



Universität für Bodenkultur Wien

Department für Materialwissenschaften und
Prozesstechnik (MAP)

Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe

INTERAKTION UND ADHÄSION ZWISCHEN
LIGNOZELLULOSISCHEN REGENERATFASERN UND
SYNTHETISCHEN POLYMEREN

Masterarbeit
an der Universität für Bodenkultur Wien

Eingereicht von
Günther Kneidinger
01340946

Betreuer: Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Konnerth

Wien, November 2019

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz besonders bei meinen Eltern für die Unterstützung über die Dauer meiner gesamten Ausbildung hinweg bedanken. Sie waren es, die mir es überhaupt möglich machten, dass ich in den letzten Jahren so viel über den Rohstoff Holz und viele weitere interessante Dinge lernen konnte. Vor allem wenn es nicht so gut lief, zeigten sie Verständnis und standen mit aufmunternden Worten immer zur Verfügung.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt auch meiner Freundin Viktoria, die sehr viel Geduld und Motivationsarbeit aufwenden musste, jedoch den Glauben an mich nicht verlor und mich in jedem Moment tatkräftig unterstützte, vorantrieb und zur Seite stand.

Herzlichen Dank gilt vor allem auch meinem Betreuer Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Konnerth für die unkomplizierte und gewissenhafte Betreuung. Zusätzlich ermöglichte er es mir, neben meinem Studium auch praktische Erfahrung im Bereich der Holzforschung zu sammeln und schlussendlich von dieser auch in dieser Arbeit Gebrauch zu machen.

Weiters bedanke ich mich auch bei allen Wegbegleitern wie Freunden, Bekannte, Verwandte und Studienkollegen, die mir schöne Zeiten vor allem zwischen den Pflichten eines Studenten beschert haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Ort, Datum

Vorname Nachname

Zusammenfassung

Da Holz selbst aus unterschiedlichen Polymeren wie Zellulose, Hemizellulose und Lignin besteht, ist davon auszugehen, dass auch die Wechselwirkung mit anderen Polymeren beziehungsweise Klebstoffen unterschiedlich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerzusammensetzung der verwendeten Modellfasern in dieser Arbeit wird ein Einfluss auf die Adhäsion mit den jeweils unterschiedlichen Matrixpolymeren erwartet. Ziel dieser Arbeit soll es sein, mithilfe verschiedener Verklebungsvarianten bestimmte Adhäsionstheorien zu widerlegen und in diesem Zusammenhang ein geeignetes Verfahren für solche Messungen – eventuell auch auf mikroskopischer Ebene (Nanoindentation) – zu finden. Die Versuche in dieser Arbeit basieren auf der Untersuchung unterschiedlicher synthetischer Polymere, wie Harnstoff-Formaldehyd (UF), Polyurethan (PU), Low-Density-Polyethylen-Maleinsäureanhydrid (LDPE-MA) und Polymilchsäure (PLA) auf lignozellulosischen Modellfasern mit relativ glatter Oberfläche. Ein weiteres Ziel dieser Untersuchungen ist es, Interaktionen der einzelnen Holzkomponenten und Matrixkomponenten besser zu verstehen. Hauptaugenmerk wird dabei vor allem auf die unterschiedlichen Polaritäten der einzelnen Komponenten gelegt. Unterschiedliche Verfahren, wie Nanoindentation und der Microbond Test, kommen für die Bestimmung der Adhäsion zum Einsatz. Bei den Ergebnissen der Nanoindentation sind grundsätzlich Unterschiede beim relativen Vergleich der Fasertypen mit den unterschiedlichen Bindemitteln, aber auch zwischen den Fasertypen und demselben Bindemittel zu beobachten, was auch teilweise den Erwartungen entspricht. Eine klare Struktur ist jedoch nicht zu erkennen. Die Ergebnisse der Microbond-Methode entsprechen überraschenderweise überwiegend dem Gegenteil der Erwartungen, die auf den Adhäsionstheorien und den Hypothesen beruhen. Das meiste Potenzial für die mechanische Bestimmung der Adhäsion wird der Messmethode mittels Nanoindentation zugeschrieben.

Abstract

As wood consists of different polymers such as cellulose, hemicellulose and lignin, one can assume that the interactions between wood and polymers or adhesives differ. Resulting from the different compositions in polymers of the model-fibres used in this work, an influence on the adhesion with the different matrix-polymers is expected. Based on different theories on adhesion, the aim of this thesis is to debunk and retrace the various bonding options using two specific measurement methods and to find appropriate measurement methods, on a macro- and microscopic level (Nanoindentation). The tests in this thesis are based on the investigation of synthetic polymers, such as Urea-Formaldehyde (UF), Polyurethane (PU), Low-Density-Polyethylene-Maleic anhydride (LDPE-MA) and Polylactid-Acid (PLA) used on lignocellulosic model-fibres with smooth surfaces. Another aim of this investigation is to gain a better understanding of the interactions between the single wood components and different matrix components or materials. Special attention is given to the polarity of the different components. Nanoindentation and the Microbond test are used to determine the success of the adhesion. There are differences in the results from the nanoindentation measurements at the relative comparison between fibres at different binding agents as well as between the fibres at one binder which correspond with the expectations. Nevertheless, they do not show a clear structure. The results of the tests using the Microbond method often show results contrary to the expectations based on adhesion theories and hypotheses. The Nanoindentation method holds the greatest potential for mechanical determination of the adhesion of the methods used.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Hypothese	11
1.2	Forschungsfragen.....	12
1.3	Ziele.....	12
1.4	Hauptbestandteile von Holz.....	12
1.4.1	Zellulose.....	13
1.4.2	Lignin	14
1.4.3	Hemizellulose.....	14
1.5	Regeneratfasern.....	15
1.5.1	Rayonfaser.....	16
1.5.2	Lyocellfaser.....	16
1.5.3	Ioncellfaser.....	17
1.6	Einflüsse auf die Verklebung von Holz	17
1.7	Adhäsionstheorien.....	18
1.7.1	Mechanische Verankerung	19
1.7.2	Elektrostatische Adhäsion.....	19
1.7.3	Thermodynamische Theorie, Adsorptionstheorie.....	20
1.7.4	Säure-Basen Theorie	23
1.7.5	Diffusionstheorie	24
1.7.6	Kovalente Bindungen.....	25
1.8	Potentielle Methoden zur Bestimmung der Adhäsion.....	25
1.8.1	Nanoindentation.....	25
1.8.2	Microbond Test	26
2	Material und Methoden	28
2.1	Fasern	28
2.1.1	Faserzusammensetzungen.....	28

2.1.2	Mechanische Eigenschaften	28
2.2	Polymere	29
2.3	Bestimmung der Oberflächenenergie	33
2.3.1	Tensiometrie	33
2.4	Bestimmung der Adhäsion	35
2.4.1	Nanoindentation.....	35
2.4.2	Microbond Test	41
3	Ergebnisse und Interpretation	45
3.1	Oberflächenenergiemessungen.....	45
3.2	Adhäsionsmessungen	48
3.2.1	Nanoindentation.....	48
3.2.2	Microbond Test	55
4	Schlussfolgerungen.....	60
5	Literaturverzeichnis	63
6	Abbildungsverzeichnis	71
7	Tabellenverzeichnis	74
8	Anhang.....	76
8.1	Nanonindentation	76
8.1.1	Härtemessungen.....	76
8.1.2	Adhäsionsmessungen.....	78
8.2	Microbond Test.....	84
8.2.1	Adhäsionsmessungen.....	84

1 Einleitung

Holz besteht in seiner Grundstruktur aus vielen unterschiedlichen Zellen. Den Großteil davon machen die Tracheiden bei Nadelholz, sowie Tracheen (Gefäße) und Libriformfasern bei Laubholz aus (Miller 1999). Aufgrund des strukturellen Aufbaus dieser Zellwände, welche zum größten Anteil aus Zellulose, Lignin und Hemizellulose bestehen, kann Holz als Verbundwerkstoff betrachtet werden. Die längs ausgerichteten Zellulose-Mikrofibrillen sind dabei in einer Matrix aus Lignin und Hemizellulose eingebettet (Huang *et al.* 2003). Die einzelnen Holzkomponenten übernehmen aufgrund ihrer Anordnung und Aufbau unterschiedliche Aufgaben im Holz. Das ist deshalb möglich, weil sich diese auch hinsichtlich ihrer chemischen Struktur, vor allem Zellulose und Lignin, sehr maßgeblich unterscheiden (Pettersen 1984). Daraus lässt sich schließen, dass diese Komponenten auch mit anderen Substanzen oder Materialien in unterschiedlicher Weise interagieren. Solch eine Interaktion ist vor allem bei der Verklebung von Holzmaterialien ausschlaggebend, um eine möglichst starke Verbindung zu erreichen. Nicht nur chemisch wird die Verklebung durch verschiedene Variablen beeinflusst, ebenso gibt es eine Vielzahl an physikalischen Faktoren, die darüber hinaus noch zu beachten sind (Hameed und Roffael 1999). Weiters gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Klebstoffen die auch wiederum Unterschiede hinsichtlich deren Chemie und physikalischen Eigenschaften aufweisen (Dunky und Niemz 2002). Die Klebstoffe werden je nach Anforderung und Einsatzgebiet ausgewählt und verwendet.

Zellulose, Hemizellulose und Lignin sind in der Zellwand nicht gleichmäßig verteilt. Besteht die Sekundärwand (S2) der Zelle vorwiegend aus Zellulose, ist der Anteil an Lignin in der Mittellamelle um ein Vielfaches höher (Fergus *et al.* 1969; Pettersen 1984). Dieser beträgt in der Mittellamelle ca. 50% (w/w). Der Anteil in der S2 im Vergleich dazu liegt nur bei ca. 20% (Westermarck *et al.* 1988; Donaldson 2001).

Daraus müsste sich ableiten lassen, dass Holz bei der Verklebung lokal unterschiedlich starke Bindungen ausbildet. Je nachdem welche Holzkomponente bei der Verklebung und in welchem Ausmaß in Verbindung mit dem Bindemittel kommt, müsste sich eine stärkere oder weniger starke Verbindung ausbilden.

Beachtet man bei der Verklebung die jeweiligen Oberflächen der zu verklebenden Holzprodukte, so fällt auf, dass diese nicht eine gleichmäßige Mengenverteilung der jeweiligen Komponenten enthalten. Ein Beispiel dafür ist die Massivholzverklebung mit einer gehobelten Oberfläche und die Verklebung von refinerten Holzfasern zu einer MDF-Platte. Bei der Massivholzverklebung werden die Holzzellen beim Hobeln der Länge nach aufgeschnitten. Deshalb fungiert der Längsquerschnitt der S2 hauptsächlich als Oberfläche für die Verklebung und somit ist Zellulose die Hauptkomponente. Anders ist das bei der Verklebung von Holzfasern zu MDF Platten, wo die Fasern durch Refinern aus dem Zellverbund gerissen werden, diese aber die Form zum Großteil beibehalten. Deshalb ist die Oberfläche, die hier hauptsächlich für die Verklebung fungiert, entweder die Mittellamelle, falls diese nach der mechanischen Bearbeitung noch vorhanden ist, beziehungsweise ansonsten die Primärwand und S1, welche sich zwischen den einzelnen Zellen befinden. Die Hauptkomponente, die für die Verklebung eine Rolle spielt, ist somit Lignin (Fergus *et al.* 1969). Obwohl je nach Einsatz des fertigen Produktes, entweder im Außen- oder Innenbereich, als tragende oder nichttragende Komponente, unterschiedliche Klebstoffe zur Anwendung kommen, wird bei vielen Herstellungsprozessen von Massivholz- und Plattenprodukten oft der gleiche Klebstoff verwendet. Das wirft die Frage auf, ob sich die Wahl des Klebstoffes hinsichtlich des Produktionsverfahrens und des Anwendungsbereiches optimieren ließe, wobei eine effizientere Verklebung angestrebt und damit Klebstoff gespart werden würde.

Aufgrund der trotzdem sehr inhomogenen Oberfläche von Holz ist es schlussendlich aber nicht sehr gut möglich, genaue Bestimmungen durchzuführen um festlegen zu können, welcher Klebstoff an welcher Zelloberfläche wie gut haftet und dies auf die Komponenten Zellulose, Lignin und Hemizellulose zurückzuführen. Weiters variiert die mengenmäßige Zusammensetzung und das Verhältnis der einzelnen Holzkomponenten sehr stark hinsichtlich Nadelholz oder Laubholz, Früh- oder Spätholz und Holzart (Pettersen 1984; Westermark *et al.* 1988). Darüber hinaus beeinflussen auch andere Komponenten, wie zum Beispiel Extraktstoffe, die Verklebungseigenschaften und den Zustand der Oberfläche massiv. Das und andere Variablen wie Rauigkeit, Alter oder Sauberkeit machen eine Einschränkung auf Zellulose, Lignin und Hemizellulose somit eher unmöglich (Gardner *et al.* 1991; Hameed und Roffael 1999). Eine Möglichkeit, einige dieser Einflussfaktoren

auszuschalten ist, Modelle zu erstellen, welche sich, zumindest chemisch gesehen, auf die drei Hauptkomponenten Zellulose, Lignin und Hemizellulose beschränken. Zellulose-Regenerat-Fasern unterscheiden sich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nicht. Eigenschaften wie Dichte, Molekularmasse, Polymerisationsgrad und Kristallinität sind jedoch unterschiedlich, was wiederum andere Eigenschaften beeinflusst (Kreze und Malej 2003). Das Vorhandensein von nur einer chemischen Komponente würde die Untersuchung der Adhäsion zwischen Zellulose und einem Polymer erheblich erleichtern, beziehungsweise gut ermöglichen. Einem Forscherteam aus Finnland ist es gelungen, mit einem speziellen Herstellungsverfahren, nicht nur reine Zellulosefasern herzustellen, sondern auch Fasermischungen mit Lignin und Hemizellulose zu produzieren (Hauru *et al.* 2014; Michud *et al.* 2015; Sixta *et al.* 2015). Durch die Information über die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Komponenten je Faser, kann es durchaus möglich sein, Unterschiede hinsichtlich der Adhäsion festzustellen und diese nach den unterschiedlichen Komponenten zu differenzieren und zuzuordnen. Zur Messung der Adhäsion gibt es mittlerweile einige unterschiedliche Methoden. Herzele *et al.* (2018) haben versucht, ähnliche Erkenntnisse zur Adhäsion, aus deren Messungen zu gewinnen. Durch Einbetten einer einzelnen, halbierten Holzfaser, anschließender Nanoindentation und notwendiger Berechnungen wurde versucht, direkt an den gewünschten Grenzflächen (Mittellamelle, S2, Lumen) die Adhäsion zu ermitteln. Stark aussagekräftige Erkenntnisse hinsichtlich der Adhäsion konnten bei dieser Untersuchung leider nicht erworben werden. Colson *et al.* (2018) führten bei ihrer Untersuchung Adhäsionsmessungen ebenso auf den identen Regenerat-Fasern, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, mittels AFM-Messungen (Atomic Force Microscopy) durch. Mittels PLA-Kolloid bestücktem Cantilever wurde die Adhäsion an der Oberfläche der Faserquerschnitte gemessen. Die Adhäsion bei reinen Zellulosefasern wies geringere Werte auf als jene bei Fasern, welche Lignin und Hemizellulose enthielten. Dieses Ergebnis wird in vorliegender Arbeit unter anderem mit der unterschiedlichen Polarität im Festkörperzustand von Lignin und Hemizellulose, im Vergleich zu Zellulose, begründet. Diese beiden Komponenten verfügen aufgrund ihrer funktionellen Gruppen über hydrophile und hydrophobe Eigenschaften zugleich und werden deshalb auch als natürliche Haftvermittler gehandelt (Thielemans und Wool 2004; Winter *et al.* 2017).

Die vorangegangenen Untersuchungen dienen als wichtige Richt- und Vergleichswerte für die anstehenden Prüfungen in dieser Arbeit.

Als Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit sollen zwei wesentliche Adhäsionstheorien dienen. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Verklebung die Adsorptionstheorie und die Lewis-Säure-Basen-Theorie die maßgebenden Rollen spielen und für eine entsprechende Haftung verantwortlich sind. Daraus resultiert die Erwartung, dass Oberflächen mit einer hohen Oberflächenenergie sich besser für eine Verklebung eignen. Weitere Annahmen beruhen auf der Polarität der zu verklebenden Oberflächen und Polymeren und somit darauf, dass sich polare beziehungsweise apolare Oberflächen anziehen und eine polare-apolare Kontaktfläche keine gute Verbindung ausbildet.

Aufgrund dieser Adhäsionstheorien lassen sich die zu verklebenden Komponenten und Verklebungstechnologien wie folgt einteilen:

Polar: Zellulose (Colson *et al.* 2018), Hemizellulose (Colson *et al.* 2018), LDPE-MA (Domininghaus *et al.* 2012), PU (Habenicht 2009)

Apolar: Lignin (Colson *et al.* 2018), PLA (Xiao *et al.* 2012), UF (Kollmann *et al.* 2012)

1.1 Hypothese

Aufgrund der jeweiligen Polaritäten von Zellulose, Hemizellulose und Lignin in reiner Form wird angenommen, dass sich dies auf die Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Faserzusammensetzungen auswirkt beziehungsweise je nach mengenmäßig enthaltenen Polymeren, die Oberflächencharakteristik eher polarer oder apolarer erscheinen lässt.

Bezugnehmend auf das oben angenommene Verhalten von polaren und apolaren Oberflächen wird erwartet, dass sich Unterschiede hinsichtlich der Interaktion an den Grenzflächen sowie in der Ausbildung der Adhäsion zwischen den unterschiedlichen Fasertypen und Matrixpolymeren ergeben.

1.2 Forschungsfragen

- 1) Wie verändert sich die Oberflächencharakteristik beziehungsweise die Polarität der Fasern durch die jeweils vorkommenden Holzpolymere?
- 2) Gibt es aufgrund der zu erwartenden unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der Fasern Modelle Unterschiede hinsichtlich der Adhäsion zwischen den unterschiedlichen Fasertypen und Matrixpolymeren?
- 3) Stimmen die Ergebnisse der Adhäsionsmessungen und der Oberflächenenergiemessungen mit der Literatur beziehungsweise der Hypothese überein und welche Messmethode eignet sich besser?

1.3 Ziele

- 1) Besseres Verständnis über den Einfluss der verschiedenen Holzpolymere auf die Verklebung von Massivholz beziehungsweise Holzwerkstoffen.
- 2) Erkenntnis darüber, wie sich das Zusammenwirken der einzelnen Holzpolymere oder die Zusammensetzung der Fasern auf die Oberflächencharakteristik auswirkt.
- 3) Finden einer geeigneten Methode für die mechanische Bestimmung der Adhäsion zwischen zwei Grenzflächen.

1.4 Hauptbestandteile von Holz

Zellulose, Lignin und Hemizellulose sind jene Makromoleküle, die mengenmäßig den Großteil von Holz ausmachen und dessen strukturellen Aufbau bestimmen. Aufgrund ihrer Eigenschaften und chemischen Struktur, werden auch maßgebende Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Eigenschaften, Feuchtehaushalt, thermischer Eigenschaften oder Dauerhaftigkeit bestimmt (Pérez *et al.* 2002; Kelley *et al.* 2004; Poletto *et al.* 2012). Aufgrund der Relevanz für die durchgeführten Untersuchungen werden die Hauptkomponenten von Holz und deren struktureller Aufbau im Folgenden noch näher beleuchtet.

1.4.1 Zellulose

Zellulose ist die wichtigste Gerüstsubstanz in der pflanzlichen Zellwand und somit jenes Makromolekül, welches am häufigsten in der Natur vorkommt (Frey-Wyssling 1936). Je nach Holzart variiert der Gehalt an Zellulose, er macht jedoch circa 45% der Trockenmasse aus (Pérez *et al.* 2002). Zellulose ist ein Polysaccharid, welches aus $\beta(1\rightarrow4)$ verbundenen Glukosemolekülen besteht, die sich zu langen Ketten zusammenschließen. Ein einziges Zellulosemolekül im Holz besteht aus ungefähr 10 000 - 12 000 Glukoseeinheiten. Verantwortlich für die stabile Struktur sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Kette und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten. Die einzelnen Layer werden durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten (Pettersen 1984). Es existieren vier verschiedene Formen von Zellulose. Die am häufigsten vorkommenden sind native Zellulose, auch Zellulose I genannt, und Zellulose II (Kroon-Batenburg und Kroon 1997). Zellulose III und IV entstehen durch bestimmte Behandlungsmethoden und sind nicht abundant wie Zellulose I und II (Zugenmaier 2001; Ciolacu und Popa 2010).

Zellulose I

Zellulose I ist charakterisiert durch seine Metastabilität, wodurch eine Umwandlung in weitere Zellulosearten möglich ist. Die einzelnen Zelluloseketten sind in paralleler Abfolge angeordnet (Šauperl *et al.* 2009). Es existieren zwei unterschiedliche Zellulose I-Typen, welche sich hinsichtlich deren kristallinen Phase unterscheiden. Zellulose I $_{\alpha}$ kommt vor allem in Bakterien und Algen vor, Zellulose I $_{\beta}$ in höheren Pflanzen (Davidson *et al.* 2004).

Zellulose II

Zellulose II wird durch die Behandlung von Zellulose I, der so genannten Merzerisation hergestellt, wobei diese in Natronlauge mit anschließender Neutralisation beziehungsweise Waschung erfolgt. Dieser Prozess ist irreversibel und dementsprechend ist Zellulose II stabiler als Zellulose I (Kroon-Batenburg und Kroon 1997; Šauperl *et al.* 2009). Diese Umwandlung hat Änderungen hinsichtlich der Struktur, vor allem der kristallinen Struktur, zur Folge. Die parallele Kettenstruktur von Zellulose I wird in eine antiparallele Abfolge umgewandelt

(Dinand *et al.* 2002). Die Kristallinität sinkt und die amorphen Bereiche nehmen zu. Dies hat zur Folge, dass die reaktiven Gruppen besser zugänglich und weitere Reaktionen, ungewollt oder gewollt, erleichtert werden (Šauperl *et al.* 2009).

1.4.2 Lignin

Lignin ist das am häufigsten, natürlich vorkommende, aromatische Polymer. Es besteht hauptsächlich aus den drei Phenylpropan-Einheiten, p-Coumaryl, Coniferyl und Sinapyl, somit stellt Lignin eine stark verzweigte dreidimensionale Struktur eines Makromoleküls dar (Brebü und Vasile 2010). Die Anteile an den unterschiedlichen Ligninbausteinen in Nadel- und Laubholz variieren. Kommt bei Laubholz fast nur Coniferyl und Sinapyl vor, so dominiert bei Nadelholz Coniferyl zur Gänze mit einem kleinen Anteil an Coumaryl (Pandey 1999; Brebü und Vasile 2010). Die Vernetzung der Struktur und der unterschiedlichen Alkoholen beziehungsweise Phenylpropaneinheiten erfolgt bei Lignin hauptsächlich über Ether-, C-C-, β -O-4-, β -5-, β -1-, β - β -, 5-5- und 5-O-4 Bindungen (Lapierre 1993). Aufgrund der komplexen Struktur von Lignin war es bisher schwierig, diese bis ins kleinste Detail zu erforschen. Das hat zur Folge, dass die Einsatzmöglichkeiten noch nicht so vielfältig wie jene von zum Beispiel Zellulose sind. Aktuell wird Lignin hauptsächlich noch thermisch verwertet und zur Erzeugung von Energie verwendet. Aufgrund der chemischen Struktur könnte Lignin in Zukunft ein wichtiger Ersatz für erdölbasierte Rohstoffe in der Bioraffinerie zum Beispiel zur Herstellung von Treibstoffen sein (Tomani *et al.* 2011).

1.4.3 Hemizellulose

Hemizellulose ist genauso wie Zellulose ein Polysaccharid und beträgt bei Holz circa 25-30% der Trockenmasse. Im Vergleich zur Zellulose ist es jedoch komplexer aufgebaut, da sich die Struktur aus unterschiedlichen Monosacchariden zusammensetzt. Die jeweiligen Anteile sind zwischen Nadelholz und Laubholz unterschiedlich. Diese sind L-Arabinose, D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-xylose, D-Glucuronic, D-Galacturonic und 4-O-Methyl-Glucuronic Säuren. Diese Bausteine sind durch β -1,3- und β -1,4- glycosidische Bindungen miteinander verbunden (Pérez *et al.* 2002). Hemizellulose ist nicht nur linear aufgebaut, sondern teilweise auch verzweigt. Im Vergleich zu Zellulose sind Hemizellulosen leicht löslich. Ebenso ist der Polymerisationsgrad bei Zellulose um ein Vielfaches

geringer, er liegt zwischen 100 und 200 (Pettersen 1984). Im Holzverbund beziehungsweise in der Zellwand dient Hemizellulose als Haftvermittler zwischen der hydrophilen Zellulose und dem großteils hydrophoben Lignin (Winter *et al.* 2017).

