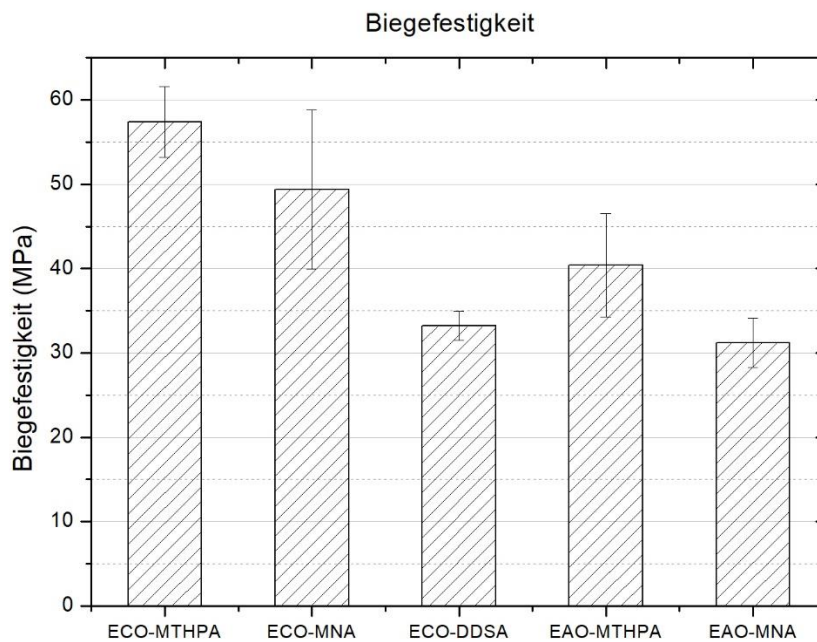


Abbildung 65 Biegefestigkeit der Harz-Härter Mischungen

Die Auswertung der Maxima der Spannungs-Dehnungs-Kurven der unterschiedlichen Mischungen zeigte die größte Biegefestigkeit bei der Variante von epoxidierten Leindotter mit MTHPA. Hier wurde bei der Durchbiegung der Probekörper ein Mittelwert von $57,4 \pm 4,21$ MPa erreicht. Aufgrund von großen Abweichungen der MTHPA- und MNA-Versuche des Leindotters konnte keine eindeutige Aussage über eine Verschlechterung der Biegefestigkeit getroffen werden. Im Mittel wurden bei den Versuchen mit MNA jedoch schlechtere Werte von $49,4 \pm 9,42$ MPa erreicht. Der Einfluss von DDSA auf die Leindotterepoxide wurde bei dem Vergleich der anderen Anhydridhärter sehr deutlich, bei der Variante ECO-DDSA wurden mit $33,3 \pm 1,74$ MPa um fast 42% schlechtere Festigkeitswerte im Mittel gemessen. Auch die Abutilonepoxide zeigten einheitlich schlechtere Biegefestigkeiten und lagen mit EAO und MTHPA bei $40,4 \pm 6,14$ MPa und somit ca. 30% hinter der Leindottervariante.

5.6.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Festigkeitswerte der Reinharzversuche zeigten je nach verwendetem Harz oder Härter zum Teil sehr stark unterschiedliche Eigenschaften. Betrachtet man zunächst die Unterschiede der beiden Epoxide, wiesen die Leindottervarianten deutlich höhere Festigkeitswerte auf als ihr Pendant mit Abutilonepoxid. Dies zeigte sehr eindeutig die Beziehung der Molekülstruktur und ihren chemisch zur

Verfügung stehenden Bindungsstellen mit dem Aufbau des dreidimensionalen duroplastischen Netzwerkes. Dies führte zu einer geringeren Netzwerkdicke, was sich unmittelbar auf die Festigkeit der Reinharzprüfkörper auswirkte (MTHPA mit ECO $28,7 \pm 2,56$ MPa und mit EAO $18,5 \pm 2,08$ MPa). Die Auswirkung der gewählten Anhydridhärter wurde auch entsprechend ihrer Molekülstruktur deutlich. Zeigten MTHPA und MNA innerhalb ihrer Fehlergrenzen ähnliche Werte bei Elastizitätsmodulen und Festigkeiten, hoben sich die Ergebnisse der DDSA Versuche erheblich von den anderen ab. Der an das Bernsteinsäureanhydrid verknüpfte Alkylrest fungierte innerhalb der Vernetzung als Weichmacher und verursachte innerhalb des sich aufbauenden Makromoleküls in das Netzwerk eingebaute „Dangling Ends“, wodurch sich die Einbrüche innerhalb der Festigkeit erklären.

Tabelle 25 Vergleiche der Festigkeitswerte für Zug- und Biegeversuche mit kommerziellem PTP® Leinölsystem

	PTP-MTHPA	ECO-MTHPA	EAO-MTHPA	ECO-DDSA	EAO-DDSA
Zug E-Modul	2060	2050	599	613	6,7
Zugfestigkeit	32,0	28,7	18,5	20,1	4,7
Biege E-Modul	1910	1940	894	810	X
Biegefestigkeit	56,4	57,4	40,4	33,2	X

Der Vergleich der Epoxide aus den alternativen Ölsamen des Leindotters mit einem auf dem Markt befindlichen Epoxidharz-System zeigte, dass die hergestellten Epoxide mit klassischen Anhydridhärten identische mechanische Kennwerte erreichten. Sowohl das Elastizitätsmodul als auch die Festigkeit überzeugten. Unter dem Einfluss verschiedener Härter ließen sich bestimmte E-Moduli einstellen, dies kann je nach gewünschtem Produkt gerade mit Erhöhung der Dehngrenzen sinnvoll sein. Die Verwendung von Abutilon als Epoxidquelle erscheint unter mechanischer Betrachtung nicht sinnvoll, da mit Hilfe von DDSA als Härter ähnliche elastische Eigenschaften erzielt wurden.

5.7 Messung der mechanischen Kennwerte der Verbundwerkstoffe

Die mechanischen Kennwerte wurden wie in Abschnitt 5.6 beschrieben durchgeführt. Zusätzlich wurden Kennzahlen für die Schlagzähigkeit erfasst.

5.7.1 Ergebnisse der Zugversuche

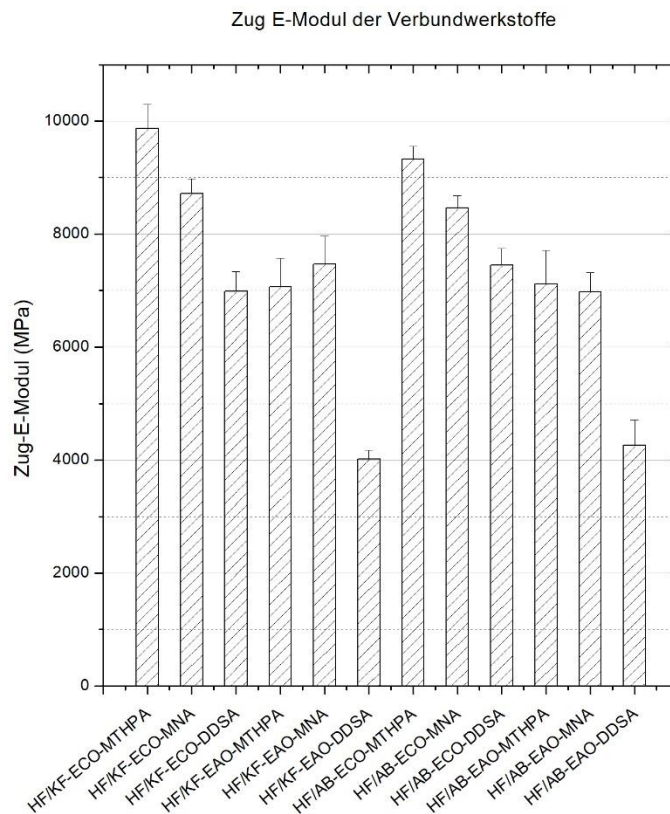


Abbildung 66 Zug Elastizitätsmodul der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid

Die Ergebnisse der Zuguntersuchungen mit den faserverstärkten Varianten der Abutilon und Leindotterepoxide zeigten die eindeutige Steigerung innerhalb der Steifigkeit durch den zugstabilen Fasereinbau. Der Einfluss der Matrix auf die mechanischen Werte spiegelte das Bild der vorangegangenen Untersuchung der Reinharzprüfkörper wieder. Die höchsten Zug-Elastizitätsmodule wurden mit den Leindotterepoxiden und MTHPA mit 9870 ± 423 MPa erreicht. Die niedrigste Steifigkeit wurde mit den Härtervarianten DDSA und den Abutilonepoxiden gemessen, hier wurden 4020 ± 159 MPa erreicht. Auch wiesen alle Abutilonepoxid-Varianten eine deutlich niedrigere Steifigkeit auf als ihre Leindotterepoxid-Pendants. Der Wert von dem Hanf/Abutilon Mischvlies wich bei 9330 ± 226 MPa nur um ca. 5,5% von den Werten des mit Hanf/Kenaf Mischvlies verarbeiteten Verbundwerkstoffes ab.

