

# **Technische Textilien aus PLA und deren Materialeigenschaften nach industrieller Verarbeitung**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

vorgelegt von

***M. Eng. Christina Schippers***

geboren in Grevenbroich

**Institut für Physikalische Chemie - Fakultät Chemie  
Universität Duisburg-Essen**

2022

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/77362  
**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20230327-140842-3

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2019 bis Dezember 2021 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jochen S. Gutmann am Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH, An-Institut der Universität Duisburg-Essen und An-Institut der Hochschule Niederrhein, in Kooperation mit dem Institut für Lacke und Oberflächenchemie an der Hochschule Niederrhein, unter der Betreuung von Prof. Dr. Ernst Cleve, durchgeführt.

Tag der Disputation: 20. Dezember 2022

Gutachter: *Herr Prof. Dr. Jochen S. Gutmann*

*Herr Prof. Dr. Ernst Cleve*

Vorsitzender: *Herr Prof. Dr. Thomas Schrader*



*Für Amelie*



# Kurzfassung

Der weitreichende Ersatz von erdölbasierten Polymeren durch biobasierte Polymere erfordert hinreichende Kenntnisse über die Materialeigenschaften der resultierenden Produkte. Dafür werden die Eigenschaften von Kunststoffprodukten aus (semi-)industriellen Herstellungsanlagen untersucht und mit bestehenden Forschungsergebnissen aus Laboranlagen verglichen.

Die gewählten Versuchsmedien gehören zur Gruppe der technischen Textilien und beinhalten homogene Monofilamente sowie inhomogene Spinnvliesstoffe. Diese bestehen aus dem Biopolymer Polymilchsäure (PLA) sowie biogenen PLA-Gemischen mit Polybutylensuccinat (PBS) oder Nukleierungsmitteln auf PLA-Basis. Zur Untersuchung werden vorrangig anwendungsnahe Standardmethoden wie Zugprüfungen und DSC-Messungen gewählt.

Für die Betrachtung des Langzeitverhaltens von biologisch abbaubaren Polymeren wird ein neues Modell zur Lebensdauervorhersage auf Basis von Kurzzeit-Relaxationsmessungen entwickelt. Es wird gezeigt, dass zur Herleitung der Modellgleichung nur geringer experimenteller Aufwand erforderlich ist, während der Modellansatz für alle untersuchten Monofilamente gültig ist. Diese Gültigkeit schließt sowohl semikristalline Polymere als auch Polymer-Gemische ein.

Die Kombination aus Standardmethoden und dem neuen Relaxationsmodell erlaubt eine umfassende Bewertung der Materialeigenschaften von Monofilamenten aus PLA nach industrieller Verarbeitung sowie deren Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen. Die mechanischen und thermischen Kennwerte sind deutlich besser als für Versuchsmedien aus Laboranlagen üblicherweise beschrieben. Eine zusätzliche Optimierung der Monofilamente durch die Verwendung von Polymer-Gemischen kann nicht erreicht werden. Mit dem Zusatz des elastischen Polymers PBS wird die Elastizität erhöht und die Nukleierungsmittel auf PLA-Basis ändern das Kristallisationsverhalten. Bei den Gemischen erhöht sich jedoch auch die Inhomogenität der inneren Struktur, wodurch die Hydrolysebeständigkeit reduziert wird.

Die Bewertung von Spinnvliesstoffen aus PLA und PLA-Gemischen gestaltet sich, unter Verwendung der Standardmethoden, als schwierig. Durch die starke Streuung der Messdaten können die Ergebnisse nicht zuverlässig ausgewertet werden. Zusätzliche Messmethoden wie FTIR oder WAXS, zur Analyse der chemischen und kristallinen Struktur, können ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse liefern. Mit der künstlichen Alterung im Anwendungsfall, der Durchführung von Filterprüfungen unter erhöhten Klimabedingungen, können signifikante Messdaten aufgenommen werden. Diese zeigen jedoch, dass insbesondere die Hydrolysebeständigkeit von Biopolymeren nicht nur von den Klimabedingungen, sondern auch von weiteren äußeren Einflüssen, z. B. der mechanischen Belastung, abhängig ist.

Alle Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit zur Bewertung der individuellen Materialeigenschaften von Kunststoffprodukten aus Biopolymeren nach industrieller Verarbeitung. Dadurch wird das Potential zur Herstellung von beständigen Produkten aus Biopolymeren aufgezeigt, womit der weitreichende Einsatz von biobasierten Polymeren ermöglicht werden kann.



# Abstract

The wide replacement of petroleum-based polymers with bio-based polymers requires sufficient knowledge about the material properties of the resulting products. For this purpose, the properties of plastic products from (semi-)industrial manufacturing plants are investigated and compared with existing research results from laboratory plants.

The chosen test media belong to the group of technical textiles and include homogeneous monofilaments as well as inhomogeneous spunbonded nonwovens. These consist of the biopolymer polylactic acid (PLA) as well as biogenic PLA mixtures with Polybutylensuccinat (PBS) or nucleating agents based on PLA. Standard methods close to the application, such as tensile tests and DSC measurements, are primarily chosen for the investigation.

For the consideration of the long-term behavior of biodegradable polymers, a new model for lifetime prediction based on short-term relaxation measurements is developed. It is shown that only little experimental effort is required to derive the model equation, while the model approach is valid for all investigated monofilaments. This validity includes semicrystalline polymers as well as polymer blends.

The combination of standard methods and the new relaxation model allows a comprehensive evaluation of the material properties of monofilaments made from PLA after industrial processing as well as their hydrolysis resistance under application conditions. The mechanical and thermal characteristics are significantly better than usually described for test media from laboratory plants. An additional optimisation of the monofilaments by the use of polymer blends cannot be achieved. With the addition of the elastic polymer PBS the elasticity is increased and the PLA-based nucleating agents change the crystallisation behaviour. However, the mixtures also increase the inhomogeneity of the internal structure, which reduces the hydrolysis resistance.

The evaluation of spunbonded nonwovens made from PLA and PLA blends is difficult using standard methods. Due to the high scatter of the measurement data, the results cannot be reliably evaluated. Additional measuring methods such as FTIR or WAXS, for the analysis of the chemical and crystalline structure, also cannot provide usable results. With artificial ageing during application, the performance of filter tests under elevated climatic conditions, significant measurement data can be recorded. However, these show that the hydrolysis resistance of biopolymers in particular is not only dependent on the climatic conditions, but also on other external influences, e. g. the mechanical stress.

All results highlight the need to evaluate the individual material properties of plastic products made from biopolymers after industrial processing. This demonstrates the potential for the production of durable products from biopolymers, which can enable the widespread use of biobased polymers.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Problemstellung . . . . .                                   | 1         |
| 1.2      | Zielsetzung . . . . .                                       | 4         |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>                              | <b>5</b>  |
| 2.1      | Polymere und ihre Moleküleigenschaften . . . . .            | 5         |
| 2.2      | Materialeigenschaften und deren Charakterisierung . . . . . | 7         |
| 2.2.1    | Thermisches Verhalten . . . . .                             | 7         |
| 2.2.2    | Elastizität und Plastizität . . . . .                       | 9         |
| 2.2.3    | Viskoelastizität . . . . .                                  | 10        |
| 2.2.4    | Langzeitverhalten viskoelastischer Polymere . . . . .       | 12        |
| 2.3      | Verarbeitung zu technischen Textilien . . . . .             | 15        |
| 2.4      | Biopolymer Polymilchsäure . . . . .                         | 17        |
| 2.4.1    | Moleküleigenschaften . . . . .                              | 18        |
| 2.4.2    | Materialeigenschaften . . . . .                             | 18        |
| 2.4.3    | Verarbeitung . . . . .                                      | 19        |
| 2.4.4    | Polymer- <i>Blends</i> mit PLA . . . . .                    | 21        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                                 | <b>23</b> |
| 3.1      | Materialien . . . . .                                       | 23        |
| 3.1.1    | Monofilamente . . . . .                                     | 24        |
| 3.1.2    | Spinnvliesstoffe . . . . .                                  | 24        |
| 3.2      | Mechanische Prüfmethode n . . . . .                         | 25        |
| 3.2.1    | Zugprüfungen . . . . .                                      | 25        |
| 3.2.2    | Relaxationsmessungen . . . . .                              | 25        |
| 3.3      | Faserphysikalische Charakterisierung . . . . .              | 26        |
| 3.3.1    | Rasterelektronenmikroskopie . . . . .                       | 26        |
| 3.3.2    | Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .                  | 26        |
| 3.3.3    | Weitwinkel-Röntgenstreuung . . . . .                        | 26        |
| 3.4      | Chemische Charakterisierung . . . . .                       | 27        |
| 3.4.1    | Gel-Permeations-Chromatographie . . . . .                   | 27        |
| 3.4.2    | Fourier-Transformations-Infrarotspektropie . . . . .        | 27        |
| 3.5      | Probenbehandlung zur künstlichen Alterung . . . . .         | 27        |
| 3.6      | Filterprüfungen . . . . .                                   | 28        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>29</b>  |
| 4.1 Relaxationsmodell zur Lebensdauervorhersage . . . . .                              | 29         |
| 4.1.1 Mathematisches Konzept . . . . .   | 30         |
| 4.1.2 Bewertung über Simulationsdaten . . . . .  | 31         |
| 4.1.3 Bewertung über Messdaten . . . . .   | 37         |
| 4.2 Monofilamente aus PLA . . . . .  | 44         |
| 4.2.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab . . . . .                                  | 44         |
| 4.2.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen . . . . .                     | 46         |
| 4.2.3 Zeitabhängigkeit der Hydrolysebeständigkeit . . . . .                            | 53         |
| 4.2.4 Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit durch <i>self-reinforcement effect</i> . | 57         |
| 4.3 Monofilamente aus PLA- <i>Blends</i> . . . . .                                     | 59         |
| 4.3.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab . . . . .                                  | 59         |
| 4.3.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen . . . . .                     | 63         |
| 4.3.3 Variation der Zusammensetzung von PLA- <i>Blends</i> . . . . .                   | 67         |
| 4.4 Spinnvliesstoffe aus PLA und PLA- <i>Blends</i> . . . . .                          | 73         |
| 4.4.1 Verarbeitung im Technikumsmaßstab . . . . .                                      | 73         |
| 4.4.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen . . . . .                     | 76         |
| 4.4.3 <i>Proof of Concept</i> zur Analyse der Alterungsprozesse . . . . .              | 78         |
| <br>   |            |
| <b>5 Zusammenfassung</b>   | <b>83</b>  |
| <br>   |            |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>89</b>  |
| <br>   |            |
| <b>Anhang</b>  | <b>99</b>  |
| <br>   |            |
| <b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>   | <b>155</b> |
| <br>   |            |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>159</b> |
| <br>   |            |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   | <b>165</b> |
| <br>   |            |
| <b>Publikationsliste</b>   | <b>167</b> |
| <br>   |            |
| <b>Danksagung</b>  | <b>169</b> |
| <br>   |            |
| <b>Curriculum Vitae</b>  | <b>171</b> |
| <br>   |            |
| <b>Eidesstaatliche Erklärung</b>   | <b>173</b> |

# 1 Einführung

In den 50er Jahren galten Kunststoffe als schick und modern, sie wurden so sorgfältig behandelt wie Seide oder Glas.<sup>1</sup> Im Laufe der Jahre sanken die Kosten bei steigender Vielfältigkeit der Einsatzgebiete. Dadurch wurden aus Kunststoffen stetig mehr Wegwerfprodukte hergestellt, was die weltweite Kunststoffproduktion von 1,5 Mio t in 1950 auf 368 Mio t in 2019 anstiegen ließ.<sup>2</sup> Heute sind Konsumgüter aus Kunststoff nicht mehr wegzudenken,<sup>3</sup> dennoch zeichnet sich der Trend ab,<sup>4,5</sup> dass zum Schutze der Umwelt versucht wird auf Kunststoffprodukte zu verzichten.<sup>3,6,7</sup>

Die Relevanz dieses Trends ist nur wenig umstritten. Verschiedene Studien verdeutlichen die Folgen der aktuellen Umweltbelastung, darunter die Verschmutzung von Luft, Gewässern und Böden; der Klimawandel oder das Artensterben.<sup>8</sup> Viel diskutiert hingegen ist wie diese Probleme gelöst werden können. Die Lösungsansätze sind ebenso vielfältig wie die Folgen der Belastung. Eine Beschreibung dieser Ansätze erfolgt laut Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (BUND)<sup>9</sup> und Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung gGmbH (IZT)<sup>10</sup> über die drei Nachhaltigkeitsstrategien: Effizienz, Konsistenz und Suffizienz. Die Effizienz beschreibt die Reduzierung von Materialien, Rohstoffen und Energie bei gleicher Leistung; die Konsistenz nimmt Rücksicht auf Energie- und Stoffströme, welche die Natur nicht zusätzlich belasten und die Suffizienz erhält die Nachhaltigkeit durch verringerten Konsum.<sup>9,10</sup>

Ein häufig thematisierter Ansatz zum Umweltschutz ist die Verwendung von Biokunststoffen, wodurch der Abbau von Erdöl und die Verschmutzung der Meere durch Kunststoffartikel und Mikroplastik reduziert werden soll. Dadurch wird insbesondere die Konsistenz erhöht. Der Begriff Biokunststoff beschreibt laut Empfehlung von European Bioplastics e. V. (EUBP)<sup>11</sup> und vom Umweltbundesamt (UBA)<sup>12</sup> sowohl biobasierte Polymere, welche (teilweise) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden und sich nicht mehr der endlichen Ressource Erdöl bedienen, und biologisch abbaubare Polymere, welche der stetig steigenden Umweltverschmutzung entgegenwirken sollen. Durch das wachsende Bewusstsein der Umweltverschmutzung<sup>5</sup> und dem daraus folgenden Trend zur Nachhaltigkeit sind nicht mehr Kunststoffe, sondern nachhaltige Produkte modern geworden. Die Herausforderung der Kunststoffindustrie ist nun diesen Trend mit entsprechenden Produkten zu unterstützen. Denn den Verbrauchern müssen geeignete Alternativen angeboten werden, damit auf kurzlebige Produkte aus erdölbasierten Kunststoffen verzichtet werden kann.<sup>3</sup>

## 1.1 Problemstellung

Insbesondere biologisch abbaubare Polymere sind jedoch ein stark umstrittenes Thema. Das UBA<sup>13</sup> beschreibt eine Täuschung der Verbraucher durch gezieltes Marketing, denn die Voraussetzungen hinter einer Zertifizierung als biologisch abbaubar nach DIN EN 13432 sind selten bekannt. Die notwendigen Bedingungen können nur bei hohen Laufzeiten in einer industriellen

Kompostieranlage erreicht werden, ein Abbau im Boden oder Meer ist, je nach Biokunststoff, auch nach mehreren Jahren nicht möglich.<sup>12,14</sup> Dadurch verliert die biologische Abbaubarkeit zur Reduzierung der Kunststoffabfälle in der Umwelt fast völlig an Bedeutung, obwohl diese für fast die Hälfte aller Verbraucher als Hauptargument für den Kauf von flexiblen oder starren Verpackungen aus Biokunststoff angegeben wurde.<sup>3</sup> Lediglich für Produkte, bei denen diese Abbaubarkeit gezielt genutzt werden kann, z. B. Mulchfolien oder medizinische Implantate, wird die Verwendung von biologisch abbaubaren Polymeren empfohlen.<sup>15</sup>

Anders hingegen verhält es sich mit biobasierten Kunststoffen. Das UBA<sup>13</sup> und das Institute for Bioplastics and Biocomposites (IfBB)<sup>16</sup> sind sich einig, dass sie, unter Berücksichtigung der Anbaubedingungen, eine gute Alternative für erdölbasierte Kunststoffe darstellen. In diesem Zusammenhang werden häufig sogenannte *drop-in* Polymere genannt, welche sich aus chemischer Sicht nicht von ihrem petrochemischen Pendant unterscheiden.<sup>17</sup> Dadurch können bereits etablierte Verarbeitungs- oder Recyclingprozesse unverändert weiterlaufen, auch wenn die jeweilige biobasierte Variante, z. B. von Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), verwendet wird. Die Möglichkeit des biologischen Abbaus ist bei *drop-in* Polymeren nicht gegeben.<sup>16</sup>

Es werden jedoch auch Kunststoffe entwickelt, die sowohl biobasiert als auch biologisch abbaubar sind. Der bekannteste Vertreter ist Polymilchsäure (engl.: Polylactid acid, PLA), welcher zugleich mit ca. 20 %<sup>18</sup> die größte Produktionskapazität aller Biokunststoffe hat. Die, aus ökonomischer Sicht, wertvollsten Materialeigenschaften von PLA sind die biologische Abbaubarkeit nach DIN EN 13432 und die guten Verarbeitungseigenschaften. Das ermöglicht gezieltes Marketing mit einem *unique selling point* (USP) und eine unkomplizierte Herstellung der entsprechenden Kunststoffprodukte. Dadurch wurde PLA schon früh für die Verwendung von Kunststoffverpackungen berücksichtigt, welche in besonders hohem Maße in der Umwelt entsorgt werden.<sup>19</sup> Die thermischen sowie mechanischen Kennwerte sind, im Vergleich zu herkömmlichen Polymeren, jedoch eher gering. Dadurch wird PLA häufig als spröde und wenig temperatur- bzw. hydrolysebeständig beschrieben.<sup>20,21</sup> Das hat zur Folge, dass die Verwendung von PLA-basierten Produkten sich vorwiegend auf Wegwerfprodukte wie (Einweg-)Verpackungen konzentriert,<sup>22,23</sup> bei denen nur geringe Anforderungen an die Materialeigenschaften gestellt werden. So wird dem Verbraucher das falsche Bild von Biokunststoffen vermittelt, welches vom UBA so stark kritisiert wird: Es werden nachhaltige Kunststoffprodukte gekauft, die trotz einmaliger Nutzung nicht zur weiteren Verschmutzung der Umwelt beitragen. Die notwendigen Voraussetzung zum biologischen Abbau werden dabei nur selten publiziert. Von den Produzenten und Händler wird biobasiertes PLA auf die biologische Abbaubarkeit reduziert, welche zwar nach DIN EN 13432 zertifiziert aber nicht alltagstauglich ist. Dadurch wird die Verwendung, entsprechend der Argumentation vom UBA<sup>13</sup> und IfBB,<sup>16</sup> eher kritisch betrachtet.

Die weitreichende Forschung zum Biokunststoff PLA zeigt jedoch weiteres Potential des neuen Trend-Polymeren. Die möglichen Anwendungsbereiche werden stets als sehr vielfältig beschrieben.<sup>20,24,25</sup> Diese reichen von Verpackungen über Textilien, Elektronikbauteilen und Automobilzubehör bis hin zu biomedizinischen Anwendungen.<sup>26,27</sup> Dabei handelt es sich jedoch vorwiegend um Forschungsarbeiten zur möglichen Verwendung vom biobasierten Kunststoff PLA, nicht um die tatsächlichen Einsatzgebiete. Während wissenschaftliche Berichte auf die vielfältigen Möglichkeiten zur Verwendung von PLA-basierten Produkten hinweisen, wird durch Statistiken deutlich, dass die Nutzung der Nachhaltigkeit als USP weiterhin die Oberhand hat. Nach

Wolf *et al.*<sup>22,28</sup> wurden im Jahr 2003 ca. 70 % des produzierten **PLAs** der Cargill Dow LLC (USA) für Verpackungen genutzt. Die Erwartungen von Cargill Dow lagen bei einer Reduzierung dieses Anteils auf ca. 20 %, mit einer Erhöhung der Verwendung von **PLA** im Bereich der technischen Textilien auf 50 % (für 2020). Diese Erwartungen haben sich nicht bestätigt. Auch in 2019 werden ca. 60 % aller Biokunststoffe für Verpackungen verwendet, während die Textilindustrie nur einen Anteil von ca. 13 % hat.<sup>16,29</sup>

Durch die entsprechende Verarbeitung zu u. a. Folien oder Fasern können den Produkten, wie bei Kunststoffen üblich, individuelle Eigenschaften verliehen werden. Dies ermöglicht eine deutliche Vergrößerung des Portfolios von Produkten auf Basis von **PLA**. Eine ungelöste Herausforderung ist jedoch die vollständige Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Verarbeitung und resultierenden Eigenschaften.<sup>30</sup> Untersuchungen zeigen, dass die mechanischen und thermischen Charakteristika in besonderem Maße von der Verarbeitung abhängig sind, stärker als für andere Polymere üblich.<sup>31</sup> Dennoch werden weiterhin vorwiegend Anlagen im Labormaßstab verwendet, um Produkte aus **PLA** zu verarbeiten und zu beschreiben. Weitere Untersuchungen werden stets empfohlen,<sup>17</sup> sind aber durch die entsprechend hohen Produktionsmengen auf einer industriellen Anlagen nur schwer umsetzbar. Das Institut für Energie- und Umweltforschung (ifeu)<sup>32</sup> beschreibt die dadurch entstehenden Hemmungen der Unternehmen, da weder Aufwand der Aufskalierung (*Scale-Up*) noch die endgültigen Materialeigenschaften kalkulierbar sind.

Für den weitreichenden Ersatz von Standardpolymeren wie **PET**, **PE** oder **PP** durch **PLA** müssen somit insbesondere die Zusammenhänge zwischen Verarbeitung auf großtechnischen Produktionsanlagen und resultierenden Materialeigenschaften bekannt sein. Aktuell wurde diese Übertragung der Forschungsergebnisse auf die industrielle Umsetzung noch nicht gelöst. Im Vergleich zu *drop-in* Polymeren, bei denen für die Produktion bekannte Prozessparameter verwendet werden können, fehlen diese Grundlagen für die Verarbeitung von **PLA**. Unter Berücksichtigung der häufig beschriebenen guten Extrusionsfähigkeit<sup>33</sup> welche **PLA** im Bereich des 3D-Drucks bereits etabliert hat, und der Vergleichbarkeit mit etablierten Thermoplasten wie z. B. **PET**<sup>7,31</sup> wird **PLA** besonders häufig für die Verarbeitung zu technischen Textilien empfohlen.<sup>7,34</sup>

Somit gilt es zusätzliche Grundlagenkenntnisse über die Verarbeitung von **PLA** zu technischen Textilien zu gewinnen. Da für **PLA** eine besonders große Abhängigkeit der resultierenden Eigenschaften von den Verarbeitungsparametern gefunden werden konnte<sup>31</sup> ist es umso wichtiger die Materialien nach der Fertigung auf großtechnischen Anlagen zu bewerten. Die Verarbeitung auf Anlagen im Labormaßstab kann zwar für das *Scale-Up* der verfahrenstechnischen Zielgrößen verwendet werden, doch die Materialeigenschaften können durch die Aufskalierung nur grob abgeschätzt werden. Durch neue Kenntnisse kann Produktentwicklern ermöglicht werden neue Anwendungsbereiche zu finden, welche über die Verpackungsindustrie und Wegwerfprodukte hinausgehen. Die Zertifizierung der biologischen Abbaubarkeit von **PLA** nach DIN EN 13432 darf nicht als limitierender Faktor dienen, welcher die Verwendung von Produkten aus **PLA** für breite Anwendungsbereiche behindert. Vielmehr sollten die weiteren Aspekte, wie z. B. die einfache Verarbeitung und die optimierten Materialeigenschaften, betrachtet werden, um Standardpolymere wie **PET**, **PE** oder **PP** durch ein Biopolymer, welches aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird, zu ersetzen.

## 1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden technische Textilien aus (semi-)industriellen Fertigungsanlagen hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften untersucht, um die Grundlagenkenntnisse in diesem Bereich zu erweitern. Die Fertigung der Versuchsmedien wird von externen Partnern aus Forschung und Industrie übernommen. Im Hinblick auf eine unkomplizierte Übertragung der Ergebnisse auf die kommerzielle Produktentwicklung konzentrieren sich die Untersuchungen auf anwendungsrelevante Eigenschaften wie die mechanische Performance und die charakteristischen Temperaturen. Hinzu kommt auch das Langzeitverhalten, welches für Produkte mit erhöhter Standzeit von besonderem Interesse ist.<sup>35</sup> Dieses kann anhand einer Lebensdauervorhersage auf Basis von Relaxationsmessungen bewertet werden. Die literaturbekannten Methoden sind jedoch nicht allgemein gültig und erfordern einen hohen experimentellen Aufwand.<sup>36</sup> Durch die Weiterentwicklung des etablierten Maxwell-Modells<sup>37</sup> soll eine Methode zur Lebensdauervorhersage gefunden werden, welche für die vorliegenden Versuchsmedien anwendbar ist. Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften gehört auch die Bewertung der Temperatur- und Hydrolysebeständigkeit,<sup>38</sup> welche, neben der hohen Sprödigkeit,<sup>34</sup> häufig als limitierender Faktor für die Verwendung von Kunststoffprodukten aus **PLA** beschrieben wird. Dabei wird auf eine künstliche Alterung im Bereich der Anwendungsbedingungen zurückgegriffen, bei der neben der Temperatur auch die relative Luftfeuchte in einem großen Versuchsraum variiert wird.

Aus dem breiten Feld der technischen Textilien werden für die Untersuchungen Spinnvliesstoffe ausgewählt, welche u. a. für den Einsatz als Filtermedium für raumluftechnische Anlagen verwendet werden können. Durch die Wirrlage der Einzelfasern im Vliesstoff weisen diese Textilien jedoch nur geringe Homogenitäten auf, welche sich in einer breiten Streuung der Messdaten äußern.<sup>39</sup> Aus einer Reduzierung der Fertigung um den Schritt der Vlieslegung ergeben sich gesponnene Einzelfasern. Durch die vorangestellte Untersuchung von Monofilamenten, gesponnenen Einzelfasern mit großem Faserdurchmesser, mit hoher Homogenität sollen auswertbare Messdaten gewonnen werden, welche Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften von Spinnvliesstoffen ermöglichen. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften wird durch die Verwendung von **PLA**-Gemischen angestrebt.<sup>40</sup> Durch den Zusatz des Biopolymers Polybutylensuccinat (**PBS**) soll die Elastizität erhöht werden, während das Nukleierungsmittel Poly-D-lactid acid (**PDLA**) eine verbesserte Temperaturstabilität ermöglichen soll.

Nach der Herleitung und Validierung eines neuen Relaxationsmodells für die zu untersuchenden Versuchsmedien werden die Materialeigenschaften von Monofilamenten aus **PLA** nach der großtechnischen Fertigung mittels Schmelzspinnen bewertet. Anschließend folgt die Untersuchung von Monofilamenten aus **PLA**-Gemischen mit optimierten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Aus den erfolgreichsten Materialkombinationen werden dann Spinnvliesstoffe gefertigt, um den Einfluss der Vliesstoffarchitektur bewerten zu können.

## 2 Theoretische Grundlagen

Das enorme Wachstum der Kunststoffproduktion in den letzten 70 Jahren hat verschiedene Ursachen. Dazu gehören nicht nur die günstigen Rohstoff- und Produktionskosten sondern auch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. Die Hintergründe dieser Vielfältigkeit liegen im inneren Aufbau der Kunststoffe, welcher sehr gezielt eingestellt werden kann. Dieser Aufbau wird durch jeden einzelnen Herstellungsschritt der Bauteile individuell beeinflusst, denn: zum Kunststoffbauteil (Kunststoffprodukt) wird ein Polymer erst nach der Verarbeitung.<sup>41</sup> Sowohl bei der Herstellung der Monomere, der Synthese zum Polymer, der Aufbereitung zum Kunststoff als auch bei der Verarbeitung zum Bauteil können die individuellen Eigenschaften verändert werden.<sup>41</sup> Für eine erfolgreiche Bewertung der Materialeigenschaften gilt es somit diese einzelnen Prozessschritte differenziert voneinander zu betrachten. Nach Bonten<sup>41</sup> erfolgt diese Differenzierung anhand einer Unterteilung in (i) Primärstruktur, (ii) Sekundärstruktur und (iii) Tertiärstruktur.

Zum besseren Verständnis des inneren Aufbaus werden die entsprechenden Grundlagen im Folgenden knapp erläutert. Der Fokus soll jedoch auf den Materialeigenschaften liegen, welche aus der inneren Struktur der Kunststoffprodukte resultieren. Dazu gehören insbesondere die thermischen und mechanischen Eigenschaften. Mit der Beschreibung der Eigenschaften von Kunststoffprodukten wird eine Bewertung entsprechender Einsatzbereiche ermöglicht. Dies soll am Beispiel des Biopolymers Polymilchsäure (PLA) verdeutlicht werden, welches u. a. für den Einsatz im Bereich der technischen Textilien vorgesehen ist.

### 2.1 Polymere und ihre Moleküleigenschaften

Polymere bilden die wichtigste Grundlage für Kunststoffprodukte. Ihre Primärstruktur wird durch die gewählten Monomere und deren Anordnung nach der Synthese gebildet. Dazu gehören insbesondere die Konstitution (Aufbau mit Substituenten und Verzweigung) sowie die Konfiguration (räumliche Anordnung der Substituenten). Die Gewinnung der Monomere bzw. Synthese der Polymere kann nach aktuellem Stand der Forschung auf verschiedenen Wegen erfolgen. Für petrochemische Polymere wird Rohöl destilliert, gecrackt, reformiert und raffiniert um z. B. Stoffe wie Ethen und Propen zu gewinnen. Mit diesen Monomeren können im Anschluss durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition Polymere synthetisiert werden. Im Gegensatz dazu stehen die biobasierten Polymere, bei denen entweder Monomere oder sogar Polymere aus Pflanzen, Tieren oder durch Mikroorganismen gewonnen werden können. Je nach Auswahl der Monomere mit entsprechender Anzahl funktioneller Gruppen können so lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere synthetisiert werden. Dadurch wird die Unterteilung von Polymeren in drei Untergruppen möglich: (i) Thermoplaste, (ii) Duromere und (iii) Elastomere.<sup>41–44</sup>

Bei Monomeren mit einer hohen Anzahl funktioneller Gruppen können während der Synthese viele Verzweigungen auf Basis kovalenter (chemischer) Bindungen gebildet werden. Dadurch

entsteht ein Netzwerk, wobei die Verknüpfungen eng (Duromere) oder weitmaschig (Elastomere) sein können. Thermoplaste hingegen bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen mit eher kleinen Substituenten bzw. Seitenketten. Somit werden die Konstitution und die Konfiguration durch die Synthese zum Polymer festgelegt.<sup>41-44</sup>

Die Größe der Polymermoleküle hängt dabei maßgeblich von der Wahl der Reaktion zur Polymersynthese ab. Die beste Veranschaulichung ist dabei anhand der Polymerisation möglich. Dabei werden durch einen Initiator Ionen oder Radikale gebildet, welche mit den vorhandenen Monomeren reagieren und damit durch Kettenwachstumsreaktionen immer längere Polymerketten bilden. Mit der Menge dieses Initiators kann die Anzahl der Ionen/Radikale und somit auch die Anzahl und Länge der Polymerketten gesteuert werden. Anders verhält es sich bei den alternativen Synthesewegen, den Stufenwachstumsreaktionen. Dabei werden zunächst Oligomere gebildet, welche aus wenigen Monomeren bestehen. Anschließend gehen diese Oligomere eine chemische Bindung ein und bilden Polymere. Die Polykondensation sowie die Polyaddition sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen die Entfernung einzelner Komponenten während der Synthese, z. B. Wasser, das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung verschiebt. Bei allen Polymersynthesen gilt zu beachten, dass keine vollständig identischen Kettenlängen erreichbar sind, auch wenn diese sich bei der Polymerisation deutlich leichter einstellen lassen. Es liegt immer nur eine mittlere Molmasse vor. Die Forschung in diesem Bereich geht jedoch stetig weiter, sodass die Synthesemöglichkeiten weiter optimiert werden. Die Anzahl verschiedener Polymere und somit die Vielfältigkeit der Einsatzmöglichkeiten kann so immer weiter erhöht werden.<sup>41,42</sup>

Aus der Primärstruktur eines Polymers ergeben sich die möglichen Sekundär- und Tertiärstrukturen. Diese sind überwiegend physikalischer Natur und müssen insbesondere bei der Aufarbeitung des Polymers und der Verarbeitung des Kunststoffes berücksichtigt werden. Die Grundlagen dieser Strukturen werden durch die physikalischen Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten gelegt. Während bei der Polymersynthese nur starke Hauptvalenzbindungen (kovalente Bindungen) geknüpft werden, liegen bei Thermoplasten auch schwache Nebenvalenzbindungen zwischen den Ketten vor. Dazu gehören u. a. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte. Diese schwachen physikalischen Bindungen sind stark temperaturabhängig, da die Schwingung der Einzelketten (Bronwn'sche Molekularbewegung) mit steigender Temperatur zunimmt und die Abstände der Ketten so vergrößert werden.<sup>41-43</sup>

Zeitgleich wird durch die Bronwn'sche Molekularbewegung auch eine Änderung der Konformation (Anordnung von Kettensequenzen) ermöglicht. Diese wird insbesondere durch Rotation von Einfachbindungen oder Umlagerung der Makromoleküle verändert. Da mit einer Rotation oder Umlagerung keine chemischen Veränderungen am Molekül vorgenommen werden, handelt es sich um einen physikalischen Prozess, der nach der Aufbereitung bzw. während der Verarbeitung des Polymers, abläuft. Abhängig von dem Rotations- und damit Bewegungsvermögen der Polymerketten kann eine Fernordnung in Form von kristallinen Strukturen hergestellt werden. Eine Hinderung der Bewegung wird u. a. durch Doppelbindungen in der Hauptgruppe oder große Substituenten verursacht, welche unregelmäßig (ataktisch) angeordnet sind. Das bedeutet, dass keine Ordnung in der Struktur der Einzelketten hergestellt werden kann, die Polymerketten liegen als ungeordnetes Knäuel vor und bilden eine amorphe Struktur. Ohne sperrige Substituenten (sterische Hinderung) bzw. mit regelmäßiger (isotaktischer oder syndiotaktischer) Anordnung der Substituenten können sich die Einzelketten nah aneinander legen und kristalline Strukturen bil-

den. Dadurch entsteht eine dichte Packung mit hohen Nebervalenzkräften, welche durch die große Nahordnung verstärkt werden. Ähnlich wie bei der Polymerisation erfolgt die Kristallisation mit verschiedenen Startpunkten, wodurch mehrere geordnete Überstrukturen (z.B. Sphärolite) entstehen. Auch wenn die Überstrukturen stetig wachsen sind vollständig kristallisierte Strukturen von Polymeren nur theoretisch möglich, weshalb immer ungeordnete (amorphe) Bereiche zurückbleiben. Damit sind auch hochgeordnete Polymere immer teilkristallin. Durch die rein physikalischen Bindungen kann somit die Konformation von Thermoplasten durch erneutes Aufschmelzen wieder verändert werden.<sup>41–43,45</sup>

Die Art der Kristallstruktur, also Anteile und Anordnung der amorphen und kristallinen Bereiche, kann sowohl durch den Temperaturverlauf bei der Abkühlung der Polymerschmelze als auch durch Aufbereitung gezielt eingestellt werden. Der Begriff Aufbereitung wird dabei für verschiedene Verfahren verwendet<sup>46</sup> und beinhaltet nach Kaiser<sup>43</sup> u. a. die Entfernung von Bestandteilen, die Einarbeitung von Zusatzstoffen und die Änderung der Teilchengröße. Dadurch werden die Eigenschaften für die Verarbeitung und die Anwendung optimiert. So können z. B. Nukleierungsmittel (Keimbildner) zugegeben werden, um die Bildung von kristallinen Bereichen zu beschleunigen.<sup>43</sup> Nach der Synthese und der Aufbereitung folgt der letzte Prozessschritt nach Bonten:<sup>41</sup> die Verarbeitung des Kunststoffes zum Bauteil bzw. Produkt. Dabei werden die endgültigen Strukturen und damit die Materialeigenschaften festgelegt.

## 2.2 Materialeigenschaften und deren Charakterisierung

Verallgemeinert lässt sich sagen, dass sämtliche Eigenschaften durch die Beweglichkeit der einzelnen Molekülketten definiert werden.<sup>44</sup> Das bedeutet, dass sie von Konstitution, Konfiguration und Konformation der Polymere abhängig sind. Die Materialeigenschaften können also entlang der gesamten Produktionskette von Kunststoffprodukten beeinflusst werden. Die Molekülketten der eng vernetzten Duroplaste haben kaum Spielraum, wodurch diese im Allgemeinen sehr hart sind. Im Gegensatz dazu stehen die Elastomere, welche durch die weitmaschige Vernetzung sehr flexibel sind. Die Beweglichkeit der Molekülketten in einem thermoplastischen Polymer wird maßgeblich durch enge aber schwache, physikalische Bindungen der Ketten untereinander beeinflusst. Zu den wichtigsten Eigenschaften von thermoplastischen Polymeren gehören die thermischen sowie die mechanischen Eigenschaften. Zusätzliche Aspekte, z.B. die Optik oder die chemische Beständigkeit, werden nur für Spezialanwendungen bewertet.

### 2.2.1 Thermisches Verhalten

Für Polymere gilt, dass diese im Vergleich zu Metallen eine sehr geringe Schmelztemperatur von  $T_M \approx 200 \text{ °C}$  haben.<sup>44</sup> Daraus ergibt sich, dass Polymere sich bereits bei Raumtemperatur im Hochtemperaturbereich befinden und kleine Temperaturänderungen von etwa  $10 \text{ °C}$  bis  $20 \text{ °C}$  eine deutliche Veränderung der Bronwn'schen Molekularbewegung und somit der Materialeigenschaften verursachen können. Bei Temperaturen nahe dem Nullpunkt findet keinerlei Kettenbewegung statt, die Polymere sind in ihrer inneren Struktur eingefroren. Mit steigender Temperatur steigert sich auch die Beweglichkeit und der Zustand der Polymerketten nähert sich dem einer Flüssigkeit an. Bei der Glasübergangstemperatur  $T_G$  folgt dann ein sprunghafter Anstieg der Bronwn'sche Molekularbewegung. Dabei wird das Verhalten während der Annäherung an den flüssigen Zustand durch die innere Struktur (Konstitution, Konfiguration und Konformation) sowie

die daraus resultierende Vergrößerung des inneren Volumens beeinflusst.<sup>41,44,47</sup>

Amorphe Polymere gehen bei  $T_G$  in einen hochviskosen Zustand über. Das Material erweicht, da viel inneres Volumen für Verschiebungen und Rotationen der Polymerketten gegeben ist. Dies hat eine extreme Veränderungen der mechanischen Eigenschaften zur Folge und begrenzt somit in den meisten Fällen die Anwendungsbedingungen.<sup>41</sup> Je nach Anwendung und benötigter Festigkeit/Zähigkeit werden Polymere somit bevorzugt unter- oder oberhalb von  $T_G$  eingesetzt.<sup>41</sup>

Bei kristallinen Polymeren werden Kettenbewegungen durch die hohe innere Ordnung auch bei steigender Temperatur zunächst vermindert. Veränderungen werden erst ab der Schmelztemperatur  $T_M$  deutlich, bei der sich die Kristallstruktur auflöst. Da es jedoch in der Realität kaum vollständig kristalline Polymere gibt liegen meist Kombinationen aus amorphen und kristallinen Bereichen vor. Daraus resultiert, dass semikristalline Polymere erweichen und in einen viskoelastischen Zustand übergehen, auch wenn diese einen hohen kristallinen Anteil aufweisen. Bei weiter steigender Temperatur folgt dann bei der Rekristallisationstemperatur  $T_C$  für die meisten thermoplastische Polymere, welche nicht vollständig kristallisiert sind, die Rekristallisation, auch kalte Kristallisation genannt. An diesem Punkt ist die Beweglichkeit der Ketten groß genug, dass sich die amorphen Bereiche zu Kristallen anordnen bis diese bei der Schmelztemperatur  $T_M$  wieder aufgeschmolzen werden.<sup>41,47</sup>

Die Einflussgrößen dieser thermischen Kennwerte sind so vielfältig wie die Polymere selbst. Unter Berücksichtigung der Brown'sche Molekularbewegung, bzw. dem Widerstand der Ketten gegen das aneinander Vorbeigleiten, können diese Einflüsse jedoch einfach dargestellt werden. Dabei kann erneut zwischen der chemischen und der physikalischen Struktur des Polymers unterschieden werden. Es gilt jedoch zu beachten, dass kein Polymer in seinem Aufbau vollständig homogen ist, alle genannten Temperaturen sind als Temperaturbereich zu verstehen.

Ein lineares Polymer ohne Seitengruppe, z.B. PE hat meist eine geringe Glasübergangstemperatur  $T_G$  sowie eine geringe Schmelztemperatur  $T_M$ . Dies wird durch die freie Drehbarkeit der Einfachbindungen noch unterstützt. Durch (große) Substituenten, polare Gruppen mit intermolekularen Bindungen oder Doppelbindungen liegen jedoch zusätzliche Hindernisse vor, welche die Rotation und das aneinander Vorbeigleiten einschränken. Insbesondere Duroplaste sind so stark vernetzt, dass diese keinen Raum für Verschiebungen bieten. Dies führt zu einer Erhöhung der charakteristischen Temperaturen. Sowohl die Art der Bindung als auch die Substituenten (Konstitution) werden bereits bei der Synthese des Polymers vorgegeben und verleihen den Polymeren ihre individuellen Eigenschaften.<sup>47</sup>

Eine nachträgliche Veränderung der thermischen Eigenschaften ist somit nur durch die Änderung der Kristallstruktur von Thermoplasten möglich. Ein hoher kristalliner Anteil im Polymer fixiert die Einzelketten, sodass es viel Energie in Form einer hohen Temperatur bedarf, um die Ketten zu bewegen. Analog dazu verhält es sich mit wenigen großen Kristallen, welche mit deutlich mehr Aufwand geschmolzen werden müssen als mehrere kleine Kristalle. Die Anzahl und Größe der Kristalle wird dabei weitestgehend durch die Aufarbeitung (z. B. Additive als Nukleierungsmittel) und die Verarbeitung (z. B. Geschwindigkeit der Abkühlung) beeinflusst, wodurch sich die Bezeichnung als thermische Vorgeschichte etabliert hat.

Zur Identifizierung der charakteristischen Temperaturen ist die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) am besten geeignet. Die Probe sowie eine Referenz werden einem definiertem Temperaturprogramm unterzogen. Dabei wird der Wärmestrom gemessen, welcher für die Aufheizung benötigt wird, während durch die Differenz von Probe und Referenz die charakteristische

Wärmestromkurve in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet werden kann. Ein endothermer Phasenübergang, z. B. das Schmelzen, kann so über einen temporären Anstieg der Wärmestromdifferenz identifiziert werden. Für exotherme Prozesse, z.B. die Rekristallisation, wird folglich eine Verringerung der Wärmestromdifferenz ermittelt. Die entsprechende Enthalpieänderung kann über das Integral des jeweiligen Kurvenausschlags berechnet werden. Hierdurch können nicht nur die entsprechenden Temperaturbereiche definiert werden, es sind auch Rückschlüsse auf die benötigte Energiemenge möglich.<sup>48</sup> Damit sind DSC-Messungen ein bewährtes Mittel für die Identifizierung von unbekanntem Kunststoffen, z. B. durch Vergleiche mit thermischen Eigenschaften aus einer Datenbank, oder die Ermittlung des Kristallzustandes über die benötigte Enthalpie zur Phasenänderung.

### 2.2.2 Elastizität und Plastizität

Während beim thermischen Verhalten die Bewegungen der einzelnen Molekülketten durch eine Erhöhung der Temperatur induziert werden, kann dies auch über mechanische Einflüsse erfolgen. Als Kenngröße dient dazu die Spannung  $\sigma$ , welche durch die aufgebrachte Kraft  $F$  auf eine Fläche  $A$  definiert ist (Gleichung 2.1). Dabei wird auch die Richtung beachtet, in welche die Kraft wirkt. Bei senkrechter Einwirkungen handelt es sich um eine Normalspannung. Eine parallele Einwirkung hingegen wird als Schubspannung bezeichnet. Diese kann, je nach Material, deutlich abweichende Kennwerte ergeben.<sup>41,43,44</sup>

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

Jede Kraft auf ein Bauteil geht mit einer Verschiebung der Struktur einher. Bei Fixierung einer Stelle und Belastung an anderer Stelle kann sich das Bauteil nicht mehr im Ganzen bewegen. Die darauf folgende Verformung ist, wie auch die Spannung, richtungsabhängig und kann als Längenänderung (Normalspannung) oder als Winkelzerrung (Schubspannung) auftreten. Dabei wird die Dehnung  $\varepsilon$  wie auch die Zerrung  $\gamma$  durch die Ortsveränderung der belasteten Fläche  $\Delta l$  bzw. des relevanten Winkels  $\Delta x$  gegen die Ausgangslänge des Bauteils  $l_0$  bzw.  $y$  verstanden. Daraus ergeben sich Gleichung 2.2 und 2.3.<sup>41,43,44</sup>

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{\Delta x}{y} \quad (2.3)$$

Die Hintergründe für den Betrag der Verformung bei aufgebrachter Kraft sind ähnlich wie bereits für das thermische Verhalten beschrieben. Komplexe Molekülketten mit großen Substituenten oder stabilen Strukturen, bedingt durch Bindung der einzelnen Ketten untereinander, erfordern für die Verschiebung nicht nur viel Energie in Form einer hohen Temperatur sondern auch in Form einer hohen Kraft. Dadurch haben Polymere mit hohen Schmelztemperaturen, wie sie bei Duroplasten oft gegeben ist, auch eine große Härte. Insbesondere Kunststoffe zeichnen sich jedoch dadurch aus, dass diese ihre Form nicht nur durch aneinander Vorbeigleiten der Ketten verändern können, sondern auch durch die Dehnung der inneren Strukturen. Aus diesem Grund wird zwischen plastischer und elastischer Verformung unterschieden.

Die plastische Verformung, bei der die Molekülketten ihre Positionen zueinander verändern ist nicht reversibel. Es folgt eine Zerstörung des Bauteils, die sich meist in Form eines Bruchs darstellt. Im Gegensatz dazu steht die elastische Verformung, bei der die Molekülketten bzw. die Bindungen lediglich gestreckt werden.<sup>41</sup> Diese Eigenschaft wird sich besonders bei Elastomeren zu Nutze gemacht. Die weitmaschige Vernetzung führt dazu, dass nach einer Verformung stets der Ursprungszustand wiedereingenommen werden kann. Elastomere weisen dadurch eine sehr hohe Elastizität auf. Im Gegensatz dazu sind harte Duroplaste meist spröde, da die enge Vernetzung keine Dehnung zulässt und nur eine irreversible Verschiebung der Struktur hervorrufen kann. Da Thermoplaste häufig aus einer Kombination lockerer Strukturen (amorpher Bereich) und miteinander vernetzter Ketten (kristalliner Bereich) bestehen, wird durch mechanische Belastung eine Kombination aus plastischer und elastischer Verformung verursacht.<sup>41</sup>

Das gängigste Verfahren zur Bewertung der Elastizität und Plastizität von Werkstoffen ist die Zugprüfung mittels Universalprüfmaschine. Durch Einspannen der Probe wird die Ausgangslänge  $l_0$  definiert. Dann wird diese mit definierter Geschwindigkeit bis zum Bruch auseinandergezogen, wobei die benötigte Kraft gemessen wird. Diese Kraft wird dann, unter Berücksichtigung der Probengeometrie, als Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Durch das Hookesche Gesetz wird definiert, dass im Bereich von kleinen Verformungen eine proportionale Abhängigkeit zwischen der angelegten Spannung und der resultierenden Dehnung herrscht. Diese Verformungen gelten als vollständig reversibel und kennzeichnen den Beginn der plastischen Verformung des Bauteils. Mit der Berechnung der proportionalen Abhängigkeit ist eine Bewertung der Elastizität eines Werkstoffes möglich. Der entsprechende Kennwert wird als Elastizitätsmodul oder E-Modul  $E$  bezeichnet und über Gleichung 2.4 berechnet.<sup>44</sup>

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

Während spröde Kunststoffprodukte direkt nach der elastischen Verformung brechen folgt bei duktilen Proben die plastische Verformung, welche mit einer Einschnürung des Bauteils einhergeht. Daraus resultiert eine Verringerung der Querschnittsfläche, aus der sich ein lokales Maximum bei der Spannungs-Dehnungs-Kurve ergibt. Dieses Maximum markiert die Streckgrenze und ist typisch für semikristalline Polymere. Der weitere Kurvenverlauf ist von der Materialstruktur abhängig. Die Bruchspannung  $\sigma_B$  kann ober- oder unterhalb der Streckspannung  $\sigma_Y$  liegen, sodass die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  entweder durch die Streckgrenze oder den Bruch definiert wird. Für Duroplaste und Elastomere kann keine ausgeprägte Streckgrenze aufgezeichnet werden. Dadurch wird die Unterscheidung zwischen reversibler elastischer Verformung und irreversibler plastischer Verformung häufig erschwert. Ohne Streckgrenze steigt die Spannung bis zum Bruch monoton an, sodass gilt:  $\sigma_M = \sigma_B$ .<sup>44</sup>

### 2.2.3 Viskoelastizität

Die größte Herausforderung bei der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren bilden die Thermoplaste, welche bei Belastung sowohl zeit-, frequenz- als auch temperaturabhängige Effekte aufweisen können. Das mechanische Verhalten folgt also sowohl der Elastizitätstheorie (Hookesches Gesetz), welche die Verformung von Feststoffen beschreibt, als auch dem Newtonschen Gesetz, welches das Verhalten von newtonschen Fluiden beschreibt. Daraus hat sich die Bezeichnung der Viskoelastizität ergeben. Bei der einfachen Bewertung der

mechanischen Eigenschaften, z.B. über die Durchführung von Zugprüfungen, wird die Viskoelastizität meist vernachlässigt, da die geringe Messdauer nicht ausreicht, um Materialveränderungen durch viskoelastisches Verhalten zu verursachen. Zur Bewertung der Viskoelastizität müssen die Relaxationsprozesse untersucht werden, bei denen durch die Umlagerung der intermolekularen Bindungen zwischen den einzelnen Molekülketten innere Spannungen abgebaut werden. So kann das System ins Gleichgewicht zurückkehren. Zu den Prozessen gehören u. a. die Rotation einzelner Atome bzw. Atom-Segmente, z.B. die Kurbelwellen-Relaxation, die Besetzung von Fehlstellen oder auch die Verschiebung ganzer Molekül-Fragmente. Dabei muss zwischen Prozessen im amorphen und kristallinen Bereich der Polymerstruktur unterschieden werden, da auch die Relaxation vom freien Raum innerhalb der Struktur bestimmt wird. Die Veränderungen im amorphen Bereich eines Thermoplasten können gut mit den Vorgängen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G$  verglichen werden, es liegen dieselben Prozesse zugrunde (siehe Abschnitt 2.2.1). Der Unterschied liegt lediglich darin, dass die Geschwindigkeit durch eine erhöhte Temperatur deutlich beschleunigt wird.<sup>44,48</sup>

Obwohl auch alle viskoelastischen Effekte von der Struktur der Polymere abhängig sind, also maßgeblich durch die Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten beeinflusst werden, erfolgt die anschauliche Beschreibung meist über mechanische Ersatzmodelle, bestehend aus Feder-Dämpfer-Systemen. Mit der Feder (Gleichung 2.5) wird die lineare Abhängigkeit der Spannung  $\sigma_s$  von der Dehnung  $\varepsilon_s$  beschrieben und durch das E-Modul  $E$  skaliert (Hookesches Gesetz), während mit dem Dämpfer in Gleichung 2.6 die Spannung  $\sigma_d$ , in zeitlicher Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_d$  und der Viskosität  $\eta$ , beschrieben wird (Newtonsches Gesetz).<sup>36,41</sup>

$$\sigma_s = E\varepsilon_s \quad (2.5)$$

$$\sigma_d = \eta\dot{\varepsilon}_d \quad (2.6)$$

Die einfachsten und wohl auch bekanntesten Modelle wurden von J. C. Maxwell (1832 - 1879) sowie W. T. Kelvin (1824 - 1907) und W. Voigt (1850 - 1919) aufgestellt. Diese ermöglichen auch eine qualitative Beschreibung der viskoelastischen Prozesse. Maxwell<sup>37</sup> hat die beiden Grundmodelle - Feder und Dämpfer - in Serie geschaltet. Daraus ergibt sich eine konstante Spannung  $\sigma$  (Gleichung 2.7) mit einer Aufaddierung (Gleichung 2.8) der Einzeldehnungen der Feder  $\varepsilon_s$  und des Dämpfers  $\varepsilon_d$  für die Gesamtdehnung  $\varepsilon$ . Die Modellgleichung nach Maxwell (Gleichung 2.9) ergibt sich so aus einer Umformung der Gleichungen 2.5 - 2.8 und beschreibt die zeitabhängige Dehnung  $\dot{\varepsilon}$  eines viskoelastischen Polymers.

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_d \quad (2.7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d \quad (2.8)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.9)$$

Kelvin und Voigt<sup>49</sup> hingegen bauen ihr Modell auf einer Parallelschaltung der Grundmodelle auf. Es werden also die Spannungen aufaddiert (Gleichung 2.10), während die Dehnung kon-

stant bleibt (Gleichung 2.11). Mit der Modellgleichung nach Kelvin-Voigt kann also, wie in Gleichung 2.12 gezeigt, die Spannung  $\sigma$  in Abhängigkeit der Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  beschrieben werden.

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (2.10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_s = \varepsilon_d \quad (2.11)$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (2.12)$$

Entsprechend dieser beiden Modellgleichungen kann auch der Messaufbau gestaltet werden. Es wird zwischen Relaxation mit konstanter Dehnung  $\varepsilon$  (Maxwell-Modell) und Retardation (Kriechen) mit konstanter Spannung  $\sigma$  (Kelvin-Voigt-Modell) unterschieden. Unter Berücksichtigung dieser konstanten Parameter können auch die Differentialgleichungen gelöst werden, woraus sich die Funktionen in Gleichung 2.13 und 2.14 ergeben. Zur vereinfachten Darstellung werden die Materialparameter  $\eta$  und  $E$  als Relaxationszeit  $\lambda = \eta E^{-1}$  zusammengefasst.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (2.13)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)\right) \quad (2.14)$$

In der Praxis wird häufig die Durchführung von Relaxationsmessungen bevorzugt, da die weggeregeltere Steuerung der Kraftregelung vorzuziehen ist. Mit der Universalprüfmaschine kann zwar nach beiden Methoden gemessen werden, doch bei einer Kraftregelung kommt es durch die hohe Genauigkeit der Kraftmessdosen häufig schon bei geringen Schwankungen zu Korrekturen der Dehnung. Je nach Genauigkeit der einzustellenden Dehnungen können so erhöhte Messgenauigkeiten verursacht werden. Für die Relaxationsmessung wird die Probe mit der Ausgangslänge  $l_0$  um eine definierte Länge  $\Delta l$  gezogen und über einen vorgegebenen Zeitraum gehalten. Dabei verringert sich die benötigte Kraft  $F$ , welche nach Umrechnung mittels Gleichung 2.1 und 2.4, als E-Modul  $E$  gegen die Zeit  $t$  dargestellt wird.

#### 2.2.4 Langzeitverhalten viskoelastischer Polymere

Da viskoelastische Prozesse, insbesondere bei Raumtemperatur, sehr langsam ablaufen, werden die Relaxations- oder Retardationsmessung meist mit einem Modell zum Langzeitverhalten kombiniert. Dies ermöglicht die Aussage über das zeitabhängige, mechanische Verhalten von Polymeren, ohne Messungen über die gesamte Dauer durchzuführen, und dient zur Lebensdauervorhersage dieser Materialien. Die einfachen Modelle von Maxwell<sup>37</sup> und Kelvin-Voigt<sup>49</sup> sind für die Lebensdauervorhersage nur bedingt geeignet. Das reale Verhalten ist, besonders über einen längeren Zeitraum, durch die vielen, parallel ablaufenden Prozesse sehr komplex. Somit wird häufig eine Kombination von mehreren Maxwell- und Voigt-Elementen empfohlen, um eine genauere Beschreibung des Materialverhaltens zu ermöglichen.<sup>50</sup> Als einfaches Beispiel kann dafür

das erweiterte Maxwell-Modell genannt werden, welches aus einer Vielzahl parallel geschalteter Maxwell-Elemente besteht. Alfrey und Doty<sup>36</sup> haben nach ihrer umfassenden Untersuchung zu diesem Thema bereits 1945 empfohlen Messdaten über einen kurzen Versuchszeitraum aufzuzeichnen, um das Langzeitverhalten, z.B. mit dem Maxwell-Modell, zu simulieren.

Eine alternative Verwendung der Messdaten zur Modellierung des Langzeitverhaltens erfolgte von Leaderman.<sup>51</sup> Seine Erkenntnisse besagen, dass der Effekt der Zeit, auf das mechanische Verhalten von viskoelastischen Polymeren, äquivalent zum Effekt der Temperatur ist.<sup>47</sup> Daraus hat sich das Zeitverschiebungsprinzip *time-temperature superposition principle* (TTSP) entwickelt, bei dem mehrere Kurzzeitmessungen unter variiertem Temperatur aufgezeichnet werden. Durch eine temperaturabhängige Zeitverschiebung kann so eine Relaxations-Masterkurve (RMC) definiert werden, welche das Langzeitverhalten auf Basis von Kurzzeitmessungen beschreibt.

Mit den Jahren wurden viele verschiedene Ansätze entwickelt, um die viskoelastischen Prozesse von Polymeren zu beschreiben. Eine große Gemeinsamkeit dabei ist, dass diese häufig auf den Ausführungen von Alfrey und Doty<sup>36</sup> oder Leaderman<sup>51</sup> basieren, z.B. Fancey,<sup>52</sup> Baumgaertel,<sup>53</sup> Djokovi,<sup>54</sup> Guo und Bradshaw.<sup>55</sup> Zudem gibt es, ähnlich zur Arbeit von Alfrey und Doty<sup>36</sup> unzählige Dokumentation aus der Forschung und Lehre, welche sich mit der intensiven Auswertung und dem Vergleich verschiedener mechanischer Ersatzmodelle beschäftigen.<sup>56</sup> Zur Auswertung der Messdaten wird jedoch vorrangig das TTSP oder eine Modifikation des Zeitverschiebungsprinzips verwendet.<sup>57,58</sup> Die Forschung geht so weit, dass auch verschiedene Methoden zur Bestimmung der individuellen Zeitverschiebung entwickelt wurden.<sup>59,60</sup> Insbesondere für die Beschreibung von amorphen, und teilweise auch semikristallinen Polymeren,<sup>61</sup> wird die Verwendung des TTSP empfohlen, während hochkristalline Polymere oder Polymer-Gemische (*Blends*) nur selten mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden können.<sup>54,62,63</sup> Aus diesem Grund wird meistens Polymethylmethacrylat (PMMA), ein typischer Vertreter der amorphen Polymere, verwendet, um die Ergebnisse des TTSP darzustellen oder zu bewerten.<sup>62,64</sup>

Die drei Hauptregeln zur Gültigkeit des TTSP, aufgestellt von Ferry,<sup>63,65</sup> schließen *Blends* oder Polymere mit verschiedenen Kristallisationsgraden nicht aus. Somit wird in verschiedenen Arbeiten, z. B. von Gurr und Palmes<sup>63</sup> oder Boyd,<sup>66</sup> immer wieder das Relaxationsverhalten verschiedenster Polymere modelliert und bewertet. Durch die inhomogene Veränderung der Polymerstruktur bei Erhöhung der Temperatur ist eine Modellierung des Langzeitverhaltens über das TTSP, insbesondere bei *Blends*, jedoch nur selten möglich.

Eine weitere Einschränkung des TTSP ist durch den Temperaturbereich gegeben, welcher durch die verschiedenen Methoden zur Berechnung der individuellen Zeitverschiebung limitiert wird. Die Ansätze wurden mehrfach miteinander verglichen, wobei die Gleichungen von Arrhenius und Williams–Landel–Ferry (WLF)<sup>67</sup> am häufigsten verwendet werden.<sup>59,60,63</sup> Bei geringen Temperaturen, typischerweise unterhalb von  $T_G$ , gilt die lineare Arrhenius Beziehung.<sup>58,59,68,69</sup> Bei höheren Temperaturen von  $T_G$  bis  $T_G + 100$  K kann die WLF Gleichung verwendet werden, wobei diese nur für vollständig amorphe Polymere gilt.<sup>58,59,69,70</sup>

Häufig ist der Temperaturbereich, bei dem die Ansätze zur Berechnung der Zeitverschiebung gültig sind, so klein, dass nicht genug gültige Daten aufgenommen werden können, um aus den Kurzzeitmessungen eine gültige RMC anzuleiten. Für solche Fälle wurde das *time-temperature superposition principle* modifiziert. Daraus haben sich u. a. das *time-strain superposition principle* (TSSP)<sup>61,71–75</sup> oder das *time-strain rate superposition principle*<sup>69,76</sup> entwickelt.<sup>63</sup> Aber eine

Limitierung des Versuchsraumes ist auch für die modifizierten Ansätze vorhanden. So ist z. B. das **TSSP** nur im linearen elastischen Bereich gültig, welcher im Vorfeld anhand von Zugprüfungen verifiziert werden muss. Es ist also erforderlich für jedes Material, entsprechend der individuellen Eigenschaften, einen passenden Ansatz zur Bewertung des Langzeitverhaltens zu finden.

### Zeitverschiebungsprinzip TSSP nach dem Schulz-Modell

Für Fasern mit hoher Kristallinität und geringer Glasübergangstemperatur  $T_G$  kann das *time-strain superposition principle* (**TSSP**) nach Schulz<sup>75</sup> (Schulz-Modell) verwendet werden.<sup>61,75</sup> Dabei bezieht sich die Zeitverschiebung auf die Dehnung  $\varepsilon$ , wobei eine höhere Dehnung  $\varepsilon$  die fortgeschrittene Alterung darstellt. Die Beschreibung des mathematischen Konzeptes und der notwendigen Gleichungen zur Auswertung der Messdaten gibt einen guten Einblick in die Komplexität des Zeitverschiebungsprinzipes, welche auch für alle ähnlichen Ansätze gilt.

Nach Persoz<sup>77</sup> wird die Modellgleichung für das Schulz-Modell als Gleichung 2.15 definiert. Dadurch kann die typische s-förmige Kurve modelliert werden, die weithin als Verlauf des E-Moduls  $E$  gegen den Logarithmus der Zeit  $\log(t)$  beschrieben wird.<sup>36</sup> Die Grenzen der Kurve werden dabei durch das Anfangsmodul  $E_0$  und das Endmodul  $E_\infty$  definiert.

$$E(t) = E_0 - (E_0 - E_\infty) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{V_\varepsilon(t)} \exp\left(\frac{-z^2}{2}\right) dz \quad (2.15)$$

Durch die Annahme von Schulz,<sup>75</sup> die Kurve sei symmetrisch, wird die s-Form durch das Integral der Gauss-Verteilung beschrieben und durch den Formfaktor  $a$  skaliert. Das entsprechende Integrationslimit  $V_\varepsilon(t)$  ist eine Funktion der Messdauer  $t$  und für jede Dehnung  $\varepsilon$  individuell (Gleichung 2.16).

$$V_\varepsilon(t) = \frac{1}{a} (\log(t) - \log(\tau_\varepsilon)) \quad (2.16)$$

Aus der Gleichung 2.16 ergibt sich für das Integrationslimit  $V_\varepsilon(\tau_\varepsilon) = 0$  und definiert somit den Symmetriepunkt der Kurve bei dem Logarithmus der Relaxationszeit  $\tau_\varepsilon$ . Es folgt aus den Gleichungen 2.15 und 2.16, dass die **RMC** zur Beschreibung des Langzeitverhaltens auf Basis des Schulz-Modells mit Hilfe von vier individuellen Parametern beschrieben werden kann. Das sind das Anfangsmodul  $E_0$ , das Endmodul  $E_\infty$ , der Formfaktor  $a$  und die dehnungsabhängige Relaxationszeit  $\tau_\varepsilon$ .

Wie schon von Alfrey und Doty<sup>36</sup> vorgeschlagen, wird der Anfangsbereich der **RMC** durch die Messdaten definiert. Dafür kann das Anfangsmodul  $E_0$  mit  $t = 0$  abgelesen werden. Die restlichen Daten werden durch die Auswertung von mehreren Kurzzeitmessungen unter variierter Dehnung  $\varepsilon_i$  ermittelt. Die Zeitverschiebung  $\Delta t_\varepsilon$  beim **TSSP** ist dehnungsabhängig und wird, wie in Gleichung 2.17 gezeigt, durch die experimentell ermittelte Relaxationszeit  $\tau_\varepsilon$  und die modellierte Relaxationszeit  $\tau'_\varepsilon$ , verschoben entlang der  $\log(t)$  Achse, definiert

$$\log(\tau'_\varepsilon) = \log(\tau_\varepsilon) + \log(\Delta t_\varepsilon) \quad (2.17)$$

Durch die erwartete s-Form der **RMC** kann der Symmetriepunkt der Kurve über die Ableitung des E-Moduls  $E'$  beschrieben werden. Die Auftragung von  $E'$  gegen  $E$  ergibt eine Parabel mit dem Scheitelpunkt  $(E_T/E'_T)$ . An diesem Punkt gilt zwischen den verschiedenen Relaxationszei-

ten zu unterscheiden:  $\tau$  gilt für die **RMC**, während das zuvor genutzte  $\tau_\varepsilon$  für die Einzelkurven bei verschiedenen Dehnungen  $\varepsilon$  gilt. Des Weiteren ergibt sich aus der Symmetrie der Parabel  $E'$  gegen  $E$  bzw. der s-förmigen Kurve  $E$  gegen  $\log(t)$ , dass  $E_\tau$  den Mittelpunkt zwischen  $E_0$  und  $E_\infty$  definiert. Darum gilt Gleichung 2.18 zur Berechnung des Endmoduls  $E_\infty$  und Gleichung 2.19 zur Berechnung des Integrationslimits.

$$E_\infty = E_0 - 2E_\tau \quad (2.18)$$

$$V_\varepsilon(t_e) = \sqrt{2 \ln \left( \frac{E'_\tau}{E'(t_e)} \right)} \quad (2.19)$$

Der Formfaktor  $a$  kann dann über eine Umformung der Gleichung 2.16 in Gleichung 2.20 bestimmt werden während sich der Hilfsparameter  $\log(\Delta t_\varepsilon)$  aus Gleichung 2.16 ergibt.

$$a = -\frac{E_0 - E_\infty}{\sqrt{2\pi E'_\tau}} \quad (2.20)$$

Mit den beschriebenen Grundlagen ist es somit möglich mittels Relaxations-Masterkurve (**RMC**) das Relaxationsverhalten zur Beschreibung des Langzeitverhaltens von viskoelastischen Polymeren aus einer Serien von Kurzzeitmessungen mit variiert Dehnung  $\varepsilon_i$  zu bestimmen.