1.5 Regeneratfasern

Im Laufe der Zeit wurden einige verschiedene Methoden zur Herstellung von Regeneratfasern etabliert. Der Rohstoff für die Herstellung sind zellulosehaltige Pflanzen, meist Holz, aus denen Zellstoff beziehungsweise Zellulose gewonnen und weiterverarbeitet wird. Zur Herstellung von Zellulose regeneratfasern ist es notwendig, die Zellulose zuvor in Lösung zu bringen um diese dann in einer Spinnlösung zu langen Fasern zu formen. Aufgrund der Länge und der Struktur der Zelluloseketten ist es nicht ganz einfach, diese in Lösung zu bringen. Durch das Wirken der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Struktur relativ stabil machen, wird dies zusätzlich noch erschwert (Wang *et al.* 2016). Um eine Alternative zu anderen Produkten, vor allem zu Rohstoffen aus nicht nachwachsenden Quellen darzustellen, ist man bestrebt, den Prozess so ökonomisch und ökologisch wie möglich zu gestalten. Wichtige Indikatoren dabei sind der Wasserverbrauch, der Landverbrauch und die Beeinträchtigung der Umwelt hinsichtlich unterschiedlicher Faktoren wie zum Beispiel dem globalen Erderwärmungspotenzials, den Abbau der Ozonschicht, die Toxizität für den Menschen oder der abiotische Abbau. Als Beispiel können Viscose®, Modal® oder Tencel®-Fasern hinsichtlich der Beeinträchtigung der Umwelt gegenüber der Herstellung von PET oder PP punkten. Weit überlegen in Puncto Wasserverbrauch und Landverbrauch sind diese der Produktion von konventioneller Zellulose beziehungsweise Baumwolle (Shen und Patel 2010). Die Unterschiede hinsichtlich der Art der Regeneratfasern und deren Eigenschaften werden hauptsächlich durch den Löseprozess der Zellulose und des Regenerierungsprozesses beziehungsweise Koagulation der Faser bestimmt. (Wang *et al.* 2016). Durch Prozessvariablen wie Viskosität, Konzentrationen, Temperaturen, und so weiter können die Eigenschaften zusätzlich verändert werden (Müller *et al.* 2012).

1.5.1 Rayonfaser

Rayonfasern werden bereits seit über 100 Jahren hergestellt. Zuerst wird Alkalizellulose durch Mischen von Zellstoff und NaOH produziert, worauf ein circa zweitägiger Reifeprozess folgt. Durch die Zugabe von CS₂ entsteht Natrium-Zellulose-Xanthogenat, welches in NaOH gewaschen und anschließend durch Düsen in einer sauren Spinnlösung wieder geronnen wird (Shen und Patel 2010). Von Rayonfasern gibt es drei unterschiedliche Varianten, welche sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften unterscheiden. Die normale Rayonfaser, besser bekannt unter dem Namen Viscose®-Faser, ist die am weitesten verbreitete und am meisten produzierte Zelluloseregeneratfaser. Die Modal®-Faser zeichnet sich durch einen höheren Nassmodul und somit höher Nassfestigkeit aus. Dies wird durch die Erhöhung des *Draw ratios* erreicht (Wang *et al.* 2016). Eine weitere Rayonfaser ist die Viscont®-Faser, auch *High tenacity rayon* genannt, aufgrund ihrer erhöhten Zähigkeit. Weitere Charakteristiken sind unter anderem eine glattere Oberfläche, geringere Abrasion, und sehr gute Eigenschaften zum Einfärben (Müller *et al.* 2012).

1.5.2 Lyocellfaser

Die Lyocellfaser unterscheidet sich von der Rayonfaser vor allem hinsichtlich des Herstellungsprozesses. Um Zellstoff in Lösung zu bringen ist hier keine Vorbehandlung nötig. Dieser wird direkt in einer NMMO (N-methylmorpholine-N-oxid)-Wassermischung gelöst. Die entstehende Lösung wird *Dope* genannt. Anschließend folgt die Koagulation, welche nicht in einem sauren Milieu, sondern in Wasser geschieht. Zwischen Düse und Spinnlösung befindet sich ein Luftspalt (Loubinoux und Chaunis 1987; Fink *et al.* 2001). Durch den Verzicht von umweltschädlichen Chemikalien, wie sie etwas bei der Rayonfaserherstellung verwendet werden und der Möglichkeit, das Wasser und das verwendete NMMO zu Recyclieren, ist dieser Prozess um ein Vielfaches umweltfreundlicher. Des Weiteren unterscheiden sich Lyocellfasern von Rayonfasern hinsichtlich ihrer Struktur und weisen bessere Eigenschaften, wie etwa eine höhere Festigkeit und E-Modul, geringere Dehnung bei einem Bruch, eine angenehmere Haptik, mehr Tragekomfort bei Kleidung, exzellentes Feuchtigkeitsauf- und abnahmeverhalten, höhere Dimensionsstabilität und eine höhere Fibrillierung auf (Fink *et al.* 2001; Firgo *et al.* 2006).

1.5.3 Ioncellfaser

Der Herstellungsprozess der Ioncellfaser ist jener der Lyocellfaser ziemlich ähnlich. Es ist ebenso ein *Dry-jet wet spinning* Prozess mit direkter Lösung der Zellulose und anschließender Koagulation in Wasser, wobei sich zwischen Düse und Spinnlösung genauso ein Luftspalt befindet. Einziger grundlegender Unterschied ist, dass anstatt der NMMO-Lösung eine ionische Substanz verwendet wird. Obwohl NMMO eine chemisch unbedenkliche Substanz darstellt, weist diese doch einige Eigenschaften auf, welche noch Verbesserungspotential halten. Die ionische Flüssigkeit 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene acetate erweist sich als sehr geeignetes Lösungsmittel für Zellulose. Im Vergleich zu NMMO ist sie stabiler und hat einen niedrigeren Schmelzpunkt, was niedrigere Prozesstemperaturen zulässt und in einer besseren Ausbeute an Zellulose resultiert, da Abbauvorgänge dadurch reduziert werden. Zusätzlich ist eine höhere Zellulosekonzentration im Lösungsprozess und in der weiteren Verarbeitung möglich. Eine weitere besondere Eigenschaft dieses Lösungsmittel ist, dass es in der Lage ist, alle drei Polymer (Zellulose, Lignin, Hemizellulose) zu lösen. Das ist auch der Grund warum es möglich ist, Regeneratfasern dieser Art herzustellen (Michud *et al.* 2015; Sixta *et al.* 2015; Stepan *et al.* 2016). Die mechanischen Eigenschaften können wie bei den anderen Fasern je nach Prozessparameter verändert werden. Vor allem durch Änderung des *Draw ratios* können die mechanischen Eigenschaften stark variiert werden. Dabei können Eigenschaften ähnlich wie jene von Lyocellfasern erreicht bzw. überstiegen werden (Hauru *et al.* 2014).

1.6 Einflüsse auf die Verklebung von Holz

Da Holz ein natürlicher Werkstoff ist, interagiert er mit seiner Umgebung und variiert dadurch auch mehr oder weniger stark hinsichtlich seiner Eigenschaften und Struktur. Vor allem der Feuchtigkeitsgehalt beeinflusst die Verklebungseigenschaften oft negativ. Für eine optimale Verbindung zwischen Holz und Bindemittel und somit der Ausbildung einer starken Verklebung spielt die Benetzbarkeit eine entscheidende Rolle (Shi und Gardner 2001). Holzfeuchtigkeit, Holzart, Extraktstoffe, Alter der Oberfläche, Oberflächenrauigkeit und pH-Wert beeinflussen die Benetzbarkeit von Holz (Hameed und Roffael 1999). Kontaktwinkel, freie Oberflächenenergie und die Adhäsion hängen von der

Benetzung des Bindemittels an der zu verklebenden Oberfläche ab (Gindl *et al.* 2004). Es wird versucht möglichst intimen Kontakt zwischen Bindemittel und Oberfläche zu generieren, damit auf molekularer Ebene möglichst viele Bindungen eingegangen werden können.

1.7 Adhäsionstheorien

Butt *et al.* (2008) definieren die Adhäsion in ihrem Review als jene Energie, die notwendig ist, um zwei Oberflächen von Materialien wieder zu trennen. Zur Ausbildung der Adhäsion sind im Laufe der Zeit unterschiedlichste Theorien entstanden beziehungsweise erforscht worden, welche durch unterschiedlichste Wirkungsweisen beschrieben werden. Dies sind unter anderem die mechanische Verankerung, elektrostatische Kräfte, Adsorption, chemische Bindungen, Diffusion, die Acid-Base Theorie oder die Theorie der *Weak boundary layers* (Butt *et al.* 2008; Frihart 2012; Gardner *et al.* 2014). Die für diese Abhandlung relevante Theorien werden im Folgenden näher beschrieben.

1.7.1 Mechanische Verankerung

Die mechanische Verankerung folgt schematisch dem Prinzip eines Klettverschlusses. Durch das Eindringen eines Bindemittels in Hohlräume (bei Holz wären das etwa Zellräume) des zu verklebenden Materials und anschließender Aushärtung soll eine Verbindung entstehen. Dies erfordert eine gute Benetzung und vor allem eine ausreichende Penetration des Bindemittels (Frihart 2012). Die Verankerung kann auf zwei unterschiedliche Arten vor sich gehen: entweder durch Reibung oder durch Verzahnung. Ein wesentlicher Faktor, welcher die Verklebung beeinflusst und die Adhäsion verbessert, ist die Beschaffenheit und Rauigkeit der Oberfläche. Je nach Rauigkeit verändert sich die tatsächliche Oberfläche, welche für eine Verklebung wirksam ist (Gardner *et al.* 2014). Eine einfache schematische Darstellung des mechanischen Modells zeigt Abbildung 1.

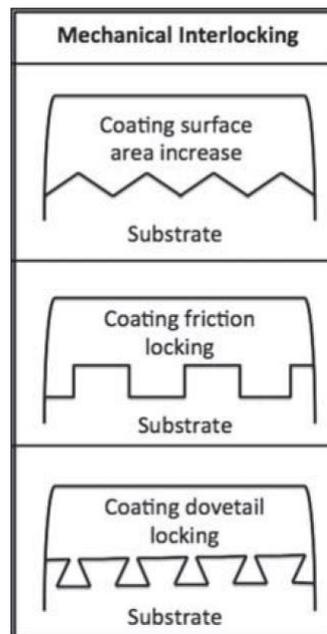


Abbildung 1: Modelle der mechanischen Verankerung (Gardner *et al.* 2014)

1.7.2 Elektrostatische Adhäsion

Derjaguin *et al.* (1969) waren eine der ersten, welche sich mit der Adhäsion durch elektrische Ladung beschäftigten. Dabei verglichen sie die Verbindung von Füge­teilen mit der Funktionsweise eines Kondensators und versuchten die Adhäsion von Partikeln zu messen, die an einer Oberfläche durch elektrostatische Kräfte haften blieben. Um zwischen elektrostatischen und molekularen Einflüssen zu unterscheiden, verglichen sie die Veränderung der Adhäsionskraft und die

Ladung der elektrischen Doppelschicht. Die untenstehende Tabelle 1 von Gardner *et al.* (2014) fasst diverse Begrifflichkeiten und Zusammenhänge der elektrostatischen Adhäsion zusammen.

Tabelle 1: Begriffe und Zusammenhänge mit der elektrostatischen Adhäsion (Gardner *et al.* 2014)

Concept	Definition
Electric field	Generated by electrically charged particles
Coulomb's Law	Electrostatic interaction between electrically charged particles.
Capacitor	Consists of two conductors separated by a non-conductive region.
Charge density	Measure of electric charge per unit volume of space, in one, two or three dimensions.
Van der Waals force	Close-range force between two molecules attributed to their dipole moments
Hamaker constant	Augmentation factor for van der Waals force when many molecules are involved, as in the case of nanoparticles
DLVO Theory	Named after Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek. Theory explains the aggregation of particles in aqueous dispersions quantitatively and describes the force between charged surfaces interacting through a liquid medium. It combines the effects of the van der Waals attraction and the electrostatic repulsion due to the so-called double layer of counter ions.
Zeta potential	The potential difference between the dispersion medium and the stationary layer of liquid attached to the dispersed particle
Smoluchowsky approximation	Used to calculate the zeta potentials of dispersed spherical nanoparticles

Die elektrostatische Adhäsion macht man sich vor allem bei Lackiervorgängen und Pulverbeschichtungen zu Nutze. Dazu gibt es unterschiedliche technische Vorgänge und Applikationsmöglichkeiten. Die Grundidee, welche von der elektrostatischen Adhäsion abgeleitet ist, ist jedoch immer gleich: Pulverpartikel werden mit einer Ladung versetzt und auf das zu lackierende Teil aufgebracht. Letzteres ist geerdet, wodurch ein Ladungsaustausch ermöglicht wird und die Partikel haften bleiben (Bailey 1998).

1.7.3 Thermodynamische Theorie, Adsorptionstheorie

Die von Sharpe und Schonhorn (1963) aufgestellte thermodynamische Theorie ist eine Weiterentwicklung der bereits bestehenden Adsorptionstheorie, bei der die Kräfte der Atome und Moleküle zwischen Bindemittel und Füge teil wirksam werden. Es ist jene Theorie, welcher am meisten Aufmerksamkeit geschenkt wird und die als am meisten Anerkannte gilt. Die dabei wirksamen Bindungen sind sekundäre Bindungen durch van der Waals-Kräfte und Wasserstoff-Brückenbindungen. sowie

Lewis-Säure-Basen-Interaktionen wobei die van der Waals-Bindungen und die Lewis-Säure-Basen-Interaktionen den größten Anteil ausmachen (Schultz und Nardin 2002; Baldan 2012). Für einen starken und gut verbindungs-fähigen Zusammenschluss ist ein sehr enger Kontakt zwischen zwei Fügeteilen unumgänglich und somit eine gute Benetzung Voraussetzung (Baldan 2012). Die Adsorptionstheorie lässt sich wie folgt beschreiben:

Trifft ein Tropfen auf eine feste Oberfläche, wird dieser Zusammenhang der verschiedenen Oberflächen und somit unterschiedlichen Oberflächenenergien der unterschiedlichen Phasen mit der Young'schen Gleichung in Formel (1) beschrieben (Young 1805).

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} * \cos\theta \quad (1)$$

Da die freie Oberflächenenergie einen Zusammenhang mit der Adhäsion oder einen Zusammenhang mit dem Versagen von Verbindungen zweier Oberflächen darstellt, definiert Dupré die freie Oberflächenenergie als Adhäsionsarbeit. Dieser Zusammenhang ist in Formel (2) dargestellt (Habenicht 2009).

$$W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

Mittal (1977) erlangte bei seinen Versuchen die Erkenntnis, dass die Festigkeit der Klebefuge umso höher ist, je geringer die Grenzflächenspannung γ_{sl} zwischen dem festen Substrat und flüssigen Klebstoff ist. Formel (3) zeigt nach einer Vereinfachung der Young'schen Gleichung, den Zusammenhang der verschiedenen Oberflächenenergien um eine Benetzung hervorzurufen (Schultz und Nardin 2002).

$$\gamma_{sg} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (3)$$

Soll eine gute Benetzung und infolge dessen eine starke Verbindung erfolgen, wie Mittal (1977) erwähnt, γ_{sl} möglichst klein sein und kann deshalb bei einer optimalen Benetzung vernachlässigt werden, was zu Formel (4) führt (Baldan 2012).

$$\gamma_{sg} \geq \gamma_{lg} \quad (4)$$

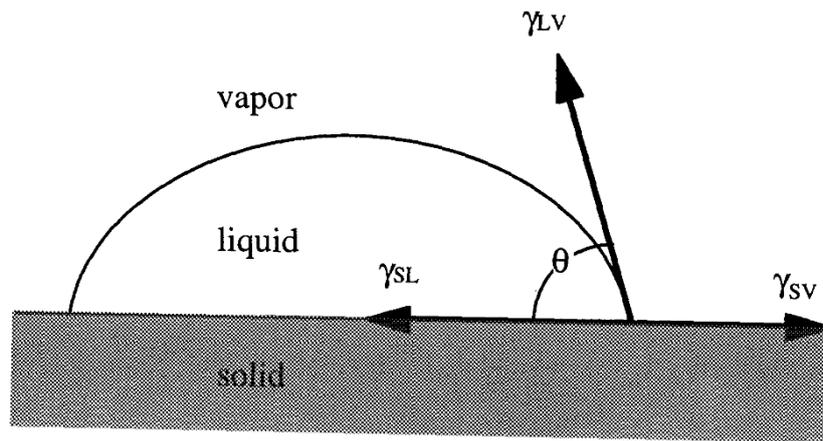


Abbildung 2: Darstellung des Zusammenhangs der Oberflächenenergien mit einem Tropfen auf einer festen Oberfläche (Schultz and Nardin 2002)

Das bedeutet, dass, um eine ausreichende Benetzung zu erhalten, die freie Oberflächenenergie γ_{sg} des festen Substrats höher sein muss als die Oberflächenenergie γ_{lg} der flüssigen Substanz. Abbildung 2 zeigt den Zusammenhang der unterschiedlichen Oberflächenenergien. Die Oberflächenenergie eines Festkörpers, wie zum Beispiel von Holz, ist von vielen unterschiedlichen Faktoren abhängig und lässt sich durch Modifikationen auch leicht beeinflussen. Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie gibt es unterschiedliche Methoden. Bei festen Oberflächen ist diese durch die Messung des Kontaktwinkels und anschließender Umrechnung möglich. Bei flüssigen Substanzen kann diese zum Beispiel mit der Plattenmethode nach Wilhelmy gemessen werden (Gardner *et al.* 2014).

Die OWKR-Methode (Owens, Wendt, Kaelble und Rable) basiert auf der Unterteilung der Oberflächenenergie in einen polaren und dispersen Anteil. Die Grundlage für eine Interaktion zwischen zwei Materialien basiert somit auf deren Polarität, wobei sich Stoffe mit einer übereinstimmenden Polarität verbinden und Stoffe mit unterschiedlicher Polarität keine entscheidende Verbindung ausbilden (Owens und Wendt 1969; Kaelble 1970; Rabel 1971). Die OWKR-Methode ist in Abbildung 3 veranschaulicht.

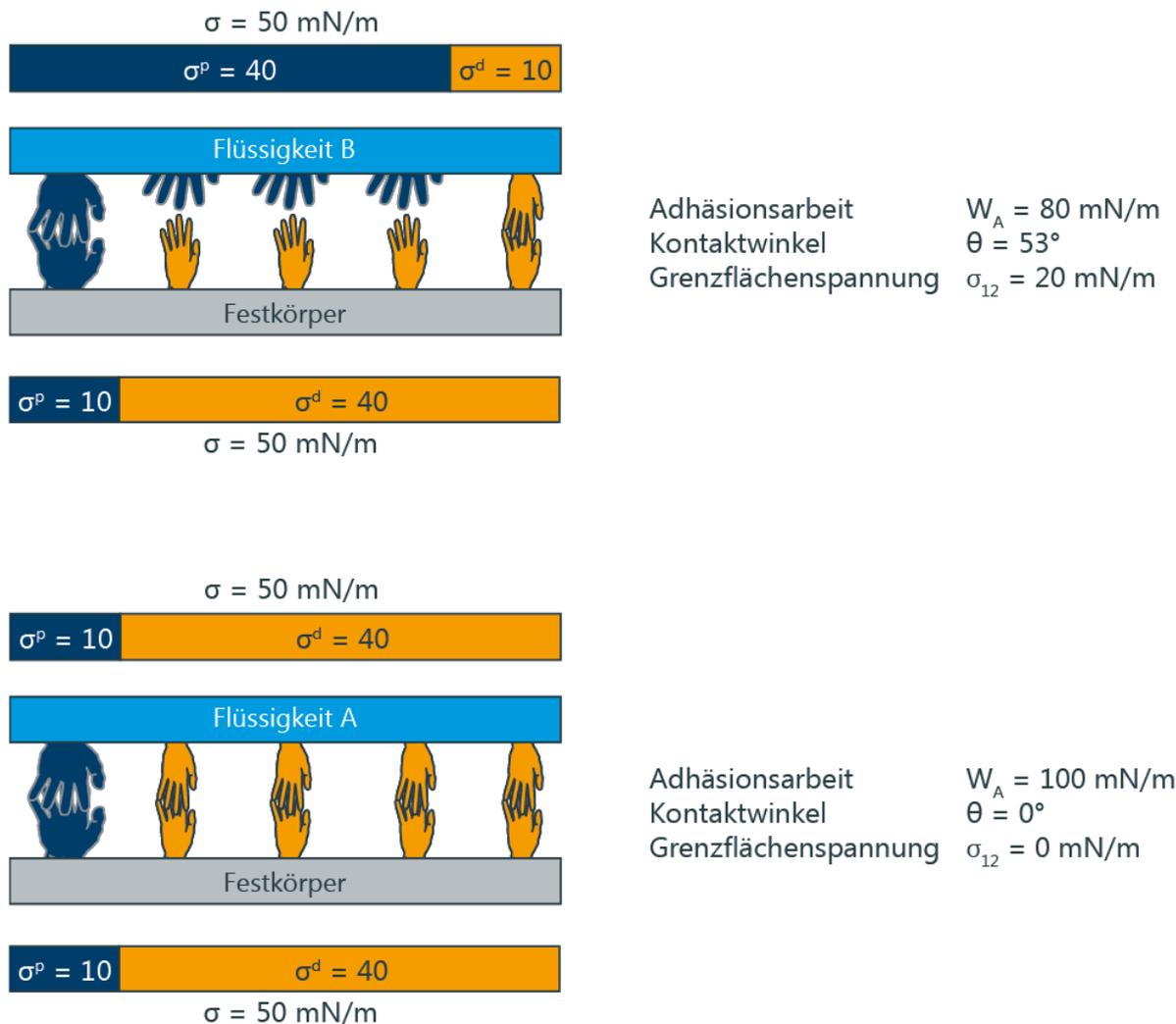


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise nach der Theorie von OWKR (Krüss GmbH 2018)

1.7.4 Säure-Basen Theorie

Die Grundlage für diese Theorie bilden die Untersuchungen von Drago *et al.* (1971), in denen sie die Zusammenhänge und Interaktionen des Lewis-Säure-Basen-Systems erforschten. Grundlage dessen ist, dass jeweils eine Säure und Base elektrostatisch miteinander interagieren und dabei eine kovalente Bindung formen. Diese allgemeine Theorie kann aber nicht direkt auf alle anderen Anwendungsgebiete umgelegt werden, da zum Beispiel bei der Verklebung von Holz kovalenten Bindungen bislang noch kein wirklicher Einfluss auf die Verbindungsstärke zugesprochen werden konnte (Gardner 2006). Fowkes und Mostafa (1978) verwenden einen ähnlichen Zugang wie Drago *et al.* (1971) um die Interaktionen polarer Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären.

Der Begriff *polar* wird sehr oft verwendet, wird aber gerade in diesem Bereich mit sehr viel verschiedenen Bedeutungen assoziiert. Unter die wichtigsten Beispiele für Bindungsmöglichkeiten fallen Dipol-Dipol Interaktionen, Lewis Säure-Basen und Bronsted Säure – Basen (van Oss *et al.* 1987). Van Oss *et al.* (1987) kamen zu der Erkenntnis, dass Säure-Basen Interaktionen und disperse Kräfte den größten Anteil an wirksamen Bindungskräfte ausmachen und Dipol-Dipol Verbindungen beinahe zu vernachlässigen sind.

Zur Beschreibung der Adhäsionsarbeit und der freien Oberflächenenergie werden diese in einen Lifshitz-van der Waals-Kräfte (dispers, apolar) Anteil eingeteilt beziehungsweise unterschieden und hauptsächlich für die ausschlaggebenden Interaktionen verantwortlich gemacht (Fowkes 1981; van Oss *et al.* 1987; van Oss 1988). Formel (5) und (6) beschreiben diese Zusammenhänge.

$$W_a = W_a^{LW} + W_a^{AB} \quad (5)$$

$$\gamma_a = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (6)$$

Bei dem polaren Anteil wird zusätzlich noch zwischen sauren und basischen Komponenten unterschieden (Good 1992a; Good und van Oss 1992). Die Lewis Säure-Base-Theorie ist sehr wichtig im Zusammenhang mit der Benetzung von Holzoberflächen. Durch Untersuchungsmethoden hinsichtlich saurer und basischer Komponenten, wie auch durch die Bestimmung disperser (LW) und polarer (AB) Komponenten und somit der Oberflächenenergie, lässt sich die Zusammensetzung und das Verhalten gut bestimmen. Vor allem lässt sich hervorragend herausfinden, wodurch die Oberflächenenergie von Holz beeinflusst wird (Gardner *et al.* 2014).