Zugfestigkeit der Verbundwerkstoffe

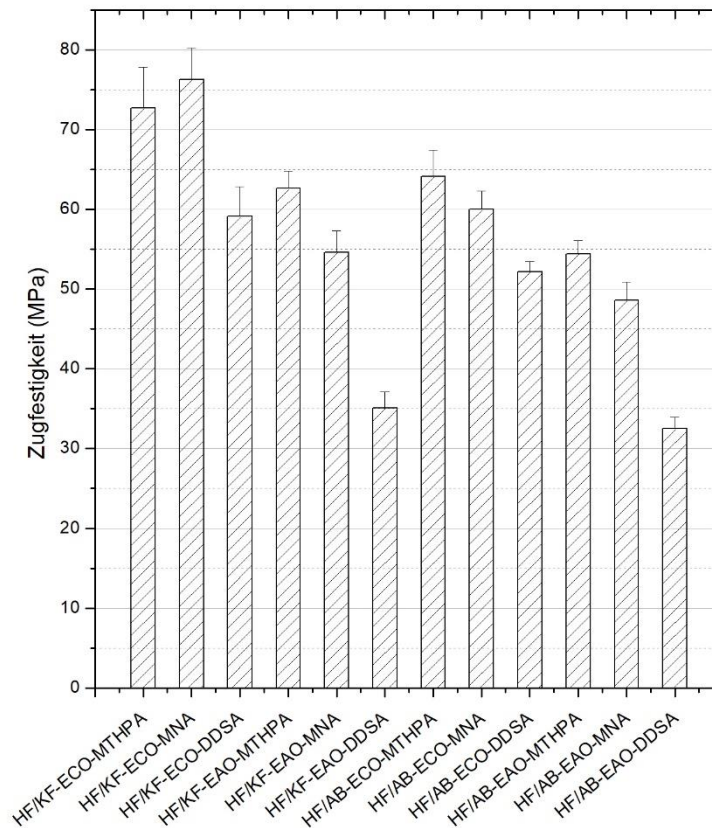


Abbildung 67 Zugfestigkeit der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid

Bei der Untersuchung der Festigkeiten zeigte sich ein ähnliches Bild, wie bei den Reinharzversuchen. Die Verbundwerkstoffe mit DDSA als Härter wiesen auch hier die niedrigsten Werte auf. Im Vergleich zu ECO mit MTHPA und Hanf/Abutilon als Verstärkungsfasern (64,1 ± 3,32 MPa Zugfestigkeit) wurden mit der DDSA Variante lediglich Werte von 52,2 ± 1,27 MPa gemessen. Wie auch bei den Reinharzen wurde in der Kombination des weniger vernetzten Abutilonepoxides mit DDSA die geringsten Festigkeitswerte mit 35,1 ± 2,02 MPa und 32,5 ± 1,42 MPa für Hanf/Kenaf und Hanf/Abutilon gemessen. Im Schnitt wurden für die Varianten mit dem Abutilonmischvlies geringere Werte erzielt als mit der Hanf/Kenaf-Variante. Die höchsten Festigkeiten wurden bei der Variante von ECO mit MNA gemessen, diese erreichten einen Wert von 76,3 ± 3,97 MPa, jedoch fällt dieser Wert in die Fehlergrenzen der MTHPA-Variante sodass dieser Trend nicht aussagekräftig belegt werden konnte.

5.7.2 Ergebnisse der Biegeversuche

Die Biegeversuche wurden ebenfalls auf der Universalprüfmaschine durchgeführt. Hierfür wurde eine 3-Punkt-Biege-Vorrichtung installiert und die beiden Prüfkörperauflager wurden wie in 4.9.2.2 beschrieben auf eine Stützweite von 40 mm eingestellt.

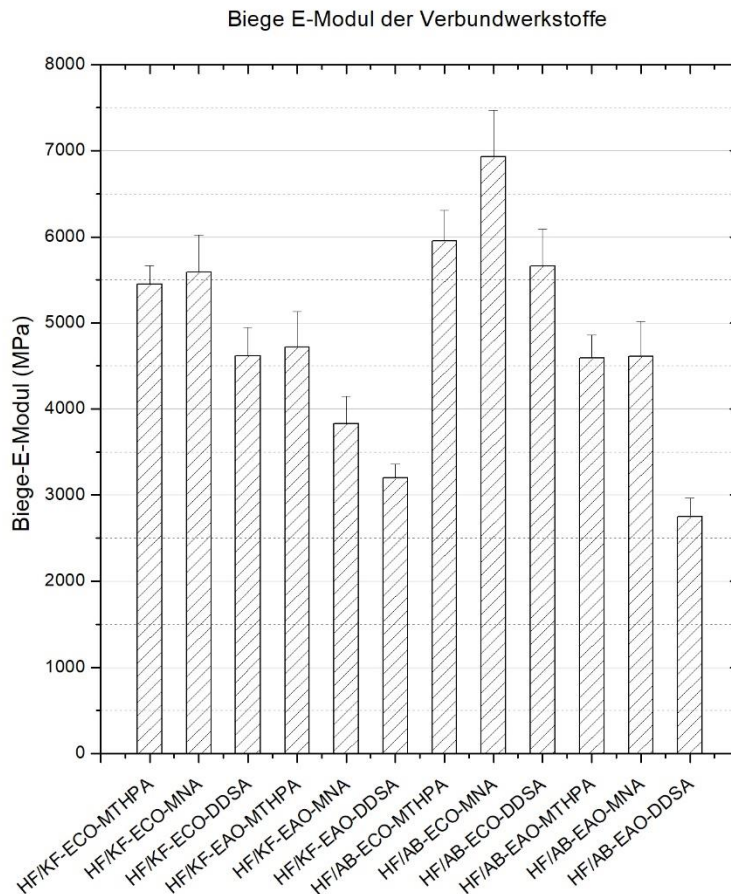


Abbildung 68 Biege Elastizitätsmodul der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid

Die Ergebnisse der Biegeversuche zeigten bei den Elastizitätsmodulen ein leicht verändertes Ergebnis als die Versuche der Zuguntersuchung. Tendenziell zeichnete sich auch bei den Biegeversuchen ab, dass die Varianten mit dem Abutilonepoxid niedrigere Werte erreichten. Die Versuche mit MNA und MTHPA zeigten bei den faserverstärkten Varianten mit Hanf/Kenaf sehr ähnliche Steifigkeiten mit 5450 ± 215 MPa für MTHPA und 5590 ± 430 MPa für MNA. Die Versuche mit epoxidierten Abutilonöl unter Verwendung von DDSA als Härter, erreichten auch bei den Biegeversuchen die niedrigsten Werte mit 3200 ± 163 MPa für das Hanf/Kenaf Vlies und 2750 ± 218 MPa bei Varianten mit Hanf und

Abutilon Mischvlies. Auffällig war der im Vergleich sehr hohe Wert für Hanf/Abutilon Mischvlies mit Leindotterepoxid und MNA als Härtervariante, der Wert stach mit 6930 ± 542 MPa deutlich heraus und gab nicht den erwarteten Wert wieder. Ebenso war der Wert für das Abutilonepoxid mit MNA mit einem Wert von 4610 MPa \pm 412 MPa höher als erwartet. Der Vergleich der beiden Vliese zeigte auch unter Berücksichtigung der Fehlerbalken eine leichte Steigerung des Biege-Elastizitätsmoduls bei den Ergebnissen der Hanf/Abutilon Varianten.

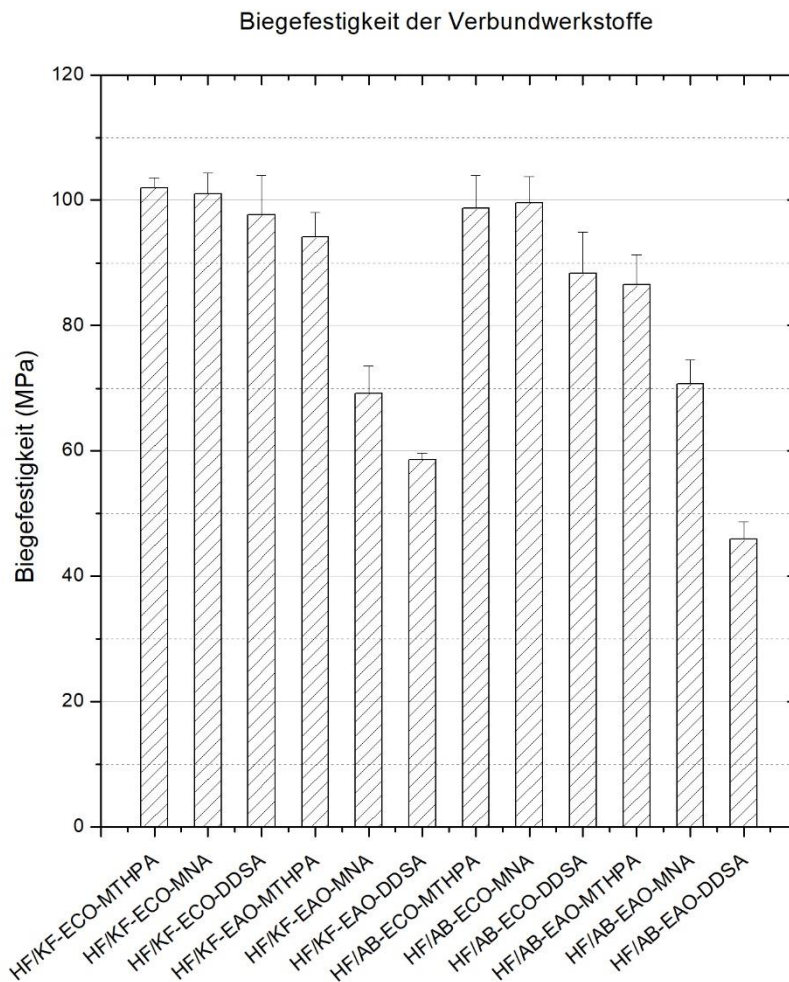


Abbildung 69 Biegefestigkeit der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid

Die Erhöhung der Biegefestigkeit durch die Einarbeitung der Mischvliese zeigte ein im Vergleich zu den Reinharzproben ähnliches Muster. Bei den Varianten mit Leindotterepoxid zeigte sich, dass die Versuche mit MTHPA und MNA ähnliche Festigkeitswerte aufwiesen. Für das Hanf/Kenaf Vlies mit ECO und MTHPA konnten $102 \pm 1,54$ MPa gemessen werden und im Vergleich dazu wurden $101 \pm 3,38$ MPa für die Variante mit MNA. Auch in dieser Messreihe wurden mit der Kombination aus

Abutilonepoxid und DDSA die niedrigsten Festigkeitswerte, mit $58,6 \pm 1,08$ MPa für Hanf/Kenaf und $45,9 \pm 2,72$ MPa für Hanf/Abutilon gemessen. Die Unterschiede zwischen den Mischvliesen wiesen in der Mehrheit unter Berücksichtigung der Fehlerbalken keine großen Abweichungen zueinander auf, lediglich bei den Versuchen mit DDSA war eine eindeutige Abweichung zueinander um ca. 22% zu verzeichnen.

5.7.3 Ergebnisse der Schlagversuche

Die Untersuchung der Schlagzähigkeit wurde wie in Kapitel 4.9.2.3 beschrieben an nicht gekerbten Prüfkörpern durchgeführt. Die Untersuchungen wurden jeweils in stehender und liegender Position der Probekörper durchgeführt.