## 2.3 Verarbeitung zu technischen Textilien

Die Verarbeitung von Kunststoffen ist ebenso vielfältig wie die möglichen Materialeigenschaften, da beide Aspekte in besonderem Maße voneinander abhängig sind. Im Laufe der Jahre wurden viele verschiedene Verarbeitungsmethoden entwickelt, wodurch die Form des Bauteils geschaffen und geändert werden kann. Auch eine Änderung der Stoffeigenschaften zählt zur Verarbeitung durch die verschiedenen Fertigungsverfahren.<sup>43</sup> Bei dem wichtigsten Verfahren, dem Urformen, wird die Form des Bauteils geschaffen. Zu den bekanntesten Arten des Urformens in der Kunststofftechnik gehören das Extrudieren, das Blasformen, das Spritzgießen u. a.<sup>43</sup> Dabei gilt zu beachten, dass beim Urformen von Thermoplasten überwiegend reversible physikalische Vorgänge stattfinden, während bei Duromeren oder Elastomeren irreversible, chemische Bindungen geknüpft werden, um das Netzwerk der Moleküle aufzubauen.<sup>43,78</sup> Jedes nachfolgende Fertigungsverfahren, wie z. B. Umformen, Trennen oder Veredeln erhöht den Aufwand der Fertigung, wird jedoch benötigt, um den Kunststoffprodukten ihre gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Die Wahl der geeigneten Verfahren und somit auch der Aufwand der Herstellung wird so maßgeblich durch den Verwendungszweck bestimmt.<sup>27,43</sup>

Durch den Verwendungszweck von Textilien ist auch eine Kategorisierung über die jeweiligen Einsatzbereich möglich. So veröffentlicht die Industrievereinigung Chemiefaser e.V. (**IVC**) ihre regelmäßigen Statistiken mit der Einteilung in: (i) Bekleidung, (ii) Technischer Einsatz (technische Textilien) und (iii) Heimtextilien.<sup>79</sup> Darauf basierend können die Kategorien auch entsprechend ihrer erforderlichen Materialeigenschaften definiert werden. Für Bekleidung sind die ästhetischen und tragephysiologischen Eigenschaften am wichtigsten, während bei Heimtextilien, wie z. B. Teppichen, neben den ästhetischen auch die physikalischen (z. B. Strapazierfähigkeit) und die chemischen (z. B. Lichtehtheit) Eigenschaften zu beachten sind. Ein anderes Bild bieten die

technischen Textilien. Diese haben eine zusätzliche Funktionalität und werden selten wegen ihrer Ästhetik ausgewählt.<sup>80</sup> Die wahrscheinlich typischsten Vertreter sind Schutztextilien aller Art wie Brandschutzkleidung der Feuerwehr oder Sonnenschutz wie Markisen und Plissees. Um diese Eigenschaften zu erreichen werden die Textilien veredelt bzw. chemisch ausgerüstet.

Es gibt jedoch auch technische Textilien, bei denen maßgeblich das Design der Vliesstoffarchitektur für die Funktionalität sorgen kann. Dazu zählen textile Filter aus Vliesstoff, z. B. für die Luftfiltration, bei denen die Zusammenhänge zwischen Funktionalität und Verarbeitungsparametern eine besondere Herausforderung darstellen und großes Know-How benötigen.<sup>41</sup> Daraus folgt jedoch auch, dass mit 98 % fast ausschließlich Chemiefasern für die Herstellung von Vliesstoffen verwendet werden, da Naturfasern nicht in demselben Maß optimiert werden können.<sup>80</sup>

Für technische Textilien aus Chemiefasern wird vorwiegend das Extrusionsverfahren verwendet, wobei der Extruder mit weiteren Prozessschritten kombiniert wird.<sup>80</sup> In der Textilherstellung wird die Extrusion feiner Fasern und Abkühlung mittels Luftstrom als Spinnen bezeichnet. Der Standard ist das Spinnen aus der Polymerschmelze (Schmelzspinnen). Der Spinnprozess aus einer Polymer-Lösung ist das Nassspinnen, welches jedoch aufgrund des hohen Verbrauchs an Lösungsmittel nur selten eingesetzt wird.<sup>80</sup> Durch die Kombination mehrerer Düsen, welche während des Prozesses rotieren, können so auch Garne hergestellt werden.<sup>43</sup> Die gesponnenen Fasern, als Einzelfasern oder Garn, werden nachträglich versteckt, wodurch eine Verbesserung der Zugfestigkeit und Steifigkeit erreicht werden kann.<sup>43</sup> Dies liegt an der Orientierung der Makromoleküle und der damit einhergehenden Orientierung innerhalb der Fasern, welche den Kristallisationszustand verstärken. Die Verstreckung kann dabei mechanisch oder aerodynamisch erfolgen und muss an die Viskosität der Schmelze, abhängig von der Molmasse und weiteren Moleküleigenschaften, angepasst werden.<sup>80</sup> Gesponnene Fasern weisen durch diese Verarbeitung eine sehr hohe Anisotropie auf, welche sich durch individuelle Eigenschaften in Längsrichtung der Fasern zeigt.<sup>43</sup> Durch die Materialmenge, die Größe der Düsen und den Grad der Verstreckung kann der resultierende Faserdurchmesser in mm bzw. die Faserfeinheit in dtex sehr genau eingestellt werden.

Während die gesponnenen und verstreckten Garne zur Herstellung von Geweben oder Maschenwaren dienen, können Einzelfasern auch direkt zu Vliesstoffen verarbeitet werden. Dazu werden diese nach der Verstreckung auf einem Transportband abgelegt. Dieses Verfahren wird Spinnvliesherstellung genannt. Durch die, im Vergleich zur Spinnengeschwindigkeit, langsame Bandgeschwindigkeit werden die Fäden kreisförmig abgelegt und bilden ein Wirrvlies.<sup>80</sup> Entsprechend der nachträglichen Prozessschritte werden die Textilien häufig kategorisiert. Nach Gries<sup>80</sup> wird zwischen faserbasierten Textilien (z. B. Spinnvliesstoffen) und garnbasierten Textilien (z. B. Geweben, Maschenwaren) unterschieden. Die wichtigsten Unterschiede zwischen Vliesstoffen (engl.: *nonwovens*) und Geweben bzw. Maschenwaren (engl.: *wovens*) sind die Komplexität des Fertigungsverfahrens sowie die mechanischen und haptischen Eigenschaften.<sup>81</sup>

Der große Vorteil von Vliesstoffen ist die Möglichkeit der einfachen Verarbeitung und die dadurch günstigen Herstellungskosten. Das wird durch den fehlenden Prozessschritt der Garnherstellung ermöglicht. Zusätzlich ist, falls erwünscht, die Aufbringung einer Ausrüstung direkt im Herstellungsprozess möglich.<sup>80</sup> Der Verarbeitungsprozess nach dem Faserspinnen kann in zwei Arbeitsschritte unterteilt werden, welche direkt hintereinander auf der Anlage durchlaufen werden. Diese Schritte beinhalten die Vliesbildung und die Vliesverfestigung. Bei der Vliesbildung sind insbesondere die Rohstoffmengen und die Produktionsgeschwindigkeiten (z. B. die

Spinn- und Bandgeschwindigkeit) von Interesse, mit denen das Flächengewicht beeinflusst wird. Zudem wird durch die eingesetzte Materialmenge und die Bandgeschwindigkeit die Porengröße des Vliesstoffes definiert, welche einen direkten Einfluss auf die Luftdurchlässigkeit und die daraus resultierenden Eigenschaften z. B. die Filterleistung hat. Für die Verfestigung werden, je nach gewünschten Materialeigenschaften, verschiedene Methoden verwendet. Dazu zählen die mechanische Verfestigung mittels Vernadelung oder Wasserstrahl, die chemische Verfestigung über Tauchimprägnierung oder Schaumauftrag und die thermische Verfestigung durch Kalandrierwalzen.<sup>80</sup> Mit dem Grad der Verfestigung lässt sich insbesondere die Zugfestigkeit sehr gut einstellen.

Neben den Spinnvliesstoffen mit Endlosfasern können Vliesstoffe auch mechanisch, aerodynamisch oder hydrodynamisch gebildet werden. Dabei werden vorwiegend Kurzschnittfasern von 1 mm bis 60 mm verwendet. Da auch die Kurzschnittfasern zunächst vorbereitet werden müssen sind die genannten Verfahren aufwendiger und benötigen eine zum Spinnvliesprozess vollständig abweichende Prozessführung.<sup>80</sup> Die entsprechenden Grundlagen der Fertigungsverfahren sowie die verfahrenstechnischen Herausforderungen werden bereits in verschiedenen Publikationen<sup>80</sup> thematisiert und werden an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Mit der Beschreibung der wichtigsten Grundlagen zur Verarbeitung zu technischen Textilien kann jedoch die Komplexität dieser Produkte und der notwendige Forschungsbedarf bei der Verwendung alternativer Materialien wie neuen Biopolymeren verdeutlicht werden.

## 2.4 Biopolymer Polymilchsäure

Das junge Forschungsgebiet der Kunststoffprodukte erlaubt die intensive Forschung in verschiedene Richtungen. Nach Dispan und Mender<sup>4</sup> kann diese in Prozess- und Produktinnovationen unterteilt werden, wobei beide Richtungen durch den »Megatrend der Nachhaltigkeit«<sup>4</sup> angetrieben werden. Bei den Prozessinnovationen werden die Kreislaufwirtschaft und das Kunststoffrecycling optimiert, wodurch Ressourcen gespart und Abfälle vermieden werden können. Die Produktinnovationen konzentrieren sich auf den Leichtbau zur Vermeidung von Energiekosten und die Entwicklung von Biokunststoffen zur Herstellung von Produkten aus erneuerbaren Ressourcen. Während beim Recycling vorrangig PET<sup>82,83</sup> oder Multilagen-Verpackungen<sup>84–86</sup> und beim Leichtbau insbesondere faserverstärkte Kunststoffe untersucht werden, gilt Polymilchsäure (engl.: Polylactid acid, **PLA**) als vielversprechendstes Polymer im Bereich der Biokunststoffe.<sup>87,88</sup>

Die beschriebenen Grundlagen zu Kunststoffen und deren Eigenschaften sind allgemein gültig. Es wird nicht zwischen erdöl- oder biobasierten Polymeren unterschieden.<sup>89</sup> Dennoch ist jeder Kunststoff mit eigener innerer Struktur, definiert durch Konstitution, Konfiguration und Konformation, individuell zu betrachten. Das bedeutet, dass zwar die Grundlagen etabliert sind, die Zusammenhänge zwischen innerer Struktur und resultierenden Eigenschaften jedoch für jeden einzelnen Kunststoff intensiver Forschung bedürfen. Für etablierte Polymere wie **PET**, **PE** oder **PP** ist diese Forschung bereits sehr weit fortgeschritten und konzentriert sich, nach aktuellem Stand, u. a. auf die Veränderung der molaren Masse,<sup>90,91</sup> die Verstärkung mittels Faserbündeln (Verbundwerkstoffe)<sup>92</sup> oder die Aufbringung einer Ausrüstung<sup>93</sup> zur Anpassung der Materialeigenschaften. Für **PLA**, welches erst seit 2002<sup>94</sup> kommerziell produziert wird, gilt dies nicht.<sup>88</sup> Wie auch bei vielen anderen Biopolymeren sind lediglich die chemischen Grundlagen umfassend bekannt.

### 2.4.1 Moleküleigenschaften

Polymilchsäure ( $C_3H_4O_2$ ) wird aus der Milchsäure ( $C_6H_6O_3$ ) synthetisiert. Dadurch ist **PLA** ein Polyester mit zwei C-Atomen in der Hauptkette und einem zusätzlichen  $CH_3$ -Substituenten. Mit dem chiralen Zentrum in der Hauptkette liegen zwei Enantiomere vor, das L- und das D-lactid, aus denen Poly-L- und Poly-D-lactid acid (**PLLA** bzw. **PDLA**) synthetisiert werden können.<sup>34,87</sup> Je nach Syntheseroute liegen andere Anteile der jeweiligen Form vor. Aus petrochemischen Ausgangsstoffen ergibt sich ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen L- und D-Isomeren, wodurch das Polymer keine Kristallisationsfähigkeit aufweist.<sup>87,95–97</sup> Im Gegensatz dazu steht die Synthese via Fermentation von Maisstärke, woraus sich mit über 99 %<sup>87</sup> fast ausschließlich das L-Isomer bildet. Dadurch hat **PLA**, welches aus biobasierten Rohstoffen fermentiert wird, einen regelmäßigen inneren Aufbau und kann eher kristalline Strukturen ausbilden.<sup>34,87,95–97</sup> Nach Gupta *et al.*<sup>87</sup> reicht bereits ein Anteil von ca. 20 % D-Isomer, um die Kristallisation vollständig zu verhindern.

Falls eine semikristalline Struktur vorliegt kann diese verschiedene Formen haben, welche sich aus den Verarbeitungsparametern ergeben.<sup>88</sup> Die  $\alpha$ -Form entwickelt sich bei einer Kristallisation über 100 °C.<sup>88,98</sup> Die leicht abweichende  $\alpha'$ -Form wird hingegen von verschiedenen Autoren<sup>88,99–101</sup> für eine Kristallisation bei geringeren Temperaturen beschrieben, wobei eine Umwandlung von der ungeordneten  $\alpha'$ -Form in die stabilere  $\alpha$ -Form bei Temperaturen ab ca. 150 °C möglich ist.<sup>88,100–102</sup> Zusätzlich gibt es die  $\beta$ -Form, welche durch Streckung bei hohen Temperaturen gebildet wird, oder die  $\gamma$ -Form aus einer epitaktischen Kristallisation.<sup>88,98–101,103,104</sup> Ein Spezialfall ist die Kristallisation von **PLLA/PDLA**-Stereokomplexen, welche sich durch einen deutlich höheren Schmelzpunkt von ca. 220 °C auszeichnen.<sup>88</sup> Diese Stereokomplexe können entstehen, wenn einzelne Molekülketten vorliegen, welche nur aus D- bzw. L-Isomeren bestehen. Das wird vorwiegend durch ein Gemisch aus **PDLA** und **PLLA** erreicht. Das fehlende Kristallisationsvermögen liegt nur vor, wenn eine Molekülkette aus L- und D-lactid acid besteht, wodurch der innere Aufbau einen ataktischen Charakter aufweist.

Da durch den hohen Anteil des L-Isomers und der daraus resultierende Kristallstruktur, die Synthese über Fermentation bevorzugt wird,<sup>87</sup> wird **PLA** im Allgemeinen als biobasiertes Polymer bezeichnet. Unabhängig von der Syntheseroute ist es biologisch abbaubar, wobei der Abbau des amorphen **PDLA** deutlich schneller erfolgt. Hinzu kommt, dass sowohl **PLA** als auch die Abbauprodukte biokompatibel sind.<sup>34,87,105</sup> Aus diesem Grund wurden zunächst vorwiegend Produkte in der Medizintechnik (z. B. Implantate oder OP-Fäden) aus **PLA** gefertigt.<sup>31,34,35</sup> Mit der verbesserten Verfügbarkeit und den damit einhergehenden günstigeren Materialkosten wurden die Anwendungsbereiche ausgeweitet, welche sich heute überwiegend auf Verpackungen konzentrieren, da dabei der *unique selling point* der biologischen Abbaubarkeit am besten genutzt werden kann.<sup>25,27,29,35,106</sup>

### 2.4.2 Materialeigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von **PLA** werden von Autoren<sup>31,34</sup> häufig mit denen von **PET** verglichen. Dazu gehören gute mechanische Eigenschaften<sup>26,105</sup> wie eine hohe Zugfestigkeit und ein hohes E-Modul.<sup>34,40,105</sup> Zeitgleich wird jedoch auch die hohe Sprödigkeit von **PLA** bemängelt, welche eine geringe plastische Verformung mit sich bringt und dadurch zu einer geringen Bruchdehnung führt.<sup>31,34,35,105</sup> Laut Su *et al.*<sup>21</sup> ist dies sogar die größte Schwäche von Produkten aus **PLA**. Gao *et al.*<sup>40</sup> und Nagarajan *et al.*<sup>25</sup> betonen zudem, dass eine hohe Sprödigkeit auch nicht

durch gute Zugfestigkeiten ausgeglichen werden kann, wodurch die möglichen Anwendungsbereiche stark eingegrenzt werden, sodass Razavi *et al.*<sup>107</sup> sogar grundsätzlich von schlechten mechanischen Eigenschaften sprechen. Für Wang *et al.*<sup>106</sup> sind die Materialeigenschaften nur gut, weil die rheologischen Eigenschaften eine einfache Verarbeitung zulassen und PLA-Produkte ohne besondere Anforderungen somit unkompliziert und kostengünstig hergestellt werden können. Die ähnlichen mechanischen Eigenschaften wie PET sind, neben der zertifizierten biologischen Abbaubarkeit nach DIN EN 13432, einer der ausschlaggebenden Gründe für die Verwendung im Verpackungssektor.<sup>25,31</sup> Aufgrund der Ähnlichkeit zu klassischen Polyestern wird auch häufig der Einsatz für Fasern empfohlen.<sup>31</sup> Die Beschreibungen der verschiedenen Autoren weichen, neben den mechanischen Eigenschaften, auch in anderen Aspekten teilweise stark voneinander ab. Von Fortunati *et al.*<sup>26</sup> werden zwar grundsätzlich gute mechanische und thermische Eigenschaften beschrieben, wobei jedoch betont wird, dass insbesondere die Diffusionseigenschaften und die Festigkeit nicht ausreichend sind, um PLA für Verpackungen zu verwenden. Zu diesem Urteil kommen auch Pivsa-*et al.*,<sup>108</sup> während Anderson *et al.*<sup>31</sup> die hohe Diffusionsfähigkeit und die ölabweisenden Eigenschaften als Optimum zum Erhalt von Geschmäckern und Aromen betrachten. Für Getränkeverpackungen ist PLA wegen dieser Diffusionsfähigkeit hingegen nicht geeignet.<sup>109</sup>

In einem Punkt sind sich alle Autoren einig: PLA weist nur eine geringe Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit auf. Bei erhöhten Temperaturen werden die Esterbindungen in der Polymerkette gespalten, das führt zu einem signifikanten Abbau der Molmasse.<sup>38</sup> Dementsprechend wird die Lagerung bei maximal 50 °C empfohlen<sup>110</sup> um den hydrolytischen Abbau zu verhindern. Die möglichen Einsatzbereiche werden dadurch stark eingeschränkt und ein Ersatz der Standardpolymere wie PET, PE oder PP ist nur bei Klimabedingungen nahe Raumtemperatur *RT* möglich. Eine Verbesserung der Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit oder auch der häufig beschriebenen Sprödigkeit von PLA soll mittels Polymer-Gemischen (engl.: *Blends*) erreicht werden. Das entspricht einer physikalischen Modifizierung des Polymers, bei der verschiedene Einflussgrößen wie der *Blend*-Partner, die jeweiligen Massenanteile sowie die vorliegenden Polymerphasen im Kunststoffprodukt berücksichtigt werden müssen.<sup>43</sup> Alternative Möglichkeiten zur Verbesserung der Materialeigenschaften sind u. a. die Verwendung von Faserbündeln oder die Copolymerisation.<sup>106</sup>

### 2.4.3 Verarbeitung

Wie bereits beschrieben können die Einsatzbereiche vom Biopolymer PLA durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Verarbeitung und der resultierenden Kristallstruktur sehr vielfältig sein.<sup>105,111,112</sup> Entscheidend sind dabei die Kenntnisse über die Veränderung der inneren Struktur in Abhängigkeit der Verarbeitung und die daraus resultierenden Materialeigenschaften.<sup>25,34,88,89</sup> Einige Grundlagen darüber konnten in den vergangenen Jahren bereits beschrieben werden. Die Erhöhung der Kristallinität durch eine langsame Abkühlung sorgt für eine verbesserte Temperaturstabilität, während sich durch zusätzliche Phasengrenzen die optischen Eigenschaften des Produktes von transparent zu opak ändern.<sup>107</sup> Zudem finden, bei erhöhtem Kristallisationsgrad, im Laufe der Lager- oder Standzeit weniger physikalische Prozesse wie Reorganisationen der Makromoleküle statt, welche die Materialeigenschaften von PLA verändern und die Sprödigkeit erhöhen können.<sup>35,105</sup>

Eine zusätzliche Orientierung der Makromoleküle hat verbesserte mechanische Eigenschaf-

ten zur Folge.<sup>35</sup> Gao *et al.*<sup>40</sup> berichten von ihrer erfolgreichen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Zugfestigkeit, Duktilität und angelegten Streckungsverhältnis nach Verarbeitung zu einer PLA-Folie. Mit steigendem Streckungsverhältnis  $DR$  (engl.: *drawing ratio*) steigt die Zugfestigkeit, während die Duktilität verringert wird. Dadurch sind die gewünschten Materialparameter gezielt einstellbar. Die maximal erreichte Zugfestigkeit nach Gao *et al.*<sup>40</sup> liegt bei  $\sigma_M \approx 180$  MPa ( $\varepsilon_B \approx 60$  %;  $DR = 19$ ), die maximal erreichte Bruchdehnung ist  $\varepsilon_B \approx 160$  % ( $\sigma_M \approx 80$  MPa;  $DR = 9,8$ )<sup>40</sup> Auch Ghazaryan *et al.*<sup>35</sup> haben durch die Streckung sehr hohe Bruchdehnungen (bis  $\varepsilon_B = 275$  %) für PLA-Folien ermittelt, wobei die Zugfestigkeit im Bereich um  $\sigma_M = 60$  MPa liegt.<sup>35</sup> Für ungestreckte Folien<sup>105,113,114</sup> oder Produkte aus Spritzgussmaschinen<sup>115,116</sup> werden meist E-Module bis  $E \approx 4$  GPa und Zugfestigkeiten bis  $\sigma_M \approx 40$  MPa–70 MPa angegeben, wobei die Bruchdehnungen unterhalb von  $\varepsilon_B \approx 10$  % bleiben. Für Fasern können noch extremere Werte ermittelt werden, da diese durch den geringen Querschnitt und eine zusätzliche Streckung eine besonders hohe innere Ordnung aufweisen. Von Gupta *et al.*<sup>117,118</sup> können sogar Zugfestigkeiten bis  $\sigma_M = 600$  MPa ermittelt werden.

PLA zeigt damit eine größere Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern als für etablierte Polymere üblich.<sup>31</sup> Das Verständnis des Materialverhaltens ist dadurch unerlässlich für eine erfolgreiche Produktentwicklung.<sup>34,88,89</sup> Daraus resultiert jedoch auch, dass nach der Verarbeitung auf (semi-)industriellen Anlagen andere Eigenschaften erwartet werden können als mittels Scale-Up, auf Basis der Produktion auf Laboranlagen, berechnet.<sup>119</sup> Nach aktuellem Stand sind keine Publikationen verfügbar, bei denen die Versuchsmedien auf Anlagen im industriellen Maßstab produziert wurden.

Allgemein betrachtet erfolgt die Verarbeitung von PLA, wie für thermoplastische Polymere üblich, über die Schmelzverarbeitung (engl.: *melt processing*). Das bedeutet, der Kunststoff wird erhitzt, geformt und abgekühlt.<sup>89</sup> Die Erhitzung wird dabei in der Regel von einem Extruder übernommen, wobei die Temperaturen meist ca. 40 °C bis 50 °C höher liegen als die Schmelztemperatur  $T_M$  des Kunststoffes.<sup>89</sup> Die Formgebung erfolgt durch eine entsprechend geformte Düse am Ausgang des Extruders oder durch ein geeignetes Werkzeug (z. B. beim Spritzgussverfahren). Ein für Fasern etabliertes Verfahren ist das Schmelzspinnverfahren (engl.: *melt spinning*) bei dem der Kunststoff-Strang nach Austritt aus der Düse verstreckt wird. Alternative Fertigungsverfahren für textile Strukturen und Fasern sind das Trockenspinnen und das Lösungsspinnen, wobei insbesondere das Lösungsspinnen für PLA-Fasern nur selten verwendet wird, da der hohe Bedarf an Lösungsmittel den Strategien zur Nachhaltigkeit widerspricht.<sup>87</sup>

Die größte Herausforderung bei der Verarbeitung von temperaturempfindlichen Polymeren ist ein Gleichgewicht zwischen notwendiger Homogenität der Schmelze und Degradation des Polymers zu finden. Beide Faktoren werden maßgeblich durch die eingestellten Temperaturen oder Scherraten beeinflusst.<sup>89</sup> Insbesondere die Scherraten sind dabei stark vom jeweiligen Verarbeitungsprozess abhängig, wodurch das Spinnen allein durch die Prozesstechnik das Polymer deutlich stärker beansprucht als es z. B. beim Pressen, Kalandrieren oder Extrudieren der Fall ist.<sup>43</sup> Bei der Verarbeitung von PLA ist der Abbau der Molmasse durch die Prozessbedingungen bekannt und wird in Kauf genommen.<sup>27,87,89</sup> Weitere Details zur Verarbeitung von PLA können dem umfassenden Review von Lim *et al.*<sup>120</sup> entnommen werden. Nach aktuellem Stand sind jedoch keine Methoden bekannt, mit denen sowohl eine hohe Festigkeit als auch eine hohe Duktilität erreicht werden können ohne zusätzliche Additive oder Polymere beizumischen.<sup>40</sup> Dies gilt insbesondere für die industrielle Verarbeitung von PLA.<sup>40</sup>

#### 2.4.4 Polymer-Blends mit PLA

Die Verwendung von Polymer-Gemischen (engl.: *Blends*) wird sehr häufig thematisiert, wenn die Eigenschaften der Polymerschmelze oder der resultierenden Kunststoffprodukte verbessert werden sollen. Mit optimierten Fließ Eigenschaften der Schmelze kann der Verarbeitungsprozess verbessert werden.<sup>121</sup> Dazu werden geringe Mengen eines elastischen Polymers wie z. B. Polybutylensuccinat (PBS) hinzugegeben, was die Viskosität der Schmelze verringert. Dadurch sind, bei gleicher Prozesstemperatur, höhere Verarbeitungsgeschwindigkeiten oder Streckungsverhältnisse möglich.<sup>121</sup> Eine Erhöhung der Temperatur ist, durch die geringe Temperaturstabilität von PLA, kritisch zu betrachten. Die geringen Zugaben des elastischen Polymers zur Optimierung des Verarbeitungsprozesses spielen für die Charakterisierung der Materialeigenschaften nur eine untergeordnete Rolle und werden somit nur als variabler Prozessparameter betrachtet.

Bei den mechanischen Eigenschaften der Kunststoffprodukte aus PLA werden vorrangig die hohe Sprödigkeit<sup>21,26,111,122,123</sup> und die geringe Hydrolysebeständigkeit<sup>31,34,35,89,105</sup> kritisiert. Beide Aspekte können durch den richtigen Blend-Partner verbessert werden. Zur Verringerung der Sprödigkeit muss die Duktilität, also die Bruchdehnung  $\epsilon_B$  des Produktes, erhöht werden. Dazu werden vorwiegend elastische Polymere mit geringer Glasübergangstemperatur  $T_G < 20$  °C eingesetzt.<sup>21,89,124,125</sup> Diese fungieren als Weichmacher (engl. *plasticiser*) und erleichtern die irreversible Verschiebung der Polymerketten.<sup>126–130</sup> Dieser Effekt wird auch als *plasticisation effect* bezeichnet. Für PLA wird häufig PBS verwendet,<sup>20,26,96,108,131</sup> da es sich dabei ebenfalls um ein Biopolymer handelt, welches biologisch abbaubar ist.<sup>21,123,132</sup> Es gibt jedoch auch Forschungsarbeiten, bei denen alternative Polymere wie Polyethylenglycol (PEG)<sup>133,134</sup> und Polycaprolacton (PCL)<sup>133,135–138</sup> bewertet werden. Neben elastischen Polymeren, welche eine dauerhafte Erhöhung der Duktilität bewirken sollen, kann der *plasticisation effect* auch temporär, z. B. durch die Diffusion von Wasser, verursacht werden.<sup>139,140</sup>

Die Ergebnisse zur Untersuchung von PLA/PBS-Blends zeigen ebenso wie für Produkte aus PLA einen starken Einfluss durch die Verarbeitung und die Zusammensetzung der Blends.<sup>21</sup> Dabei ist eine zusätzliche Herausforderung, dass die Mischbarkeit und Kompatibilität der beiden Polymere noch nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>96,141</sup> Die Aussagen reichen von Mischbarkeit der amorphen Phasen<sup>142</sup> über Mischbarkeit von kurzkettigen Makromolekülen<sup>21,143</sup> bis zur vollständigen Unmischbarkeit.<sup>123,141,144</sup> Aufgrund dieser Widersprüche kann auch davon ausgegangen werden, dass beim Einfluss der Verarbeitung und der daraus resultierenden inneren Struktur noch weiterer Forschungsbedarf besteht.<sup>145</sup> In den bereits publizierten Arbeiten wird der maximale Anteil PBS, welcher mit PLA vollständig mischbar ist, überwiegend mit 20 % angegeben.<sup>26,96,108,146</sup>

Allgemein betrachtet ist die Zugabe von PBS zu PLA geeignet, um die Duktilität der Produkte zu erhöhen, während Zugfestigkeit und E-Modul reduziert werden.<sup>20,21,108,122,124,130,145,147</sup> Abweichende Ergebnisse werden nur für sehr geringe PBS-Mengen beschrieben. Während Park *et al.*<sup>130</sup> für einen PBS-Anteil von 5 % eine konstante Dehnung und ein steigendes E-Modul angeben, haben Panichsombat *et al.*<sup>122</sup> stark verringerte mechanische Eigenschaften ermittelt. Durch den geringen Anteil PBS kommt es zu einer Agglomeration, welche die Dehnung von ca. 70 % auf ca. 10 % sinken lässt.<sup>122</sup> Zhang *et al.*<sup>145</sup> hingegen finden für einen PBS-Anteil von 10 % eine konstante Dehnung und Nishida *et al.*<sup>133</sup> beschreiben unveränderte mechanische Eigenschaften für einen PBS-Anteil von 5 %, wenn die Fasern mit einem Streckungsverhältnis von  $DR = 3$  verstreckt werden. Eine Ausnahme stellen die Ergebnisse von Bhatia *et al.*<sup>146</sup> dar, bei denen

die Dehnung bis zu einem **PBS**-Anteil von 80 % unverändert bleibt. Aus diesen, teilweise gegensätzlichen Grundlagen lässt sich folgern, dass auch die Materialeigenschaften von **PLA/PBS-Blends** stark variieren, wodurch die Möglichkeit gegeben wird neue Materialeigenschaften zu erschaffen.<sup>148</sup>

Eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit wird häufig mittels Erhöhung des Kristallisationsgrades durch Nukleierungsmittel angestrebt.<sup>25,120,149</sup> Alternative Ansätze sind die Bildung von Stereokomplexen aus Poly-L-lactid acid (**PLLA**) und Poly-D-lactid acid (**PDLA**),<sup>21,150–155</sup> die Bildung von Nano-Kompositen<sup>156–158</sup> oder die zusätzliche Vernetzung der Polymerketten (engl.: *crosslinking*).<sup>109</sup> Die Grundlage zur Verwendung von Nukleierungsmitteln liegt in der langsamen Kristallisationsrate von **PLA**<sup>88,95,159</sup> und der geringen Temperaturstabilität von **PLA** in amorpher Form. Da jedoch auch die mechanischen und physikalischen Eigenschaften vom Kristallisationsgrad abhängig sind<sup>30,95</sup> wird durch den Zusatz von Nukleierungsmitteln nicht nur das thermische Verhalten verändert.

Die Art des Nukleierungsmittels kann sehr vielfältig sein, wobei insbesondere die Verwendung von **PDLA** empfohlen wird, da durch die identische Konstitution zu **PLA**, welches überwiegend aus **PLLA** besteht, eine hohe Kompatibilität erwartet werden kann. Der Keimbildner, bei der Verwendung von **PDLA** als Nukleierungsmittel, ist der **PDLA/PLLA**-Stereokomplex.<sup>153,160</sup> In weiteren Publikation wird auch die Verwendung von **PBS** als Nukleierungsmittel empfohlen.<sup>96,123,124</sup> Ostrowska *et al.*<sup>141</sup> schließen dies aus einer Reduzierung der Rekristallisationstemperatur  $T_C$ , wobei diese auch durch eine Vereinfachung der Kettenbeweglichkeit, z. B. durch einen Weichmacher, erreicht werden kann. Diese fehlende Eindeutigkeit wird noch dadurch unterstrichen, dass Jompang *et al.*<sup>147</sup> und Andere<sup>123,133</sup> von einer verringerten Kristallisationsfähigkeit bei **PLA/PBS-Blends** sprechen, während auch die vollständige Unabhängigkeit des Kristallisationsgrades von **PBS** beschrieben wird.<sup>21</sup> Somit besteht nicht nur für die Verwendung von **PLA/PBS-Blends**, sondern auch für den Einsatz von Nukleierungsmittel noch weiterer Forschungsbedarf.

## 3 Experimenteller Teil

Für die vorliegende Arbeit werden technische Textilien aus Biopolymeren untersucht, die von externen Kooperationspartnern auf (semi-)industriellen Anlagen hergestellt wurden. Dazu zählen Monofilamente der Monofil-Technik GmbH in Hennef und Spinnvliesstoffe vom Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V. in Chemnitz (STFI). Die Optimierung der verfahrenstechnischen Kennwerte wird dabei von den fertigenden Einrichtungen durchgeführt. Die Anforderungen an die Versuchsmedien beinhalten lediglich eine einheitliche Produktqualität. Als Ausgangsmaterial für die Versuchsmedien dienen ausschließlich kommerziell erhältliche Biopolymere. Durch die kommerzielle Verfügbarkeit sind die Details zur Synthese oder Aufbereitung nicht bekannt. Es wird angenommen, dass verschiedene Additive zur Optimierung der Verarbeitungseigenschaften enthalten sind. Auch die Informationen zu den jeweiligen Prozessparametern der Herstellungsanlagen sind nur teilweise zugänglich. Da keine ausreichenden Informationen vorliegen werden diese Aspekte, soweit bekannt, zwar aufgeführt aber nicht weiter thematisiert. Der Fokus soll auf einer umfassenden Analyse und Bewertung der Materialeigenschaften liegen, welche durch die (semi-)industrielle Verarbeitung des Biopolymers Polymilchsäure (PLA) erreicht werden können.

### 3.1 Materialien

Bei der Aufbereitung der Polymere werden diese vom Hersteller für die Verarbeitung auf den jeweiligen Prozessanlagen optimiert. Aus diesem Grund liegen verschiedene Sorten der einzelnen Biopolymere vor, welche sich hauptsächlich im Hinblick auf die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften wie Schmelzindex und Viskosität unterscheiden. Die entsprechenden Daten können den technischen Datenblättern entnommen werden. Eine Übersicht der verwendeten Biopolymer-Sorten ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht der Biopolymere mit Zuordnung zum jeweiligen Versuchsmedium.

| Hersteller                      | Sorte                | Versuchsmedium          |
|---------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Nature Works LLC                | PLA - Ingeo™ 6100D   | Vliesstoff/Monofilament |
| Nature Works LLC                | PLA - Ingeo™ 6752D   | Vliesstoff              |
| Total Corbion PLA               | PLA - Luminy® L130   | Vliesstoff              |
| Total Corbion PLA               | PLA Compound E       | Monofilament            |
| Total Corbion PLA               | PLA Compound K       | Monofilament            |
| PTT MCC Biochem Company Limited | PBS – BioPBS™ FZ71PM | Vliesstoff/Monofilament |

### 3.1.1 Monofilamente

Die Biopolymer-Sorte Ingeo™ 6100D der Nature Works LLC (6100D) dient als Basis für die Herstellung der Monofilamente. Neben dem reinen PLA werden auch verschiedene Polymer-Gemische (engl.: *Blends*) mit PBS oder PDLA (*Compound E* bzw. *K*) verarbeitet, welche im Vorfeld mit dem 2-Schnecken-Compounder NORIS ZSC 25 am STFI aufbereitet werden. Die entsprechenden Zusammensetzungen aus Polymer 1 (P1) und Polymer 2 (P2) sind in der Tabelle 3.2 gezeigt, die technischen Daten sowie die Versuchsparemeter sind im Anhang (Tabellen A1 und A2) hinterlegt. Die Verarbeitung zu Monofilamenten erfolgt auf einer Industrieanlage der Monofil-Technik GmbH in Hennef. Die konkreten Verarbeitungsparameter werden reproduzierbar an die individuellen Granulate angepasst und sind nicht öffentlich zugänglich.

Tabelle 3.2: Übersicht der Monofilamente, produziert von der Monofil Technik GmbH in Zusammenarbeit mit dem STFI.

|       | <i>MF-I</i> | <i>MF-I-20</i> | <i>MF-I-30</i> | <i>MF-I-E</i>     | <i>MF-I-K</i>     |
|-------|-------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| P1    | PLA 6100D   | PLA 6100D      | PLA 6100D      | PLA 6100D         | PLA 6100D         |
| P2    | –           | PBS            | PBS            | <i>Compound E</i> | <i>Compound K</i> |
| P1/P2 | 100/0       | 80/20          | 70/30          | 70/30             | 70/30             |

Die Vermessung des Ist-Durchmessers  $d$  der Monofilamente, mit einem Soll-Durchmesser von 0,400 mm, erfolgt mit Hilfe einer Bügelmessschraube IP65 der Hogetex GmbH. Die Ergebnisse werden als Mittelwert von mindestens 40 Einzelmessungen angegeben.

### 3.1.2 Spinnvliesstoffe

Die Herstellung der Spinnvliesstoffe erfolgt auf der semi-industriellen Spinnvlies-Pilotanlage Reicofil® 4.5 am STFI. An der öffentlichen Prüfstelle des STFI werden textilphysikalische Prüfungen, entsprechend der jeweiligen DIN-Norm (siehe Tabelle A3 im Anhang), durchgeführt. Einige relevante Prozessparameter sowie die Ergebnisse der textilphysikalischen Prüfungen sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 angegeben. Die Unterschiede zwischen den Spinnvliesstoffen konzentrieren sich, neben den textiltechnischen Eigenschaften, hauptsächlich auf die eingesetzten Polymere und die Art der Verfestigung. Für die mechanische Verfestigung wird die Aquajet-Technologie mit 3 Balken gewählt, während bei der thermischen Verfestigung ein Kalandrier mit  $60 \text{ N mm}^{-1}$  Liniendruck bei  $145 \text{ °C}/143 \text{ °C}$  verwendet wird. Die technischen Daten der Spinnvliesanlage sowie einige ergänzende Prozessparameter sind im Anhang (Tabellen A4 und A5) hinterlegt.

Tabelle 3.3: Übersicht der Spinnvliesstoffe, produziert vom STFI.

|              | <i>SV-L</i>                     | <i>SV-I</i>                    | <i>SV-I-7</i> |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------|
| P1           | PLA L130                        | PLA 6100D                      | PLA 6752D     |
| P2           | –                               | –                              | PBS (7%)      |
| Verfestigung | mechanisch<br>(110/185/185) bar | mechanisch<br>(90/185/185) bar | thermisch     |

Tabelle 3.4: Ergebnisse zu den textilphysikalischen Prüfungen der Spinnvliesstoffe, durchgeführt an der öffentlichen Prüfstelle des STFI.

|                     |                                    | SV-L  | SV-I | SV-I-7 |
|---------------------|------------------------------------|-------|------|--------|
| Filamentdurchmesser | in $\mu\text{m}$                   | 23,0  | 21,1 | 13,8   |
| Flächengewicht      | in $\text{g m}^{-2}$               | 123,2 | 99,0 | 121,9  |
| Vliesdicke          | in mm                              | 0,90  | 0,76 | 0,91   |
| Luftdurchlässigkeit | in $\text{L m}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 2606  | 2154 | 1498   |

## 3.2 Mechanische Prüfmethode

Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Versuchsmedien wird die Universalprüfmaschine EZ 50 von der Zwick/Roell GmbH verwendet. Diese ist mit einem  $(1000 \pm 12)$  N Kraftaufnehmer sowie pneumatischen Probenhaltern ausgestattet. Die Steuerung der Maschine erfolgt mit der zugehörigen Software testXpert III. Alle Prüfungen werden nach einer Konditionierung der Proben (mindestens 24 h) unter Normklima nach DIN EN ISO 291 durchgeführt. Die ermittelte Spannung  $\sigma$  wird, wenn nicht anders vermerkt, als Mittelwert von fünf Wiederholungsmessungen angegeben. Die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  entspricht dem minimalen Wert der Wiederholungsmessungen. Alle zusätzlichen Auswertungen, neben der Ermittlung der charakteristischen Kennwerte, werden mit Hilfe von Microsoft Excel (Version 2112) und dem Anaconda Navigator 1.9.12 (Jupyter Notebook 6.0.3, Python) durchgeführt.

### 3.2.1 Zugprüfungen

Bei den Zugprüfungen wird zwischen der Prüfung von Monofilamenten und Spinnvliesstoffen unterschieden. Diese erfolgen jeweils in Anlehnung an die geeignete DIN-Norm mit angepasster Abzugsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  und Prüflänge  $l$ . Die Probengrößen orientieren sich an der jeweiligen Prüflänge.

#### Monofilament

DIN EN 13895;  $\dot{\varepsilon} = 250 \text{ mm min}^{-1}$ ,  $l = 250 \text{ mm}$

#### Spinnvliesstoff

DIN EN ISO 13934;  $\dot{\varepsilon} = 100 \text{ mm min}^{-1}$ ,  $l = 100 \text{ mm}$

### 3.2.2 Relaxationsmessungen

Auf Basis der Zugprüfungen können auch die Relaxationsmessungen durchgeführt werden. Dabei bleiben die bereits beschriebenen Einstellungen in Anlehnung an die jeweilige DIN erhalten. Die erforderlichen Vorgaben für die angelegten Dehnungen  $\varepsilon_i$  werden entsprechend der Ergebnisse der Zugprüfungen für jedes Versuchsmedium individuell ausgewertet. Diese Dehnungen liegen im elastischen Bereich, welcher durch einen linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven gekennzeichnet ist. Als Haltezeit für die Relaxationsmessungen werden jeweils 5 min vorgegeben.

### 3.3 Faserphysikalische Charakterisierung

Zur Beschreibung der Einzelfasern werden verschiedene faserphysikalische Charakterisierungen durchgeführt. Dazu zählen die optische Untersuchung der Morphologie durch Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Analyse der thermischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie DSC und die Untersuchung der Kristallstruktur mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS).

#### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben werden entsprechend der Größe des Probenhalters zurechtgeschnitten und anschließend mittels Goldtarget für 80 s bei einer Stromstärke von  $I = 65 \text{ mA}$  gesputtert (SputterCoater SCD 005, BAL-TEC AG). Die Aufzeichnung der REM-Aufnahmen mit einem SEM S-3400 N II von der Hitachi High-Technologies Europe GmbH erfolgt unter Vakuum.

#### 3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Analyse der thermischen Eigenschaften gehört die Bestimmung der charakteristischen Werte für Schmelztemperatur  $T_M$ , Kristallisationstemperatur  $T_C$ , Glasübergangstemperatur  $T_G$  sowie der entsprechenden Wärmemengen  $\Delta H_M$  und  $\Delta H_C$ . Dafür werden mit einer DSC Q20 von TA Instruments Messungen im Temperaturbereich von  $T = 40 \text{ °C} - 250 \text{ °C}$  und unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Abkühlung erfolgt mit Hilfe von Druckluft und ist nicht regelbar. Jede DSC-Messung hat zwei Heizläufe, jeweils mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Zwischen der ersten Aufheizung und der zweiten Aufheizung wird eine Isotherme mit definierter Zeit  $t$  ( $T = 40 \text{ °C}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ) geschaltet. Die Auswertung der charakteristischen Temperaturen und Wärmemengen wird mit Hilfe der zugehörigen Software Universal Analysis 2000 (Version 4,5A) von TA Instruments durchgeführt. Die Berechnung des Kristallisationsgrades erfolgt über Gleichung 3.1 mit  $\Delta H_M^0 = 93,7 \text{ J g}^{-1}$  als ideale Schmelzenthalpie für 100 % kristallines PLA.<sup>161</sup>

$$X_C = \frac{\Delta H_M - \Delta H_C}{\Delta H_M^0} 100\% \quad (3.1)$$

#### 3.3.3 Weitwinkel-Röntgenstreuung

Durch die Untersuchung mittels WAXS (engl.: wide-angle X-ray scattering) können Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und die innere Ordnung der Polymere gezogen werden. Die Messungen werden mit einem XEUSS 3.0 und einer Kupfer Röntgenquelle von Xenocs durchgeführt. Die Wellenlänge beträgt  $1,54 \text{ \AA}$ . Als Detektor wird ein Eiger2 R 1M Pixeldetektor (DECTRIS AG) ohne Beamstop verwendet. Der Abstand zwischen Probe und Detektor, kalibriert mit Silber(I)-behenat, beträgt  $45 \text{ mm}$  mit einer Messdauer von  $1200 \text{ s}$ . Die Befestigung der Proben erfolgt hochkant und senkrecht zur Strahlrichtung an einem geeigneten Probenhalter. Zur Auswertung der Daten dient die zugehörige Software XSACT (Xenocs).

## 3.4 Chemische Charakterisierung

Die Analyse der chemischen Eigenschaften erfolgt mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) sowie Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Beide Methoden können unabhängig von der Art der Versuchsmedien durchgeführt werden.

### 3.4.1 Gel-Permeations-Chromatographie

Zur Bestimmung der Molmasse der Polymere wird ein Gerät der Shimadzu Deutschland GmbH verwendet. Dieses ist mit einem Kolonnen-Set ausgestattet, bestehend aus einer Vorsäule (SDV 5  $\mu\text{m}$  8x50 mm, PSS GmbH) und zwei Trennsäulen (SDV 1000  $\text{\AA}$  und 100 000  $\text{\AA}$  5  $\mu\text{m}$  8x300 mm, PSS GmbH). Nach dem Lösen der Proben in Chloroform (HPLC-Standard) mit einer Soll-Konzentration von 2,5 mL  $\text{mg}^{-1}$  wird die Messung mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL  $\text{min}^{-1}$  (Fließmittel Chloroform) durchgeführt.

### 3.4.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Analyse der chemischen Bestandteile der Versuchsmedien erfolgt mittels FTIR. Dazu wird das IRPrestige-21 Spektrophotometer von Shimadzu in Kombination mit der Golden-Gate Diamond ATR-Einheit verwendet. Für eine möglichst hohe Messgenauigkeit werden 200 Scans mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  im Wellenzahlbereich von  $\kappa = 600 \text{ cm}^{-1}$ –4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Es wird der saphirische Presskolben für feste Proben verwendet. Die Datenverarbeitung erfolgt unter Verwendung der Software LabSolutions IR und nach den Ausführungen zur Basislinienkorrektur von Marx.<sup>162</sup>

## 3.5 Probenbehandlung zur künstlichen Alterung

Zur umfangreichen Bewertung des spezifischen Verhaltens von Biopolymeren werden die Versuchsmaterialien künstlich gealtert. Dafür werden diese im Klimaschrank unter einem vorgegebenen Versuchsklima, definiert durch die Temperatur  $T$  und die relative Luftfeuchte  $RH$ , behandelt. Die Behandlungsdauer  $t_d$  ist abhängig von dem jeweiligen Faserdurchmesser und beträgt  $t_d = 14 \text{ d}$  für die Monofilamente und  $t_d = 7 \text{ d}$  für die Spinnvliesstoffe. Durch den Einsatz von zwei verschiedenen Klimaschränken kann gewährleistet werden, dass sowohl moderate (ab  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RH = 20\%$ ) als auch extreme (bis  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RH = 95\%$ ) Klimabedingungen kontinuierlich gehalten werden können.

### WK1-340, Weiss GmbH

$$T = -40 \text{ }^\circ\text{C} - 180 \text{ }^\circ\text{C}, RH = 10\% - 98\%$$

Wassertank: ca. 20 L, Wasserverbrauch ca. 2 L  $\text{d}^{-1}$

### LHU-113, ESPEC North America Inc.

$$T = -20 \text{ }^\circ\text{C} - 85 \text{ }^\circ\text{C}, RH = 40\% - 95\%$$

Wassertank: ca. 20 L, Wasserverbrauch ca. 1 L  $\text{d}^{-1}$

Im Rahmen der Datenauswertung werden die unbehandelten Proben als Original sowie die behandelten Proben nach der entsprechenden Klimaeinstellung (z.B. 50  $^\circ\text{C}$  20%) benannt.

## 3.6 Filterprüfungen

Zur Bewertung der Filterleistung (Abscheidegrad  $\eta$ ) wurden sowohl standardisierte als auch angepasste Prüfungen am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. in Duisburg (IUTA) durchgeführt. Diese beinhalten zwei verschiedene Prüfaerosole und zwei verschiedene Prüfstände.

### Prüfaerosol 1

Diethylhexylsebacat (DEHS)

Aerosolgenerator: AGF 2.0 (Palas GmbH)

Dosiereinstellung: 0,6 bar

### Prüfaerosol 2

Kaliumchlorid (KCl)

Aerosolgenerator: AGK-2000 (Palas GmbH)

Dosiereinstellung: 0,8 bar

### Prüfstand 1

Probengröße: 447 mm × 27 mm

Prüfvolumenstrom: 65 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>

### Prüfstand 2

Probendurchmesser: 113 mm

Prüfvolumenstrom: 90 L min<sup>-1</sup>

Die Standardeinstellungen liegen, unabhängig von Prüfaerosol und Prüfstand, bei (i) drei Vliesstofflagen; (ii) einem Prüfklima von  $T = 20\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$  und (iii) einer Anströmgeschwindigkeit von  $15,0\text{ cm s}^{-1}$ . Für die Anpassung an die speziellen Anforderungen zur Bewertung der Beständigkeit unter Anwendungsbedingungen wird die Anlage so angepasst, dass die Klimaeinstellungen im Prüfstand verändert werden können. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Wechsel von Alterung im Luftstrom ( $T = 50\text{ °C}/70\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) und Prüfung der Filterleistung ( $T = 20\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ), wobei für die Alterung ein verdoppelter Prüfvolumenstrom von  $130\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$  eingestellt wird.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Bewertung der Materialeigenschaften von Kunststoffprodukten ist durch die vielfältigen Einflussmöglichkeiten wie Rohstoff, Synthese, Aufbereitung und Verarbeitung ein sehr komplexes Thema.<sup>41</sup> Da Textilien aus bereits verarbeiteten Einzelfasern gebildet werden, kommt ein weiterer Einflussfaktor, der Aufbau des Flächegebildes (Vliesstoffarchitektur), hinzu. Das Verständnis der individuellen Eigenschaften ist jedoch unabdingbar für eine erfolgreiche Produktentwicklung.<sup>89</sup>

Eine nur selten betrachtete Materialeigenschaft von Kunststoffen ist die Lebensdauer bzw. das Materialverhalten bei verlängerter Einsatzdauer.<sup>163</sup> Insbesondere Biokunststoffe werden, bedingt durch die biologische Abbaubarkeit, häufig als unbeständig beschrieben. Dies gilt vorwiegend bei extremen äußeren Einflüssen wie hoher Temperatur und Luftfeuchte oder erhöhter Lager- bzw. Standzeit. Literaturbekannte Ansätze zur Modellierung des Langzeitverhaltens sind nicht allgemeingültig. Aus diesem Grund wird zunächst ein neu entwickeltes Relaxationsmodell zur Lebensdauervorhersage hergeleitet und bewertet. Damit kann das Langzeitverhalten von viskoelastischen Polymeren auf Basis von Relaxationsmessungen modelliert werden. Anschließend wird dieses Modell, in Kombination mit etablierten Messmethoden zur Untersuchung der thermischen und mechanischen Eigenschaften, verwendet, um Rückschlüsse auf die Materialbeständigkeit von technischen Textilien aus Biopolymeren unter Anwendungsbedingungen zu ermöglichen.

Zur vereinfachten Auswertung werden die relevanten Einflussfaktoren, soweit möglich, nacheinander betrachtet. Dazu werden zunächst anhand von PLA-Monofilamenten die resultierenden Eigenschaften von Monofilamenten aus Polymilchsäure (engl.: Polylactid acid, **PLA**) nach der Verarbeitung via Schmelzspinnen bewertet. Anschließend folgt die Untersuchung von **PLA-Blends** und Spinnvliesstoffen zur weiteren Bewertung der Einflüsse von Rohstoff-Gemischen und der Verarbeitung zu technischen Textilien mit individueller Vliesstoffarchitektur.

### 4.1 Relaxationsmodell zur Lebensdauervorhersage

In der Literatur sind verschiedene Modelle zum Langzeitverhalten von viskoelastischen Polymeren beschrieben.<sup>36,50</sup> Es wurde bis heute jedoch kein universal anwendbares Modell gefunden. Zudem ist der gängigste Ansatz die Verwendung des Zeitverschiebungsprinzips (engl.: *time superposition principle*), welches einen hohen experimentellen Aufwand erfordert. Dies eröffnet großes Potential in der Weiterentwicklung der aktuellen Ansätze zur Lebensdauervorhersage, wodurch eine optimierte Auswertung mit geringerem Messaufwand kombiniert werden kann.

So wird ein neues Modell zur Auswertung von Relaxationsmessungen entwickelt, welches anhand einer Kurzzeitmessung ermöglicht das Langzeitverhalten von viskoelastischen Polymeren zu modellieren. Der Fokus liegt dabei nur auf dem mechanischen Verhalten des Materials, die zugrundeliegenden Mechanismen in der Polymerstruktur werden nicht berücksichtigt. Damit wird

die Gültigkeit für verschiedene Materialien angestrebt, unabhängig vom chemischen Aufbau oder der Kristallstruktur. Im Folgenden wird zunächst das Konzept des neu entwickelten Relaxationsmodells beschrieben um dieses anschließend mit einem Beispiel für die Lebensdauervorhersage auf Basis des klassischen Zeitverschiebungsprinzipes TSSP nach Schulz et al.<sup>75</sup> (Schulz-Modell) zu vergleichen. Das Schulz-Modell wurde ausgewählt, da die Gültigkeit für semikristalline Fasern bereits im Vorfeld bestätigt wurde.<sup>61</sup> Eine Beschreibung des neuen Relaxationsmodells in englischer Sprache kann der bereits publizierten Veröffentlichung<sup>164</sup> entnommen werden.

#### 4.1.1 Mathematisches Konzept

Die Grundlage zur Entwicklung des neuen Relaxationsmodells bildet das bereits etablierte Maxwell-Modell<sup>37</sup> (siehe Kapitel 2.2.3), welches das mechanische Verhalten von Polymeren mit verschiedenen Elementen - einer Feder und einem Dämpfer - modelliert. Zur detaillierteren Beschreibung der komplexen Relaxationsprozesse wurde das Maxwell-Modell weiterentwickelt. Das erweiterte Maxwell-Modell ist eine Kombination aus mehreren Federn und Dämpfern. Bei einer parallelen Anordnung von  $N$  Maxwell-Elementen und einer zusätzlichen Feder wird die Gesamtspannung, wie in Gleichung 4.1 und 4.2 gezeigt, als Summe der Einzelspannungen  $\sigma_j$  der  $N$  Maxwell-Elemente und der Spannung der Einzelfeder  $\sigma_\infty$  beschrieben. Mit der Umformung von Spannung  $\sigma$  in E-Modul  $E$  (Hookesches Gesetz, Gleichung 2.5) wird die Modellgleichung unabhängig von der angelegten Dehnung  $\varepsilon$  (Gleichung 4.3).

$$\sigma(t) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_2}\right) + \dots + \sigma_\infty \quad (4.1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + \sum_{j=1}^N \sigma_j \exp\left(-\frac{t}{\lambda_j}\right) \quad (4.2)$$

$$E(t) = E_\infty + \sum_{j=1}^N E_j \exp\left(-\frac{t}{\lambda_j}\right) \quad (4.3)$$

Mit diesen Grundlagen können die folgenden Voraussetzungen für das neue Relaxationsmodell angewendet werden:

1. Die Relaxationszeiten  $\lambda_j$  sind individuelle Materialkonstanten, die zusammengefasst werden können. Das ergibt eine gemittelte Relaxationszeit  $\bar{\lambda}$ , wie in Gleichung 4.4 gezeigt.

$$E(t) = E_\infty + \exp\left(-\frac{t}{\bar{\lambda}}\right) \sum_{j=1}^N E_j \quad (4.4)$$

2. Durch die Einführung eines dimensionslosen Relaxationskoeffizienten  $n$  werden die Inhomogenitäten der einzelnen Polymerketten berücksichtigt (Gleichung 4.5). Diese Inhomogenitäten werden durch die verschiedenen Relaxationsprozesse verursacht, die insbesondere von der Form der Polymerketten und dem Kristallisationszustand abhängig sind. Ein allgemeiner Relaxationskoeffizient mittelt alle Prozesse im Polymer. Eine ähnliche Verwendung dieses Exponenten ist in der Berechnung der Weibull-Verteilung gegeben, wo

er als Skalierungsfaktor der Asymmetrie dient, und zur Bewertung der Lebensdauer oder Ausfallwahrscheinlichkeit verwendet wird. Auch eine Verwendung der Weibull-Verteilung zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennet (**RRSB-Modell**) ist üblich, da mit der Normalverteilung die Inhomogenitäten der Partikel nicht ausreichend dargestellt werden können.

$$E(t) = E_{\infty} + \exp\left(-\left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) \sum_{j=1}^N E_j \quad (4.5)$$

3. Das Anfangsmodul  $E_0$  wird durch das Modul zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Gleichung 4.6) gegeben. Daraus folgt, dass die Summe der Einzelmodule  $E_j$  der Differenz  $\Delta E$  zwischen dem Anfangsmodul  $E_0$  und dem Endmodul  $E_{\infty}$  entspricht (Gleichung 4.7).

$$\begin{aligned} E_0 &= E(t = 0) \\ &= E_{\infty} + \exp\left(-\left(\frac{0}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) \sum_{j=1}^N E_j \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\sum_{j=1}^N E_j = E_0 - E_{\infty} = \Delta E \quad (4.7)$$

Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich die Modellgleichung für das neue Relaxationsmodell als Gleichung 4.8.

$$E(t) = E_{\infty} + \Delta E \exp\left(-\left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) \quad (4.8)$$

### 4.1.2 Bewertung über Simulationsdaten

Zur Bewertung des Relaxationsmodells wird ein Satz Simulationsdaten nach dem neuen Ansatz ausgewertet und mit der Auswertung des Zeitverschiebungsprinzipes nach Schulz<sup>61,75</sup> verglichen. Ohne die unvermeidlichen Messunsicherheiten von realen Messdaten wird so eine aussagekräftige Bewertung der mathematischen Grundlagen ermöglicht.

#### Datengenerierung

Die Festlegung der Simulationsdaten in Tabelle 4.1 erfolgt auf Grundlage der drei nachfolgenden physikalischen Gesetze.

#### Hookesches Gesetz

Das Anfangsmodul  $E_0$  ist innerhalb des elastischen Bereiches konstant.

#### Erweitertes Maxwell-Modell

Das Endmodul  $E_{\infty}$ , welches die Einzelfeder des erweiterten Maxwell-Modells repräsentiert, ist konstant.

#### Newtonsches Gesetz

Mit steigender Dehnung  $\varepsilon_i$  sinkt die Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  mit linearer Abhängigkeit.

Tabelle 4.1: Simulationsparameter für die Auswertung der Relaxationsmodelle zur Lebensdauer-  
vorhersage.

| $\varepsilon_i$ | $E_0$ | $E_\infty$ | $\bar{\lambda}_i$ | $n$ |
|-----------------|-------|------------|-------------------|-----|
| in %            | in N  | in N       | in s              | —   |
| 1,0             |       |            | 600               |     |
| 2,0             |       |            | 540               |     |
| 3,0             | 5000  | 1000       | 480               | 1,0 |
| 4,0             |       |            | 420               |     |
| 5,0             |       |            | 360               |     |
| 6,0             |       |            | 300               |     |

Die graphische Darstellung dieser Simulationsparameter in Form einer Relaxationskurve pro Dehnung  $\varepsilon_i$  ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte entsprechend der Gleichung 4.8. Mit einer logarithmischen Zeitachse nimmt die Kurve die bereits zuvor beschriebene s-Form an.<sup>36</sup>

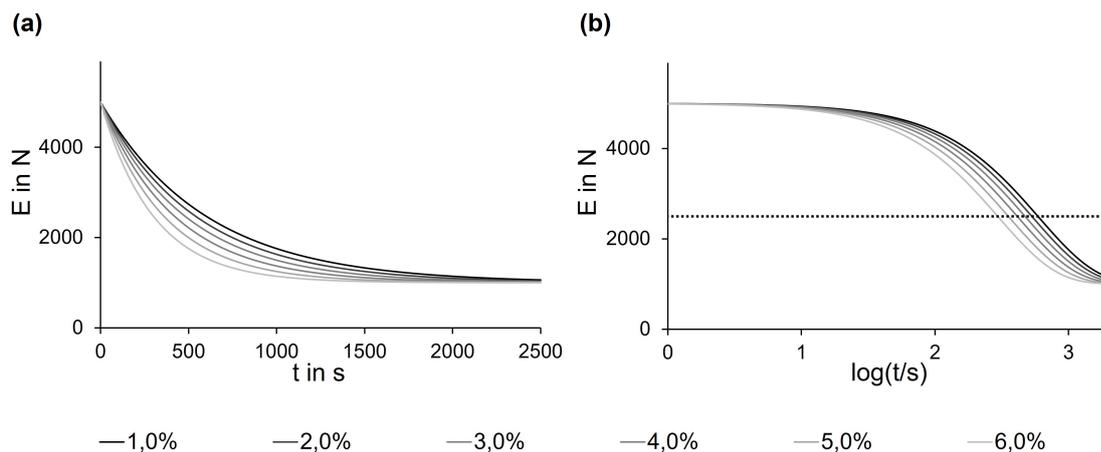


Abbildung 4.1: Kurven der Relaxationsmessungen für Simulationsdaten. Darstellung von  $E$  gegen (a) die lineare Zeit  $t$  und den (b) Logarithmus der Zeit  $\log(t/s)$ . Die Horizontale in (b) kennzeichnet die Wendepunkte der Kurven.

### Auswertung über neuen Modellansatz

Die Auswertung des neuen Relaxationsmodells erfolgt über die Analyse der Relaxationskurven in Abbildung 4.1b. Mit der Gleichung 4.8 können die Modellparameter  $E_\infty$ ,  $E_0$ ,  $\lambda$  und  $n$  abgeleitet werden können. Aus dem direkten Vergleich von Modellparametern und Simulationsdaten (Tabelle 4.1) lässt sich auf die Gültigkeit des neuen Modells schließen, wodurch das mathematische Konzept bestätigt werden kann.

Das Anfangsmodul  $E_0$ , durch Gleichung 4.6 definiert als  $E(t = 0)$ , kann aus dem Datensatz der Relaxationskurven ausgelesen werden. Zur Auswertung der weiteren Modellparameter  $E_\infty$ ,  $\bar{\lambda}$  und  $n$  sind mathematische Umformungen erforderlich. Dafür wird die Ableitung des E-Moduls nach dem Logarithmus der Zeit  $dE(t)/d\log(t)$  berechnet und gegen den Logarithmus der Zeit

$\log(t)$  aufgetragen (Abbildung 4.2a). Diese Berechnung erfolgt, wie in Gleichung 4.9-4.13 gezeigt, analytisch.

$$\frac{dE(t)}{dt} = \Delta E \exp\left(-\left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) n \left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^{n-1} \left(\frac{-1}{\bar{\lambda}}\right) \quad (4.9)$$

$$dE(t) = \Delta E \exp\left(-\left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) n \left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^{n-1} \left(\frac{-1}{\bar{\lambda}}\right) dt \quad (4.10)$$

$$\frac{d\log(t)}{dt} = \frac{1}{t} \frac{1}{\ln(10)} \quad (4.11)$$

$$d\log(t) = \left(\frac{1}{t} \frac{1}{\ln(10)}\right) dt \quad (4.12)$$

$$\frac{dE(t)}{d\log(t)} = \Delta E \exp\left(-\left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^n\right) n \left(\frac{t}{\bar{\lambda}}\right)^{n-1} \left(\frac{-1}{\bar{\lambda}}\right) \ln(10)t \quad (4.13)$$

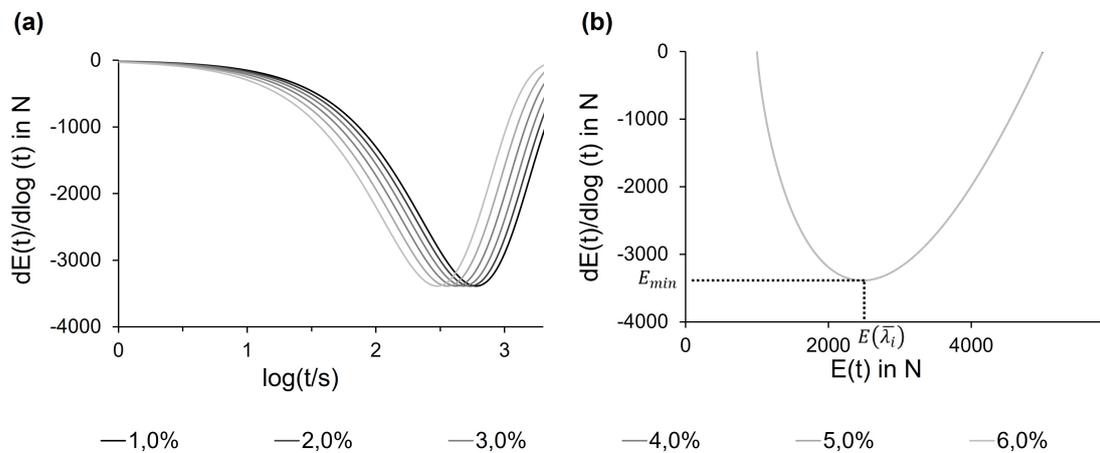


Abbildung 4.2: Ableitung der Simulationsdaten nach dem neuen Relaxationsmodell. Darstellung von  $dE(t)/d\log(t)$  gegen (a) den Logarithmus der Zeit  $\log(t/s)$  und (b) das E-Modul  $E$ . Die Markierung in (b) kennzeichnet das Minimum ( $E_{\min}/E(\bar{\lambda}_i)$ ).