1.7.5 Diffusionstheorie

Grundlage der Diffusionstheorie ist die Löslichkeit der Materialien, welche verbunden werden sollen. Diese müssen ineinander löslich sein, sodass sich diese miteinander vermischen können. Dabei wandern Atome oder Moleküle durch Eigenbewegung in das jeweils andere Material. Das passiert bis sich die Konzentration der beiden Komponenten ausgeglichen hat. Ergebnis ist eine Interphase beziehungsweise Mischung aus beiden Materialien (Voyutskii 1963; Gardner *et al.* 2014; Shewmon 2016). Die Bewegung der Atome und somit auch

Diffusion ist ein Prozess, der von mehreren Faktoren, unter anderem der Temperatur, Kontaktzeit und der Art der Atome abhängig ist (Schultz und Nardin 2002). Bei der Verklebung von Holz beschränkt sich die Anwendung dieser Theorie auf die Diffusion in nur eine Richtung, da eher das Polymer in die Holzsubstanz beziehungsweise die Zellsubstanz diffundiert, sich aber keine Holzbestandteile in Klebstoffen oder Polymeren lösen (Frihart 2012). Frihart (2012) beschreibt zum Beispiel unterschiedliche Theorien der Penetration von Klebstoffen in die Zellwand von Holz, unter anderem eine vollständige Penetration der Zellwand und der Ausformung eines Polymernetzwerkes.

1.7.6 Kovalente Bindungen

Kovalente Bindungen zeichnen sich durch starke Bindungskräfte aus. Für die Verbindung zwischen Holz und Klebstoff wäre die Ausbildung solcher Bindungen somit von großem Vorteil. Bisher gibt es aber noch kaum zufriedenstellende Ergebnisse, welche kovalente Bindungen zwischen Holz und Polymeren nachweisen konnten (Gardner 2006). Bei pMDI Klebstoffen war es zwar bereits möglich, aufgrund von Urethanen kovalente Bindungen mit der Holzsubstanz nachzuweisen, jedoch unterscheiden sich die dabei herrschenden Bedingungen von jenen der industriellen Prozesse. Vor allem bei duroplastischen Klebstoffen spielen kovalente Bindungen keine wesentliche Rolle (Zhou und Frazier 2001). Deshalb ist diese Theorie für viele Anwendungen bei Holzverklebungen nicht maßgebend.

1.8 Potentielle Methoden zur Bestimmung der Adhäsion

Es gibt diverse Möglichkeiten, den Grad der Adhäsion festzustellen. Je nach Themengebiet, Material oder Substanzen kann diese durch unterschiedliche Herangehensweisen aus den erhaltenen Messwerten umgerechnet werden. Zum Einsatz kommen teilweise konventionelle Messmethoden, wie auch im Laufe der Zeit neu entwickelte moderne Messmethoden.

1.8.1 Nanoindentation

Ähnliche Versuche wurden zuvor schon mittels Indentation durchgeführt um zum Beispiel Eigenschaften wie die Härte zu messen. Brinell war einer der ersten,

welcher durch das Eindringen mit einer Metallkugel und der Geometrie des verbleibenden Eindruckes die Härte eines Materials bestimmte (Ryge *et al.* 1961). Durch Nanoindentation ist es möglich, mechanische Eigenschaften bei sehr kleinen Probenvolumina zu messen, ohne die Geometrie des Eindruckes vermessen zu müssen. Die Eindrücke besitzen eine Größe von nur wenigen Nanometern (Baker und Liu 2016). Durch die Daten, welche über die Be- und Entlastung erhalten werden, können wichtige mechanische Eigenschaften wie E-Modul und Härte gewonnen, aber auch Parameter wie Kriechverhalten, Bruchzähigkeit oder Ermüdung gemessen werden (Li und Bhushan 2002; Schuh 2006).

Obersriebnig *et al.* (2012) versuchten anhand der Nanoindentationstechnik die Adhäsion an der Grenzfläche zwischen behandelten Holzzellwandoberflächen und Harnstoff-Formaldehydklebstoff zu messen. Dafür verwendeten sie eine konische Indenterspitze, um einen Spalt zwischen den verbundenen Materialien zu erzeugen. Die dafür benötigte Kraft wurde für Berechnungen herangezogen, welche Aufschlüsse auf die Adhäsionskräfte zuließen. Absolute Messwerte konnten dadurch jedoch keine erhalten werden.

1.8.2 Microbond Test

Bei faserverstärkten Kompositen ist es wichtig, eine ausreichend starke Verbindung zwischen Faser und Matrix zu erhalten. Beim Microbond Test kann diese Verbindung, beziehungsweise die Scherfestigkeit der Verbindungsstelle zwischen Faser und Matrix gemessen werden (Miller *et al.* 1987).

Beim Microbond Test wird ein kleiner Tropfen eines synthetischen Polymers auf die Faser aufgebracht. Dieser wird im ausgehärteten Zustand versucht, axial von der Faser zu ziehen. Die Faser darf dabei nicht reißen. Über die Kraft, welche zum Ablösen des Tropfens benötigt wird und der benetzten Kontaktfläche (Faserdurchmesser und Tropfenlänge), kann die Scherfestigkeit der Verbindungsfläche (IFSS – Interfacial Shear Strength) berechnet werden (Miller *et al.* 1991; Adusumalli *et al.* 2012). Da die IFSS von der benetzten Fläche und der benötigten Kraft zum Lösen des Tropfens abgeleitet wird, besteht die Annahme, dass diese auch mit der Adhäsion in Verbindung gebracht werden kann und somit

für einen relativen Vergleich dieser verwendet werden kann. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau eines Microbond Tests.

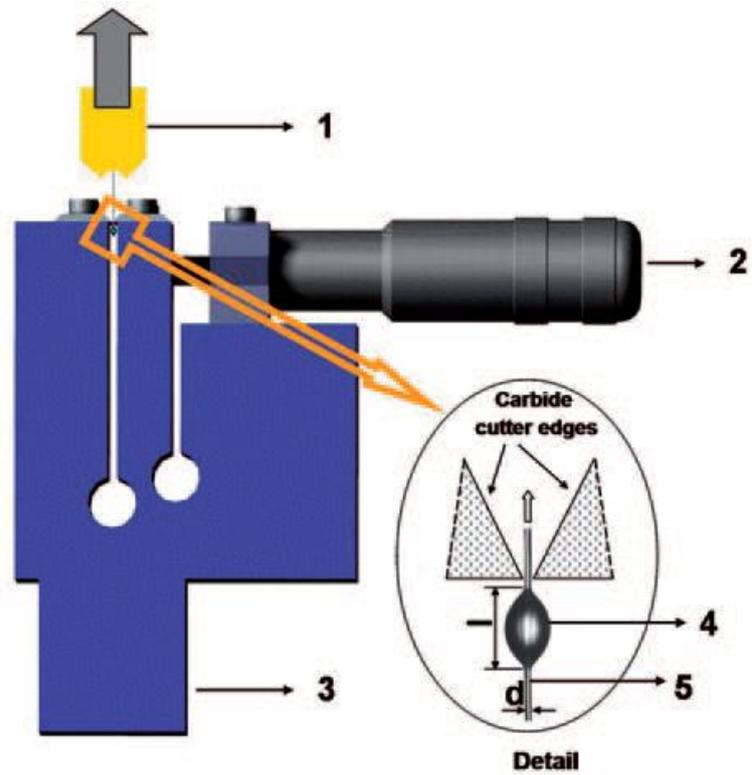


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Microbond Tests (Adusumalli *et al.* 2012)

2 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Materialien, Apparate und Maschinen eingegangen. Die Methodiken für die Durchführung der Vorbereitungen als auch für die Prüfungen und Tests werden erläutert.

2.1 Fasern

Bei allen, für diese Arbeit durchgeführten Versuchen, wurden die gleichen loncellfasern verwendet (Sixta *et al.* 2015). Die Besonderheit dieser Fasern, ihre Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften sind in den folgenden Punkten beschrieben.

2.1.1 Faserzusammensetzungen

Um eventuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Holzpolymeren und deren Interaktion mit unterschiedlichen Polymeren festzustellen wurden Fasern hergestellt, die sich hinsichtlich ihrer Komposition unterscheiden. Vier unterschiedliche gewünschte Kompositionen (100% Zellulose, 75% Zellulose/25% Hemizellulose, 75% Zellulose/25% Lignin und 50% Zellulose/25% Hemizellulose/25% Lignin) mit je vier unterschiedlichen *Draw Ratios* (0,5/3/5/7) wurden am Department of Forest Products Technology, School of Chemical Technology, Aalto University, Finland produziert. Für den Herstellungsprozess siehe (Nypelö *et al.* 2018). Die tatsächliche Zusammensetzung der Fasertypen ist in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2: Zusammensetzung der unterschiedlichen Fasertypen (Nypelö *et al.* 2018)

Components	Cellulose (wt%)	Cellulose/xylan (wt%)	Cellulose/lignin (wt%)	Cellulose/xylan/lignin
Cellulose	94.24	78.19	71.33	52.75
Xylan	5.52	19.56	4.35	23.66
Lignin	0.00	2.25	24.31	22.91
Cellulose: additive	94:6	78:22	71:29	53:47

2.1.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Fasern wurden von Nypelö *et al.* (2018) bestimmt und sind in Abbildung 5 dargestellt.

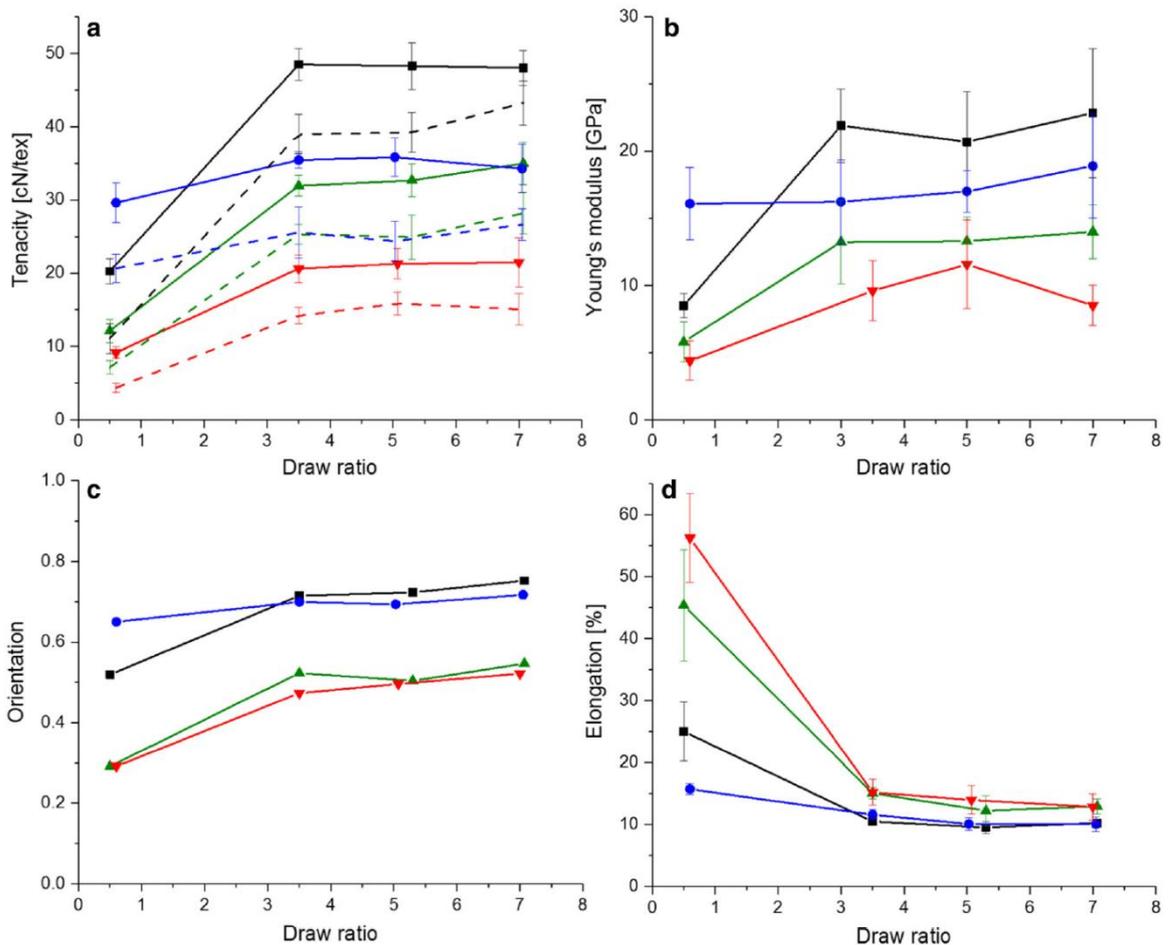


Abbildung 5: Mechanische Eigenschaften der Fasern - Zugfestigkeit, E-Modul, Molekülkettenorientierung und Dehnung, Schwarz=Zellulose, Blau=Zellulose/Hemizellulose, Grün=Zellulose/Lignin, Rot=Zellulose/Hemizellulose/Lignin (Nypelö *et al.* 2018)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die mechanischen Eigenschaften vom *Draw ratio* beziehungsweise von der Orientierung der Molekülketten abhängig sind, da sich diese durch die Streckung der Fasern verändert und mit steigendem *Draw ratio* besser ausrichten (Cai *et al.* 2010).

2.2 Polymere

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden vier verschiedene Matrix-Polymere gewählt - zwei Arten von Klebstoffen und zwei Arten von Thermoplasten. Als Entscheidungsgrundlage diente, dass sich diese Polymere hinsichtlich deren chemischen Aufbau und Struktur unterscheiden müssen. Abgesehen davon kamen bei den Klebstoffen jene in Betracht, die auch in der Praxis häufig eine Anwendung finden.

Harnstoff-Formaldehyd (UF)

Harnstoff-Formaldehyd Klebstoff zählt zu den Polykondensationsklebstoffen, welche sich durch stufenförmiges Wachstum zu Polymeren ausbilden (Dunky und Niemz 2002; Tieke 2014). Harnstoff und Formaldehyd reagieren unter leicht sauren Bedingungen in Form einer Additionsreaktion miteinander und bilden so Harnstoff-Formaldehyd- Methylol- und Dimethylolverbindungen.

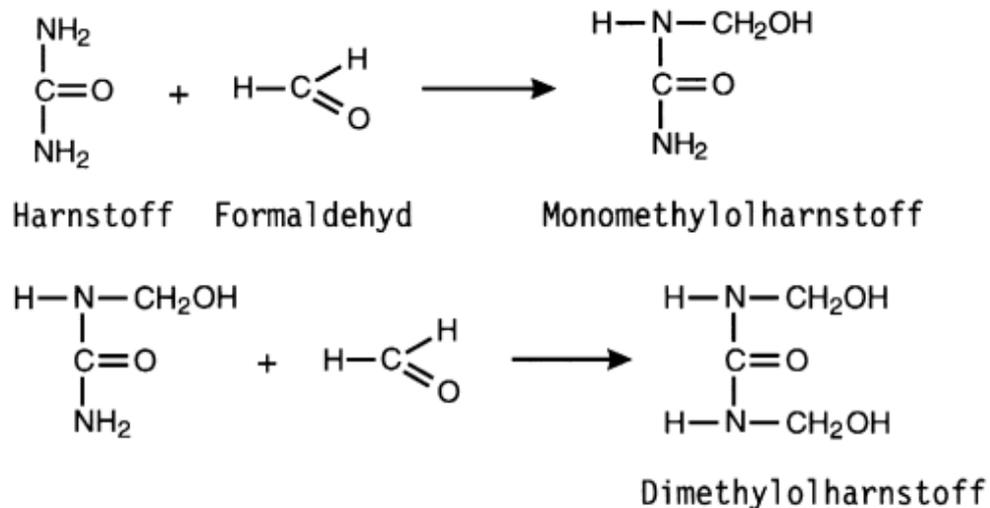


Abbildung 6: Polyaddition von Harnstoff und Formaldehyd zu Monomethylolharnstoff oder Dimethylolharnstoff (Habenicht 2009)

Durch weitere Senkung des pH-Wertes (Härter) wird eine Polykondensationsreaktion eingeleitet, welche zur Entstehung von Etherbrücken oder Methylenbrücken und somit zur Ausbildung eines vernetzten Polymers führt (Habenicht 2009).

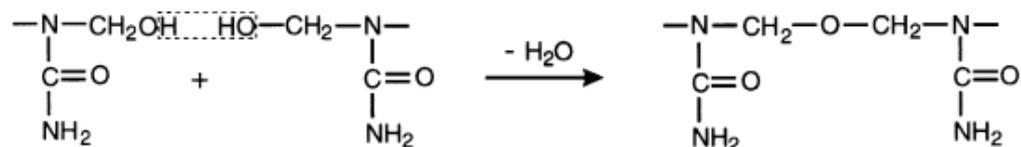


Abbildung 7: Polykondensation unter Abspaltung von Wasser führt zur Kettenbildung (Habenicht 2009)

Polyurethan (PU)

Abhängig vom Vernetzungsgrad, gehören Polyurethanklebstoffe zu den duroplastischen oder thermoplastischen Klebstoffen und können, in ein- oder

zweikomponentiger Form, vorkommen. In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kam ein Einkomponenten-PUR-Klebstoff zum Einsatz. Die Ausbildung eines Netzwerkes erfolgt durch Polyaddition der einzelnen Monomere. Ein Monomer besteht aus einer Harzkomponente (R) und der reaktionsfähigen Isocyanatgruppe. Diese verbinden sich besonders gut mit O-H-Gruppen von Molekülen wie etwa Alkoholen, da diese eine Hydroxid-Gruppe enthalten (Habenicht 2016).

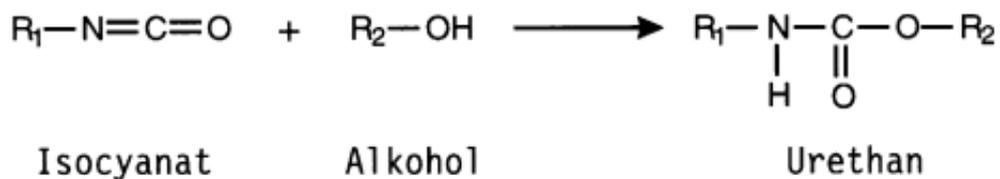


Abbildung 8: Bildung eines Urethans (Habenicht 2009)

Holzfeuchtigkeit beziehungsweise Wasser, wie etwa bei der Verklebung von Holz, stellt in dieser Reaktion die zur Reaktion benötigte O-H-Gruppe und somit zweite Komponente dar (Habenicht 2016).

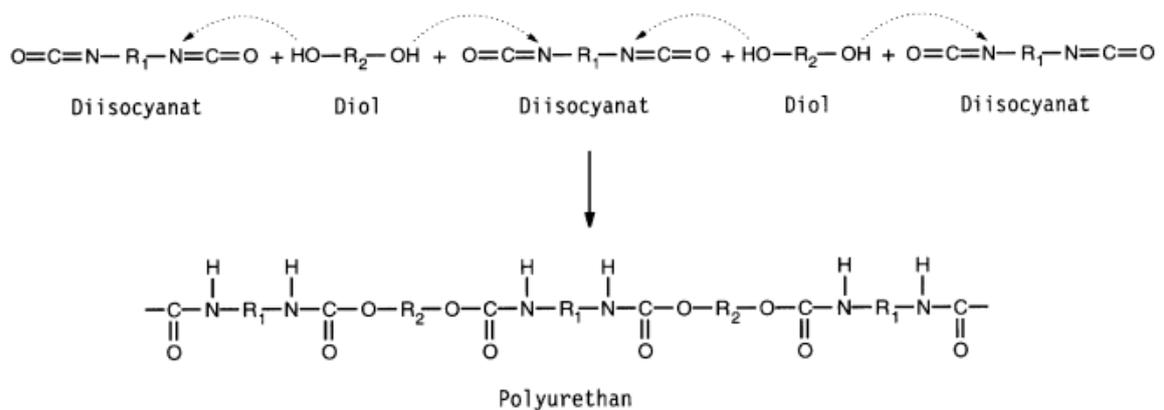


Abbildung 9: Bildung von Polyurethan (Habenicht 2009)

Low Density Poly-Ethylen-Maleinsäureanhydrid (LDPE-MA)

Polyethylen gehört zur Gruppe der Polyolefine, welche sich unter der Bezeichnung Polyethylen in verschiedene Untergruppen einteilen lassen. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus, vor allem anhand der Verzweigungen der Seitenketten, welche wiederum die Anordnung der Makromolekülketten und somit die Kristallinität beeinflussen (Domininghaus *et al.* 2012). Polyethylen ist ein

Thermoplast und weist eine dementsprechend niedrige Schmelztemperatur auf (Schröder 2014). Polyethylen ist grundsätzlich ein apolares Polymer. Bei der Adaption mit MA-Gruppen, kann eine Modifikation in ein polares Polymer erfolgen (Domininghaus *et al.* 2012). Die Grundstruktur von LD-PE ist in Abbildung 10 dargestellt.

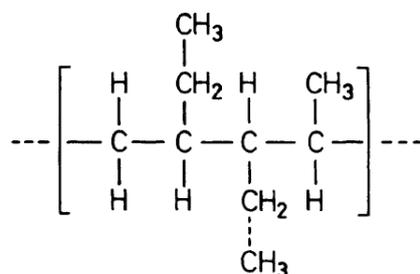


Abbildung 10: Grundstruktur von LD-PE (Domininghaus *et al.* 2012)

Polymilchsäure (PLA)

Polymilchsäure oder Polylactidacid entsteht durch Polykondensation von Milchsäure oder wird aus Polyglykolsäure hergestellt. Eine Möglichkeit der Herstellung von PLA ist die Ringöffnungspolymerisation von Dilactiden mit anschließender Verkettung und Polykondensation zu Oligomeren. Da Milchsäure aus Rohstoffen wie Mais, Stärke oder Zucker durch Fermentation gewonnen wird, zählt sie zu den Biopolymeren (Domininghaus *et al.* 2012). Abbildung 11 zeigt den Polymerisationsprozess. Wegen seiner Zusammensetzung ist PLA ein hydrophobes Material (Xiao *et al.* 2012). Aufgrund dessen, wird von einer apolaren Charakteristik ausgegangen.

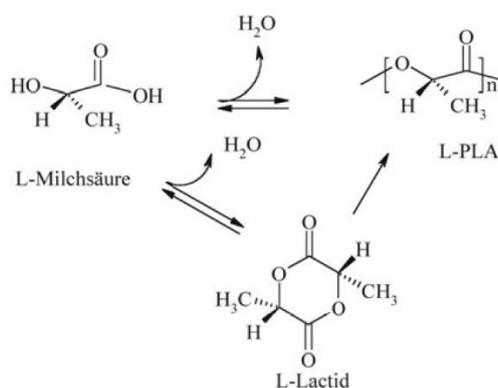


Abbildung 11: Polymerisation von Polymilchsäure (Domininghaus *et al.* 2012)

2.3 Bestimmung der Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Oberflächenenergien der unterschiedlichen Fasertypen wurde eine Kontaktwinkelmessung mittels Tensiometer durchgeführt. Weiters konnten diese Daten verwendet werden, um die dispersen und polaren Anteile, sowie saure und basische Komponenten des polaren Anteils zu berechnen.

2.3.1 Tensiometrie

Tensiometrie ist eine von mehreren Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels. Diese Messmethode eignet sich am besten, wenn der Kontaktwinkel an Fasern gemessen werden soll.

Probenvorbereitung

Um die Kontaktwinkelmessung an den Fasern durchführen zu können, war es notwendig, dafür geeignete Vorrichtungen inklusive Fasern zu erstellen und diese im Tensiometer einzuspannen. Dazu wurden jeweils zehn Fasern pro Fasermischung mit dem kleinsten *Draw ratio* oder dem größten Durchmesser möglichst gerade ausgerichtet, teilweise auf ein zwölf Millimeter langes Klebeband geklebt und die freie Länge der Fasern auf drei Millimeter abgelängt. Diese Proben sind in Abbildung 12 ersichtlich. Zusätzlich musste noch der genaue Durchmesser der Fasern gemessen werden, da dieser für die Kalkulation des Kontaktwinkels benötigt wurde. Dazu stand ein Lichtmikroskop (Axioplan 2 imaging, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) gekoppelt mit einer Software (Axiovision 4.8, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) zur Verfügung.