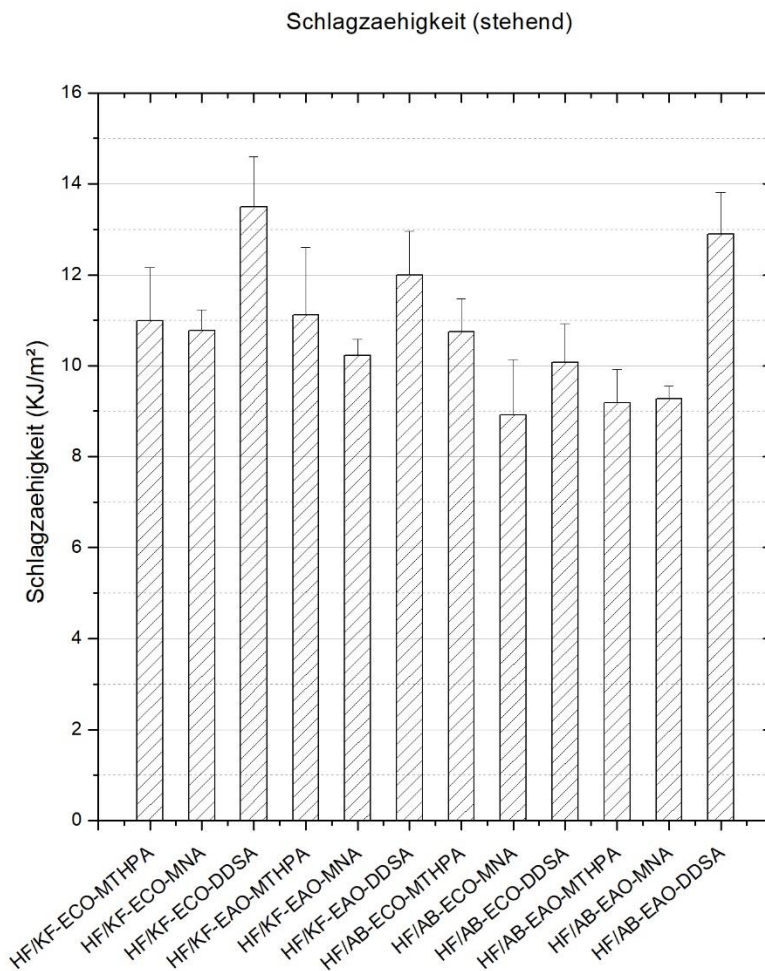


Abbildung 70 Schlagfestigkeit der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid (stehend)

Die Ergebnisse der Schlaguntersuchungen zeigten, dass die Versuche mit DDSA als Härtervariante eine deutlich höhere Schlagzähigkeit aufwiesen als die Varianten mit MNA und MTHPA. Bei der Kombination aus epoxidiertem Leinöl mit Hanf/Kenaf erreichte die DDSA Variante eine Schlagzähigkeit von $13,49 \pm 1,11 \text{ KJ/m}^2$. Dieses Ergebnis wurde von der Hanf/Abutilon Variante mit epoxidiertem Abutilonöl und DDSA mit einem Wert von $12,90 \pm 0,903 \text{ KJ/m}^2$ unter Betrachtung der Fehlergrenzen ebenfalls erreicht. Die Schlagproben, welche mit Hanf/Abutilon Fasern verstärkt wurden, erreichten im Schnitt jedoch geringere Schlagfestigkeiten.

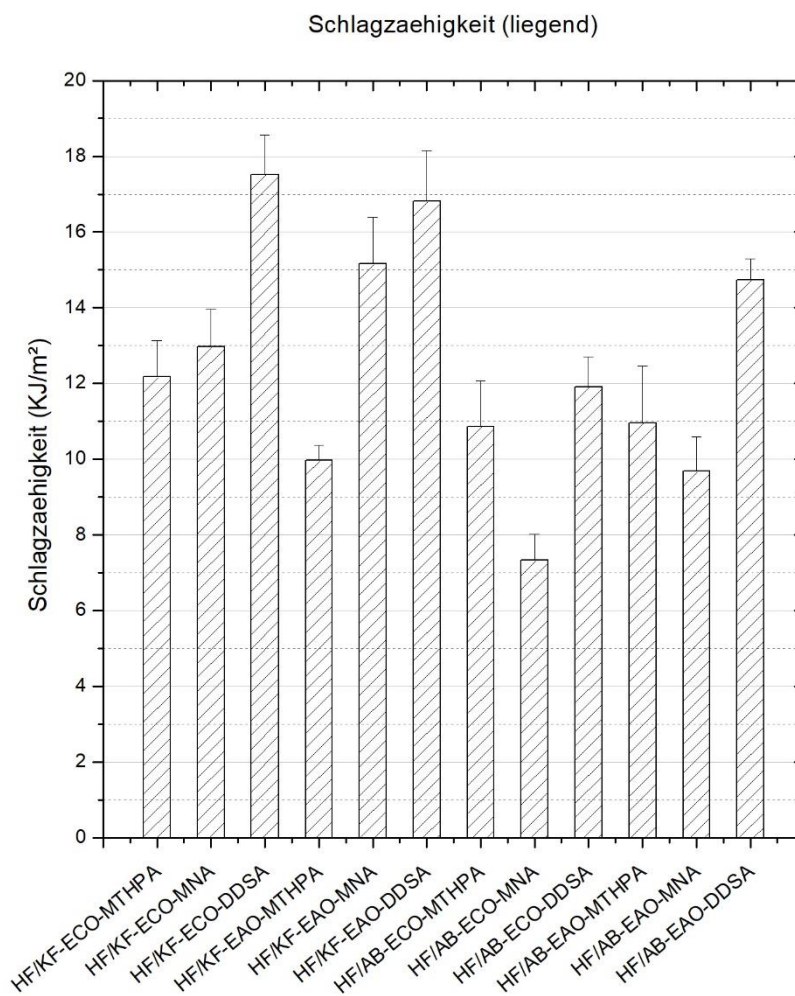


Abbildung 71 Schlagfestigkeit der Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Verbundwerkstoffe mit Leindotter- und Abutilonepoxid (liegend)

Die Ergebnisse der Schlaguntersuchungen mit liegenden Probekörpern zeigten ein typischerweise im Schnitt höheres Ergebnis als ihre liegenden Vergleichsstäbe. Auch in dieser Serie wurden mit den Harz-Härter-Kombinationen mit DDSA die höchsten Werte erreicht. Die Vliese mit Hanf/Kenaf erreichten mit ECO-DDSA und EAO-DDSA mit $17,52 \pm 1,04 \text{ KJ/m}^2$ und $16,81 \pm 1,34 \text{ KJ/m}^2$ unter

Betrachtung der Fehlergrenzen ein gleichwertiges Ergebnis. Auffällig war die Kombination aus Hanf/Kenaf mit epoxidiertem Abutilonöl und MNA. Diese erreichte im Vergleich, auch zu den stehenden Probekörpern, einen deutlich höheren Wert mit $15,16 \pm 1,228 \text{ KJ/m}^2$ als die Variante mit MTHPA aus dieser Serie, welche nur $9,97 \pm 0,402 \text{ KJ/m}^2$ erreichte. Auch in dieser Schlaguntersuchung wurden mit den Hanf/Abutilon Mischvliesen zum Teil widersprüchliche Schlagzähigkeiten erzielt. So war auch hier die Schlagzähigkeit bei den Varianten von ECO mit MNA deutlich verringert. Wie auch bei den stehenden Schlagversuchen wurden hier die niedrigsten Werte mit $7,33 \pm 0,692 \text{ KJ/m}^2$ gemessen.

5.7.4 Interpretation der Ergebnisse

Die Untersuchungen der unterschiedlichen Faserverstärkungen zeigten sehr deutlich, wie die Eigenschaften der einzelnen Ausgangsmatrizes zu einem neuen Werkstoff mit verbesserten mechanischen Eigenschaften verschmelzen. Bei den sehr steifen Ausgangsmatrizes konnten die Werte für Elastizitätsmodule und Festigkeiten ca. um den Faktor 4,8 erhöht werden. Am deutlichsten wurde der Einfluss der zugfesten Faserbestandteile bei den Versuchen mit den DDSA gehärteten Matrixkomponenten. Das in den Reinharzversuchen stark ausgeprägte elastomere Verhalten von EAO mit DDSA z.B. wurde von 6,7 MPa Zug Elastizitätsmodul durch die Verstärkungsfasern auf 4020 MPa für Hanf/Kenaf und bis auf 4260 MPa bei Hanf/Abutilon erhöht.

Tabelle 26 Ergebnisse der mechanischen Prüfung der naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffe mit Hanf/Kenaf (HF/KF) und Hanf/Abutilon (HF/AB) Mischvliesen

Vlies	Matrix	Zug E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Biege E-Modul [MPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Schlagzähigkeitstehend [KJ/m ²]	Schlagzähigkeitliegend [KJ/m ²]
HF/KF	ECO-MTHPA	9870 ± 423	72,7 ± 5,11	5450 ± 215	102 ± 1,54	10,99 ± 1,16	12,17 ± 0,96
HF/KF	ECO-MNA	8720 ± 258	76,3 ± 3,97	5590 ± 430	101 ± 3,38	10,78 ± 0,45	12,97 ± 0,98
HF/KF	ECO-DDSA	6990 ± 343	59,1 ± 3,70	4620 ± 327	97,7 ± 6,28	13,49 ± 1,11	17,52 ± 1,04
HF/KF	EAO-MTHPA	7070 ± 507	62,6 ± 2,18	4720 ± 412	94,1 ± 3,92	11,12 ± 1,48	9,97 ± 0,402
HF/KF	EAO-MNA	7470 ± 495	54,6 ± 2,68	3830 ± 318	69,2 ± 4,34	10,23 ± 0,34	15,16 ± 1,22
HF/KF	EAO-DDSA	4020 ± 159	35,1 ± 2,02	3200 ± 163	58,6 ± 1,08	11,99 ± 0,97	16,81 ± 1,34
HF/AB	ECO-MTHPA	9330 ± 226	64,1 ± 3,32	5950 ± 357	98,7 ± 5,29	10,75 ± 0,72	10,87 ± 1,20
HF/AB	ECO-MNA	8460 ± 222	60,0 ± 2,28	6930 ± 542	99,6 ± 4,22	8,92 ± 1,22	7,33 ± 0,69
HF/AB	ECO-DDSA	7450 ± 298	52,2 ± 1,27	5660 ± 434	88,3 ± 6,65	10,07 ± 0,85	11,91 ± 0,79
HF/AB	EAO-MTHPA	7120 ± 591	54,4 ± 1,70	4590 ± 267	86,5 ± 4,77	9,19 ± 0,73	10,96 ± 1,50
HF/AB	EAO-MNA	6980 ± 336	48,6 ± 2,32	4610 ± 412	70,7 ± 3,78	9,27 ± 0,28	9,68 ± 0,91
HF/AB	EAO-DDSA	4260 ± 447	32,5 ± 1,42	2750 ± 218	45,9 ± 2,72	12,90 ± 0,90	14,74 ± 0,55