Wie in Abbildung 4.2a gezeigt hat die Auftragung von  $dE(t)/d\log(t)$  gegen  $\log(t/s)$  die Form einer unsymmetrischen Parabel, wobei die Scheitelpunkte den jeweiligen Wendepunkt der Relaxationskurven in Abbildung 4.1b wiedergeben. Während die Auftragung von  $dE(t)/d\log(t)$  gegen  $\log(t/s)$  die sechs Parabeln für die sechs verschiedenen Dehnungen  $\varepsilon_i$  mit einer Verschiebung entlang der Zeitachse darstellt, liegen diese Kurven, aufgetragen gegen  $E(t)$ , alle übereinander (Abbildung 4.2b). Diese Überlagerung der Kurven wird auch mathematisch bestätigt. Das Minimum der Ableitungsfunktion in Gleichung 4.13 wird für  $t = \bar{\lambda}_i$  erreicht. Dadurch heben sich alle Relaxationszeiten  $\bar{\lambda}_i$  auf und das Minimum  $E_{\min,i}$  wird unabhängig von der Relaxationszeit und somit auch von der angelegten Dehnung (Gleichung 4.14).

$$\begin{aligned}
E_{\min,i} &= \frac{dE(\bar{\lambda}_i)}{d \log \bar{\lambda}_i} \\
&= \Delta E \exp\left(-\left(\frac{\bar{\lambda}_i}{\lambda_i}\right)^n\right) n \left(\frac{\bar{\lambda}_i}{\lambda_i}\right)^{n-1} \frac{-1}{\bar{\lambda}_i} \ln(10) \bar{\lambda}_i \\
&= \Delta E \exp(-1) n (-1) \ln(10)
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Somit wird für  $E_{\min,i}$  im Folgenden  $E_{\min}$  verwendet. Mit der Einführung einer Konstante  $k$  kann die fehlende Abhängigkeit für das Minimum  $E_{\min}$  von der Dehnung  $\varepsilon_i$  als Gleichung 4.15 noch besser veranschaulicht werden, wobei für  $k$  gilt:

$$k = \exp(-1)(-1)\ln(10) \approx -0,847$$

$$E_{\min} = \Delta E n k \tag{4.15}$$

Wenn das Minimum  $E_{\min}$  durch die Ableitung  $dE(t)/d \log(t)$  zum Zeitpunkt der Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  beschrieben wird, dann gilt, dass das E-Modul  $E(\bar{\lambda}_i)$  (Abbildung 4.2b) die Wendepunkte der s-Kurven in Abbildung 4.1b beschreibt. Dadurch wird das E-Modul am Wendepunkt unabhängig von der gewählten Dehnung  $\varepsilon_i$  und es gilt  $E(\bar{\lambda}_i) = E(\bar{\lambda})$ .

Durch Einsetzen einer Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  und dem E-Modul  $E(\bar{\lambda})$  in die Modellgleichung (Gleichung 4.8) kann das Endmodul  $E_{\infty}$  mit Hilfe der Gleichung 4.16 berechnet werden.

$$\begin{aligned}
E_{\infty} &= \frac{E(\bar{\lambda}) + E_0 \exp\left(-\left(\frac{\bar{\lambda}_i}{\lambda_i}\right)^n\right)}{1 - \exp\left(-\left(\frac{\bar{\lambda}_i}{\lambda_i}\right)^n\right)} \\
&= \frac{E(\bar{\lambda}) + E_0 \exp(-1)}{1 - \exp(-1)}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Tabelle 4.2: Modellparameter für Simulationsdaten nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  and  $E(\bar{\lambda})$ .

| $\varepsilon_i$ | $E_0$ | $E_{\min}$ | $E_{\infty}$ | $E(\bar{\lambda})$ | $\bar{\lambda}_i$ | $n$ |
|-----------------|-------|------------|--------------|--------------------|-------------------|-----|
| in %            | in N  | in N       | in N         | in N               | in s              | –   |
| 1,0             |       |            |              |                    | 600               |     |
| 2,0             |       |            |              |                    | 540               |     |
| 3,0             | 5000  | -3388      | 1000         | 2472               | 480               | 1,0 |
| 4,0             |       |            |              |                    | 420               |     |
| 5,0             |       |            |              |                    | 360               |     |
| 6,0             |       |            |              |                    | 300               |     |

Zuletzt wird über die bereits ermittelten Parameter  $E_{\min}$ ,  $E_0$  und  $E_{\infty}$  sowie die umgeformte Gleichung 4.15, woraus sich Gleichung 4.17 ergibt, der Relaxationskoeffizient  $n$  berechnet.

$$n = \frac{E_{\min}}{\Delta E k} \quad (4.17)$$

Die Parameter in Tabelle 4.2, welche nach dem neuen Relaxationsmodell ausgewertet wurden, stimmen den Erwartungen entsprechend mit dem Simulationsparametern in Tabelle 4.1 überein. Dadurch wird die mathematische Genauigkeit der theoretischen Überlegungen bestätigt.

### Auswertung über Zeitverschiebungsprinzip TSSP

Die ersten Schritte der Auswertung des Schulz-Modells<sup>75</sup> nach Bahners<sup>61</sup> verlaufen analog zur Auswertung des neuen Relaxationsmodells, die entsprechenden theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2.2.4 beschrieben. Es wird das Minimum der Parabeln ermittelt, welche durch die Ableitung des E-Moduls nach dem Logarithmus der Zeit  $dE(t_e)/d\log(t_e)$  gegen das E-Modul  $E$  beschrieben werden (Abbildung 4.2b). Da jedoch für die Modellgleichung (siehe Gleichung 2.15) keine Stammfunktion gebildet werden kann, die Basis bildet die Gauss-Verteilung, muss die Ableitung numerisch für jede gewählte Dehnung über die zentrale Ableitung in Gleichung 4.18 berechnet werden. Als Grundlage zur Berechnung der numerischen Ableitung dient eine beliebig gewählte Evaluationszeit  $t_e$  sowie eine Schrittweite der Zeitachse von 0,2.

$$\begin{aligned} \frac{dE(t_e)}{d\log(t_e)} &= E'(t_e) \\ &\approx \frac{E(t_{e+1}) - E(t_{e-1})}{\log(t_{e+1}) - \log(t_{e-1})} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Durch die Verwendung der zentralen Ableitung kann für das Schulz-Modell keine Ableitungsfunktion (siehe Abbildung 4.2) sondern nur ein individuell abgeleiteter Wert für jede Dehnung  $\varepsilon_i$  zum Zeitpunkt  $t_e$  berechnet werden. Diese Werte sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung werden vier verschiedene Evaluationszeiten von  $\log(t_e/s) = 2,3-2,9$  ausgewählt, um die Ableitung des E-Moduls  $dE(t_e)/d\log(t_e)$  sowie das E-Modul  $E(t_e)$  zur Evaluationszeit  $t_e$  zu berechnen.

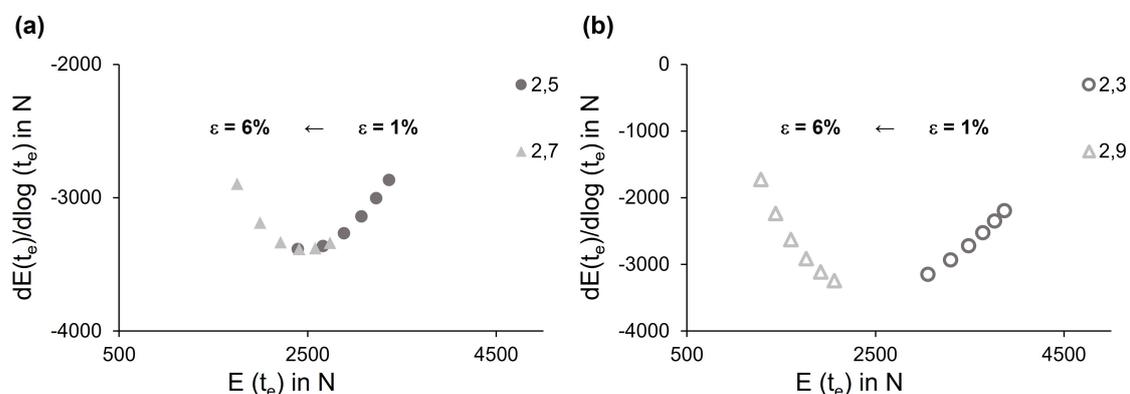


Abbildung 4.3: Ableitung der Simulationsdaten nach dem Schulz-Modell mit (a) geeigneten und (b) ungeeigneten Evaluationszeiten  $t_e$ . Die sechs Datenpunkte jeder Evaluationszeit repräsentieren die sechs ausgewerteten Dehnungen  $\varepsilon_i$ .

Es ist deutlich erkennbar, dass die Kurvenform bei der Auftragung von  $E'(t_e)$  gegen  $E(t_e)$  eine starke Abhängigkeit von der gewählten Evaluationszeit  $t_e$  zeigt. Im besten Fall hat die Kurve die Form einer Parabel, sodass das Minimum ( $E_\tau/E'_\tau$ ) für das Schulz-Modell abgebildet ist. Es wurde bereits zuvor von Bahnert et al.<sup>61</sup> beschrieben, dass die Darstellung dieser Parabel der kritische Faktor bei der Auswertung nach dem Schulz-Modell ist. Zur Erinnerung: Die Relaxationszeit  $\tau$  (Schulz-Modell) und die Relaxationszeit  $\lambda$  (neues Relaxationsmodell) kennzeichnen den Wendepunkt (Zeitachse) der s-förmigen Kurven in Abbildung 4.1b, daher muss der Wendepunkt bei der Aufnahme der Messdaten erreicht werden um die Parabel der Ableitungen vollständig darstellen zu können.

Bei der näheren Betrachtung der Abbildung 4.3 wird deutlich, dass die beliebig gewählte Evaluationszeit  $t_e$  sowohl zu gering als auch zu hoch sein kann, sodass der Scheitelpunkt der Parabel nicht abgebildet wird. Für  $\log(t_e/s) = 2,5$  liegen die Ableitungen der Messdaten für eine Dehnung von  $\varepsilon = 5\%$  und  $\varepsilon = 6\%$  nah am Minimum (Abbildung 4.3a), während eine Erhöhung der Evaluationszeit  $t_e$  die Datenpunkte entlang der Abszisse verschiebt, sodass bei  $\log(t_e/s) = 2,7$  die entsprechenden Ableitungen der Messdaten für Dehnungen von  $\varepsilon = 2\%$  und  $\varepsilon = 3\%$  das Minimum beschreiben (Abbildung 4.3a). Die offenen Symbole in Abbildung 4.3b verdeutlichen die gewählten Zeiten  $t_e$  bei denen das Minimum der Parabel nicht abgebildet wird. Dadurch ist eine korrekte Bestimmung des Minimums ( $E_\tau/E'_\tau$ ) nicht möglich und die weitere Auswertung zur Ermittlung der Modellparameter wird verfälscht.

Tabelle 4.3: Modellparameter für Simulationsdaten nach dem Schulz-Modell, inklusive Hilfsparameter  $\log(t_e/s)$  und  $E_\tau$ .

| $\log(t_e/s)$ | $\log(\tau/s)$ | $E_0$ | $E_\infty$ | $E_\tau$ | $a$  |
|---------------|----------------|-------|------------|----------|------|
| –             | –              | in N  | in N       | in N     | –    |
| 2,5           | 2,8            | 4159  | 727        | 2443     | 0,40 |
| 2,6           | 2,8            | 4565  | 421        | 2493     | 0,49 |
| 2,7           | 2,8            | 4755  | 193        | 2474     | 0,54 |

Für die Evaluationszeiten  $\log(t_e/s) = 2,5$ – $2,7$ , mit denen in Abbildung 4.3a die vollständige Parabel dargestellt werden kann, wird die weitere Auswertung des Schulz-Modells nach Bahnert et al.<sup>61</sup> durchgeführt. Dabei werden die Modellparameter - das Anfangsmodul  $E_0$ , das Endmodul  $E_\infty$ , der Formfaktor  $a$  und die dehnungsabhängige Relaxationszeit  $\tau_\varepsilon$  - mit Hilfe der Gleichungen 2.18 bis 2.20 aus Kapitel 2.2.4 ermittelt (siehe Tabelle 4.3). Eine ausführliche Beschreibung der Datenauswertung nach dem Schulz-Modell ist im Anhang hinterlegt. Die resultierenden RMCs sind, im Vergleich zur Kurve der Simulationsdaten aus Abbildung 4.1b für  $\varepsilon = 1\%$ , in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die RMCs in Abbildung 4.4 verdeutlichen die bereits erwähnte Abhängigkeit der gesamten Auswertung vom gewählten Zeitpunkt  $t_e$ . Für  $\log(t_e/s) = 2,7$  ähnelt die Modellkurve am ehesten der Kurve für die Simulationsdaten, das entspricht der Darstellung des Minimums ( $E_\tau/E'_\tau$ ) durch geringere Dehnungen. Insgesamt gibt es jedoch nur eine moderate Überschneidung zwischen den Simulationsdaten und der RMC, ausgewertet nach dem Schulz-Modell. Insbesondere das Endmodul zeigt mit  $E_\infty = 193$  N eine deutliche Abweichung vom simulierten Wert ( $E_\infty = 1000$  N).

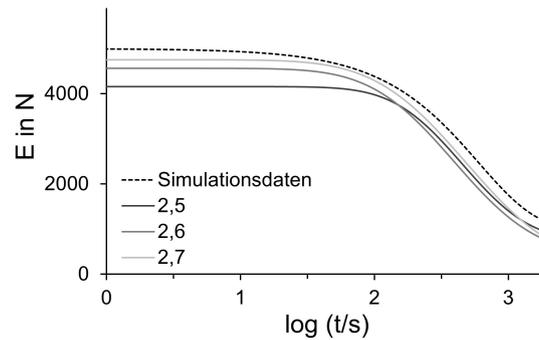


Abbildung 4.4: **RMCs** nach dem Schulz-Modell für Simulationsdaten als Vergleich verschiedener Evaluationszeiten  $\log(t_e/s)$  zur Simulationskurve mit  $\varepsilon = 1\%$ .

Diese Abweichung des Endmoduls kann mit der Symmetrie der verwendeten Gauss-Verteilung begründet werden, welche als Basis für die Modellgleichung nach Schulz dient. Für  $\log(t_e/s) = 2,7$  entspricht das Minimum ( $E_\tau/E'_\tau$ ) der Parabel, welches mit Hilfe des Schulz-Modells ermittelt wurde, dem Minimum nach dem neuen Relaxationsmodell (Tabelle 4.2). Der Wendepunkt  $E(\bar{\lambda})$  der simulierten Relaxationskurve in Abbildung 4.1a entspricht jedoch, wie anhand der unsymmetrischen Parabel der Ableitung des E-Moduls gegen das E-Modul in Abbildung 4.2 erkennbar ist, nicht dem Mittelwert zwischen dem Anfangsmodul  $E_0$  und dem Endmodul  $E_\infty$ . Dadurch werden mit der Modellgleichung des Schulz-Modells für das Endmodul  $E_\infty$  abweichende Werte ermittelt, auch wenn die Auswertung des Scheitelpunktes der Parabel  $dE(t_e)/d\log(t_e)$  gegen  $E(t_e)$  mit hoher Genauigkeit vorgenommen werden konnte. Dies führt zu der Annahme, dass die symmetrische Gauss-Verteilung nicht universell für alle Polymere einsetzbar ist. Ähnliche Annahmen wurden auch von Povolo und Hermida<sup>165</sup> getroffen, welche demonstrierten, dass die Modellparameter zur Erstellung der **RMC** unter Verwendung der Gauss-Verteilung nur bei geeigneten Materialien korrekt ausgewertet werden können. Bei dem neuen Relaxationsmodell kann die Asymmetrie der Relaxationskurve (analog zur Weibull-Verteilung) durch einen zusätzlichen Exponenten, den Relaxationskoeffizienten  $n$ , erfolgreich dargestellt werden.

### 4.1.3 Bewertung über Messdaten

Für die Auswertung von experimentellen Daten nach dem neuen Relaxationsmodell werden mehrere Kurzzeit-Relaxationsmessungen bei verschiedenen Dehnungen  $\varepsilon_i$  durchgeführt. Damit soll die Eignung zur praktischen Anwendung des Modells validiert werden. Die angelegten Dehnungen liegen im elastischen Bereich der jeweiligen Versuchsmedien, welcher im Vorfeld mit Hilfe von Zugprüfungen definiert wird. Dabei wird ein minimales Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,995$  angenommen.

Für die Bewertung müssen zunächst die Messdaten verarbeitet werden um die Modellparameter ableiten zu können. Anschließend kann die Gültigkeit für semikristalline Fasern am Beispiel des Monofilamentes **MF-I** aus 100% **PLA** bewertet werden, während die Untersuchung des Monofilamentes **MF-I-20** aus 80% **PLA** und 20% **PBS** Aussagen zur Gültigkeit für Polymer-*Blends* ermöglicht.

### Datenverarbeitung zur Ableitung der Modellparameter

Die Verarbeitung der Daten erfolgt, unabhängig von dem gewählten Monofilament, über eine Ausgleichsfunktion (Fit) der Modellgleichung (Gleichung 4.16) an die Messdaten. Dafür kann die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet werden. Wie in Gleichung 4.19 gezeigt wird die Summe  $S$  mit  $M$  Datenpaaren aus einer Aufaddierung der quadrierten Abweichungen zwischen gemessenen E-Modul  $E_{\text{Data}}$  und modelliertem E-Modul  $E_{\text{Modell}}$  zu  $i$  Zeiten  $t$  berechnet. Dabei wird das modelliertem E-Modul  $E_{\text{Modell}}$  über die Modellgleichung (Gleichung 4.16) bestimmt, während  $E_{\text{Data}}$  den Messdaten entnommen wird. Die Modellparameter zur Berechnung von  $E_{\text{Modell}}$  werden für die Erstellung der Ausgleichsfunktion so lange variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate  $S$  ihr Minimum erreicht.

$$S = \sum_{i=1}^M (E_{\text{Modell}}(t_i) - E_{\text{Data}}(t_i))^2 \quad (4.19)$$

Vor dem Erstellen der Ausgleichsfunktion (Fitten) gilt jedoch zu beachten, dass die Daten in den jeweiligen SI-Einheiten angeben sind. Das bedeutet, das E-Modul  $E$  in  $N$  muss gegen den Logarithmus der Zeit in s  $\log(t/s)$  aufgetragen werden. Dafür wird der relevante Messbereich, vom Erreichen der eingestellten Dehnung  $\varepsilon_i$  bis zum Ende der Haltezeit bei  $t = 300$  s, extrahiert. Anschließend wird die Zeitachse von  $t$  in s zu  $\log(t/s)$  transformiert und die aufgezeichnete Spannung  $\sigma$  wird nach Gleichung 2.4 in  $E$  umgerechnet. Der direkte Vergleich der aufgezeichneten Messdaten als  $\sigma$  gegen  $t$  und  $E$  gegen  $\log(t/s)$  ist, exemplarisch für das Monofilament *MF-I*, in Abbildung 4.5 dargestellt.

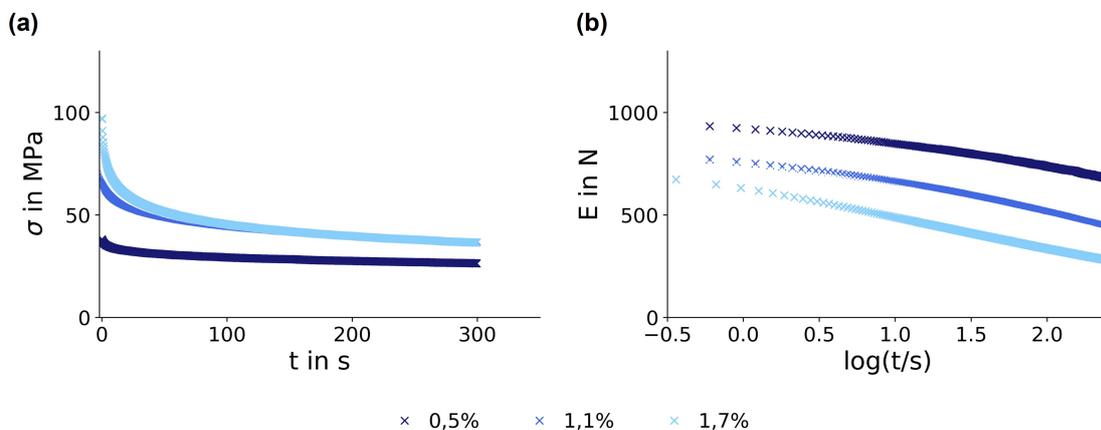


Abbildung 4.5: Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament *MF-I* (a) vor und (b) nach der Extraktion der relevanten Messdaten.

Wie in Abbildung 4.5b erkennbar, ergibt sich aus der logarithmischen Skalierung der Zeitachse eine unregelmäßige Verteilung der aufgezeichneten Datenpunkte. Das bedeutet, bei geringem  $\log(t/s)$  liegen nur wenige Datenpunkte vor, während die Anzahl sich bei hohem  $\log(t/s)$  deutlich erhöht. Dadurch entsteht beim Fitten der Modellkurve, also bei der Berechnung der Fehlerquadratsumme  $S$ , eine größere Gewichtung der höheren Messzeiten.

Die einfache Methode zur Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe von Microsoft Excel bzw. Visual Basic, dabei wird auf eine Optimierung der Ausgleichsfunktion verzichtet. Dies hat zur Folge, dass der Anfangsbereich, wie in Abbildung 4.6a dargestellt, nicht korrekt angefitet

wird. Für einen Fit mit hoher Genauigkeit muss die Zeitachse so angepasst werden, dass eine gleichmäßige Verteilung der Datenpunkte vorliegt. Das bedeutet, dass die Anzahl der Datenpaare bei höheren Messzeiten reduziert und bei geringeren Messzeiten erhöht werden muss. Dies ist mit einer Glättung von rauschenden Messdaten vergleichbar. Mit der Anpassung erhält der Anfangsbereich bei geringen Messzeiten dieselbe Gewichtung bei der Berechnung der Fehlerquadratsumme  $S$  wie der Endbereich bei hohen Messzeiten. Die Umsetzung erfolgt mittels Python, da die Programmierung eines geeigneten Skriptes den Zeitbedarf der Auswertung, im Gegensatz zur Auswertung mittels Microsoft Excel bzw. Visual Basic, deutlich reduzieren kann.

Für die Anpassung der Zeitachse werden die Messdaten, nach Darstellung als  $E$  in  $N$  gegen  $\log(t/s)$ , in drei Zeitintervalle unterteilt:

1.  $\log(t/s) = -1-0,8$
2.  $\log(t/s) = 0,8-1,9$
3.  $\log(t/s) = 1,9-2,5$

Anschließend wird für jeden Abschnitt die Modellgleichung (Gleichung 4.16) über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Gleichung 4.19) an die aufgezeichneten Messdaten angefitet. Aus den Modellparametern für die drei Zeitintervalle (siehe Abbildung A2 im Anhang) und einer vorgegebenen, regelmäßigen Zeitachse kann dann eine Gesamtkurve erstellt werden. Damit fällt die Gewichtung der höheren Messzeiten bei der Berechnung der Fehlerquadratsumme  $S$  über den gesamten Datensatz weg. Die daraus ermittelte Ausgleichsfunktion über den gesamten Messbereich beschreibt auch die ersten Messdaten mit einer hohen Genauigkeit und ist in Abbildung 4.6b dargestellt. Das Python-Skript zur Auswertung ist im Anhang (Kapitel A3.3) hinterlegt.

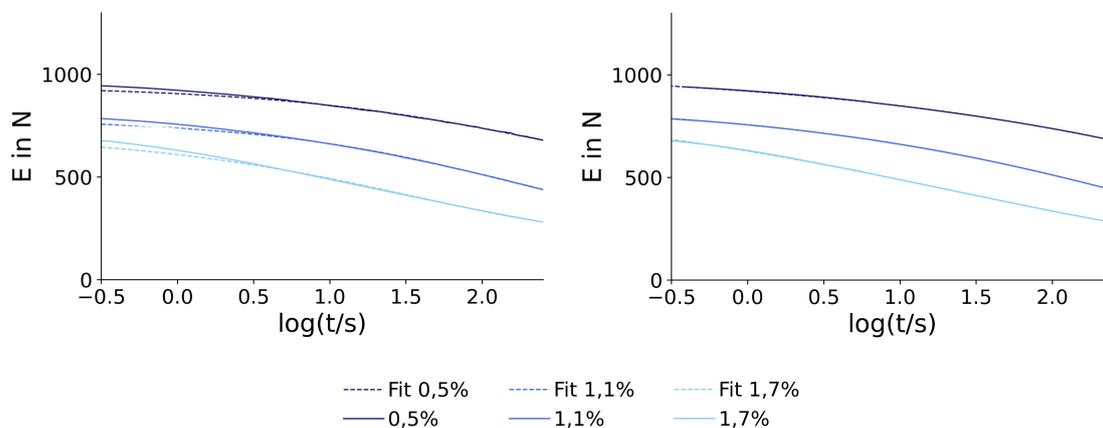


Abbildung 4.6: Extrahierte Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament *MF-I* mit Fitfunktionen über den gesamten Messbereich (a) mit und (b) ohne Fit über drei einzelne Zeitintervalle.

Beide Methoden zur Datenauswertung haben individuelle Vorteile. Mit Microsoft Excel kann noch während der Verarbeitung der Daten eine visuelle Bewertung der Auswertung erfolgen. Zudem können Anpassungen sehr schnell vorgenommen werden. Dies ist bei der Verwendung von Python deutlich komplexer, da jede Anpassung individuell programmiert werden muss. Zudem können Fehler in der Programmierung, welche z. B. eine falsche Zuordnung der Daten zur Folge haben, unbemerkt bleiben. Dadurch wird für die erste Validierung die Methode via Microsoft Excel/Visual Basic verwendet, während die endgültige Auswertung mittels Python erfolgt.

Die nachfolgenden Beschreibungen zur Validierung verschiedener Fasern basieren somit auf der Methode zur Auswertung mit Python.

### Validierung für semikristalline Fasern

Das Monofilament *MF-I* wird vermessen, um die Eignung des neuen Relaxationsmodells für semikristalline Fasern zu bewerten. Mit der Auswertung des elastischen Bereiches auf Basis der Zugprüfungen wird eine maximale Dehnung von  $\varepsilon = 1,7\%$  definiert. Zur Bewertung der Ergebnisse werden für jede aufgenommene Relaxationskurve die Modellparameter einzeln ausgewertet. Anschließend können mit Hilfe der Gleichung 4.13 die analytischen Ableitungen berechnet werden. Die Parabeln aus  $dE(t)/d\log t$  gegen  $E(t)$  in Abbildung 4.7 sollten sich entsprechend der theoretischen Überlegungen unabhängig von der gewählten Dehnung überlagern (siehe Abbildung 4.2).

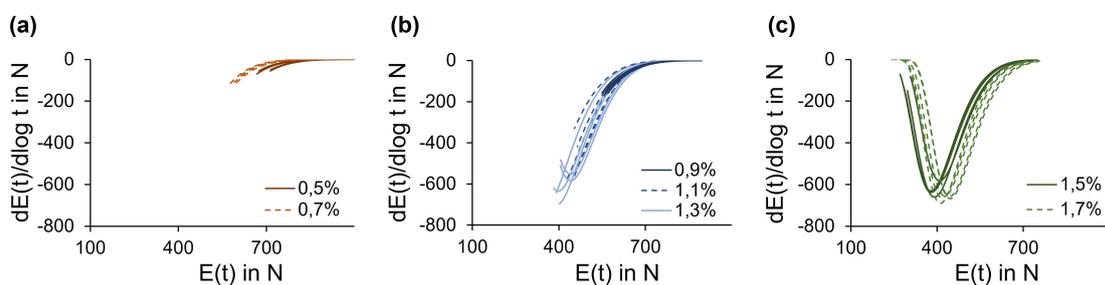


Abbildung 4.7: Ableitung der Messdaten für Monofilament *MF-I* nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon_i$  werden die erwarteten Parabeln (a,b) teilweise oder (c) vollständig dargestellt.

Anhand der Darstellung aller abgeleiteten Messdaten wird die Abhängigkeit der Einzelkurven von der gewählten Dehnung deutlich. Für kleine Dehnungen (Abbildung 4.7a) wird nur der Anfang der Parabel abgebildet, während bei mittleren Dehnungen (Abbildung 4.7b) maximal der Scheitelpunkt erreicht wird. Lediglich bei hohen Dehnungen (Abbildung 4.7c) wird die gesamte Parabel dargestellt. Dabei gilt zu beachten, dass für alle Messungen dieselbe Messdauer von  $t = 5$  min gewählt wurde. Da das E-Modul für kleinere Dehnungen jedoch langsamer sinkt, die Monofilamente sind einer geringeren Belastung ausgesetzt, müsste zur Darstellung der gesamten Parabel die Messzeit entsprechend erhöht werden. Trotzdem folgen auch die Kurven, bei denen maximal ein Schenkel dargestellt ist, derselben Form wie die vollständigen Parabeln in Abbildung 4.7c, wodurch die theoretischen Annahmen zum neuen Relaxationsmodell bestätigt werden.

Eine weitere Bewertung der Gültigkeit des neuen Relaxationsmodells für semikristalline Fasern kann über den Vergleich der individuell ermittelten Modellparameter in Abbildung 4.8 erfolgen. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle A6 im Anhang hinterlegt. Das Konzept des neuen Modells gibt vor, dass sowohl Anfangsmodul  $E_0$  als auch Endmodul  $E_\infty$ , ebenso wie der Relaxationskoeffizient  $n$  konstant sind, während die Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  mit steigender Dehnung  $\varepsilon_i$  linear sinkt.

Für das Anfangs- und das Endmodul in Abbildung 4.8a ist eine leichte Streuung der ermittelten Daten erkennbar. Diese Streuung kann jedoch auf Abweichungen in Material oder Messunsicherheiten zurückgeführt werden, da die unbearbeiteten Messdaten (siehe Abbildung A3 im Anhang) ähnliche Abweichungen für das Anfangsmodul aufweisen, welche sich, durch die

Berechnung des Endmoduls über Gleichung 4.16, direkt übertragen. Aus diesem Grund werden Anfangs- und Endmodul als konstant im Rahmen der Messunsicherheiten angenommen. Ähnlich verhält es sich mit dem Relaxationskoeffizienten  $n$  (Abbildung 4.8b), welcher im Rahmen der dargestellten Standardabweichungen als konstant betrachtet werden kann.

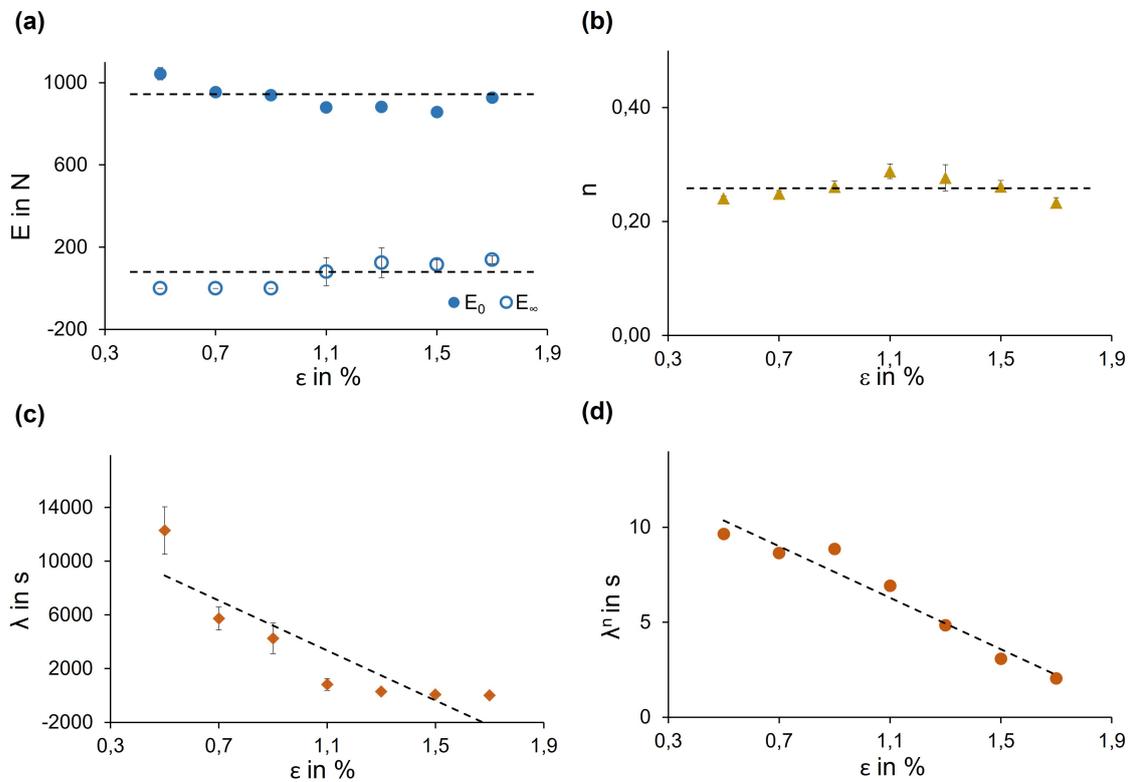


Abbildung 4.8: Modellparameter (a)  $E_0$ ,  $E_\infty$ , (b)  $n$ , (c)  $\bar{\lambda}_i$  und (d)  $(\bar{\lambda}_i)^n$  für Monofilament MF-I nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten.

Die Daten für die verschiedenen Relaxationszeiten  $\bar{\lambda}_i$  in Abbildung 4.8c zeigen nur für höhere Dehnungen ( $\varepsilon_i = 1,1\%$ – $1,7\%$ ) eine lineare Abhängigkeit auf, für kleine Dehnungen ist eher eine exponentielle Abhängigkeit anzunehmen. Zusätzlich steigt die Standardabweichung der ermittelten Parameter mit sinkender Dehnung stark an. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  in der Modellgleichung für das neue Relaxationsmodell (Gleichung 4.8) mit dem zusätzlichen Exponenten  $n$  dargestellt ist. Die Darstellung des Ausdrucks  $(\bar{\lambda}_i)^n$ , mit  $n \approx 0,25$ , in Abbildung 4.8d zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit von der gewählten Dehnung  $\varepsilon_i$ .

Eine endgültige Bewertung des neuen Relaxationsmodells kann jedoch am besten über den direkten Vergleich der RMC mit realen Messdaten erfolgen. Dafür wird die Messzeit von  $t = 5$  min auf  $t = 2$  d erhöht. Die gewählten Dehnungen sind  $\varepsilon = 0,5\%$  und  $\varepsilon = 1,3\%$  und werden in Abbildung 4.9 dargestellt.

Bei der modellierten Kurve und den realen Messdaten mit angelegter Dehnung von  $\varepsilon = 1,3\%$  liegt eine sehr hohe Überschneidung der Daten bis zu einer Zeit von  $\log(t/s) \approx 4$  vor. Zusätzlich liegen auch die Kurven für  $\varepsilon = 0,5\%$  in Abbildung 4.9b bis  $\log(t/s) = 3$  sehr gut übereinander, obwohl anhand der Auswertung der Parabeln in Abbildung 4.7a und der hohen Standardabweichung für den Modellparameter  $\bar{\lambda}_i$  in Abbildung 4.8c keine vollständige Gültigkeit des Modells für kleine Dehnungen angenommen wird. Die zusätzliche Kurve in Abbildung 4.9b stellt die RMC, ausgewertet nach dem Schulz-Modell,<sup>61,75</sup> dar. Trotz der bereits gezeigten Eignung des Mo-

dells für semikristalline Fasern<sup>61</sup> gibt es eine deutlich geringere Überschneidung zu den realen Messdaten als für das neue Relaxationsmodell. Daraus ergibt sich, im Vergleich zum etablierten Schulz-Modell eine sehr hohe Genauigkeit zur Beschreibung des Langzeitverhaltens semikristalliner Fasern für das neue Relaxationsmodell, während der experimentelle Aufwand deutlich reduziert werden kann.

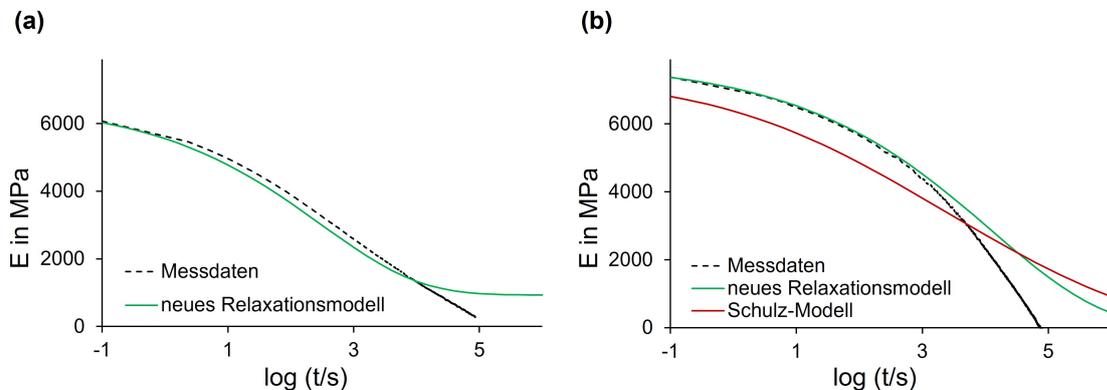


Abbildung 4.9: RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament *MF-I* als Vergleich zur Langzeitmessung und der RMC nach dem Schulz-Modell, gemessen bei (a)  $\varepsilon = 1,3\%$  und  $\varepsilon = 0,5\%$ .

### Validierung für Fasern aus Polymer-Blends

Die Lebensdauervorhersage für Polymer-Blends ist eine besondere Herausforderungen, da sich die einzelnen Phasen inhomogener Materialien sehr unterschiedlich verhalten können.<sup>63</sup> Der neue Modellansatz, welcher lediglich auf dem mechanischen Verhalten der Werkstoffe basiert, ohne die Polymerstruktur zu berücksichtigen, soll neben semikristallinen Fasern aus PLA auch für Fasern aus PLA-Blends gültig sein. Die Auswertung erfolgt für vier verschiedene Blends und wird exemplarisch am Beispiel des Monofilamentes *MF-I-20* gezeigt. Alle relevanten Abbildungen für die Monofilamente *MF-I-30*, *MF-I-E* und *MF-I-K* sind im Anhang in Abbildung A4 - A7 hinterlegt. Für alle vier Blends wurde auf Basis der Zugprüfungen ein elastischer Bereich bis zu einer Dehnung von  $\varepsilon = 1,2\%$  ermittelt.

Nach der Erstellung der Ausgleichsfunktion (Fit) zur Anpassung der Modellgleichung (Gleichung 4.16) an die einzelnen Relaxationsmessungen können die zugehörigen Ableitungskurven ermittelt und als Ableitung des E-Moduls  $E$  nach dem Logarithmus der Zeit  $\log(t)$  gegen das E-Modul  $E$  dargestellt werden (Abbildung 4.10).

Wie bereits für das Monofilament *MF-I* ausführlich beschrieben ist der Umfang der abgebildeten Parabeln stark von der gewählten Dehnung abhängig. Im Gegensatz zu *MF-I* kann mit der Ableitung der Modellkurve auch bei maximaler Dehnung  $\varepsilon = 1,2\%$  keine vollständige Parabel dargestellt werden. Es wird lediglich ein Schenkel abgebildet. Die Erwartung, dass alle Parabeln, unabhängig von der jeweiligen Dehnung, übereinander liegen gilt jedoch auch für das Monofilament *MF-I-20*. Dieses Verhalten ist bei allen untersuchten Blends zu beobachten. Da jedoch am Beispiel des Monofilamentes *MF-I* auch gezeigt werden konnte, dass bereits bei geringen Dehnungen und Darstellung der halben Parabel eine Modellkurve mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden kann, ist auch die Darstellung bis zum Scheitelpunkt ausreichend für eine verlässliche Lebensdauervorhersage mittels neuem Relaxationsmodell.

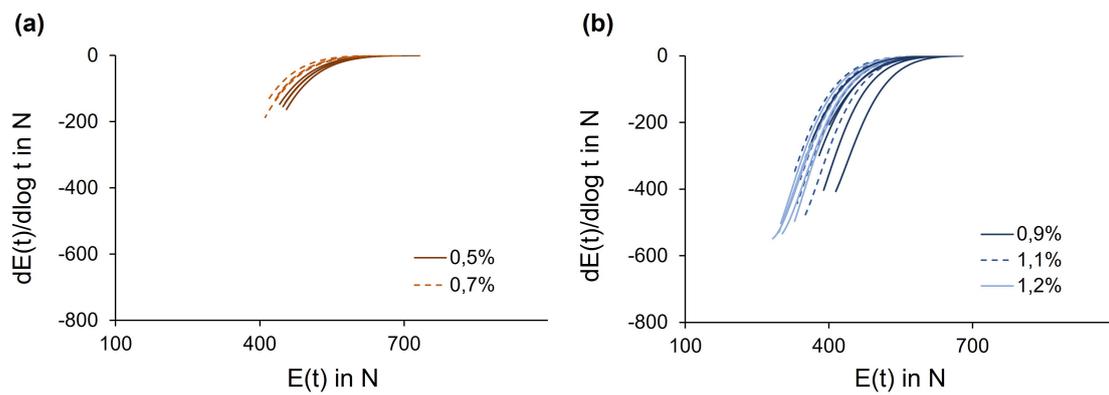


Abbildung 4.10: Ableitung der Messdaten für Monofilament *MF-I-20* nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon_i$  wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt.

Dennoch sollen auch die ermittelten Modellparameter (siehe Tabelle A7 im Anhang) hinsichtlich ihrer Abhängigkeiten von den gewählten Dehnungen untersucht werden um die Gültigkeit des neuen Relaxationsmodells für Polymer-*Blends* zu bestätigen. Die Darstellung der Parameter für das Monofilament *MF-I-20* erfolgt in Abbildung 4.11.

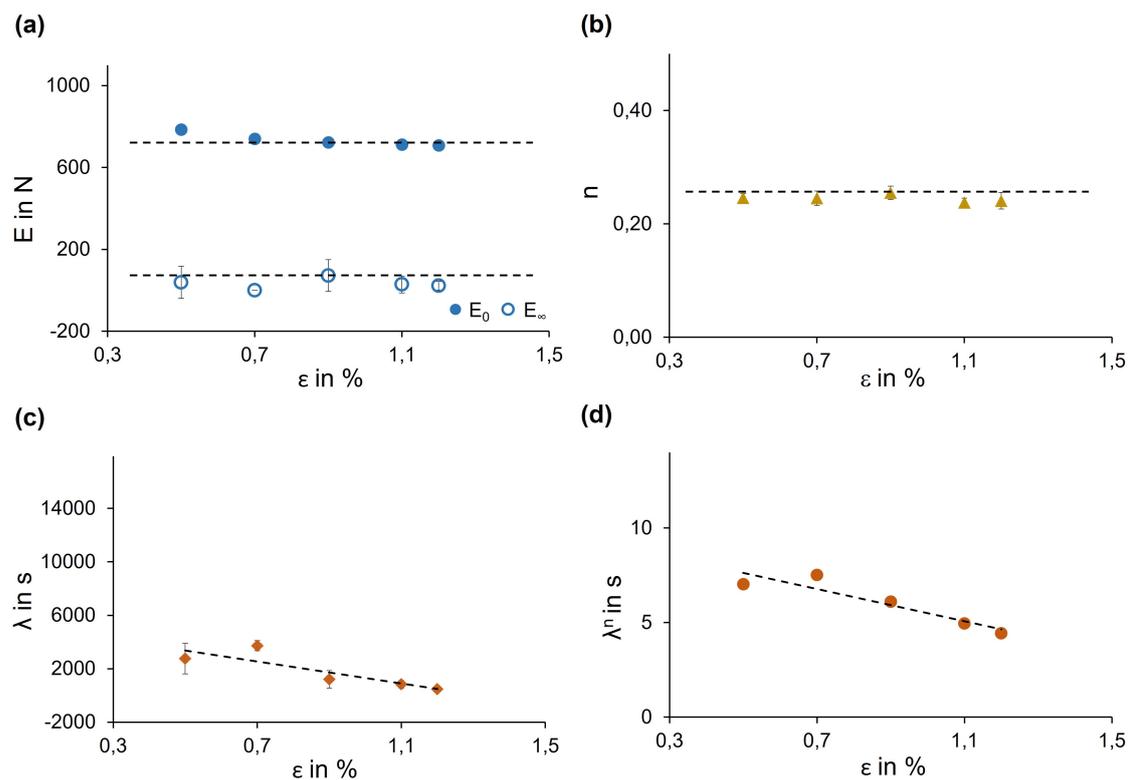


Abbildung 4.11: Modellparameter (a)  $E_0$ ,  $E_\infty$ , (b)  $n$ , (c)  $\bar{\lambda}_i$  und (d)  $(\bar{\lambda}_i)^n$  für Monofilament *MF-I-20* nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten.

Die Abweichungen der individuell ermittelten Parameter folgen derselben Systematik wie bereits für das Monofilament *MF-I* beschrieben. Das Anfangsmodul  $E_0$  und das Endmodul  $E_\infty$  zeigen einen leichte Tendenz mit steigender Dehnung, welche durch die Messungenauigkeiten verursacht werden. Es können somit die erwarteten konstanten Werte angenommen werden. Der Relaxationskoeffizient  $n$  verhält sich nahezu ideal und ist, unabhängig von der Dehnung  $\varepsilon_i$ ,

konstant. Für die Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  kann sogar mit und ohne die zusätzliche Berücksichtigung des Relaxationskoeffizienten  $n$  im Exponenten die lineare Abhängigkeit beschrieben werden, die entsprechend der Grundlagen des neuen Relaxationsmodells vorliegen soll.

Da für die zusätzlich untersuchten Monofilamente *MF-I-30*, *MF-I-E* und *MF-I-K* aus *PLA-Blends* ähnliche Ergebnisse ermittelt werden konnten (siehe Tabellen **A8-A10**) ist die erwartete Gültigkeit des neuen Relaxationsmodells nicht nur für semikristalline Fasern sondern auch für *Polymer-Blends* bestätigt.

## 4.2 Monofilamente aus PLA

Monofilamente, als Einzelfasern mit großem Durchmesser  $d$ , zeichnen sich durch ihre homogene Struktur aus. Dies ermöglicht eine Charakterisierung der Materialeigenschaften, bei denen keine störenden Abweichungen durch Inhomogenitäten im Material erwartet werden. Zudem muss kein zusätzlicher Einfluss durch das Flächengebilde betrachtet werden. Bei den nachfolgend aufgeführten Beschreibungen des Monofilamentes *MF-I* kann es zu geringen Abweichungen im Vergleich zu den bereits publizierten Daten<sup>166</sup> kommen. Dies liegt an der Wahl der Methode zur Auswertung des neuen Relaxationsmodells aus Kapitel 4.1. Für die Publikation<sup>166</sup> wurden die Daten mit Hilfe von Microsoft Excel/Visual Basic ausgewertet, während die nachfolgende Beschreibung auf der Auswertung mittels Python basiert.

### 4.2.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab

Durch den starken Zusammenhang zwischen Verarbeitung und Materialeigenschaften von Kunststoffen ergibt sich, dass im Rahmen der Forschung ausreichend Informationen gesammelt werden müssen, welche bei der industriellen Verarbeitung von Biopolymeren angewendet werden können. Insbesondere bei neuen Biokunststoffen liegen in diesem Bereich große Wissenslücken vor, die geschlossen werden müssen. Zudem wird angenommen, dass durch die Produktion auf industriellen Anlagen bessere Eigenschaften erzielt werden können als auf Labor- bzw. Technikum-Anlagen.<sup>119</sup>

Die grundlegende Charakterisierung der Materialeigenschaften von Monofilamenten aus *PLA*, hergestellt auf einer Industrieanlage der Monofil Technik GmbH, erfolgt über eine Beschreibung der thermischen und mechanischen Eigenschaften des Monofilamentes *MF-I* sowie des eingesetzten Granulates 6100D der Firma Nature Works LLC.

Die Einflüsse der Verarbeitung, welche eine Änderung der inneren Struktur hervorrufen, können mit den Wärmestromkurven der *DSC*-Messungen in Abbildung 4.12 beschrieben werden.

Die Kurven für die erste Aufheizung der Proben in Abbildung 4.12a zeigen jeweils nur einen Peak, den Schmelzpeak um  $T_M \approx 175$  °C. Folglich gibt es keine Rekristallisation während der Aufheizung und es ist davon auszugehen, dass sowohl das Monofilament *MF-I* als auch das Granulat 6100D eine semikristalline Struktur haben. Eine Bestätigung dieser Annahme ist durch die Berechnung des jeweiligen Kristallisationsgrades  $X_C$  nach Gleichung 3.1 möglich. Dieser liegt für *MF-I* bei  $X_C = 80$  % und für das Granulat 6100D bei  $X_C = 66$  %. Die entsprechenden Wärmemengen  $\Delta H$  sowie alle charakteristischen Temperaturen können der Tabelle **A17** im Anhang entnommen werden.

Die Verschiebung des Schmelzpunktes der ersten Aufheizung, von ca. 177 °C für das Granulat 6100D auf ca. 170 °C für *MF-I*, kann neben einer veränderten Molmasse auch weitere Ursa-

chen haben. Aus diesem Grund wird für die Bewertung der molaren Masse die zweite Aufheizung in Abbildung 4.12b verwendet, bei der die thermische Vorgeschichte beider Proben konstant ist. Die Verschiebung von  $T_M$  der zweiten Aufheizung um ca. 4 °C deutet darauf hin, dass die molare Masse durch die hohen Temperaturen während der Verarbeitung reduziert wurde. Das wurde auch bereits von Fambri et al.<sup>167</sup> und Weiteren<sup>87,168–172</sup> bestätigt.

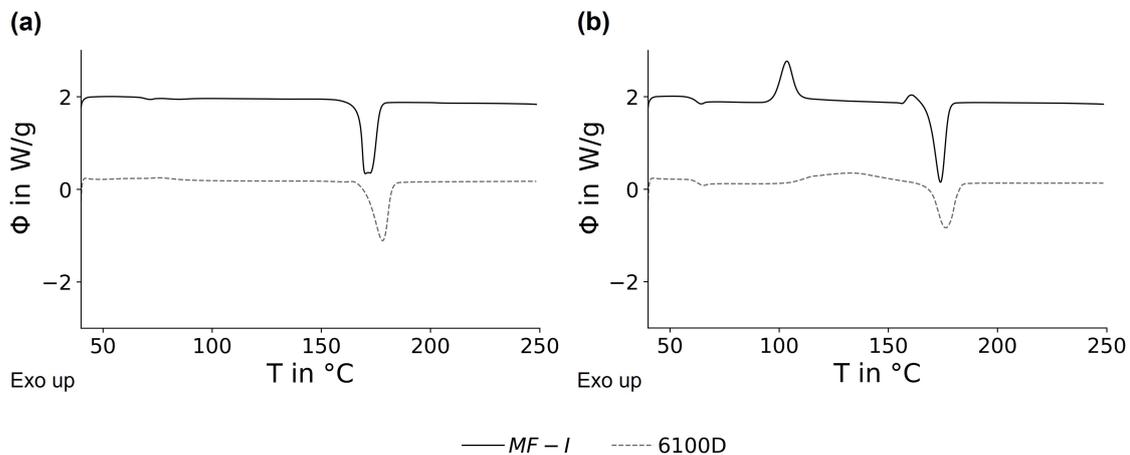


Abbildung 4.12: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* und Granulat 6100D der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Der exotherme Peak in Abbildung 4.12b beschreibt die Rekristallisation. Dabei werden die größten Unterschiede deutlich. Die Kristallisationstemperatur liegt für *MF-I*, mit einem sehr scharfen Peak, bei  $T_C \approx 104$  °C und für das Granulat, mit einem sehr breiten Peak, bei  $T_C \approx 124$  °C. Daraus kann geschlossen werden, dass die Kristallisationsfähigkeit, welche üblicherweise für PLA als sehr gering beschrieben wird, nach Verarbeitung zum Monofilament deutlich erhöht ist.

Der Glasübergang, für amorphe Polymere typischerweise als Stufe der Wärmestromkurve erkennbar, ist nur bei der zweiten Aufheizung zuverlässig auswertbar. Dabei liegt  $T_G$  für beide Proben bei ca. 62 °C. Zur Definition der maximalen Anwendungsbedingungen muss jedoch die innere Ausgangsstruktur des Monofilamentes *MF-I* berücksichtigt werden, welche nur aus der ersten Aufheizung entnommen werden kann. Neben einem schwachen Ausschlag der Wärmestromkurve um  $T_G \approx 70$  °C der ersten Aufheizung führt auch ein nachgelagerter Relaxationspeak bei ca. 85 °C dazu, dass die Definition von  $T_G$  deutlich erschwert wird.<sup>87,173</sup> Durch eine schnellere Aufheizung mit  $20 \text{ K min}^{-1}$  (siehe Abbildung A10 im Anhang) werden die Peaks etwas deutlicher, sodass für *MF-I* eine Glasübergangstemperatur von  $T_G \approx 71$  °C definiert werden kann. Dies entspricht einem deutlich höheren Wert, als vom Hersteller Nature Works LLC für das Granulat 6100D<sup>110</sup> angegeben und lässt auf gute thermische Eigenschaften aufgrund der hohen Kristallinität schließen.<sup>87,174</sup> Darauf aufbauend wird die maximale Anwendungstemperatur für das Monofilament *MF-I* als  $T = 70$  °C definiert.

Mit der Bewertung der mechanischen Eigenschaften kann auf Basis der hohen Kristallinität auch eine hohe Zugfestigkeit erwartet werden. Zur Überprüfung sind in Abbildung 4.13 mehrere Spannungs-Dehnungs-Kurven für das Monofilament *MF-I* dargestellt. Die Zugfestigkeit liegt mit  $\sigma_M \approx 280$  MPa deutlich höher als üblicherweise beschrieben.<sup>34</sup> Zudem liegen für das Monofilament *MF-I* auch eine hohe Elastizität und Duktilität vor, welche durch das E-Modul von  $E \approx 6,6$  GPa und die Bruchdehnung von  $\varepsilon_B \approx 40$  % definiert werden. Dadurch handelt es sich nicht um ein sprödes Material, wie üblicherweise<sup>21,31,34,35,105</sup> beschrieben. Zudem wird gezeigt,

dass, anders als zuvor beschrieben,<sup>40</sup> die Kombination aus hoher Zugfestigkeit und hoher Duktilität möglich ist.

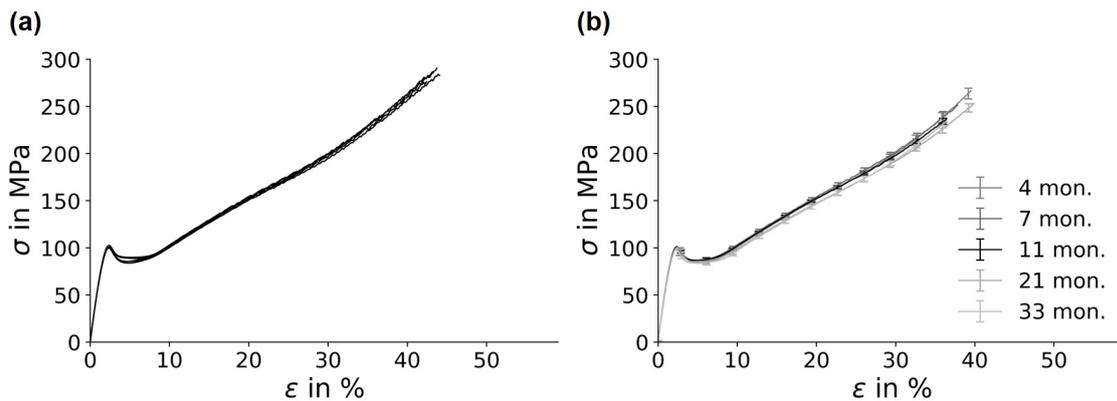


Abbildung 4.13: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament *MF-I*. Darstellung von (a) fünf Wiederholungsmessungen und (b) gemittelten Kurven nach Lagerung über mehrere Monate.

Mit den Wiederholungsmessungen in Abbildung 4.13a kann die erwartete hohe Homogenität der Proben bestätigt werden. Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass die hohe Zugfestigkeit auch nach fast drei Jahren (33 mon.) der Lagerung noch erreicht werden kann (Abbildung 4.13b). Die mechanischen Eigenschaften ändern sich trotz langer Lagerzeit nicht. Dies kann auch mit den Relaxationsmessungen im Anhang (Abbildung A11) bestätigt werden. Somit sind die Monofilamente aus PLA deutlich beständiger als für Biopolymere oder Polyester im Allgemeinen angenommen.<sup>105</sup> Zum weiteren Vergleich des unbehandelten Monofilamentes *MF-I* (Original) wird die mittlere der fünf Kurven (11 mon.), in Abbildung 4.13b in schwarz dargestellt, verwendet.

#### 4.2.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen

Mit einer maximalen Anwendungstemperatur von  $T = 70\text{ °C}$ , welche durch die Glasübergangstemperatur  $T_G$  definiert wird, werden Monofilamente aus PLA unterhalb dieser Temperatur für  $t_d = 14\text{ d}$  künstlich gealtert. Da für Biopolymere wie PLA jedoch neben der Temperaturbeständigkeit auch die Hydrolysebeständigkeit von großem Interesse ist, wird ein Versuchsraum gewählt, welcher neben verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Luftfeuchten abdeckt.

Für eine bessere Übersicht werden die Ergebnisse zunächst exemplarisch am Beispiel der Proben beschrieben, welche bei einer Temperatur von  $T = 60\text{ °C}$  und verschiedenen relativen Luftfeuchten von  $RH = 20\text{ \%}$ – $95\text{ \%}$  gealtert werden. Die veränderten mechanischen Eigenschaften können mit Hilfe von Zugprüfungen beschrieben werden. Dazu sind in Abbildung 4.14 die jeweiligen Spannungs-Dehnungs-Kurven für die unbehandelte (Original) sowie die künstlich gealterten Proben dargestellt.

Die Form der Kurven ist für alle gezeigten Proben identisch und entspricht dem typischen Verlauf einer Spannungs-Dehnungs-Kurve für elastische Fasern<sup>47</sup> mit guten mechanischen Eigenschaften. Mit steigender Luftfeuchte wird die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  geringer, während die Bruchdehnung  $\epsilon_B$ , im Rahmen der Messunsicherheiten, bis zu einer Luftfeuchte von  $RH = 80\text{ \%}$  stetig ansteigt. Dieser Effekt der erhöhten Bruchdehnung nach der künstlichen Alterung kann mit einer Anlagerung von Wassermolekülen in der Polymerstruktur erklärt werden, wodurch sich das freie Volumen erhöht und die Polymerketten einfacher aneinander vorbeigleiten.<sup>43,126–129</sup> Damit fungiert Wasser als Weichmacher, welcher einen *plasticisation effect* hervorruft.

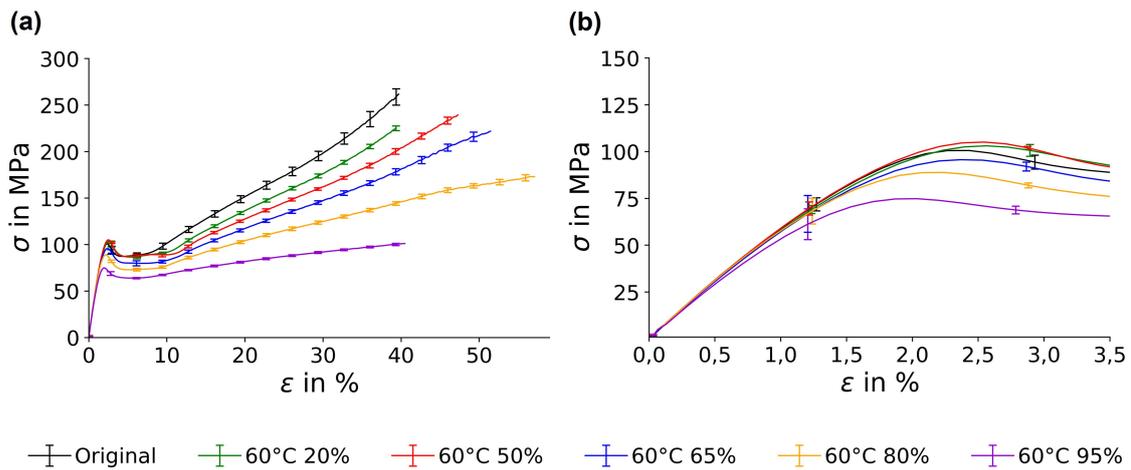


Abbildung 4.14: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60^\circ\text{C}$  und variierter *RH*. Darstellung (a) des vollständigen Messbereiches und (b) des Ausschnitts bis zur Streckgrenze  $\sigma_Y$ .

Ab einer relativen Luftfeuchte von  $RH = 65\%$  verändern sich auch die charakteristischen Kennwerte wie E-Modul  $E$  und Streckgrenze  $\sigma_Y$  (siehe Tabelle A12 im Anhang). Das deutet darauf hin, dass, durch den erhöhten Wasseranteil im Polymer, nicht nur physikalische Effekte wie der *plasticisation effect* vorliegen, sondern auch chemische Mechanismen wie die Hydrolyse induziert werden.<sup>126</sup> Diese chemischen Mechanismen sind nicht reversibel und definieren den Abbau des Polymers. Damit sind die untersuchten Monofilamente aus PLA nicht mehr stabil. Um auszuschließen, dass diese Veränderungen der charakteristischen Kennwerte durch Messunsicherheiten verursacht werden, müssen zusätzliche Messungen durchgeführt werden. Diese sollen eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen wasserinduzierten Mechanismen wie *plasticisation effect* oder Hydrolyse ermöglichen.

Da insbesondere ein sinkendes E-Modul ein gutes Indiz für den Abbau der molaren Masse ist<sup>175</sup> wird der elastische Bereich des Monofilamentes *MF-I* näher betrachtet. Somit werden Relaxationsmessungen durchgeführt, welche Rückschlüsse auf das elastische Verhalten bei geringen Dehnungen  $\epsilon$  ermöglichen. Für den Vergleich der unbehandelten (Original) und gealterten Proben in Abbildung 4.15 wurde eine Dehnung von  $\epsilon = 1,3\%$  ausgewählt.

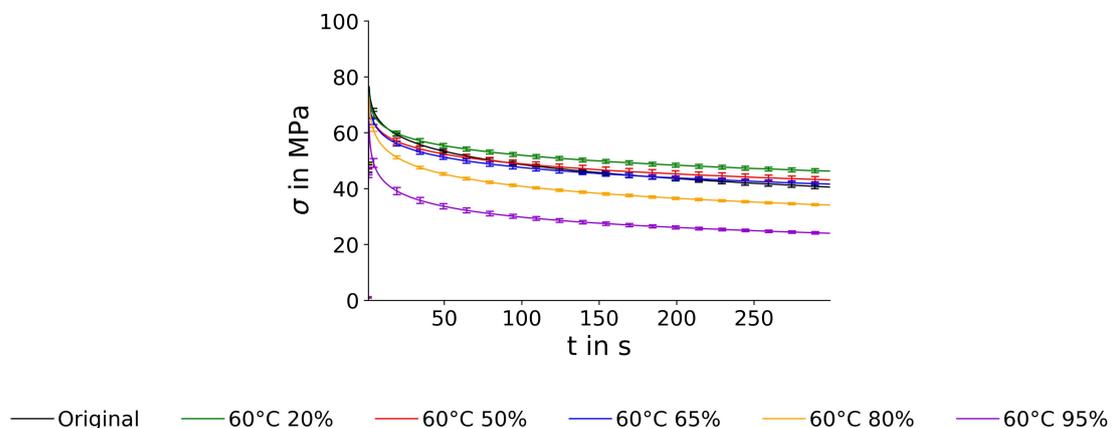


Abbildung 4.15: Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60^\circ\text{C}$  und variierter *RH*. Darstellung als unbearbeitete Messdaten, gemessen bei  $\epsilon = 1,3\%$

Die Annahme der sinkenden Beständigkeit gegen die Hydrolyse bei erhöhter Luftfeuchte wird durch die Relaxationsmessungen bestätigt. Die Spannung  $\sigma$  für die beiden Proben, die bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  bzw.  $RH = 95\%$  gealtert werden, ist deutlich geringer als für die unbehandelte Probe (Original). Eine Unterscheidung zwischen den Proben für geringere Luftfeuchten ist jedoch nur bei hohen Messzeiten ab  $t \approx 200\text{ s}$  möglich. Dies macht die Notwendigkeit der Lebensdauervorhersage auf Basis von Relaxationsmessungen deutlich (Abbildung 4.16). Die Modellierung der Relaxationsmasterkurven (RMCs) erfolgt nach den Ausführungen in Kapitel 4.1.