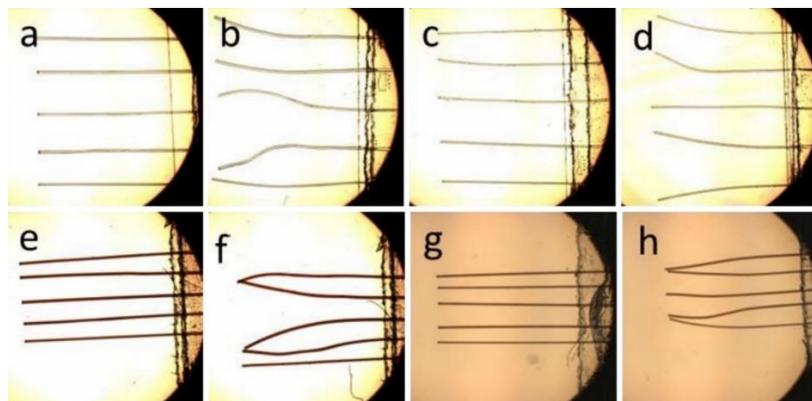


Abbildung 12: Zeigt die Fasern am Probenhalter jeweils vor und nach der Messung (a/b: C, c/d: CX, e/f: CL, g/h: CLX (Nypelö *et al.* 2018))

Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiemessung

Für die Kontaktwinkelmessung wurde ein Krüss K100 Force-Tensiometer (Germany) verwendet. Die Messungen wurden mit den Flüssigkeiten Wasser, Diidomethan, Ethylen Glycol, Glycerol und Formamide durchgeführt. Diese Flüssigkeiten weisen unterschiedliche Anteile polarer und disperser Bestandteile auf. Ebenso ist deren Oberflächenenergie bekannt. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte nach Wilhelmy (Wilhelmy 1863). Bei bekannter Oberflächenenergie der Flüssigkeit kann, durch Messen der entstehenden Kraft mit dem Tensiometer, der Kontaktwinkel berechnet werden. Formel (7) zeigt diese Berechnung, wobei L in diesem Fall den Gesamtumfang aller Fasern, σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, F die entstehende Kraft beim Eintauchen in die Flüssigkeit und θ den Kontaktwinkel darstellt.

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

Auf Grundlage dieser Daten war es möglich, die Oberflächenenergien der Fasern zu errechnen. Miller *et al.* (1983) führten ähnliche Messungen durch, bei denen die Benetzbarkeit von Fasern mit der Wilhelmy-Methode gemessen wurde.

Die Zusammensetzung der Oberflächenenergiekomponenten, also den dispersen und polaren Anteil, sowie saure und basische Komponenten wurden mit dem Säure-Basen Modell kalkuliert siehe zum Beispiel (van Oss 1988; Good 1992b; Good und van Oss 1992). Die Kontaktwinkelwerte von Wasser, Diidomethan und Ethylen-Glykol wurden erhoben und mit Hilfe der Krüss Software Laboratory Desktop Version 3.2.2.3068 berechnet. Die Daten der Flüssigkeiten, welche für die Kalkulationen zum Einsatz kamen, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Die Flüssigkeitsaufnahme während der Messung bedingte eine Zunahme des Durchmessers der Fasern. Diese Zunahme musste ermittelt werden, um diese im weiteren Sinne in die Berechnung der Oberflächenenergie einfließen zu lassen. Bei zehn Fasern jeder Zusammensetzung und pro Flüssigkeit wurde ein Quellungstest durchgeführt, wobei die Fasern jeweils zwei Minuten eingetaucht und der Durchmesser davor und danach gemessen wurden. Um diesen Einfluss bei den

Berechnungen zu berücksichtigen, wurde das Programm Surface Energy V1.xls (Copyright © 2007 By Gerhard Sinn, BOKU Universität für Bodenkultur) verwendet.

Tabelle 3: Daten der verwendeten Flüssigkeiten für die Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiemessungen (Krüss Software Laboratory Desktop Version 3.2.3068 database)

Liquid	Surface tension (mN/m)	Disperse component	Polar component	Acid component
Water	72.80	21.80	51.00	25.50
Diodomethane	50.80	50.80	0.00	0.00
Ethylene glycol	48.00	29.00	19.00	1.92
Formamide	58.00	39.00	19.00	2.28
Glycerol	64.00	34.00	30.00	3.90

2.4 Bestimmung der Adhäsion

Die Messung der Adhäsion wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt und es wurde beobachtet, ob sich Zusammenhänge zwischen den beiden Messarten herstellen lassen. Als geeignete Methoden dafür erwiesen sich der Microbond-Test und die Nanoindentation.

2.4.1 Nanoindentation

Mittels Nanoindentation ist keine direkte Messung der Adhäsion möglich, da die Variablen Weg und Kraft gemessen werden (Schuh 2006). Durch entsprechende Wahl der Messstellen (Grenzfläche zwischen Polymer und Faser) und weiterführende Berechnungen wurden Werte generiert, welche als Adhäsion beziehungsweise als Adhäsionsarbeit interpretiert werden können (Obersriebnig *et al.* 2012). Laut Obersriebnig *et al.* (2012) entfallen circa 15% der aufgebrachten Energie auf die Adhäsion.

Probenvorbereitung

Die Fasern wurden in kleinen Bündeln in eine Silikongussform eingespannt und anschließend mit dem entsprechenden Polymer eingegossen. Das Aufschmelzen der Polymere erfolgte mit einer Polymerschmelzeinheit (Krüss, Hamburg, Germany), womit das Schmelzen des Polymers und anschließend sofortiges Auspressen durch eine kleine Öffnung direkt in die Silikonform möglich war. Zur Adaptierung der richtigen Schmelztemperatur (PLA 250°C, LDPE-MA 130°C) war das Gerät mit einem Steuerregister für die Temperaturregelung verbunden.

Für die Bearbeitung am Mikrotom und die anschließende Prüfung am Nanoindenter wurden die Fasern möglichst im Winkel von 90 Grad zur Längsachse geschnitten. Die verkleinerten Proben wurden auf Metallplättchen, sogenannten *AFM Specimen Discs*, mit einem Durchmesser von 12 mm geklebt, wobei die Stirnfläche der eingebetteten Fasern nach oben ausgerichtet wurde. Für die Verklebung der Proben wurde ein Zwei-Komponenten-Epoxidklebstoff (UHU PLUS Sofortfest, UHU GmbH & Co.KG, Bühl, Germany) verwendet. Es wurde darauf geachtet, die Probenoberfläche möglichst klein zu gestalten um die Schnittkräfte am Mikrotom und die Bearbeitungszeit möglichst gering zu halten. Um eine besonders saubere und glatte Oberfläche frei von Rillen, Verschmutzungen und anderen Rückständen zu erhalten, wurde diese am Ultramikrotom (Ultracut R, Leica, Vienna, Austria) bearbeitet. Zur Erzeugung einer planen Fläche für den Vorschnitt kam ein Diamantmesser (Trim, Diatome, Biel, Switzerland) zum Einsatz. Die Schnittgeschwindigkeit betrug dabei 1,0 mm/s bei einem Vorschub beziehungsweise einer Zustellung von 500 nm pro Schnitt. Der Nachschnitt erfolgte mit einem Diamantmesser (Ultracut, Diatome, Biel, Switzerland) um noch eventuell vorhandene Rillen ganz zu beseitigen. Die Schnittgeschwindigkeit betrug dabei genauso 1,0 mm/s, die Zustellung wurde jedoch von 400 nm pro Schnitt schrittweise (350, 300, 250, 200, 150, 100, 50) reduziert. Das Ultramikrotom im Einsatz stellt Abbildung 13 dar.

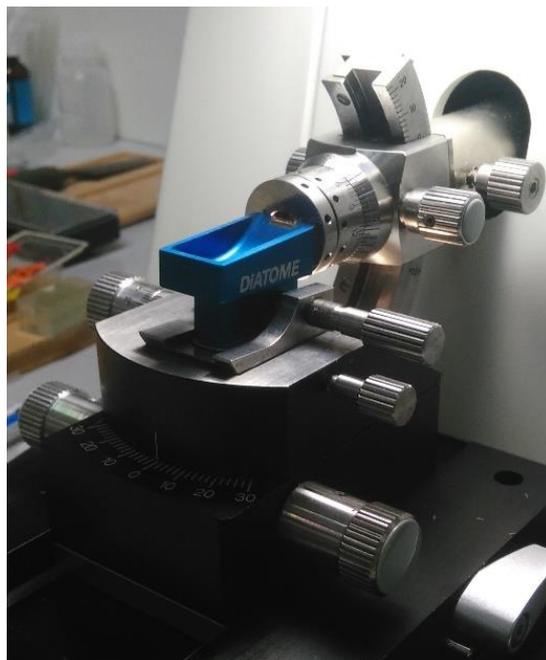


Abbildung 13: Ultramikrotom beim Schneiden einer Probe

Die Oberflächen der fertig geschnittenen Proben wurden mit dem Lichtmikroskop (Axioplan 2 imaging, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) auf eine saubere Oberfläche kontrolliert wobei darauf geachtet wurde, dass genügend geeignete Fasern für die Prüfung am Nanoindenter vorhanden waren. Zusätzlich wurden alle Probenoberflächen mit dem Mikroskop abfotografiert um eine exakte Orientierung und Auswahl der Messpunkte bei der Nanoindentation vornehmen zu können.

Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung erfolgte mit dem Nanoindenter (Triboindenter, Hysitron Inc., Minneapolis, United States; siehe Abbildung 14). Für die Prüfung kam eine Indenter-Spitze aus Diamant zum Einsatz. Die Geometrie glich einem konischen Kegel mit einem Flächenöffnungswinkel von 60° und einem Spitzenradius von 150 nm.

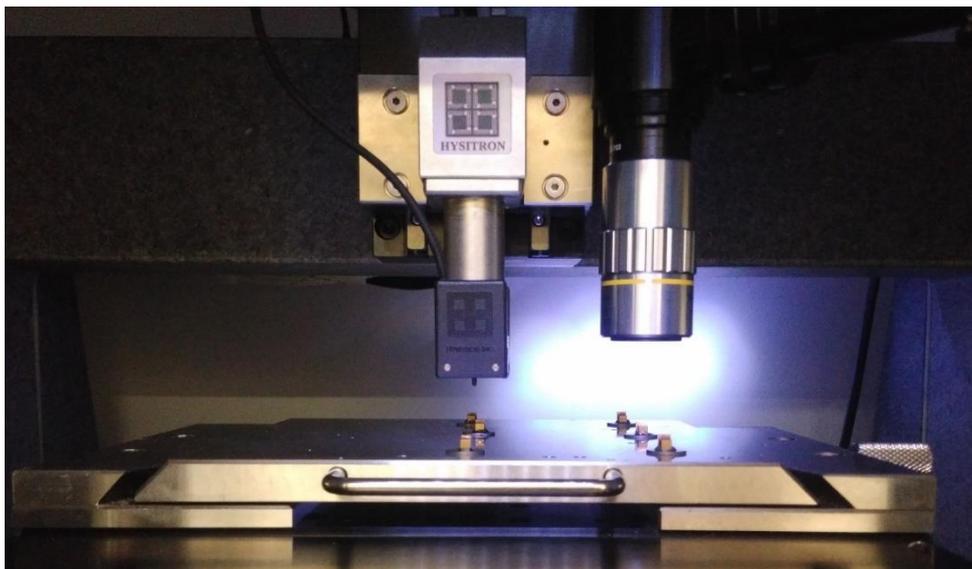


Abbildung 14: Nanoindenter bei der Messung, links: Prüfvorrichtung inklusive Spitze, rechts: Mikroskop

Analog zu den Versuchen von Obersriebnig *et al.* (2012) wurde eine maximale Indentationstiefe von 850 nm gewählt. Der Prüfzyklus setzte sich aus drei Sekunden Lastaufbringung (bis zu einer Tiefe von 850 nm), 14 Sekunden konstantem Halten der maximalen Prüftiefe und drei Sekunden Lastabnahme zusammen. Die tiefenkontrollierte Messung wurde anstatt der kraftkontrollierten Methode gewählt, um unterschiedliche Werte bei der Kraftmessung zu erhalten. Diese Werte waren für die Berechnung der Adhäsionsenergie notwendig.

Im ersten Prüfdurchgang wurde der E-Modul und die Härte der jeweiligen Fasern erhoben. Pro Faser wurden zwei Messpunkte gewählt und drei Fasern pro Probe untersucht. Abbildung 15 zeigt die Einstiche zur Messung der Härte und des E-Moduls in einer Faser.

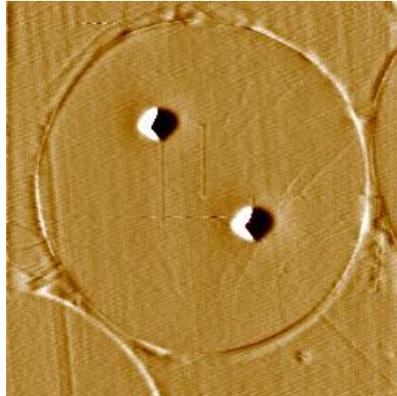


Abbildung 15: Einstich der Indenterspitze in der Faseroberfläche zur Messung der Härte und des E-Moduls (Bild: 20 x 20 μm)

Diese Vorgehensweise sollte garantieren, dass unterschiedliche Messwerte bei den Grenzflächenmessungen nicht auf Unterschiede hinsichtlich der Eigenschaften der verbundenen Materialien zurückzuführen sind, sondern dass sie Auskunft über die Adhäsionsarbeit in der Grenzfläche geben. Obersriebnig *et al.* (2012) führten ähnliche Messungen durch. Dabei untersuchten sie die Grenzflächen zwischen Harnstoffformaldehyd-Klebstoff und unterschiedlich behandelten Holzzellwandoberflächen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Bevor die Adhäsionsarbeit gemessen wurde, stellten sie sicher, dass die Behandlung keinen Einfluss auf die Härte und den E-Modul hatten. Somit konnten sie bei den Grenzflächen garantieren, dass eine Veränderung der Härte oder E-Modul beziehungsweise eine Veränderung der aufgewendeten Kraft einen Unterschied hinsichtlich der Adhäsionsarbeit zur Folge hatte. Sie stellten fest, dass bei der Messung mittels kontrollierten Weges beziehungsweise immer gleicher maximaler Tiefe die benötigte Kraft mit steigenden Kontaktwinkel abnahm, was auf eine verringerte Adhäsion schließen lässt. Sie konnten aufgrund von Vergleichen der Referenzprobe und der Probe mit der niedrigsten Adhäsionsarbeit sowie bei der Untersuchung unterschiedlicher Zykluszahlen feststellen, dass circa 15% der aufgewendeten Energie, auf die Adhäsion zurückzuführen sind.

Da sich die Proben in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, wie etwa der Härte, unterschieden, wurden die Proben mit jeweils gleicher Härte gruppiert. Dies ermöglichte einen Vergleich der Ergebnisse der Grenzflächenmessungen innerhalb der Gruppen.

Bei den Adhäsionsmessungen erfolgte der Einstich der Spitze in der Randzone zwischen Faser und Polymer, wie Abbildung 16 zeigt. Vier Fasern mit jeweils drei Einstichen wurden pro Probe getestet. Zur exakten Lokalisierung des genauen Messpunktes musste die Scanning Probe Microscopy (SPM) angewendet werden. Dabei tastet sich die Spitze durch kleine horizontale Ausschläge über die Oberfläche der Probe. Mit Hilfe dieser Technik kann die Topografie erfasst und darauf basierend ein Bild erstellt werden (Hysitron 2016). Somit ist eine punktgenaue Festlegung der gewünschten Messstelle möglich.

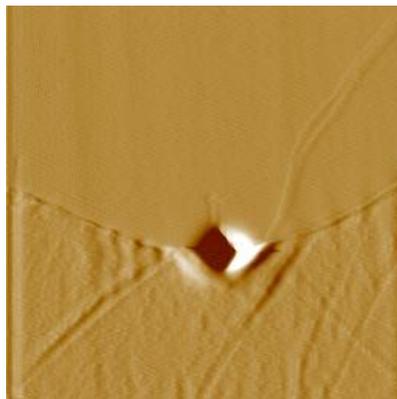


Abbildung 16: Einstich mit der Indenterspitze zwischen Faser und Polymer (Bild: 10x10 μm)

Auswertung und Aufbereitung der Messergebnisse

Die Ergebnisse der Indenterprüfungen lassen sich in E-Modul- und Härtemessungen, und Adhäsionsmessungen einteilen, wobei erstere gemacht wurden, um Gruppen für die weitere Vorgehensweise und Auswertung zu bilden. Da der größte Teil der Energie bei der Adhäsionsmessung vermutlich für die Verformung aufgebracht wird, werden jene Fasertypen in Gruppen zusammengefasst, die sich hinsichtlich deren Härte nicht signifikant unterscheiden.

Alle Messgruppen wurden auf Normalverteilung und Varianzhomogenität geprüft um bestimmen zu können, welche Tests für die Bestimmung auf Unterscheidung der einzelnen Gruppen verwendet werden können. Zur Prüfung der

Normalverteilung kam der Shapiro-Wilk Test, und zur Prüfung der Varianzhomogenität der Leven-Test zum Einsatz. Waren diese Bedingungen erfüllt, konnte eine ANOVA zur Unterscheidung der Gruppen durchgeführt werden. Bei Nichterfüllung der Bedingungen für die Durchführung einer ANOVA wurde der Kruskal-Wallis Test, ein Rangsummentest, durchgeführt. Unterschieden sich die Gruppen, war es zusätzlich nötig, paarweise Vergleiche aufzustellen um ausfindig zu machen, welche Gruppe sich von welcher unterscheidet. Das wurde mit dem Wilcoxon-Test berechnet.

Die Härte wurde mit Hilfe der Formel (8) berechnet, wobei p die maximale Prüfkraftkraft und A die Fläche des Abdruckes, welcher am getesteten Material zum Endzeitpunkt der konstanten Kraft vorhanden war, ist (Oliver und Pharr 1992).

$$H = \frac{p}{A} \quad (8)$$

Der reduzierte E-Modul wurde mit Formel (9) berechnet. Er ergibt sich aus π , der Entlastungssteifigkeit S , welche am Beginn der Kraftabnahmekurve wirkt, und der maximalen Fläche A (Oliver und Pharr 1992).

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{S}{A} \quad (9)$$

Bei der Nanoindentation wird nur der reduzierte E-Modul ermittelt, da sowohl das gemessene Material als auch das Messwerkzeug zur Gesamtverformung beitragen. Der E-Modul könnte mit Formel (10), (Oliver und Pharr 1992) berechnet werden, da aber die Verformung der Diamantenpyramide entsprechend klein ist und die Poissonzahlen der Fasern unbekannt waren, wurde dieser Schritt für die gewünschten relativen Vergleiche nicht durchgeführt.

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu_m^2}{E_m} \right) + \left(\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (10)$$

Die Ergebnisse der E-Modul Messungen sowie Härtemessungen wurden ausgewertet und die unterschiedlichen Fasern auf Unterschiede getestet. Jene Fasern, welche sich hinsichtlich ihrer E-Moduli oder Härte nicht unterschieden, wurden in Gruppen zusammengefasst und so für die weitere Auswertung der Adhäsionsmessungen berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit wurde die Fläche unter der Zeit-Weg Kurve, welche in Abbildung 17 dargestellt ist, berechnet.

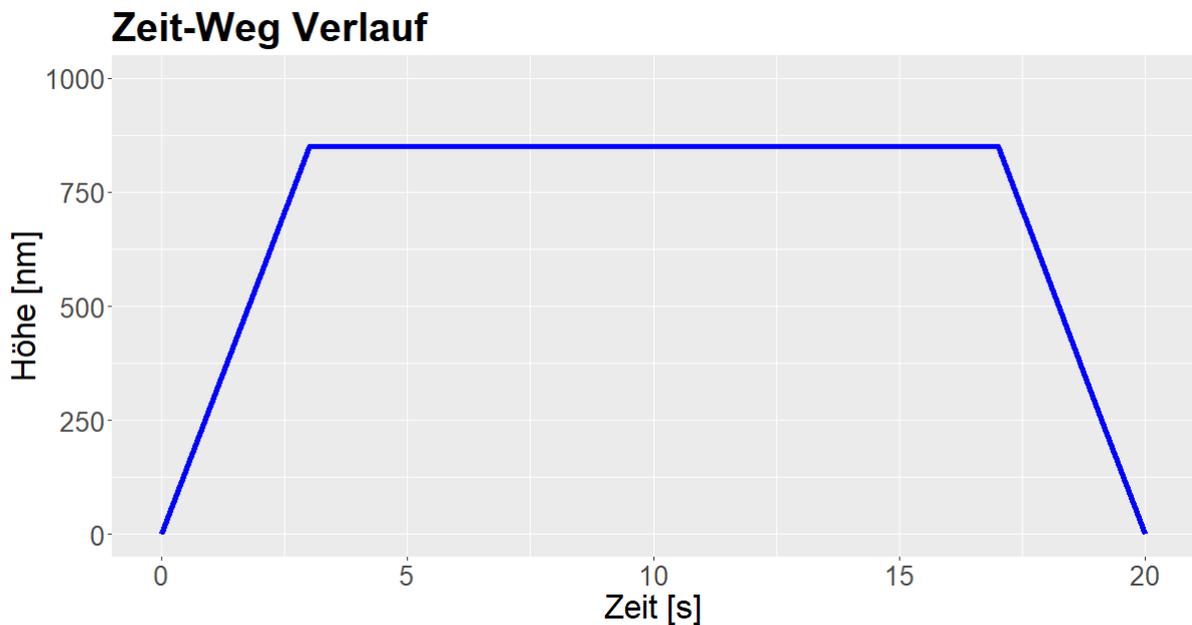


Abbildung 17: Zeigt den schematischen Verlauf der Indenterprüfung. Zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit wurde die Fläche unter der Zeit-Weg Kurve berechnet

2.4.2 Microbond Test

Mit dem Microbond-Test lässt sich die Adhäsionskraft anhand eines Klebemitteltropfens auf einer Faser feststellen.

Probenvorbereitung

Es ist wichtig, dass der Tropfen sich bei maximaler Last von der Faser löst, also longitudinal verschoben wird, jedoch die Faser nicht reißt. Ein Faserriss würde bedeuten, dass die dabei gemessene maximale Kraft gleich der Zugfestigkeit der Faser ist, nicht aber zur Berechnung der Adhäsion verwendet werden kann. Deshalb war es notwendig, die Tropfengröße soweit zu reduzieren, dass die notwendige Scherfestigkeit zum Lösen des Tropfens geringer als die Zugfestigkeit der Faser war (Miller *et al.* 1991).

Um die Fasern ordentlich prüfen und in die Prüfmaschine einspannen zu können, musste jede Faser auf einem geeigneten Probenträger platziert werden, wie auf Abbildung 18 zu sehen. Diese wurden aus Karton gefertigt und die Fasern mit

Klebstoff (UHU Alleskleber flinke Flasche, UHU GmbH & Co.KG, Bühl, Germany) eingeklebt.

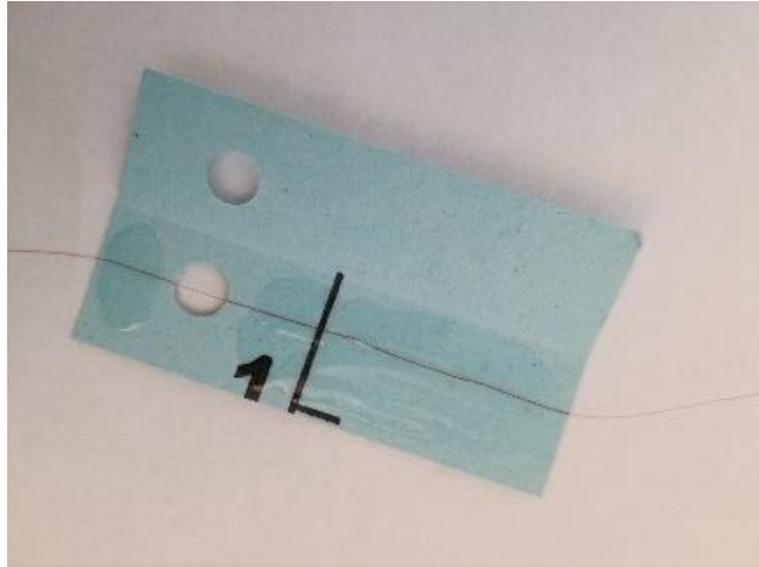


Abbildung 18: Aufgeklappter Probenträger mit eingeklebter Faser

Der nächste Schritt war, die Tropfen der unterschiedlichen Polymere auf die Fasern zu applizieren. Um die UF und PU Tropfen (\varnothing circa 100-300 μm) auf die Fasern anzubringen, wurden ein Mikroskop (Axioplan 2 imaging, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) und ein Mikromanipulator, an dem ein sehr spitzer Draht angebracht war, zu Hilfe genommen. Abbildung 19 zeigt eine Probe unter dem Mikroskop beim Aufbringen eines Tropfens.