Anhand der Tabelle 26 wird bei den Werten für die Steifigkeit und Festigkeit der Verbundwerkstoffe der Einfluss der verschiedenen Harz/Härter Systeme erneut deutlich. Durch den innerhalb des DDSA

eingebauten Alkyl-Rest wirkte dieser als Weichmacher innerhalb des sich ausbildenden 3D-Netzwerkes, wodurch sich gerade bei dieser Härtervariante die geringsten Werte ergaben. Ebenso wirkte sich wie in Kapitel 5.6.3 beschrieben das durch Abutilonöl mitgebrachte geringere Epoxidäquivalent auf das Matrixsystem ungünstig auf die Steifigkeiten und Festigkeiten aus, sodass auch bei den Verbundsystemen überwiegend geringere Werte gemessen wurden. Der Vergleich der beiden Mischvliese untereinander ergab für die Zug- und Biegeelastizitätsmodule unter Berücksichtigung der Standardabweichung keinen Unterschied. Bei den Festigkeiten zeichnete sich ein Vorteil für die Verwendung von Hanf/Kenaf-Vliesen ab, hier wurden die im Schnitt höheren Werte erzielt. Diese Betrachtung konnte sich jedoch bei den Biegefestigkeiten nicht bestätigen, hier wurden überwiegend, unter Einbeziehung der Standardabweichung, keine Unterschiede festgestellt.

Die Unterschiede bei den Vliesen für Steifigkeit und Festigkeit konnte sich vor allem durch die Qualität der Mischvliese bemerkbar machen. Das Hanf/Abutilon-Mischvlies war bedingt durch die manuelle Herstellung der Abutilonfasern sichtlich gröber als das Pendant aus industriell gefertigten Hanf/Kenaf-Fasern. Zusätzlich konnte auch durch die Faserernte eine sichtlich geringere Feinheit der Fasern erreicht werden. Durch den geringen Messbereich der Elastizitätsmodule bei einer Dehnung von 0,05-0,25% könnte es sein, dass sich diese Effekte noch nicht bemerkbar machten. Bei der Ermittlung der Zug-Festigkeitswerte wurden deutlich höhere Dehngrenzen erreicht, wodurch sich die Verschiebung und Abscherung der Fasern innerhalb des Verbundes bemerkbar machten. Hier könnten grobe Faserbündel und evtl. Fehlstellen oder Verunreinigungen bei den Abutilonfasern ins Gewicht fallen. Eine Begründung, warum sich der Effekt nur auf die Zugprüfungen auswirkte, kann in der Geometrie und dem Belastungsprofil der Probekörper gefunden werden, hier brachte der deutlich größere Zugprüfkörper mehr Fehlstellen in die Messung mit ein.

Bei der Betrachtung der stehenden Schlaguntersuchung zeigte sich der Vorteil der „weicheren“ Werkstoffe, hier konnten durch die elastomeren Eigenschaften der DDSA Matrix die tendenziell höheren Schlagzähigkeiten gemessen werden. Dieser Trend konnte durch die Messung der liegenden Prüfkörper bestätigt werden. Der Effekt bei der Verwendung des weniger vernetzten Abutilonepoxides konnte allerdings bei den Schlaguntersuchungen nicht bestätigt werden. Hier hat die Wahl des Härters einen größeren Einfluss auf den Verbund. Allgemein ließ sich bei den Schlaguntersuchungen kein einheitliches Muster erkennen. Gerade die Versuche mit MNA als Härter zeigten zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Auch hier könnte die Probekörpergeometrie einen direkten Einfluss auf die Messergebnisse gehabt haben, da ein sehr kleiner Querschnitt des

Verbundwerkstoffes zur Kraftaufnahme zum Tragen kam. Die Faserverteilung spielte bei dieser Messung, bezogen auf den punktuellen Eintritt des Schlagpendels, eine wichtige Rolle.

Gerade bei Untersuchungen mit Naturfasern gilt es zu beachten, dass immer Schwankungen zu verzeichnen sind. Eine Vereinheitlichung ist sehr schwierig zu realisieren. Wie erwähnt sind Fehlstellen innerhalb der Vliese und/oder Bereiche mit geringerer Faserdichte nicht ungewöhnlich, wodurch es immer zu einer Schwankung von mechanischen Messungen kommt. Am deutlichsten zeigte sich dies bei der Messung der Schlagzähigkeit, wodurch diese Ergebnisse schwer zu interpretieren waren und deren Aussage immer kritisch betrachtet werden sollte.

6 Zusammenfassung

6.1 Diskussion

Schon zu Beginn der Projektphase wurden gerade für die Ernte der Samen deutliche Unterschiede festgestellt. Konnte der Leindotter sehr einfach mit Hilfe eines Mähdreschers geerntet werden, mussten für die Schönmalve schon aufgrund der Wuchshöhe Anpassungen getroffen werden. Die Lagerung der beiden Ölsaaten gestaltete sich bei beiden Pflanzen sehr einfach und konnte nach Trocknung in BigPacks durchgeführt werden. Die Pressung der Rohöle mit Hilfe der Lochseiherschneckenpresse gestaltete sich für die Leindottersamen recht einfach und erforderte keine großen Anpassungen. Bei den Versuchen mit Abutilon fiel die im Vergleich sehr harte Schale und die Form und Größe der Samen negativ ins Gewicht. Hierdurch wurden gerade beim Anfahren der Mühle oft Verstopfungen im Schneckenschaft und der Auslassöffnung verursacht. Auch Versuche, die Samen durch Vorbehandlung, z.B. Flaken, besser verarbeiten zu können, blieben erfolglos. Die Gewinnung der Öle durch Lösungsmittlextraktion produzierte zwar sauberere Extrakte, jedoch zeigten die Messungen, dass die Säurezahl dadurch deutlich anstieg. Es konnten qualitativ hochwertige Öle aus dem Leindotter in einem sehr guten quantitativen Verhältnis gewonnen werden. Die Pressung oder Extraktion von Abutilon-Ölen erscheint aus wirtschaftlicher Betrachtung nicht sinnvoll. Sowohl die Ernte als auch die Pressung war wesentlich aufwändiger.

Innerhalb der Raffination wurde mit den ökologischeren Alternativen der Ammoniakentsäuerung und der Verwendung von Cellulosepulver als Adsorbensmittel gearbeitet. Die Säurezahlen der beiden Ölvarianten unterschieden sich nicht stark, jedoch konnte für das Leindotteröl nach der Raffination eine niedrigere Säurezahl erreicht werden. Mit ihr wird direkt die Lagerfähigkeit verbunden, sodass man für das Leindotteröl eine längere Aufbewahrung prognostizieren könnte. So konnte für dieses Öl eine ökologischere Alternative zur klassischen Raffination bestätigt werden. Die Öle des Abutilons wiesen von Anfang an deutlichere Verschmutzung auf, selbst ein Absetzen führte zu keiner großen Veränderung. Während der Entsäuerung fiel ein sehr großer Soapstock an. Innerhalb der Untersuchung der Iodzahlen konnte bei beiden Ölen und den unterschiedlichen Raffinationsmethoden kein signifikanter Unterschied ausgemacht werden. Zusammenfassend eigneten sich die Öle des Leindotters aufgrund ihrer leichten Gewinnung und ihrer ökologischeren Raffination sehr gut als Rohstoff für die spätere Synthese. Die Öle des Abutilons hingegen waren schwerer zugänglich und mussten aufwendiger raffiniert werden, mit mäßigem Erfolg als der Leindotter, sodass eine Verwendung von Abutilonöl als Ausgangsstoff für die werkstoffliche Nutzung nicht sinnvoll erscheint.

Für die Untersuchung der Epoxidierung der Pflanzenöle wurde sich aufgrund der schlechten Ergebnisse aus Ölgewinnung und Raffination gegen den Einsatz von Abutilonöl innerhalb der Epoxidierungsversuche entschieden. Innerhalb der Untersuchungen wurde das Prileschajew-Verfahren für die erste grundlegende Untersuchung der Epoxidierung herangezogen. Durch den Einsatz von Peroxyverbindungen mit Blick auf sein Gefährdungspotenzial und die Ökologie wurde dieser Syntheseweg für die weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Für das Ziel, eine einfache und sichere Epoxidierungsmethode zu finden, wurde im nächsten Schritt die Shi-Epoxidierung gewählt. Sie lieferte keine guten Ergebnisse. Dies könnte an der Reaktionsführung des Puffersystems liegen, wodurch es bei zu großen Abweichungen zu unerwünschten Nebenreaktionen (Baeyer-Villinger-Oxidation) kommen kann und der Katalysator abgebaut wird. Aufgrund dieser Ergebnisse, und aus der Tatsache heraus, dass für die gewünschte Reaktion und das gewünschte Endprodukt auch keine Stereoselektivität gefordert war, wurde auch hier dieser Reaktionsweg nicht weiter betrachtet. Die besten Erfolge wurden mit der MEK Epoxidierung erzielt. Dadurch konnten näherungsweise die Epoxidäquivalente des Projektpartners Hobum erreicht werden. Die Epoxidierung war sehr einfach durchzuführen und barg, da sie auch über eine Dioxoran-Verbindung stattfindet, nicht den Nachteil, dass unerwünschte Peroxide entstehen. Ein weiterer Vorteil war, dass die Ausgangschemikalien 2-Butanon und Oxone® im Vergleich zu den anderen Methoden sehr preisgünstig zu erwerben waren. Innerhalb der Aufreinigung der Epoxide gibt es durchaus noch Optimierungspotenzial, auch hier kann es sinnvoll sein, den Einsatz anderer Extraktionsmittel zu überprüfen. Ein weiterer großer Vorteil der MEK-Epoxidierung war die im Vergleich sehr kurze Prozesszeit von 140 Minuten.