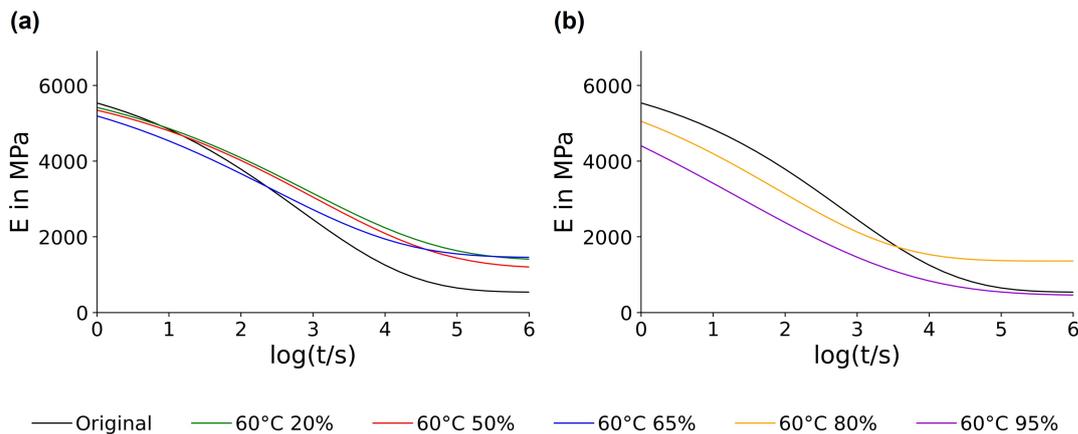


Abbildung 4.16: Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und variierter  $RH$ . Darstellung als RMC nach dem neuen Relaxationsmodell, gemessen bei  $\varepsilon = 1,3\%$  mit (a) beständigen und (b) unbeständigen Proben.

Für die Auswertung der Kurven wird das E-Modul  $E$  der behandelten Proben mit dem E-Modul  $E$  der unbehandelten Probe (Original) verglichen, dabei ist insbesondere der Wendepunkt der RMC bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$  zu betrachten. Bei künstlicher Alterung bis  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  liegen die Kurven oberhalb vom Original, d. h. der Wendepunkt liegt bei einem höheren  $E(\bar{\lambda})$  und einer höheren Relaxationszeit  $\bar{\lambda}$  (Abbildung 4.16a). Damit kann von einer Hydrolysebeständigkeit des Monofilamentes *MF-I* bis zu diesen Klimabedingungen ausgegangen werden. Hinzu kommt außerdem, dass eine geringe Luftfeuchtigkeit (z. B.  $RH = 20\%$ ) während der Alterung zu einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls und damit der Stabilität führt. Dieser Effekt ist mit einer Rekristallisation vergleichbar, welche in der Regel bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $T_G$  stattfindet.<sup>176</sup> Untersuchungen von PLA unterhalb von  $T_G$  haben in der aktuellen Literatur kaum Relevanz, weshalb die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nach künstlicher Alterung nicht thematisiert wird. Somit wird dieses Verhalten als Selbstaufwertung (engl. *self-reinforcement effect*) beschrieben, welche durch die Relaxation der inneren Spannungen in der Molekülstruktur vorliegt.<sup>105</sup>

Die künstliche Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und hohen Luftfeuchten ab  $RH = 80\%$  führt zu einer deutlichen Verringerung des E-Moduls  $E$  (siehe Abbildung 4.16b), dies zeigt sich insbesondere am Anfangsbereich der RMCs. Das E-Modul  $E$  sinkt so schnell, dass der typische s-förmige Kurvenverlauf kaum noch erkennbar ist. Rein rechnerisch ist dadurch  $E(\bar{\lambda})$  für eine künstliche Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  zwar höher als für die unbehandelte Probe (Original), doch mit einer deutlich geringeren Relaxationszeit  $\log(\bar{\lambda}/s)$  liegt die RMC dennoch unterhalb vom Original (siehe Tabelle A24 im Anhang). Somit kann davon ausgegangen werden, dass

bei  $T = 60\text{ °C}$  und hohen Luftfeuchten die Hydrolyse vorherrscht, wodurch die Polymerketten gespalten und die Materialeigenschaften verringert werden.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigt also, ausgelöst durch die unterschiedlichen Klimabedingungen, verschiedene Effekte auf, welche differenziert voneinander betrachtet werden müssen.

### **Plasticisation effect**

Die Alterung bei hohen Luftfeuchten führt, bei Beständigkeit gegen die Hydrolyse, zu einer Erhöhung der Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  bei reduzierter Zugfestigkeit  $\sigma_M$ . Dieser Effekt entspricht einer leichteren Verschiebung der Polymerketten aneinander und trifft vorrangig bei der plastischen Verformungen des Materials auf.<sup>126–129</sup>

### **Hydrolyse**

Die Kombination aus hoher Temperatur und hohem Wasseranteil führt zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften. Dies wird durch die Hydrolyse verursacht, bei der es sich um eine irreversible, chemische Veränderung handelt, welche zu einer Verkürzung der Molekülketten und somit zum Materialabbau führt.<sup>38</sup>

### **Self-reinforcement effect**

Bei erhöhten Temperaturen wird die Elastizität der Materials verringert, dieses Verhalten ähnelt einer Rekristallisation. Da diese jedoch nur oberhalb von  $T_G$  auftritt<sup>87,176</sup> kann die Stärkung des Materials nur durch einen Abbau der inneren Spannungen verursacht werden. Dabei handelt es sich, ähnlich wie die Veränderung der Kristallstruktur um einen reversiblen, physikalischen Prozess, welcher keine chemischen Veränderungen des Materials mit sich bringt.<sup>105</sup>

Es kann angenommen werden, dass alle beschriebenen Effekte parallel auftreten, wobei die jeweilige Ausprägung von den gewählten Klimabedingungen abhängig ist. Eine Bestätigung der Zuordnung dieser Effekte zu den entsprechenden Luftfeuchten bei Alterung mit  $T = 60\text{ °C}$  soll durch die Untersuchung der thermischen Eigenschaften ermöglicht werden. Dafür sind in Abbildung 4.17 die Wärmestromkurven für die erste sowie die zweite Aufheizung der künstlich gealterten Monofilamente aus PLA gezeigt.

Auch nach der künstlichen Alterung haben alle Proben, analog zur unbehandelten Probe (Original), eine semikristalline Struktur. Hinzu kommt jedoch, dass der Relaxationspeak der ersten Aufheizung, bei ca.  $85\text{ °C}$ , für die behandelten Proben bei geringer Luftfeuchte  $RH$  sehr deutlich ausgeprägt ist, während er bei  $RH = 95\%$  vollständig verschwindet. Der Abbau der inneren Spannungen bei Temperaturen unterhalb von  $T_G$  (*self-reinforcement effect*) führt dazu, dass diese neu gebildete Struktur viel Energie benötigt um nach einer Temperaturerhöhung erneut in eine stabile Form überzugehen.<sup>105</sup> Dies wird durch die Enthalpie  $\Delta H$  der Relaxationspeaks deutlich, wobei der *self-reinforcement effect* nicht direkt vollständig verschwindet, sondern stetig verringert wird und, im Gegensatz zu anderen Effekten wie der Hydrolyse, an Bedeutung verliert.<sup>173</sup>

Zudem ändert sich für hohe Luftfeuchten die Form des Schmelzpeaks der ersten Aufheizung bei ca.  $170\text{ °C}$ , während sich bei der zweiten Aufheizung auch die Schmelztemperatur  $T_M$  verringert. Die Form des Schmelzpeaks wird durch die Inhomogenität der inneren Strukturen beeinflusst. Da der Aufbau von Polymeren und der entsprechenden Struktur niemals vollständig homogen sein kann, haben auch die beschriebenen Effekte keine gleichmäßige Einwirkung auf die

einzelnen Polymerketten. Dies führt dazu, dass einige Bereiche eine deutlichere Reaktion auf die erhöhten Klimabedingungen zeigen, was sich z. B. durch einen Abbau des Polymers in den amorphen Bereichen zeigt, während die kristallinen Bereiche vollständig erhalten bleiben. Somit wird für das Aufschmelzen der bereits angegriffenen, amorphen Bereiche eine verringerte Temperatur benötigt, während diese für die unangetasteten, kristallinen Bereiche unverändert bleibt. Nach dem vollständigen Aufschmelzen und erneuten Abkühlen der Probe ist diese Inhomogenität der Struktur weniger stark ausgeprägt, was sich durch den gleichmäßigeren Schmelzpeak bei der zweiten Aufheizung erkennen lässt. Da dieser jedoch zu einer geringeren Temperatur verschoben ist kann auf einen Abbau der molaren Masse geschlossen werden. Dies kann auch durch exemplarische GPC-Messungen bestätigt werden, bei denen für die unbehandelte Probe (Original) eine molare Masse von  $M_W = 120 \text{ kg/mol}$  ermittelt wird, die sich, nach künstlicher Alterung der Proben bei  $T = 60 \text{ °C}$ ,  $RH = 80 \%$ , auf  $M_W = 80 \text{ kg mol}^{-1}$  reduziert. Durch diese Ergebnisse werden alle vorherigen Annahmen zur Veränderung der Struktur durch die künstliche Alterung bestätigt.

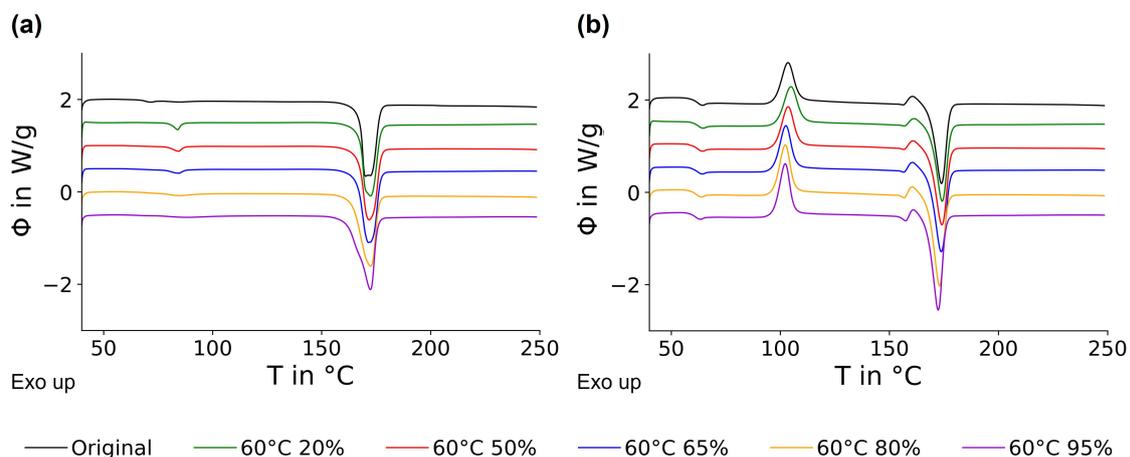


Abbildung 4.17: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60 \text{ °C}$  und variierter  $RH$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Der Glasübergang sowie die Rekristallisation der zweiten Aufheizung bei etwa  $T_G = 60 \text{ °C}$  bzw.  $T_C = 105 \text{ °C}$  zeigen bei steigender extreme der Klimabedingungen eine deutliche Tendenz zu verringerten Temperaturen, eine Auswertung ist jedoch nur bedingt möglich. Durch die Abkühlung der Probe mit Druckluft kann kein vollständig reproduzierbarer Temperaturverlauf gewährleistet werden. Dieser definiert jedoch die thermische Vorgeschichte und ist der maßgebende Faktor für die Ausbildung der inneren Strukturen. Die Tendenz der sinkenden charakteristischen Temperaturen, insbesondere bei  $T_G$  und  $T_C$ , bestätigt jedoch die Annahme, dass bei erhöhter Luftfeuchte ein *plasticisation effect* vorliegt, welcher die Verschiebung der Moleküle vereinfacht.

Auch die Proben, die bei weiteren Temperaturen innerhalb des Versuchsraums gealtert werden, können hinsichtlich ihrer Änderungen nach der künstlichen Alterung untersucht werden. Die Ergebnisse der Lebensdauervorhersagen nach dem neuen Relaxationsmodell und die zweite Aufheizung der DSC-Messungen für die Alterung bei  $T = 50 \text{ °C}$  und  $T = 70 \text{ °C}$  sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die zugehörigen ersten Aufheizungen der Proben sind im Anhang in Abbildung A12 hinterlegt.

Die Alterung bei milden Klimabedingungen ( $T = 50 \text{ °C}$ ,  $RH = 20 \%$ – $95 \%$  sowie  $T = 70 \text{ °C}$ ,

$RH = 20\%$ ) zeigt dieselben Kurven-Charakteristika, wie die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und geringer Luftfeuchte. Dadurch kann angenommen werden, dass bei milden Temperaturen (z. B.  $T = 50\text{ °C}$ ) oder geringen Luftfeuchten (z. B.  $RH = 20\%$ ) ein *self-reinforcement effect* vorliegt, während die Proben für  $T = 70\text{ °C}$  und einer Luftfeuchte ab  $RH = 50\%$  durch die stark verringerte Schmelztemperatur  $T_M$  eindeutige Hinweise auf einen hydrolytischen Abbau geben. Die stabilen Proben weisen ein höheres E-Modul auf, was sich über die gesamte Zeitachse der modellierten RMC fortsetzt, und zeigen zugleich eine unveränderte Wärmestromkurve für die erste Aufheizung der DSC-Messung. Dabei ist die Tendenz erkennbar, dass der *self-reinforcement effect* bei  $T = 50\text{ °C}$  durch eine erhöhte Luftfeuchtigkeit von  $RH = 95\%$  weniger ausgeprägt ist, was auf einen *plasticisation effect* hinweist.

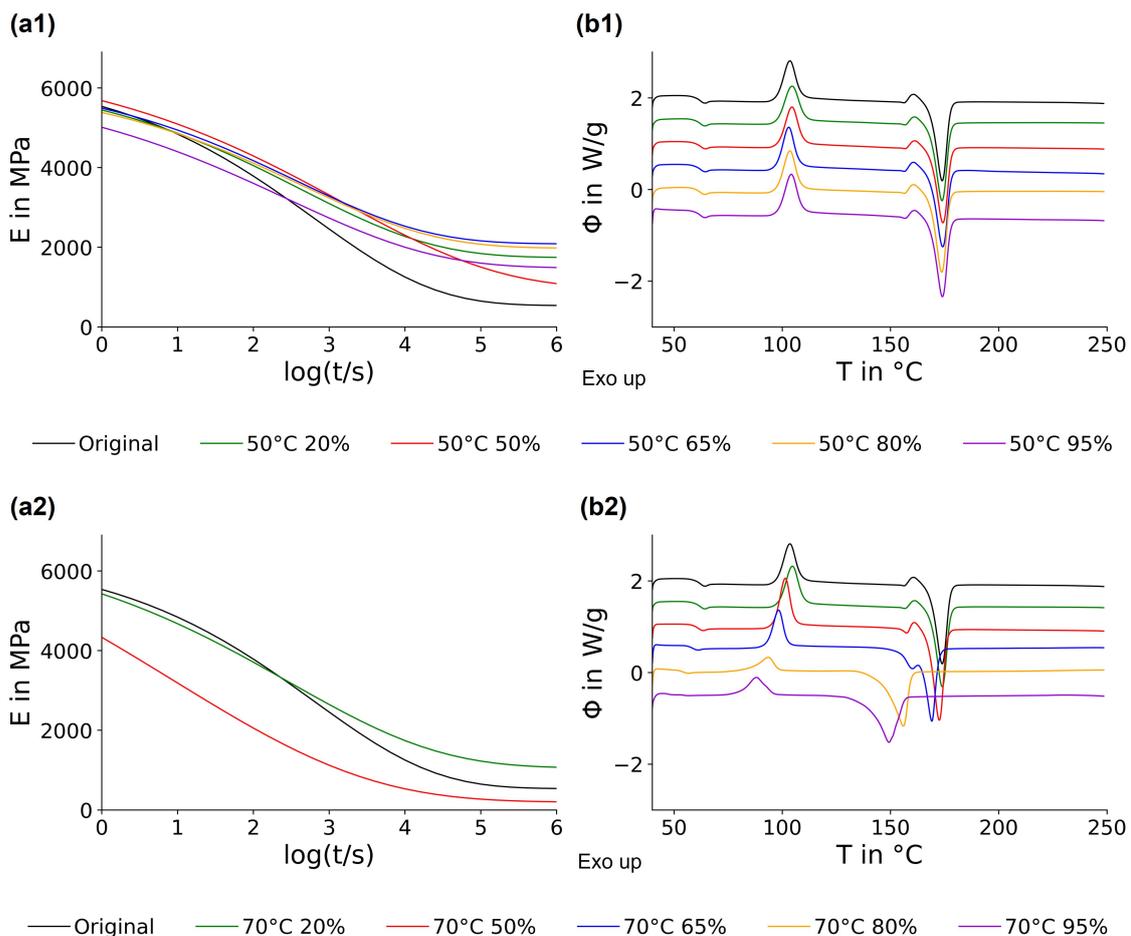


Abbildung 4.18: (1) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell und (2) Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei (a)  $T = 50\text{ °C}$  sowie (b)  $T = 70\text{ °C}$  und variiertes  $RH$ .

Nach einer Alterung bei extremen Klimabedingungen ( $T = 70\text{ °C}$ , ab  $RH = 50\%$ ) zeigen sich sehr deutliche Änderungen, sowohl bei den mechanischen Eigenschaften in Abbildung 4.18a2 als auch bei den thermischen Eigenschaften in Abbildung 4.18b2. Das ermittelte E-Modul  $E$  weist einen Abbau von ca. 20% auf, zugleich verringert sich die Schmelztemperatur  $T_M$  um ca.  $2\text{ °C}$ . Dadurch ist der hydrolytische Abbau eindeutig erkennbar. Mit Schmelztemperaturen von  $T_M \approx 170\text{ °C}$  ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $RH = 65\%$ ) bis  $T_M \approx 150\text{ °C}$  ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $RH = 95\%$ ) ist der hydrolytische Abbau bereits soweit fortgeschritten, dass die behandelten Proben so spröde werden, dass diese ohne äußere Einwirkung zerbrechen und nur in Bruchstücken aus dem Klimaschrank

genommen werden können (Abbildung 4.19). Aus diesem Grund können für diese Proben keine mechanischen Prüfungen mehr durchgeführt werden. Die Optik aller anderen, mechanisch stabilen Proben entspricht der Optik der unbehandelten Probe (Original) in Abbildung 4.19a.

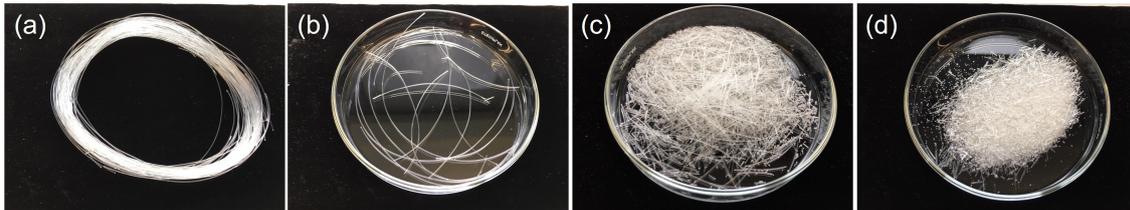


Abbildung 4.19: Aufnahmen vom Monofilament *MF-I* (a) vor (Original) und nach Alterung bei  $T = 70^\circ\text{C}$  und (b)  $RH = 65\%$ , (c)  $RH = 80\%$  und (d)  $RH = 95\%$ .

Durch die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bei unkontrollierter Raumtemperatur  $RT$  bzw.  $T \approx 20^\circ\text{C}$  mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit von  $RH = 60\%$  und  $RH = 100\%$  soll der Einfluss der Temperatur verringert werden, damit der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit erhöht werden kann. Die entsprechenden Daten sind im Anhang in Abbildung A13 und A14 hinterlegt. Da mit den Ergebnissen zu beiden Lagerungsbedingungen eine Erhöhung des E-Moduls  $E$  aufgezeichnet werden kann, welche sich mit der Lagerdauer erhöht, kann die Annahme bestätigt werden, dass die beschriebenen Effekte während der Alterung parallel auftreten und lediglich unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Durch den *plasticisation effect* wird die Verschiebung der Polymerketten vereinfacht, wodurch sich die inneren Spannungen bereits bei  $T = 20^\circ\text{C}$  abbauen können (*self-reinforcement effect*). Analog dazu verhält sich der Ausschluss von Wasser durch die Alterung bei  $T = 50^\circ\text{C}$  im Trockenschrank (Abbildung A15 im Anhang). Durch die fehlende Feuchtigkeit wird die Verschiebung der Polymerketten erschwert, der *plasticisation effect* fehlt und der *self-reinforcement effect* ist weniger stark ausgeprägt.

Es zeigt sich also, dass die Kombination der verwendeten Messmethoden, mit besonderem Hinblick auf die Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell aus Kapitel 4.1, eine umfassende Bewertung der Stabilität des Monofilamentes *MF-I* nach künstlicher Alterung zulässt und sogar Hinweise auf einen *self-reinforcement effect* nach der Alterung bei milden Klimabedingungen aufzeigt.

Diese Stabilitäten der Monofilamente, insbesondere unter hohen Luftfeuchten bis  $RH = 95\%$  oder hohen Temperaturen bis  $T = 70^\circ\text{C}$ , entsprechen nicht den Erwartungen. Eine mögliche Begründung für dieses Materialverhalten liegt in der hohen Orientierung der Polymerketten, welche nur durch die Streckungsgrade und Temperaturverläufe einer industriellen Produktionsanlage erreicht werden können. Die ausgeprägten kristallinen Phasen erschweren die Wasserdiffusion und erhöhen dadurch die Temperatur- und Hydrolysebeständigkeit.<sup>25,120,149</sup> Dies eröffnet neue Möglichkeiten bei der Auswahl der möglichen Anwendungsbereiche von technischen Textilien aus PLA.

Besondere Beachtung sollte bei der Bewertung der geeigneten Klimabedingungen auf die jeweilige Kombinationen aus Temperatur und relativer Luftfeuchte gelegt werden. Bei geringen Temperaturen (z. B.  $T = 50^\circ\text{C}$ ) kann auch für sehr hohe relative Luftfeuchten (z. B.  $RH = 95\%$ ) kein hydrolytischer Abbau beobachtet werden, während bei hohen Temperaturen (z. B.  $T = 70^\circ\text{C}$ ) bereits eine relative Luftfeuchte von  $RH = 50\%$  ausreicht um die Probe merklich abzubauen.

Eine Übersicht aller verwendeten Klimabedingungen ist in Abbildung 4.20 gegeben. Die zu-

grundlegenden Ergebnisse für die künstliche Alterung bei  $T = 55\text{ °C}$  sind im Anhang in Abbildung A16 und A17 hinterlegt. Durch die Markierung von Bedingungen mit beständigen (grüne Punkte) und degradierten (rote Quadrate) Proben wird eine regelmäßige Abhängigkeit von Temperatur  $T$  und relativer Luftfeuchte  $RH$  erkennbar (Abbildung 4.20a), welche durch die Darstellung gegen die absolute Luftfeuchte  $f^{177}$  in Abbildung 4.20b noch deutlicher wird. Damit kann ein Grenzwert von  $f = 90\text{ g m}^{-3}$  definiert werden, welcher die Klimabedingungen, unabhängig von der Temperatur bis  $T_G$ , in die zwei Bereiche unterteilt in denen die Proben beständig sind bzw. hydrolytisch degradiert werden.

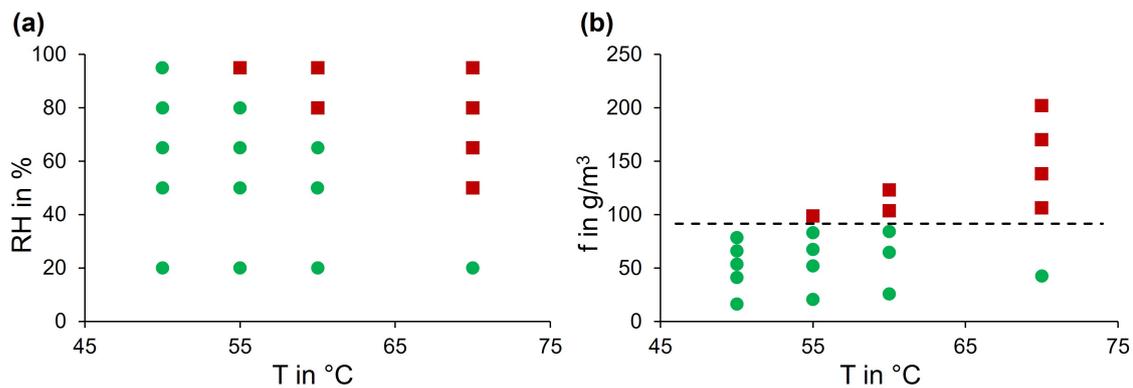


Abbildung 4.20: Darstellung von beständigen (grüne Punkte) und degradierten (rote Quadrate) Monofilamenten aus PLA nach Alterung bei variierter  $T$ , aufgetragen gegen (a) die relative Luftfeuchte  $RH$  und (b) die absolute Luftfeuchte  $f$ . Die Markierungslinie in (b) dient der Visualisierung des Grenzwertes von  $f = 90\text{ g m}^{-3}$ .

Es gilt jedoch zu beachten, dass dieser Grenzwert der absoluten Luftfeuchte  $f$  nur für das untersuchte Monofilament *MF-I* gültig ist und keine allgemeine Anwendung für Produkte aus PLA hat. Hinzu kommt auch die gewählte Behandlungsdauer von  $t_d = 14\text{ d}$ , welche einen zusätzlichen Einfluss auf den Fortschritt des hydrolytischen Abbaus hat und als dritte Koordinate in Abbildung 4.20 eingetragen werden könnte. Damit kann diese Grenze der absoluten Feuchte  $f$  als individuelle Materialkonstante verstanden werden, welche mit den verwendeten Messmethoden zur Analyse der thermischen und mechanischen Eigenschaften ermittelt werden kann.

### 4.2.3 Zeitabhängigkeit der Hydrolysebeständigkeit

Der Einfluss der Zeit, auf die Alterung von Monofilamenten aus PLA, kann durch eine Veränderung der Behandlungsdauer  $t_d$  näher untersucht werden. Dazu werden einige exemplarische Klimabedingungen ausgewählt, bei denen das Monofilament *MF-I* mit unterschiedlichen Behandlungsdauern gealtert wird. Diese werden so gewählt, dass alle beschriebenen Effekte der künstlichen Alterung von PLA abgedeckt werden.

Der *self-reinforcement effect* beschreibt den Abbau der inneren Spannungen und ist mit einer Rekristallisation vergleichbar. Die daraus resultierende Veränderung der inneren Struktur kann am besten mit der Analyse der thermischen Eigenschaften beschrieben werden. Dafür sind in Abbildung 4.21 die Wärmestromkurven nach einer Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  und einer Behandlungsdauer von mehreren Tagen  $t_d$  aufgetragen.

Die Wärmestromkurven der ersten Aufheizung in Abbildung 4.21a unterscheiden sich lediglich durch den Relaxationspeak bei  $T \approx 85\text{ °C}$ . Es liegt eine Verschiebung zu höheren Temperaturen sowie eine stärkere Ausprägung des Peaks bei steigender Behandlungsdauer vor. Wenn

der Relaxationspeak als Maß für die Ordnung der inneren Struktur betrachtet wird gilt, dass auch die Ausprägung des *self-reinforcement effect* immer stärker wird. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass immer mehr Energie benötigt wird um eine Umorganisation der Polymerketten zu ermöglichen, damit wird das PLA thermisch stabiler.

Bei den Wärmestromkurven der zweiten Aufheizung in Abbildung 4.21b ist nur eine unregelmäßige Veränderung des Rekristallisationspeaks bei  $T \approx 105 \text{ °C}$  erkennbar. Diese kann auf die undefinierte Abkühlung mittels Druckluft während der DSC-Messung begründet werden. Die identischen Schmelztemperaturen bei  $T \approx 170 \text{ °C}$  bestätigen die Annahme, dass es sich beim *self-reinforcement effect* lediglich um eine physikalische Änderung der inneren Ordnung handelt, welche durch erneutes Aufschmelzen wieder aufgehoben werden kann.

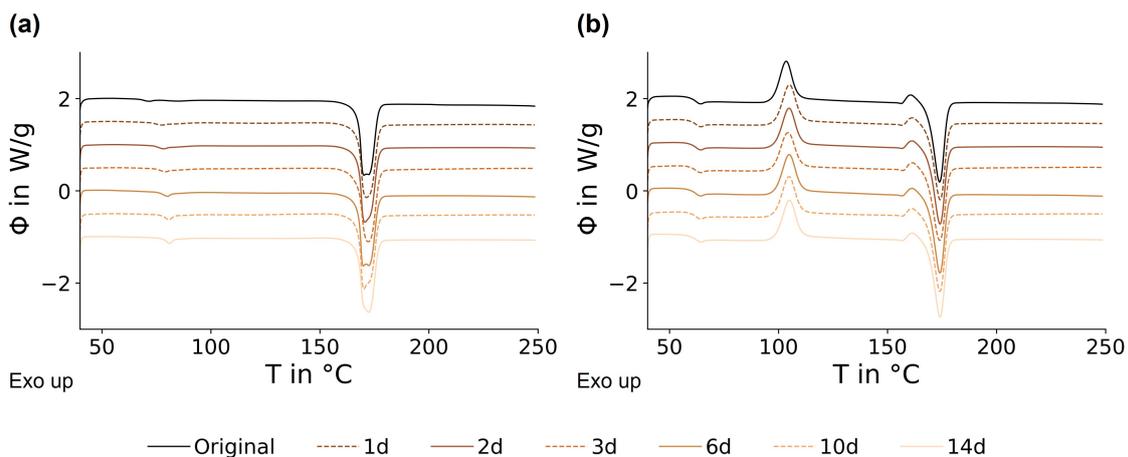


Abbildung 4.21: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 50 \text{ °C}$ ,  $RH = 50 \text{ %}$  mit variierter  $t_d$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Zur Bewertung des *plasticisation effect* ist die Analyse der thermischen Eigenschaften nur bedingt geeignet. Durch die vereinfachte Verschiebung der einzelnen Polymerketten untereinander werden auch die charakteristischen Temperaturen verschoben ohne einen direkten Einfluss auf die thermische Stabilität zu haben. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse zur zeitabhängigen Alterung bei  $T = 60 \text{ °C}$  und  $RH = 65 \text{ %}$  in Form der mechanischen Eigenschaften abgebildet (Abbildung 4.22).

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.22a zeigen eine verringerte Zugfestigkeit  $\sigma_M$  mit steigender Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  für eine steigende Behandlungsdauer. Zusätzlich sinkt die Streckgrenze  $\sigma_Y$  für beide Proben. Dieses Verhalten konnte bereits bei den Proben beobachtet werden, welche bei  $T = 60 \text{ °C}$  mit varierten relativen Luftfeuchten gealtert werden (Abbildung 4.14). Wie bereits beschrieben, kann anhand dieser Daten keine Aussage zum vorherrschenden Effekt der künstlichen Alterung getroffen werden. Aus diesem Grund werden zusätzliche Relaxationsmessungen durchgeführt und nach dem neuen Relaxationsmodell ausgewertet. Die entsprechenden *RMCs* sind in Abbildung 4.22b gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Kurve bei erhöhter Behandlungsdauer nach unten, und damit unterhalb der Kurve für die unbehandelte Probe, verschoben ist. Dadurch ist anzunehmen, dass bei einer künstlichen Alterung über  $t_d = 30 \text{ d}$  die Hydrolyse, im Gegensatz zum *plasticisation effect* bei  $t_d = 14 \text{ d}$ , einen größeren Einfluss hat. Der Grenzwert zur Beschreibung der beständigen Proben nach künstlicher Alterung, ausgedrückt als absolute Luftfeuchte  $f$ , wird somit bei verlängerter Behandlungsdauer nach unten verschoben.

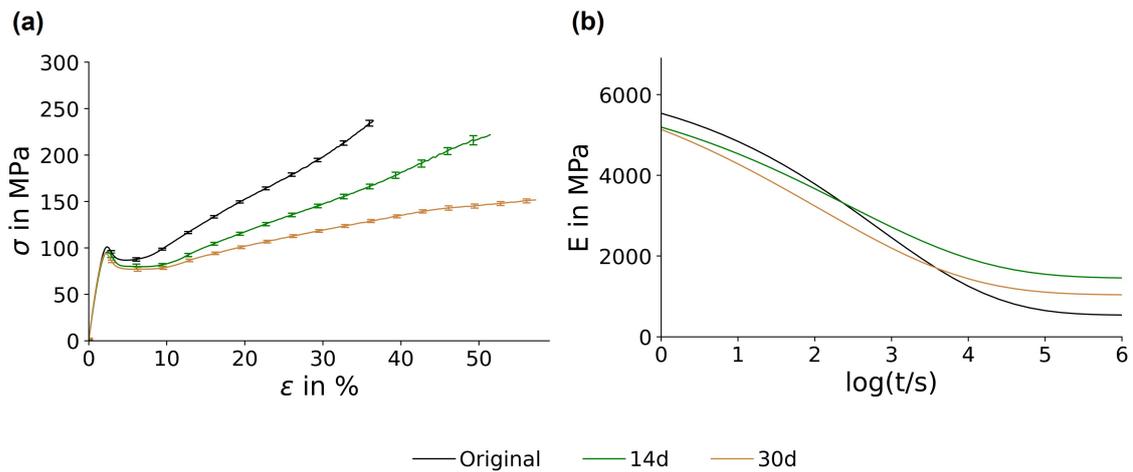


Abbildung 4.22: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 65\%$  mit variierter  $t_d$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell.

Wenn der Einfluss der Hydrolyse durch eine verlängerte Behandlungsdauer erhöht werden kann ist anzunehmen, dass diese durch eine reduzierte Behandlungsdauer auch verringert werden kann. Als exemplarische Behandlungsbedingung zur Bewertung der Zeitabhängigkeit der Hydrolyse wird  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  gewählt, da mit den vorangegangenen Untersuchungen bereits gezeigt werden konnte, dass die Hydrolyse nach einer Alterung über  $t_d = 14\text{ d}$  vorherrscht. Die entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 4.23 gezeigt.

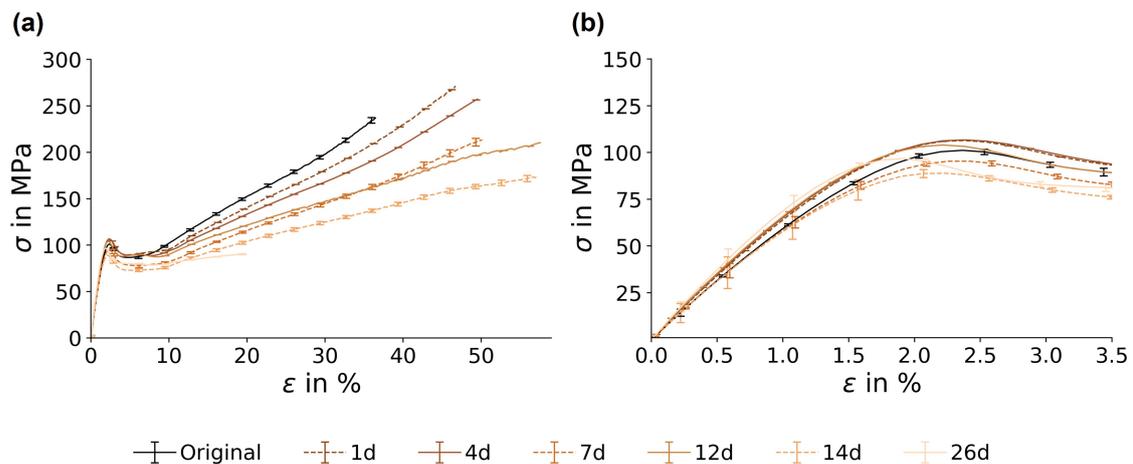


Abbildung 4.23: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$  mit variierter  $t_d$ . Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und (b) des elastischen Bereiches bis zur Streckgrenze  $\sigma_Y$ .

Die Tendenz der sinkenden Zugfestigkeit  $\sigma_M$  mit steigender Bruchdehnung  $\epsilon_B$  ist auch für die künstliche Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  erkennbar, wenn die Behandlungsdauer erhöht wird. Die Kurvenverläufe sind jedoch weit weniger regelmäßig als z. B. für die Behandlung bei  $T = 60\text{ °C}$  und variierter relativer Luftfeuchte  $RH$  (Abbildung 4.14). Insbesondere die Kurve für eine künstliche Alterung über  $t_d = 12\text{ d}$  verläuft zunächst oberhalb der Kurve für  $t_d = 14\text{ d}$  und ab  $\epsilon \approx 30\%$  unterhalb. Auch die Betrachtung der Streckgrenze  $\sigma_Y$  in Abbildung 4.23b bringt keine

zusätzlichen Erkenntnisse, da der unregelmäßige Verlauf der Kurven sich auch in diesem Bereich zeigt. Dies gilt insbesondere für die Proben nach einer künstlichen Alterung über  $t_d = 12$  d und  $t_d = 26$  d. Anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven ist durch diese Unregelmäßigkeiten keine Aussage zur Beständigkeit der Proben bei  $T = 60$  °C und  $RH = 80$  % möglich. Zusätzliche Erkenntnisse sollen aus den Relaxationsmessungen mit der Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell (siehe Kapitel 4.1) gewonnen werden. Dabei werden Proben von zwei exemplarischen Behandlungsdauern ( $t_d = 7$  d,  $t_d = 14$  d) vermessen, die Darstellung erfolgt in Abbildung 4.24a.

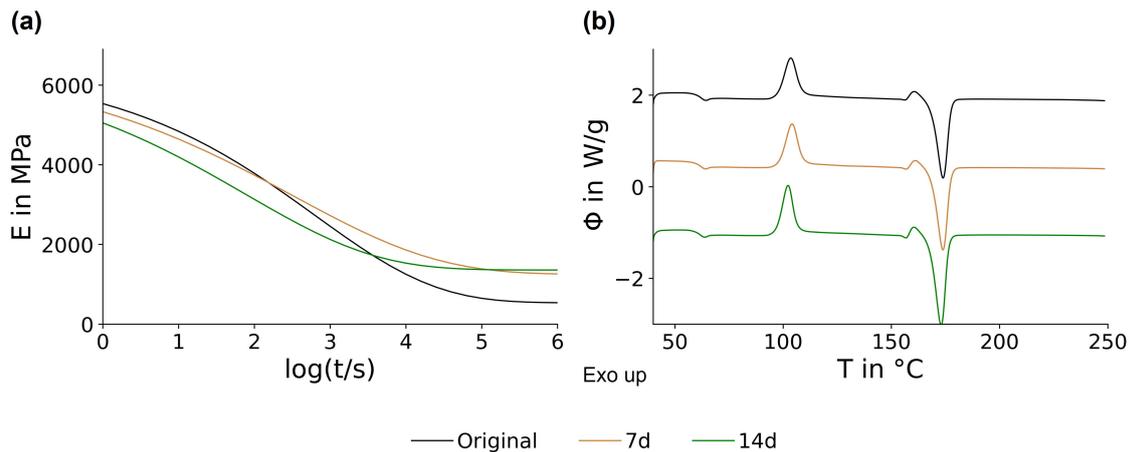


Abbildung 4.24: (a) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell und (b) Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60$  °C,  $RH = 80$  % mit variiertes  $t_d$ .

Wie bereits für die künstliche Alterung bei  $T = 60$  °C und  $RH = 65$  % in Abbildung 4.22 gezeigt, wird die RMC bei verringerter Behandlungsdauer nach oben verschoben. Somit wird das PLA bei gleicher Klimabedingung über einen geringeren Zeitraum  $t_d$  deutlich weniger beansprucht. Durch den Kurvenverlauf oberhalb der unbehandelten Probe (Original) ist erkennbar, dass die Klimabedingungen, welche die Probe nach einer Behandlung über  $t_d = 14$  d hydrolytisch abbaut, nach  $t_d = 7$  d lediglich einen *plasticisation effect* in Kombination mit einem *self-reinforcement effect* verursacht. Dies kann auch mit Hilfe der DSC-Messungen in Abbildung 4.24b bestätigt werden. Die zweite Aufheizung der Proben zeigt die Verschiebung der Schmelztemperatur  $T_M$ , was als Maß für eine verringerte Molmasse und somit einem hydrolytischen Abbau gewertet wird, nur für eine Alterung über  $t_d = 14$  d. Die zugehörige Wärmestromkurve der ersten Aufheizung ist im Anhang in Abbildung A18 gezeigt. Die direkte Überschneidung aller drei Effekte wird auch als Grund für die unregelmäßigen Kurvenverläufe der Zugprüfungen nach Alterung bei  $T = 60$  °C und  $RH = 80$  % in Abbildung 4.23 betrachtet.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse für die künstliche Alterung von Monofilamenten aus PLA und die entsprechende Beständigkeit der Proben kann in Abbildung 4.25 eine Abhängigkeit der absoluten Luftfeuchte  $f$  gegen die Zeit  $t_d$  aufgetragen werden. Durch die wenigen Datenpunkte ist eine Abschätzung der Abhängigkeit von Behandlungsdauer und Klimabedingung nur bedingt möglich. Die Daten deuten jedoch darauf hin, dass kein linearer Zusammenhang besteht. Durch zusätzliche Messungen kann die Abhängigkeit vom Grenzwert der absoluten Luftfeuchtigkeit zur Behandlungsdauer näher definiert werden. Dies könnte ein nützliches Mittel zur Lebensdauervorhersage unter Anwendungsbedingungen sein. Durch den hohen experimentel-

len Aufwand wird diese Methode jedoch als nicht praktikabel und ungeeignet für den Einsatz in der Industrie eingestuft und dadurch nicht weiter verfolgt.

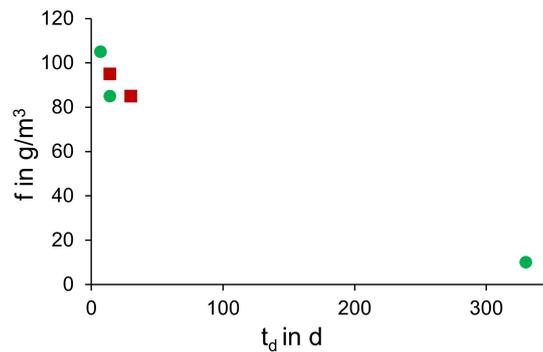


Abbildung 4.25: Darstellung von beständigen (grüne Punkte) und degradierten (rote Quadrate) Monofilamenten aus PLA nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, dargestellt als absolute Luftfeuchte  $f$ , und variierte Behandlungsdauer  $t_d$ .

#### 4.2.4 Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit durch *self-reinforcement effect*

Die Bewertung der Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen in Kapitel 4.2.2 macht deutlich, dass eine künstliche Alterung unter moderaten Klimabedingungen (z. B.  $T = 50\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) eine leichte Verbesserung der Materialeigenschaften zur Folge hat. Dieses Verhalten wird als *self-reinforcement effect* beschrieben und ähnelt einer Rekristallisation. Dadurch wird erwartet, dass neben einer Verbesserung der Stabilität auch eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit vorliegt.

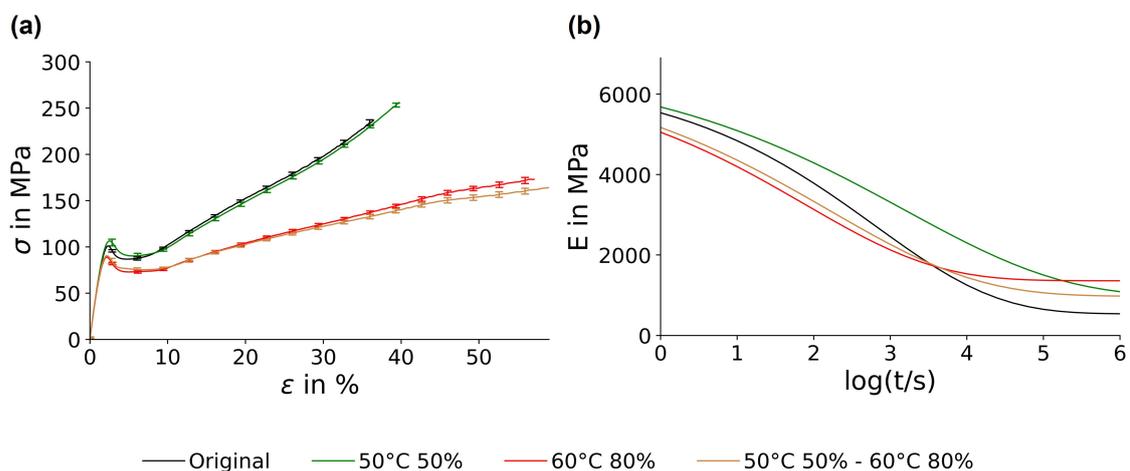


Abbildung 4.26: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei  $T = 50\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell.

Eine Überprüfung dieser Erwartung ist durch die Untersuchung der thermischen und mechanischen Eigenschaften möglich. Diese werden gemessen, nachdem die Probe zunächst für  $t_d = 14\text{ d}$  bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  vorbehandelt und anschließend für  $t_d = 14\text{ d}$  bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  gealtert wurde. Die mechanischen Eigenschaften der vorbehandelten Probe (50 °C 50 % – 60 °C 80 %) sind, in Abbildung 4.26, im direkten Vergleich mit den Proben

gezeigt, welche für  $t_d = 14$  d bei  $T = 50$  °C und  $RH = 50$  % sowie  $T = 60$  °C und  $RH = 80$  % gealtert werden.

Bei den Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.26a kann kaum zwischen der vorbehandelten (braun) und der nicht vorbehandelten (rot) Probe unterschieden werden. Lediglich im Bereich der sehr großen Dehnungen ab  $\varepsilon \approx 40$  % ist eine leicht verringerte Zugfestigkeit  $\sigma_M$  mit erhöhter Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  für die vorbehandelte Probe erkennbar. Die Alterung bei  $T = 50$  °C und  $RH = 50$  %, welche den *self-reinforcement effect* verursacht, zeigt jedoch insbesondere im Bereich der Streckgrenze bei  $\sigma_Y$  einen veränderten Kurvenverlauf im Vergleich zur unbehandelten Probe (Original).

Eine zusätzliche Betrachtung der mechanischen Eigenschaften wird mittels Durchführung von Relaxationsmessungen und der Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell in Abbildung 4.26b erwartet. Die Unterschiede zwischen der vorbehandelten (braun) und nicht vorbehandelten (rot) Probe sind deutlicher erkennbar. Durch die Vorbehandlung wird das Anfangsmodul  $E_0$  erhöht und das Endmodul  $E_\infty$  verringert, was eine Verschiebung des Wendepunktes  $E(\bar{\lambda})$  zu einer höheren Relaxationszeit  $\bar{\lambda}_i$  zu Folge hat. Dadurch wird die vorbehandelte Probe als hydrolysebeständiger eingestuft, als die nicht vorbehandelte Probe. Dennoch liegen beide Kurvenverläufe für die Alterung bei  $T = 60$  °C und  $RH = 80$  % (mit und ohne Vorbehandlung) unterhalb der Kurve für die unbehandelte Probe (Original). Dadurch ist anzunehmen, dass die Hydrolyse nach der Alterung, selbst nach einer Vorbehandlung der Probe, vorherrscht. Diese Annahme sowie die weitere Klärung des vorherrschenden Effektes bei der künstlichen Alterung nach Vorbehandlung der Probe soll mit Hilfe von DSC-Messungen gewonnen werden, welche in Abbildung 4.27 dargestellt sind.

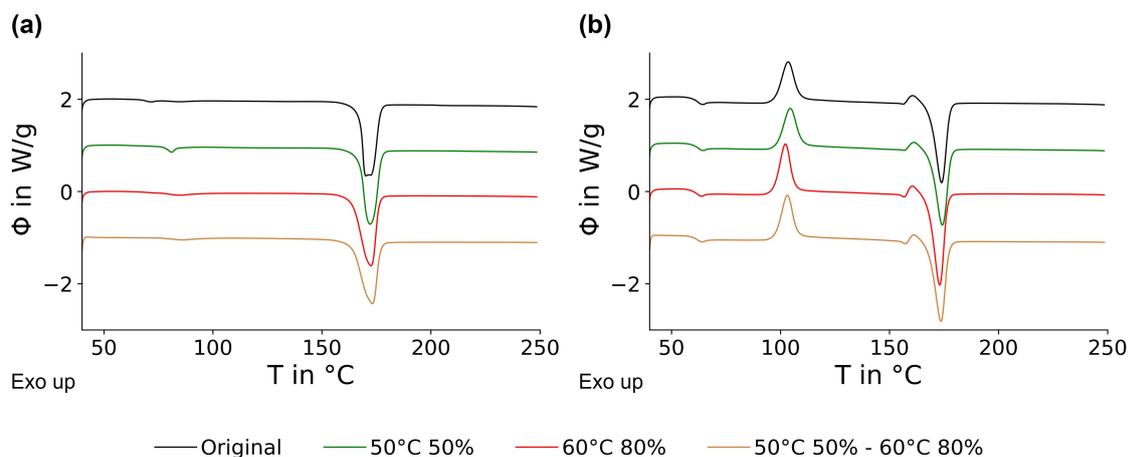


Abbildung 4.27: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei  $T = 50$  °C,  $RH = 50$  % der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Für beide Aufheizungen gilt, dass die größten Unterschiede im Bereich der Schmelztemperatur bei  $T_M \approx 170$  °C zu finden sind. Der herangezoomte Bereich um  $T_M$  für beide Aufheizungen ist im Anhang in Abbildung A19 dargestellt. Zusätzlich sind die bereits beschriebenen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erkennbar. Dazu gehört die Verschiebung des Relaxationspeaks bei  $T \approx 85$  °C zu einer höheren Temperatur mit verringerter Enthalpie (erste Aufheizung, Abbildung 4.27a) sowie der unregelmäßige Verlauf des Rekristallisationspeaks bei  $T \approx 105$  °C (zweite Aufheizung, Abbildung 4.27b). Durch die Verschiebung der Schmelztemperatur  $T_M$  der

zweiten Aufheizung zu einer verringerten Temperatur, im Vergleich zur unbehandelten Probe (Original) und unabhängig von der Vorbehandlung, wird deutlich, dass beide Proben nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  hydrolytisch abgebaut werden. Die Schmelztemperatur mit Vorbehandlung liegt jedoch um ca.  $0,6\text{ °C}$  höher als ohne Vorbehandlung. Mit den Ergebnissen der DSC-Messungen, in Kombination mit den Relaxationsmessungen und der Lebensdauerprognose nach dem neuen Relaxationsmodell wird angenommen, dass der erwartete Effekt der verbesserten Hydrolysebeständigkeit durch den *self-reinforcement effect* eingetreten ist. Die Auswirkungen sind jedoch sehr gering, wodurch die industrielle Anwendung der thermischen Vorbehandlung fast völlig an Bedeutung verliert.

### 4.3 Monofilamente aus PLA-Blends

In diversen Forschungsarbeiten sind weitere Möglichkeiten beschrieben, mit denen eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften sowie der Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit von PLA-basierten Produkten erreicht werden soll. Die häufigsten Ansätze sind in Kapitel 2.4.4 beschrieben, dazu gehören die Mischung mit elastischen Polymeren wie z. B. Polybutylensuccinat (PBS) sowie die Verwendung von Nukleierungsmitteln<sup>178</sup> wie Poly-D-lactid acid (PDLA). Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass bereits durch die industrielle Verarbeitung von PLA verbesserte Materialeigenschaften erzielt werden können. Somit gilt zu klären, ob eine kombinierte Optimierung durch die Verwendung von PLA-Blends und industrieller Verarbeitung möglich ist. Dazu werden die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Monofilamenten aus PLA sowie PLA-Blends direkt miteinander verglichen.

#### 4.3.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist die Verarbeitung der Blends ebenso unkompliziert wie die Verarbeitung des reinen PLA. Die Monofilamente unterscheiden sich, aus makroskopischer Sicht, lediglich in ihren optischen Eigenschaften. Während das reine PLA-Monofilament MF-I transparent bis leicht opak ist, wird die Opazität für das Monofilament mit PBS MF-I-20 etwas größer. Durch den Zusatz des Compounds E (PDLA) wird das Monofilament MF-I-E weiß. Die einzelnen Farbstufen sind in der Abbildung 4.28 sehr deutlich zu erkennen.



Abbildung 4.28: Aufnahmen von den Monofilamenten MF-I (links), MF-I-20 (mitte) und MF-I-E (rechts).

Durch die zusätzlichen Bestandteile im Polymer-Gemisch, verglichen zum reinen PLA, sind andere Phasengrenzen vorhanden, welche das einfallende Licht brechen.<sup>107</sup> Rückschlüsse auf

die Art der Phasen und die innere Struktur können mit Hilfe von DSC-Messungen gezogen werden. Dafür sind in Abbildung 4.29 sowohl die erste als auch die zweite Aufheizung der Monofilamente aus PLA und PLA-Blends dargestellt.

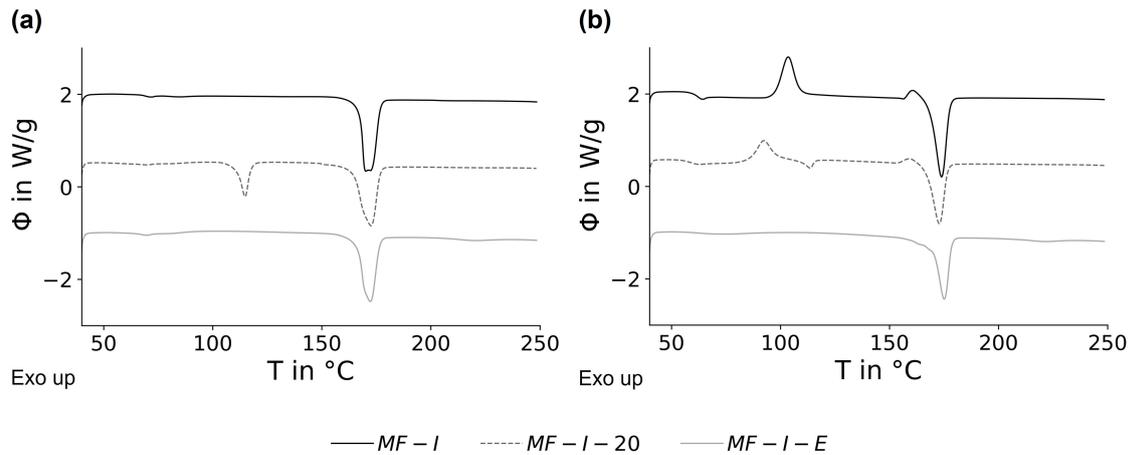


Abbildung 4.29: Wärmestromkurven für Monofilamente aus PLA und PLA-Blends der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Abgesehen von einem zweiten Schmelzpeak für PBS bei  $T_M \approx 115$  °C können für die erste Aufheizung in Abbildung 4.29a keine markanten Veränderungen zum reinen PLA-Monofilament aufgezeichnet werden. Durch die zwei Schmelzpeaks wird jedoch deutlich, dass bei MF-I-20 ein Zweiphasensystem vorliegt.<sup>108</sup> Die PBS- und PLA-Phasen sind nicht vollständig vermischt, was durch die mäßige Mischbarkeit der beiden Polymere begründet wird.<sup>26,96,108,144,146</sup> Durch den Zoom in den Endbereich der Wärmestromkurven (Abbildung A20a im Anhang) lässt sich einen sehr flachen Peak bei  $T = 220$  °C erkennen. Dieser kann als Schmelzpeak für den PLLA/PDLA-Stereokomplex identifiziert werden.<sup>179</sup> Dieser Stereokomplex dient als Keimbildner bei Verwendung von PDLA als Nukleierungsmittel.<sup>179,180</sup>

Die drei Schmelztemperaturen  $T_M$  für PLA weisen beim Vergleich der drei Monofilamente nur eine minimale Abweichung von wenigen °C auf. Diese wird maßgeblich durch die unterschiedlichen Peakformen verursacht. Die entsprechende Abbildung mit dem Ausschnitt der Schmelzpeaks ist im Anhang in Abbildung A20b hinterlegt. Der Glasübergang bei  $T_G$  ist, wie bereits in Kapitel 4.2 für das Monofilament MF-I beschrieben, kaum auswertbar. Alle untersuchten Monofilamente haben somit eine semikristalline Struktur, unabhängig davon ob es sich um reines PLA oder um ein PLA-Blend handelt. Die entsprechende Berechnung wird ermöglicht, indem die ideale Schmelzenthalpie  $\Delta H_M^0$  um den Massenanteil von PLA  $w_{PLA} = 0,8$  bzw.  $w_{PLA} = 0,7$  ergänzt wird.<sup>150,181,182</sup>

$$X_C = \frac{\Delta H_M - \Delta H_C}{\Delta H_M^0 w_{PLA}} 100\% \quad (4.20)$$

Der Kristallisationsgrad für MF-I liegt bei  $X_C \approx 80$  % (siehe Kapitel 4.2). Die Berechnung der Kristallisationsgrade für die PLA-Blends nach Gleichung 4.20 ergibt:  $X_C \approx 78$  % für MF-I-20 und  $X_C \approx 99$  % für MF-I-E. Da in hochkristallinen Polymeren jedoch auch immer amorphe Strukturen vorliegen<sup>41–43,45</sup> ist der errechneten Kristallisationsgrad für das Monofilament MF-I-E nicht realistisch. Es ist davon auszugehen, dass die ideale Schmelzenthalpie  $\Delta H_M^0 = 93,7$  J g<sup>-1</sup> für die vorliegende Kristallform nicht gilt. Bei einer alternativen Berechnungsmethode sind sich jedoch

nicht alle Autoren einig. Anakabe et al.<sup>150</sup> schlagen einen reduzierten Massenanteil für PLA vor, da durch den Zusatz von PDLA Stereokomplexe gebildet werden, welche aus PLA (PLLA) und PDLA bestehen. Die ideale Schmelzenthalpie der Stereokomplexe beträgt  $\Delta H_M^0 = 142 \text{ J g}^{-1}$ .<sup>150</sup> Hingegen berechnen Park et al.<sup>181</sup> die Kristallinität im Polymer über die summierten Schmelzenthalpien für den PLLA-Homokomplex und den PLLA/PDLA-Stereokomplex mit einer idealen Schmelzenthalpie von  $\Delta H_M^0 = 93,6 \text{ J g}^{-1}$ . Eine umfassende Arbeit zu dem Thema haben Righetti et al.<sup>183</sup> durchgeführt, wobei ideale Schmelzenthalpien für PLLA von  $\Delta H_M^0 = 82 \text{ J g}^{-1}$ – $203 \text{ J g}^{-1}$  thematisiert werden. Es wird gezeigt, dass  $\Delta H_M^0$  sowohl von der Kristallform (z. B.  $\alpha$ - oder  $\alpha'$ -Kristall) als auch von der Schmelztemperatur abhängig ist.<sup>183</sup> Somit kann, auf Basis der vorliegenden Daten, für das Monofilament *MF-I-E* kein korrigierter Kristallisationsgrad berechnet werden. Hinzu kommt, dass für das Monofilament *MF-I-20* eine Überschneidung von einem exothermen Rekristallisationspeak bei  $T_M \approx 100 \text{ °C}$  und einem endothermen Schmelzpeak für PBS bei  $T_M \approx 115 \text{ °C}$  vorliegen kann.<sup>96</sup> Dadurch ist auch dieser Wert als nicht signifikant zu bewerten.

Eine grobe Abschätzung der Kristallisationsgrade kann jedoch auch über das Schwindungsverhalten erfolgen, welches sich als Variation des Faserdurchmessers ausdrücken lässt.<sup>43</sup> Da amorphe Polymere durch die fehlende innere Ordnung deutlich mehr Volumen benötigen als semikristalline Polymere ist der Schwund, verglichen mit der Größe des formgebenden Werkzeuges, bei amorphen Polymeren geringer.<sup>43</sup> Der Soll-Durchmesser für alle untersuchten Monofilamente ist  $d=0,400 \text{ mm}$ . Somit hat das Monofilament *MF-I-20* mit einem Ist-Durchmesser von  $d = (0,402 \pm 0,006) \text{ mm}$  nur wenig Schwindung, während diese bei den Monofilamenten *MF-I* bzw. *MF-I-E*, mit einem Durchmesser von  $d = (0,409 \pm 0,004) \text{ mm}$  bzw.  $d = (0,407 \pm 0,004) \text{ mm}$  leicht größer ist. Die ermittelten Werte für den Durchmesser  $d$  der Monofilamente *MF-I*, *MF-I-20* und *MF-I-E* sind zwar im Rahmen der Standardabweichung identisch, es kann jedoch eine Tendenz formuliert werden: Das Kristallisationsvermögen für das Monofilament aus PLA ist am größten, während es für PLA/PBS am kleinsten ist. Einen verringerten Kristallisationsgrad für PLA-Blends haben auch Celen et al.<sup>111</sup> (*MF-I-E*) und Nishida et al.<sup>133</sup> (*MF-I-20*) beschrieben.

Bei der zweiten Aufheizung der Proben in Abbildung 4.29b wird die vorliegende Kristallstruktur aufgeschmolzen und die gesamte thermische Vorgeschichte gelöscht. Die Abkühlung aller Monofilamente nach der ersten Aufheizung via Druckluft wird mit einem ähnlichen Temperaturverlauf durchgeführt. Es ist deutlich erkennbar, dass die drei Wärmestromkurven jeweils einen individuellen Verlauf haben. Für die Probe *MF-I-20* ist erneut der endotherme Schmelzpeak für PBS erkennbar. Dieser ist jedoch zu einer leicht verringerten Schmelztemperatur von  $T_M \approx 113 \text{ °C}$  verschoben und ist zudem deutlich kleiner. Zusätzlich liegt kurz davor bei  $T_C \approx 92 \text{ °C}$  ein zusätzlicher exothermer Peak, welcher die Rekristallisation des Polymer-Gemisches wiedergibt. Es kann angenommen werden, dass sich beide Peaks überschneiden und dadurch gegenseitig aufheben, wodurch die Berechnung der jeweiligen Wärmemengen nur wenig Aussagekraft hat. Für *MF-I-20* liegt also, wie bereits für das Monofilament *MF-I* ermittelt, nach der Abkühlung zunächst eine überwiegend amorphe Struktur vor. Die geringere Temperatur beim Rekristallisationspeak, sowie auch beim Glasübergang ( $T_G \approx 59 \text{ °C}$ ) zeigt jedoch, dass die Bewegung der Molekülketten im PLA/PBS-Blend bereits bei geringeren Temperaturen stattfinden kann als bei reinem PLA ( $T_G \approx 62 \text{ °C}$ ,  $T_C \approx 104 \text{ °C}$ ). Das weist auf einen *plasticisation effect* durch PBS hin, der in der Literatur schon häufig beschrieben wurde.<sup>21,26,108,133</sup>

Für *MF-I-E* kann weder ein zweiter Schmelzpeak noch ein Rekristallisationspeak aufgezeichnet werden. Die homogenen Moleküle können somit bereits während der schnellen Druckluft-

Abkühlung der DSC-Messung eine semikristalline Struktur ausbilden. Dies entspricht dem Effekt, der durch das Nukleierungsmittel erzielt werden soll. Der maßgebliche Unterschied zwischen der ersten und zweiten Aufheizung des Monofilamentes *MF-I-E* liegt in einer Verschiebung der Schmelztemperatur  $T_M$  und einer Veränderung der Form des Schmelzpeaks. Dabei wird die Form der Peaks maßgeblich durch die innere Struktur beeinflusst. Der schwache Ausschlag bei der Schmelztemperatur der Stereokomplexe ( $T = 220\text{ °C}$ ) hat sich auch bei der zweiten Aufheizung der Probe nicht verändert. Dadurch ist anzunehmen, dass sich auch die Anzahl und Größe der PLLA/PDLA-Stereokomplexe nicht verändert hat.

Die Auswirkungen dieser thermischen Charakteristika auf die mechanischen Eigenschaften der PLA-Blends können mit Hilfe von Zugprüfungen sowie Relaxationsmessungen ermittelt werden. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt als Spannungs-Dehnungs-Kurve und RMC nach dem neuen Relaxationsmodell, als Vergleich mit dem Monofilament *MF-I*, in Abbildung 4.30. Für eine vergleichende Darstellung aller Monofilamente wird eine Dehnung von  $\varepsilon = 1,1\%$  gewählt, da für die PLA-Blends bei  $\varepsilon = 1,3\%$  keine auswertbaren Daten aufgenommen werden können.

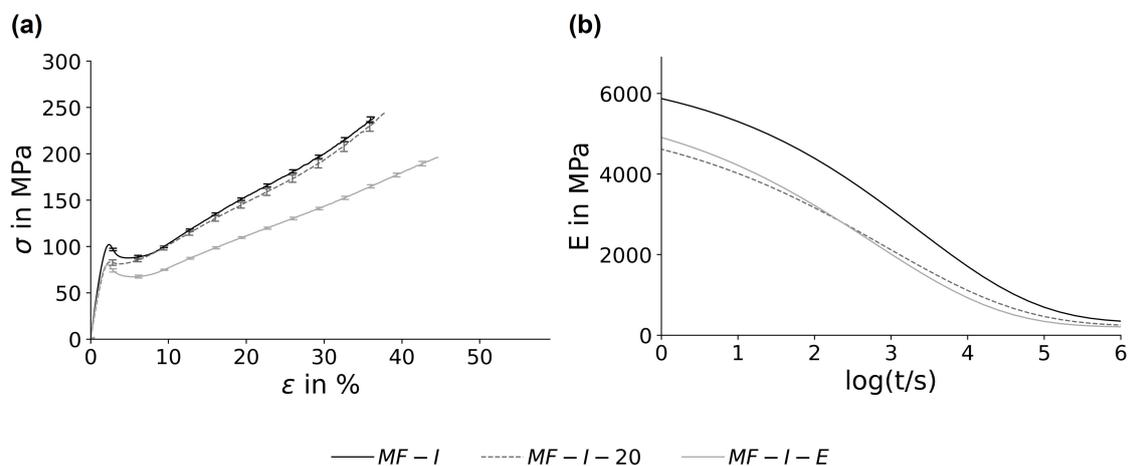


Abbildung 4.30: Mechanische Eigenschaften für Monofilamente aus PLA und PLA-Blends. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell, gemessen bei  $\varepsilon = 1,1\%$ .