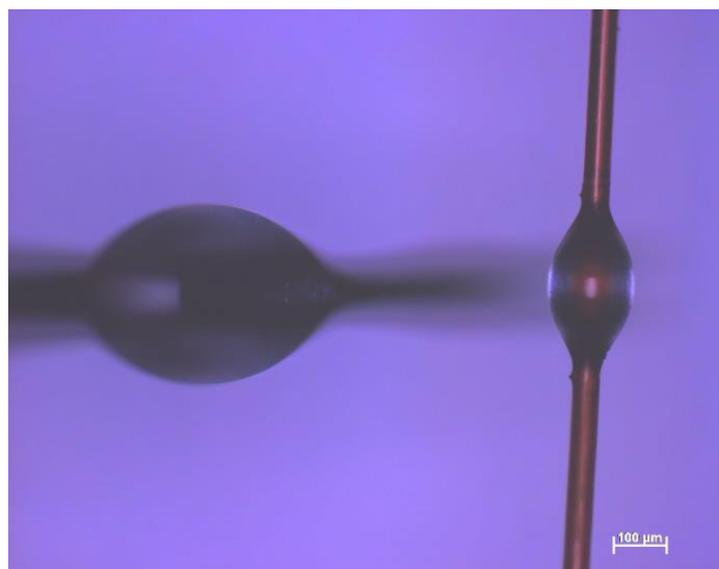


Abbildung 19: Probe unter dem Mikroskop bei der Applizierung eines Tropfens

Zur vollständigen Aushärtung und Vernetzung des UF Klebstoffes musste dieser unter höheren Temperaturen ausgehärtet werden (10 min, 60 °C). Eine Vorprüfung ergab, dass bei LDPE-MA größere Tropfen möglich waren. Die Tropfen für diese Proben konnten somit mit einer Nadel und ohne Mikroskop appliziert werden. Aufgrund der hohen Viskosität von PLA auch bei hohen Temperaturen war es nicht möglich, diese Tropfen auf ähnliche Weise auf die Faser aufzubringen. Deshalb wurden die PLA Fasern in kleinen Portionen auf die lignozellulosischen Fasern angebracht und anschließend in einer Hitzekammer geschmolzen (250°C), wobei sich ein PLA Tropfen an der lignozellulosischen Faser bildete. Für die anschließenden Berechnungen wurden noch der Durchmesser der einzelnen Fasern und der axiale Tropfendurchmesser (benetzte Länge) gemessen. Diese Messungen wurden ebenfalls mit Hilfe des Mikroskops (Axioplan 2 imaging, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) und einer Software (Axiovision 4.8, Carl Zeiss GmbH, Vienna, Austria) durchgeführt. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für die Vermessung der Proben.

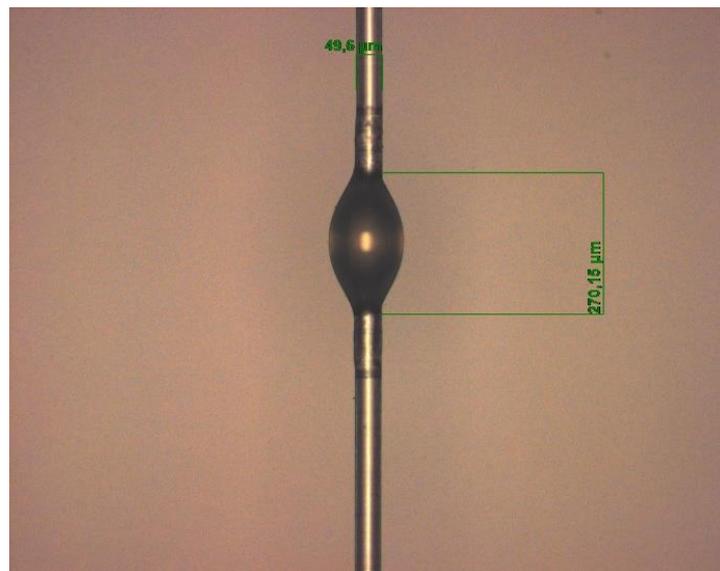


Abbildung 20: Vermessung des Faserdurchmessers und der Tropfengröße

Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung wurde mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Roell 20 kN, Zwick Roell GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) durchgeführt, welche, aufgrund der geringen gemessenen Kräfte, mit einer 50 N Kraftmessdose ausgestattet war. Um die Tropfen von der Faser abzuziehen, wurde eine

Vorrichtung, wie bei Adusumalli *et al.* (2012) beschrieben, verwendet. Diese Vorrichtung ist mit Klingen ausgestattet, zwischen denen der Tropfen eingespannt und abgezogen werden kann. Um die Klingen mit der Zustellschraube so einzustellen, dass sie den Tropfen blockieren, die Faser aber hindurchgleiten kann, wurde ein Mikroskop inklusive Kamera zu Hilfe genommen (siehe Abbildung 4 auf Seite 27). Abbildung 21 zeigt den gesamten Aufbau der Durchführung einer Prüfung. Um die Faser zwischen den Klingen frei pendelnd einspannen zu können, wurde vor der Prüfung der Probenhalter zurechtgeschnitten. Die Prüfung erfolgte mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min und wurde gestoppt, sobald sich der Tropfen von der Faser gelöst hatte, also die maximale Kraft erreicht wurde oder die Faser riss.

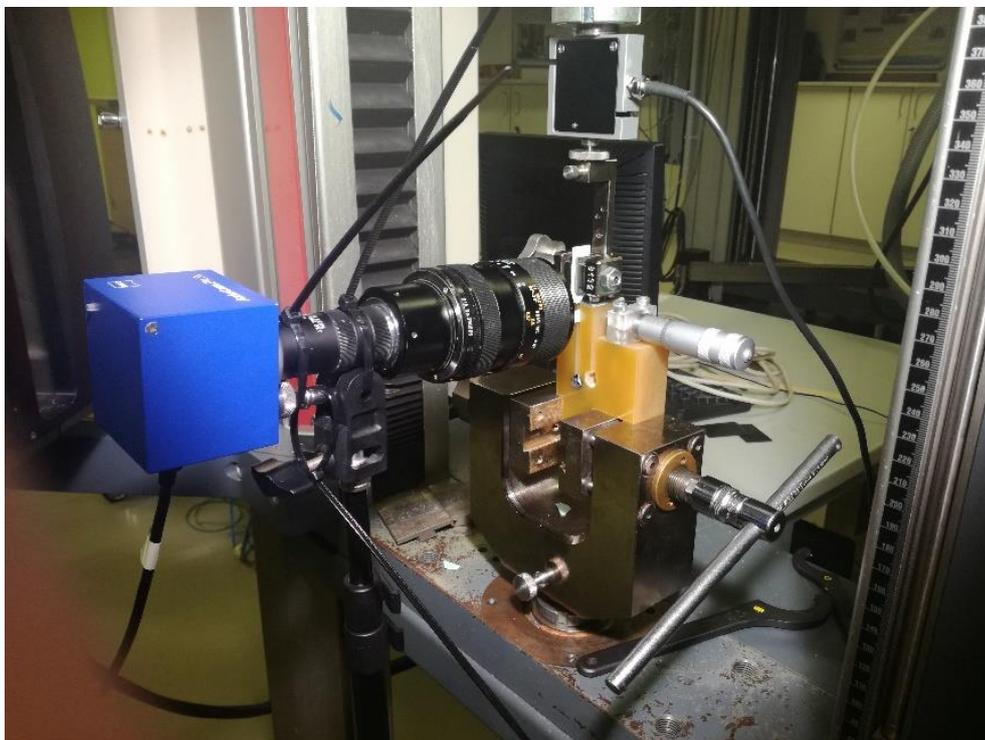


Abbildung 21: Prüfaufbau Microbond-Test inklusive Kamera, Probenhalter und spezieller Vorrichtung mit Klingen und Zustellschraube

Auswertung und Aufbereitung der Messergebnisse

Nach erfolgter Prüfung wurde die Scherfestigkeit τ_{app} , wie in Formel (11) beschrieben, berechnet. Dabei steht F für die Kraft, an welcher sich der Tropfen gelöst hat, d für den Durchmesser der Faser und l steht für die benetzte Länge.

$$\tau_{app} = \frac{F}{\pi dl} \quad (11)$$

3 Ergebnisse und Interpretation

Die durchgeführten Versuche und Experimente wurden ausgewertet und werden in diesem Kapitel dargestellt und beschrieben. Zusätzlich sollen die Interpretationen dazu helfen, um Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen zu erklären und diese zu verstehen.

3.1 Oberflächenenergiemessungen

In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Messungen mittels Tensiometer und anschließender Berechnung der jeweiligen Anteile an der Oberflächenenergie dargestellt.

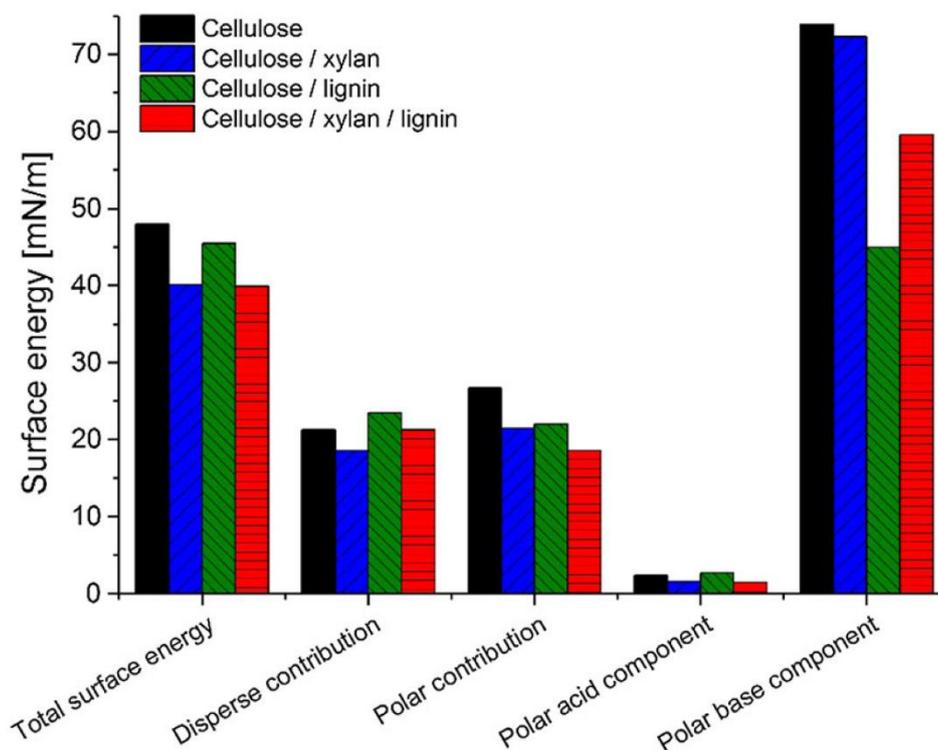


Abbildung 22: Ergebnisse der Messung nach dem Säure-Basen-Modell von Good und van Oss (Nypelö *et al.* 2018)

Diese Oberflächenenergiemessungen sollen eine Antwort auf die erste Forschungsfrage geben (siehe Kapitel 1.2, Seite 12). Die Oberflächenenergien der Fasern liegen im Bereich zwischen 40 – 50 mN/m, was Vergleichswerten aus etablierten Untersuchungen (Luner und Sandell 1969; Shen *et al.* 1998; de Meijer *et al.* 2000; Forsström *et al.* 2005; Gérardin *et al.* 2007; Heng *et al.* 2007; Notley und Norgren 2010) entspricht. Durch unterschiedliche Methoden und Bedingungen

und vor allem durch die Untersuchung eines natürlichen Rohstoffes, der nicht in reiner Form vorzufinden ist, ist es schwierig, einheitliche Werte zu finden oder zu messen. Zellulose weist mit 48 mN/m die höchste Oberflächenenergie auf. Mit zunehmendem Lignin- und Hemizellulosegehalt nimmt diese ab, wobei die Abnahme mit Hemizellulosezunahme wesentlich stärker ist, was sich auch bei der Drei-Komponentenfaser mit jeweils 50% Zellulose, 25% Lignin und 25% Hemizellulose beobachtet wurde.

Nicht nur Lignin und das Vorhandensein von Hemizellulose, sondern auch die geringere Konzentration an Zellulose im Gegensatz zu den anderen Fasern könnte für die geringere Oberflächenenergie verantwortlich sein. Baltazar-y-Jimenez und Bismarck (2007) kamen in ihren Untersuchungen von lignozellulosehaltigen Naturfasern zu der Erkenntnis, dass sich die Oberflächenenergie beinahe linear zum Zellulosegehalt der jeweiligen Faser verhält. Auch Heng *et al.* (2007) fanden heraus, dass mit steigendem Zellulosegehalt die Oberflächenenergie steigt.

Bei der Unterteilung der Oberflächenenergie in den dispersen und polaren Anteil ist deutlich zu erkennen, dass der polare Anteil bei den Zellulosefasern überwiegt. Die Zugabe von Lignin bewirkt einen Anstieg des dispersen Anteils und eine Änderung der Verhältnisse, wodurch der disperse Anteil den Polaren übersteigt. Durch das Vorhandensein von Hemizellulose sinkt aufgrund der geringeren Oberflächenenergie sowohl der disperse als auch der polare Anteil. Der disperse Anteil bei der Drei-Komponentenfaser ist ähnlich hoch wie jener der Zellulosefaser. Die polare Komponente sinkt in diesem Fall, wahrscheinlich aufgrund der geringen polaren Anteile von Lignin und Hemizellulose und durch einen geringeren Anteil an Zellulose.

Rojo *et al.* (2015) beschreiben Lignin als weniger polar und hydrophober als Zellulose. Diese Erkenntnis deckt sich auch gut mit den Ergebnissen der Oberflächenenergiemessungen in dieser Untersuchung (Zellulose hat einen höheren polaren Anteil und Lignin einen höheren dispersen Anteil). Ihre Ergebnisse unterscheiden sich von jenen der vorliegenden Arbeit jedoch sehr stark. So ist der disperse Anteil bei reiner Zellulose am höchsten, sinkt mit steigendem Ligningehalt und der polare Anteil ist bei Zellulose um ein Vielfaches kleiner als der disperse Anteil. Bei den ligninhaltigen Proben ist der relative polare Anteil größer als jener

bei Zellulose. Weiters erklären sie die geringere Oberflächenenergie bei steigendem Ligningehalt durch einen höheren Prozentsatz an C-C und C-H Bindungen. Im Vergleich zu Zellulose ist das Verhältnis von O zu C geringer. Auch Shen *et al.* (1998) kommen zu diesen Ergebnissen bei einem höheren dispersen Anteil bei Zellulose. Notley und Norgren (2010) sowie de Meijer *et al.* (2000) geben ebenso einen höheren dispersen Anteil an, wobei aber jeweils der relative polare Anteil bei Zellulose höher ist als jener von Lignin. Hemizellulose weist auch in der Literatur niedrigere Werte auf als Zellulose und Lignin, sie besteht jedoch aus einem größeren dispersen Anteil (Luner und Sandell 1969; de Meijer *et al.* 2000).

Im Vergleich der sauren und basischen Komponenten nach dem Säure-Basen Modell (Good 1992b; Good und van Oss 1992) im polaren Anteil zeichnet sich sehr deutlich ab, dass die basischen Anteile überwiegen. Vor allem bei Zellulose und Hemizellulose ist dieser Anteil sehr hoch. Klar ersichtlich ist, dass sich durch das Auftreten von Lignin der basische Anteil stark reduziert, hingegen der saure Anteil durch das Vorhandensein von Lignin am höchsten ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Gérardin *et al.* (2007) und Rojo *et al.* (2015). Bei der Untersuchung mikrofibrillierter Zellulosefasern mit einem Restgehalt von Lignin konnten Rojo *et al.* (2015) beobachten, dass der basische Anteil mit zunehmenden Ligningehalt sinkt. Die Behauptungen von Gérardin *et al.* (2007), dass der saure Anteil aufgrund von Carboxylsäure und phenolischen Strukturen gerade bei Lignin und Hemizellulosen im Vergleich zu Zellulose, bei der vorwiegend Hydroxylgruppen vorkommen, höher sein sollte, kann teilweise bestätigt werden. So ist es nur ein wenig überraschend, dass der saure Anteil bei Hemizellulose nicht höher ist als bei Zellulose. Das könnte daran liegen, dass es aufgrund der verschiedenen Prozessschritte bei der Herstellung zu einer Veränderung der Komponenten gekommen ist. Werte für Hemizellulose von de Meijer *et al.* (2000) zum Beispiel, bestätigen aber genauso die Messergebnisse in dieser Arbeit und zeigen sogar eine weitaus höhere basische Komponente als Zellulose. Da in Zellulose hauptsächlich Etherbindungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylgruppen vorkommen, machen Heng *et al.* (2007) diese für den hohen basischen Charakter verantwortlich.

Man kann also zusammenfassen, dass die hier präsentierten Ergebnisse sehr gut mit den Ergebnissen etablierter Studien vergleichbar sind. Nicht ganz so eindeutig festzustellen ist die Verteilung von dispersem und polarem Anteilen der Oberflächenenergie. Insgesamt kann man sagen, obwohl dies nicht ganz mit den Messungen in dieser Arbeit übereinstimmt, dass bei Zellulose, Hemizellulose und Lignin der disperse Anteil überwiegt. Ob ein Stoff schlussendlich polar oder apolar ist, entscheidet schlussendlich der relative polare Anteil, welcher bei den oben erwähnten Vergleichen nicht einheitlich aber größtenteils bei Zellulose höher ist. Somit zeigen auch die hier dargestellten Ergebnisse in die richtige Richtung.

In Anbetracht der Ergebnisse von Colson *et al.* (2018) stimmen diese besser mit den Ergebnissen der Literatur hinsichtlich der polaren und dispersen Anteile überein. Die dispersen Anteile sind verhältnismäßig viel größer als jene der polaren Anteile. In dieser Arbeit sind die Anteile sehr gleichmäßig aufgeteilt.

3.2 Adhäsionsmessungen

Für die Messung der Adhäsion kamen Nanoindentation und die Microbond-Methode zum Einsatz.

3.2.1 Nanoindentation

Zuerst erfolgte die Auswertung der Härtemessungen, um die Gruppen für die Adhäsionsmessung mittels Nanoindentation bilden zu können. Aufgrund der Messungen ergaben sich drei Gruppen. Eine Vorauswahl der Werte erfolgte visuell anhand der Beobachtung des Boxplot Diagramms (siehe Abbildung 23).

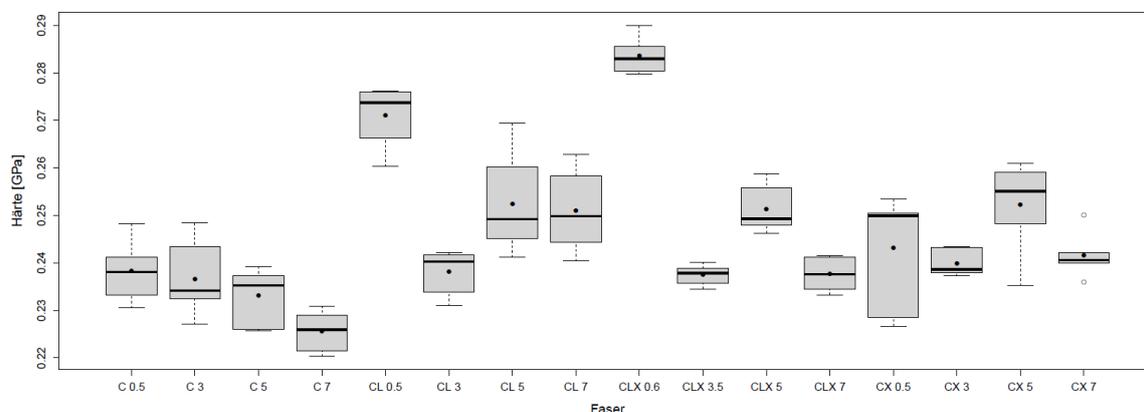


Abbildung 23: Härtemessungen der Fasern geordnet nach Fasertypen

Fasertypen, die sich hinsichtlich ihrer Werte offensichtlich stark von den anderen unterscheiden, wurden vorausgeschieden. In Gruppe 1 und 2 befinden sich Werte, die sich innerhalb der Gruppe nicht unterscheiden, in der dritten Gruppe sind jene Werte, die keiner Gruppe zugeordnet werden konnten beziehungsweise sind es jene Werte, die sich gegenseitig unterscheiden. Die Werte der Fasertypen der einzelnen Gruppen sind bis auf wenige Ausnahmen normalverteilt. Der Kruskal-Wallis Rangsummen Test zeigte keinen Unterschied der Werte innerhalb von Gruppe 1 und Gruppe 2. Die Notwendigkeit für die Gruppeneinteilung wurde bereits in Kapitel 2.4.1 behandelt. Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Härtemessungen in den eingeteilten Gruppen.

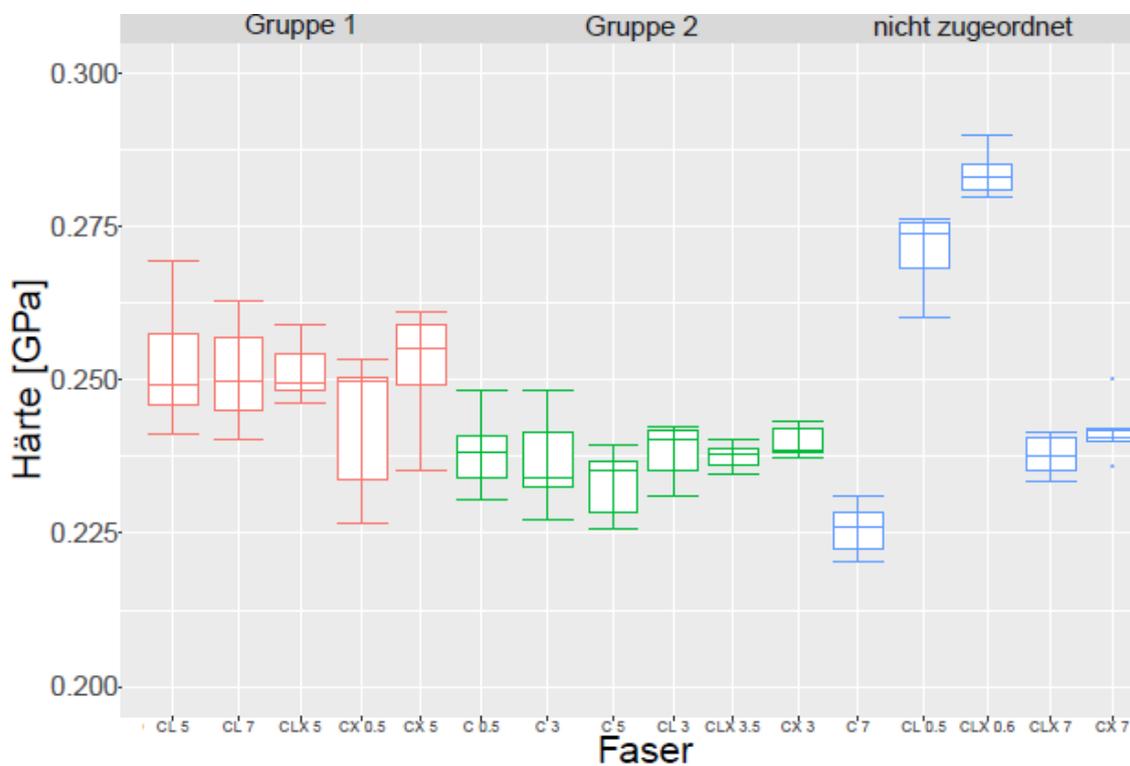


Abbildung 24: Einteilung der Härtemessungen in die unterschiedlichen Gruppen (Gruppe 1 und 2) mit gleicher Härte innerhalb der Gruppe, sowie jene Gruppe mit den Werten die nicht zugeordnet werden können, (C...Zellulose, CL...Zellulose/Lignin, CLX...Zellulose/Lignin/Hemizellulose, CX...Zellulose/Hemizellulose)

In den folgenden Darstellungen werden die Werte der einzelnen Faser-Matrix Kombinationen innerhalb der Gruppen verglichen. Die Nomenklatur der Faser-Matrix Kombinationen wurde hinsichtlich der verwendeten Fasermischung, des *Draw ratios* der verwendeten Faser und des verwendeten Matrix Polymers gewählt.