Die Herstellung der Abutilon Faserhalbzeuge zeigte zufriedenstellende Ergebnisse und konnte mit den Hanf/Kenaf-Vliesen konkurrieren. Die hier in der Arbeit überwiegend händisch durchgeführten Arbeiten wiesen ein hohes Fehlerpotential auf. Die geernteten Fasern hatten viele Querauswüchse, welche zu Fehlstellen und Verholzungen innerhalb der längs betrachteten Hauptfasern führten. Des Weiteren konnten bei der Aufarbeitung und dem Abschälen der Fasern Bestandteile des Bastkernes übersehen worden sein und somit nach maschineller Aufarbeitung der Vliese als grobe Späne innerhalb des Faserhalbzeuges zurückgeblieben sein. Mit der Wasserröste konnten sehr gute Ergebnisse erzielt werden jedoch sind solche biologischen Zersetzungsprozesse schwer zu steuern, sodass auch hier keine homogene Qualität erreicht werden konnte. Es entstanden dadurch, im Vergleich zu den Hanf/Kenaf Vliesen, Vliese mit einer gröberen Struktur und ungleichmäßigen Bereichen in Bezug auf Faserdichte und Verteilung der beiden Faserarten.

Grundlegend konnten die beiden Pflanzenölepoxide mit allen gewählten Härtern durchvernetzen. Aufgrund der chemischen Struktur der Triacylglycerine ergab sich eine deutlich andere Vernetzungskinetik als es bei kommerziellen Epoxidharzen der Fall ist. Eine Heißhärtung ist von Vorteil, da einerseits Reaktionspartner schneller zueinander gebracht werden, wodurch eine höhere Netzwerkdicke erreicht wird und andererseits dadurch mit Hinblick auf die spätere Verwendung wesentlich schnellere Zykluszeiten realisiert werden könnten. Einen großen Einfluss auf die Aushärtung hatte, wie erwartet, die Anzahl zur Verfügung stehender Epoxidgruppen. Hier besitzt der Leindotter aufgrund seiner höheren Anzahl von Linolensäure einen merkbaren Vorteil gegenüber dem Abutilonepoxid. Innerhalb der Kinetik zeigte das Leindotterepoxid dadurch ein wesentlich schnelleres Ansprechverhalten und ein günstigeres Aushärteverhalten. Die Wahl des Härters war ebenfalls sehr entscheidend für die Kinetik und die daraus resultierenden Prozessbedingungen für die Verarbeitung des Duroplastes. Bei den Versuchen mit MNA zeigte sich, dass diese eine verzögertere Reaktion hervorriefen als die Variante mit MTHPA, auch der Peak-Verlauf der exothermen Reaktion verläuft untypisch und lässt eine unvollständige Vernetzung vermuten.

Innerhalb der mechanischen Analysen zeigten sich für die beiden untersuchten biogenen Epoxidharze die deutlichsten Unterschiede. Der direkte Einfluss der chemischen Struktur von Harz und Härter, die zur Verfügung stehenden Anzahl an Epoxidgruppen der monomeren Bausteine spiegelte sich direkt in dem sich ausbildenden Netzwerk wieder und beeinflusste grundlegend die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Duroplastes. Hier zeigten sich für Abutilon deutlich geringere Werte für Elastizitätsmodule und Festigkeit. Die Versuche mit MNA zeigten im Vergleich mit MTHPA vergleichbare Ergebnisse. Die geringsten Werte wurden mit DDSA als Härter erzielt, hier zeigte sich deutlich der Alkylrest als Verursacher der weicheren Mechanik. So wurden Duroplaste mit elastomeren Eigenschaften erhalten. Die Untersuchung der Glasübergangstemperatur zeigte, dass sich die höhere Verarbeitungstemperatur der MNA Varianten im Vergleich zu den Versuchen mit MTHPA positiv auf die Glasübergangstemperatur auswirkte und im Mittel diese Materialien einen kleinen Vorteil gegenüber der MTHPA-Variante besaßen. Die Duroplaste mit DDSA zeigten aufgrund des schwächer ausgebildeten Netzwerkes auch bei den Glasübergangstemperaturen die niedrigsten Werte.

Bei der Bewertung der hergestellten naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffe müssen Einflüsse bei deren Herstellung mit den Ergebnissen in Bezug gebracht werden. Während des Harzauftrages spielten die erwähnten Unterschiede innerhalb der Naturfaservliese eine große Rolle. Die Trängung durch die auftretenden Kapillarwirkungen durch das Fasergeflecht war durch heterogene Stellen

innerhalb des Geflechtes beeinträchtigt. Zusätzlich werden nicht sichtbare Lücken innerhalb der Vliese während des Pressvorgangs mit Harzmatrix befüllt. Dies führt bei den mechanischen Messungen zu partiellen Stellen mit geringerer Zugfestigkeit durch weniger Faseranteil. Die Vorbereitung der fertigen Verbundwerkstoffplatten erfolgte mittels einer Feinschnittsäge. Hierbei ist trotz sorgfältiger Behandlung der Platten ein Ausfransen gerade an den Schnittträgern nicht auszuschließen, zusätzlich wird die mechanische Einwirkung des Sägeblattes mit kleiner werdender Plattengröße heftiger, sodass ein Ausbrechen von mikroskopischen Verbundwerkstoffteilen möglich sein könnte. Dies könnte bei den hohen mechanischen Belastungen innerhalb der Universalprüfmaschine zu Schwankungen geführt haben. Eine Homogenisierung von Rohstoffen natürlichen Ursprungs ist nur unter sehr großen verfahrenstechnischem Aufwand möglich, in der vorliegenden Arbeit, verwendeten Rohstoffe unterlagen ganz natürlichen Schwankungen, was zu Abweichungen innerhalb der mechanischen Kennwerte führen.

Am Ende entscheiden viele Faktoren über die Wahl des Harzes, Härter und der Verstärkungsfasern, wobei es immer auf die gewünschten Eigenschaften des Endproduktes ankommt. Werden bestimmte Anforderungen, wie z.B. höhere Wärmeformbeständigkeit, an das Material gestellt, können auch im Falle von MNA höhere Verarbeitungstemperaturen mit längeren Zykluszeiten in Betracht gezogen werden. Im Allgemeinen ist es schwer, eine Aussage im Sinne von gut oder schlecht zu machen, da es für jede Art von Kunststoffeigenschaften eine Anwendung gibt. Werden hoch-feste Verbundwerkstoffe gewünscht, wie es z.B. innerhalb des Automobilbaues üblich ist, muss eine geringere Bruchdehnung in Kauf genommen werden. Soll der Verbundwerkstoff etwas nachgeben können, wird letztendlich immer die Mechanik Einbußen hinnehmen müssen. Hier liegt die Stärke der maßgeschneiderten Kunststoffe. Durch die große Variationsmöglichkeit der Ausgangsmaterialien können die gewünschten Eigenschaften eingestellt werden.

6.2 Fazit

Der Bereich der Kunststoffe ist ein sich stetig weiter entwickelndes Feld, wo auch gerade in dem Bereich ökologischerer Werkstoffe ein breites Spektrum an Forschung betrieben wird. Die Notwendigkeit, sich von endlichen Ressourcen zu distanzieren, bietet gerade in Bereichen wie Energie und stofflicher Nutzung von Rohstoffen ein großes Potenzial. Der Versuch, alternative biologische Ausgangsmaterialien für gerade duroplastische Anwendungen zu finden, eröffnet dem Feld den Zugang zu Produkten mit einer höheren Wertschöpfungskette. Die Verwendung von Naturfasern für werkstoffliche Aspekte ist schon seit Jahrtausenden fester Bestandteil unserer Gesellschaft, durch die Verwendung in hochfesten witterungsbeständigen Duroplasten eröffnen sich

den Naturfasern ebenfalls ein breites Feld an Einsatzgebieten. Das Projekt Abutilon-Faserverbundwerkstoffe konnte das Themenfeld in einem ganzheitlichen Ansatz innerhalb des Produktlebenszyklus betrachten und ermöglichte es, auch in dieser Arbeit, einen aufeinander aufbauenden Ansatz zu untersuchen. Mit der Untersuchung alternativer Raffinations- und Epoxidierungsmethoden konnte zudem eine ökologischere Form der Epoxidherstellung aus Pflanzenölen aufgezeigt werden.

Die Möglichkeit der Nutzung alternativer anspruchsloser Öllieferanten konnte aufgezeigt werden, jedoch bleibt die Bereitschaft des Anbaus auf Brachflächen abzuwarten. Während der Werkstoffentwicklung blieb jedoch der Versuch, auch Öle des Abutilons unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu gewinnen, hinter den erhofften Erwartungen zurück. Gerade der geringe Abpressgrad und die aufwendigere Methode der Raffination, welche zudem mit einem Verlust an Rohstoff einhergeht, ließ diese Rohölquelle schnell aus dem Fokus verschwinden. Der Anbau des Leindotters wiederum verlief sehr gut und konnte qualitativ hochwertige Öle hervorbringen.

Auch die Suche nach ökologischeren Raffinationsmethoden konnte mit diesem Rohstoff erfolgreich durchgeführt werden. Die Anwendung der Ammoniakentsäuerung stellt eine gute Alternative zur klassischen Methode dar und die Verwendung von Cellulosepulver als Adsorbens reicht aus, um qualitative technische Öle herzustellen. In dem Bereich der Raffination könnte durch Verwendung von verfahrenstechnischen Spezialbauten wie Deosodorierungsanlagen nochmals eine Verbesserung der Ölqualität erfolgen. Auch bei der Raffination schneidet Abutilonöl in mehreren Punkten schlechter ab als die Versuche mit Leindotteröl. Die durch die Pressung mit eingebrachten Schweb- und Schleimstoffe sowie kolloidale Verunreinigungen erhöhen den Aufwand der Raffination um auf ein gleichwertiges Ergebnis wie der Leindotter zu gelangen. Gerade Farbe und Geruch konnte nach der Raffination nicht zufriedenstellend verringert werden, was sich bei der epoxidierten Variante in einem dunkleren und braun-rötlichen Farbton widerspiegelt. Der hohe Anteil an Schleimstoffen und anfallenden Soapstock machen Abutilon auch unter reiner Betrachtung der Raffination uninteressant.