Die Form der Kurven ist für alle Proben recht ähnlich, was darauf hinweist, dass die guten mechanischen Eigenschaften des Monofilamentes aus PLA auch bei den PLA-Blends überwiegend erhalten bleiben. Das gilt sowohl für die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.30a als auch für die RMCs in Abbildung 4.30b. Die charakteristischen Kennwerte liegen jedoch jeweils unterhalb vom Monofilament *MF-I*. Ein genauerer Einblick ist mit Hilfe der zugehörigen mechanischen Kennwerte in den Tabellen A12-A15 im Anhang möglich. Für beide PLA-Blends kann eine geringere Streckgrenze von  $\sigma_Y \approx 80\text{ MPa}$  sowie ein leicht verringertes E-Modul  $E$  ermittelt werden. Hinzu kommt eine um ca. 75 MPa verringerte Zugfestigkeit und um ca. 5 % erhöhte Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  für *MF-I-E*. Die verringerte Relaxationszeit  $\bar{\lambda}$  (siehe Tabellen A25, A26 und A28), welche den Wendepunkt der modellierten RMCs ausdrückt, deutet darauf hin, dass auch die Lebensdauer der Monofilamente aus PLA-Blends, im Vergleich zum Monofilament aus PLA, reduziert ist.

Für *MF-I-20* ist insbesondere das verringerte E-Modul  $E$  ein weiteres Indiz für den *plasticisation effect* durch PBS.<sup>21,145,184</sup> Für *MF-I-E* wird dieses Verhalten durch die PLLA/PDLA-Stereokomplexe begründet,<sup>180</sup> welche einen inhomogenen Aufbau der inneren Struktur erzeu-

gen und dadurch mehr Fehlstellen in der Kristallstruktur hervorrufen.<sup>179</sup> Zusätzlich liegen durch den geringeren Kristallisationsgrad größere amorphe Bereiche vor, welche die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  erhöhen.<sup>111</sup> Die sinkende Streckgrenze  $\sigma_Y$  kann somit als Maß einer verringerten Adhesion der einzelnen Polymer-Phasen, z. B. von PLA und PBS,<sup>147</sup> betrachtet werden. Als alternative Ursache wird auch häufig auf eine verringerte Kristallinität<sup>25,33,176,185</sup> verwiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Ursachen vorliegen. Auch wenn die leicht reduzierte Kristallinität für die PLA-Blends MF-I-20 und MF-I-E bereits durch Analyse der DSC-Ergebnisse und des Schwindungsverhaltens vermutet werden, ist anzunehmen, dass der Einfluss der verringerten Wechselwirkungskräften an den Grenzflächen überwiegt.<sup>40,43,147</sup>

Die REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen in Abbildung 4.31 erlauben weitere Aussagen zum Bruchverhalten und der damit einhergehenden Adhesion der einzelnen Polymer-Phasen. Für MF-I und MF-I-20 sind saubere Bruchstellen zu erkennen, die auf einen Sprödbbruch hinweisen, während der Bruch bei MF-I-E einen sehr inhomogenen Charakter aufweist.<sup>186</sup> Somit ist für das Monofilament MF-I-E auch optisch erkennbar, dass die innere Struktur, verursacht durch das Nukleierungsmittel PDLA, eine hohe Orientierung innerhalb der Faser nicht mehr zulässt,<sup>180</sup> wodurch auch die verringerten mechanischen Eigenschaften erklärt werden können.

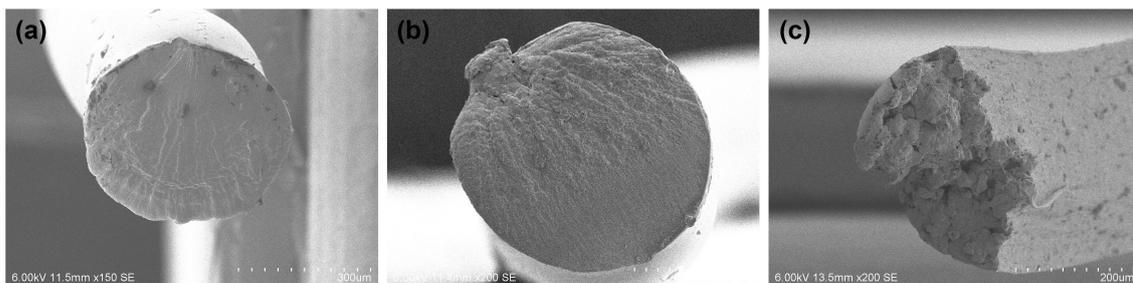


Abbildung 4.31: REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) MF-I, (b) MF-I-20 und (c) MF-I-E.

### 4.3.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen

Während mit Standardmethoden schnelle Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Monofilamente möglich sind, kann die Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit mit Hilfe der künstlichen Alterung und den Methoden aus Kapitel 4.2 umfassend bewertet werden. Dafür wird die Veränderung der mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Zur vereinfachten Darstellung werden vier Behandlungsbedingungen gewählt, welche sich zuvor als aussagekräftig erwiesen haben. Alle weiteren Messdaten für die PLA-Blends sind im Anhang (Abbildungen A21-A24 und Tabellen A12-A15) hinterlegt.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der gealterten Monofilamente aus PLA und PLA-Blends sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Unter Berücksichtigung der geringen Unterschiede der drei unbehandelten Proben (Original) kann für MF-I-20 und MF-I-E eine ähnliche Veränderung durch die künstliche Alterung ermittelt werden, wie für MF-I. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die künstliche Alterung für alle untersuchten Proben etwa in gleichem Maße beeinflusst. Moderate Klimabedingungen ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) haben nur geringe Auswirkungen auf den Kurvenverlauf zur Folge. Für MF-I und MF-I-E ist eine leicht erhöhte Streckgrenze  $\sigma_Y$  erkennbar, diese ist bei MF-I-20 konstant. Die Kurven für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  sowie

$T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  liegen für alle drei Proben nahezu übereinander, wobei für  $MF-I-20$  und  $MF-I-E$  bei erhöhter Temperatur von  $T = 70\text{ °C}$  eine verringerte Streckgrenze  $\sigma_Y$  erkennbar ist. Zudem erhöht sich die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  bei verringerter Zugfestigkeit  $\sigma_M$  im Gegensatz zur Probe nach Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$ . Bei extremen Klimabedingungen ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$ ) werden sowohl beim reinen PLA-Monofilament  $MF-I$  als auch bei den **PLA-Blends** größere Unterschiede deutlich. Die Streckgrenze  $\sigma_Y$  sowie die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  sinken deutlich und die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  wird größer.

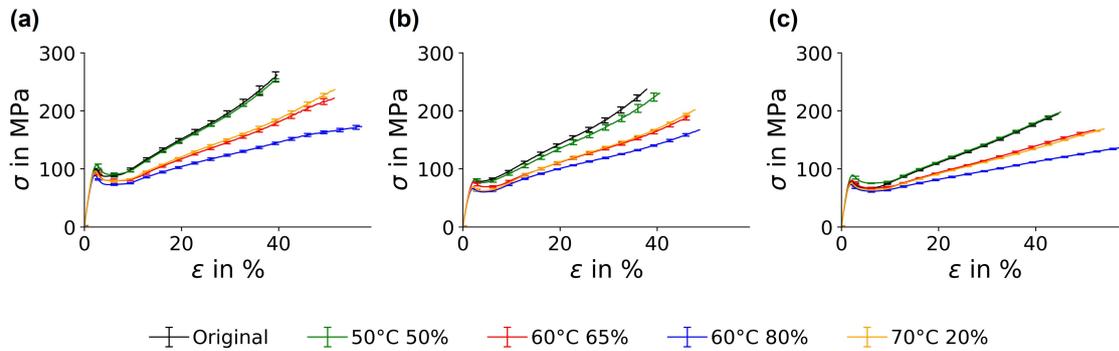


Abbildung 4.32: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilamente (a)  $MF-I$ , (b)  $MF-I-20$  und (c)  $MF-I-E$  nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Die physikalischen und chemischen Effekte wie *plasticisation effect*, Hydrolyse und *self-reinforcement effect* beeinflussen die mechanischen Eigenschaften von **PLA-Blends** ebenso wie von reinem **PLA** (siehe Kapitel 4.2). Der einzig signifikante Unterschied liegt bei der Verringerung der Streckgrenze  $\sigma_Y$  für die **PLA-Blends** nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$ . Das E-Modul  $E$  bleibt dabei jedoch konstant. Somit liegen Ergebnisse vor, welche sowohl auf einen *plasticisation effect* als auch auf die Hydrolyse hinweisen. Eine kurze Übersicht der ausgeprägtesten Effekte bei den Monofilamenten nach entsprechender Alterung ist in Tabelle 4.4 gegeben.

Tabelle 4.4: Ausgeprägteste Effekte der künstlichen Alterung auf Monofilamente aus **PLA** ( $MF-I$ ) und **PLA-Blends** ( $MF-I-20$ ,  $MF-I-E$ ).

| Alterung bei $T$ , $RH$ | $MF-I$                           | $MF-I-20$                                   | $MF-I-E$                                    |
|-------------------------|----------------------------------|---|---|
| 50 °C, 50 %             | <i>self-reinforcement effect</i> | <i>plasticisation effect</i>                | <i>self-reinforcement effect</i>            |
| 60 °C, 65 %             | <i>plasticisation effect</i>     | <i>plasticisation effect</i>                | <i>plasticisation effect</i>                |
| 60 °C, 80 %             | Hydrolyse                        | Hydrolyse                                   | Hydrolyse                                   |
| 70 °C, 20 %             | <i>plasticisation effect</i>     | <i>plasticisation effect</i> /<br>Hydrolyse | <i>plasticisation effect</i> /<br>Hydrolyse |

Eine Bestätigung dieser Annahmen bzw. eine eindeutige Klärung zur Hydrolysebeständigkeit nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  sollen zusätzliche Relaxationsmessungen und die Modellierung des Langzeitverhaltens nach dem neuen Relaxationsmodell in Abbildung 4.33 liefern. Wie schon bei den Spannungs-Dehnungs-Kurven (Abbildung 4.32) sind auch bei den Relaxations-Masterkurven nur sehr geringe Abweichungen zwischen den verschiedenen Monofilamenten erkennbar. Durch die intensive Betrachtung der Unterschiede können jedoch ver-

schiedene Schlüsse zur Hydrolysebeständigkeit der Proben geschlossen werden. Für *MF-I* und *MF-I-E* liegen das Anfangsmodul  $E_0$  sowie das Endmodul  $E_\infty$  für die Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  oberhalb der Kurve der unbehandelten Probe (Original). Dies bestätigt die Annahme, dass bei moderaten Klimabedingungen der Effekt des *self-reinforcement* vorherrscht. Für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  liegt zwar jeweils das Endmodul  $E_\infty$  höher, doch mit konstantem oder verringertem Anfangsmodul  $E_0$  sprechen die Ergebnisse eher für einen *plasticisation effect*. Die Annahme der Hydrolyse für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  wird durch die **RMCs** für alle Proben bestätigt. Die Kurve verläuft unterhalb der Kurve vom Original, wobei insbesondere der Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$  zu beachten ist. Dieser wird als Maß verwendet, um die Kurve ober- oder unterhalb des Originals einzuordnen. Die größte Herausforderung ist die Bewertung der Hydrolysebeständigkeit nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$ . Während der Kurvenverlauf bei *MF-I* eher an den Verlauf der Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  erinnert und somit vorwiegend der *plasticisation effect* vorliegt ist dieser bei den *PLA-Blends* sehr nah an der unbehandelten Probe. Nur unter Berücksichtigung des Wendepunktes  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$  kann gefolgert werden, dass während der Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  die Hydrolyse vorherrscht und die Monofilamente somit nicht mehr stabil sind.

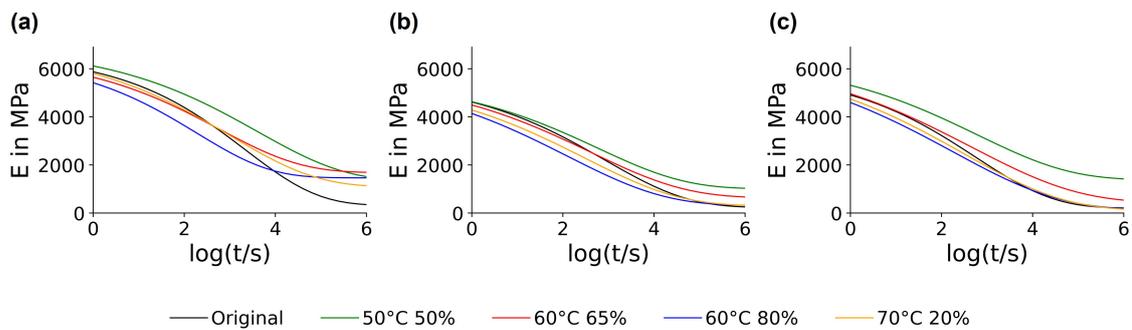


Abbildung 4.33: **RMCs** nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilamente (a) *MF-I*, (b) *MF-I-20* und (c) *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Wie in Kapitel 4.2 anhand des Monofilamentes aus **PLA** gezeigt kann mit Hilfe der thermischen Eigenschaften auf eine Veränderung der Molmasse geschlossen werden. Dies gilt insbesondere für die zweite Aufheizung der Proben, welche in Abbildung 4.34 gezeigt ist. Die Wärmestromkurven für die erste Aufheizung sind im Anhang in Abbildung A25 hinterlegt. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sollen durch die Analyse der thermischen Eigenschaften bestätigt werden.

Im Gegensatz zum Monofilament aus **PLA** verlaufen die Wärmestromkurven der *PLA-Blends* sehr unregelmäßig. Dies zeigt sich insbesondere an der Form der Schmelzpeaks bei  $T_M$ . Der entsprechende Ausschnitt der Diagramme ist mit Anhang in Abbildung A26 dargestellt. Während die ermittelten Schmelztemperaturen  $T_M$  aus der zweiten Aufheizung für *MF-I* als eindeutiges Indiz für eine Reduzierung der Molmasse verwendet werden können (siehe Abbildung 4.17) liegt  $T_M$  für die Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  bei beiden *PLA-Blends* knapp oberhalb von  $T_M$  für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$ . Die Ergebnisse der **DSC**-Messungen deuten somit nicht auf eine Hydrolyse für die *PLA-Blends* nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  hin. Weitere Kurvencharakteristika wie die deutlich höhere Rekristallisationstemperatur für *MF-I-20* sowie der Doppelschmelzpeak für *MF-I-E* machen deutlich, dass der Kurvenverlauf für die Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  näher an dem Verlauf der unbehandelten Proben

(Original) liegt als die Kurve für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$ . Das könnte eher als Indiz für eine Hydrolyse für die Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  als bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  gedeutet werden. Durch die Bewertung der mechanischen Eigenschaften wurde dies jedoch bereits widerlegt, wodurch anzunehmen ist, dass bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  der *plasticisation effect* überwiegt.

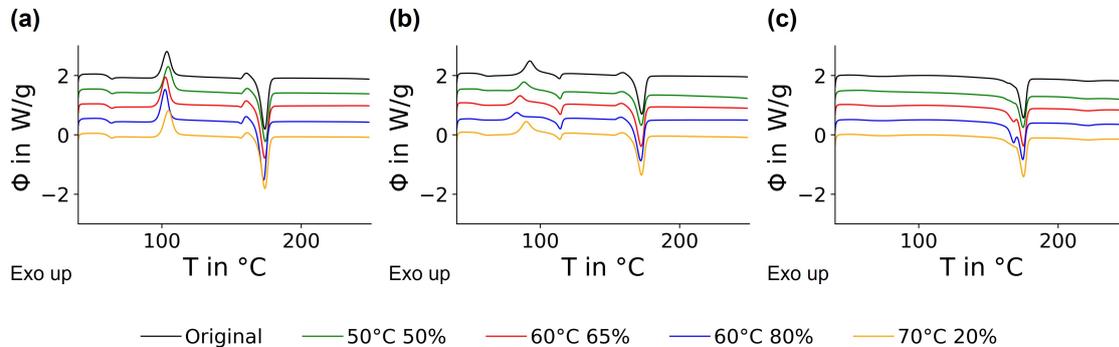


Abbildung 4.34: Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) *MF-I*, (b) *MF-I-20* und (c) *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Da die Hydrolyse von Polymeren durch die Diffusion von Wasser in die Zwischenräume der Makromoleküle begünstigt wird, konzentriert sich der Abbau überwiegend auf die Phasengrenzen. Dort liegen größere Zwischenräume und weniger Bindungskräfte vor. Dadurch werden bei der Hydrolyse die Wechselwirkungskräfte an den Grenzflächen zwischen den unterschiedlichen Polymerphasen reduziert, was anhand von **REM**-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen überprüft werden kann. Die entsprechenden Aufnahmen für zwei exemplarische Klimabedingungen sind in Abbildung 4.35 dargestellt.

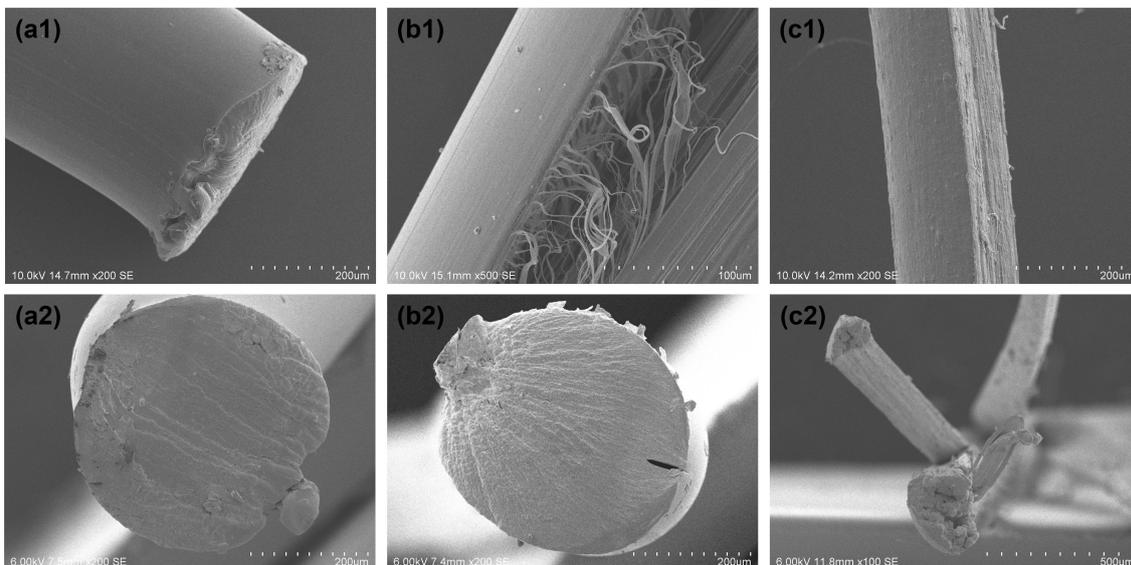


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) *MF-I*, (b) *MF-I-20* und (c) *MF-I-E* nach Alterung bei (1)  $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$  und (2)  $T = 70\text{ °C}$ ,  $RH = 20\%$ . Zur deutlicheren Darstellung sind (b1) und (c2) mit einer anderen Vergrößerung dargestellt.

Für das Monofilament *MF-I* kann nach hydrolytischem Abbau ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$ ) keine verringerte Adhäsion erkannt werden. Durch das Einphasensystem liegen keine Grenzflächen

zwischen zwei verschiedenen Polymerphasen vor. Aus diesem Grund kann aus makroskopischer Sicht nicht zwischen abgebauten und stabilen Proben unterschieden werden. Im Gegensatz dazu steht das Monofilament *MF-I-20*, bei dem die Probe nach der Hydrolyse keine glatte Bruchstelle mehr aufweist, sondern ausgefranst (fibrilliert) ist. Mit der Annahme, dass die PLA- und PBS-Phasen in gestreckter Form nebeneinander vorliegen, kann angenommen werden, dass die Wechselwirkungskräfte an den Grenzflächen durch die Hydrolyse soweit reduziert wurden, dass die Bindungskräfte zwischen den Phasen, im Vergleich zu den Bindungen der gestreckten Makromoleküle, deutlich geringer sind. Bei der Alterung des Monofilamentes *MF-I-20* bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden, sodass vorrangig vom *plasticisation effect* statt von einer Hydrolyse ausgegangen werden kann. Für das Monofilament *MF-I-E* kann die Hydrolyse nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  weder bestätigt noch verneint werden, da die Fibrillierung beim Bruch bereits bei der unbehandelten (Original) Probe auftritt (siehe Abbildung 4.31). Unabhängig davon welcher Effekt bei der Alterung der PLA-Blends bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  überwiegt ist anhand der vorliegenden Daten erkennbar, dass die Hydrolysebeständigkeit für das Monofilament *MF-I* besser ist, während durch die Blend-Partner vorwiegend die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

### 4.3.3 Variation der Zusammensetzung von PLA-Blends

Um den Einfluss der Zusammensetzung von PLA-Blends mit PBS und PDLA besser zu verstehen werden zusätzliche Versuchsmedien untersucht und mit den bereits charakterisierten PLA-Blends verglichen. Die Variationen beinhalten einen erhöhten PBS-Anteil von 30% im Monofilament *MF-I-30* sowie die Wahl eines alternativen Nukleierungsmittels (*Compound K*) im Monofilament *MF-I-K*.

Anhand der optischen Eigenschaften (Abbildung A27 im Anhang) unterscheiden sich die zusätzlichen Versuchsmedien nicht. Dennoch kann angenommen werden, dass die innere Struktur sich aufgrund der anderen Zusammensetzung verändert. Eine Überprüfung ist mit Hilfe von DSC-Messungen möglich, welche in Abbildung 4.36 dargestellt sind.

Die Kurven der ersten Aufheizung (Abbildung 4.36a1, a2) für PLA-Blends mit PBS bzw. PDLA verlaufen trotz Variation der Zusammensetzung annähernd identisch. Lediglich die Ausprägung des zweiten Schmelzpeaks für PBS bei  $T_M \approx 115\text{ °C}$  wird durch den gestiegenen Anteil im Gemisch größer. Für die zweite Aufheizung der PLA-Blends sind deutlichere Veränderungen erkennbar, wobei diese sich überwiegend auf die Größe und Form der Schmelzpeaks konzentrieren. Den Erwartungen entsprechend wird der Schmelzpeak für PBS in Abbildung 4.36 auch bei der zweiten Aufheizung größer. Mit der Verwendung von *Compound K* im Monofilament *MF-I-K* ändert sich insbesondere die Peakform. Während die Spitze für *MF-I-E* eher zu höheren Temperaturen orientiert ist, kann für *MF-I-K* eine Tendenz zu geringeren Temperaturen erkannt werden. Die Ursache zur Verschiebung der Peakspitze bei  $T_M$  kann in der inneren Struktur liegen, da andere Kristallformen auch andere Schmelztemperaturen haben. Zusätzlich ist auch für das Monofilament *MF-I-K*, wie schon für *MF-I-E* gezeigt, bei  $T_M \approx 220\text{ °C}$  ein sehr flacher Schmelzpeak erkennbar, welcher auf einen geringen Anteil von PDLA/PLLA-Stereokomplexen in der Kristallstruktur hindeutet.

Eine konkrete Analyse der vorherrschenden Kristallstruktur ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend. Der Fokus soll auf den anwendungsrelevanten Eigenschaften liegen. Somit werden Zugprüfungen und Relaxationsmessungen durchgeführt um eine Bewertung der daraus resul-

tierenden mechanischen Eigenschaften zu ermöglichen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.37 dargestellt, während die zugehörigen REM-Aufnahmen der Bruchstellen im Anhang in Abbildung A28 hinterlegt sind.

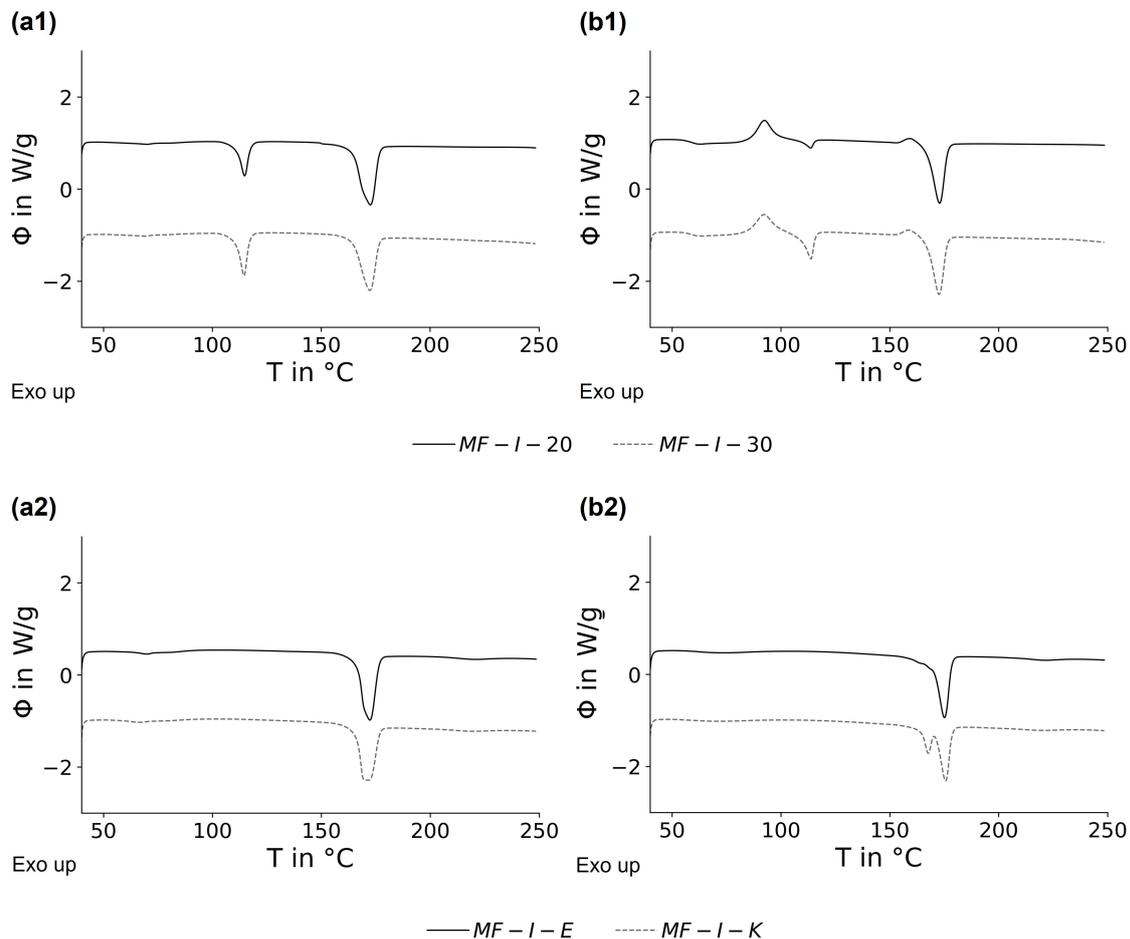


Abbildung 4.36: Wärmestromkurven für Monofilamente aus PLA-Blends mit (1) PBS und (2) PDLA der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Für das PLA-Blend mit PBS ist mit steigendem PBS-Anteil eine Verringerung der Streckgrenze erkennbar. Dies entspricht dem Materialverhalten, welches auch im Vergleich zum Monofilament aus PLA ermittelt werden konnte, und kann durch den steigenden PBS-Anteil begründet werden. Während mit den Zugprüfungen in Abbildung 4.37a1 konstante Daten für E-Modul  $E$  und Zugfestigkeit  $\sigma_M$  aufgezeichnet werden können, wird anhand der Relaxationsmessungen mit Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell in Abbildung 4.37b1 deutlich, dass sich das E-Modul  $E$  über einen längeren Zeitraum weniger stark verringert. Dadurch kann angenommen werden, dass eine größere Langzeitstabilität für das Monofilament MF-I-30 vorliegt. Dies wird dadurch bestätigt, dass für einen größeren PBS-Anteil ein verringertes E-Modul  $E$ , also eine höhere Elastizität, erwartet wird.<sup>20,21,108,122,124,130,145,147</sup>

Die Unterschiede zwischen den beiden Nukleierungsmitteln (Compound E und Compound K) der Monofilamente MF-I-E und MF-I-K sind etwas deutlicher als für die beiden PLA-Blends mit PBS beschrieben. Sowohl bei den Zugprüfungen in Abbildung 4.37a1, a2 als auch bei den Relaxationsmessungen mit Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell (Kapitel 4.1) in Abbildung 4.37b1, b2 verläuft die Kurve für MF-I-K nahezu vollständig parallel un-

terhalb der Kurve für *MF-I-E*. Ausgenommen davon sind nur der elastische Bereich sowie der Bereich bei sehr hohen Dehnungen ab  $\varepsilon \approx 40\%$  der Spannungs-Dehnungs-Kurven. Somit wird deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften, welche im Vergleich zum Monofilament aus **PLA** bereits reduziert sind, durch das alternative Nukleierungsmittel noch weiter verringert werden. In Kombination mit den Ergebnissen der **DSC**-Messungen kann angenommen werden, dass die verschiedenen Nukleierungsmittel unterschiedliche Kristallformen ausbilden, welche zwar nur geringe Unterschiede in den thermischen Eigenschaften aufweisen, doch deutliche Effekte auf die mechanischen Performance haben.

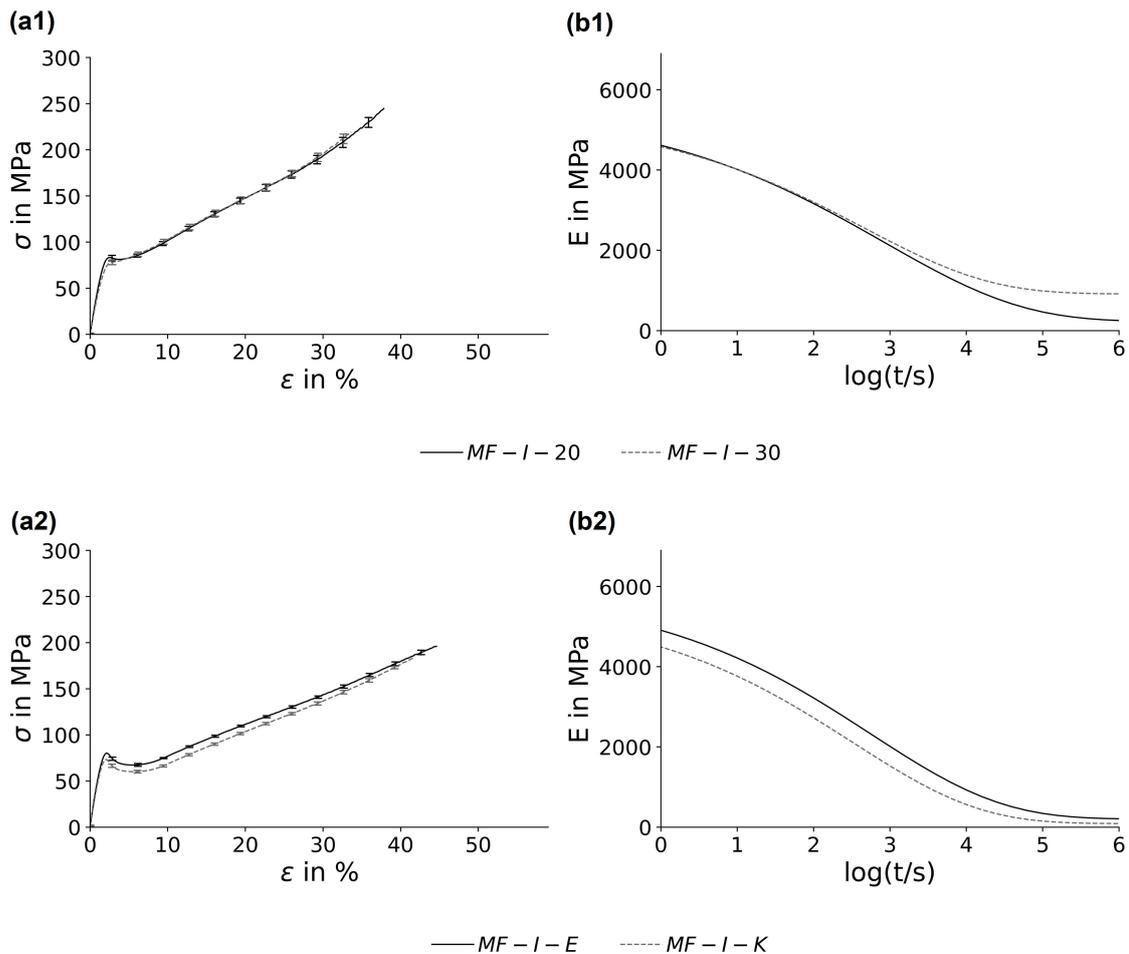


Abbildung 4.37: Mechanische Eigenschaften für Monofilamente aus **PLA-Blends** mit (1) **PBS** und (2) **PDLA**. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) **RMCs** nach dem neuen Relaxationsmodell.

Während die Materialeigenschaften sich nach gleicher industrieller Verarbeitung nur in kleinen Merkmalen unterscheiden ist es von zusätzlichem Interesse die alternativen Zusammensetzungen der **PLA-Blends** hinsichtlich ihrer Temperatur- und Hydrolysebeständigkeit zu untersuchen. Dafür werden erneut die bereits etablierten Untersuchungen zur Beschreibung der mechanischen und thermischen Eigenschaften nach einer künstlichen Alterung der Proben über  $t_d = 14$  d verwendet. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.38 geben einen ersten Einblick über die Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch die Veränderung der *Blend*-Zusammensetzung.

Im Bereich der großen Dehnungen, nahe der Bruchdehnung  $\varepsilon_B$ , gibt es kaum Auswirkungen

durch eine Erhöhung des **PBS**-Anteils im Monofilament *MF-I-30*. Anders hingegen verhält es sich im Bereich um die Streckgrenze  $\sigma_Y$ . Mit 20 % **PBS** liegen die Kurven für die unbehandelte Probe (Original) und die Probe nach Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  übereinander, während für steigende Temperaturen bzw. Luftfeuchten eine sinkende Streckgrenze  $\sigma_Y$  aufgezeichnet werden kann. Durch Erhöhung des **PBS**-Anteils auf 30 % verursacht die künstliche Alterung eine stärkere Reduzierung der Streckgrenze, sodass selbst eine Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  die Streckgrenze deutlich verringert. Wenn dieser Bereich als Maß für die Beständigkeit gegen die Hydrolyse oder die kristalline Ordnung betrachtet wird kann angenommen werden, dass die innere Struktur vom Monofilament *MF-I-30* leicht anfälliger für einen hydrolytischen Abbau ist als das Monofilament *MF-I-20*.

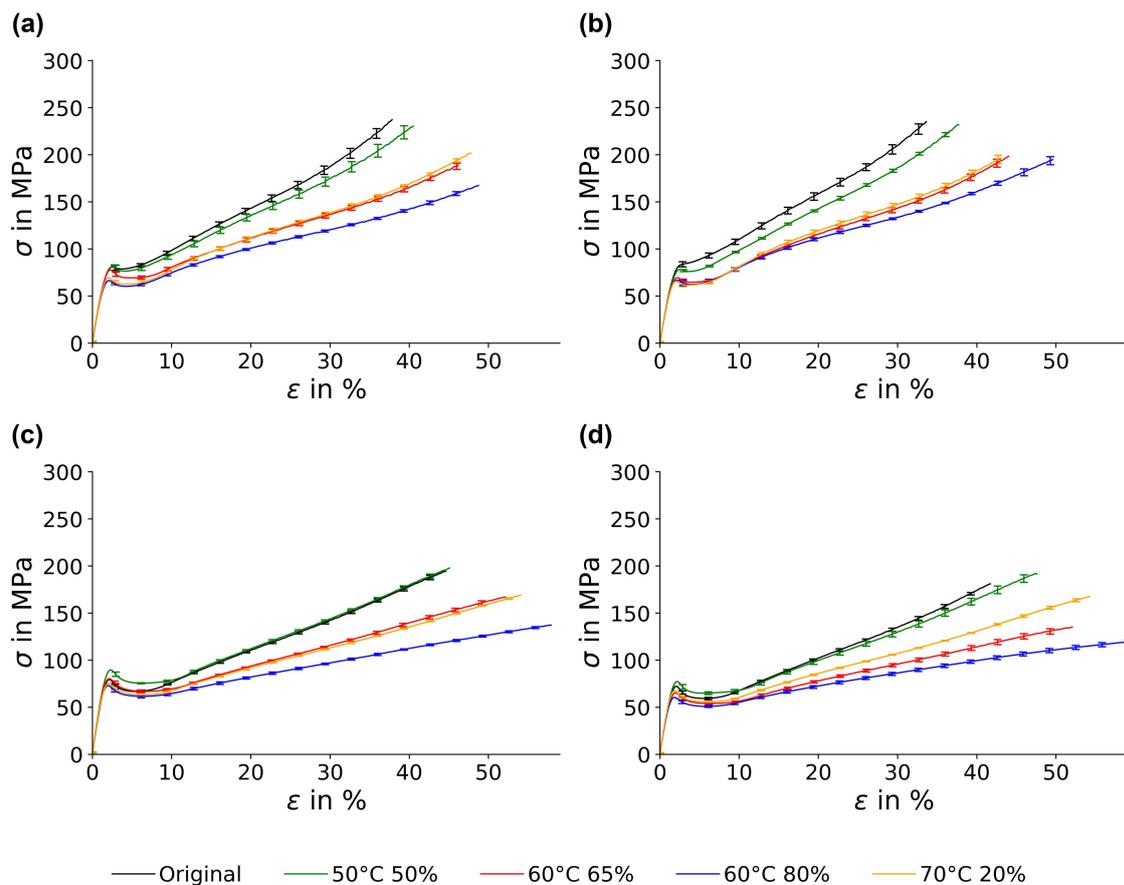


Abbildung 4.38: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilamente (a) *MF-I-20*, (b) *MF-I-30*, (c) *MF-I-E* und (d) *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Für die **PLA-Blends** mit **PDLA** sind die Auswirkungen der veränderten Zusammensetzung auf die Streckgrenze  $\sigma_Y$  und den Bereich um hohe Dehnungen  $\varepsilon$  genau umgekehrt. Während die Erhöhung bzw. Reduzierung der Streckgrenze bei erhöhten Klimabedingungen für beide *Blends* mit **PDLA** in etwa derselben Größenordnung liegt, zeigen die Bruchdehnungen  $\varepsilon_B$  eine sehr große Streuung. Besonderes Augenmerk kann dabei auf die Proben vom Monofilament *MF-I-K* gelegt werden, welche bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  (rot) sowie  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$  (gelb) gealtert wurden. Mit einem flacheren Kurvenverlauf für die Alterung bei kleinerer Temperatur  $T$  aber erhöhter Luftfeuchte  $RH$  scheint eine hohe Luftfeuchtigkeit die Hydrolyse eher zu begünstigen als eine hohe Temperatur.

Eine genau Aussage darüber welche Effekte der künstlichen Alterung bei den **PLA-Blends**

mit veränderter Zusammensetzung vorherrschen sollen die Relaxationsmessungen mit Lebensdauervorhersage nach dem neuen Relaxationsmodell liefern. Die RMCs für die exemplarischen Klimabedingungen der künstlichen Alterung sind in Abbildung 4.39 gezeigt.

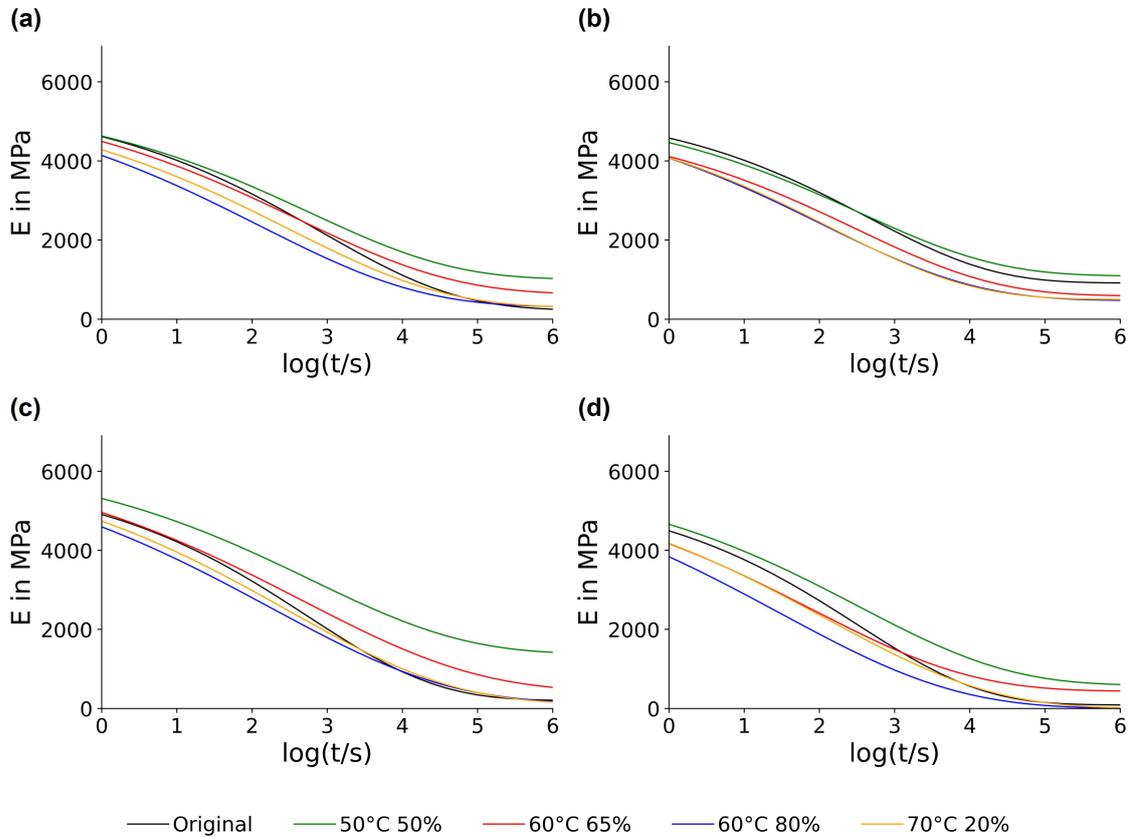


Abbildung 4.39: RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilamente (a) *MF-I-20*, (b) *MF-I-30*, (c) *MF-I-E* und (d) *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Für die beiden Monofilamente *MF-I-30* und *MF-I-K* gilt, dass alle Kurven im Vergleich zur unbehandelten Probe (Original) weiter unterhalb, also mit einem geringeren E-Modul  $E$ , verlaufen als für die Monofilamente *MF-I-20* und *MF-I-E*. Das bedeutet, dass alle gezeigten Klimabedingungen die Monofilamente *MF-I-30* bzw. *MF-I-K* stärker schädigen als die Monofilamente *MF-I-20* und *MF-I-E*. Dadurch lässt auch auf eine Veränderung der vorherrschenden Effekte der künstlichen Alterung schließen. Wenn zuvor für eine Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  noch vom *self-reinforcement effect* für die PLA-Blends *MF-I-20* und *MF-I-E* ausgegangen werden konnte, gilt dies nicht mehr für *MF-I-30*. Die Kurvenverläufe der unbehandelten Probe (Original) und nach Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  sind im Rahmen der Abweichung identisch. Noch deutlicher macht sich dieses Verhalten anhand der Probe des Monofilamentes *MF-I-30* bemerkbar, welche bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  gealtert wurde. Während für die bereits charakterisierten Blends ermittelt werden konnte, dass der *plasticisation effect* vorherrscht, deuten die Ergebnisse der Relaxationsmessungen eher darauf hin, dass die Proben hydrolytisch abgebaut werden. Dies gilt auch für die Klimabedingungen, bei denen auch zuvor schon eine starke Tendenz zur Hydrolyse beobachtet werden konnte ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$  und  $T = 70\text{ °C}$ ,  $RH = 20\%$ ).

Ein bewährtes Mittel zur Bestätigung dieser Annahmen ist die Analyse der thermischen Eigenschaften mittels DSC-Messungen. Die Wärmestromkurven der zweiten Aufheizung sind

in Abbildung 4.40 abgebildet, während die erste Aufheizung im Anhang hinterlegt ist (Abbildung A29). Wie bereits beschrieben kann insbesondere eine verringerte Schmelztemperatur  $T_M$  als Maß für den hydrolytischen Abbau gewertet werden.

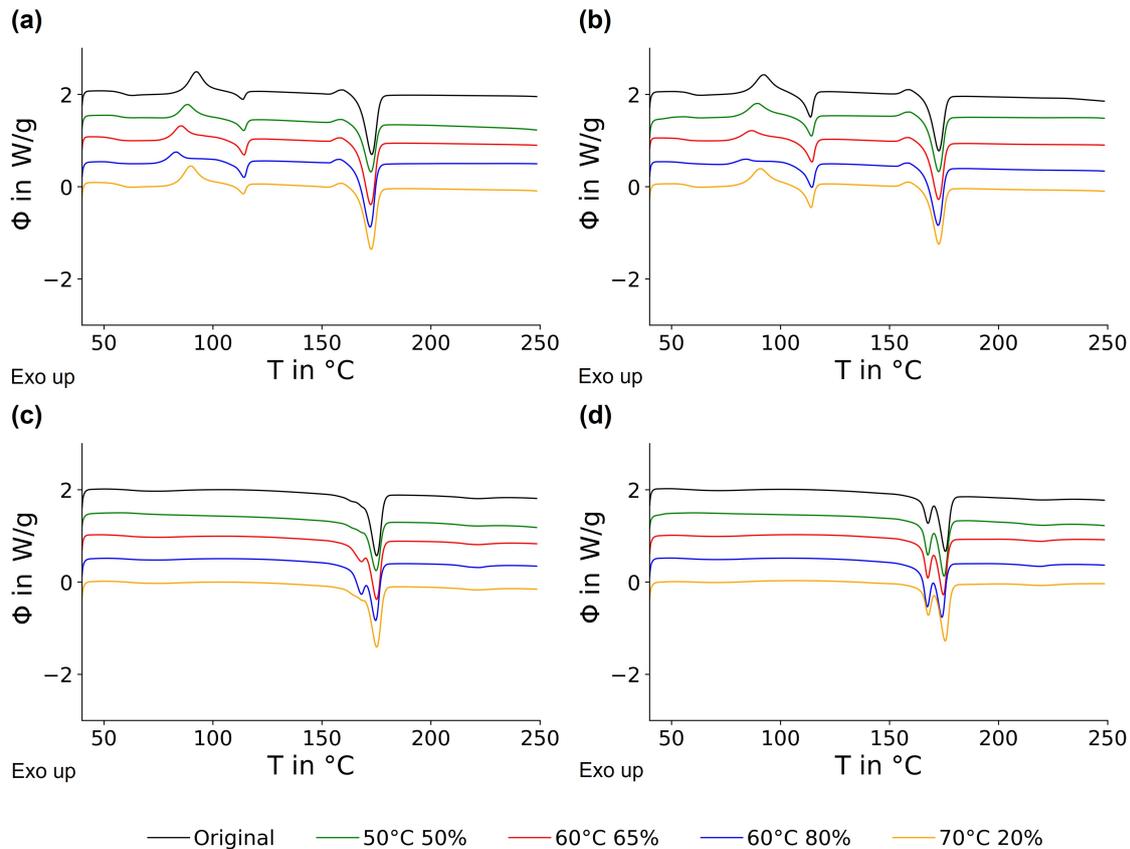


Abbildung 4.40: Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) *MF-I-20*, (b) *MF-I-30*, (c) *MF-I-E* und (d) *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

Es zeigt sich jedoch auch für die alternativen Zusammensetzungen der *PLA-Blends*, dass keine regelmäßige Verschiebung der Schmelztemperaturen  $T_M$  vorhanden ist, welche als Hinweis auf die Hydrolyse gewertet werden könnte. Bei der Betrachtung der Kurven für die *Blends* mit *PBS* wird jedoch deutlich, dass der Rekristallisationstemperatur bei  $T_C \approx 105$  °C sich mit steigender Temperatur  $T$  bzw. steigender Luftfeuchtigkeit  $RH$  zu einer geringeren Temperatur verschiebt. Dies kann durch eine erleichterte Verschiebung der Polymerketten verursacht werden, welche durch kürzere Ketten oder einen *plasticisation effect* vorliegt (siehe Abbildung 4.18). Da jedoch auch die thermische Vorgeschichte der einzelnen Proben für das Kristallisationsverhalten während der Aufheizung verantwortlich ist, welche durch die Abkühlung mittels Druckluft nach der ersten Aufheizung nicht regelmäßig verläuft, können auf Basis dieser Charakteristika keine verlässlichen Aussagen getroffen werden.

Für die *Blends* mit *PDLA* lassen sich bei der Form des Schmelzpeaks signifikante Unterschiede feststellen. Für *MF-I-E* ist mit steigender Extreme der Klimabedingung eine stetig größer werdende zweite Peakspitze erkennbar, wobei zu beachten ist, dass der Kurvenverlauf nach der Alterung bei  $T = 70$  °C und  $RH = 20\%$  am ehesten dem Verlauf nach der Alterung bei  $T = 50$  °C und  $RH = 50\%$  ähnelt. Bei *MF-I-K* hingegen ist die doppelte Peakspitze bei allen Alterungsbedingungen sowie bei der unbehandelten Probe (Original) erkennbar. Dieses Verhalten kann nur durch eine veränderte Kristallstruktur erklärt werden, welche sich durch unterschiedli-

che Schmelztemperaturen  $T_M$  der jeweiligen Kristallstrukturen auszeichnen. Eine weitere Analyse, z. B. ob eine  $\alpha$ - oder  $\alpha'$ -Form vorliegt, ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Zudem ist die umfassende Analyse der inneren Struktur nicht Bestandteil dieser Arbeit, da die Ergebnisse keine direkten Erkenntnisse zu den resultierenden Materialeigenschaften erlauben, sondern lediglich Hinweise darauf geben. Der direkte Vergleich verschiedener Zusammensetzungen von **PLA-Blends** macht somit deutlich, dass auch die Veränderung der *Blend-Partner* von **PLA** keine Verbesserung der Materialeigenschaften ermöglicht. Somit gilt es den Fokus auf die Verarbeitungsparameter, statt auf geeignete *Blends* zu legen, um Kunststoffprodukte mit verbesserten Materialeigenschaften zu entwickeln.

## 4.4 Spinnvliesstoffe aus PLA und PLA-Blends

Während am Beispiel der Monofilamente die thermischen und mechanischen Eigenschaften beschrieben werden können, die aus dem verwendeten Biopolymer **PLA** bzw. den **PLA-Blends** und deren Verarbeitung zu Einzelfasern resultieren, werden Spinnvliesstoffe aus **PLA** untersucht um eine abschließende Aussage zur Eignung von **PLA** für technische Textilien z. B. für den Einsatz als Filtermedium für Luftfilter, treffen zu können. Dies soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse und eine vereinfachte Umsetzung zur Produktion auf industriellen Spinnvliesanlagen ermöglichen.

Durch die industrielle Verarbeitung weisen Monofilamente aus **PLA** sehr gute mechanische Eigenschaften sowie eine verbesserte Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit auf. Im nächsten Schritt gilt es zu überprüfen ob auch Spinnvliesstoffe, hergestellt auf einer Produktionsanlage des **STFI** im Technikumsmaßstab, ähnlich gute Eigenschaften aufweisen. Das Potential, welches sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ergibt, und die Bedeutung für die Textil-Industrie wird durch Publikationen<sup>187,188</sup> und Pressemitteilungen<sup>189</sup> verdeutlicht, welche auf Anfrage der Herausgeber publiziert wurden.

Während Monofilamente sich durch ihre Homogenität auszeichnen sind bei Messdaten von Vliesstoffen große statistische Fehler zu erwarten.<sup>39</sup> Durch die Wirrlage bei der Vlieslegung der Einzelfasern entstehen große Abweichungen im Material. Da dies jedoch eine hingenommene Herausforderung bei der Textilherstellung ist, wird überprüft in welchem Ausmaß sich diese Inhomogenitäten auf die Charakterisierung der Spinnvliesstoffe auswirken. Mit den bereits etablierten Methoden soll untersucht werden, ob die Reproduzierbarkeit der Messdaten ausreicht, um verlässliche Aussagen zu den thermischen und mechanischen Eigenschaften der Spinnvliesstoffe treffen zu können. Alternativ ist die Erprobung zusätzlicher Messmethoden (*Proof of Concept*) vorgesehen um die häufig beschriebene Eignung von **PLA** für Spinnvliesstoffe zu bestätigen.

### 4.4.1 Verarbeitung im Technikumsmaßstab

Eine Spinnvliesanlage bietet durch die verschiedenen Prozessparameter vielfältige Möglichkeiten die Vliesstoffarchitektur einzustellen. Diese beinhalteten u. a. die Siebbandgeschwindigkeit, den Materialdurchsatz, die Bohrungsanzahl sowie die Art der Verfestigung. Zur Veranschaulichung verschiedener Prozessparameter und den daraus resultierenden Materialeigenschaften werden drei Versuchsmedien untersucht: (i) *SV-L* aus Luminy® L130, (ii) *SV-I* aus Ingeo™ 6100D und (iii) *SV-I-7* aus Ingeo™ 6752D mit 7 % BioPBS™ FZ71PM. Einige Prozessparameter sowie die Ergebnisse der textilphysikalischen Prüfungen können den Tabellen 3.3 und 3.4 in Kapitel 3.1.2 entnommen werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Spinnvliesstoffen erlauben Rückschlüsse auf die Festigkeit des Textils, welche sich aus der Festigkeit der Einzelfasern, dem Flächengewicht und der Verfestigung ergibt. Zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften werden die Zugprüfungen sowohl in Längsrichtung (*MD*, engl.: machine direction) als auch in Querrichtung (*CD*, engl.: cross direction) durchgeführt. In Abbildung 4.41a sind die Ergebnisse für den Spinnvliesstoff *SV-I* dargestellt. Die *REM*-Aufnahme in Abbildung 4.41b verdeutlicht dabei die Größe der Einzelfasern, die Verfestigung sowie die Ausprägung der Faserorientierung. Die entsprechenden Abbildungen für die Spinnvliesstoffe *SV-L* und *SV-I-7* sind im Anhang in Abbildung A30 und A31 hinterlegt. Dabei gilt zu beachten, dass für Vliesstoffe die Kraft gegen die Dehnung aufgetragen wird, da die Berechnung der Spannung  $\sigma$  über die geringe Querschnittsfläche  $A$  (siehe Gleichung 2.1) nicht möglich ist. Auf die alternative Darstellung der Kraft in N pro Faserfeinheit in dtex wird an dieser Stelle verzichtet, da dies einen Vergleich der Spinnvliesstoffe untereinander erschweren würde.

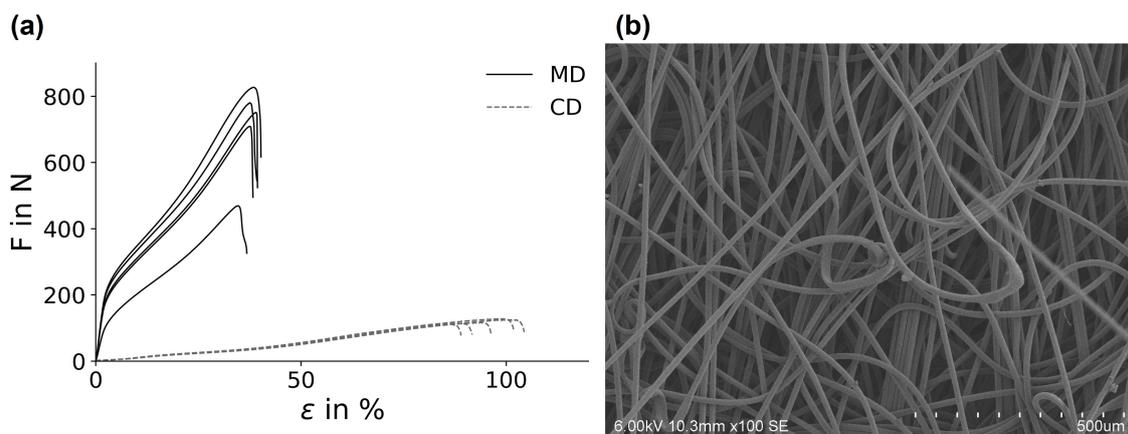


Abbildung 4.41: (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- (*MD*) bzw. Querrichtung (*CD*) und (b) *REM*-Aufnahme für Spinnvliesstoff *SV-I*.

Anders als bei den Monofilamenten aus *PLA* in Abbildung 4.13 ist bei den Wiederholungsmessungen vom Spinnvliesstoff *SV-I* eine hohe Abweichung erkennbar, diese liegt jedoch im Rahmen der Erwartungen. Somit wird im Verlauf dieser Arbeit keine Optimierung der Homogenität angestrebt, es wird lediglich die erwartete Inhomogenität der Spinnvliesstoffe bestätigt. Die Streuung der anderen Spinnvliesstoffe *SV-L* und *SV-I-7* liegt in einem ähnlichen Bereich. Dies kann als erstes Indiz dafür gewertet werden, dass die weitere Analyse der mechanischen Eigenschaften von Spinnvliesstoffen eine Herausforderung darstellt.

Neben den Abweichungen der Wiederholungsmessungen ist für alle untersuchten Spinnvliesstoffe auch eine starke Abhängigkeit von der Zugrichtung erkennbar. In Längsrichtung *MD* ist die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  sehr groß, während durch den Zug in Querrichtung *CD* die Bruchdehnung  $\epsilon_B$  erhöht wird. Das kann damit begründet werden, dass es bei Vliesstoffen zwei richtungsabhängige Faktoren gibt, welche die mechanischen Eigenschaften beeinflussen: (i) die Einzelfasern und (ii) die Verfestigung der Fasern untereinander. Allgemein betrachtet wird also mit dem Zug in Längsrichtung *MD* die Einzelfaser gezogen, während in Querrichtung *CD* die Stärke der Verfestigung ermittelt wird. Dies wird durch ähnliche Ergebnisse der Zugfestigkeit von den Spinnvliesstoffen *SV-L* und *SV-I* in Querrichtung *CD* bestätigt, bei denen auch die Parameter der Wasserstrahlverfestigung sehr ähnlich sind (siehe Tabelle 3.3).

Für die Monofilamente sind neben den Zugprüfungen noch weitere Untersuchungen zur vollständigen Bewertung der mechanischen Eigenschaften notwendig. Somit werden auch für die

Spinnvliesstoffe Relaxationsmessungen durchgeführt und nach dem neuen Modell zur Lebensdauervorhersage (Microsoft Excel bzw. Visual Basic, siehe Kapitel 4.1) ausgewertet. Die jeweils anzulegenden Dehnungen werden aus dem linearen Bereich der Kraft-Dehnungs-Kurven entnommen. Da die Spinnvliesstoffe *SV-I* und *SV-I-7* sich in mehreren Prozessparametern unterscheiden werden sie als repräsentative Vertreter für Spinnvliesstoffe ausgewählt. Die Gültigkeit des neuen Relaxationsmodells wird entsprechend der Ausführungen zu den Monofilamenten *MF-I* und *MF-I-20* bewertet, dafür erfolgt die Darstellung der Ableitung vom E-Modul  $dE(t)/d\log t$  gegen das E-Modul  $E(t)$  in Abbildung 4.42.

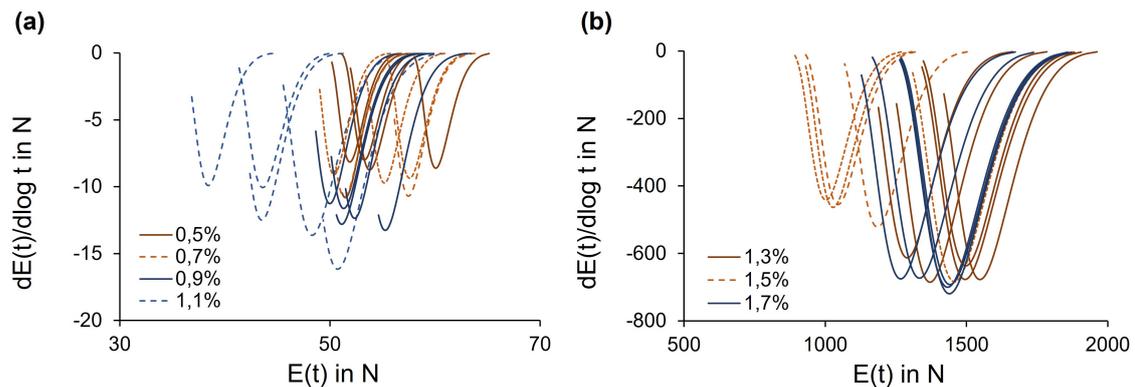


Abbildung 4.42: Ableitung der Messdaten für Spinnvliesstoffe (a) *SV-I* und (b) *SV-I-7* nach dem neuen Relaxationsmodell.

Der Vergleich der Ableitungs-Parabeln zeigt, dass die erwartete Überschneidung der Einzelkurven nicht gegeben ist. Sowohl für die Wiederholungsmessungen einer Dehnung  $\varepsilon_i$  als auch die Messungen verschiedener Dehnungen  $\varepsilon_i$  haben die Kurven eine sehr große Streuung. Diese Streuung deckt sich zwar mit den erwarteten Abweichungen aufgrund der Inhomogenitäten der Wirrvliese, doch für eine Auswertung über das neue Relaxationsmodell zur Lebensdauervorhersage können diese Daten nicht verwendet werden. Somit wird an dieser Stelle auch auf die Berechnung der **RMCs** verzichtet.

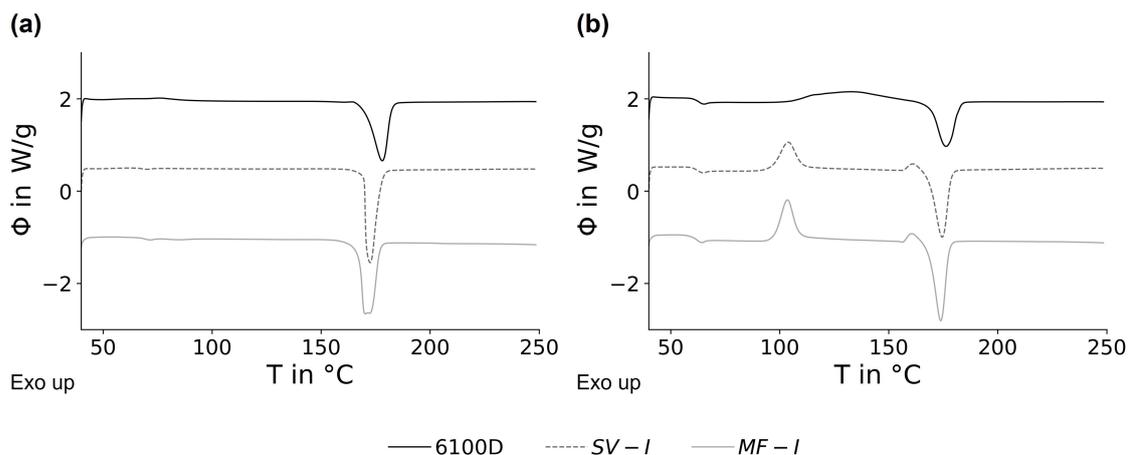


Abbildung 4.43: Wärmestromkurven für Granulat 6100D, Spinnvliesstoff *SV-I* und Monofilament *MF-I* der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Der Einfluss der Verarbeitung auf die thermischen Eigenschaften kann mit Hilfe von **DSC**-Messungen ermittelt werden. Da der Spinnvliesstoff *SV-I* aus demselben Granulat 6100D (In-

geo™ 6100D von Nature Works LLC) besteht wie das bereits beschriebene Monofilament *MF-I*, ist sogar der direkte Vergleich von Granulat (6100D), Spinnvliesstoff *SV-I* und Monofilament *MF-I* möglich. Die entsprechenden Wärmestromkurven der ersten und zweiten Aufheizung sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

Für das Monofilament *MF-I* und den Spinnvliesstoff *SV-I* sind ähnliche Kurvencharakteristika erkennbar. Bei der ersten Aufheizung (Abbildung 4.43a) sind die Schmelztemperaturen bei  $T_M$  verringert und bei der zweiten Aufheizung (Abbildung 4.43a) ist der Rekrystallisationspeak bei  $T_C \approx 104 \text{ °C}$  deutlich schärfer als für das Granulat. Dadurch kann bestätigt werden, dass die Einzelfasern des Spinnvliesstoffes eine ähnliche Struktur haben wie die zuvor untersuchten Monofilamente. Die semikristalline Struktur findet sich auch beim Spinnvliesstoff wieder, während die verringerte Schmelztemperatur  $T_M$  eindeutig auf einen Abbau der Molmasse durch die extremen Prozessbedingungen hinweist. Die entsprechenden Grundlagen dazu wurden in Kapitel 4.2 bereits ausführlich erläutert. Die Annahme, dass der Einfluss von der Verarbeitung mittels Schmelzspinnen von Einzelfasern und Spinnvliesstoffen auf die innere Struktur der Polymerketten eine hohe Ähnlichkeit hat wird somit bestätigt.