Beispiel: CLX_5_PE

Fasermischung: Zellulose/Lignin/Hemizellulose

Draw ratio: 5

Polymer Matrix: LDPE-MA (Low Density Polyethylen- Maleinsäureandhydrid)

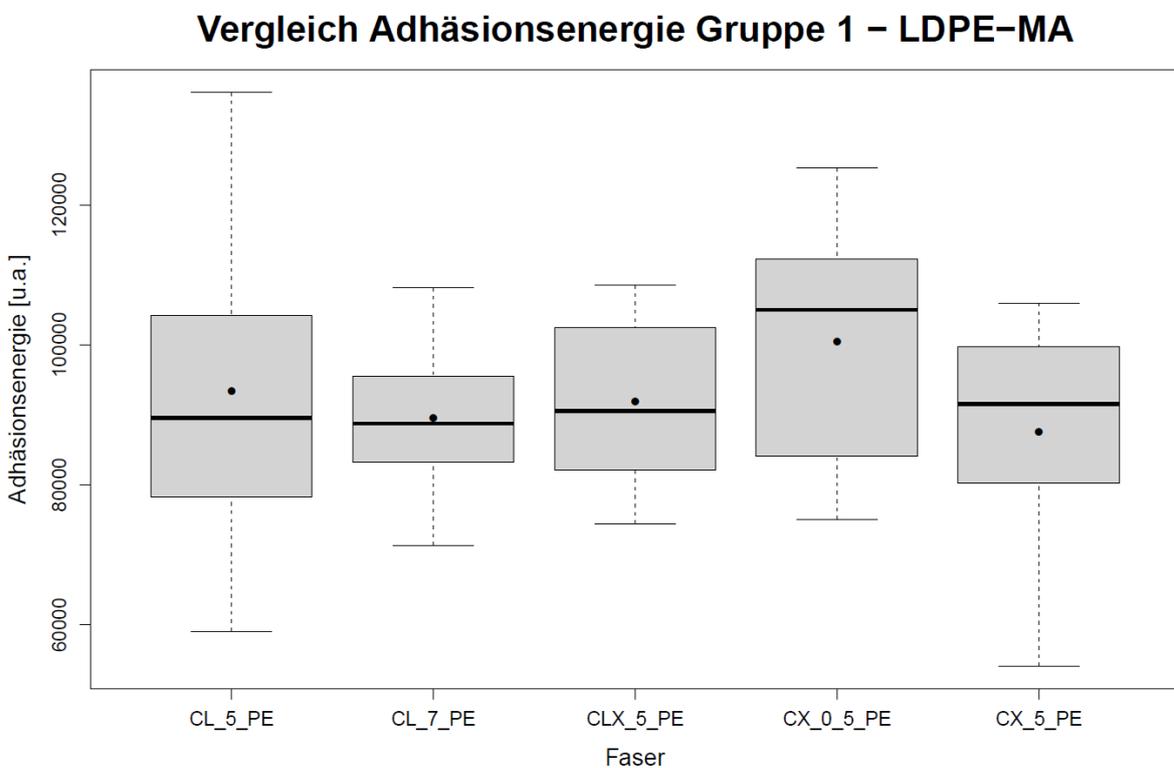


Abbildung 25: Vergleich der Adhäsionsenergie bei LDPE-MA in Gruppe 1 gemessen mittels Nanoindentation

Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen die Ergebnisse der Messungen von Gruppe 1 in LDPE-MA und PLA Matrizen. Bei LDPE-MA sind die Ergebnisse ähnlich und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Dass sich diese Gruppen ähnlich verhalten könnte daran liegen, dass reine Zellulosefasern mit einem höheren polaren Anteil und laut Messungen einer höheren Oberflächenenergie in diesem Vergleich fehlen. Lignin und Hemizellulose verhalten sich wahrscheinlich aufgrund

eines geringeren polaren Anteils als Zellulose in etwa gleich, wobei CLX_5_PE aufgrund des geringen Anteils an Zellulose entsprechend niedrigere Werte aufweisen müsste.

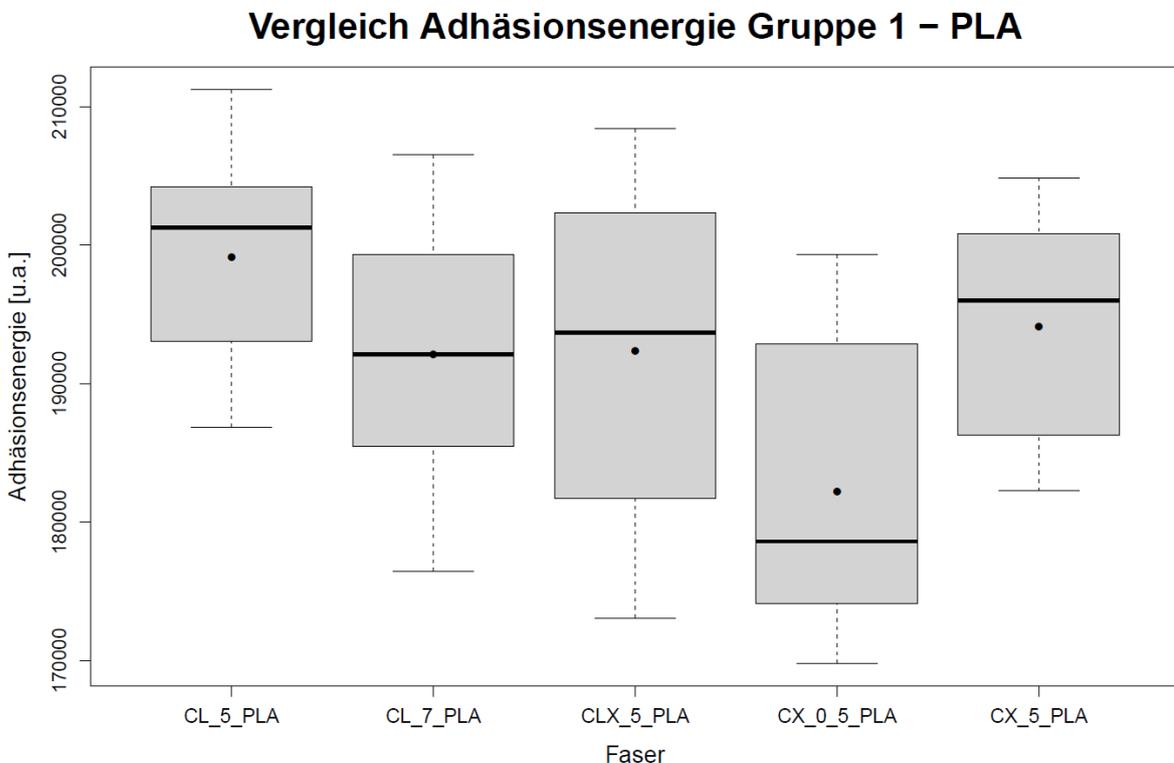


Abbildung 26: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PLA in Gruppe 1 gemessen mittels Nanoindentation

Bei PLA ist es einzig CX_0,5_PLA das sich von CX_5_PLA und CL_5_PLA signifikant unterscheidet. Gesamtheitlich betrachtet weisen die CL Fasern im Schnitt einen höheren Wert auf als die CLX_5_PLA Fasern, wobei die CX Fasern im Durchschnitt den niedrigsten Wert aufweisen. Das könnte damit zusammenhängen, dass die Fasern mit Lignin und somit mit dem eher apolaren PLA besser wechselwirken und höhere Bindungskräfte erzeugen als jene ohne Lignin. Da CLX Fasern den gleichen Anteil an Hemizellulose wie Lignin enthalten, wird vermutet, dass eher das Vorhandensein von Lignin die Haftung erhöht, als dass Hemizellulose diese vermindert. Auch weist die CL Faser bei den Messungen in dieser Arbeit eine höhere Oberflächenenergie als CLX und CX auf. Die Oberflächenenergie von CX und CLX sind beinahe gleich, wobei jene von CX ein klein wenig höher ist. Das spiegelt sich auch bei den Durchschnittswerten der Messungen wieder.

Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen die Ergebnisse der Messungen welche in Gruppe 2 durchgeführt wurden. In dieser Gruppe wurden auch Messungen an C Fasern durchgeführt.

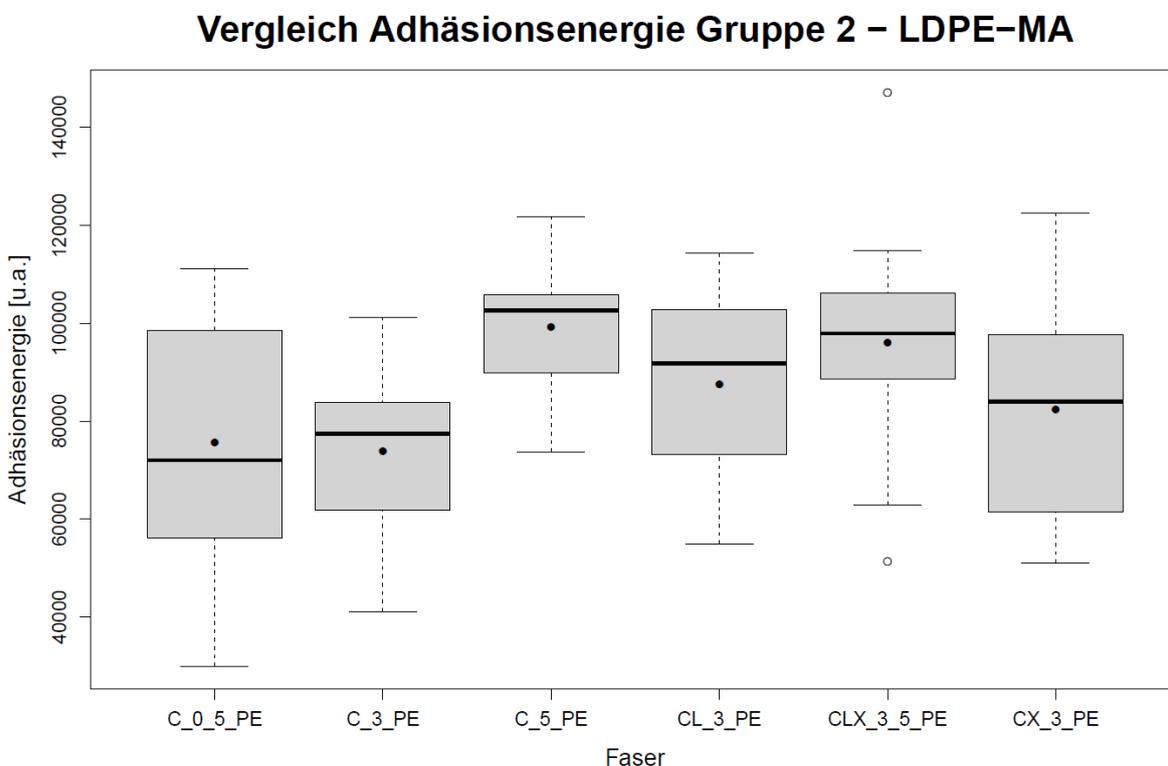


Abbildung 27: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PE in Gruppe 2 gemessen mittels Nanoindentation

Auch in Gruppe 2 weisen die in der LDPE-MA Matrix gemessenen Werte sehr einheitliche Werte auf und unterscheiden sich kaum voneinander. Nur C_5_PE zeigt einen signifikanten Unterschied zu C_0,5_PE und C_3_PE. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass C_5_PE im Durchschnitt die höchste Adhäsionsenergie aufweist und C_0,5_PE und C_3_PE die Niedrigste. Auffallend ist, dass sich gerade Fasern desselben Materials signifikant unterscheiden. Weiters kommt dazu, dass, obwohl sich C_5_PE als einzige Faser von anderen unterscheidet, aufgrund der polaren Charakteristik und der höchsten Oberflächenenergie sie aber zurecht den höchsten Wert der Adhäsionsenergie aufweist. Auch hier ist der Wert von CLX auffällig hoch, da grundsätzlich aufgrund von apolarem Lignin und der niedrigen Werte bei der Zellulose-Hemizellulose Mischung CLX am niedrigsten sein müsste. CX hingegen sollte höhere Werte als CL aufweisen, was wiederum für die höheren Adhäsionsenergien von CLX sprechen würde.

Vergleich Adhäsionsenergie Gruppe 2 – PLA

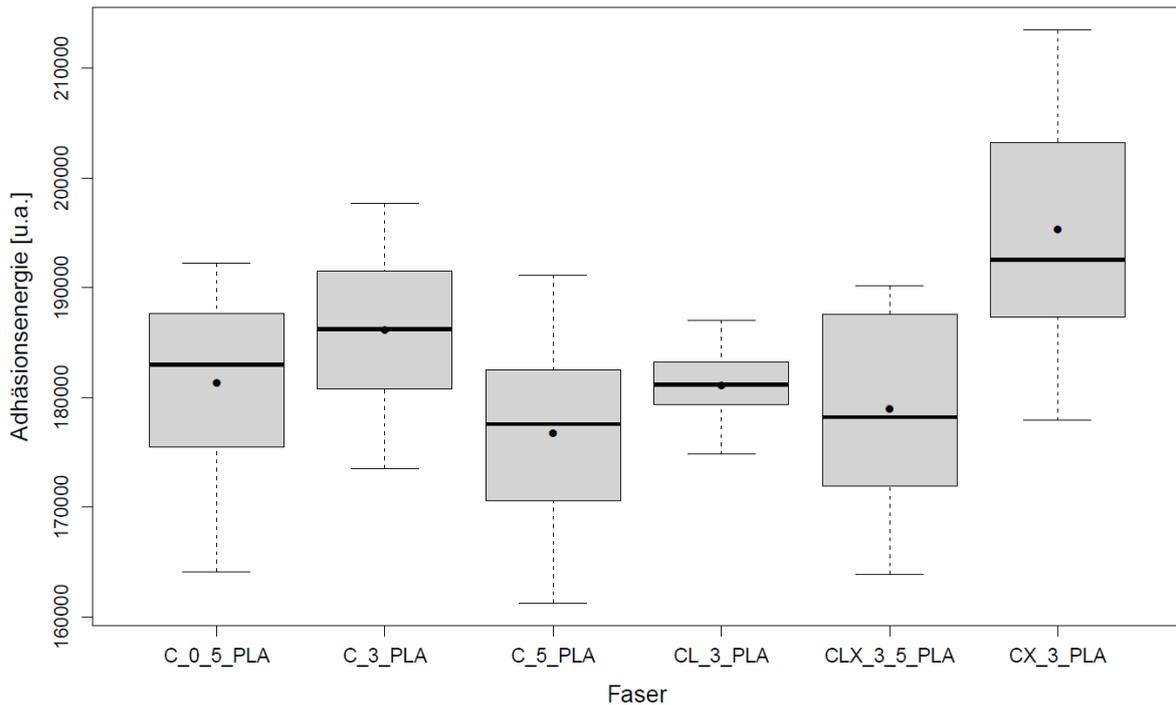


Abbildung 28: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PLA in Gruppe 2 gemessen mittels Nanoindentation

Auffällig in Abbildung 28 in der PLA Matrix ist, dass CX_3_PLA im Vergleich zu den anderen Fasertypen einen sehr hohen Mittelwert der Adhäsionsenergie verzeichnet und sich von ihnen signifikant unterscheidet. Die einzige Ausnahme stellt C_3_PLA dar, welche Ähnlichkeiten mit CX_3_PLA ausweist. Aufgrund des hohen Wertes bei der Hemizellulose Mischung und ähnlichen Werten von Zellulose und den Lignin Mischungen, wäre eine höherer Wert für CLX_3_5_PLA zu erwarten. Andererseits wird gezeigt, dass eventuell Lignin eine gewichtigere Rolle zur Senkung der Adhäsionsenergie spielt als Hemizellulose. Dies wäre jedoch bei apolarem PLA und apolarem Lignin anders zu erwarten.

Gesamtheitlich betrachtet, muss man sagen, dass diese Daten ziemlich schwierig zu interpretieren sind, da diese jedoch ziemlich unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die Erwartungen und Hypothesen sowie oben beschriebenen Theorien aufweisen. Sind die Ergebnisse zwar nicht absolut zwischen PE und PLA vergleichbar, da die Verformungsenergie bei PE aufgrund der geringen Härte und des geringen E-Moduls dementsprechend geringer ist, so sind trotzdem beim relativen Vergleich innerhalb der Gruppen Auffälligkeiten zu erkennen. Gerade bei Gruppe 2 ist sehr schön zu erkennen, dass sich die Werte der Fasertypen zwischen

PLA und PE ziemlich gegensätzlich verhalten. So verzeichnet zum Beispiel C 5 bei PE den höchsten Wert C 0,5 und C 3 sehr niedrige Werte, bei PLA allerdings ist C 5 am Niedrigsten, hingegen C 0,5 und C3 weisen sehr hohe Werte auf. Stellt man ebenso CX 3 zwischen PE und PLA in Gruppe 2 gegenüber ist dieser Wert bei PE vergleichsweise niedrig, bei PLA jedoch eindeutig am höchsten und unterscheidet sich somit auch signifikant, ausgenommen C3, von den anderen.

Ligninhältige Fasern, wie etwa CL und CLX, verhalten sich im Vergleich zu den anderen Fasergruppen gleichmäßiger. Das bedeutet, dass die Veränderung der Adhäsionsenergie verglichen mit den anderen Fasertypen, bei Änderung des Polymers entsprechend geringer ausfällt. Das würde jenen Beschreibungen gerecht werden, die Lignin nicht nur als apolar sondern auch als polar beschreiben und somit Lignin mit beiden Polymeren in gleicher Weise interagiert (Colson *et al.* 2018). Obwohl in diesen Messungen gewisse Trends zu erkennen sind, konnten mit dieser Messmethode keine so eindeutigen Ergebnisse wie in der Untersuchung von Obersriebnig *et al.* (2012) erzielt werden. Ein Vergleich mit den AFM Messungen von Colson *et al.* (2018) mit PLA-Kolloid bestückter Spitze zeigt, dass diese auf gealterten Oberflächen dieser Fasern ebenfalls keine wirklich aussagekräftigen Ergebnisse erreichten. Auf den frischen Oberflächen war jedoch ein Trend erkennbar. Die C Fasern wiesen gemäß den Erwartungen sehr niedrige Werte auf, die CX Fasern hingegen sehr hohe. Betrachtet man einzelne Werte bei den Messungen mit der PLA-Matrix in dieser Untersuchung, sind die Ergebnisse von Colson *et al.* (2018) auf frischen Oberflächen durchaus mit den hier vorliegenden vergleichbar.

3.2.2 Microbond Test

Aufgrund der schwierigen und vor allem aufwendigen Herstellung der Proben, wurde dieser Versuch nur mit jenen Fasern, die den größten Durchmesser beziehungsweise geringsten *Draw ratio* hatten, durchgeführt.

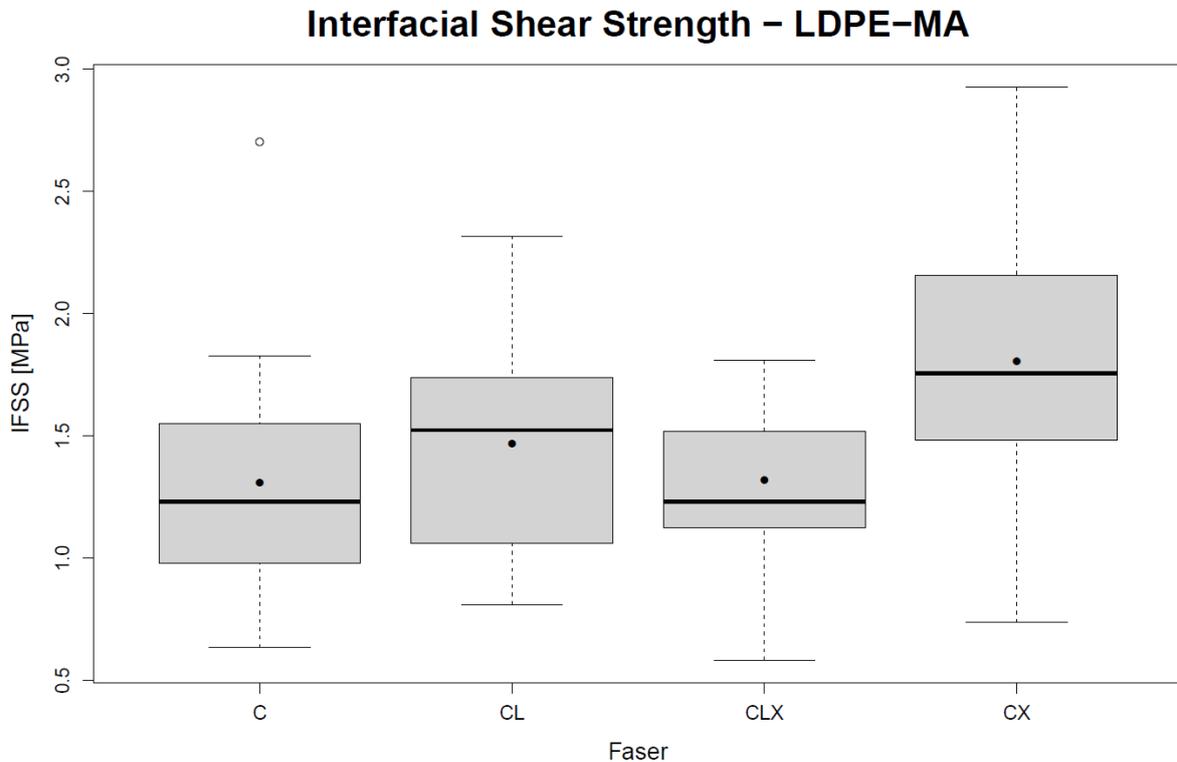


Abbildung 29: Vergleich der IFSS-Werte der Microbond Tests mit LDPE-MA (Stichprobenumfang: C=22, CL=25, CLX=26, CX=25)

Wie deutlich in Abbildung 29 zu erkennen ist, unterscheidet sich CX als einzige Faser von den anderen Fasern signifikant. C, CL und CLX unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Überraschend bei diesem Ergebnis ist, dass C im Durchschnitt den niedrigsten Wert aufweist. Da LDPE-MA mit Maleinsäureanhydrid versetzt ist, wird eine polare Charakteristik erwartet, wodurch sich die Wechselwirkung mit der C Faser verbessern sollte (Domininghaus *et al.* 2012). CX weist laut den Messungen in dieser Arbeit einen ähnlichen hohen polaren Anteil wie CL auf. Letztere hat jedoch einen höheren dispersen Anteil, wodurch dieser Unterschied erklärt werden könnte. Gleiches gilt für CLX, wobei hier auch der polare Anteil eher gering ist, dementsprechend aber auch die Messergebnisse niedriger sind.