Mit der Epoxidierung unter Zuhilfenahme des Methylethylketons konnte eine sehr schnelle Methode aufgezeigt werden, um günstig unter Berücksichtigung von Sicherheitsaspekten die erforderlichen Epoxide aus den Raffinaten herzustellen. Die Verwendung dieser alternativen Pflanzenölepoxide verlief erfolgreich. Das Verfahren bietet die Möglichkeit viele eingesetzte Chemikalien zu recyceln, sodass sich Abfallströme vermeiden ließen. Innerhalb der Methode sind noch viele Ansatzpunkte für Optimierungen vorhanden. Zwar wurden mit Hilfe der Simplex-Methode zwei Parameter untersucht, jedoch kann u.a. zusätzlich noch der Einfluss der Temperaturführung oder die Verwendung eines

Vakuumaufbaus betrachtet werden. Bei der Aufreinigung wurden lediglich zwei Lösungsmittel während der Extraktion untersucht. Hier könnte eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln in Betracht gezogen werden. Verfahrenstechnisch bietet die Methode viel Freiraum der Prozessplanung und –optimierung. Durch eine automatisierte Prozesssteuerung gerade im Bereich der Reagenzienzuführung und Regelung des pH-Wertes durch Automatenysteme oder Individuallösungen könnte eine verbesserte Prozessführung erreicht werden.

Für die Rezepturempfehlung kristallisierte sich Leindotterepoxid mit MTHPA heraus. Die bessere Reaktionsführung und Verarbeitbarkeit der Mischung überwiegt den kleineren Vorteil des MNA Härters. Für die Einstellung der je nach Anwendungszweck benötigten mechanischen Kennwerte empfiehlt sich, dies durch eine Beimischung von DDSA zu bewerkstelligen. Da in dieser Arbeit lediglich die Hauptkomponenten des Duroplasten untersucht wurden, soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, bestimmte Werkstoffeigenschaften durch den Zuschlag von Additiven zu erreichen. Hier gibt es ein breites Spektrum an Materialeigenschaften, welche optional hinzugefügt werden können, wie z.B. Kostensenkung durch Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder der Einsatz von Aluminiumhydroxid, um Feuerbeständigkeit zu erreichen. Ein weiterer Ansatz kann in der Verwendung von Lignocellulosepulvern als Füllstoff auf nachwachsender Rohstoffbasis gefunden werden, durch dessen Einsatz kann die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit der Naturfasern verringert werden. Jedoch besitzen sie den Nachteil, dass die Werkstoffe stark geschwärzt werden. Eine grundlegende Bewertung der Qualität der hervorgebrachten duroplastischen Matrices erweist sich, wie in der Diskussion erwähnt, als nicht möglich, da es für jede Art der verschiedenen Werkstoffeigenschaften gilt, eine dafür passende Anwendung zu finden. Die Verwendbarkeit von Abutilonölepiden in Duroplasten wurde grundlegend aufgezeigt, jedoch fallen diese aufgrund ihrer wirtschaftlichen Verfügbarkeit aus dem Raster, zumal sich ähnliche Eigenschaften mit Leindotteröl und der entsprechenden Kombination des Härters DDSA ergeben.

Bei der Fasergewinnung für *Abutilon theophrasti* konnten, für die innerhalb dieses Projektes zur Verfügung stehenden Maschinen, gute Ergebnisse erzielt werden. Eine auf Faserqualität und Faserquantität abgezielte Untersuchung der Anbaubedingungen könnte naturgegebene Einschränkungen und Störfaktoren minimieren. Gerade Seitentriebe stören erheblich bei der Faserernte und mussten vorher aufwendig per Hand entfernt werden. Die Wasserröste konnte zwar den gewünschten Effekt der Faserseparation hervorbringen, jedoch erscheint unter ökologischer Betrachtung die Feldröste ein besseres Verfahren hierfür zu sein. Es bedarf jedoch großer Erfahrung den richtigen Zeitpunkt für den Abbruch des Röstvorganges zu finden. Der Einsatz eines

„Decorticator“ würde den Prozess der Faserseparation nach dem Röstverfahren wesentlich verbessern. Hierdurch ist eine bessere Entfernung des Kernmaterials gegeben, jedoch sind die durchlaufenden Fasern hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt, was sich negativ auf deren Festigkeit auswirkt.

Die Verarbeitung der einzelnen Komponenten zu Verbundwerkstoffhalbzeugen konnte mit gängigen einfachen händischen Techniken durchgeführt werden, wie es auch für Handlamine üblich ist. Eine Übertragung der Rohstoffe auf industrielle Fertigungsanlagen konnte mit dem am Markt befindlichen Leinölepoxid schon durchgeführt werden, somit sollte die Verwendung der hier erarbeiteten Werkstoffe ebenfalls möglich sein. Durch die Möglichkeit des Einfrierens der Verbundwerkstoffhalbzeuge ist eine unbestimmte Lagerstabilität aufgezeigt worden. Langzeitversuche zur Verarbeitbarkeit und Qualitätssicherung der fertigen Werkstücke müssen noch bestätigt werden. Wie in dem Abschnitt der Reinharze erwähnt können durch den gezielten Einsatz von Additiven Verbesserungen des Werkstoffes erzielt werden. Der Einsatz von internen Trennmitteln könnte gerade bei der Fertigung größerer Stückzahlen einen großen Vorteil innerhalb der Prozessführung mit sich bringen, ebenso kann der Einsatz von Faserbenetzungsadditiven diskutiert werden. Die ganzheitliche Nutzung von *Abutilon theophrasti* konnte innerhalb des Projektes eindeutig demonstriert werden. Die schlechten Ergebnisse innerhalb der Ölextraktion und -raffination für *Abutilon theophrasti* zeigen jedoch, dass eine Verwendung dieses Werkstoffes unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht in Betracht gezogen werden kann. Die Verwendung als reine Faserpflanzen in Deutschland bringt unter dem Gesichtspunkt des heimischen Hanfanbaus auch keinen nennenswerten Vorteil.

Die größte Herausforderung der hier aufgezeigten Werkstoffe besteht darin, sie auf einem kommerziellen Sektor etablieren zu können. Bei neuen Werkstoffen stehen die geringe Verfügbarkeit aufgrund mangelnder Produktionsanlagen und mangelnde Erfahrung der verarbeitenden Industrie dem Weiterkommen des Werkstoffes im Weg. Das Wagnis, mit neuen Produkten auf den Markt zu kommen, ist groß, da gerade im Werkstoffsektor die Preisfrage entscheidend ist. Hier wird sich bei großen Produktionsstätten von z.B. Automobilteilezulieferern um wenige Cent-Beträge gestritten, sodass es hier schwierig wird, bestimmte Industriezweige zu erreichen. Die größte Chance des Werkstoffes liegt mit Sicherheit in den Bereichen der Freizeitartikel, wo Produkte mit hoher Wertschöpfung vorhanden sind. Hier besitzt das verkaufte Image einen größeren Einfluss als die Frage des Preises pro Kilogramm. Hier könnte durchaus der grüne Gedanke Fuß fassen, um sein werkstoffliches Potenzial beweisen zu können.

7 Quellenverzeichnis

- [1] O. Wilde, Aphorismen, Orig.-Ausg., first Aufl., Insel-Verlag, Frankfurt am Main, 1987.
- [2] Rolf Mühlhaupt, Von der Alchimie zu modernen Werk- und Effektstoffen, CHIMIA International Journal for Chemistry (1997) 76–81.
- [3] T. Iwata, Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics, Angewandte Chemie (International ed. in English) 54 (2015) 3210–3215.
- [4] O. Türk, Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen, Imprint: Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014.
- [5] O. Türk, J. Petersen, Projektantrag - Abutilon- Faserverbundwerkstoffe Förderzeichen 03FH009IX4, Bingen, 2014.
- [6] J. Zubr, Oil-seed crop: Camelina sativa, Industrial Crops and Products 6 (1997) 113–119.
- [7] M. Hanf, Ackerunkräuter Europas mit ihren Keimlingen und Samen, third., überarb. Aufl., BLV-Verl.-Ges, München, 1990.
- [8] E.H. Benedix, Urania Pflanzenreich, first. Aufl., Urania-Verlag, Leipzig, 1991.
- [9] M.C. Campbell, A.F. Rossi, W. Erskine, Camelina (*Camelina sativa* (L.) Crantz): Agronomic potential in Mediterranean environments and diversity for biofuel and food uses, Crop Pasture Sci. 64 (2013) 388–398.
- [10] W.F. Schillinger, D.J. Wysocki, T.G. Chastain, S.O. Guy, R.S. Karow, Camelina: Planting date and method effects on stand establishment and seed yield, Field Crops Research 130 (2012) 138–144.
- [11] Information on <http://www.floraweb.de/pflanzenarten/artenhome.xsql?suchnr=1023> (Zuletzt geprüft 13.08.19)
- [12] Information on http://www2.ufz.de/biolflor/taxonomie/taxonomie.jsp?ID_Taxonomie=515 (zuletzt geprüft 01.05.2016)
- [13] Information on <http://www.tll.de/ainfo/pdf/ldot0809.pdf> (zuletzt geprüft 01.06.16)
- [14] Information on <http://caliban.mpipz.mpg.de/lindman/203.jpg> (zuletzt geprüft 13.08.19)
- [15] N.R. Spencer, Velvetleaf, *Abutilon theophrasti* (malvaceae), history and economic impact in the United States, Econ Bot 38 (1984) 407–416.
- [16] Wood H., Global variation in velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). Conference, Vol. second, Wagga Wagga 2650, Australia, (1992) 569-572.
- [17] Warwick, S. Black, L., The biology of canadian weeds: 90. *Abutilon theophrasti*, Can. J. Plant Sci. 68 (1988) 1069–1085.
- [18] H. Kraehmer, P. Baur, Weed anatomy, Wiley, Chicester, 2013.