#### 4.4.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen

Mit dem Hintergrund einer ähnlichen Orientierung der inneren Struktur von Monofilamenten und Spinnvliesstoffen kann auch angenommen werden, dass die gute Hydrolysebeständigkeit vom Monofilament aus PLA (*MF-I*) auch für Spinnvliesstoffe gilt. Für die entsprechende Untersuchung wird, begründet durch die Verfügbarkeit der Versuchsmedien und den hohen experimentellen Aufwand, der Spinnvliesstoff *SV-L* ausgewählt. Dieser besteht, analog zum Monofilament *MF-I*, aus 100 % PLA. Nach der künstlichen Alterung werden die Proben, entsprechend der bereits etablierten Methoden, untersucht. Zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften werden Zugprüfungen durchgeführt, die Kraft-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 4.44 dargestellt.

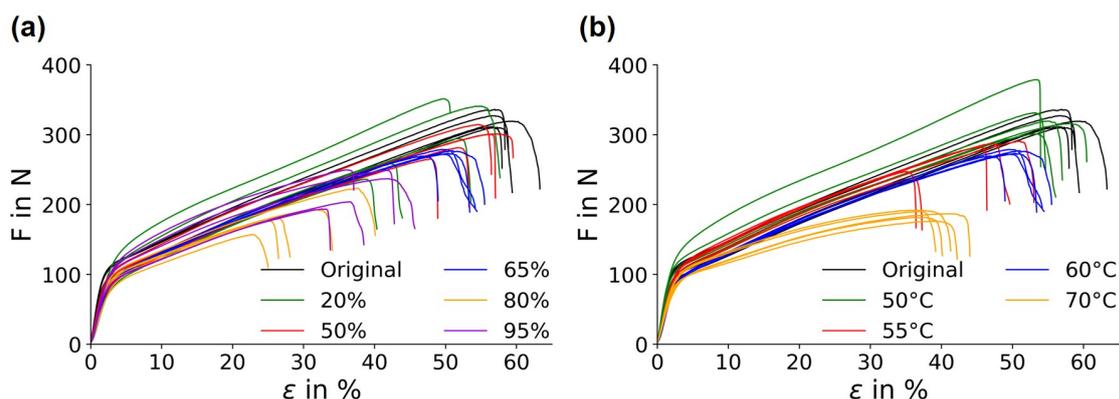


Abbildung 4.44: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Spinnvliesstoff *SV-L* nach Alterung bei (a)  $T = 60 \text{ °C}$  und variierter  $RH$  sowie (b)  $RH = 65 \%$  und variierter  $T$ .

Durch die Darstellung der Ergebnisse als Kurvenschar, bestehend aus jeweils fünf Wiederholungsmessungen, zeigt sich eine ähnliche Problematik wie bereits bei den unbehandelten Versuchsmedien (siehe Abbildung A30), die Abweichungen zwischen den Wiederholungsmessungen sind sehr groß. Dadurch ist weder bei konstanter Temperatur  $T$  (Abbildung 4.44a) noch bei konstanter relativer Luftfeuchte  $RH$  (Abbildung 4.44b) eine regelmäßige Abhängigkeit von der gewählten Klimabedingung erkennbar, wie für die Monofilamente in Abbildung 4.14 gezeigt.

Auch wenn der Einfluss der künstlichen Alterung auf die mechanischen Eigenschaften eindeutig erkennbar ist, wird durch die Streuung der Kurven keine Zuordnung zu den vorherrschenden Effekten wie *plasticisation effect*, Hydrolyse oder *self-reinforcement effect* möglich.

Für die Monofilamente aus PLA (Abbildung 4.14) und PLA-Blends (Abbildung 4.32) konnte nach der künstlichen Alterung eine Erhöhung der Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  ermittelt werden, welche für den Spinnvliesstoff SV-L jedoch sinkt. Das andere PLA Granulat (Luminy<sup>®</sup> L130 für SV-L, Ingeo<sup>™</sup> 6100D für MF-I) wird als Ursache ausgeschlossen. Somit muss dieses Verhalten durch die Vliesstoffarchitektur verursacht werden. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass sich die Alterung nicht nur auf die Einzelfasern sondern auch auf die Verfestigung auswirkt.

Ohne eine zuverlässige Analyse der mechanischen Eigenschaften gestaltet sich die Beschreibung der Hydrolysebeständigkeit von Spinnvliesstoffen aus PLA als sehr schwierig. Da z. B. für das Monofilament MF-I wichtige Erkenntnisse durch die Betrachtung der thermischen Eigenschaften gewonnen werden konnten, werden diese für den Spinnvliesstoff SV-L mit Hilfe von DSC-Messungen ebenfalls untersucht. Die entsprechenden Wärmestromkurven für die exemplarische Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  sind in Abbildung 4.45 dargestellt, während die zusätzlichen Daten im Anhang (Abbildung A32-A34) Rückschlüsse auf die Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$ – $70\text{ °C}$  erlauben.

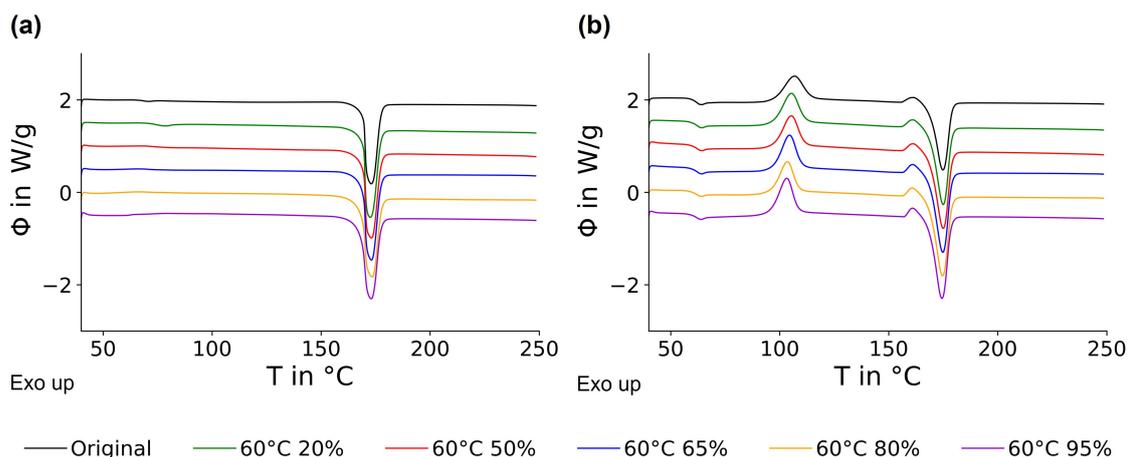


Abbildung 4.45: Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff SV-L nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und variiertes  $RH$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

Entgegen der Erwartungen sind die DSC-Messungen für den Spinnvliesstoff SV-L nach künstlicher Alterung nur wenig aufschlussreich. Die einzelnen Wärmestromkurven in Abbildung 4.45 sind für alle untersuchten Proben vor (Original) und nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und variiertes Luftfeuchte  $RH$  nahezu identisch. Dies gilt auch für die Proben, welche bei  $T = 50\text{ °C}$  sowie  $T = 55\text{ °C}$  und variiertes Luftfeuchtigkeit  $RH$  gealtert wurden. Lediglich nach einer Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  (Abbildung A34), mit einer relativen Luftfeuchte ab  $RH = 65\%$ , sind eindeutige Unterschiede der Wärmestromkurven erkennbar, welche durch die Verringerung der Schmelztemperatur  $T_M$  auf eine reduzierte Molmasse schließen lassen. Da jedoch angenommen werden kann, dass, wie für das Monofilament MF-I gezeigt, auch bei Klimabedingungen unterhalb von  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 65\%$  der Effekt der Hydrolyse vorherrscht, ist auch die Auswertung von DSC-Messungen nicht ausreichend um zuverlässige Aussagen zur Hydrolysebeständigkeit von Spinnvliesstoffen aus PLA treffen zu können.

Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass die Spinnvliesstoffe nach künstlicher Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und hoher Luftfeuchte  $RH$  bereits extrem spröde sind. Nach der Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  ist die Sprödigkeit so groß, dass keine Zugprüfungen mehr durchgeführt werden konnten. Der Riss der spröden Proben in Abbildung 4.46 hat nahezu keinen Kraftaufwand erfordert, während die unbehandelte Probe quer zur Faserrichtung händisch nicht zerrissen werden kann. Das bedeutet, dass die Hydrolyse bereits sehr weit fortgeschritten ist und lediglich die leichteren Ausprägungen bei geringeren Temperaturen nicht mehr erfasst werden können.

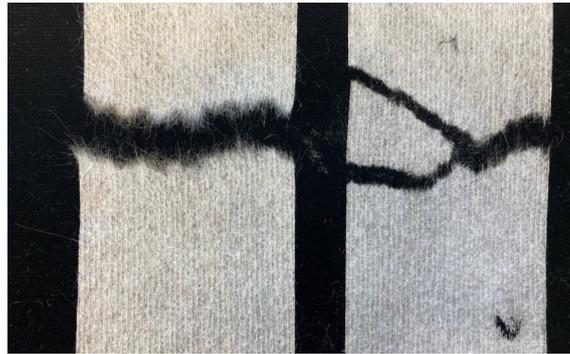


Abbildung 4.46: Aufnahmen vom händisch zerrissenen Spinnvliesstoff SV-L nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und (links)  $RH = 80\%$  sowie (rechts)  $RH = 95\%$ .

#### 4.4.3 Proof of Concept zur Analyse der Alterungsprozesse

Nachdem alle Methoden, welche für die Beschreibung der Monofilamente aus PLA und PLA-Blends erfolgreich angewendet werden konnten, sich als ungeeignet für die Charakterisierung von Spinnvliesstoffen erwiesen haben, sind zusätzliche Untersuchungen erforderlich. Bei der Entwicklung neuer Methoden geht es vorrangig darum die Eignung der Methoden (*Proof of Concept*) zu bewerten. Die Etablierung erfordert die umfassende Untersuchung der Versuchsmedien nach künstlicher Alterung und bedarf eines großen experimentellen Aufwandes. Der Fokus dieser Arbeit soll jedoch auf den anwendungsrelevanten Eigenschaften liegen, wozu insbesondere die thermischen und mechanischen Eigenschaften gehören. Mit den zusätzlichen Methoden hingegen wird u. a. die innere Struktur der Versuchsmedien aus PLA bewertet, dazu gehört die Beschreibung der Molekül- oder Kristallstruktur.

Mit Hilfe von Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)-Messungen sind Rückschlüsse auf die Molekülstruktur möglich. Dafür wird Licht im Infrarot (IR)-Bereich, d. h. mit einer Wellenzahl von  $\kappa = 600\text{ cm}^{-1}$ – $4000\text{ cm}^{-1}$ , durch die Probe geleitet und von den beweglichen Polymerketten bzw. Kettensegmenten absorbiert. Mit einem Detektor wird die Transmission gemessen, welche eine Aussage über die Bindungen der Polymerketten ermöglicht. Mit besonderem Augenmerk auf die Enden der Ketten, der sogenannten Endgruppenanalyse, können mittels Vergleich mehrerer Kurven Rückschlüsse auf die Molmasse und damit auch auf den hydrolytischen Abbau gezogen werden.

Für den *Proof of Concept* ist insbesondere die Ausprägung der unterschiedlichen Kurvenverläufe von Interesse. Somit werden für die Bewertung von FTIR-Messungen zur Analyse der Temperatur- bzw. Hydrolysebeständigkeit zwei Klimabedingungen ausgewählt, bei denen große Unterschiede zu erwarten sind. Die entsprechenden Ergebnisse zum Spinnvliesstoff SV-L vor

(Original) und nach künstlicher Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  bzw.  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  sind in Abbildung 4.47 dargestellt.

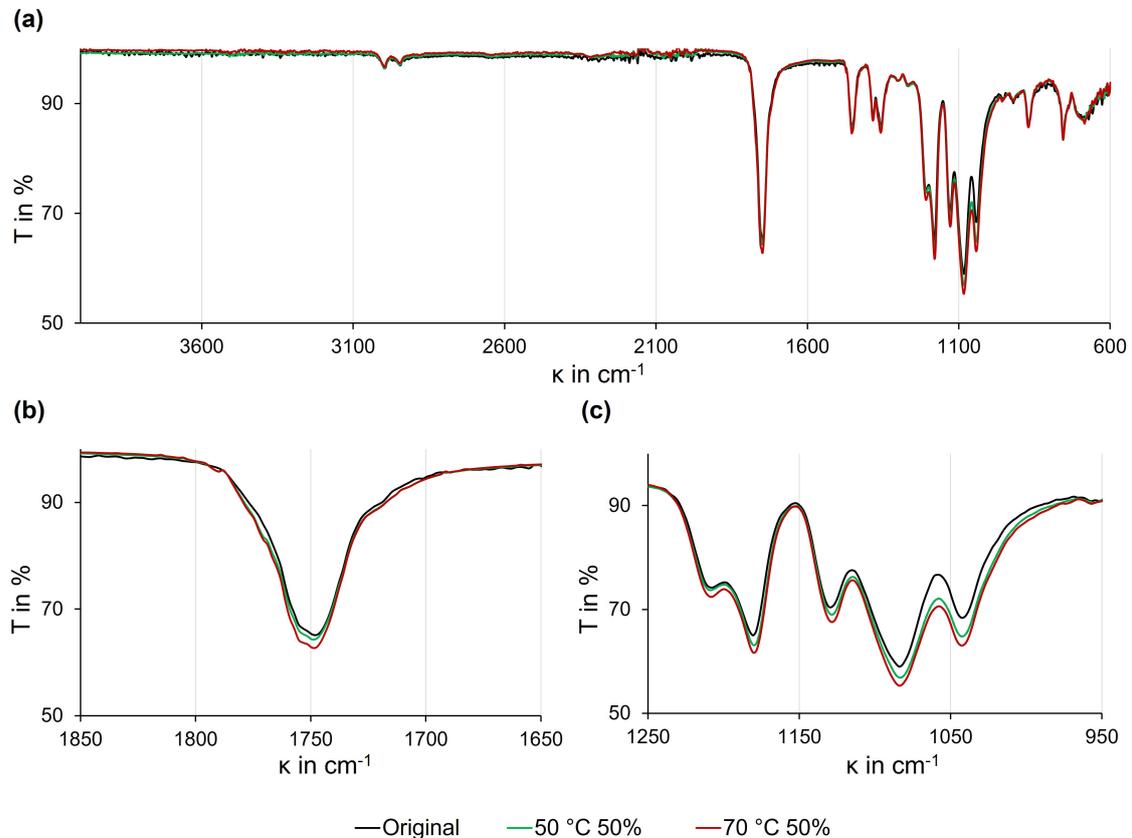


Abbildung 4.47: Transmissionskurven der FTIR-Messungen für Spinnvliesstoff SV-L nach Alterung bei  $RH = 50\%$  und variiertem Temperatur  $T$ . Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und der Vergrößerung der relevanten Bereiche um (b)  $\kappa = 1750\text{ cm}^{-1}$  und (c)  $\kappa = 1100\text{ cm}^{-1}$ .

Durch die Betrachtung der Transmissions-Kurven wird deutlich, dass mehrere Peaks für die Proben nach künstlicher Alterung größer geworden sind. Dies gilt insbesondere für den Peak bei  $\kappa = 1750\text{ cm}^{-1}$  und den Bereich um  $\kappa = 1100\text{ cm}^{-1}$ . Aus der umfassenden Untersuchung ähnlicher Versuchsmedien von Marx<sup>162</sup> folgt jedoch, dass insbesondere die Verschiebung der Peakspitzen zu bewerten ist. Dies wird auch durch die Untersuchungen von Jariyasakoolroj et al.<sup>190</sup> und Anderen<sup>191,192</sup> bestätigt. Zusätzlich kann durch die Auswertung der Peak-Verschiebungen auch die vorliegende Kristallstruktur definiert werden, welche sich während der Hydrolyse ausbildet.<sup>193</sup> Durch die Überlagerung mehrerer Peaks (z. B. um  $\kappa = 1100\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven ist die Analyse jedoch nicht eindeutig,<sup>194</sup> sodass eine alternative Messmethode empfohlen wird.

Für die Analyse der inneren Struktur, wozu auch die Konformation mit den verschiedenen Kristallformen gehört, wird vorwiegend die Messung der Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) verwendet. Dabei werden, ähnlich zur FTIR, Strahlen durch die Probe geleitet um die Struktur zu analysieren. Für die Bewertung der Kristallstruktur werden jedoch Röntgenstrahlen verwendet, welche nicht mit den kovalenten Bindungen sondern den Elektronen interagieren. Dadurch sind Rückschlüsse auf die atomare Ordnung möglich.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wird eine Änderung der Kristallformen in Abhängigkeit

der verschiedenen Effekte zur künstlichen Alterung erwartet. Damit eine entsprechende Zuordnung von Kristallform und Alterungseffekt möglich ist, wird auf die bereits umfassend charakterisierten Proben des Monofilamentes *MF-I* zurückgegriffen. Der direkte Vergleich der Ergebnisse zur **WAXS**-Messung vom hochkristallinen Monofilament *MF-I* vor (Original) und nach künstlicher Alterung mit amorphen Proben ist in Abbildung 4.48 gegeben. Dabei wird der amorphe Zustand durch das Aufschmelzen des Monofilamentes *MF-I* ( $t = 15 \text{ min}$ ,  $T = 200 \text{ °C}$ ) und anschließendes Abschrecken im Eisbad erzeugt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt als Intensität  $I$  in a.u. gegen den Streuvingsvektor (engl.: *scattering vector*)  $Q$  in  $\text{\AA}^{-1}$ .

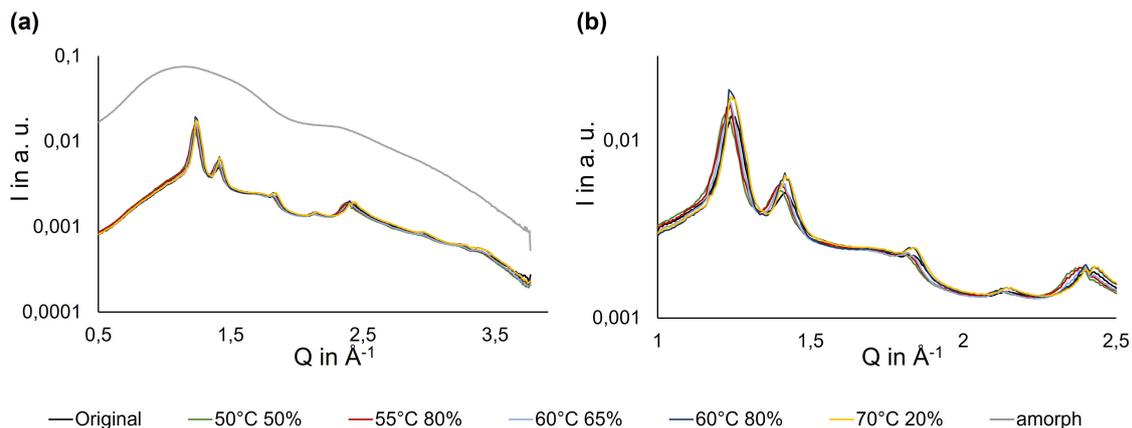


Abbildung 4.48: Intensitätskurven der **WAXS**-Messungen für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Darstellung (a) des vollständigen Messbereiches und (b) der Vergrößerung der relevanten Peaks.

Eine Unterscheidung zwischen der amorphen und den hochkristallinen Proben des Monofilamentes *MF-I* ist ohne Weiteres möglich. Die Bewertung der inneren Struktur nach künstlicher Alterung ist jedoch deutlich komplexer. Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 4.48b die Peaks der hochkristallinen Proben vergrößert dargestellt. Die entsprechende Änderung des Kurvenverlaufs, ist für jeden der fünf Peaks ähnlich. Nach der Alterung bei moderaten Temperaturen ( $T = 50 \text{ °C}$ ,  $T = 55 \text{ °C}$ ) wird die Peakspitze, bei gleicher Intensität, zu einem geringeren *scattering vector* verschoben. Am Beispiel von  $T = 60 \text{ °C}$  sind deutliche Unterschiede zwischen einer relativen Luftfeuchte von  $RH = 65 \%$  und  $RH = 80 \%$  erkennbar. Während bei geringer Luftfeuchte lediglich eine Verschiebung zu beobachten ist, hat die hohe Luftfeuchte zur Folge, dass die Intensität bei gleichem *scattering vector* steigt. Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass unterschiedliche Effekte der Alterung (*plasticisation effect* bei  $RH = 65 \%$  und die Hydrolyse bei  $RH = 80 \%$ ) vorherrschen. Die Kurve für die Alterung bei  $T = 70 \text{ °C}$  und  $RH = 20 \%$  verläuft jedoch nahezu identisch mit der Kurve für die Alterung bei  $T = 60 \text{ °C}$  und  $RH = 80 \%$ , was den bisherigen Annahmen zum *plasticisation effect* für die Alterung bei  $T = 70 \text{ °C}$  und  $RH = 20 \%$  (Monofilament *MF-I*, Kapitel 4.2) widerspricht. Da für eine ausführliche Analyse der individuellen Kristallstrukturen zusätzliche Daten aufgenommen werden müssten können keine konkreten Aussagen zu den vorliegenden Strukturen getroffen werden. Das Potential, welches hinter der umfassenden Bewertung von technischen Textilien mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung steckt, wird jedoch bestätigt.

Eine konkrete Beschreibung der Materialeigenschaften und der Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen ist weder durch die Beschreibung der Molekülstruktur mittels **FTIR**-Spektroskopie noch mit der Analyse der inneren Struktur mittels **WAXS**-Analyse möglich. So

soll die Materialeistung in einem konkreten Anwendungsfall untersucht werden. Als Beispiel für den großen Anwendungsbereich von technischen Textilien wird die Luftfiltration ausgewählt. Von besonderem Interesse ist dabei die Filterleistung, d. h. der Abscheidegrad  $\eta$  in Abhängigkeit des Durchmessers  $d$  der Partikel. Diese ist der maßgebende Parameter für die Verwendung eines Spinnvliesstoffes als Filtermedium und erlaubt, je nach Abscheidegrad  $\eta$  von Partikeln mit kleinem Durchmesser  $d$ , auch Rückschlüsse auf die Oberflächeneigenschaften des Textils. Die anwendungsnahe Bewertung der Hydrolysebeständigkeit erfolgt durch eine Alterung vor (*ex-situ*) und während (*in-situ*) der Filterprüfung.

Bei den *ex-situ*-Messungen wurden die Spinnvliesstoffe analog zu den zuvor untersuchten Materialien künstlich im Klimaschrank gealtert bevor die Filterprüfung mit zwei verschiedenen Aerosolen (DEHS und KCl) durchgeführt wird. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

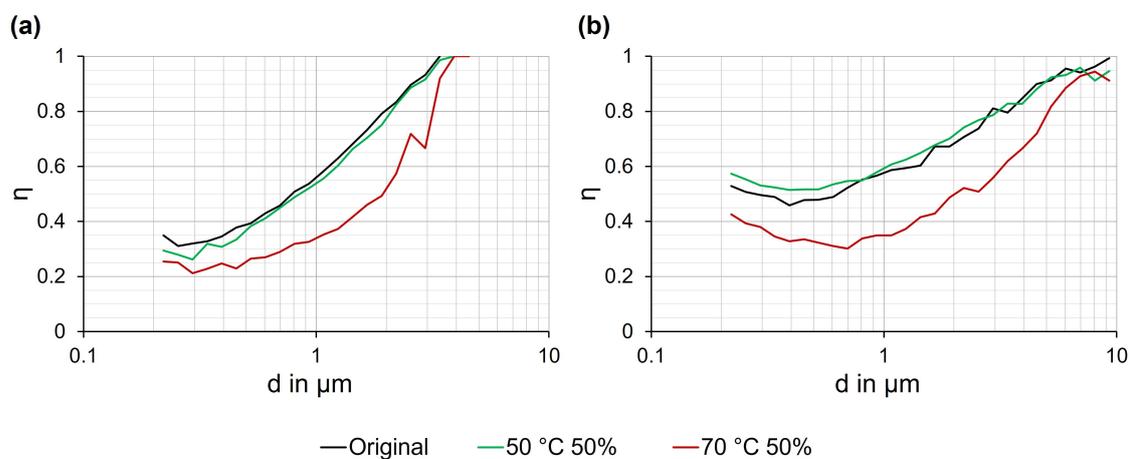


Abbildung 4.49: Abscheidegrade für Spinnvliesstoff SV-L (3-lagig) nach Alterung im Klimaschrank (*ex-situ*) bei  $RH = 50\%$  und variierter  $T$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit (a) DEHS und (b) KCl.

Es ist deutlich erkennbar, dass nach der Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  eine verringerte Filterleistung vorliegt. Das entspricht den Erwartungen, dass durch den hydrolytischen Abbau der Einzelfasern auch der Abscheidegrad  $\eta$  verringert wird. Dabei kann zwischen den beiden gewählten Aerosolen zwar eine unterschiedliche Filterleistung ermittelt werden, doch da es sich bei den gewählten Spinnvliesstoff nicht um ein Material handelt, welches für die Verwendung als Filtermedium optimiert wurde, wird der Abscheidegrad nicht näher bewertet. Es soll lediglich die Veränderung der Filterleistung ermittelt werden, welche durch die künstliche Alterung hervorgerufen wird. Der Druckverlust, ein oft verwendeter Kennwert zur Bewertung der Betriebskosten im Filtereinsatz, ist dabei für alle Messungen konstant und liegt bei  $\Delta p \approx 24\text{ Pa}$ .

Für die *in-situ*-Messungen werden die Proben zunächst in einen klimatisierten Luftstrom gegeben. Anschließend werden die Proben in definierten Zeitabständen entfernt, um in einem zweiten Prüfstand Filterprüfungen mit dem Prüfaerosol KCl durchzuführen. Anschließend werden die Proben wieder dem klimatisierten Luftstrom ausgesetzt. Die Ergebnisse für erhöhte Klimabedingungen sind in Abbildung 4.50 abgebildet, die Darstellung für eine Prüfung unter Standardbedingungen ist im Anhang in Abbildung A35 hinterlegt.

Während bei Standardbedingungen ( $T = 23\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) auch nach der kompletten Behandlungsdauer von  $t_d = 7\text{ d}$  keine veränderte Filterleistung gemessen werden kann zeigt

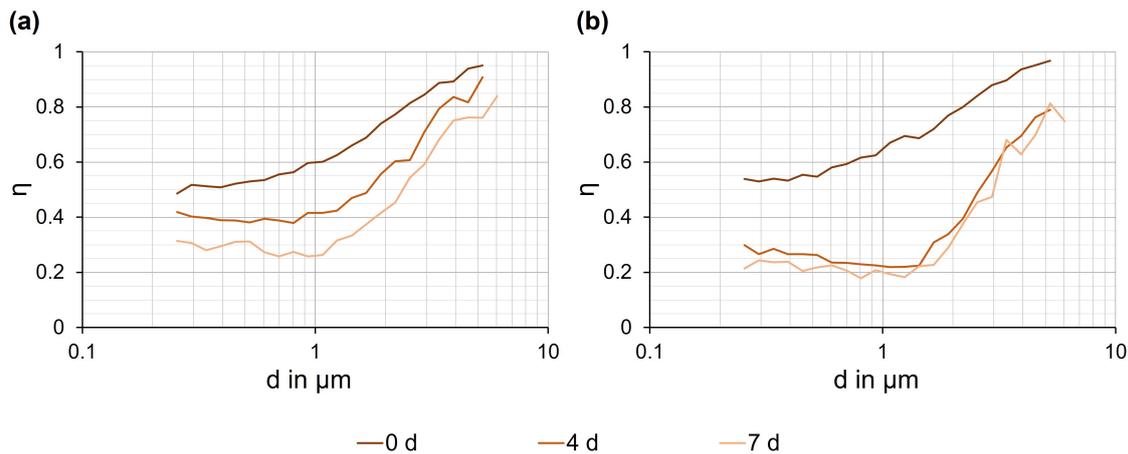


Abbildung 4.50: Abscheidegrade für Spinnvliesstoff SV-L (3-lagig) nach Alterung im Luftstrom (*in-situ*) bei  $RH = 50\%$  und (a)  $T = 50$  °C sowie (b)  $T = 70$  °C mit variiertem  $t_d$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit KCl.

sich nach  $t_d = 4$  d auch bei moderaten Klimabedingungen ( $T = 50$  °C,  $RH = 50\%$ ) bereits eine deutliche Abnahme des Abscheidegrades  $\eta$ . Dies wird durch die Erhöhung der Messdauer auf  $t_d = 7$  d sogar noch gesteigert, während bei extremen Klimabedingungen ( $T = 70$  °C,  $RH = 20\%$ ) die deutlich reduzierte Filterleistung bereits nach  $t_d = 4$  d gegeben ist. Auch hier bleibt der Druckverlust für alle Messungen konstant bei  $\Delta p \approx 24$  Pa.

Dieses Materialverhalten kann verschiedene Ursachen haben, welche mit den vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden können. Es wird jedoch angenommen, dass durch den Luftstrom eine zusätzliche Belastung des Spinnvliesstoffes erfolgt, welche den hydrolytischen Abbau beschleunigt. Dieser Abbau ist jedoch, ähnlich wie für den Spinnvliesstoff SV-L in Kapitel 4.4.2 beschrieben, nicht deutlich genug um durch die Analyse der mechanischen oder thermischen Eigenschaften erfasst zu werden. Somit kann die Filterprüfung als hochsensitive Methode zur Erfassung der Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen betrachtet werden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, sowohl die Temperatur- und Hydrolysebeständigkeit als auch die Filterperformance mit einer Prüfmethode zu untersuchen.

## 5 Zusammenfassung

Der Trend zur Verbesserung der Nachhaltigkeit von Kunststoffprodukten fokussiert sich zunehmend auf Biokunststoffe. Insbesondere zur Reduzierung der Umweltverschmutzung durch Wegwerfartikel wie Verpackungen werden biologisch abbaubare Kunststoffe wie Polylactid acid (PLA) eingesetzt. Diese Strategie sollte jedoch kritisch betrachtet werden, da eine Zertifizierung der biologischen Abbaubarkeit nach DIN EN 13432 nicht bedeutet, dass die Produkte sich in der Umwelt oder im Meer bedenkenlos zersetzen. Der Einsatz von langlebigen, biobasierten Kunststoffen kann jedoch, unter den richtigen Bedingungen, eine merkliche Erhöhung der Nachhaltigkeit von Kunststoffprodukten bewirken.

Die Herausforderung beim Einsatz von biobasierten Kunststoffen ist jedoch, dass die vorhandenen Kenntnisse aus der Forschung an erdölbasierten Polymeren nicht vollständig übertragbar sind. Dies gilt insbesondere für den Einfluss der Verarbeitung und die Verwendung für Produkte mit hoher Lebensdauer. Die Grundlagenforschung zum Biopolymer PLA ist zwar weit fortgeschritten, es werden u. a. unterschiedliche Verarbeitungsmethoden untersucht, doch die Forschungsergebnisse beziehen sich stets auf Versuchsmedien, welche mit Verarbeitungsanlagen im Labormaßstab hergestellt werden. Das bedeutet, die Produktentwickler aus der Industrie können die Forschungsergebnisse nicht direkt verwenden. So werden zwar vielfältige Materialeigenschaften beschrieben, welche die Eignung von PLA für verschiedene Anwendungsbereiche verdeutlichen, doch umfassende Untersuchungen von Produkten aus Biokunststoffen nach industrieller Verarbeitung liegen nicht vor. Dadurch haben die Unternehmen Hemmungen ihre Produktion auf Biokunststoffe umzustellen. Die resultierenden Materialeigenschaften und die Lebensdauer der Kunststoffprodukte können nicht zuverlässig vorhergesagt sondern nur abgeschätzt werden, wodurch die Kosten für neue Produkte aus Biokunststoffen nur schwer kalkulierbar werden. Mit den Untersuchungen von großtechnisch hergestellten Produkten kann es den Produktentwicklern der Unternehmen erleichtert werden ihre etablierten Produkte aus erdölbasierten Polymeren durch Biopolymere zu ersetzen.

Aus dem weiten Feld der Kunststoffprodukte werden technische Textilien ausgewählt und von externen Partnern aus Forschung und Industrie im (semi-)industriellen Maßstab hergestellt. Die Monofil Technik GmbH produziert Monofilamente auf einer Anlage, welche vorrangig für kommerzielle Produkte verwendet wird; das Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V. in Chemnitz (STFI) greift für die Produktion von Spinnvliesstoffen auf eine semi-industrielle Pilotanlage zurück. Mit der Verwendung von reinem PLA sowie PLA-Blends mit Polybutylensuccinat (PBS) oder Nucleierungsmitteln auf PLA-Basis werden auch verschiedene Polymere bzw. Polymer-Gemische berücksichtigt. Durch die Wahl der Versuchsmedien können Erkenntnisse zum Einfluss der eingesetzten Werkstoffe in variierten Zusammensetzungen und zur Verarbeitung gewonnen werden.

Die Untersuchungsmethoden fokussieren sich auf die Bewertung der anwendungsrelevanten Materialeigenschaften. So können die mechanischen und thermischen Kennwerte mit etablier-

ten Methoden wie Zugprüfungen und DSC-Messungen bestimmt werden. Zusätzlich wird das Materialverhalten unter Anwendungsbedingungen, d. h. unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G$ , untersucht, indem die Versuchsmedien in einem großen Versuchsraum mit variiertem Temperatur  $T$  und relativer Luftfeuchte  $RH$  künstlich gealtert werden. Mittels REM-Aufnahmen kann auch eine optische Bewertung erfolgen. So geben die Messergebnisse direkte Hinweise auf die Materialeigenschaften ohne den chemischen Aufbau vollständig erläutern zu müssen.

Für die Bewertung der Lebensdauer von Biokunststoffen wird auf die Lebensdauervorhersage, basierend auf Kurzzeitrelaxationsmessungen, zurückgegriffen. Da die etablierten Modellansätze, wie z. B. das *time-temperature superposition principle* (TTSP), nicht allgemeingültig sind, wird ein Relaxationsmodell entwickelt, welches die Bewertung der Versuchsmedien ermöglicht.

Bei der Entwicklung der Modellgleichung für das neue Relaxationsmodell wird der Fokus, wie schon bei der Wahl der Untersuchungsmethoden, auf eine möglichst einfache Anwendung gelegt. Die Grundlage bildet der bekannte Ansatz für das erweiterte Maxwell-Modell. Dieser wird mit zwei Parametern erweitert, welche die Inhomogenitäten im Material berücksichtigen. Dadurch kann eine allgemeingültige Modellgleichung beschrieben werden. Die mittlere Relaxationszeit  $\bar{\lambda}$  wird als Materialkonstante verstanden und der Relaxationskoeffizient  $n$  beschreibt die verschiedenen Relaxationsprozesse im Polymer. Der Relaxationskoeffizient wird bereits bei weiteren mathematischen Beschreibungen zum Ausgleich von Inhomogenitäten verwendet, z. B. bei der Weibull-Verteilung oder der Partikelgrößenverteilung nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennet (RRSB-Modell). Mit zwei weiteren Modellparametern, dem Anfangsmodul  $E_0$  und dem Endmodul  $E_\infty$ , kann mit dem neuen Relaxationsmodell die zeitabhängige Veränderung des E-Moduls  $E(t)$  bzw. der Spannung  $\sigma(t)$  beschrieben werden.

Die Bewertung der theoretischen Überlegungen erfolgt über die Auswertung eines simulierten Datensatzes wodurch gezeigt wird, dass die Modellparameter für das neue Relaxationsmodell mit einer sehr hohen Genauigkeit hergeleitet werden können. Zum Vergleich werden die Simulationsdaten auch nach einem etablierten Modell auf Basis des *time-strain superposition principle* (TSSP), dem Schulz-Modell,<sup>75</sup> ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Methodik zur Auswertung, zudem ist es nicht möglich die Kurve der Simulationsdaten mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben. Die Betrachtung der modellierten Parameter beider Modellansätze macht deutlich, dass der neue Ansatz durch den Relaxationskoeffizienten  $n$ , mit seiner großen Ähnlichkeit zur Weibull-Verteilung, deutlich besser geeignet ist um die typische s-Kurve ( $E(t)$  gegen  $\log(t/s)$ ) zu beschreiben als das Schulz-Modell, basierend auf der Gauss-Verteilung.

Für die Ermittlung der Parameter nach dem neuen Relaxationsmodell kann, mit der heute verfügbaren Rechenleistung von Computern, die Modellgleichung mittels Ausgleichsfunktion (Fit) an die Messdaten angeglichen werden. Dabei wird jedoch deutlich, dass zunächst eine geeignete Methode zur Datenverarbeitung gefunden muss um reale Messdaten korrekt auswerten zu können. Der Fit an eine Kurve mit logarithmischer Skalierung weist aufgrund einer unregelmäßigen Verteilung der Datenpunkte eine deutlich größere Gewichtung von höheren Messzeiten auf. Mit einem geeigneten Skript, z. B. mittels Programmierung in Python, kann eine regelmäßige Verteilung der Daten entlang der logarithmischen Zeitachse erstellt werden. Anschließend ist der Fit der Modellkurve an die Datenkurve mit hoher Genauigkeit möglich.

Mit dem ermittelten Modellparametern kann auch eine Validierung der Gültigkeit für die Versuchsmedien erfolgen. Die Auswertung wird unter Verwendung von jeweils einer Relaxations-

messungen von Monofilamenten aus **PLA** und **PLA-Blends** bei verschiedener Dehnung  $\varepsilon_i$  durchgeführt. Es zeigt sich für die untersuchten Materialien, dass die theoretischen Überlegungen nicht nur über die Simulationsdaten, sondern auch über die Messdaten bestätigt werden können. Die Parabeln der Ableitungsfunktionen  $dE(t)/d\log(t)$  gegen  $E(t)$  liegen, unabhängig von der gewählten Dehnung  $\varepsilon_i$  übereinander, während die Modellparameter konstant sind ( $E_0$ ,  $E_\infty$ ,  $n$ ) bzw. eine lineare Abhängigkeit ( $\bar{\lambda}_i$ ) aufweisen. Eine Limitierung des neuen Relaxationsmodells zeigt sich lediglich bei kleinen Dehnungen  $\varepsilon_i$ . Mit einem sehr langsam sinkenden E-Modul  $E(t)$  erschwert der flache Kurvenverlauf die Herleitung der Modellparameter, dies hat deutlich größere Messunsicherheiten zur Folge als für höhere Dehnungen ermittelt. Der direkte Vergleich von einer Langzeitmessung (Monofilament aus reinem **PLA**) mit der modellierten Relaxations-Masterkurve (**RMC**) einer Kurzzeitmessungen zeigt jedoch sowohl bei kleiner ( $\varepsilon = 0,5\%$ ) als auch bei großer ( $\varepsilon = 1,3\%$ ) Dehnung eine sehr gute Überschneidung. Mit der entsprechenden Auswertung nach dem Schulz-Modell kann diese Genauigkeit nicht erreicht werden, obwohl die Eignung für semikristalline Fasern bereits untersucht wurde. Somit wird die Gültigkeit des neuen Relaxationsmodells für semikristalline Monofilamente aus **PLA** und **PLA-Blends** bestätigt. Da der Modellansatz sich lediglich auf die mechanische Performance konzentriert, ohne die Polymerstruktur zu berücksichtigen, wird auch die Gültigkeit für weitere Materialien erwartet. Zudem ist der experimentelle Aufwand, im Vergleich zum **TSSP** deutlich geringer, da für die Auswertung nach dem Zeitverschiebungsprinzip mehrere Kurzzeit-Relaxationsmessungen bei verschiedenen Dehnungen  $\varepsilon_i$  ausgewertet werden müssen, während für den neuen Modellansatz eine einzelne Messung ausreicht.

Mit der umfassenden Untersuchung von Monofilamenten aus **PLA** können Rückschlüsse auf den Einfluss der Verarbeitung von **PLA** mittels Schmelzspinnverfahren gezogen werden, ohne den Einfluss von Polymer-Gemischen oder der Vliesstoffarchitektur berücksichtigen zu müssen. Zudem werden durch die hohe Homogenität des Materials reproduzierbare Messdaten mit geringen Messunsicherheiten erwartet.

Die Materialeigenschaften nach der industriellen Verarbeitung zu Monofilamenten entsprechen im Hinblick auf eine reduzierte Molmasse sowie eine hohe Homogenität den Erwartungen. Zudem können jedoch überraschend gute Werte im Bezug auf Kristallinität ( $X_C = 80\%$ ), Duktilität ( $\varepsilon_B \approx 40\%$ ) und Zugfestigkeit ( $\sigma_M \approx 280\text{ MPa}$ ) ermittelt werden. Insbesondere die Kombination aus hoher Duktilität und hoher Zugfestigkeit wurde in dieser Form noch nicht beschrieben. Die Annahme, dass die industrielle Verarbeitung von **PLA** die resultierenden Materialeigenschaften verbessert, wird dadurch bestätigt. Die Ursache liegt in der hohen Orientierung der Molekülketten, wodurch auch eine Glasübergangstemperatur von  $T_G \approx 71\text{ °C}$  erreicht werden kann. Diese Materialeigenschaften bleiben auch nach einer Lagerung von bis zu 33 mon. noch erhalten.

Mit der häufig beschriebenen geringen Hydrolysebeständigkeit von **PLA** gilt zu untersuchen wie sich die guten Materialeigenschaften unter verschiedenen Klimabedingungen verändern. Die Analyse der Monofilamente aus **PLA** nach künstlicher Alterung macht deutlich, dass drei verschiedene Alterungseffekte auftreten, welche, je nach Klimabedingung, andere Ausprägungen haben. Dabei ermöglicht insbesondere die Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden (Zugprüfungen, Relaxationsmessungen, **DSC**) eine Zuordnung der vorherrschenden Alterungseffekte zu den jeweiligen Klimabedingungen.

Bei geringen Temperatur (z. B.  $T = 50\text{ °C}$ ) herrscht der *self-reinforcement effect* vor, bei dem die inneren Spannungen im Material abbaut werden und dadurch zu einer verbesserten Stabilität

führen. Eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit (z. B.  $RH = 80\%$ ) erhöht auch den Einfluss des *plasticisation effects*. Wasser fungiert als Weichmacher und erleichtert die Verschiebung der Polymerketten, dadurch steigt die Duktilität. Eine Verringerung der Materialeigenschaften kann ermittelt werden, wenn überwiegend die Hydrolyse vorherrscht, bei der die Polymerketten irreversibel verkürzt werden (z. B.  $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$ ). Durch die Auswertung von Klimabedingungen in einem großen Versuchsraum mit  $T = 50\text{ °C}$ – $70\text{ °C}$  und  $RH = 20\%$ – $95\%$  kann für das Monofilament aus PLA ein Grenzwert der absoluten Luftfeuchtigkeit  $f$  definiert werden, welcher den Beginn der Hydrolyse kennzeichnet. Für eine Alterung über 14 d liegt diese Grenze bei  $f = 90\text{ g m}^{-3}$ , unabhängig von der gewählten Temperatur im Versuchsraum.

Die künstliche Alterung mit variiertem Behandlungsdauer  $t_d$  bei konstanten Klimabedingungen verdeutlicht die Überlagerung der verschiedenen Alterungseffekte und die zeitliche Abhängigkeit. Eine Reduzierung bzw. Erhöhung der Behandlungsdauer verschiebt den Grenzwert der absoluten Luftfeuchtigkeit  $f$  entsprechend nach oben bzw. unten. Dieser Wert könnte als Materialkonstante zur Bewertung der Lebensdauer von Produkten aus Biokunststoffen verstanden werden. Es ist jedoch mit den vorliegenden Daten nicht möglich die jeweiligen Ausprägungen näher einzugrenzen oder die Abhängigkeit von Behandlungsdauer und Grenzwert näher zu definieren. Der große Versuchsraum müsste mit zusätzlichen Behandlungsdauern erweitert werden, was einen enormen experimentellen Aufwand zu Folge hätte. Unter Berücksichtigung der bereits gewonnen Erkenntnisse erscheint dieser Aufwand nicht angemessen, insbesondere da die Daten für jedes Versuchsmedium neu aufgenommen werden müssen.

Trotz der unerwartet guten thermischen und mechanischen Eigenschaften von Monofilamenten aus PLA nach industrieller Verarbeitung wird eine weitere Optimierung angestrebt. Da während der Untersuchung gezeigt wird, dass der *self-reinforcement effect* zu einer Erhöhung der Stabilität führen kann, soll dieser Effekt genutzt werden um die Beständigkeit gegen die Hydrolyse zu verbessern. Dazu wird das Monofilament aus PLA zunächst bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$  und anschließend bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  künstlich gealtert. Die Ergebnisse zeigen eine leichte Verbesserung der Materialeigenschaften nach Vorbehandlung bei moderaten Klimabedingungen, doch, analog zur Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $RH = 80\%$  ohne Vorbehandlung, herrscht der Alterungseffekt der Hydrolyse vor. Somit ist zwar ein geringer positiver Effekt der Vorbehandlung erkennbar, doch dieser steht in keinem guten Verhältnis zum benötigten experimentellen Aufwand. Somit ist diese Methode nicht anwendungsnah und wird nicht weiter verfolgt.

In der Literatur sind weitere Methoden zur Optimierung der Materialeigenschaften beschrieben. Die häufigsten Ansätze sind die Kombination mit elastischen Polymeren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und die Verwendung von Nukleierungsmitteln zur Erhöhung der Kristallinität. Die Verarbeitung der Polymer-Blends aus PLA und dem elastischen Polymer Polybutylensuccinat (PBS) bzw. dem Nukleierungsmittel Poly-D-lactid acid (PDLA) erfolgt analog zum Monofilament aus reinem PLA. Auch die Methodik zur Untersuchung der Materialeigenschaften wird beibehalten, damit ein direkter Vergleich der Monofilamente aus PLA und PLA-Blends möglich ist.

Bereits nach der Verarbeitung ist eine eindeutige optische Unterscheidung der Monofilamente möglich, die Opazität wird mit der Verwendung von PLA-Blends deutlich erhöht. Dies ermöglicht erste Rückschlüsse darauf, dass sich bei der Verarbeitung eine andere innere Struktur ausbildet. Diese Veränderung hat auch neue thermische und mechanische Eigenschaften zur Folge. Durch das elastische Polymer PBS wird, den Erwartungen entsprechend, ein *plasticisation ef-*

*fect* hervorgerufen, welcher die Verschiebung der Polymerketten erleichtert und dadurch zu einer Verringerung der charakteristischen Temperaturen wie Glasübergangstemperatur  $T_G$  oder Rekristallisationstemperatur  $T_C$  führt, zudem liegt ein Zweiphasensystem vor und die Elastizität wird erhöht. Ähnliche Ergebnisse für die mechanischen Eigenschaften können auch für das **PLA-Blend** mit dem Nukleierungsmittel gefunden werden. Die größten Unterschiede sind jedoch im Bereich der thermischen Eigenschaften zu finden. Es wird deutlich, dass sich mit dem Nukleierungsmittel sehr schnell kristalline Bereiche ausbilden, wodurch Unterschiede zur inneren Struktur des Monofilamentes aus reinem **PLA** erkennbar werden. Die **REM**-Aufnahmen lassen darauf schließen, dass insbesondere die Homogenität dieser Struktur deutlich geringer ist.

Die Auswirkungen dieser Inhomogenitäten der Monofilamente aus **PLA-Blends** werden nach der künstlichen Alterung deutlich. Unabhängig von den gewählten Klimabedingung werden die mechanischen Eigenschaften, im Vergleich zum Monofilament aus **PLA**, verringert. Zusätzlich ist die Beständigkeit des Materials bei hoher Temperatur ( $T = 70 \text{ °C}$ ) und geringer Luftfeuchte ( $RH = 20 \%$ ) nicht mehr eindeutig bestimmbar. Somit wird deutlich, dass die gängigen Ansätze aus der Forschung für Monofilamente aus industrieller Verarbeitung nicht anwendbar sind. Es ist nicht erforderlich die Elastizität mittels elastischem Polymer bzw. die Kristallinität mittels Nukleierungsmittel zu erhöhen, da für beide Parameter bereits beim Monofilamenten aus reinem **PLA** deutlich bessere Werte ermittelt werden können als üblicherweise beschrieben. Die Veränderung der Zusammensetzung der **PLA-Blends**, also eine Erhöhung des **PBS**-Anteil bzw. die Verwendung eines alternativen Nukleierungsmittels auf **PLA**-Basis, macht zwar den Einfluss des gewählten *Blend*-Partners deutlich, doch die guten Materialeigenschaften sowie die Hydrolysebeständigkeit der Monofilamente aus **PLA** kann dennoch nicht erreicht werden. Somit ist das größere Potential zur weiteren Optimierung der Materialeigenschaften von Produkten aus **PLA** in der Anpassung der Verarbeitungsparameter zu sehen, nicht in der Verwendung von **PLA-Blends**.

Mit der Erweiterung der Verarbeitung um den Prozessschritt der Vlieslegung kann die Untersuchung von technischen Textilien aus **PLA** noch anwendungsnäher gestaltet werden. Es zeigt sich jedoch bereits bei der einfachen Bewertung der mechanischen Eigenschaften mittels Zugprüfungen, dass die erwarteten Inhomogenitäten aufgrund der Vliesstoffarchitektur eine umfassende Charakterisierung erschweren. Die Bewertung der Lebensdauer unter Verwendung des neuen Relaxationsmodells ist durch die starke Streuung der Messdaten nicht mehr möglich. Durch den direkten Vergleich der thermischen Eigenschaften von Monofilament und Spinnvliesstoff kann jedoch bestätigt werden, dass die Verarbeitung mittels Schmelzspinnverfahren für beide Materialien eine ähnlich Struktur verursacht. Dadurch gilt die Annahme, dass auch die Hydrolysebeständigkeit von Monofilament und Spinnvliesstoff vergleichbar ist.

Eine Bestätigung der verbesserten Hydrolysebeständigkeit für Spinnvliesstoffe aus **PLA** nach semi-industrieller Verarbeitung ist jedoch mit den ermittelten Daten nicht möglich. Sowohl mit der Untersuchung der mechanischen als auch der thermischen Eigenschaften können zwar Tendenzen beschrieben werden, die Zuordnung der vorherrschenden Effekte wie *plasticisation effect*, Hydrolyse oder *self-reinforcement effect* ist jedoch nicht möglich. Somit bleibt die Herausforderung der Beschreibung des Langzeitverhaltens und der Hydrolysebeständigkeit von technischen Textilien aus Biopolymeren bestehen.

Es wird nach alternativen Methoden gesucht, welche eine umfassende Bewertung der Beständigkeit von Spinnvliesstoffen aus **PLA** ermöglichen. Dabei wird der Fokus auf die Anwendungsnähe zunächst vernachlässigt, sodass Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (**FTIR**)-

oder Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)-Messungen durchgeführt werden, welche die Molekülstruktur und die innere Struktur beschreiben. Für beide Methoden gilt, dass zwar geringe Unterschiede zwischen den unterschiedlich gealterten Versuchsmedien erkannt werden können, doch eindeutige Aussagen zu den vorherrschenden Alterungseffekten sind weiterhin nicht möglich. Die Sensitivität der FTIR-Messungen ist nicht ausreichend um auch kleine Materialunterschiede zu erkennen, welche durch die Alterung bei unterschiedlichen Klimabedingungen verursacht werden. Zudem erschwert die Überlagerung mehrerer relevanter Peaks eine korrekte Auswertung. Die Ergebnisse der WAXS-Messungen zeigen deutlich größeres Potential auf. Die Auswertung der Messdaten erfordert jedoch eine tiefere Einarbeitung in die Thematik, welche z. B. durch eine deutliche Vergrößerung der aufgenommenen Datenmengen erreicht werden könnte. Das vollständige Verständnis der inneren Struktur von Produkten aus PLA geht jedoch weit über das einfache Verständnis der Materialeigenschaften nach (semi-)industrieller Verarbeitung hinaus und sollte somit im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten fortgesetzt werden.

Neben den Methoden zur anwendungsfernen Untersuchung von technischen Textilien aus PLA kann auch eine Methode gefunden werden, welche eine konkrete Anwendung als Filtermedium bewertet. Dabei werden Filterprüfungen mit der künstlichen Alterung der Spinnvliesstoffe kombiniert. Es wird zwischen *ex-situ*- und *in-situ*-Messungen unterschieden, bei denen die Spinnvliesstoffe vor bzw. während der Filterprüfung den entsprechenden Klimabedingungen ausgesetzt werden. Die Ergebnisse zu den *ex-situ*-Messungen bestätigen die Annahme, dass die Hydrolysebeständigkeit von Spinnvliesstoffen aus PLA mit der beschriebenen Hydrolysebeständigkeit von Monofilamenten aus PLA vergleichbar ist. Bei moderaten Klimabedingungen ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) bleibt die Filterleistung erhalten, bei extremen Klimabedingungen ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$ ) wird sie deutlich verringert. Die Methode ist somit nicht nur sehr anwendungsnah, sondern auch sehr sensitiv gegenüber geringen Veränderungen der Materialeigenschaften.

Diese hohe Sensitivität zeigt sich jedoch auch bei den *in-situ*-Messungen. Bereits für moderate Klimabedingungen kann nach einer Behandlungsdauer von  $t_d = 4\text{ d}$  eine deutliche Verringerung der Filterleistung ermittelt werden. Eine konkrete Aussage zu den Ursachen dieses Materialverhaltens ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich, es gilt jedoch die Annahme, dass weitere Einflüsse, z. B. die mechanische Belastung des Materials durch den Luftstrom, die Hydrolysebeständigkeit von Produkten aus PLA beeinflussen können.

Insbesondere durch die Charakterisierung von Spinnvliesstoffen aus PLA wird somit deutlich, dass bis zum vollständigen Verständnis von Biopolymeren noch viel Forschungsbedarf besteht. Durch die Bewertung der Monofilamente aus industrieller Verarbeitung wird jedoch auch gezeigt, dass der Fokus der weiteren Forschungsarbeiten in eine neue Richtung gehen sollte. Zur Verbesserung der Nachhaltigkeit von Kunststoffen können Biopolymere wie PLA verwendet werden, wobei die Optimierung der Materialeigenschaften sich nicht auf den umstrittenen biologischen Abbau, sondern auf die Langlebigkeit der Produkte konzentrieren sollte. Die entsprechenden Möglichkeiten, welche durch die Verarbeitung auf industriellen Produktionsanlagen gegen sind, müssen somit näher untersucht werden. Das ermöglicht die Entwicklung von Produkten aus Biopolymeren, welche sich durch eine hohe Lebensdauer auszeichnen. Produkte aus PLA müssen somit nicht ausschließlich für Einwegartikel wie Verpackungen verwendet werden. Mit den richtigen Herstellungsbedingungen sind auch Anwendungsbereiche denkbar, die eine bessere Produktperformance und eine längere Lebensdauer erfordern.

# Literaturverzeichnis

- (1) Fuhr, L.; Buschmann, R.; Freund, J., *der Plastikatlas 2019*, 6. Auflage, 2021.
- (2) Statistisches Bundesamt Weltweite und europäische Kunststoffproduktion in den Jahren von 1950 bis 2019, zitiert nach de.statista.com <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/> (besucht am 07.09.2021).
- (3) Blesin, J.-M.; Klein, F.; Emberger-Klein, A.; Scherer, C.; Menrad, K.; Möhring, W. Bevölkerungsrepräsentative Online-Befragung in Deutschland zu Biokunststoffen hrsg. von IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, Hochschule Hannover und Fakultät II Maschinenbau und Bioverfahrenstechnik, <https://www.ifbb.wp.hs-hannover.de/bina/files/Downloads/BiNa%20Working%20Paper%20zur%20Bevoelkerungsbefragung%202016.pdf> (besucht am 25.10.2021).
- (4) Dispan, J.; Mendler, L. Branchenanalyse kunststoffverarbeitende Industrie 2020, Beschäftigungstrends, Kreislaufwirtschaft, digitale Transformation, hrsg. von Hans-Böckler-Stiftung, 2020.
- (5) Gellrich, A.; Burger, A.; Tews, K.; Simon, C.; Seider, S. 25 Jahre Umweltbewusstseinsforschung im Umweltressort, Langfristige Entwicklungen und aktuelle Ergebnisse, hrsg. von Umweltbundesamt, 2021.
- (6) Chen, D.; Li, J.; Ren, J. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, CAPLUS AN 2011:212579(Journal), 524–531.
- (7) Reichert, C. L. u. a. *Polymers* **2020**, *12*, DOI: 10.3390/polym12071558.
- (8) Uekötter, F., *Umweltgeschichte im 19. und 20. Jahrhundert*; Enzyklopädie deutscher Geschichte / hrsg. von Lothar Gall, Bd. Bd. 81, 2007; 134 S.
- (9) Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (BUND), Landesverband Baden-Württemberg e.V., Hrsg. Nachhaltigkeitsstrategien, 2022.
- (10) Behrendt, S.; Göll, E.; Korte, F., *Effizienz, Konsistenz, Suffizienz: Strategieanalytische Betrachtung für eine Green Economy*; IZT-Text, Bd. 1-2018; IZT - Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung: 2018.
- (11) European Bioplastics e. V. Fact Sheet, What are bioplastics?, 2018.
- (12) Burgstaller, M.; Potrykus, A.; Weißenbacher, J.; Kabasci, S.; Merrettig-Bruns, U.; Sayder, B. Gutachten zur Behandlung biologisch abbaubarer Kunststoffe, hrsg. von Umweltbundesamt, 2018.
- (13) Löw, C.; Gröger, J.; Neles, C.; Wacker, M. Biobasierte und biologisch abbaubare Einwegverpackungen? Keine Lösung für Verpackungsmüll!, hrsg. von Umweltbundesamt, 2021.

- (14) Williams, A. Biodegradable bags can hold a full load of shopping three years after being discarded in the environment, hrsg. von University of Plymouth, 2019.
- (15) Mundzeck, L.; Siebert-Raths, A. Biobasierte Kunststoffe: Definitionen, Anwendungsbereiche, Potenziale und Forschung, IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, 2021.
- (16) IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites Biopolymers, facts and statistics, hrsg. von IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, ISSN (Online) 2510-3431, Hochschule Hannover und Fakultät II Maschinenbau und Bioverfahrenstechnik, 2020.
- (17) IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites FAQ - What are the advantages of bioplastics? Hrsg. von IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, Hochschule Hannover und Fakultät II Maschinenbau und Bioverfahrenstechnik, <https://www.ifbb-hannover.de/en/answer/what-are-the-advantages-of-bioplastics.html> (besucht am 25. 10. 2021).
- (18) Statistisches Bundesamt Verteilung der Produktionskapazitäten von Biokunststoffen (Biopolymere) nach Materialien in den Jahren 2019 und 2024, zitiert nach de.statista.com <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/259006/umfrage/verteilung-der-produktionskapazitaeten-von-biopolymeren-nach-materialien/> (besucht am 21. 10. 2021).
- (19) Sinclair, R. G. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1996**, *33*, 585–597.
- (20) Qiu, T. Y.; Song, M.; Zhao, L. G. *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes* **2016**, *2*, 7.
- (21) Su, S.; Kopitzky, R.; Tolga, S.; Kabasci, S. *Polymers* **2019**, *11*, Copyright (C) 2020 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved. CAPLUS AN 2019:1547957(Journal; General Review; Online Computer File) 10.3390/polym11071193, 1193pp.
- (22) Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2010**, *9*, 552–571.
- (23) Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C. B. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1657–1677.
- (24) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1841–1846.
- (25) Nagarajan, V.; Mohanty, A. K.; Misra, M. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, CAPLUS AN 2016:793802(Journal; General Review; Online Computer File), 2899–2916.
- (26) Fortunati, E.; Puglia, D.; Iannoni, A.; Terenzi, A.; Kenny, J. M.; Torre, L. *Materials* **2017**, *10*, Journal Article The authors declare no conflict of interest. Journal Article The authors declare no conflict of interest., DOI: 10.3390/ma10070809.
- (27) Milovanovic, S.; Pajnik, J.; Lukic, I. *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*, 51839.
- (28) Wolf, O.; Crank, M.; Patel, M.; Marscheider-Weidemann, F.; Schleich, J.; Hüsing, B.; Angerer, G. *Fraunhofer ISI* **2005**, 01.
- (29) Statistisches Bundesamt Verteilung der globalen Produktionskapazitäten von Biokunststoffen (Biopolymere) nach Verwendungszweck in den Jahren 2019 und 2024, zitiert nach de.statista.com <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/258999/umfrage/verteilung-der-globalen-produktionskapazitaeten-von-biopolymeren-nach-verwendung/> (besucht am 19. 10. 2021).

- 
- (30) Sarasua, J. R.; Arraiza, A. L.; Balerdi, P.; Maiza, I. *Polymer Engineering & Science* **2005**, *45*, 745–753.
- (31) Anderson, K. S.; Schreck, K. M.; Hillmyer, M. A. *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2008**, *48*, CAPLUS AN 2008:166973(Journal; General Review), 85–108.
- (32) Detzel, A.; Bodrogi, F.; Kauertz, B.; Bick, C.; Welle, F.; Schmid, M.; Schmitz, K.; Müller, K.; Käß, H. *Biobasierte Kunststoffe als Verpackung von Lebensmitteln*, Endbericht, hrsg. von ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung, ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung, Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV und narocon Innovationsberatung, 2018.
- (33) Carrasco, F.; Pages, P.; Gamez-Perez, J.; Santana, O. O.; Maspoch, M. L. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, CAPLUS AN 2010:30852(Journal), 116–125.
- (34) Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R. *Advanced drug delivery reviews* **2016**, *107*, Journal Article Review Journal Article Review, 367–392.
- (35) Ghazaryan, G.; Schaller, R.; Feldman, K.; Tervoort, T. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, *54*, 2233–2244.
- (36) Alfrey, T.; Doty, P. *Journal of Applied Physics* **1945**, *16*, 700–713.
- (37) Maxwell, J. C. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1868**, *35*.
- (38) Porfyrus, A.; Vasilakos, S.; Zotiadis, C.; Papaspyrides, C.; Moser, K.; van der Schueren, L.; Buyle, G.; Pavlidou, S.; Vouyiouka, S. *Polymer Testing* **2018**, *68*, 315–332.
- (39) Fuchs, H.; Albrecht, W., *Vliesstoffe, Rohstoffe, Herstellung, Anwendung, Eigenschaften, Prüfung*, 2., vollständig überarbeitete Aufl.; Wiley-VCH: 2012; 728 S.
- (40) Gao, X.-R.; Li, Y.; Huang, H.-D.; Xu, J.-Z.; Xu, L.; Ji, X.; Zhong, G.-J.; Li, Z.-M. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5278–5288.
- (41) Bonten, C., *Kunststofftechnik, Einführung und Grundlagen*, 3., aktualisierte Auflage; Hanser eLibrary, Bonten, Christian (VerfasserIn); Hanser: 2020; 506 S.
- (42) Ehrenstein, G. W., *Polymer-Werkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten ; Grundlagen für das technische Konstruieren mit Kunststoffen*, Zugl.: Karlsruhe, Univ., Habil.-Schr., 1978, 1. Aufl.; Hanser: 1978; 191 S.
- (43) Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure, Von der Synthese bis zur Anwendung*, 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Kaiser, Wolfgang (VerfasserIn); Hanser: 2016; 604 S.
- (44) Rösler, J.; Harders, H.; Bäker, M., *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 5., aktualisierte und erweiterte Auflage; Springer Fachmedien Wiesbaden: 2016; 551 S.
- (45) *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, Eine Einführung*, 1. Auflage, ger; Scheffler, M., Callister, W. D., Rethwisch, D. G., Hrsg., Callister, William D. (VerfasserIn) Rethwisch, David G. (VerfasserIn) Scheffler, Michael (ÜbersetzerIn) Callister, William D. (VerfasserIn) Rethwisch, David G. (VerfasserIn) Scheffler, Michael (HerausgeberIn) Scheffler, Franziska (ÜbersetzerIn) Krüger, Manja (ÜbersetzerIn) Möhring, Hans-Jörg (ÜbersetzerIn); Wiley-VCH GmbH: 2020, 906 S.

- (46) *Polymer-Aufbereitung und Kunststoff-Compoundierung, Grundlagen, Apparate, Maschinen, Anwendungstechnik*, ger; Kohlgrüber, K., Bierdel, M., Rust, H., Hrsg.; Hanser eLibrary, Kohlgrüber, Klemens (HerausgeberIn) Bierdel, Michael (HerausgeberIn) Rust, Harald (HerausgeberIn) Kohlgrüber, Klemens (HerausgeberIn) Bierdel, Michael (HerausgeberIn) Rust, Harald (HerausgeberIn); Hanser: 2019, 850 S.
- (47) Cowie, J. M. G., *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, 2. ed.; Blackie: 1991; 436 S.
- (48) Atkins, P. W.; Trapp, C. A., *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., Höpfner, Arno (Übers.); VCH-Verl.-Ges: 1987; 890 S.
- (49) Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik, Mit Ausschluß der Kristalloptik*, Voigt, Woldemar (author.); Vieweg+Teubner Verlag: 1966; 988 S.
- (50) Papanicolaou, G. C.; Zaoutsos, S. P. in *Creep and fatigue in polymer matrix composites*, Guedes, R. M., Hrsg., Second edition; Woodhead Publishing series in composites science and engineering; Woodhead Publishing: 2019, S. 3–59.
- (51) Leaderman, H., *Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers*; The Textile foundation: 1943.
- (52) Kevin S. Fancey *Journal of Materials Science* **2005**, *40*, 4827–4831.
- (53) Baumgaertel, M.; Winter, H. H. *Rheologica Acta* **1989**, *28*, 511–519.
- (54) Djokovic, V.; Kostoski, D.; Dramicanin, M. D. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 3239–3246.
- (55) Guo, Y.; Bradshaw, R. D. *Mechanics of Time-Dependent Materials* **2007**, *11*, 61–89.
- (56) Ranz, T. **2007**, ISSN 1862-5703.
- (57) Luo, W.; Wang, C.; Hu, X.; Yang, T. *Acta Mechanica Solida Sinica* **2012**, *25*, 571–578.
- (58) Tajvidi, M.; Falk, R. H.; Hermanson, J. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 1995–2004.
- (59) Shangguan, Y.; Chen, F.; Jia, E.; Lin, Y.; Hu, J.; Zheng, Q. *Polymers* **2017**, *9*, Journal Article The authors declare no conflict of interest. Journal Article The authors declare no conflict of interest., DOI: 10.3390/polym9110567.
- (60) Yusoff, N. I. M.; Chailleux, E.; Airey, G. D. *International Journal of Pavement Research and Technology* **2011**, *4*, 324–336.
- (61) Bahners, T.; Schmidt, M.; Gutmann, J. S. *Polymer Bulletin* **2013**, *70*, 1659–1676.
- (62) Urzhumtsev, Y. S. *Polymer Mechanics* **1976**, *11*, 57–72.
- (63) van Gurp, M.; Palmen, J. *Rheology Bulletin* **1998**.
- (64) Tobolsky, A. V. *Journal of Applied Physics* **1956**, *27*, 673–685.
- (65) Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, Third edition, Ferry, John D. (VerfasserIn); John Wiley & Sons: 1980; 641 S.
- (66) Boyd, R. H. *Polymer* **1985**, *26*, 323–347.
- (67) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3701–3707.