Interfacial Shear Strength – PLA

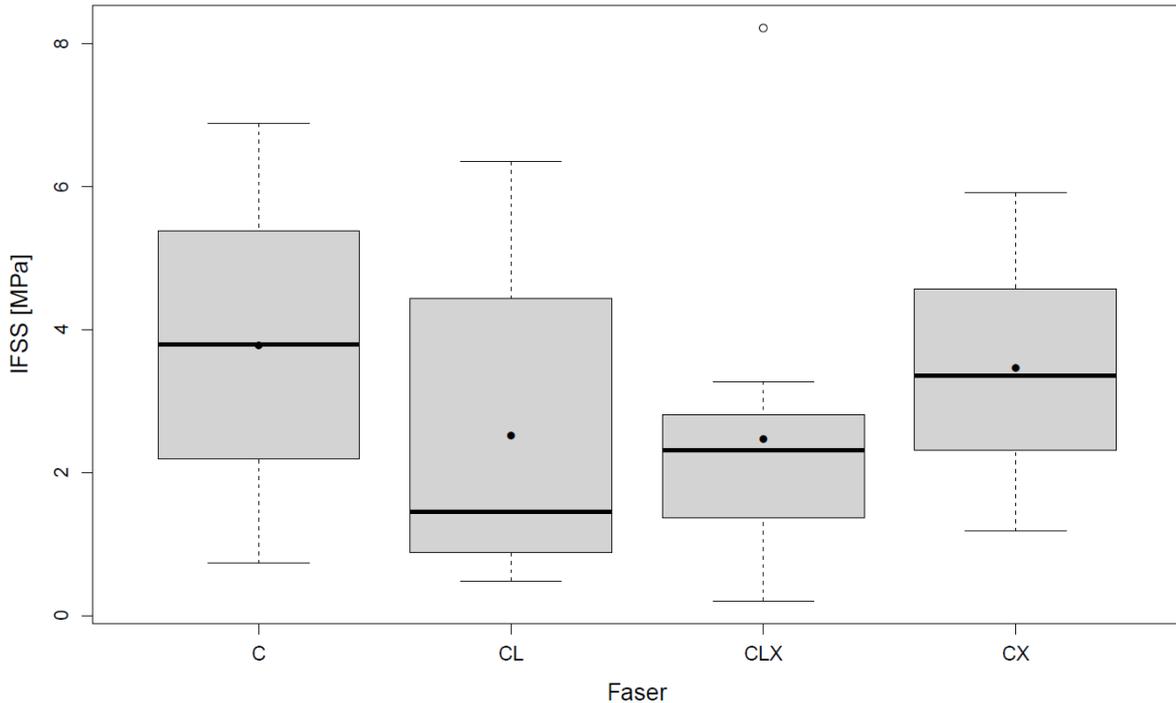


Abbildung 30: Vergleich der IFSS-Werte der Microbond Tests mit PLA (Stichprobenumfang: C=12, CL=12, CLX=12, CX=7)

Die Ergebnisse der IFSS Messungen, welche in Abbildung 30 dargestellt sind, unterscheiden sich grundsätzlich nicht signifikant voneinander und zeigen nicht so hohe Unterschiede wie jene bei den Messungen mit PE. Überraschend ist die Tatsache, dass C hier im Durchschnitt die höheren Werte aufweist und CL eher im niedrigeren Bereich angesiedelt ist. Dies wurde bei PLA aufgrund der eher apolaren Charakteristik von PLA genau andersrum erwartet. C weist bei den Oberflächenenergiemessungen einen eindeutig höheren polaren Anteil und CL einen höheren dispersen Anteil als die anderen Fasern auf. Laut den Ergebnissen der Oberflächenenergiemessungen müssten sich CX und CLX gegensätzlicher verhalten da der polare Anteil bei CX höher als der Disperse ist, hingegen bei CLX dieses Verhältnis eher umgekehrt ist. Die Messungen zeigen jedoch Gegenteiliges.

Interfacial Shear Strength – PU

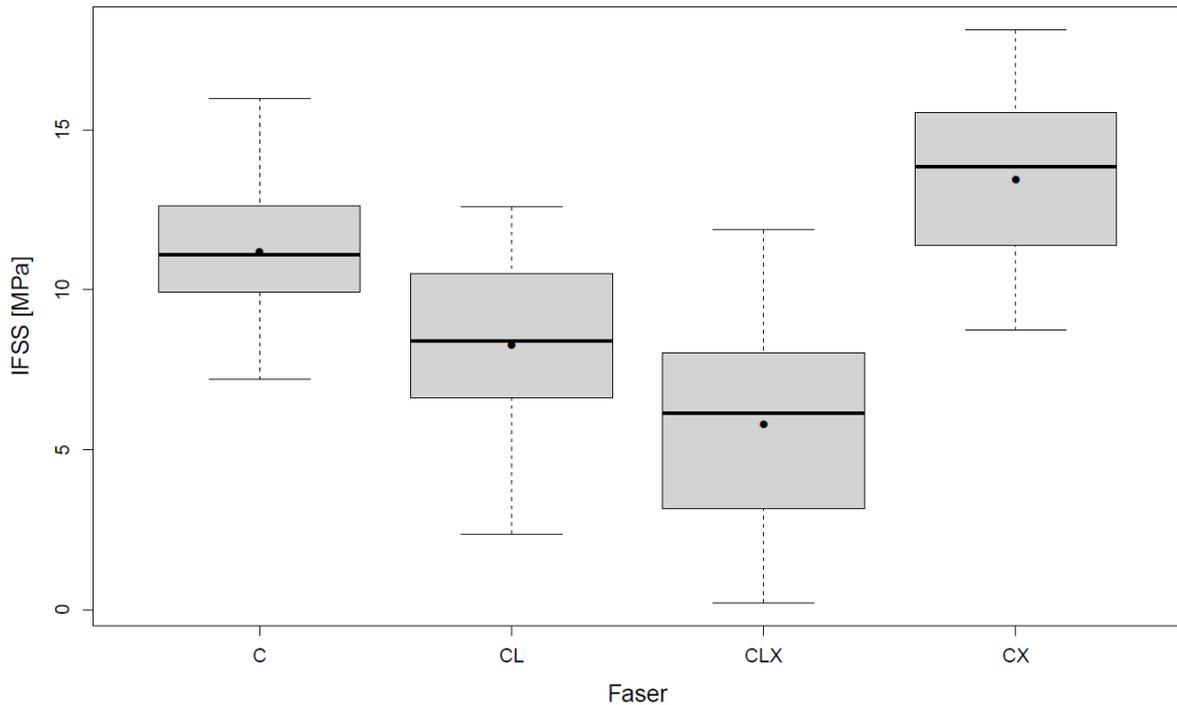


Abbildung 31: Vergleich der Messwerte der Microbond Tests mit PU (Stichprobenumfang: C=25, CL=22, CLX=23, CX=15)

Die Messwerte der Microbond Tests mit PU, dargestellt in Abbildung 31, unterscheiden sich alle signifikant voneinander. Laut Habenicht (2009) besitzt Polyurethan eine sehr hohe Polarität, weshalb die hier abgebildeten Ergebnisse mit den vorangegangenen Oberflächenenergiemessungen in Einklang erscheinen. Danach sollte jedoch der Wert von C aufgrund der höchsten polaren Anteile höher liegen als CX. Auch CX weist einen höheren polaren Anteil als Dispersen auf. Ist zwar der polare Anteil von CL bei den Messungen auch sehr hoch, überwiegt dort aber der disperse Anteil sehr deutlich, was auch den niedrigen Wert zur Folge haben könnte. Bei CLX ist dies ebenso der Fall. Generell ist dabei die Oberflächenenergie geringer, der disperse Anteil aber deutlich höher als der Polare.

Interfacial Shear Strength – UF

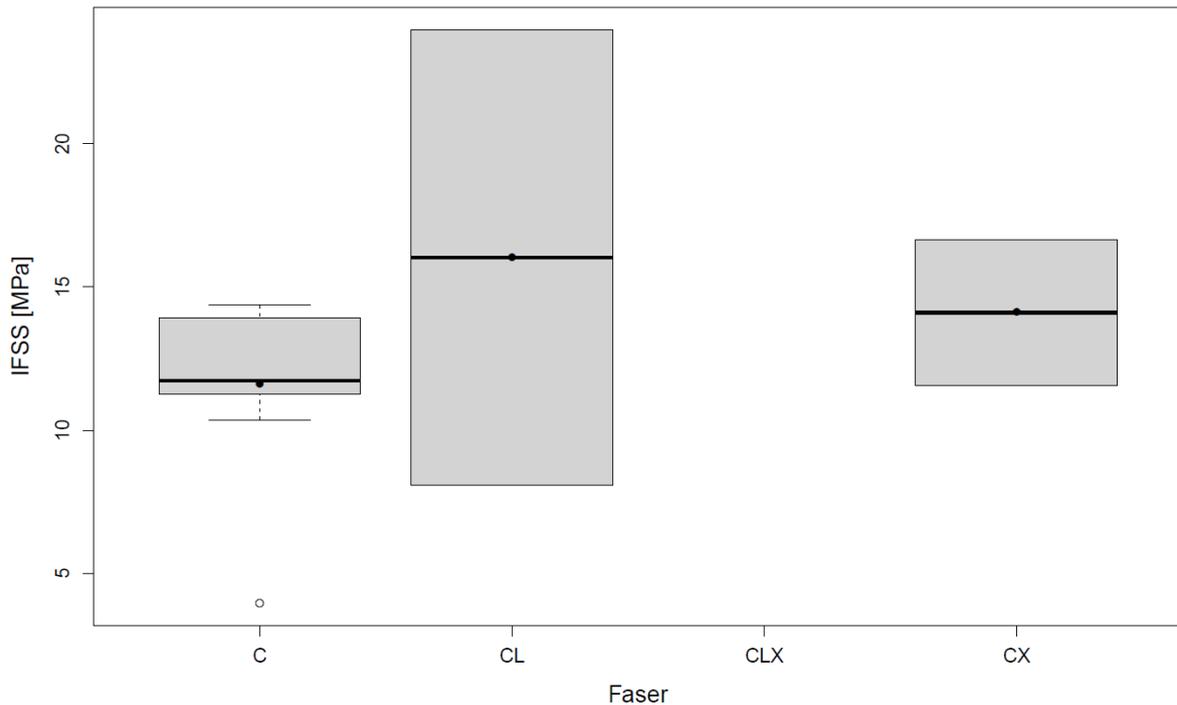


Abbildung 32: Vergleich der Messwerte der Microbond Tests mit UF (Stichprobenumfang: C=10, CL=2, CLX=0, CX=2)

Die Messergebnisse bei UF in Abbildung 32 unterscheiden sich grundsätzlich nicht signifikant voneinander beziehungsweise sind teilweise zu wenig Werte vorhanden, um ordnungsgemäße Prüfungen und Aussagen durchführen zu können. Bei CLX konnten, aufgrund von ausschließlich ungültigen Messungen, keine Werte ermittelt werden. Somit macht es hier sehr wenig Sinn Mutmaßungen über irgendwelche Tendenzen zu machen. Laut Kollmann *et al.* (2012) ist UF den polaren Stoffen hinsichtlich derer Charakteristik zuzuordnen, wodurch C mit dem geringsten Wert im Mittel auch nicht sehr stimmig zu den erwarteten Werten passen würde.

Adusumalli *et al.* (2012) erhielten bei ihren Messungen etwas aussagekräftigere Ergebnisse. Möglicherweise lässt sich das damit begründen, dass sich die Lyocell-Fasern besser für die Messungen eignen. Ein Vergleich zu den anderen Faserarten (Ramie, Glas-Faser) ist auch entsprechend leichter durchzuführen, da sich die Fasern hinsichtlich der höheren Festigkeitseigenschaften deutlich zu einer Regeneratfaser unterscheiden und eine funktionstüchtige Messung zu einem höheren Grad garantieren.

Ein Grund für die geringe Aussagekraft der Ergebnisse könnte sein, dass alle Versuche auf gealterten Oberflächen erprobt wurden. Da die Faseroberflächen jedoch auch bereits bei den Oberflächenenergiemessungen gealtert waren, müssten bei Bestätigung der Hypothesen diese Messungen trotzdem einen Zusammenhang mit den Adhäsionsmessungen erkennen lassen. Wie schon oben erwähnt, hat auch Colson *et al.* (2018) unterschiedliche Oberflächenenergien ermitteln können, welche durchaus mit der Literatur in Einklang zu bringen sind. Dabei wurden die Messungen aber auf gealterten sowie auf frischen Oberflächen durchgeführt. Es zeigte sich ganz klar, dass die Ergebnisse bei den Messungen auf den gealterten Oberflächen nicht aussagekräftig sind und sich beinahe nicht unterscheiden. Die Messungen auf den frischen Oberflächen zeigen jedoch sehr gute Zusammenhänge zu den in ihrer Abhandlung durchgeführten Oberflächenenergiemessungen. Vor allem die höhere Polarität bei Zellulose im Vergleich zu den anderen Bestandteilen wird für die niedrigere Adhäsion mit apolaren PLA verantwortlich gemacht.

Bezugnehmend auf die zweite und dritte Forschungsfrage (siehe Kapitel 1.2, Seite 12) kann die zweite einerseits bejaht werden, da es Unterschiede hinsichtlich der Adhäsion zwischen den unterschiedlichen Fasertypen und Matrixpolymeren gibt. Andererseits waren diese Ergebnisse, wie schon erwähnt, nicht immer eindeutig sowie auch innerhalb eines Fasertyps nicht immer gleich. Obwohl es auch Übereinstimmungen mit der Literatur gibt und somit einige Messungen Glaubwürdigkeit besitzen, kann die Hypothese (siehe Kapitel 1.1, Seite 11) nur teilweise bestätigt werden, da doch einige Resultate vorliegen, die nicht den Erwartungen entsprachen sowie teilweise auch Gegenteiliges zeigen. Auf Basis der in dieser Untersuchung verwendeten Fasern, sowie den nicht sehr aussagekräftigen Ergebnissen, eignet sich die Microbond-Methode nicht wirklich für eine mechanische Bestimmung der Adhäsion dieser Art. In diesem Fall ist das mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die verhältnismäßig geringen Festigkeitseigenschaften der Fasern zurückzuführen. Besser bewährt hat sich die Nanoindentation, da hierbei verlässlichere und mehr mit der Literatur vergleichbare Werte generiert werden konnten.

4 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es sehr schwierig war, die Ergebnisse der verschiedenen Messungen klar nachzuvollziehen und aussagekräftige Zusammenhänge hinsichtlich der Adhäsion, abhängig von den unterschiedlichen Varianten der zusammengeführten Oberflächen zu erkennen. Die Holzbestandteile Zellulose, Lignin und Hemizellulose interagieren nicht in so einer Weise systematisch mit den ausgewählten synthetischen Polymeren, wie man es sich aufgrund ihrer Eigenschaften und Oberflächenenergiemessungen erwarten hätte können. Obwohl das Bestmögliche versucht wurde, könnte dies einerseits mit der sehr schwierigen Probenpräparation zusammenhängen wo minimale Fehler möglicherweise sehr große Auswirkungen auf das Messergebnis haben können. Andererseits könnte auch das Alter der jeweiligen Oberflächen sich auf die Ergebnisse ausgewirkt haben, da es nicht möglich war, sowohl die Oberflächenenergiemessungen als auch die Adhäsionsmessungen zu den gleichen Zeitpunkten durchzuführen.

Der größte Aufwand dieser Untersuchungen lag ganz klar in der Vorbereitung und der Präparation der Proben. Gerade der Umgang mit den sehr feinen Fasern war mit Sorgfalt zu erledigen um die Oberfläche der Fasern nicht zu beeinträchtigen und geeignet für die jeweiligen Prüfungen vorzubereiten. Bei der Vorbereitung der Proben war es, vor allem bei der Nanoindentation, sehr schwierig, die Fasern exakt in gleicher Richtung auszurichten und alle in die gleiche Position zu bringen um idente Voraussetzungen für alle Messungen zu gewährleisten. Aufgrund der unterschiedlichen Messergebnisse beziehungsweise Größenunterschiede zwischen den beiden Polymeren ist sehr deutlich zu erkennen, dass das wahrscheinlich den größten Einfluss auf die Ergebnisse hat, da, wie schon erwähnt, eigentlich die Verformungsenergie gemessen wird. Wie hoch der Anteil der Adhäsion bei diesen Untersuchungen ist, war leider nicht wirklich festzustellen, da hier, obwohl der gleichen Härte, doch unterschiedliche Fasern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und unterschiedlichen Matrixmaterialien getestet und verglichen wurden. Die Messergebnisse variierten zu stark um klare Tendenzen für solch eine Berechnung zu erkennen.

Bei den Microbond Tests lag die Problematik vor allem daran eine geeignete Methode für die Applikation der Tropfen zu finden. Einerseits erfolgte diese aufgrund unterschiedlicher Polymere wie Klebstoffe und Thermoplaste auf unterschiedlicher Weise, andererseits mussten die Tropfen hinsichtlich Geometrie und Größe bestimmte Kriterien erfüllen. Wie vermutet, war das Reißen der Faser aufgrund zu großer Tropfen das Hauptproblem bei den Prüfungen. Aufgrund dieser vielen Einflüsse und unterschiedlichen Gegebenheiten war es auch hier nicht möglich, Vergleiche zwischen den Polymeren und deren Messwerten zu ziehen, sondern immer nur die Fasern untereinander zu vergleichen und Rückschlüsse auf das Verhalten von Faser zu Polymer zu erstellen. Genauso wie bei den Nanoindentationsmessungen, sind relativ verglichen, Gegensätze zwischen den Polymeren zu erkennen, verhalten sich diese aber auch teilweise entgegen den Erwartungen.

Obwohl sich die Ergebnisse bei den Indentermessungen bei einem Vergleich der Gruppen doch sehr gegensätzlich verhalten und somit eine eindeutige Belegung der Hypothese nicht zulassen, ist es besser, die Ergebnisse vereinzelt zu betrachten. Innerhalb einer Gruppe und einer Polymermatrix gibt es durchaus auch Übereinstimmungen mit den gemessenen Oberflächenenergien der Fasern und einzelnen Adhäsionstheorien, auch wenn diese nicht so eindeutig ausgefallen sind wie erwartet und einiges an Interpretationsspielraum zulassen.

Die Ergebnisse der Microbondmessungen stimmen kaum mit der gestellten Hypothese überein. Hierbei tendieren die Ergebnisse sonderlicher Weise eher in die Gegenrichtung. Nur bei den Messungen mit PU lassen sich Übereinstimmungen erkennen. Grund dafür könnte vor allem an der Probenvorbereitung liegen, da es nicht möglich war, eine gleichmäßige Probenqualität zu gewährleisten

Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist zu erwähnen, dass die Methode zur Messung der Adhäsion mittels Nanoindentation durchaus Potenzial hat. Vor allem ist es wichtig, sich mit der Probenpräparation noch ausgiebiger zu beschäftigen um hierbei für eine homogene Qualität zu sorgen. Weiters ist es wichtig für einen gleichen Zustand der Oberfläche, wenn möglich frisch, zu sorgen und so den Faktor *Alterung* und somit eine Veränderung der Oberflächenenergie mit der Zeit auszuschließen.

Die Microbond-Methode ist für diese Art von Fasern eine nicht wirklich geeignete Methode, da diese eine zu geringe Zugfestigkeit aufweisen. Daraus resultierte die hohe Versagensquote der Fasern und somit hohe Anzahl an ungültigen Messungen. Probleme ergeben sich dabei in der Probenvorbereitung, da mit abnehmender Zugfestigkeit die haftende Fläche verkleinert werden muss, was wiederum in einem kleineren Tropfen resultiert. Das führt zu schwierigeren und komplizierteren Applikationsmethoden und einer ungleichmäßigeren Probenqualität. Weiters ist es schwierig die Proben hinsichtlich Größe und Form gleich zu gestalten. All diese Umstände führten wahrscheinlich auch dazu, dass die Ergebnisse nicht den Erwartungen und der Richtigkeit entsprachen.

5 Literaturverzeichnis

Adusumalli, R.-B., Reifferscheid, M., Weber, H.K., Roeder, T., Sixta, H., Gindl, W. (2012) 'Shear strength of the lyocell fiber/polymer matrix interface evaluated with the microbond technique', *Journal of Composite Materials*, 46(3), 359–367.

Adusumalli, R.-B., Weber, H.K., Roeder, T., Sixta, H., Gindl, W. (2010) 'Evaluation of Experimental Parameters in the Microbond Test with Regard to Lyocell Fibers', *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(15), 2356–2367.

Bailey, A.G. (1998) 'The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating', *Journal of Electrostatics*, 45(2), 85–120.

Baker, S.P., Liu, J. (2016) 'Nanoindentation Techniques', in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier: 1-9.

Baldan, A. (2012) 'Adhesion phenomena in bonded joints', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 38, 95–116.

Baltazar-y-Jimenez, A., Bismarck, A. (2007) 'Wetting behaviour, moisture up-take and electrokinetic properties of lignocellulosic fibres', *Cellulose*, 14(2), 115–127.

Brebu, M., Vasile, C. (2010) 'THERMAL DEGRADATION OF LIGNIN-A REVIEW', *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(9), 353–363.

Butt, M.A., Chughtai, A., Ahmad, J., Ahmad, R., Majeed, U., Khan, I.H. (2008) 'Theory of Adhesion and its Practical Implications A critical Review', *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, 21–45.

Cai, T., Zhang, H., Guo, Q., Shao, H., Hu, X. (2010) 'Structure and properties of cellulose fibers from ionic liquids', *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 1047–1053.

Ciolacu, D., Popa, V.I. (2011) 'Cellulose Allomorphs; Structure, Accessibility, and Reactivity', *Environmental Engineering and Management Journal*, 10(3), 467-468

Colson, J., Pettersson, T., Asaadi, S., Sixta, H., Nypelö, T., Mautner, A., Konnerth, J. (2018) 'Adhesion properties of regenerated lignocellulosic fibres towards poly(lactic acid) microspheres assessed by colloidal probe technique', *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 819–829.

Davidson, T.C., Newman, R.H., Ryan, M.J. (2004) 'Variations in the fibre repeat between samples of cellulose I from different sources', *Carbohydrate Research*, 339(18), 2889–2893.

Derjaguin, B.V., Aleinikova, I.N., Toporov, Yu.P. (1969) 'On the role of electrostatic forces in the adhesion of polymer particles to solid surfaces', *Powder Technology*, 2(3), 154–158.

Dinand, E., Vignon, M., Chanzy, H., Heux, L. (2002) 'Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II', *Cellulose*, 9(1), 7–18.

Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T. (2012) *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.

Donaldson, L.A. (2001) 'Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view', *Phytochemistry*, 57(6), 859–873.

Drago, R.S., Vogel, G.C., Needham, T.E. (1971) 'Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation', *Journal of the American Chemical Society*, 93(23), 6014–6026.

Dunky, M., Niemz, P. (2002) 'Theorie und Grundlagen der Verleimung und der Prüfung von Holzwerkstoffen', in *Holzwerkstoffe und Leime*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 615-644.

Fergus, B.J., Procter, A.R., Scott, J. a. N., Goring, D. a. I. (1969) 'The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy', *Wood Science and Technology*, 3(2), 117–138.

Fink, H.-P., Weigel, P., Purz, H.J., Ganster, J. (2001) 'Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions', *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1473–1524.

Firgo, H., Schuster, C.K., Suchomel, F., Männer, J., Burrow, T., Abu-Rous, M. (2006) 'THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF TENCEL® - A CURRENT UPDATE', *Lenzinger Berichte*, 85, 22–30.

Forsström, J., Eriksson, M., Wågberg, L. (2005) 'A new technique for evaluating ink–cellulose interactions: initial studies of the influence of surface energy and surface roughness', *Journal of Adhesion Science and Technology*, 19(9), 783–798.

Fowkes, F.M. (1981) 'Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion', in *Tribology Series*, Elsevier: 119-137.

Fowkes, F.M., Mostafa, M.A. (1978) 'Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption', *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17(1), 3–7.

Frey-Wyssling, A. (1936) 'Der Aufbau der Pflanzlichen Zellwände', *Protoplasma*, 25(1), 261–300.

Frihart, C.R. (2012) 'Wood Adhesion and Adhesives', in *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press: London, New York, 255-319.

- Gardner, D.J. (2006) 'Adhesion Mechanisms of Durable Wood Adhesive Bonds', in *Characterization of the Cellulosic Cell Wall*, Blackwell Publishing Ltd: Ames, Iowa, 254–265.
- Gardner, D.J., Blumentritt, M., Wang, L., Yildirim, N. (2014) 'Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding: A Critical Review', in *Progress in Adhesion and Adhesives*, John Wiley & Sons: New Jersey, 125–168.
- Gardner, D.J., Generalla, N.C., Gunnells, D.W., Wolcott, M.P. (1991) 'Dynamic wettability of wood', *Langmuir*, 7(11), 2498–2502.
- Gérardin, P., Petrič, M., Petrissans, M., Lambert, J., Ehrhardt, J.J. (2007) 'Evolution of wood surface free energy after heat treatment', *Polymer Degradation and Stability*, 92(4), 653–657.
- Gindl, M., Reiterer, A., Sinn, G., Stanzl-Tschegg, S.E. (2004) 'Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood', *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62(4), 273–280.
- Good, R.J. (1992a) 'Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review', *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12), 1269–1302.
- Good, R.J. (1992b) 'Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review', *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12), 1269–1302.
- Good, R.J., van Oss, C.J. (1992) 'The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies', in *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Springer US: Boston, 1–27.
- Habenicht, G. (2009) *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer-Verlag: Berlin.
- Habenicht, G. (2016) *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei: Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*, Springer Vieweg: Wiesbaden.
- Hameed, M., Roffael, E. (1999) 'Über die Benetzbarkeit von Splint- und Kernholz der Kiefer, Douglasie und Lärche', *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57(4), 287–293.
- Hauru, L.K.J., Hummel, M., Michud, A., Sixta, H. (2014) 'Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution', *Cellulose*, 21(6), 4471–4481.
- Heng, J.Y.Y., Pearse, D.F., Thielmann, F., Lampke, T., Bismarck, A. (2007) 'Methods to determine surface energies of natural fibres: a review', *Composite Interfaces*, 14(7–9), 581–604.
- Herzele, S., van Herwijnen, H.W.G., Edler, M., Gindl-Altmatter, W., Konnerth, J. (2018) 'Cell-layer dependent adhesion differences in wood bonds', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, 21–29.