- [19] A. Nedelcheva, Y. Dogan, D. Obratov-Petkovic, I.M. Padure, The Traditional Use of Plants for Handicrafts in Southeastern Europe, *Hum Ecol* 39 (2011) 813–828.
- [20] Follak S., Aldrian U., Schwarz M., Spread Dynamics of *Abutilon theophrasti* in Central Europe, *Plant Protect. Sci.* (2014) 157–163.
- [21] P.R. Westerman, J. Diesterheft, B. Gerowitt, Phenology of velvetleaf (*Abutilon theophrasti* Medic.) populations grown in Northern Germany. *Julius-Kühn-Archiv* (2012) 595–600.
- [22] G. Viehweger, R. Dittrich, Die Samtpappel (*Abutilon theophrasti* MED.) als neues Unkraut in Sachsen, *Gesunde Pflanzen* 56 (2004) 2–10.
- [23] S. Krist, *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*, Springer Vienna, Vienna, 2013.
- [24] L. Lennerts, *Ölschrote, Ölkuchen, pflanzliche Öle und Fette: Herkunft, Gewinnung und Verwendung*, Strothe, Hannover, 1984.
- [25] M. Raß, *Zur Rheologie des biogenen Feststoffs unter Kompression am Beispiel geschälter Rapssaat*. Essen, Univ., Diss., 2001 (Nicht für den Austausch).
- [26] M. Raß, F.H. Schneider, Trennpresen geschälter Rapssaat – Rheologische Eigenschaften des linear gepreßten Feststoffbettes, *Fett/Lipid* 99 (1997) 174–185.
- [27] C. Schein, *Zum kontinuierlichen Trennpresen biogener Feststoffe in Schneckenometrien am Beispiel geschälter Rapssaat*. Essen, Univ., Diss., 2003.
- [28] G. Haraldsson, Degumming, dewaxing and refining, *J Am Oil Chem Soc* 60 (1983) 251–256.
- [29] C. Vaisali, S. Charanyaa, P.D. Belur, I. Regupathi, Refining of edible oils: A critical appraisal of current and potential technologies, *Int J Food Sci Technol* 50 (2015) 13–23.
- [30] J. Cvengros, Physical refining of edible oils, *J Am Oil Chem Soc* 72 (1995) 1193–1196.
- [31] *Bailey's industrial oil and fat products*, sixth. ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2005.
- [32] C. de Morais Coutinho, M.C. Chiu, R.C. Basso, A.P.B. Ribeiro, L.A.G. Gonçalves, L.A. Viotto, State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, *Food Research International* 42 (2009) 536–550.
- [33] M. Baerns, *Technische Chemie*, second. erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [34] J. Čmolík, J. Pokorný, Physical refining of edible oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102 (2000) 472–486.
- [35] B.M. Bhosle, R. Subramanian, New approaches in deacidification of edible oils—a review, *Journal of Food Engineering* 69 (2005) 481–494.
- [36] E.H.H.P. Kaufmann, K.D. Mukherjee, *Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte CXVII: Die Raffination der Fette*, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 70 (1968) 197–203.
- [37] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, Amsterdam, London, 2006.

- [38] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1966–2005.
- [39] F.A. Dudrow, Deodorization of edible oil, *J Amer Oil Chem Soc* 60 (1983) 272–274.
- [40] B. Ellis (Ed.), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic & Professional, London, New York, 1993.
- [41] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2000.
- [42] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, third. Aufl., Nachdr, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [43] C. Cai, H. Dai, R. Chen, C. Su, X. Xu, S. Zhang, L. Yang, Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110 (2008) 341–346.
- [44] A.H. Noor Armylisas, M.F. Siti Hazirah, S.K. Yeong, A.H. Hazimah, Modification of olefinic double bonds of unsaturated fatty acids and other vegetable oil derivatives via epoxidation: A review, *Grasas y Aceites* 68 (2017).
- [45] E.T. Akintayo, Ethylmethyldioxirane epoxidation of Plukenetia cononophora oil *Bull. Chem. Soc. Eth.* 21 (2007) 95–102.
- [46] P.E. Sonnet, T.A. Foglia, Epoxidation of natural triglycerides with ethylmethyldioxirane, *J Amer Oil Chem Soc* 73 (1996) 461–464.
- [47] Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, An Efficient Catalytic Asymmetric Epoxidation Method, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11224–11235.
- [48] Y. Tu, Z.-X. Wang, Y. Shi, An Efficient Asymmetric Epoxidation Method for trans -Olefins Mediated by a Fructose-Derived Ketone, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9806–9807.
- [49] Prof. Dr. S. Waldvogel, *Vorlesung OC3 Stereoselektive Reaktionen: Stereoselektive Reaktionen an Olefinen*, JGU Mainz, 2015.
- [50] P. Eyerer (Ed.), *Polymer engineering: Technologien und Praxis ; mit 155 Tabellen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [51] *Chemie Der Werkstoffe*, Vieweg + Teubner Verlag, 2014.
- [52] *Handbook of Natural Fibres: Volume 1*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2012.
- [53] J. Müssig, *Industrial applications of natural fibres: Structure, properties and technical applications*, John Wiley, Chichester, 2010.
- [54] M. Pauly, S. Gille, L. Liu, N. Mansoori, A. de Souza, A. Schultink, G. Xiong, Hemicellulose biosynthesis, *Planta* 238 (2013) 627–642.
- [55] Information on http://www.herbstreith-fox.de/fileadmin/tmp/pdf/broschueren/Naturprodukt_deutsch.pdf

- [56] Prof. Dr. Paolo Ermanni, Composites Technologie. Skript zur ETH-Vorlesung 151-0307-00L, Zürich, 2007.
- [57] G.W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften, second. völlig überarbeitete Auflage, Hanser, München, 2006.
- [58] Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen, third., vollständig überarbeitete Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [59] Julian Hollerbach, Unterschiedliche Epoxidierungsreaktionen an dem Pflanzenöl der *Camelina sativa*. Bachelor Thesis, Mainz, 2016.
- [60] Daniel Unkelbach, Untersuchung, Vergleich und Optimierung von Epoxidierungsverfahren für Öl der Pflanze *Camelina sativa*. Bachelor Thesis, Bingen, 2017.
- [61] M. Frohn, Y. Shi, Chiral Ketone-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Olefins, *Synthesis* 2000 (2000) 1979–2000.

8 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1 AUFTEILUNG DER TEILPROJEKTE INNERHALB DES PROJEKTES ABUTILON-FASERVERBUNDWERKSTOFFE ^[5]	- 5 -
ABBILDUNG 2 ZEICHNUNG CAMELINA SATIVA (L) CRANTZ ^[14]	- 8 -
ABBILDUNG 3 SCHEMATISCHE ZEICHNUNG ABUTILON THEOPHRASTI	- 10 -
ABBILDUNG 4 KERN- UND HELIXGEOMETRIE VON SCHNECKENPRESSEN ^[27]	- 12 -
ABBILDUNG 5 KOMPRESSION DURCH DEGRESSIVER STEIGUNG DES SCHNECKENSTEGS ^[27]	- 13 -
ABBILDUNG 6 ÜBERSICHT DER BESTEHENDEN TECHNOLOGIEN DER ÖLRAFFINATION ^[29]	- 14 -
ABBILDUNG 7 DEGUMMIERUNG UND LECITHINGEWINNUNG ^[31]	- 15 -
ABBILDUNG 8 KONTINUIERLICHE RAFFINATION LONG-MIXING ^[28]	- 17 -
ABBILDUNG 9 KONTINUIERLICHE RAFFINATION SHORT-MIXING ^[28]	- 17 -
ABBILDUNG 10 DREIDIMENSIONALE DARSTELLUNG VON CA-MONTMORILLONITE ^[31]	- 21 -
ABBILDUNG 11 DAMPFDRUCKKURVEN UNTERSCHIEDLICHER ÖLBESTANDTEILE AM BEISPIEL VON SOJAÖL ^[31]	- 25 -
ABBILDUNG 12 ZUSAMMENFASSUNG SYNTHESMETHODEN FÜR EPOXIDE ^[40]	- 27 -
ABBILDUNG 13 EPOXIDIERUNG MIT HILFE VON MCPBA UND MMPP MIT GEZEIGTEM ÜBERGANGSZUSTAND ^[42]	- 28 -
ABBILDUNG 14 AUFTRETENDE NEBENREAKTIONEN DER PERSÄURERROUTE ^[40]	- 29 -
ABBILDUNG 15 KATALYTISCHE EPOXIDERUNG MIT MEK ^[46]	- 30 -
ABBILDUNG 16 BILDUNG DES SHI-KATALYSATORS AUS D-FRUCTOSE ^[47]	- 32 -
ABBILDUNG 17 ÜBERGANGSZUSTÄNDE DES DIOXIRANS ^[48]	- 32 -
ABBILDUNG 18 REAKTIONSWEG BEI KATALYTISCHER NUTZUNG MIT FRUCTOSE-KETON ^[49]	- 33 -
ABBILDUNG 19 POLYKONDENSATION VON DEN DISUBSTITUIERTEN REAKTIONSPARTNERN DIMETHYLPHTHALAT MIT ETHYLENGLYCOL ZU PET ^[50]	- 36 -
ABBILDUNG 20 BILDUNG DES DIANIONS AUS ZWEI EPICHLORHYDRIN UND EINEM BISPHENOL-A MOLEKÜL ^[51]	- 37 -
ABBILDUNG 21 KUNSTSTOFFE UND DEREN VERNETZUNGSREAKTIONEN ^[50]	- 38 -
ABBILDUNG 22 SCHEMATISCHE AUFBAU VON PFLANZENFASERN ^[4]	- 40 -
ABBILDUNG 23 STRUKTURAUFBAU DER CELLULOSE AM BEISPIEL VON ZWEI VERKNÜPFTEN CELLOBIOSE-EINHEITEN ^[4]	- 40 -
ABBILDUNG 24 HAUPTZUCKER DER PEKTINZUSAMMENSETZUNG IN FISCHER-PROJEKTION	- 41 -
ABBILDUNG 25 MONOMERE BAUSTEINE DES LIGNINS	- 42 -
ABBILDUNG 26 GESAMTÖLGEHALT DER LEINDOTTER-STICHPROBEN UND DER DARAUS GEBILDETE MITTELWERT	- 77 -
ABBILDUNG 27 GESAMTÖLGEHALT DER ABUTILON-STICHPROBEN MIT MITTELWERT	- 78 -
ABBILDUNG 28 IODZAHLEN DER ROHÖLE GEPRESST UND EXTRAHIERT SOWIE DER RAFFINATE DER LEINDOTTER-ÖLE (LD-O) UND ABUTILON-ÖLE (AB-O)	- 79 -
ABBILDUNG 29 SÄUREZAHLEN DER ROHÖLE GEPRESST UND EXTRAHIERT SOWIE DER RAFFINATE DER LEINDOTTER-ÖLE (LD-O) UND ABUTILON-ÖLE (AB-O)	- 80 -
ABBILDUNG 30 EPOXIDÄQUIVALENTE DER PRILESCHAJEW-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT DEM REFERENZMATERIAL DES PROJEKTPARTNERS	- 83 -
ABBILDUNG 31 EPOXIDÄQUIVALENTE DER SHI-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT OXONE	- 84 -