- 
- (68) Plota, A.; Masek, A. *Materials* **2020**, *13*, Journal Article Review, DOI: 10.3390/ma13204507.
- (69) Tao, W.; Shen, J.; Chen, Y.; Liu, J.; Gao, Y.; Wu, Y.; Zhang, L.; Tsige, M. *The Journal of chemical physics* **2018**, *149*, Journal Article, 044105.
- (70) Nielsen, L. E.; Landel, R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*, 2. ed., rev. and expanded.; Mechanical engineering, Bd. 90; M. Dekker: 1994; 557 S.
- (71) Dorigato, A.; Pegoretti, A.; Kolařík, J. *Polymer Composites* **2010**, *31*, 1947–1955.
- (72) Jazouli, S.; Luo, W.; Bremand, F.; Vu-Khanh, T. *Polymer Testing* **2005**, *24*, 463–467.
- (73) Kolařík, J.; Pegoretti, A. *Polymer* **2006**, *47*, 346–356.
- (74) O'Connell, P. A.; McKenna, G. B. *Polymer Engineering and Science* **1997**, *37*, 1485–1495.
- (75) Schulz, J.; Stalevitsch, A.; Eickmeier, A.; Bossmann, A.; Schollmeyer, E. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, *234*, 159–175.
- (76) Sahputra, I. H.; Echtermeyer, A. T. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2013**, *21*, 065016.
- (77) Persoz, B. *Canier Groupe France, Etudes Rheology* **1957**, *2*, 126–281.
- (78) Keim, W., *Kunststoffe, Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*; Wiley-VCH: 2006; 363 S.
- (79) Industrievereinigung Chemiefaser e.V. Die Chemiefaserindustrie in der Bundesrepublik Deutschland, 2018/2019, hrsg. von Industrievereinigung Chemiefaser e.V.
- (80) Gries, T.; Veit, D.; Wulfhorst, B., *Textile Fertigungsverfahren, Eine Einführung*, 2., überarb. u. erw. Aufl.; Hanser: 2015; 459 S.
- (81) *Handbook of technical textiles*, eng; Horrocks, A. R., Anand, S. C., Hrsg.; CRC Press/Woodhead Pub: 2000, 559 S.
- (82) Sandin, G.; Peters, G. M. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *184*, 353–365.
- (83) Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. *Macromolecular rapid communications* **2021**, *42*, Journal Article Review Journal Article Review, e2000415.
- (84) Ghisellini, P.; Cialani, C.; Ulgiati, S. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *114*, 11–32.
- (85) Kaiser, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. *Recycling* **2018**, *3*, 1.
- (86) Lieder, M.; Rashid, A. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *115*, 36–51.
- (87) Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 455–482.
- (88) Rhoades, A.; Pantani, R. *Advances in Polymer Science* **2019**, *283*, Copyright (C) 2020 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved. CAPLUS AN 2020:1435153(Journal; General Review; Online Computer File) 10.1007/12\_2019\_49, 87–117.
- (89) Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. *Advanced drug delivery reviews* **2016**, *107*, Journal Article Review, 333–366.
- (90) Bracco, P.; Bellare, A.; Bistolfi, A.; Affatato, S. *Materials* **2017**, *10*, Journal Article Review The authors declare no conflict of interest., 791.
- (91) Kumar Sen, S.; Raut, S. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2015**, *3*, 462–473.

- (92) Shubhra, Q. T. H.; Alam, A.; Quaiyyum, M. A. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2013**, *26*, 362–391.
- (93) Zhang, S.; Horrocks, A. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1517–1538.
- (94) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Springs, B.; O'Connor, R. P.; Kolstad, J.; Gruber, P. R. *Macromolecular bioscience* **2004**, *4*, Journal Article, 551–564.
- (95) Injection-molded poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blends: Thermal and mechanical properties, AIP Conference Proceedings 2065, AIP Conference Proceedings 2065, AIP Conference Proceedings 2065, AIP Conference Proceedings 2065, AIP Conference Proceedings 2065: 2019.
- (96) Deng, Y.; Thomas, N. L. *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 534–546.
- (97) Garlotta, D. *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, *9*, 63–84.
- (98) Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, doi: 10.1021/ma051232r 09, 8012–8021.
- (99) Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898–6905.
- (100) Pan, P.; Yang, J.; Shan, G.; Bao, Y.; Weng, Z.; Cao, A.; Yazawa, K.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 189–197.
- (101) Puchalski, M.; Sulak, K.; Chrzanowski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. *Textile Research Journal* **2015**, *85*, 535–547.
- (102) Androsch, R.; Schick, C.; Di Lorenzo, M. L. in *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Di Lorenzo, M. L., Androsch, R., Hrsg.; Advances in polymer science 279, Bd. 279; Springer International Publishing: 2018, S. 235–272.
- (103) Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8909–8919.
- (104) Eling, B.; Gogolewski, S.; Pennings, A. J. *Polymer* **1982**, *23*, 1587–1593.
- (105) Pan, P.; Zhu, B.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9664–9671.
- (106) Wang, Y.; Chiao, S. M.; Hung, T.-F.; Yang, S.-Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, DOI: 10.1002/app.36920.
- (107) Razavi, M.; Wang, S.-Q. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5429–5441.
- (108) Pivsa-Art, W.; Fujii, K.; Nomura, K.; Aso, Y.; Ohara, H.; Yamane, H. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*, n/a–n/a.
- (109) Mitomo, H.; Kaneda, A.; Quynh, T. M.; Nagasawa, N.; Yoshii, F. *Polymer* **2005**, *46*, 4695–4703.
- (110) NatureWorks LLC Safety data sheet, Ingeo™ biopolymer 6100D, hrsg. von NatureWorks LLC, 2020.
- (111) Celen, O.; Kocer, H. B. *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*, 51916.
- (112) Ilyas, R. A.; Sapuan, S. M.; Harussani, M. M.; Hakimi, M. Y. A. Y.; Haziq, M. Z. M.; Atikah, M. S. N.; Asyraf, M. R. M.; Ishak, M. R.; Razman, M. R.; Nurazzi, N. M.; Norrahim, M. N. F.; Abral, H.; Asrofi, M. *Polymers* **2021**, *13*, Journal Article Review Journal Article Review, DOI: 10.3390/polym13081326.
- (113) Yu, L.; Liu, H.; Xie, F.; Chen, L.; Li, X. *Polymer Engineering & Science* **2008**, *48*, 634–641.

- 
- (114) Zhou, C.; Li, H.; Zhang, W.; Li, J.; Huang, S.; Meng, Y.; Christiansen, J. d.; Yu, D.; Wu, Z.; Jiang, S. *Polymer* **2016**, *90*, 111–121.
- (115) Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J. G. *European Polymer Journal* **2016**, *82*, 232–243.
- (116) Ying, Z.; Wu, D.; Zhang, M.; Qiu, Y. *Composite Structures* **2017**, *176*, 1020–1027.
- (117) Gupta, B.; Revagade, N.; Anjum, N.; Atthoff, B.; Hilborn, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 3774–3780.
- (118) Gupta, B.; Revagade, N.; Anjum, N.; Atthoff, B.; Hilborn, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 1239–1246.
- (119) IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites Verarbeitung von Biokunststoffen, ein Leitfaden, Version 1, 2016.
- (120) Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 820–852.
- (121) Endres, H.-J. EV\_Processing-of-Bioplastics-2016, 2016.
- (122) Panichsombat, K.; Panbangpong, W.; Poompiew, N.; Potiyaraj, P. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, *600*, 012004.
- (123) Yokohara, T.; Yamaguchi, M. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 677–685.
- (124) Am Hassan, E.; Elarabi, S. E.; Wei, Y.; Yu, M. *Textile Research Journal* **2018**, *88*, 1735–1744.
- (125) Zhao, X.; Zhang, D.; Yu, S.; Zhou, H.; Peng, S. *e-Polymers* **2021**, *21*, 793–810.
- (126) Alex, A.; Ilango, N. K.; Ghosh, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122*, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07930 10, 9516–9526.
- (127) Gerometta, M.; Rocca-Smith, J. R.; Domenek, S.; Karbowiak, T. in *Reference module in food science*, Smithers, G. W., Hrsg.; Elsevier: 2016.
- (128) Harris, A. M.; Lee, E. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 1380–1389.
- (129) Saharudin, M. S.; Atif, R.; Shyha, I.; Inam, F. *RSC Advances* **2016**, *6*, 1076–1089.
- (130) Park, S. B.; Hwang, S. Y.; Moon, C. W.; Im, S. S.; Yoo, E. S. *Macromolecular Research* **2010**, *18*, 463–471.
- (131) Hamad, K.; Kaseem, M.; Yang, H. W.; Deri, F.; Ko, Y. G. *Express Polymer Letters* **2015**, *9*, 435–455.
- (132) Deroiné, M.; Pillin, I.; Le Maguer, G.; Chauvel, M.; Grohens, Y. *Polymer Testing* **2019**, *74*, 163–169.
- (133) Nishida, M.; Tanaka, T.; Tanaka, T.; Hayakawa, Y. *Polymers* **2018**, *10*, Journal Article The authors declare no conflict of interest. Journal Article The authors declare no conflict of interest., DOI: 10.3390/polym10040365.
- (134) Sheth, M.; Kumar, R. A.; Dav, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 1495–1505.
- (135) Kuo, C.-F. J.; Lan, W. L.; Chen, S. H.; Chen, C.-Y. *Textile Research Journal* **2015**, *85*, 687–700.
- (136) Navarro-Baena, I.; Sessini, V.; Dominici, F.; Torre, L.; Kenny, J. M.; Peponi, L. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *132*, 97–108.

- (137) Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *70*, 2259–2268.
- (138) Vilay, V.; Mariatti, M.; Ahmad, Z.; Pasomsouk, K.; Todo, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 1784–1792.
- (139) Wong, C. Y.; Wong, W. Y.; Loh, K. S.; Mohamad, A. B. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 794–805.
- (140) Moetazedian, A.; Gleadall, A.; Mele, E.; Silberschmidt, V. V. *Procedia Structural Integrity* **2020**, *28*, 452–457.
- (141) Ostrowska, J.; Sadurski, W.; Paluch, M.; Tyński, P.; Bogusz, J. *Polymer International* **2019**, *68*, 1271–1279.
- (142) Park, J. W.; Im, S. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 647–655.
- (143) Wang, R.; Wang, S.; ZHANG, Y.; Wan, C.; Ma, P. *Polymer Engineering and Science* **2009**, *49*, 26–33.
- (144) Zhou, J.; Wang, X.; Hua, K.; Duan, C.; Zhang, W.; Ji, J.; Yang, X. *Iranian Polymer Journal* **2013**, *22*, 267–275.
- (145) Zhang, X.; Liu, Q.; Shi, J.; Ye, H.; Zhou, Q. *Journal of Polymers and the Environment* **2018**, *26*, 1737–1744.
- (146) Bhatia, A.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. N.; Choi, H. J. *Korea-Australia Rheology Journal* **2007**, *19*, 125–131.
- (147) Jompang, L.; Thumsorn, S.; On, J. W.; Surin, P.; Apawet, C.; Chaichalermwong, T.; Kaabuathong, N.; O-Charoen, N.; Srisawat, N. *Energy Procedia* **2013**, *34*, 493–499.
- (148) Prahsarn, C.; Klinsukhon, W.; Padee, S.; Suwannamek, N.; Roungpaisan, N.; Srisawat, N. *Journal of Materials Science* **2016**, *51*, 10910–10916.
- (149) Liu, Q.; Zhang, H.; Zhu, M.; Dong, Z.; Wu, C.; Jiang, J.; Li, X.; Luo, F.; Gao, Y.; Deng, B.; Zhang, Y.; Xing, J.; Wang, H.; Li, X. *Fibers and Polymers* **2013**, *14*, CAPLUS AN 2013:1755714(Journal; Online Computer File), 1688–1698.
- (150) Anakabe, J.; Zaldua Huici, A. M.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A.; Avérous, L. *Polymer Bulletin* **2017**, *74*, 4857–4886.
- (151) Aliotta, L.; Cinelli, P.; Coltelli, M. B.; Righetti, M. C.; Gazzano, M.; Lazzeri, A. *European Polymer Journal* **2017**, *93*, 822–832.
- (152) Jiang, L.; Shen, T.; Xu, P.; Zhao, X.; Li, X.; Dong, W.; Ma, P.; Chen, M. *e-Polymers* **2016**, *16*, 1–13.
- (153) Shi, X.; Zhang, G.; Phuong, T. V.; Lazzeri, A. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2015**, *20*, Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't, 1579–1593.
- (154) Tang, Z.; Zhang, C.; Liu, X.; Zhu, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 1108–1115.
- (155) Tsuji, H.; Takai, H.; Saha, S. K. *Polymer* **2006**, *47*, 3826–3837.
- (156) Paul, M.-A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Dubois, P. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 535–542.

- (157) Pluta, M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 3392–3405.
- (158) Trimaille, T.; Pichot, C.; Ellassari, A.; Fessi, H.; Brianon, S.; Delair, T. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **2003**, *281*, 1184–1190.
- (159) Harris, A. M.; Lee, E. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 2246–2255.
- (160) Schmidt, S. C.; Hillmyer, M. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 300–313.
- (161) Fischer, E. W.; Sterzel, H. J.; Wegner, G. *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* **1973**, *251*, 980–990.
- (162) Marx, E. Bachelor Thesis; Crumbling Characters, Analyzing the hydrolysis resistance of PLA fibres using FTIR-Spectroscopy, Hochschule Rhein-Waal, 2021.
- (163) Laycock, B.; Nikolić, M.; Colwell, J. M.; Gauthier, E.; Halley, P.; Bottle, S.; George, G. *Progress in Polymer Science* **2017**, *71*, 144–189.
- (164) Schippers, C.; Tsarkova, L. A.; Bahners, T.; Gutmann, J. S.; Cleve, E. *Macromolecular Materials and Engineering* **2021**, *306*, 2100443.
- (165) Povolo, F.; Hermida, E. B. *physica status solidi (b)* **1989**, *151*, 71–83.
- (166) Schippers, C.; Bahners, T.; Gutmann, J. S.; Tsarkova, L. A. *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3*, doi: 10.1021/acsapm.0c01274 doi: 10.1021/acsapm.0c01274, 1406–1414.
- (167) Fambri, L.; Pegoretti, A.; Fenner, R.; Incardona, S. D.; Migliaresi, C. *Polymer* **1997**, *38*, 79–85.
- (168) Duek, E. A. R.; Zavaglia, C. A. C.; Belangero, W. D. *Polymer* **1999**, *40*, 6465–6473.
- (169) Perego, G.; Cella, G. D.; Bastioli, C. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *59*, 37–43.
- (170) Taubner, V.; Shishoo, R. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 2128–2135.
- (171) Yuan, X.; Mak, A. F. T.; Kwok, K. W.; Yung, B. K. O.; Yao, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, doi: 10.1002/app.1436 2020/08/17, 251–260.
- (172) Zaaba, N. F.; Jaafar, M. *Polymer Engineering & Science* **2020**, *60*, Copyright (C) 2020 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved. CAPLUS AN 2020:1737685(Journal; General Review; Online Computer File) 10.1002/pen.25511, 2061–2075.
- (173) SolarSKI, S.; Ferreira, M.; Devaux, E. *Polymer* **2005**, *46*, 11187–11192.
- (174) Cicero, J. A.; Dorgan, J. R.; Garrett, J.; Runt, J.; Lin, J. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 2839–2846.
- (175) Wang, Y.; Han, X.; Pan, J.; Sinka, C. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* **2010**, *3*, Journal Article, 14–21.
- (176) Guinault, A.; Sollogoub, C.; Domenek, S.; Grandmontagne, A.; Ducruet, V. *International Journal of Material Forming* **2010**, *3*, 603–606.
- (177) Rice University 13.6 Humidity, Evaporation, and Boiling - College Physics | OpenStax <https://openstax.org/books/college-physics/pages/13-6-humidity-evaporation-and-boiling> (besucht am 05.01.2021).
- (178) Total Corbion PLA High heat PLA, Compounding with Luminy® for high heat PLA, hrsg. von Total Corbion PLA, 2019.
- (179) Fukushima, K.; Kimura, Y. *Polymer International* **2006**, *55*, 626–642.

- (180) Furuhashi, Y.; Kimura, Y.; Yoshie, N.; Yamane, H. *Polymer* **2006**, *47*, 5965–5972.
- (181) Park, H.-S.; Hong, C.-K. *Polymers* **2021**, *13*, Journal Article, DOI: 10.3390/polym13111851.
- (182) Xiao, H.; Lu, W.; Yeh, J.-T. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 3754–3763.
- (183) Righetti, M. C.; Gazzano, M.; Di Lorenzo, M. L.; Androsch, R. *European Polymer Journal* **2015**, *70*, 215–220.
- (184) Elwathig Hassan, You Wei, He Jiao, Yu Muhuo *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* **2013**, *6*, 85–94.
- (185) Stoclet, G.; Seguela, R.; Vanmansart, C.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. *Polymer* **2012**, *53*, 519–528.
- (186) Su, X.; Feng, L.; Yu, D. *Polymers* **2020**, *12*, Journal Article, DOI: 10.3390/polym12112515.
- (187) Schippers, C.; Taubner, R.; Tsarkova, L. A.; Gutmann, J. S. *Filtrieren und Separieren* **2021**, 4–13.
- (188) Schippers, C.; Marx, E.; Taubner, R.; Gutmann, J.; Tsarkova, L. *Textiles* **2021**, *1*, 268–282.
- (189) Knebel, A. Luft, Wasser, Öl: Was PLA-Biokunststoff gut filtern kann - und was nicht, hrsg. von Deutsche Industrieforschungsgemeinschaft Konrad Zuse e.V., 2021.
- (190) Jariyasakoolroj, P.; Tashiro, K.; Wang, H.; Yamamoto, H.; Chinsirikul, W.; Kerddonfag, N.; Chirachanchai, S. *Polymer* **2015**, *68*, 234–245.
- (191) Yuniarto, K.; Purwanto, Y. A.; Purwanto, S.; Welt, B. A.; Purwadaria, H. K.; Sunarti, T. C. in, THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (ICAMST 2015) Semarang, Indonesia, Author(s): 2016, S. 020101.
- (192) Braun, B.; Dorgan, J. R.; Dec, S. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9302–9310.
- (193) Chen, H.-m.; Shen, Y.; Yang, J.-h.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z.-w. *Polymer* **2013**, *54*, 6644–6653.
- (194) Xue, B.; Xie, L.; Zhang, J. *RSC Adv* **2017**, *7*, 47017–47028.

# Anhang

## A1 Anhang zu 3.1.1 Monofilamente

Tabelle A1: Technische Daten zum 2-Schnecken-Compounder NORIS ZSC 25 am **STFI**

| Anlagenmerkmal         | Leistungsdaten              |
|------------------------|-----------------------------|
| Schneckendurchmesser   | 25 mm                       |
| Durchsatzleistung      | (10–120) kg h <sup>-1</sup> |
| max. Antriebsleistung  | 20 kW                       |
| max. Schneckendrehzahl | 1000 min <sup>-1</sup>      |
| max. Betriebsdruck     | 180 bar                     |
| Extrusionshöhe         | 1070 mm                     |
| Gewicht                | 900 kg                      |

Tabelle A2: Versuchsparameter für die Compoundierung mit dem 2-Schnecken-Compounder NORIS ZSC 25 am **STFI**

|                    |                         | <i>MF-I-20</i>   | <i>MF-I-30</i>   | <i>MF-I-E</i>     | <i>MF-I-K</i>     |
|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Schnecken-Drehzahl | in UpM                  | 123              | 123              | 102               | 120               |
| Polymer 1          |                         | <b>PLA 6100D</b> | <b>PLA 6100D</b> | <b>PLA 6100D</b>  | <b>PLA 6100D</b>  |
| Hauptdosierung     |                         | 69               | 61               | 36                | 36                |
| Durchsatz          | in g min <sup>-1</sup>  | 397              | 350              | 207               | 207               |
| Polymer 2          |                         | <b>PBS</b>       | <b>PBS</b>       | <i>Compound E</i> | <i>Compound K</i> |
| Nebendosierung     |                         | 5                | 7                | 4                 | 4                 |
| Durchsatz          | in g min <sup>-1</sup>  | 99               | 139              | 102               | 102               |
| Granulator         | in dm min <sup>-1</sup> | 137              | 137              | 148               | 128               |
| Gesamtdurchsatz    | in kg h <sup>-1</sup>   | 29,76            | 29,34            | 18,54             | 18,54             |

## A2 Anhang zu 3.1.2 Spinnvliesstoffe

Tabelle A3: Übersicht der textilphysikalischen Prüfungen für Spinnvliesstoffe, durchgeführt an der öffentlichen Prüfstelle des STFI.

| Prüfparameter       | Din-Norm          |
|---------------------|-------------------|
| Filamentdurchmesser | DIN 53811         |
| Flächengewicht      | DIN EN 29073      |
| Vliesdicke          | DIN EN ISO 9073-2 |
| Luftdurchlässigkeit | DIN EN ISO 9237   |

Tabelle A4: Technische Daten zur Spinnvlies-Pilotanlage Reicofil® 4.5 am STFI

| Anlagenmerkmal            | Leistungsdaten                    |
|---------------------------|-----------------------------------|
| Arbeitsbreite             | 1000 mm                           |
| Siebbandgeschwindigkeit   | (8–400) m min <sup>-1</sup>       |
| Materialdurchsatz         | (280–425) kg h <sup>-1</sup>      |
| Temperatur Schmelzesystem | (200–330) °C                      |
| Flächengewicht            | (15–200) g m <sup>-2</sup>        |
| Bohrungszahl              | (2634–4982) Loch m <sup>-1</sup>  |
| Düsenkonfiguration        | <i>core/sheat + segmented pie</i> |

Tabelle A5: Ergänzende Übersicht der Prozessparameter für die Verarbeitung der Spinnvliesstoffe am STFI.

|                     |   | SV-L | SV-I   | SV-I-7 |
|---------------------|---|------|--------|--------|
| Düsenanzahl         | in Loch m <sup>-1</sup>                   | 2634 | 4982   | 3200   |
| Kabinendruck        | in bar                                    | 4000 | 10.000 | 8000   |
| Durchsatz           | in g min <sup>-1</sup> Loch <sup>-1</sup> | 1,77 | 0,94   | 1,92   |
| Bandgeschwindigkeit | in m min <sup>-1</sup>                    | 37,0 | 45,0   | 60,0   |

## A3 Anhang zu 4.1 Relaxationsmodell zur Lebensdauervorhersage

### A3.1 Auswertung über Zeitverschiebungsprinzip TSSP

Die Datenauswertung nach dem Schulz-Modell<sup>75</sup> erfolgt entsprechend der Ausführungen von Bahners *et al.*<sup>61</sup> unter Verwendung der nachfolgenden Schritte:

- Auswahl der Evaluationszeit  $t_e$
- Berechnung der Ableitung bei  $t_e$  unter Verwendung der linearen Regression (zentrale Ableitung) von  $\log(t_e/s) - 0,2$  bis  $\log(t_e/s) + 0,2$
- Bestimmung des Scheitelpunktes ( $E_\tau/E'_\tau$ )
- Berechnung der Integrationsgrenze  $V_\varepsilon(t'_e)$  via Gleichung 2.16
- Definition von  $E_0 = E_{\max}$
- Berechnung des Endmoduls  $E_\infty$  via Gleichung 2.18
- Umformung der Modellgleichung (Gleichung 2.15) und Anwendung der Gauss-Verteilung zur Berechnung von  $E_0 - E_\infty$
- Korrektur des Anfangsmoduls  $E_0$  und des Endmoduls  $E_\infty$  unter Verwendung von  $E_0 - E_\infty$  sowie  $E_\tau$
- Berechnung des Formfaktors  $a$  via Gleichung 2.20
- Umformung der Gleichung 2.19 und Berechnung der Relaxationszeit  $\log(\tau_\varepsilon)$
- Umformung der Gleichung 2.17 und Berechnung der Zeitverschiebung  $\Delta t_\varepsilon$

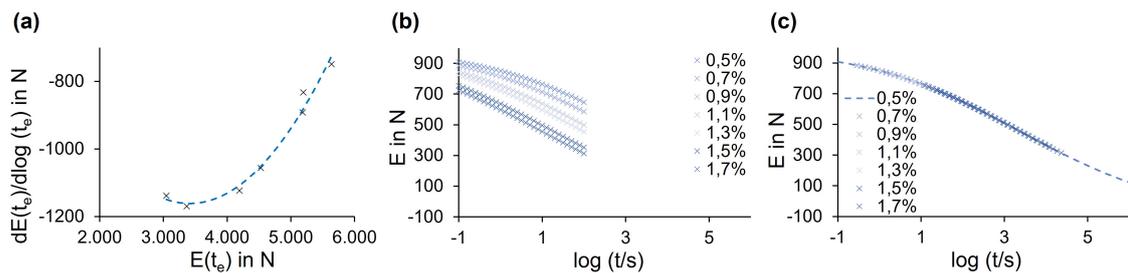


Abbildung A1: Auswertung des Schulz-Modells nach Bahners *et al.*<sup>61</sup> mit (a) Ableitung bei  $t_e$  und Relaxationskurven (b) vor und (c) nach Anwendung der Zeitverschiebung  $\Delta t_\varepsilon$ .

### A3.2 Datenverarbeitung zur Ableitung der Modellparameter

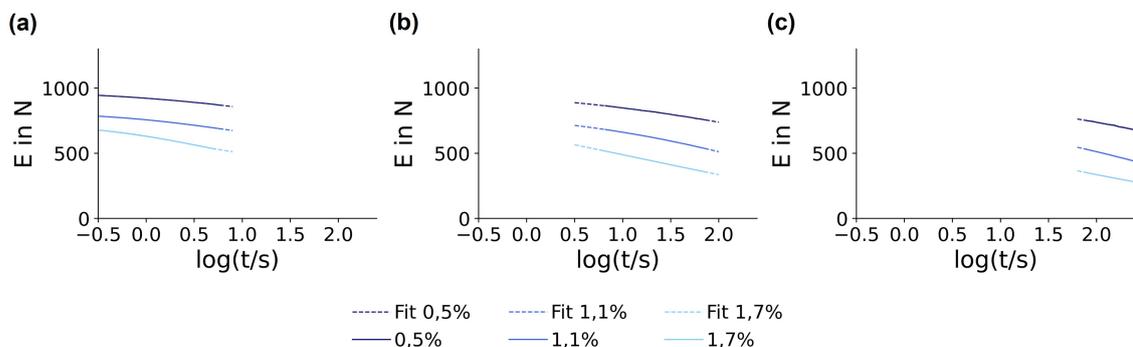


Abbildung A2: Extrahierte Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament MF-I mit Fitfunktionen über drei einzelne Zeitintervalle.

### A3.3 Python Skript

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# In[1]:
# Aufbau
# 1. Dateien "Zusammenfassung" einlesen und Einteilung der Daten,
#   Nested Dict: MessdatenDict
#   Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
# 2. Daten umformen
#   2.1. Maximale Spannung finden Anfang der Liste streichen
#       Nested Dict: MessdatenDict_max
#       Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
#   2.2. Zeitachse vorne anpassen
#       Nested Dict: MessdatenDict_timeS
#       Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
#   2.3. Zeitachse hinten anpassen
#       Nested Dict: MessdatenDict_timeE
#       Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
#   2.4. Umrechnung von Spannung [MPa] in E-Modul [N]
#       Nested Dict: MessdatenDict_logt
#       Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
# 3. Kurve in 3 Abschnitte unterteilen und einzeln fitten
# 4. Messdaten aus Einzel-Fitparametern erstellen
#   Nested Dict: MessdatenDict_Fit
#   Key 1: MessdatenList, Key 2: DehnungenList
# 5. Messdaten aus Einzel-Fitparametern fitten
# 6. Modell-Parameter in Template schreiben

# In[2]:
import os
import openpyxl
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib
import math
from tqdm import tqdm
import os
import numpy as np
import pandas as pd
from statistics import mean, stdev
from scipy.optimize import curve_fit

# In[3]:
#0. Definitionen der benoetigten Listen/Dicts

# In[4]:
#Angaben zum Daten plotten
MessdatenListPlot=["Original I"]
DehnungenListPlot=["0,5%", "0,7%", "0,9%", "1,1%", "1,3%", "1,5%", "1,7%"]

# Fonts fuer plots
fontlabels = {'family': 'sans-serif',
              'color': 'black',
              'weight': 'normal',
              'size': 20}

fontaxes = {'family': 'sans-serif',
            'weight': 'light',
            'size': 16}

Size=16

matplotlib.rc('font', **fontaxes)
```

```

# In[5]:
#Materialname in Kurzform (Analog Ordnerstruktur)
SampleName="2614"

#Daten zum einlesen
MessdatenList=["Original I"]

DehnungenList=["0,5%", "0,7%", "0,9%", "1,1%", "1,3%", "1,5%", "1,7%"]

DehnungenDict={"0,5%":0.005, "0,7%":0.007, "0,9%":0.009, "1,1%":0.011,
               "1,3%":0.013, "1,5%":0.015, "1,7%":0.017}

DehnungenDictPlot={"0,5%":"0,5%", "0,7%":"0,7%", "0,9%":"0,9%", "1,1%":"1,1%",
                  "1,3%":"1,3%", "1,5%":"1,5%", "1,7%":"1,7%"}

ColorDict={"0,5%":"midnightblue", "0,7%":"mediumblue", "0,9%":"blue",
           "1,1%":"royalblue", "1,3%":"cornflowerblue", "1,5%":"dodgerblue",
           "1,7%":"lightskyblue"}

#Listen/Dicts fuer Datenverarbeitung
# 1. key: MessdatenList, 2. key: DehnungenList
PfadeDict={} #Dict mit Pfaden der Dateien (1. key)
FileDict={} #Dict mit Dateien (1. Key)
WorksheetDict={} #Nested Dict mit Worksheets

MessdatenDict={} #Nested Dict mit Messdaten
MessdatenDict_max={} #Nested Dict mit Messdaten
MessdatenDict_timeS={} #Nested Dict mit Messdaten
MessdatenDict_timeE={} #Nested Dict mit Messdaten
MessdatenDict_logt={} #Nested Dict mit Messdaten
MessdatenDict_Fit={} #Nested Dict mit Messdaten
                    #aus einzelnen Fitfunktionen
MessdatenDict_FitFit={} #Nested Dict mit Messdaten
                       #aus kompletter Fitfunktion

HoldList=[] #ZwischenspeicherListe zum lesen
            #der Messdaten aus MessdatenDict
DehnungList=[] #ZwischenspeicherListe zum schreiben
              #der Messdaten in DataDict
DataDict={} #Zwischenspeicher-Dict zum schreiben
            #der Messdaten in MessdatenDict (2. key)
ZeitList=[] #ZwischenspeicherListe zum lesen
            #der Messdaten (Zeit) aus MessdatenDict
SpannungList=[] #ZwischenspeicherListe zum lesen
               #der Messdaten (Spannung) aus MessdatenDict

HoldParameterListe=[] #Zwischenspeicher-Liste zum schreiben
                     #der Messdaten in HoldParameterDict
HoldParameterDict={} #Zwischenspeicher-Dict zum schreiben
                    #der Messdaten in ParameterDict (2. key)
ParameterDict={} #Nested Dict mit Parametern, komplett
ParameterDict_A1={} #Nested Dict mit Parametern, Abschnitt 1
ParameterDict_A2={} #Nested Dict mit Parametern, Abschnitt 2
ParameterDict_A3={} #Nested Dict mit Parametern, Abschnitt 3

HoldAbweichungListe=[] #Zwischenspeicher-Liste zum schreiben
                      #der Messdaten in HoldAbweichungDict
HoldAbweichungDict={} #Zwischenspeicher-Dict zum schreiben
                      #der Messdaten in AbweichungDict (2. key)
AbweichungDict={} #Nested Dict mit Abweichungen, komplett
AbweichungDict_A1={} #Nested Dict mit Abweichungen, Abschnitt 1
AbweichungDict_A2={} #Nested Dict mit Abweichungen, Abschnitt 2
AbweichungDict_A3={} #Nested Dict mit Abweichungen, Abschnitt 3

SpannungList_Fit=[] #ZwischenspeicherListe zum Erstellen der Fitfunktion
                   #(Spannung) aus ParameterDict

```

```

ZeitList_Fit=[]           #ZwischenspeicherListe zum Erstellen der Fitfunktion
                          #(Zeit) aus ParameterDict
HoldList1=[]            #ZwischenspeicherListe zum lesen der Fitparameter
                          #fuer Abschnitt 1 aus ParameterDict
HoldList2=[]            #ZwischenspeicherListe zum lesen der Fitparameter
                          #fuer Abschnitt 2 aus ParameterDict
HoldList3=[]            #ZwischenspeicherListe zum lesen der Fitparameter
                          #fuer Abschnitt 3 aus ParameterDict

#neue Zeitachse erstellen
Anzahl=3000
Zeitwert=0.1
Schritt=0.1
ZeitList=[]

# In[6]:
#1. Dateien "Zusammenfassung" einlesen

# In[7]:
#Einzel-Pfade vom Server
rootDirectory=r"Z:\009 Forschung III\AG Tsarkova\DTNW 955 - BioFilter -
                Tsarkova\Auswertung CS\Python Rev02"
DataDirectory=r"\Relaxation Modell"
ResultDirectory=r"\Ergebnisse\Original"

#Kombinationen der Pfade
#Original-Dateien einlesen
directory=os.path.join(rootDirectory+DataDirectory, SampleName)

#Template fuer Parameter einlesen
directoryTemplate=os.path.join(rootDirectory+DataDirectory)

#Modellparameter im Template speichern
ParameterSaveDirectory=os.path.join(rootDirectory+DataDirectory,
    SampleName+ResultDirectory, SampleName+"_Parameter.xlsx")

#Ausgabe-Grafik speichern
PlotSaveFileMean=os.path.join(rootDirectory+DataDirectory,
    SampleName+ResultDirectory+SampleName)

# In[8]:
#Excel-Template fuer Fitparameter einlesen

ParameterDatei=os.path.join(directoryTemplate, "Template_PLA.xlsx")
ParameterWorkbook=openpyxl.load_workbook(ParameterDatei)

if not os.path.exists(ParameterDatei):
    print("Datei existiert nicht/Name nicht korrekt", ParameterDatei)

# In[9]:
#Dict aller Pfade erstellen und fuellen
PfadenDict["Original I"]=os.path.join(directory,
    "Zusammenfassung_PLA_2614_Original_I.xlsx")

# Pruefung FileName vorhanden
for key in MessdatenList:
    File=PfadenDict[key]
    if not os.path.exists(File):
        print("Datei existiert nicht/Name nicht korrekt", key)

# In[10]:
#Dict aller Dateien erstellen
for key in MessdatenList:
    FileDict[key]=openpyxl.load_workbook(PfadenDict[key])

```

```

# In[11]:
#Dict aller Worksheets erstellen
#1. keykey fuer dict, 2. keykey Name Tabellenblatt
for key in MessdatenList:
    HoldFile=FileDict[key]
    WorksheetDictDehnungen={}
    for keykey in DehnungenList:
        WorksheetDictDehnungen[keykey]=HoldFile[keykey]
    WorksheetDict[key]=WorksheetDictDehnungen

#Ueberpruefung: richtiges Tabellenblatt eingelesen
for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldWorksheet=WorksheetDict[key][keykey]
        a=HoldWorksheet["E10"]
        #print (key,keykey,"E10=",a.value)
        #print (" ")

# In[12]:
#Auswahl der Zellen mit Messdaten
Spalten=["B8","B10000","C8","C10000","D8","D10000","E8","E10000",
         "F8","F10000","G8","G10000","H8","H10000","I8","I10000",
         "J8","J10000","K8","K10000"]

# In[13]:
#Dict aller Messdaten erstellen
for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldWorksheet=WorksheetDict[key][keykey]
        for i in range(0,len(Spalten)-1,2):
            for row in HoldWorksheet[Spalten[i]:Spalten[i+1]]:
                for cell in row:
                    #cell entspricht der Zelle (z.B. A1)
                    #cell.value entspricht dem Wert in der Zelle
                    if cell.value != None:
                        HoldList.append(cell.value)
                DehnungList.append(HoldList)
            HoldList=[]
        DataDict[keykey]=DehnungList
        DehnungList=[]
    MessdatenDict[key]=DataDict
    DataDict={}

# In[14]:
#2.0. Darstellung Messdaten

# In[15]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+" Auswertung Relaxationsmodell Messdaten"+".tif"
"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

```

```

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("$\sigma$ in MPa",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("t in s",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-2,350)
plt.ylim(0,130)

plt.xticks([0,100,200,300])
plt.yticks([0,50,100])
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2):
                #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                ZeitList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                SpannungList.append(HoldListSpannung)
            if j<3:
                plt.plot(HoldListZeit,HoldListSpannung,
                    color=ColorDict[keykey],linestyle="solid",
                    label=DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

                leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                    frameon=False,borderaxespad=-7,handletextpad=0.2,
                    borderpad=1.5)

                HoldListZeit=[]
                HoldListSpannung=[]
                DataDict[keykey]=DehnungList
                DehnungList=[]
                MessdatenDict_max[key]=DataDict
                DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[16]:
#2.1. Maximale Spannung finden Anfang der Liste streichen

# In[17]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+
    " Auswertung Relaxationsmodell Extraktion 1"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rcParams['xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rcParams['ytick',labelsize=Size)

```

```

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("$\sigma$ in MPa",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("t in s",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-2,350)
plt.ylim(0,130)

plt.xticks([0,100,200,300])
plt.yticks([0,50,100])
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2):
                #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                ZeitList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                SpannungList.append(HoldListSpannung)

                Maximum=max(HoldListSpannung)
                #Maximum Spannung inkl. Index auslesen
                Index=HoldListSpannung.index(Maximum)

                del HoldListZeit[0:Index]
                #Eintraege bis zum Maximum loeschen
                del HoldListSpannung[0:Index]

                DehnungList.append(HoldListZeit)
                DehnungList.append(HoldListSpannung)
                if j<3:
                    plt.plot(HoldListZeit,HoldListSpannung,
                             color=ColorDict[keykey],linestyle="solid",
                             label=DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

                    leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                                   frameon=False,borderaxespad=-7,handletextpad=0.2,
                                   borderpad=1.5)

                HoldListZeit=[]
                HoldListSpannung=[]
                DataDict[keykey]=DehnungList
                DehnungList=[]
                MessdatenDict_max[key]=DataDict
                DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName ,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[18]:
#2.2. Zeitachse vorne anpassen

# In[19]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+
    " Auswertung Relaxationsmodell Extraktion 2"+" .tif"

```

```

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("$\sigma$ in MPa",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("t in s",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-2,350)
plt.ylim(0,130)

plt.xticks([0,100,200,300])
plt.yticks([0,50,100])
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict_max[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2):
                #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                Verschiebung=HoldListZeit[0]
                for i in range(len(HoldListZeit)):
                    HoldListZeit[i]=HoldListZeit[i]-Verschiebung
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung (Liste) ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                DehnungList.append(HoldListSpannung)
                if j<3:
                    plt.plot(HoldListZeit,HoldListSpannung,
                             color=ColorDict[keykey],linestyle="solid",
                             label=DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

                    leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                                   frameon=False,borderaxespad=-7,handletextpad=0.2,
                                   borderpad=1.5)

                    HoldListZeit=[]
                    HoldListSpannung=[]
                    DataDict[keykey]=DehnungList
                    DehnungList=[]
                    MessdatenDict_timeS[key]=DataDict
                    DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[20]:
#2.3. Zeitachse hinten anpassen

# In[21]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion

```

```
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+
  " Auswertung Relaxationsmodell Extraktion 3"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("$\sigma$ in MPa",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("t in s",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-2,350)
plt.ylim(0,130)

plt.xticks([0,100,200,300])
plt.yticks([0,50,100])
#####

for key in MessdatenList:
  for keykey in DehnungenList:
    HoldList=MessdatenDict_timeS[key][keykey]
    #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
    for j in range(len(HoldList)):
      if int(j/2)==(j/2):
        #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
        HoldListZeit=HoldList[j]
        #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
        for i in range(len(HoldListZeit)):
          if HoldListZeit[i]<300:
            Index=HoldListZeit.index(HoldListZeit[i])
            del HoldListZeit [Index:]
            DehnungList.append(HoldListZeit)
          else:
            HoldListSpannung=HoldList[j]
            #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
            del HoldListSpannung [Index:]
            DehnungList.append(HoldListSpannung)
            if j<3:
              plt.plot(HoldListZeit,HoldListSpannung,
                color=ColorDict[keykey],linestyle="solid",
                label=DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

              leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                frameon=False,borderaxespad=-7,handletextpad=0.2,
                borderpad=1.5)

            HoldListZeit=[]
            HoldListSpannung=[]
            DataDict[keykey]=DehnungList
            DehnungList=[]
            MessdatenDict_timeE[key]=DataDict
            DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show
```

```

# In[22]:
#2.4. Umrechnung von Spannung [MPa] --> E-Modul [MPa] --> E-Modul [N]
#2.5. Zeichachse in log(t) umrechnen

# In[23]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+" Auswertung Relaxationsmodell Umformen"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rcParams['xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rcParams['ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.4)
plt.ylim(0,1300)

plt.xticks([-0.5,0,0.5,1,1.5,2])
plt.yticks([0,500,1000])
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict_timeE[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                del HoldListZeit [0]
                for i in range(len(HoldListZeit)):
                    HoldListZeit[i]=math.log10(HoldListZeit[i])
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                del HoldListSpannung [0]
                for i in range(len(HoldListSpannung)):
                    HoldListSpannung[i]=(HoldListSpannung[i]/
                    DehnungenDict[keykey])*(math.pi * 0.2**2)
                DehnungList.append(HoldListSpannung)
            if j<3:
                plt.plot(HoldListZeit,HoldListSpannung,
                    color=ColorDict[keykey],linestyle="solid",
                    label=DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

                leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                    frameon=False,borderaxespad=-7,handletextpad=0.2,
                    borderpad=1.5)

                HoldListZeit=[]
                HoldListSpannung=[]
                DataDict[keykey]=DehnungList

```

```

    DehnungList=[]
    MessdatenDict_logt[key]=DataDict
    DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName ,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[24]:
#3. Fitting --> Hilfe: Betrachtung Fit der gesamten Kurve
#Problem bei log(time)-axis: weniger Datenpunkte am Anfang --> schlechter fit

# In[25]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+
    " Auswertung Relaxationsmodell Fit komplett"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.4)
#plt.xlim(-0.5,0.4)
plt.ylim(0,1300)

plt.xticks([-0.5,0,0.5,1,1.5,2])
plt.yticks([0,500,1000])
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict_logt[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                t=HoldListZeit
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                E_max=max(HoldListSpannung)
                E=HoldListSpannung
                DehnungList.append(HoldListSpannung)

        def fitFunc(t,E_inf,lamb,n):
            return E_inf+(E_max-E_inf)*(np.exp(-1*((10**t)/lamb)**n))
        init_vals = [200,30,0.5] #Fitparameter initialisieren
        fitParams,fitCovariances = curve_fit(fitFunc,t,E ,
            p0=init_vals)
        Para=[E_max,fitParams[0],fitParams[1],fitParams[2]]

```

```

HoldParameterListe.extend(Para)
Abw=["0",np.sqrt(fitCovariances[0][0]),
     np.sqrt(fitCovariances[1][1]),
     np.sqrt(fitCovariances[2][2])]
HoldAbweichungListe.extend(Abw)
x=np.linspace(-0.5,2.5) #x-Werte fuer die Fitfunktion
if j<3:
    plt.plot(x,fitFunc(x,fitParams[0],fitParams[1],
                     fitParams[2]),color=ColorDict[keykey],
             linestyle="dashed",
             label="Fit "+DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

    plt.plot(t,E,color=ColorDict[keykey],
             linestyle="solid",label=DehnungenDictPlot[keykey],
             linewidth=1)

    leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                  frameon=False,borderaxespad=-9,handletextpad=0.2,
                  borderpad=1.5)

    #HoldParameterDict[keykey]=HoldParameterListe
    HoldParameterListe=[]
    #HoldAbweichungDict[keykey]=HoldAbweichungListe
    HoldAbweichungListe=[]
    DataDict[keykey]=DehnungList
    DehnungList=[]
    #ParameterDict[key]=HoldParameterDict
    #AbweichungDict[key]=HoldAbweichungDict
    MessdatenDict_logt[key]=DataDict
    DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[26]:
#3. Fitting --> Hilfe: Betrachtung Abschnitte der Kurven

# In[27]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        HoldList=MessdatenDict_logt[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)

```

```

for j in range (len(HoldList)):
    if int(j/2)==(j/2):
        #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
        HoldListZeit=HoldList[j]
        #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)

        #Aufteilung der Messdaten auf 3 Listen (zum einzeln fitten)
        Start1=0
        Ende1=20
        HoldListZeit1=HoldListZeit [Start1:Ende1]

        Start2=21
        Ende2=250
        HoldListZeit2=HoldListZeit [Start2:Ende2]

        Start3=251
        Ende3=len(HoldListZeit)
        HoldListZeit3=HoldListZeit [Start3:Ende3]

        DehnungList.append(HoldListZeit)
    else:
        HoldListSpannung=HoldList[j]
        #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)

        HoldListSpannung1=HoldListSpannung [Start1:Ende1]
        HoldListSpannung2=HoldListSpannung [Start2:Ende2]
        HoldListSpannung3=HoldListSpannung [Start3:Ende3]

        #Hier Abschnitt auswaehlen (auskommentieren)
        if j<3:
            plt.plot(HoldListZeit1, HoldListSpannung1,
                    color=ColorDict[keykey], linestyle="solid",
                    linewidth=1, label=DehnungenDictPlot[keykey])

            plt.plot(HoldListZeit2, HoldListSpannung2,
                    color=ColorDict[keykey], linestyle="solid", linewidth=1)

            plt.plot(HoldListZeit3, HoldListSpannung3,
                    color=ColorDict[keykey], linestyle="solid", linewidth=1)

            leg=plt.legend(loc="lower center", fontsize=Size, ncol=7,
                          frameon=False, borderaxespad=-9, handletextpad=0.2,
                          borderpad=1.5)

            DehnungList.append(HoldListSpannung)
            HoldListZeit=[]
            HoldListSpannung=[]
            DataDict[keykey]=DehnungList
            DehnungList=[]
            MessdatenDict[key]=DataDict
            DataDict={}

# In[28]:
#3. Fitting 1. Abschnitt

# In[29]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+" Auswertung Relaxationsmodell Fit 1"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()

```

```

ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

E_inf=500
E_max=1000
lamb=10
n=1

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        E_max=E_max-50
        #print (E_inf,E_max,lamb,n)
        HoldList=MessdatenDict_logt[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)

                #Aufteilung der Messdaten auf 3 Listen (zum einzeln fitten)
                Start1=0
                Ende1=20
                HoldListZeit1=HoldListZeit[Start1:Ende1]

                #Fit
                t=HoldListZeit1
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                HoldListSpannung1=HoldListSpannung[Start1:Ende1]

                #Fit
                E=HoldListSpannung1
                def fitFunc(t,E_inf,E_max,lamb,n):
                    return E_inf+(E_max-E_inf)*(np.exp(-1*((10**t/lamb)**n)))
                InitialValues=[E_inf,E_max,lamb,n]
                fitParams,fitCovariances = curve_fit(fitFunc,t,E,
                    p0=InitialValues,maxfev=100000,bounds=(0,np.inf))
                Para=[HoldListZeit1[Start1],HoldListZeit1[Ende1],
                    fitParams[0],fitParams[1],fitParams[2],fitParams[3]]
                HoldParameterListe.extend(Para)
                Abw=["0",np.sqrt(fitCovariances[0][0]),
                    np.sqrt(fitCovariances[1][1]),np.sqrt(fitCovariances[2][2])
                    ,np.sqrt(fitCovariances[3][3])]
                HoldAbweichungListe.extend(Abw)
                x=np.linspace(-1,0.9) #x-Werte fuer die Fitfunktion
                if j<3:
                    plt.plot(x,fitFunc(x,fitParams[0],fitParams[1],
                        fitParams[2],fitParams[3]),
                        color=ColorDict[keykey],linestyle="dashed",
                        label="Fit "+DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

```

```

plt.plot (t,E,color=ColorDict[keykey],
          linestyle="solid",label=DehnungenDictPlot[keykey],
          linewidth=1)

leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
              frameon=False,borderaxespad=-9,handletextpad=0.2,
              borderpad=1.5)

#print (key,keykey,fitParams[0],fitParams[1],
        #fitParams[2],fitParams[3])

E_min=fitParams[0]
E_max=fitParams[1]
lamb=fitParams[2]
n=fitParams[3]

DehnungList.append(HoldListSpannung)
HoldListZeit=[]
HoldListSpannung=[]
HoldParameterDict[keykey]=HoldParameterListe
HoldParameterListe=[]
HoldAbweichungDict[keykey]=HoldAbweichungListe
HoldAbweichungListe=[]
DataDict[keykey]=DehnungList
DehnungList=[]
ParameterDict_A1[key]=HoldParameterDict
HoldParameterDict={}
AbweichungDict_A1[key]=HoldAbweichungDict
HoldAbweichungDict={}
MessdatenDict_logt[key]=DataDict
DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[30]:
#3. Fitting 2. Abschnitt

# In[31]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+" Auswertung Relaxationsmodell Fit 2"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

```

```

for key in MessdatenList:
    print (key)
    for keykey in DehnungenList:
        E_inf=500
        E_max=800
        lamb=10
        n=0.5
        #print (E_inf,E_max,lamb,n)
        HoldList=MessdatenDict_logt[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range (len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)

                #Aufteilung der Messdaten auf 3 Listen (zum einzeln fitten)
                Start2=21
                Ende2=250
                HoldListZeit2=HoldListZeit[Start2:Ende2]

                #Fit
                t=HoldListZeit2
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                HoldListSpannung2=HoldListSpannung[Start2:Ende2]

                #Fit
                E=HoldListSpannung2
                def fitFunc(t,E_inf,E_max,lamb,n):
                    return E_inf+(E_max-E_inf)*(np.exp(-1*((10**t)/lamb)**n))
                InitialValues=[E_inf,E_max,lamb,n]
                fitParams,fitCovariances = curve_fit(fitFunc,t,E ,
                    p0=InitialValues,maxfev=100000,bounds=(0,np.inf))
                Para=[HoldListZeit[Start2],HoldListZeit[Ende2],
                    fitParams[0],fitParams[1],fitParams[2],fitParams[3]]
                HoldParameterListe.extend(Para)
                Abw=["0",np.sqrt(fitCovariances[0][0]),
                    np.sqrt(fitCovariances[1][1]),np.sqrt(fitCovariances[2][2])
                    ,np.sqrt(fitCovariances[3][3])]
                HoldAbweichungListe.extend(Abw)
                x=np.linspace(0.5,2) #x-Werte fuer die Fitfunktion
                if j<3:
                    plt.plot(x,fitFunc(x,fitParams[0],fitParams[1],
                        fitParams[2],fitParams[3]),color=ColorDict[keykey],
                        linestyle="dashed",
                        label="Fit "+DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

                    plt.plot (t,E,color=ColorDict[keykey],
                        linestyle="solid",label=DehnungenDictPlot[keykey],
                        linewidth=1)

                    leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
                        frameon=False ,borderaxespad=-9,handletextpad=0.2,
                        borderpad=1.5)

                #print (key,keykey,fitParams[0],fitParams[1],
                    #fitParams[2],fitParams[3])

                E_min=fitParams[0]
                E_max=fitParams[1]
                lamb=fitParams[2]
                n=fitParams[3]

                DehnungList.append(HoldListSpannung)

```

```

        HoldListZeit=[]
        HoldListSpannung=[]
        HoldParameterDict[keykey]=HoldParameterListe
        HoldParameterListe=[]
        HoldAbweichungDict[keykey]=HoldAbweichungListe
        HoldAbweichungListe=[]
        DataDict[keykey]=DehnungList
        DehnungList=[]
        ParameterDict_A2[key]=HoldParameterDict
        HoldParameterDict={}
        AbweichungDict_A2[key]=HoldAbweichungDict
        HoldAbweichungDict={}
        MessdatenDict_logt[key]=DataDict
        DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName, bbox_inches='tight')
plt.show

# In[32]:
#3. Fitting 3. Abschnitt

# In[33]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+" Auswertung Relaxationsmodell Fit 3"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        E_inf=100
        E_max=800
        lamb=100
        n=0.5
        #print (E_inf,E_max,lamb,n)
        HoldList=MessdatenDict_logt[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range (len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)

                #Aufteilung der Messdaten auf 3 Listen (zum einzeln fitten)
                Start3=251
                Ende3=len(HoldListZeit)
                HoldListZeit3=HoldListZeit[Start3:Ende3]

```

```

    #Fit
    t=HoldListZeit3
    DehnungList.append(HoldListZeit)
else:
    HoldListSpannung=HoldList[j]
    #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
    HoldListSpannung3=HoldListSpannung[Start3:Ende3]

    #Fit
    E=HoldListSpannung3
    def fitFunc(t,E_inf,E_max,lamb,n):
        return E_inf+(E_max-E_inf)*(np.exp(-1*((10**t/lamb)**n)))
    InitialValues=[E_inf,E_max,lamb,n]
    fitParams,fitCovariances = curve_fit(fitFunc,t,E ,
        p0=InitialValues,maxfev=100000,bounds=(0,np.inf))
    Para=[HoldListZeit[Start3],HoldListZeit[Ende3-1],
        fitParams[0],fitParams[1],fitParams[2],fitParams[3]]
    HoldParameterListe.extend(Para)
    Abw=["0",np.sqrt(fitCovariances[0][0]),
        np.sqrt(fitCovariances[1][1]),np.sqrt(fitCovariances[2][2])
        ,np.sqrt(fitCovariances[3][3])]
    HoldAbweichungListe.extend(Abw)
    x=np.linspace(1.8,2.5) #x-Werte fuer die Fitfunktion
    if j<3:
        plt.plot(x,fitFunc(x,fitParams[0],fitParams[1],
            fitParams[2],fitParams[3]),color=ColorDict[keykey],
            linestyle="dashed",
            label="Fit "+DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

        plt.plot(t,E,color=ColorDict[keykey],
            linestyle="solid",label=DehnungenDictPlot[keykey],
            linewidth=1)

        leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
            frameon=False,borderaxespad=-9,handletextpad=0.2,
            borderpad=1.5)

    #print (key,keykey,fitParams[0],fitParams[1],
        #fitParams[2],fitParams[3])

    E_min=fitParams[0]
    E_max=fitParams[1]
    lamb=fitParams[2]
    n=fitParams[3]

    DehnungList.append(HoldListSpannung)
    HoldListZeit=[]
    HoldListSpannung=[]
    HoldParameterDict[keykey]=HoldParameterListe
    HoldParameterListe=[]
    HoldAbweichungDict[keykey]=HoldAbweichungListe
    HoldAbweichungListe=[]
    DataDict[keykey]=DehnungList
    DehnungList=[]
    ParameterDict_A3[key]=HoldParameterDict
    HoldParameterDict={}
    AbweichungDict_A3[key]=HoldAbweichungDict
    HoldAbweichungDict={}
    MessdatenDict_logt[key]=DataDict
    DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

```

```

# In[34]:
#4. Messdaten aus Einzel-Fitparametern erstellen

# In[35]:
#neue Zeitachse erstellen
ZeitList=[]
for i in range (Anzahl):
    Zeitwert=Zeitwert+Schritt
    ZeitList.append(Zeitwert)

# In[36]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        for j in range (5):
            #HoldList sind Listen mit Parametern
            #inkl. Start-Zeit,End-Zeit der Abschnitte
            HoldList1=ParameterDict_A1[key][keykey]
            Start1=HoldList1[0+j*6]
            Ende1=HoldList1[1+j*6]
            E_inf1=HoldList1[2+j*6]
            E_max1=HoldList1[3+j*6]
            lamb1=HoldList1[4+j*6]
            n1=HoldList1[5+j*6]

            HoldList2=ParameterDict_A2[key][keykey]
            Start2=HoldList2[0+j*6]
            Ende2=HoldList2[1+j*6]
            E_inf2=HoldList2[2+j*6]
            E_max2=HoldList2[3+j*6]
            lamb2=HoldList2[4+j*6]
            n2=HoldList2[5+j*6]

            HoldList3=ParameterDict_A3[key][keykey]
            Start3=HoldList3[0+j*6]
            Ende3=HoldList3[1+j*6]
            E_inf3=HoldList3[2+j*6]
            E_max3=HoldList3[3+j*6]
            lamb3=HoldList3[4+j*6]
            n3=HoldList3[5+j*6]

```

```

# print ("Start", HoldList[0], "Ende", HoldList[1], "E_inf",
# HoldList[2], "E_max", HoldList[3], "lambda", HoldList[4],
# "n", HoldList[5])

Zaehler=0
for i in range (len(ZeitList)):
    time=math.log10(ZeitList[i])
    if time >= Start1 and time < Ende1:
        t=time
        HoldSpannung=E_inf1+(E_max1-E_inf1)*
            (np.exp(-1*((10**t/lamb1)**n1)))
        SpannungList_Fit.append(HoldSpannung)
        ZeitList_Fit.append(t)
        Zaehler=Zaehler+1
    if time >= Start2 and time < Ende2:
        t=time
        HoldSpannung=E_inf2+(E_max2-E_inf2)*
            (np.exp(-1*((10**t/lamb2)**n2)))
        SpannungList_Fit.append(HoldSpannung)
        ZeitList_Fit.append(t)
        Zaehler=Zaehler+1
    if time >= Start3:
        # print (time)
        t=time
        HoldSpannung=E_inf3+(E_max3-E_inf3)*
            (np.exp(-1*((10**t/lamb3)**n3)))
        SpannungList_Fit.append(HoldSpannung)
        ZeitList_Fit.append(t)
        Zaehler=Zaehler+1
    # print (Zaehler, len(SpannungList_Fit))
if j<1:
    plt.plot(ZeitList_Fit, SpannungList_Fit,
        color=ColorDict[keykey], linestyle="solid",
        linewidth=1, label=DehnungenDictPlot[keykey])

    leg=plt.legend(loc="lower center", fontsize=Size, ncol=7,
        frameon=False, borderaxespad=-9, handletextpad=0.2,
        borderpad=1.5)

    DehnungList.append(ZeitList_Fit)
    DehnungList.append(SpannungList_Fit)
    ZeitList_Fit=[]
    SpannungList_Fit=[]
    DataDict[keykey]=DehnungList
    DehnungList=[]
    MessdatenDict_Fit[key]=DataDict
    DataDict={}

# In[37]:
#5. Messdaten aus Einzel-Fitparametern fitten

# In[38]:
#Formatierung der Diagramme - Kopierversion
#####
PlotSaveName=PlotSaveFileMean+
    " Auswertung Relaxationsmodell Fit komplett NEU"+" .tif"

#Groesse der Abbildung
fig=plt.figure(figsize=(6.30,3.94),dpi=500) #2-spaltig
#fig=plt.figure(figsize=(4.21,2.64),dpi=500) #3-spaltig

#Entfernung des Rahmens
ax = plt.gca()
ax.spines['right'].set_color('none')
ax.spines['top'].set_color('none')

```

```

#Schriftgroesse der Achsen
matplotlib.rc('xtick',labelsize=Size)
matplotlib.rc('ytick',labelsize=Size)

#Beschriftung der Achsen
plt.ylabel("E in N",fontdict=fontlabels)
plt.xlabel("log(t/s)",fontdict=fontlabels)

#Skalierung der Achsen
plt.xlim(-0.5,2.5)
plt.ylim(0,1500)
#####

for key in MessdatenList:
    for keykey in DehnungenList:
        E_inf=100
        E_max=800
        lamb=100
        n=0.5
        HoldList=MessdatenDict_Fit[key][keykey]
        #HoldList ist Liste mit 10 Listen (Anzahl der Messungen)
        for j in range(len(HoldList)):
            if int(j/2)==(j/2): #gerade Zahlen (inkl. 0) sind Zeit
                HoldListZeit=HoldList[j]
                #HoldListZeit ist Spalte der Messdaten (Zeit)
                t=HoldListZeit
                DehnungList.append(HoldListZeit)
            else:
                HoldListSpannung=HoldList[j]
                #HoldListSpannung ist Spalte der Messdaten (Spannung)
                DehnungList.append(HoldListSpannung)

        #Fit
        E=HoldListSpannung
        def fitFunc(t,E_inf,E_max,lamb,n):
            return E_inf+(E_max-E_inf)*(np.exp(-1*((10**t/lamb)**n)))
        InitialValues=[E_inf,E_max,lamb,n]
        fitParams,fitCovariances = curve_fit(fitFunc,t,E ,
            p0=InitialValues,maxfev=100000,bounds=(0,np.inf))
        Para=[fitParams[0],fitParams[1],fitParams[2],fitParams[3]]
        HoldParameterListe.extend(Para)
        Abw=["0",np.sqrt(fitCovariances[0][0]),
            np.sqrt(fitCovariances[1][1]),np.sqrt(fitCovariances[2][2]),
            np.sqrt(fitCovariances[3][3])]
        HoldAbweichungListe.extend(Abw)

        #E_min=fitParams[0]
        #E_max=fitParams[1]
        #lamb=fitParams[2]
        #n=fitParams[3]

        #print (key,keykey,fitParams[0],fitParams[1],
            #fitParams[2],fitParams[3])

        x=np.linspace(-1,2.6) #x-Werte fuer die Fitfunktion
        if j<3:
            plt.plot(x,fitFunc(x,fitParams[0],fitParams[1],
                fitParams[2],fitParams[3]),color=ColorDict[keykey],
                linestyle="dashed",
                label="Fit "+DehnungenDictPlot[keykey],linewidth=1)

            plt.plot(t,E,color=ColorDict[keykey],
                linestyle="solid",label=DehnungenDictPlot[keykey],
                linewidth=1)

```

```

        leg=plt.legend(loc="lower center",fontsize=Size,ncol=7,
            frameon=False,borderaxespad=-9,handletextpad=0.2,
            borderpad=1.5)

        HoldParameterDict[keykey]=HoldParameterListe
        HoldParameterListe=[]
        #print (HoldParameterDict)
        HoldAbweichungDict[keykey]=HoldAbweichungListe
        HoldAbweichungListe=[]
        DataDict[keykey]=DehnungList
        DehnungList=[]
        ParameterDict[key]=HoldParameterDict
        HoldParameterDict={}
        AbweichungDict[key]=HoldAbweichungDict
        HoldAbweichungDict={}
        MessdatenDict_Fit[key]=DataDict
        DataDict={}

plt.savefig(PlotSaveName,bbox_inches='tight')
plt.show

# In[39]:
#6. Modell-Parameter in Template schreiben

# In[40]:
#Template vorbereiten

#Ueberpruefung worksheet vorhanden, dann loeschen,
#sonst werden neue Daten nur angehangen
sheet=ParameterWorkbook.sheetnames #sheet ist Liste mit sheet-Namen
for j in range(len(sheet)):
    if sheet[j] == "Fitparameter":
        del ParameterWorkbook ["Fitparameter"]

#worksheet erstellen
ParameterWorksheet=ParameterWorkbook.create_sheet("Fitparameter")
ParameterWorksheet.title="Fitparameter"
active=ParameterWorkbook["Fitparameter"]

#Titelzeilen definieren,1. Spalte leer
Behandlung=[""]
for key in MessdatenList:
    Behandlung.append(key)
    for i in range(19):
        Behandlung.append("")

Dehnung=[""]
for i in range(len(MessdatenList)):
    for keykey in DehnungenList:
        Dehnung.append(keykey)
        for i in range(4):
            Dehnung.append("")

Messung=[""]
Nummern=["1","2","3","4","5"]
for key in MessdatenList:
    for i in range(len(DehnungenList)):
        Messung.extend(Nummern)