Huang, C.-L., Lindström, H., Nakada, R., Ralston, J. (2003) 'Cell wall structure and wood properties determined by acoustics - a selective review', *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61(5), 321–335.

Hysitron (2016) *In-Situ SPM Imaging*, Information Sheet, Minneapolis, available: <https://www.hysitron.com/products-services/options-upgrades/spm-imaging-closed-loop-scanner> [accessed 14 Jul 2016].

Kaelble, D.H. (1970) 'Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids', *The Journal of Adhesion*, 2(2), 66–81.

Kelley, S.S., Rials, T.G., Snell, R., Groom, L.H., Sluiter, A. (2004) 'Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood', *Wood Science and Technology*, 38(4), 257–276.

Kollmann, F.F.P., Kuenzi, E.W., Stamm, A.J. (1975) *Principles of Wood Science and Technology: II Wood Based Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Kreze, T., Malej, S. (2003) 'Structural Characteristics of New and Conventional Regenerated Cellulosic Fibers', *Textile Research Journal*, 73(8), 675–684.

Kroon-Batenburg, L.M.J., Kroon, J. (1997) 'The crystal and molecular structures of cellulose I and II', *Glycoconjugate Journal*, 14(5), 677–690.

Krüss GmbH (2018) Methode nach Owens, Wendt, Rabel & Kaelble (OWRK) - KRÜSS GmbH [online], available: <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/methode-nach-owens-wendt-rabel-und-kaelble-owrk/> [accessed 4 May 2019].

Lapierre, C. (1993) 'Application of New Methods for the Investigation of Lignin Structure', in *Forage Cell Wall Structure and Digestibility*, American Society of Agronomy: Madison, 133–166.

Li, X., Bhushan, B. (2002) 'A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications', *Materials Characterization*, 48(1), 11–36.

Loubinoux, D., Chaunis, S. (1987) 'An Experimental Approach to Spinning New Cellulose Fibers with N-Methylmorpholine-Oxide as a Solvent', *Textile Research Journal*, 57(2), 61–65.

Luner, P., Sandell, M. (1969) 'The wetting of cellulose and wood hemicelluloses', *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 28(1), 115–142.

de Meijer, M., Haemers, S., Cobben, W., Militz, H. (2000) 'Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species', *Langmuir*, 16(24), 9352–9359.

Michud, A., Tantt, M., Asaadi, S., Ma, Y., Netti, E., Kääriäinen, P., Persson, A., Berntsson, A., Hummel, M., Sixta, H. (2015) 'Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell', *Textile Research Journal*, 86(5), 543-552.

Miller, B., Gaur, U., Hirt, D.E. (1991) 'Measurement and mechanical aspects of the microbond pull-out technique for obtaining fiber/resin interfacial shear strength', *Composites Science and Technology*, 42(1), 207-219.

Miller, B., Muri, P., Rebenfeld, L. (1987) 'A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface', *Composites Science and Technology*, 28(1), 17-32.

Miller, B., Penn, L.S., Hedvat, S. (1983) 'Wetting force measurements on single fibers', *Colloids and Surfaces*, 6(1), 49-61.

Miller, R.B. (1999) 'Structure of Wood', in *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material.*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, 463.

Mittal, K.L. (1977) 'The role of the interface in adhesion phenomena', *Polymer Engineering and Science*, 17(7), 467-473.

Müller, B., Gebert-Germ, M., Russler, A. (2012) 'Viscont HT - The future of high performance viscose filaments and their textile applications', *Lenzinger Berichte*, 90, 64-71.

Notley, S.M., Norgren, M. (2010) 'Surface Energy and Wettability of Spin-Coated Thin Films of Lignin Isolated from Wood', *Langmuir*, 26(8), 5484-5490.

Nypelö, T., Asaadi, S., Kneidinger, G., Sixta, H., Konnerth, J. (2018) 'Conversion of wood-biopolymers into macrofibers with tunable surface energy via dry-jet wet-spinning', *Cellulose*, 25(9), 5297-5307.

Obersriebnig, M., Veigel, S., Gindl-Altmutter, W., Konnerth, J. (2012) 'Determination of adhesive energy at the wood cell-wall/UF interface by nanoindentation (NI)', *Holzforschung*, 66, 781-787.

Oliver, W.C., Pharr, G.M. (1992) 'An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments', *Journal of materials research*, 7(6), 1564-1583.

van Oss, C.J. (1988) 'Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems', *Chemical Reviews*, 88(6), 927-941.

van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J. (1987) 'Monopolar surfaces', *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 35-64.

- Owens, D.K., Wendt, R.C. (1969) 'Estimation of the surface free energy of polymers', *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741–1747.
- Pandey, K.K. (1999) 'A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy', *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), 1969–1975.
- Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., de la Rubia, T., Martínez, J. (2002) 'Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview', *International Microbiology*, 5(2), 53–63.
- Pettersen, R.C. (1984) 'The Chemical Composition of Wood', in *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society: Washington DC, 57–126.
- Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C., Santana, R.M.C. (2012) 'Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size', *Bioresource Technology*, 109, 148–153.
- Rabel, W. (1971) 'Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren', *Farbe und Lack*, 77(10), 997–1005.
- Rojo, E., Soledad Peresin, M., W. Sampson, W., C. Hoeger, I., Vartiainen, J., Laine, J., J. Rojas, O. (2015) 'Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films', *Green Chemistry*, 17(3), 1853–1866.
- Ryge, G., Foley, D.E., Fairhurst, C.W. (1961) 'Micro-indentation Hardness', *Journal of Dental Research*, 40(6), 1116–1126.
- Šauperl, O., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V. (2009) 'Cotton Cellulose 1, 2, 3, 4 Buthanetetracarboxylic Acid (BTCA) Crosslinking Monitored by some Physical-chemical Methods', *Textile Research Journal*, 79(9), 780–791.
- Schröder, B. (2014) *Kunststoffe für Ingenieure: ein Überblick*, Springer Vieweg: Wiesbaden.
- Schuh, C.A. (2006) 'Nanoindentation studies of materials', *Materials Today*, 9(5), 32–40.
- Schultz, J., Nardin, N. (2002) 'Theories and Mechanisms of Adhesion', in *ADHESION PROMOTION TECHNIQUES Technological Applications*, Marcel Dekker Inc.: New York, Basel.
- Sharpe, L.H., Schonhorn, H. (1963) 'Theory Gives Direction to Adhesion Work: New theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive', *Chemical & Engineering News*, 41(15), 67–88.

- Shen, L., Patel, M.K. (2010) 'Life cycle assessment of man-made cellulose fibers', *Lenzinger Berichte*, 88, 1–59.
- Shen, W., Parker, I.H., Sheng, Y.J. (1998) 'The effects of surface extractives and lignin on the surface energy of eucalypt kraft pulp fibres', *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12(2), 161–174.
- Shewmon, P. (2016) *Diffusion in Solids*, Springer International Publishing.
- Shi, S.Q., Gardner, D.J. (2001) 'Dynamic Adhesive Wettability of Wood', *Wood and Fiber Science*, 33(1), 58–68.
- Sixta, H., Michud, A., Hauru, L., Asaadi, S., Ma, Y., King, A.W.T., Kilpeläinen, I., Hummel, M. (2015) 'Ioncell-F: A High-strength regenerated cellulose fibre', *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(1), 43–57.
- Stepan, A.M., Michud, A., Hellstén, S., Hummel, M., Sixta, H. (2016) 'IONCELL-P&F: Pulp Fractionation and Fiber Spinning with Ionic Liquids', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(29), 8225–8233.
- Thielemans, W., Wool, R.P. (2004) 'Butyrate kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 327–338.
- Tieke, B. (2014) *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons.
- Tomani, P., Axegård, P., Berglin, N., Lovell, A., Nordgren, D. (2011) 'INTEGRATION OF LIGNIN REMOVAL INTO A KRAFT PULP MILL AND USE OF LIGNIN AS A BIOFUEL', *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(7–8), 533–540.
- Voyutskii, S.S., Voiutskii, S.S. (1963) *Autohesion and adhesion of high polymers*, Interscience Publishers: New York.
- Wang, S., Lu, A., Zhang, L. (2016) 'Recent advances in regenerated cellulose materials', *Progress in Polymer Science*, 53, 159–206.
- Westermarck, U., Lidbrandt, O., Eriksson, I. (1988) 'Lignin distribution in spruce determined by mercurization with SEM-EDXA technique', *Wood Science and Technology*, 22(3), 243–250.
- Wilhelmy, L. (1863) 'Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers', *Annalen der Physik*, 195(6), 177–217.
- Winter, A., Andorfer, L., Herzele, S., Zimmermann, T., Saake, B., Edler, M., Griesser, T., Konnerth, J., Gindl-Altmutter, W. (2017) 'Reduced polarity and improved dispersion of microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and hemicellulose', *Journal of Materials Science*, 52(1), 60–72.

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. (2012) 'Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications', in *Biomedical Science, Engineering and Technology*, InTech: 247–282.

Young, T. (1805) 'An essay on the cohesion of fluids', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.

Zhou, X., Frazier, C.E. (2001) 'Double labeled isocyanate resins for the solid-state NMR detection of urethane linkages to wood', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 21(3), 259–264.

Zugenmaier, P. (2001) 'Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers', *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1341–1417.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modelle der mechanischen Verankerung (Gardner <i>et al.</i> 2014)	19
Abbildung 2: Darstellung des Zusammenhanges der Oberflächenenergien mit einem Tropfen auf einer festen Oberfläche (Schultz and Nardin 2002)	22
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise nach der Theorie von OWKR (Krüss GmbH 2018)	23
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Microbond Tests (Adusumalli <i>et al.</i> 2012)	27
Abbildung 5: Mechanische Eigenschaften der Fasern - Zugfestigkeit, E-Modul, Molekülkettenorientierung und Dehnung, Schwarz=Zellulose, Blau=Zellulose/Hemizellulose, Grün=Zellulose/Lignin, Rot=Zellulose/Hemizellulose/Lignin (Nypelö <i>et al.</i> 2018)	29
Abbildung 6: Polyaddition von Harnstoff und Formaldehyd zu Monomethylolharnstoff oder Dimethylolharnstoff (Habenicht 2009)	30
Abbildung 7: Polykondensation unter Abspaltung von Wasser führt zur Kettenbildung (Habenicht 2009)	30
Abbildung 8: Bildung eines Urethans (Habenicht 2009)	31
Abbildung 9: Bildung von Polyurethan (Habenicht 2009)	31
Abbildung 10: Grundstruktur von LD-PE (Domininghaus <i>et al.</i> 2012)	32
Abbildung 11: Polymerisation von Polymilchsäure (Domininghaus <i>et al.</i> 2012) ...	32
Abbildung 12: Zeigt die Fasern am Probenhalter jeweils vor und nach der Messung (a/b: C, c/d: CX, e/f: CL, g/h: CLX (Nypelö <i>et al.</i> 2018)	33
Abbildung 13: Ultramikrotom beim Schneiden einer Probe	36
Abbildung 14: Nanoindenter bei der Messung, links: Prüfvorrichtung inklusive Spitze, rechts: Mikroskop	37

Abbildung 15: Einstich der Indenterspitze in der Faseroberfläche zur Messung der Härte und des E-Moduls (Bild: 20 x 20 µm).....	38
Abbildung 16: Einstich mit der Indenterspitze zwischen Faser und Polymer (Bild: 10x10 µm)	39
Abbildung 17: Zeigt den schematischen Verlauf der Indenterprüfung. Zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit wurde die Fläche unter der Zeit-Weg Kurve berechnet	41
Abbildung 18: Aufgeklappter Probenträger mit eingeklebter Faser	42
Abbildung 19: Probe unter dem Mikroskop bei der Applizierung eines Tropfens .	42
Abbildung 20: Vermessung des Faserdurchmessers und der Tropfengröße	43
Abbildung 21:Prüfaufbau Microbond-Test inklusive Kamera, Probenhalter und spezieller Vorrichtung mit Klängen und Zustellschraube	44
Abbildung 22: Ergebnisse der Messung nach dem Säure-Basen-Modell von Good und van Oss (Nypelö <i>et al.</i> 2018).....	45
Abbildung 23: Härtemessungen der Fasern geordnet nach Fasertypen	48
Abbildung 24: Einteilung der Härtemessungen in die unterschiedlichen Gruppen (Gruppe 1 und 2) mit gleicher Härte innerhalb der Gruppe, sowie jene Gruppe mit den Werten die nicht zugeordnet werden können, (C...Zellulose, CL...Zellulose/Lignin, CLX...Zellulose/Lignin/Hemizellulose, CX...Zellulose/Hemizellulose).....	49
Abbildung 25: Vergleich der Adhäsionsenergie bei LDPE-MA in Gruppe 1 gemessen mittels Nanoindentation	50
Abbildung 26: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PLA in Gruppe 1 gemessen mittels Nanoindentation.....	51
Abbildung 27: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PE in Gruppe 2 gemessen mittels Nanoindentation.....	52

Abbildung 28: Vergleich der Adhäsionsenergie bei PLA in Gruppe 2 gemessen mittels Nanoindentation.....	53
Abbildung 29: Vergleich der IFSS-Werte der Microbond Tests mit LDPE-MA (Stichprobenumfang: C=22, CL=25, CLX=26, CX=25).....	55
Abbildung 30: Vergleich der IFSS-Werte der Microbond Tests mit PLA (Stichprobenumfang: C=12, CL=12, CLX=12, CX=7)	56
Abbildung 31: Vergleich der Messwerte der Microbond Tests mit PU (Stichprobenumfang: C=25, CL=22, CLX=23, CX=15).....	57
Abbildung 32: Vergleich der Messwerte der Microbond Tests mit UF (Stichprobenumfang: C=10, CL=2, CLX=0, CX=2)	58

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Begriffe und Zusammenhänge mit der elektrostatischen Adhäsion (Gardner <i>et al.</i> 2014)	20
Tabelle 2: Zusammensetzung der unterschiedlichen Fasertypen (Nypelö <i>et al.</i> 2018)	28
Tabelle 3: Daten der verwendeten Flüssigkeiten für die Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiemessungen (Krüss Software Laboratory Desktop Version 3.2.3068 database)	35
Tabelle 4: Prüfung auf Normalverteilung der Härtemessungen mittels Shapiro- Wilk-Test	76
Tabelle 5: Test auf Unterscheidung der eingeteilten Gruppen mittels Kruskal- Wallis-Test	77
Tabelle 6: Prüfung auf Normalverteilung der Adhäsionsarbeitsmessungen bei LDPE-MA mittels Shapiro-Wilk-Test.....	78
Tabelle 7: Prüfung auf Normalverteilung der Adhäsionsarbeitsmessungen bei PLA mittels Shapiro-Wilk-Test	79
Tabelle 8: Prüfung der Varianzhomogenität der Adhäsionsarbeitsmessungen bei LDPE-MA mittels Levene-Test	79
Tabelle 9: Prüfung der Varianzhomogenität der Adhäsionsarbeitsmessungen bei PLA mittels Levene-Test	80
Tabelle 10: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 1 bei PLA mittels ANOVA.....	80
Tabelle 11: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 1 bei LDPE-MA mittels ANOVA.....	81
Tabelle 12: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 2 bei PLA mittels ANOVA.....	82

Tabelle 13: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 2 bei PLA mittels ANOVA.....	83
Tabelle 14: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit PU mittels Shapiro-Wilk-Test.....	84
Tabelle 15: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit UF mittels Shapiro-Wilk-Test.....	84
Tabelle 16: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit LDPE-MA mittels Shapiro-Wilk-Test	85
Tabelle 17: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit PLA mittels Shapiro-Wilk-Test	85
Tabelle 18: Test auf Unterscheidung der Microbondmessungen in den Polymergruppen mittels Kruskal-Wallis-Test.....	86
Tabelle 19: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PU mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test.....	86
Tabelle 20: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit UF mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test.....	87
Tabelle 21: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PE mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test.....	88
Tabelle 22: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PLA mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test.....	88

8 Anhang

8.1 Nanonindentation

8.1.1 Härtemessungen

Tabelle 4: Prüfung auf Normalverteilung der Härtemessungen mittels Shapiro-Wilk-Test

Prüfung auf Normalverteilung Härte – Shapiro-Wilk-Test		
Probe	p-Wert	Normalverteilung
C		
0,5	0,8998	ja
C 3	0,6362	ja
C 5	0,1197	ja
C 7	0,7547	ja
CX 0,5	0,0160	nein
CX 3	0,0435	nein
CX 5	0,2385	ja
C 7	0,2680	ja
CL 0,5	0,1037	ja
CL 3	0,1227	ja
CL 5	0,5032	ja
CL 7	0,8638	ja
CLX 0,5	0,5790	ja
CLX 3	0,8908	ja
CLX 5	0,2790	ja
CLX 7	0,5140	ja

Tabelle 5: Test auf Unterscheidung der eingeteilten Gruppen mittels Kruskal-Wallis-Test

Test auf Unterscheidung Härte – Kruskal-Wallis-Test		
Gruppe	p-Wert	Unterschied
Gruppe 1	0,8542	nein
Gruppe 2	0,3876	nein

8.1.2 Adhäsionsmessungen

Tabelle 6: Prüfung auf Normalverteilung der Adhäsionsarbeitsmessungen bei LDPE-MA mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C PE 0,5	0,4008	ja
C PE 3	0,9473	ja
C PE 5	0,7674	ja
CX PE 0,5	0,2158	ja
CX PE 3	0,5539	ja
CX PE 5	0,3427	ja
CL PE 3	0,4669	ja
CL PE 5	0,5422	ja
CL PE 7	0,9100	ja
CLX PE 0,5	0,4333	ja
CLX PE 3	0,4616	ja
CLX PE 5	0,1891	ja

Tabelle 7: Prüfung auf Normalverteilung der Adhäsionsarbeitsmessungen bei PLA mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C PLA 0,5	0,2948	ja
C PLA 3	0,9269	ja
C PLA 5	0,9998	ja
CX PLA 0,5	0,1934	ja
CX PLA 3	0,6287	ja
CX PLA 5	0,1634	ja
CL PLA 3	1,0000	ja
CL PLA 5	0,6381	ja
CL PLA 7	0,8279	ja
CLX PLA 0,5	0,2076	ja
CLX PLA 3	0,3334	ja
CLX PLA 5	0,4281	ja

Tabelle 8: Prüfung der Varianzhomogenität der Adhäsionsarbeitsmessungen bei LDPE-MA mittels Levene-Test

Gruppe	p-Wert	Homogenität
Gruppe 1	0,3954	ja
Gruppe 2	0,2661	ja

Tabelle 9: Prüfung der Varianzhomogenität der Adhäsionsarbeitsmessungen bei PLA mittels Levene-Test

Gruppe	p-Wert	Homogenität
Gruppe 1	0,2929	ja
Gruppe 2	0,0771	ja

Tabelle 10: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 1 bei PLA mittels ANOVA

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
CL 7 PLA - CL 5 PLA	0,3715	nein
CLX 5 PLA - CL 5 PLA	0,4151	nein
CX 0,5 PLA - CL 5 PLA	0,0005	ja
CX 5 PLA - CL 5 PLA	0,6797	nein
CLX 5 PLA - CL 7 PLA	0,9999	nein
CX 0,5 PLA - CL 7 PLA	0,1046	nein
CX 5 PLA - CL 7 PLA	0,9841	nein
CX 0,5 PLA - CLX 5 PLA	0,0885	nein
CX 5 PLA - CLX 5 PLA	0,9912	nein
CX 5 PLA - CX 0 5 PLA	0,0255	nein

Tabelle 11: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 1 bei LDPE-MA mittels ANOVA

Porbenvergleich	p-Wert	Unterschied
CL 7 PE - CL 5 PE	0,9732	nein
CLX 5 PE - CL 5 PE	0,9992	nein
CX 0,5 PE - CL 5 PE	0,7614	nein
CX 5 PE - CL 5 PE	0,9012	nein
CLX 5 PE - CL 7 PE	0,9963	nein
CX 0,5 PE - CL 7 PE	0,3866	nein
CX 5 PE - CL 7 PE	0,9985	nein
CX 0,5 PE - CLX 5 PE	0,6248	nein
CX 5 PE - CLX 5 PE	0,9682	nein
CX 5 PE - CX 0 5 PE	0,2542	nein

Tabelle 12: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 2 bei PLA mittels ANOVA

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C 3 PLA - C 0,5 PLA	0,7088	nein
C 5 PLA - C 0 5 PLA	0,7511	nein
CL 3 PLA - C 0,5 PLA	1,0000	nein
CLX 3 PLA - C 0,5 PLA	0,9808	nein
CX 3 PLA - C 0,5 PLA	0,0015	ja
C 5 PLA - C 3 PLA	0,0571	nein
CL 3 PLA - C 3 PLA	0,6574	nein
CLX 3 PLA - C 3 PLA	0,2461	nein
CX 3 PLA - C 3 PLA	0,0800	nein
CL 3 PLA - C 5 PLA	0,7625	nein
CLX 3 PLA - C 5 PLA	0,9832	nein
CX 3 PLA - C 5 PLA	0,000005	ja
CLX 3 PLA - CL 3 PLA	0,9847	nein
CX 3 PLA - CL 3 PLA	0,0009	ja
CX 3 PLA - CLX 3 PLA	0,00006	ja

Tabelle 13: Test auf Unterscheidung der Adhäsionsarbeitsmessungen der einzelnen Fasern in Gruppe 2 bei PLA mittels ANOVA

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C 3 PE - C 0,5 PE	0,9999	nein
C 5 PE - C 0 5 PE	0,0497	nein
CL 3 PE - C 0,5 PE	0,6408	nein
CLX 3 PE - C 0,5 PE	0,0863	nein
CX 3 PE - C 0,5 PE	0,9627	nein
C 5 PE - C 3 PE	0,0338	ja
CL 3 PE - C 3 PE	0,5170	nein
CLX 3 PE - C 3 PE	0,0588	nein
CX 3 PE - C 3 PE	0,9078	nein
CL 3 PE - C 5 PE	0,7281	nein
CLX 3 5 PE - C 5 PE	0,9988	nein
CX 3 PE - C 5 PE	0,3889	nein
CLX 3 PE - CL 3 PE	0,8880	nein
CX 3 PE - CL 3 PE	0,9894	nein
CX 3 PE - CLX 3 PE	0,5624	nein

8.2 Microbond Test

8.2.1 Adhäsionsmessungen

Tabelle 14: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit PU mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C PU	0,8733	ja
CL PU	0,7281	ja
CLX PU	0,4140	ja
CX PU	0,3193	ja

Tabelle 15: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit UF mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C UF	0,0077	nein
CL UF	-	Stichprobe zu gering
CLX UF	-	Stichprobe zu gering
CX UF	-	Stichprobe zu gering

Tabelle 16: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit LDPE-MA mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C PE	0,0348	nein
CL PE	0,3107	ja
CLX PE	0,5786	ja
CX PE	0,7556	ja

Tabelle 17: Prüfung auf Normalverteilung der Microbondmessungen mit PLA mittels Shapiro-Wilk-Test

Probe	p-Wert	Normalverteilung
C PLA	0,8585	ja
CL PLA	0,0504	ja
CLX PLA	0,0028	nein
CX PLA	0,8971	ja

Tabelle 18: Test auf Unterscheidung der Microbondmessungen in den Polymergruppen mittels Kruskal-Wallis-Test

Gruppe	p-Wert	Unterschied
PU	0,0000009	ja
UF	0,8281	nein
PE	0,0036	ja
PLA	0,2085	nein

Tabelle 19: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PU mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C - CL	0,0002	ja
C - CLX	0,0002	ja
C - CX	0,0281	ja
CL - CLX	0,0111	ja
CL - CX	0,0223	ja
CLX - CX	0,00003	ja

Tabelle 20: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit UF mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C - CL	0,9091	nein
C - CLX	-	Stichprobe zu gering
C - CX	0,6061	nein
CL - CLX	-	Stichprobe zu gering
CL - CX	1,0000	ja
CLX - CX	-	Stichprobe zu gering

Tabelle 21: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PE mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C - CL	0,2307	nein
C - CLX	0,6742	nein
C - CX	0,0040	ja
CL - CLX	0,2898	nein
CL - CX	0,0320	ja
CLX - CX	0,0005	ja

Tabelle 22: Test auf Unterscheidung der Fasern bei den Microbondmessungen mit PLA mittels Wilcoxon-Rangsummen-Test

Probenvergleich	p-Wert	Unterschied
C - CL	0,1432	nein
C - CLX	0,0887	nein
C - CX	0,9018	nein
CL - CLX	0,7987	nein
CL - CX	0,2614	nein
CLX - CX	0,1673	nein