ABBILDUNG 32 EPOXIDÄQUIVALENTE DER SHI-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXID	- 85 -
ABBILDUNG 33 EPOXIDÄQUIVALENTE DER MEK-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT DEM REFERENZMATERIAL DES PROJEKTPARTNERS... - 86 -	
ABBILDUNG 34 STARTSIMPLEX MIT DARAUS RESULTIERENDEM ZWEITEM SIMPLEX UND NEUEN PROZESSPARAMETERN ^[60]	- 87 -
ABBILDUNG 35 FINALER SIMPLEX DER PROZESSOPTIMIERUNG ^[60]	- 88 -
ABBILDUNG 36 EPOXIDÄQUIVALENTE DER MEK-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT ECO-REFERENZ DES PROJEKTPARTNERS	- 89 -
ABBILDUNG 37 DSC KURVE DES KOMMERZIELLEN PTP HARZES.....	- 91 -
ABBILDUNG 38 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT MTHPA	- 92 -
ABBILDUNG 39 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT MTHPA.....	- 93 -
ABBILDUNG 40 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT MNA	- 94 -
ABBILDUNG 41 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT MNA	- 95 -
ABBILDUNG 42 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT DDSA	- 96 -
ABBILDUNG 43 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT DDSA.....	- 97 -
ABBILDUNG 44 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT MTHPA.....	- 98 -
ABBILDUNG 45 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT MTHPA	- 99 -
ABBILDUNG 46 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT MNA.....	- 100 -
ABBILDUNG 47 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT MNA	- 101 -
ABBILDUNG 48 DSC-KURVEN DER MISCUNGSVERHÄLTNISSE VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT DDSA	- 102 -
ABBILDUNG 49 PEAK FLÄCHEN DER VERSCHIEDENEN MISCUNGEN VON EPOXIDIERTEM ABUTILONÖL MIT DDSA	- 103 -
ABBILDUNG 50 ERGEBNISSE DER PEAK FLÄCHEN BERECHNUNG FÜR AUSGEWÄHLTE HARZ-HÄRTER KOMBINATIONEN	- 104 -
ABBILDUNG 51 DMA AUSHÄRTEVERSUCHE DER MISCUNGEN ECO (EPOXIDIZED CAMELINA OIL) UND DER HÄRTERVARIANTEN	- 106 -
ABBILDUNG 52 DMA AUSHÄRTEVERSUCHE DER MISCUNGEN EAO (EPOXIDIZED ABUTILON OIL) UND DER HÄRTERVARIANTEN	- 107 -
ABBILDUNG 53 ONSET, WENDEPUNKT UND OFFSET WERTE DER VERSCHIEDENEN HARZ-HÄRTERKOMBINATIONEN.....	- 108 -
ABBILDUNG 54 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTER-ÖL MIT MTHPA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 109 -
ABBILDUNG 55 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTER-ÖL MIT MNA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 110 -
ABBILDUNG 56 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTER-ÖL MIT DDSA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 111 -
ABBILDUNG 57 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM ABUTILON-ÖL MIT MTHPA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 112 -
ABBILDUNG 58 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM ABUTILON-ÖL MIT MNA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 113 -
ABBILDUNG 59 DUAL-CANTILEVER MESSUNG VON EPOXIDIERTEM ABUTILON-ÖL MIT DDSA UND ANGABE DER ONSET- UND WENDEPUNKT-TEMPERATUR DES SPEICHERMODULS.....	- 114 -

ABBILDUNG 60 ONSET- UND GLASÜBERGANGSTEMPERATUREN DES SPEICHERMODULES DER VERSCHIEDENEN HARZ-HÄRTER MISCHUNGEN.....	- 115 -
ABBILDUNG 61 SPANNUNGS-DEHNUNGSDIAGRAMM AM BEISPIEL VON EPOXIDIERTEM LEINDOTTERÖL MIT MTHPA	- 116 -
ABBILDUNG 62 ZUG-ELASTIZITÄTSMODULE DER HARZ-HÄRTER MISCHUNGEN.....	- 117 -
ABBILDUNG 63 ZUGFESTIGKEIT DER VERSCHIEDENEN HARZ-HÄRTER MISCHUNGEN	- 118 -
ABBILDUNG 64 BIEGE-ELASTIZITÄTSMODULE DER HARZ-HÄRTER MISCHUNGEN	- 119 -
ABBILDUNG 65 BIEGEFESTIGKEIT DER HARZ-HÄRTER MISCHUNGEN	- 120 -
ABBILDUNG 66 ZUG ELASTIZITÄTSMODUL DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID.....	- 122 -
ABBILDUNG 67 ZUGFESTIGKEIT DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID.....	- 123 -
ABBILDUNG 68 BIEGE ELASTIZITÄTSMODUL DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID.....	- 124 -
ABBILDUNG 69 BIEGEFESTIGKEIT DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID.....	- 125 -
ABBILDUNG 70 SCHLAGFESTIGKEIT DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID (STEHEND).....	- 126 -
ABBILDUNG 71 SCHLAGFESTIGKEIT DER HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) VERBUNDWERKSTOFFE MIT LEINDOTTER- UND ABUTILONEPOXID (LIEGEND)	- 127 -

9 Tabellenverzeichnis

TABELLE 1 ENTFERNUNG UNERWÜNSCHTER TRUBÖLBESTANDTEILE NACH RAFFINATIONSSCHRITTEN ^[30]	- 14 -
TABELLE 2 AKTIVE OBERFLÄCHE VON AKTIVKOHLEN AUS VERSCHIEDENEN ABFALLSTRÖMEN ^[38]	- 22 -
TABELLE 3 GÄNGIGE PARAMETER DER DESODORIERUNG FÜR RAFFINATIONEN IN EUROPA ^[31]	- 24 -
TABELLE 4 EINTEILUNG DER NATURFASERN IN PFLANZENFASERN, TIERISCHE FASERN UND MINERALISCHE FASERN MIT AUSGEWÄHLTEN BEISPIELEN ^[4]	- 39 -
TABELLE 5 ZUSAMMENSETZUNG UND FESTIGKEITSWERTE VERSCHIEDENER NATURFASERN ^[4]	- 42 -
TABELLE 6 KLIMAWERTE FÜR BINGEN AM RHEIN, DURCHSCHNITT IM MONAT	- 51 -
TABELLE 7 NORMIERTE BEREICHE DER SIMPLEXOPTIMIERUNG DER PROZESSDAUER UND DER OXONE KONZENTRATION.....	- 62 -
TABELLE 8 PARAMETER DER DREI VERSUCHE DES STARTSIMPLEXES	- 62 -
TABELLE 9 UNTERSUCHUNGSMATRIX DER HARZ-HÄRTER VERSUCHE FÜR ECO (EPOXIDIZED CAMELINA OIL) UND EAO (EPOXIDIZED ABUTILON OIL)	- 67 -
TABELLE 10 MAßE DER SILIKONKAVITÄTEN ZUR PRÜFKÖRPERHERSTELLUNG	- 69 -
TABELLE 11 PRÜFPARAMETER REINHARZPRÜFKÖRPER IN ANLEHNUNG AN DIN EN ISO 527-2 ZUGVERSUCH	- 72 -
TABELLE 12 PRÜFPARAMETER REINHARZKÖRPER IN ANLEHNUNG AN DIN EN ISO 178 DREIPUNKT-BIEGEVERSUCH.....	- 72 -
TABELLE 13 UNTERSUCHUNGSMATRIX VERBUNDWERKSTOFFE	- 74 -
TABELLE 14 PRÜFPARAMETER VERBUNDWERKSTOFFE IN ANLEHNUNG AN DIN EN ISO 527-4 ZUGVERSUCH.....	- 75 -
TABELLE 15 PRÜFPARAMETER VERBUNDWERKSTOFFE IN ANLEHNUNG AN DIN EN ISO 14125 DREIPUNKT-BIEGEVERSUCH	- 76 -
TABELLE 16 VERSUCHSREIHE DER PRILESCHAJEW-EPOXIDIERUNG.....	- 82 -
TABELLE 17 BESTIMMUNG DER EPOXIDÄQUIVALENTE DER PRILESCHAJEW-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE	- 82 -
TABELLE 18 BESTIMMUNG DES BLINDANSATZES UND DER EPOXIDÄQUIVALENTE DER SHI-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT OXONE	- 84
-	
TABELLE 19 BESTIMMUNG DER EPOXIDÄQUIVALENTE DER SHI-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXID.....	- 85 -
TABELLE 20 BESTIMMUNG DER EPOXIDÄQUIVALENTE DER MEK-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE	- 86 -
TABELLE 21 KOORDINATEN DES GEWÄHLTEN STARTSIMPLEX MIT DEN VERWENDETEN PROZESSPARAMETERN	- 87 -
TABELLE 22 KOORDINATEN DES FINALEN SIMPLEX MIT DEN VERWENDETEN PROZESSPARAMETERN	- 88 -
TABELLE 23 BESTIMMUNG DER EPOXIDÄQUIVALENTE DER SIMPLEX MEK-EPOXIDIERUNGSVERSUCHE	- 89 -
TABELLE 24 ZUSAMMENFASSUNG DER AUSGEWÄHLTEN MISCHUNGSVERHÄLTNISSE.....	- 103 -
TABELLE 25 VERGLEICHE DER FESTIGKEITSWERTE FÜR ZUG- UND BIEGEVERSUCHE MIT KOMMERZIELLEM PTP® LEINÖLSYSTEM-	121 -
TABELLE 26 ERGEBNISSE DER MECHANISCHEN PRÜFUNG DER NATURFASERVERSTÄRKTEN VERBUNDWERKSTOFFE MIT HANF/KENAF (HF/KF) UND HANF/ABUTILON (HF/AB) MISCHVLIESEN.....	- 128 -

10 Danksagung

(Personenbezogene Daten)