#Ititelzeilen schreiben
ParameterWorksheet.append(Behandlung)
ParameterWorksheet.append(Dehnung)
ParameterWorksheet.append(Messung)

```

### A3.4 Validierung für semikristalline Fasern

Tabelle A6: Modellparameter für Monofilament *MF-I* (4 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  and  $E(\bar{\lambda})$ .

| $\varepsilon_i$<br>in % | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}_i$<br>in s | $n$<br>—    | $E_{\min}$<br>in MPa | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa |
|-------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------|----------------------|------------------------------|
| 0,5                     | 7311 ± 196      | 482 ± 1069           | 10 347 ± 4609             | 0,25 ± 0,02 | -1446                | 2997                         |
| 0,7                     | 6633 ± 113      | 459 ± 1024           | 4753 ± 2324               | 0,26 ± 0,03 | -1360                | 2733                         |
| 0,9                     | 6498 ± 83       | 0 ± 0                | 4256 ± 1135               | 0,26 ± 0,01 | -1431                | 2387                         |
| 1,1                     | 6001 ± 120      | 610 ± 512            | 817 ± 445                 | 0,29 ± 0,01 | -1324                | 2590                         |
| 1,3                     | 5790 ± 83       | 934 ± 542            | 298 ± 145                 | 0,28 ± 0,02 | -1152                | 2718                         |
| 1,5                     | 5203 ± 83       | 866 ± 173            | 74 ± 8                    | 0,26 ± 0,01 | -955                 | 2462                         |
| 1,7                     | 5368 ± 151      | 1047 ± 143           | 22 ± 4                    | 0,23 ± 0,01 | -842                 | 2635                         |

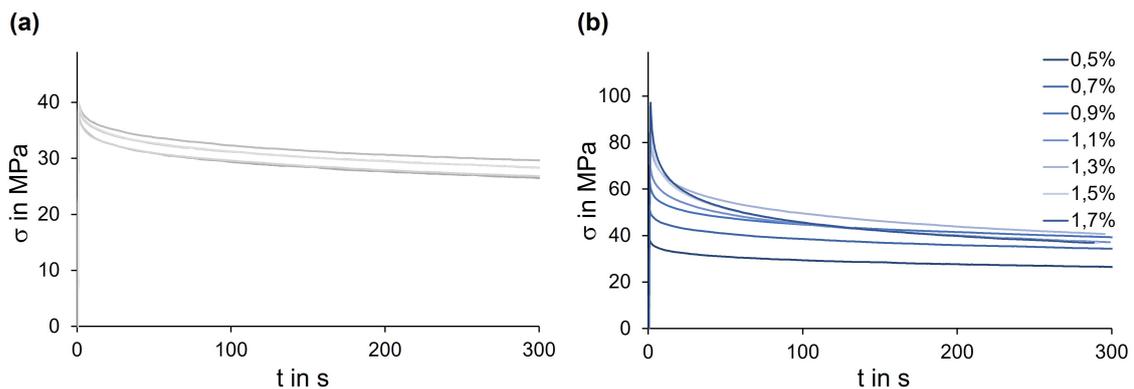


Abbildung A3: Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament *MF-I*. Darstellung von (a) fünf Wiederholungsmessungen bei  $\varepsilon = 1,3\%$  und (b) Einzelmessungen für verschiedene Dehnungen  $\varepsilon_i$ .

### A3.5 Validierung für Fasern aus Polymer-Blends

#### PLA-Blend MF-I-30

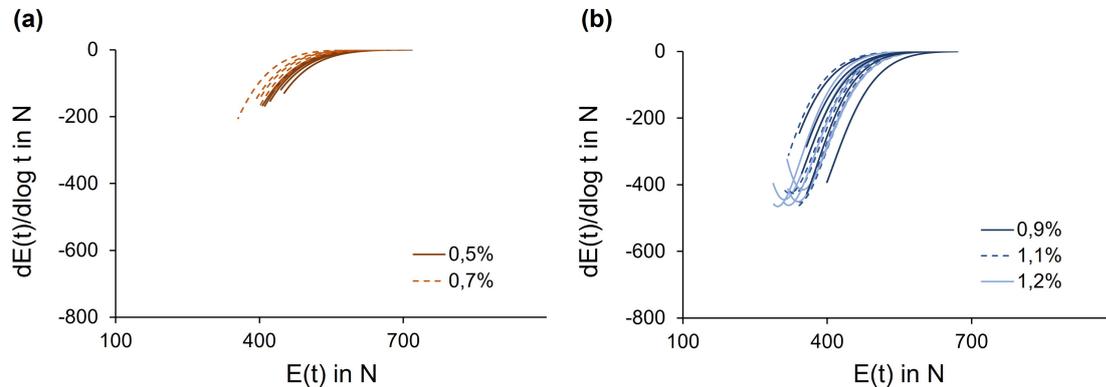


Abbildung A4: Ableitung der Messdaten für Monofilament *MF-I-30* nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon_i$  wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt.

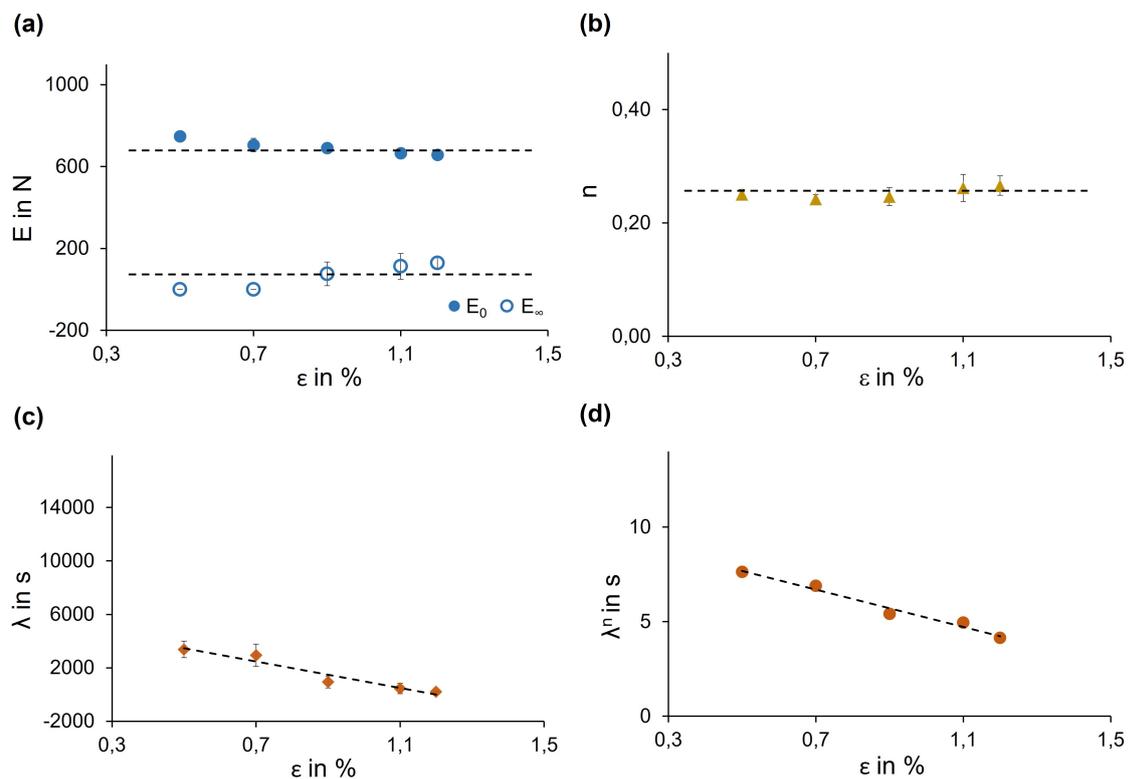


Abbildung A5: Modellparameter (a)  $E_0$ ,  $E_\infty$ , (b)  $n$ , (c)  $\bar{\lambda}_i$  und (d)  $(\bar{\lambda}_i)^n$  für Monofilament *MF-I-30* nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten.

**PLA-Blend MF-I-E**

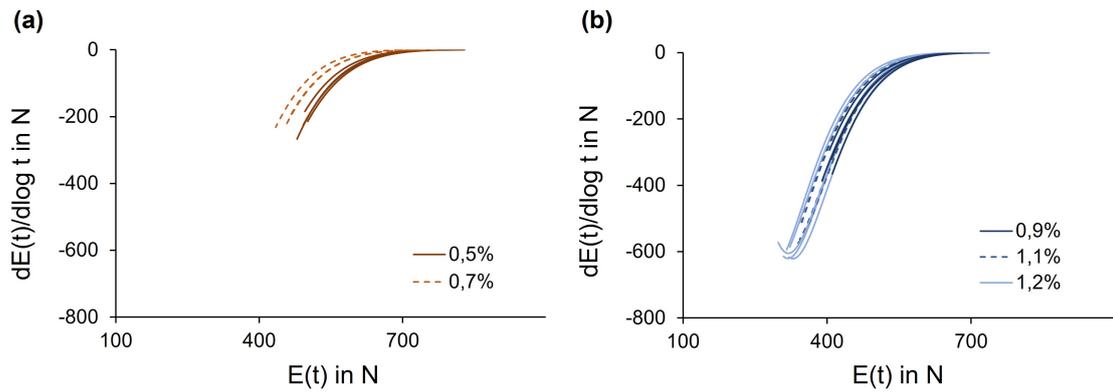


Abbildung A6: Ableitung der Messdaten für Monofilament *MF-I-E* nach dem neuen Relaxationsmodell. In In Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon_i$  wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt.

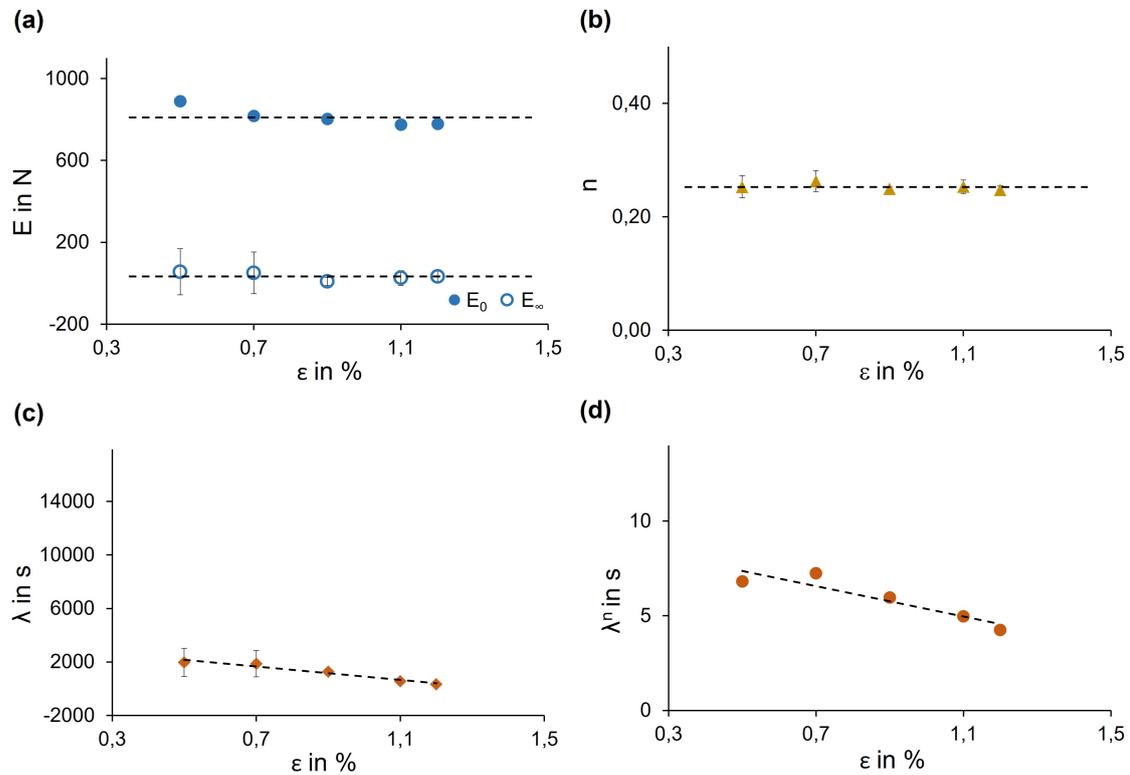


Abbildung A7: Modellparameter (a)  $E_0$ ,  $E_\infty$ , (b)  $n$ , (c)  $\bar{\lambda}_i$  und (d)  $(\bar{\lambda}_i)^n$  für Monofilament *MF-I-E* nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten.

## PLA-Blend MF-I-K

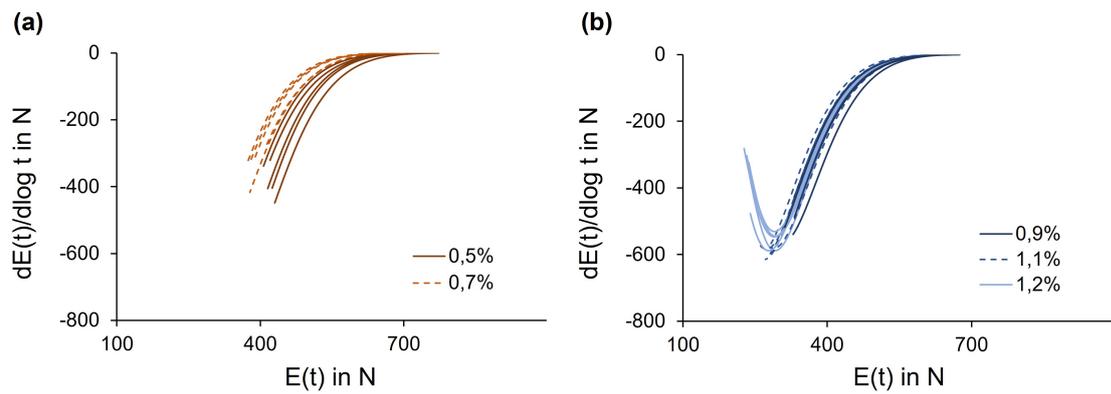


Abbildung A8: Ableitung der Messdaten für Monofilament *MF-I-K* nach dem neuen Relaxationsmodell. In In Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon_i$  wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt.

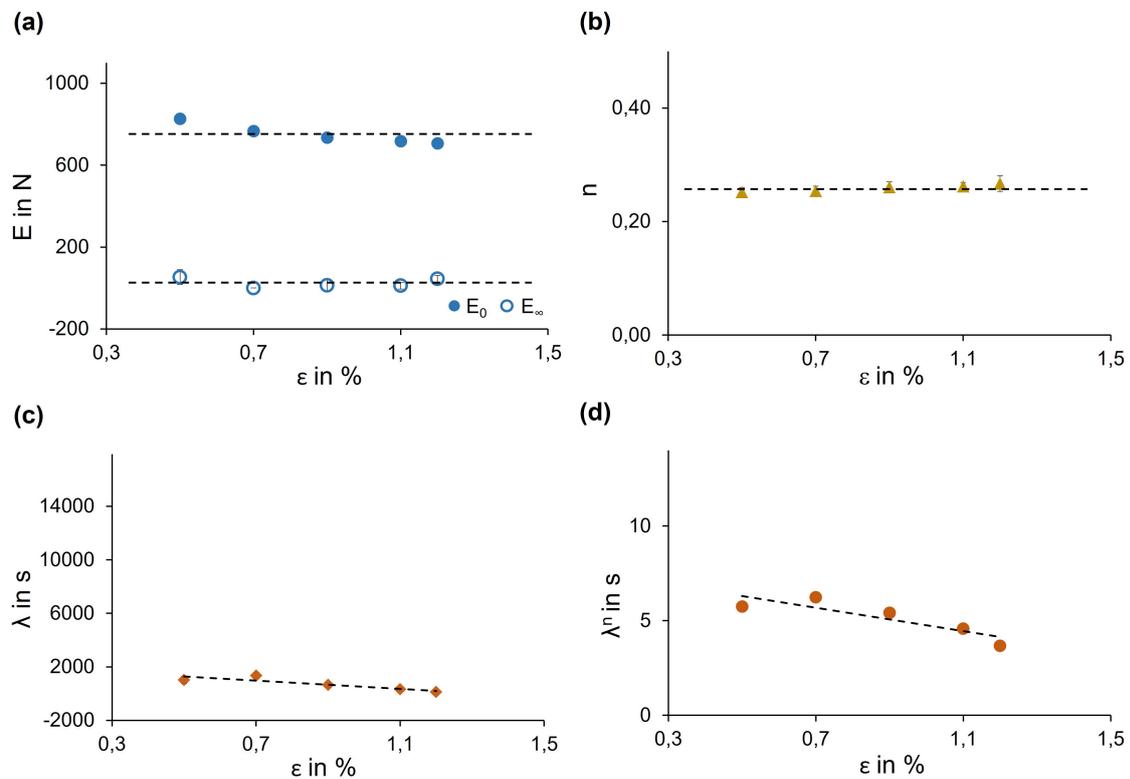


Abbildung A9: Modellparameter (a)  $E_0$ ,  $E_\infty$ , (b)  $n$ , (c)  $\bar{\lambda}_i$  und (d)  $(\bar{\lambda}_i)^n$  für Monofilament *MF-I-K* nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten.

**Modellparameter**Tabelle A7: Modellparameter für Monofilament *MF-I-20* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  and  $E(\bar{\lambda}_i)$ .

| $\varepsilon_i$<br>in % | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}_i$<br>in s | $n$<br>–    | $E_{\min}$<br>in MPa | $E(\bar{\lambda}_i)$<br>in MPa |
|-------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 0,5                     | 5594 ± 79       | 284 ± 536            | 2797 ± 991                | 0,24 ± 0,01 | –1080                | 2238                           |
| 0,7                     | 5287 ± 79       | 0 ± 0                | 3459 ± 677                | 0,25 ± 0,01 | –1120                | 1946                           |
| 0,9                     | 5066 ± 142      | 567 ± 607            | 1209 ± 651                | 0,25 ± 0,01 | –953                 | 2222                           |
| 1,1                     | 4790 ± 79       | 228 ± 323            | 836 ± 268                 | 0,24 ± 0,01 | –927                 | 1907                           |
| 1,2                     | 4696 ± 95       | 173 ± 173            | 484 ± 116                 | 0,24 ± 0,01 | –919                 | 1836                           |

Tabelle A8: Modellparameter für Monofilament *MF-I-30* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  and  $E(\bar{\lambda}_i)$ .

| $\varepsilon_i$<br>in % | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}_i$<br>in s | $n$<br>–    | $E_{\min}$<br>in MPa | $E(\bar{\lambda}_i)$<br>in MPa |
|-------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 0,5                     | 5505 ± 162      | 0 ± 0                | 3226 ± 642                | 0,25 ± 0,01 | –1166                | 2022                           |
| 0,7                     | 5156 ± 211      | 0 ± 0                | 2850 ± 757                | 0,24 ± 0,01 | –1048                | 1900                           |
| 0,9                     | 4920 ± 211      | 617 ± 471            | 945 ± 450                 | 0,25 ± 0,02 | –911                 | 2200                           |
| 1,1                     | 4717 ± 138      | 917 ± 512            | 454 ± 390                 | 0,26 ± 0,02 | –837                 | 2314                           |
| 1,2                     | 4612 ± 171      | 1047 ± 227           | 211 ± 39                  | 0,27 ± 0,02 | –815                 | 2355                           |

Tabelle A9: Modellparameter für Monofilament *MF-I-E* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  and  $E(\bar{\lambda}_i)$ .

| $\varepsilon_i$<br>in % | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}_i$<br>in s | $n$<br>–    | $E_{\min}$<br>in MPa | $E(\bar{\lambda}_i)$<br>in MPa |
|-------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 0,5                     | 6188 ± 69       | 346 ± 769            | 2087 ± 948                | 0,25 ± 0,02 | –1237                | 2498                           |
| 0,7                     | 5703 ± 92       | 315 ± 699            | 1951 ± 878                | 0,26 ± 0,02 | –1187                | 2298                           |
| 0,9                     | 5442 ± 54       | 69 ± 154             | 1279 ± 199                | 0,25 ± 0,00 | –1138                | 2045                           |
| 1,1                     | 5119 ± 23       | 200 ± 277            | 566 ± 156                 | 0,25 ± 0,01 | –1042                | 2006                           |
| 1,2                     | 5019 ± 69       | 254 ± 231            | 347 ± 136                 | 0,25 ± 0,01 | –1009                | 2006                           |

Tabelle A10: Modellparameter für Monofilament *MF-I-K* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter  $E_{\min}$  und  $E(\bar{\lambda}_i)$ .

| $\varepsilon_i$<br>in % | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}_i$<br>in s | $n$<br>—    | $E_{\min}$<br>in MPa | $E(\bar{\lambda}_i)$<br>in MPa |
|-------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 0,5                     | 5382 ± 96       | 318 ± 288            | 1089 ± 287                | 0,25 ± 0,01 | -1072                | 2181                           |
| 0,7                     | 5042 ± 118      | 52 ± 111             | 1255 ± 282                | 0,26 ± 0,01 | -1099                | 1885                           |
| 0,9                     | 4724 ± 81       | 96 ± 207             | 650 ± 162                 | 0,26 ± 0,01 | -1019                | 1796                           |
| 1,1                     | 4502 ± 67       | 81 ± 126             | 330 ± 72                  | 0,26 ± 0,01 | -974                 | 1708                           |
| 1,2                     | 4295 ± 22       | 340 ± 118            | 130 ± 21                  | 0,27 ± 0,01 | -905                 | 1796                           |

## A4 Anhang zu 4.2 Monofilamente

### A4.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab

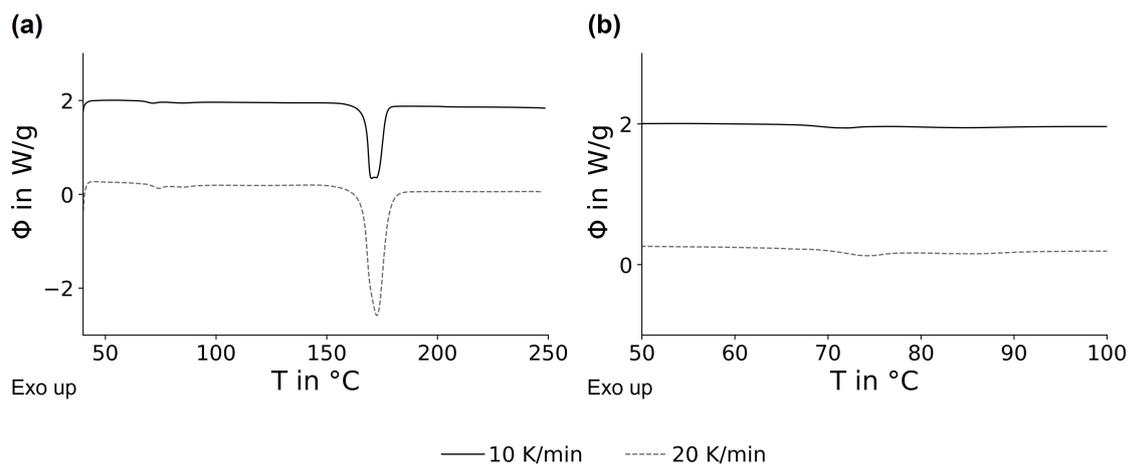


Abbildung A10: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament *MF-I* für verschiedene Aufheizraten. Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und (b) des Bereiches um den Glasübergang bei  $T_G$ .

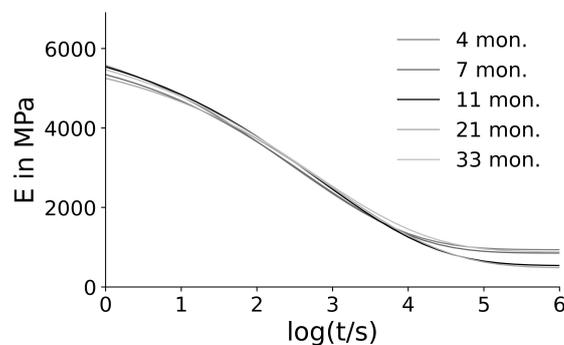


Abbildung A11: RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament *MF-I* nach Lagerung bei unkontrollierter  $R/T$  über mehrere Monate.

## A4.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen

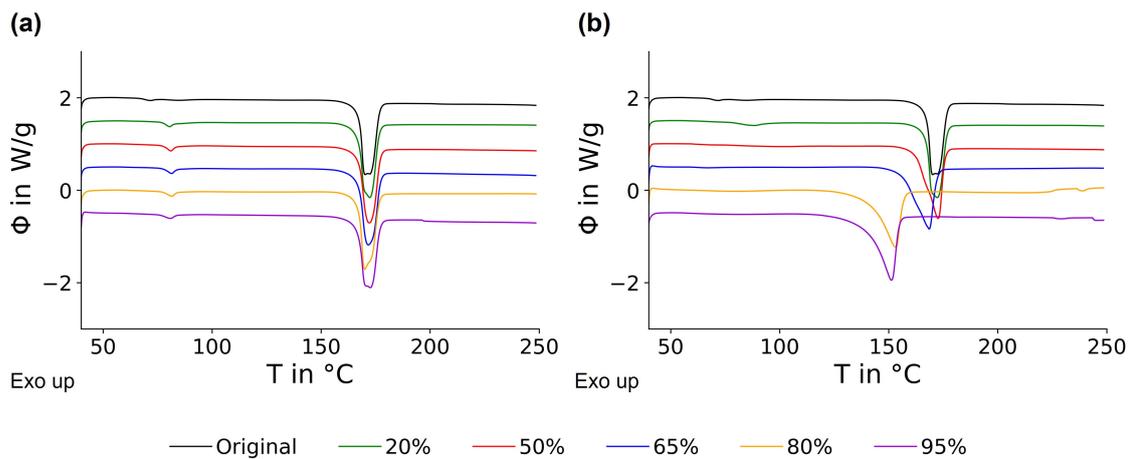


Abbildung A12: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei (a)  $T = 50\text{ °C}$  sowie (b)  $T = 70\text{ °C}$  und variierter  $RH$ .

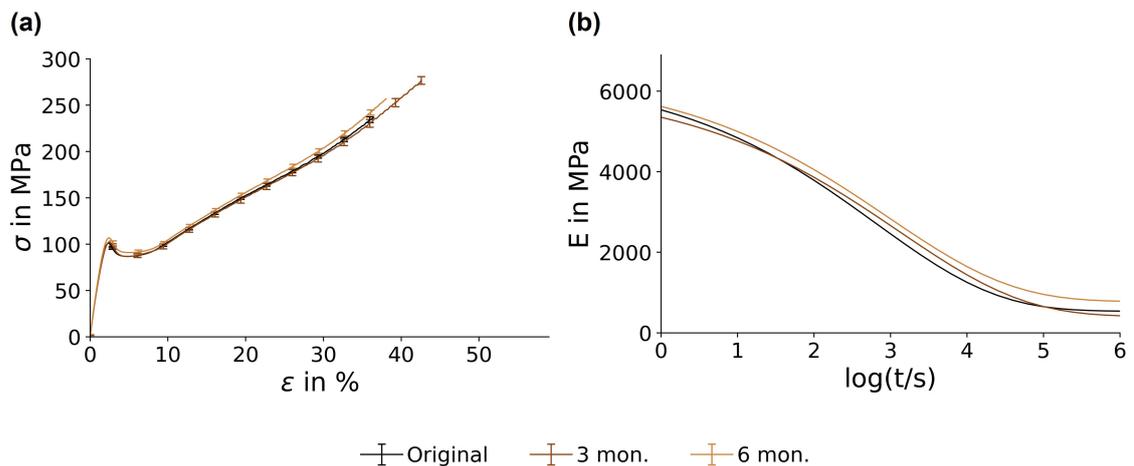


Abbildung A13: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Lagerung bei  $T = 20\text{ °C}$ ,  $RH = 60\%$  über mehrere Monate. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) **RMCs** nach dem neuen Relaxationsmodell.

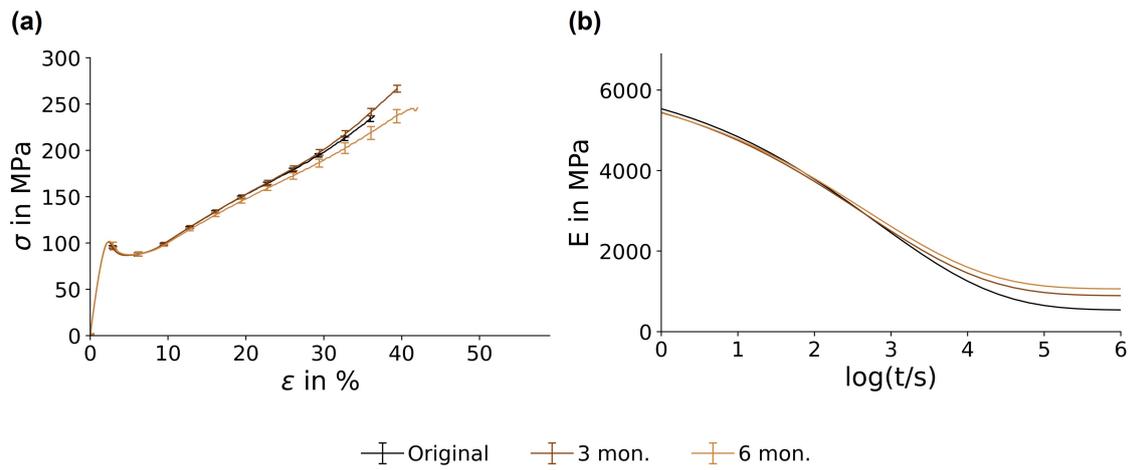


Abbildung A14: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Lagerung bei unkontrollierter  $RT$  und  $RH = 100\%$  über mehrere Monate. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b)  $RMCs$  nach dem neuen Relaxationsmodell.

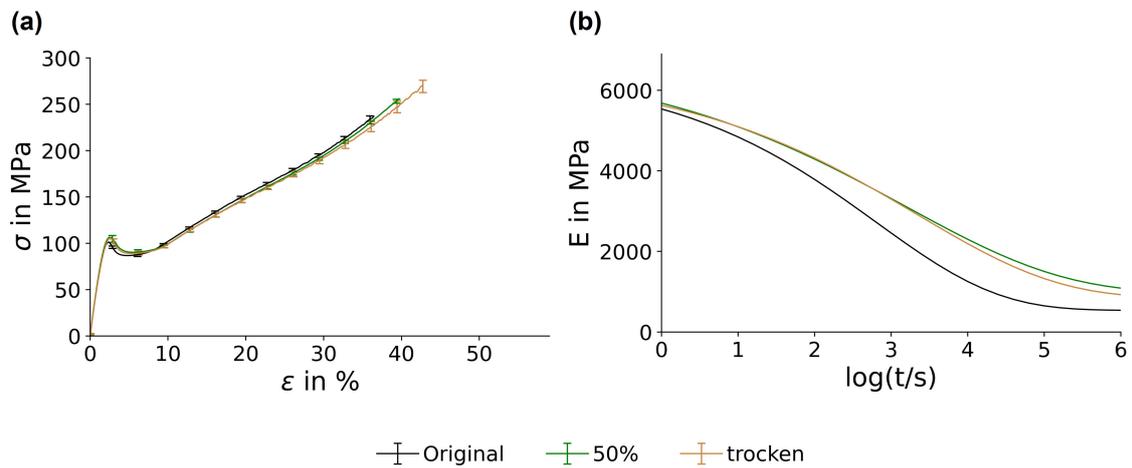


Abbildung A15: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und variierter  $RH$  für  $t_d = 14\text{ d}$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b)  $RMCs$  nach dem neuen Relaxationsmodell.

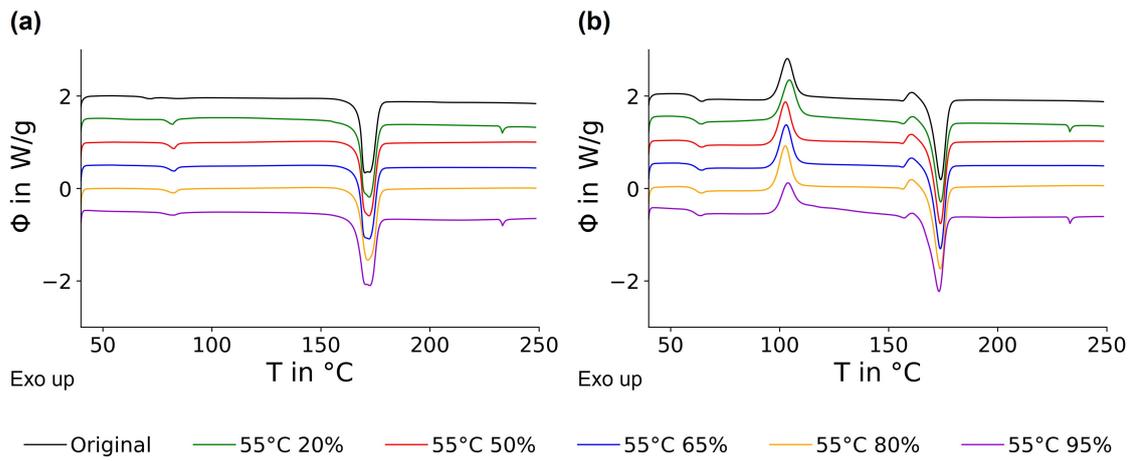


Abbildung A16: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 55\text{ °C}$  und variierter *RH* der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

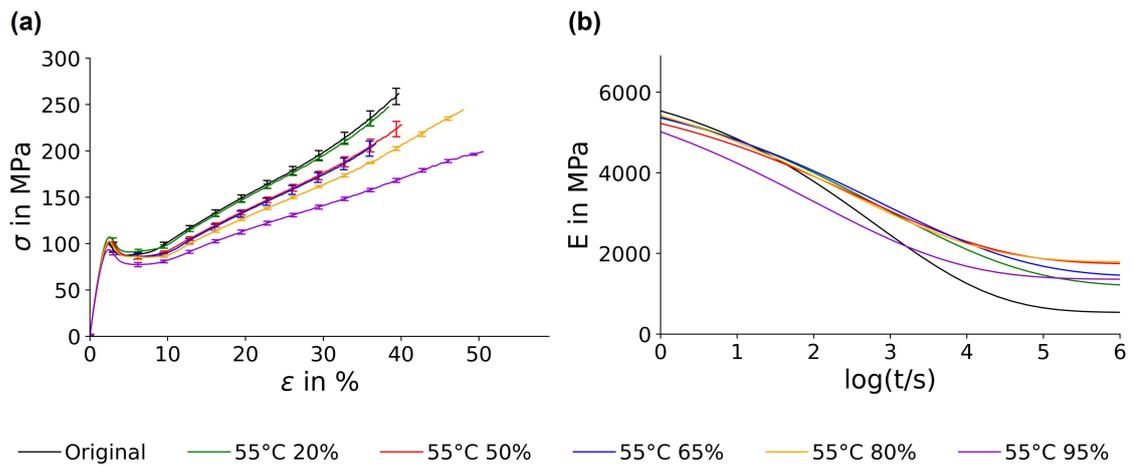


Abbildung A17: Mechanische Eigenschaften für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 55\text{ °C}$  und variierter *RH*. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell.

### A4.3 Zeitabhängigkeit der künstlichen Alterung

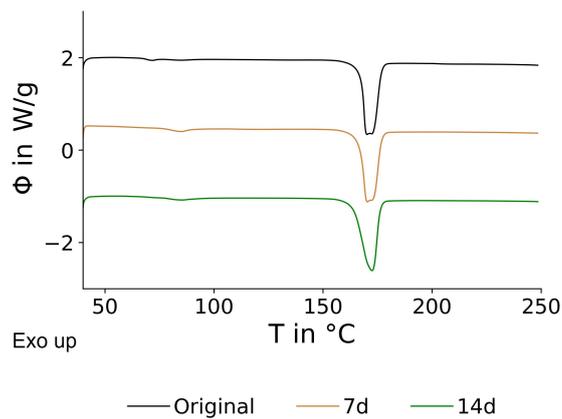


Abbildung A18: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei  $T = 60\text{ °C}$ ,  $RH = 80\%$  mit variiertes  $t_d$ .

### A4.4 Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit durch *self-reinforcement effect*

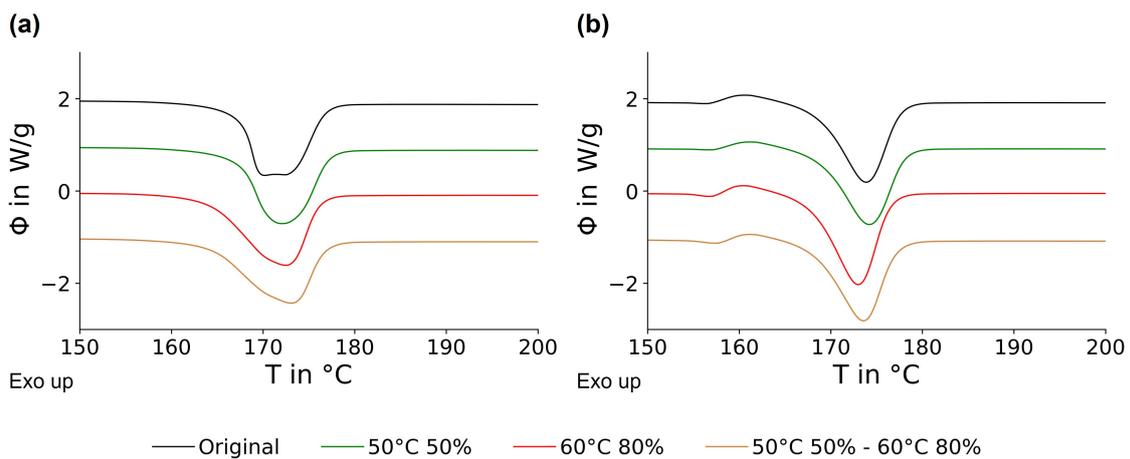


Abbildung A19: Wärmestromkurven für Monofilament *MF-I* nach Alterung variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $RH = 50\%$ . Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei  $T_M$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

## A5 Anhang zu 4.3 Monofilamente aus PLA-Blends

### A5.1 Verarbeitung im industriellen Maßstab

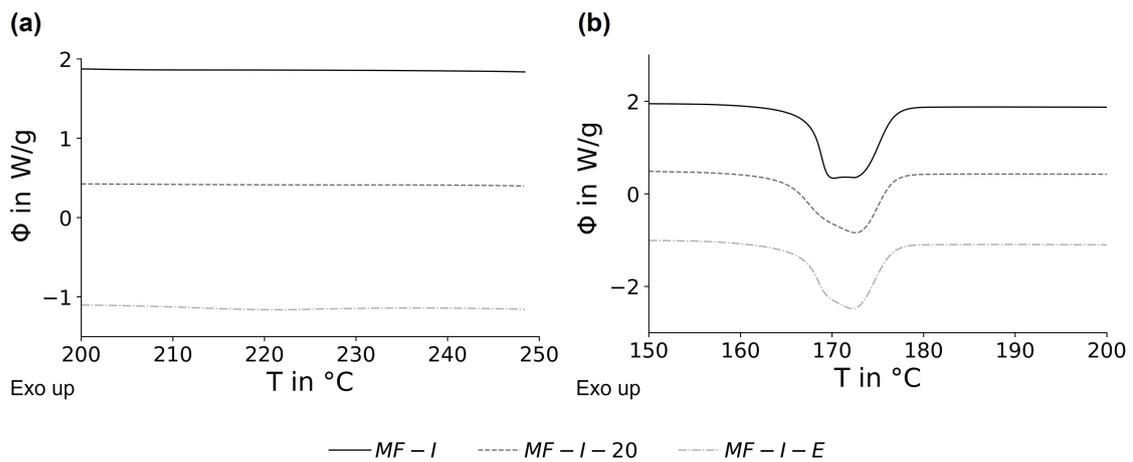


Abbildung A20: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente *MF-I*, *MF-I-20* und *MF-I-E*. Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei  $T_M$  für (a) den Stereokomplex und (b) den Homokomplex.

### A5.2 Hydrolysebeständigkeit unter Anwendungsbedingungen

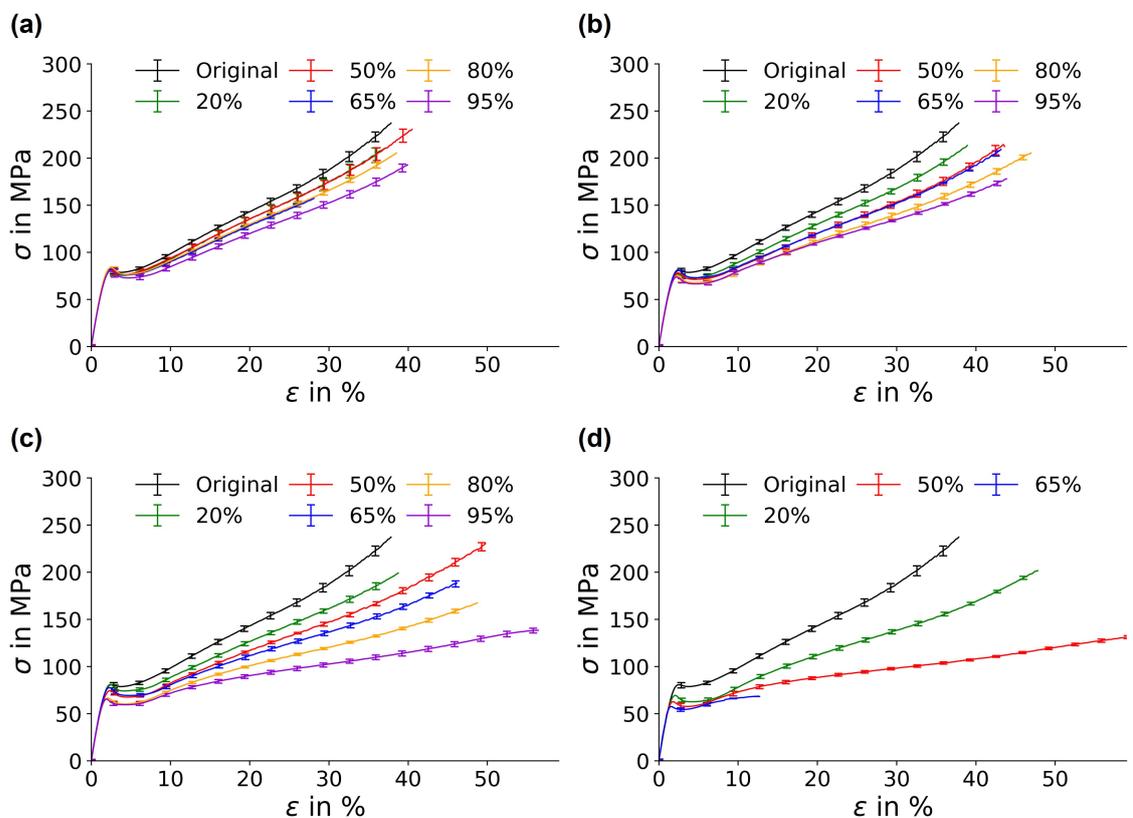


Abbildung A21: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament *MF-I-20* nach Alterung bei (a)  $T = 50\text{ °C}$ , (b)  $T = 55\text{ °C}$ , (c)  $T = 60\text{ °C}$  sowie (d)  $T = 70\text{ °C}$  und variierter *RH*.

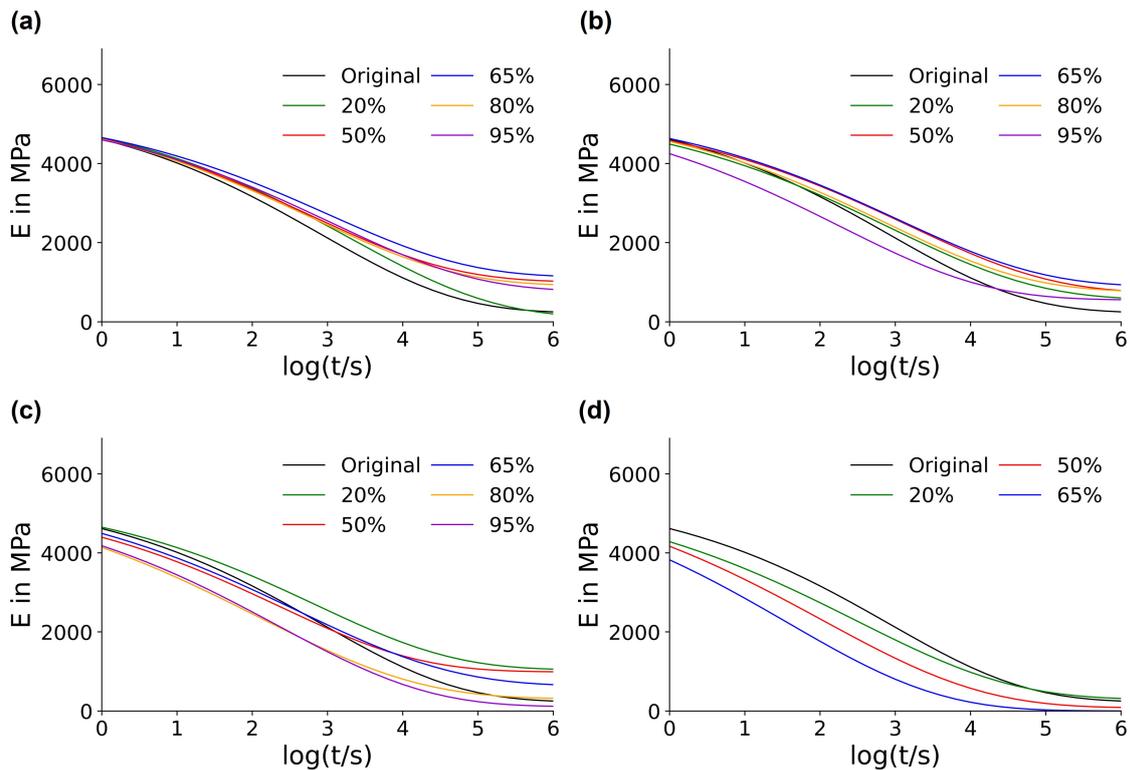


Abbildung A22: RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament  $MF-I-20$  nach Alterung bei (a)  $T = 50^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 55^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 60^\circ\text{C}$  sowie (d)  $T = 70^\circ\text{C}$  und variierter  $RH$ .

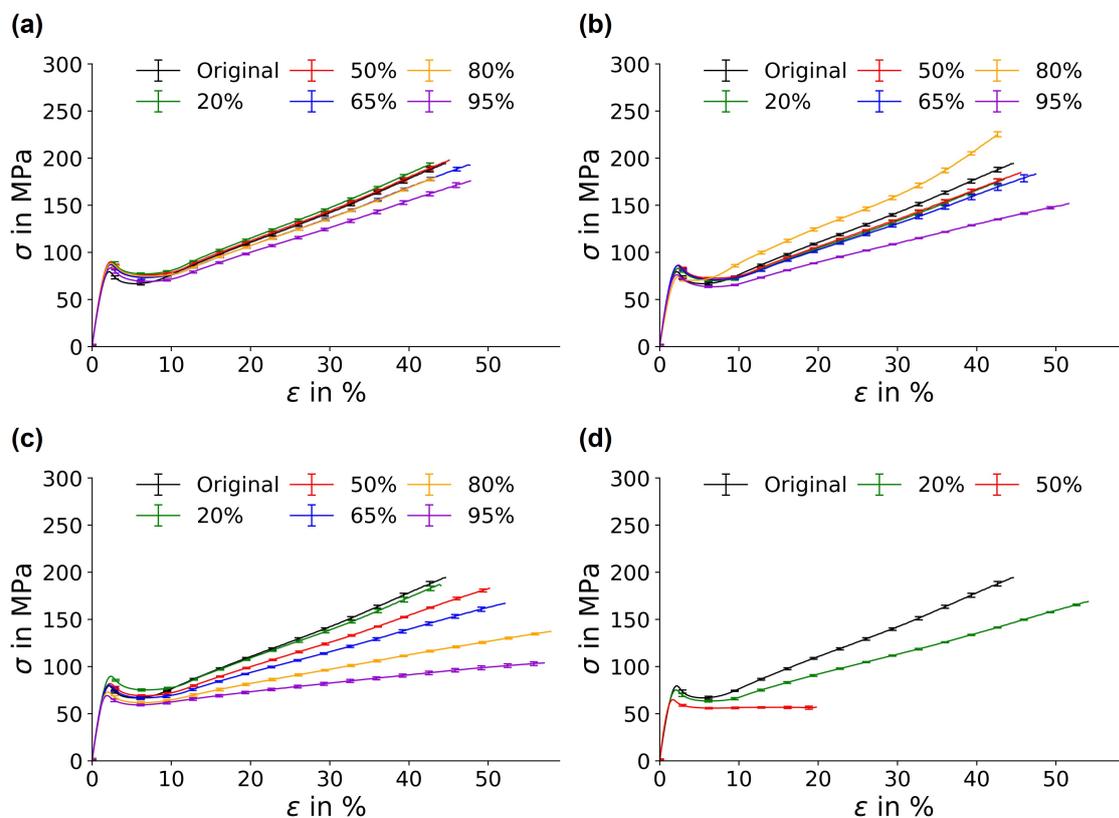


Abbildung A23: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament  $MF-I-E$  nach Alterung bei (a)  $T = 50^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 55^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 60^\circ\text{C}$  sowie (d)  $T = 70^\circ\text{C}$  und variierter  $RH$ .

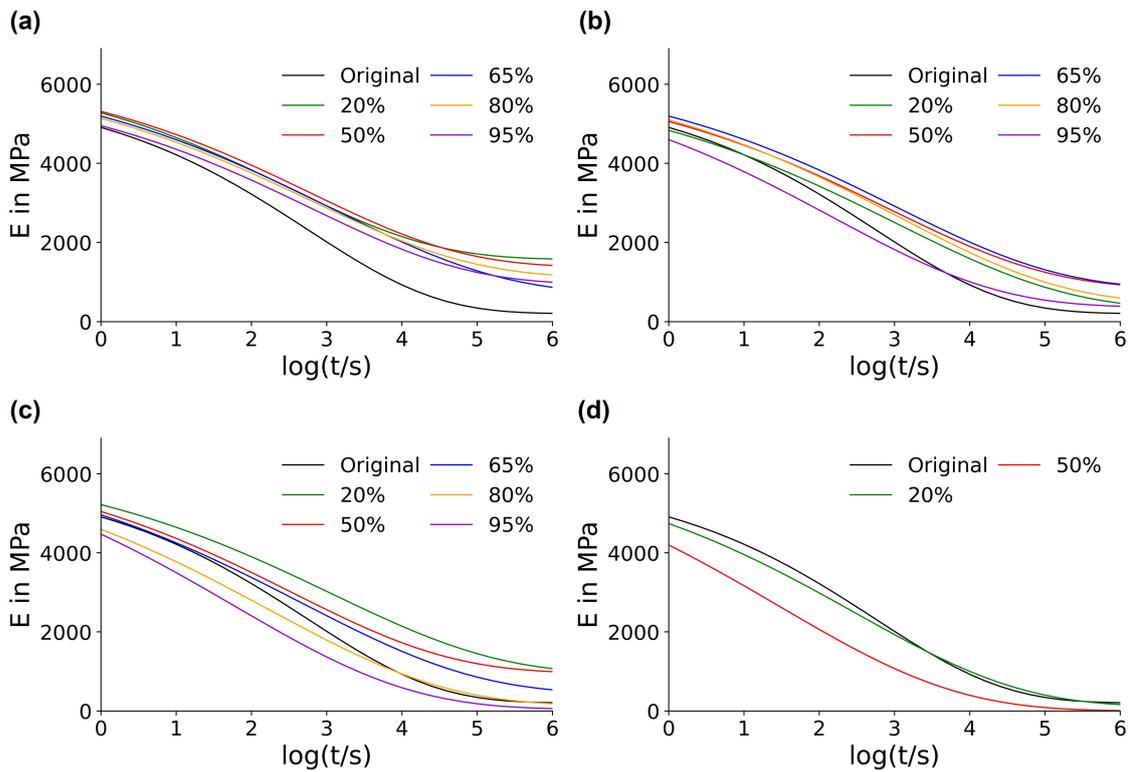


Abbildung A24: RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament *MF-I-E* nach Alterung bei (a)  $T = 50^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 55^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 60^\circ\text{C}$  sowie (d)  $T = 70^\circ\text{C}$  und variierter *RH*.

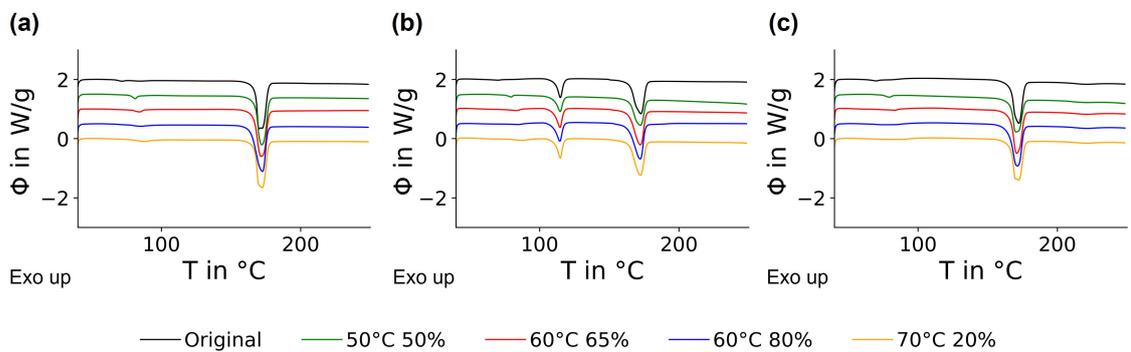


Abbildung A25: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente (a) *MF-I*, (b) *MF-I-20* und (c) *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

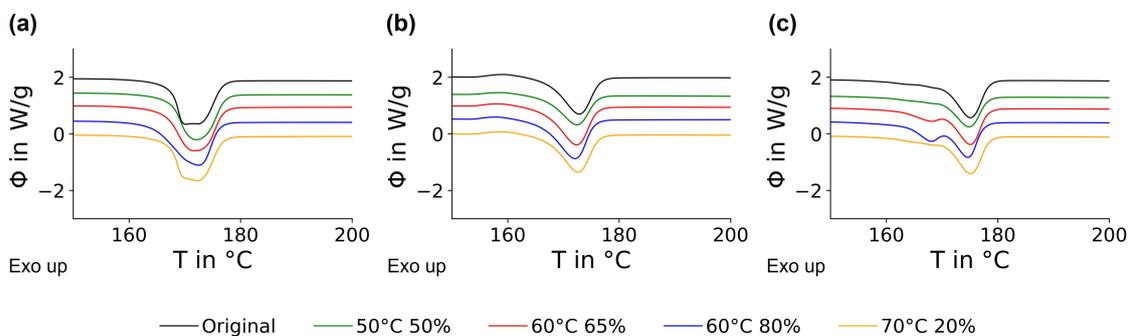


Abbildung A26: Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) *MF-I*, (b) *MF-I-20* und (c) *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei  $T_M$ .

### A5.3 Variation der Zusammensetzung von PLA-Blends

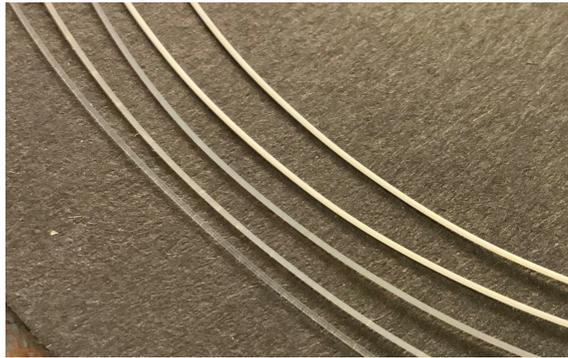


Abbildung A27: Aufnahmen von den Monofilamenten *MF-I*, *MF-I-20*, *MF-I-30*, *MF-I-E* und *MF-I-K* (von links nach rechts).

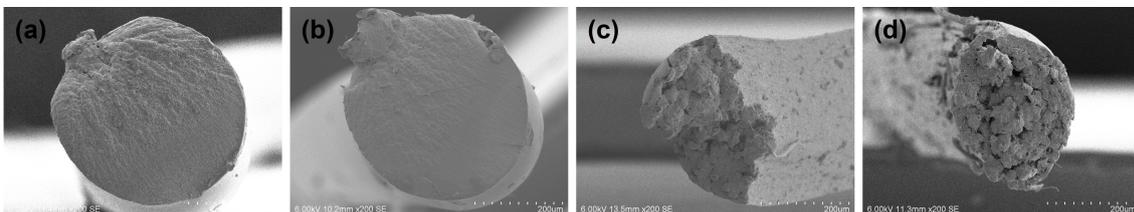


Abbildung A28: REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) *MF-I-20*, (b) *MF-I-30*, (c) *MF-I-E* und (d) *MF-I-K*.

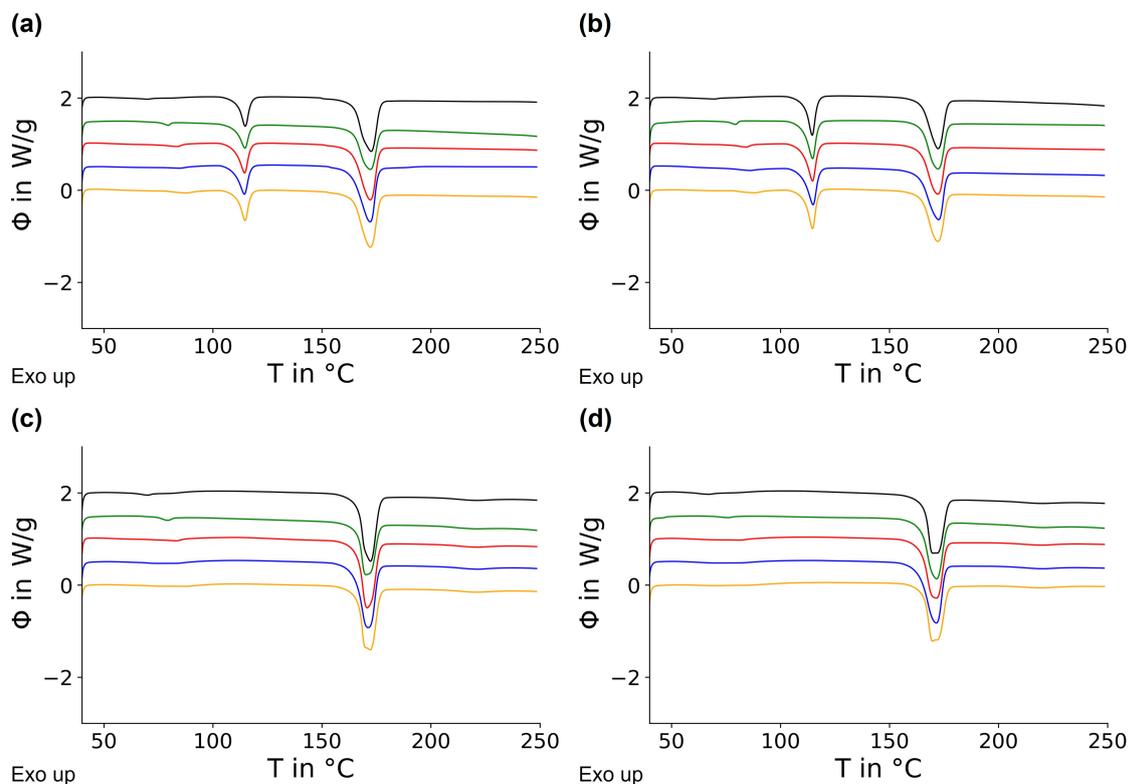


Abbildung A29: Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente (a) *MF-I-20*, (b) *MF-I-30*, (c) *MF-I-E* und (d) *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

### A6 Anhang zu 4.4 Spinnvliesstoffe aus PLA und PLA-Blends

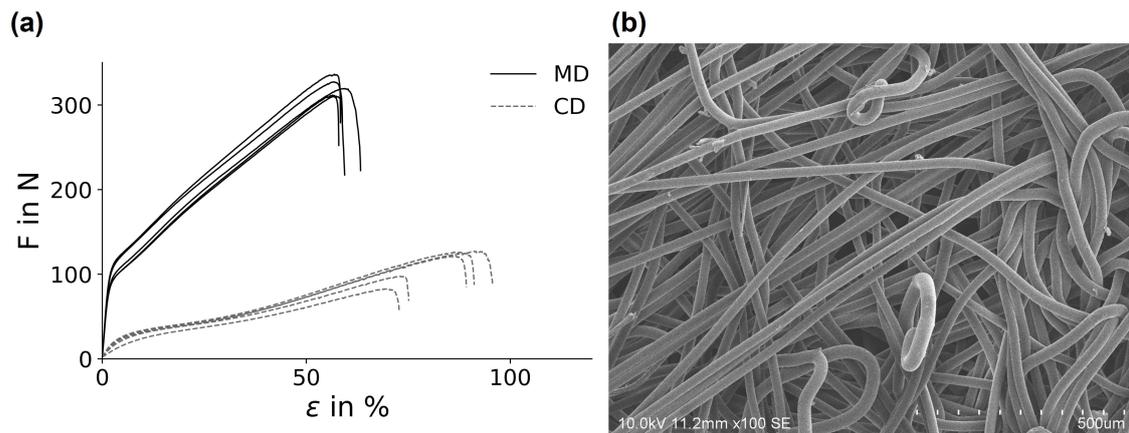


Abbildung A30: (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- (*MD*), Querrichtung (*CD*) und (b) REM-Aufnahme für Spinnvliesstoff *SV-L*.

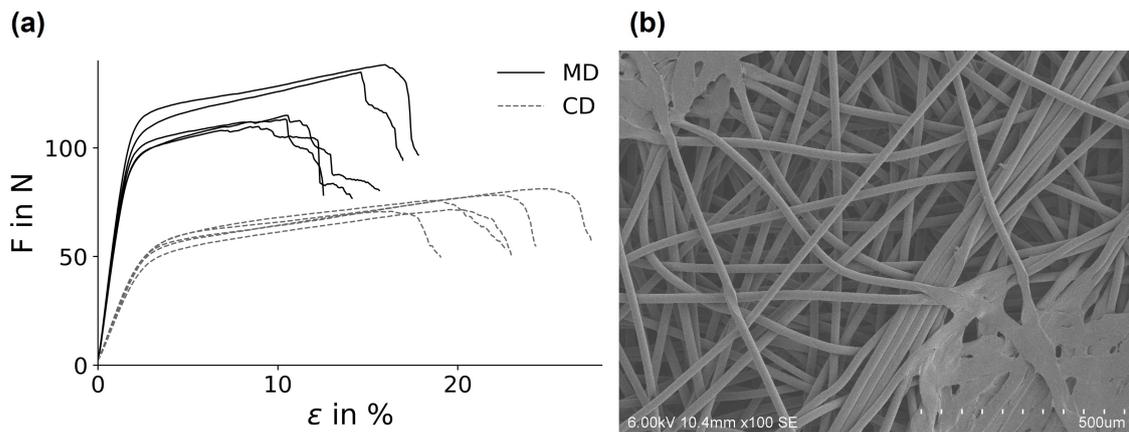


Abbildung A31: (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- (*MD*), Querrichtung (*CD*) und (b) REM-Aufnahme für Spinnvliesstoff *SV-I-7*.

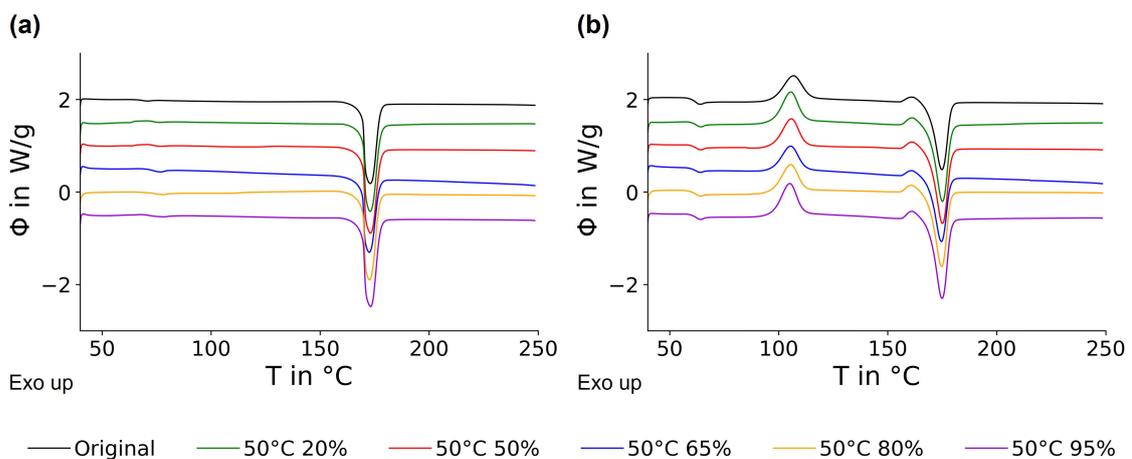


Abbildung A32: Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff *NV-L* nach Alterung bei  $T = 50\text{ °C}$  und variierter *RH* der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

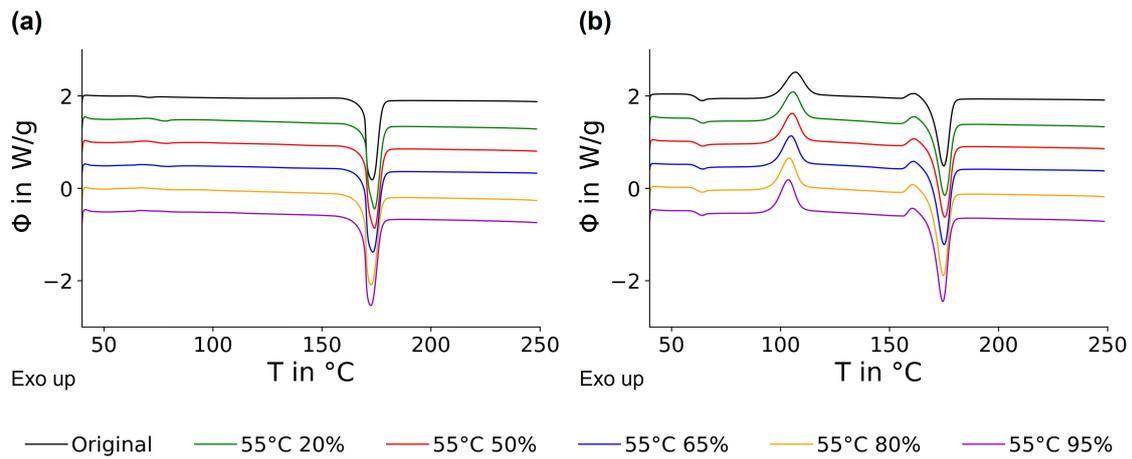


Abbildung A33: Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff NV-L nach Alterung bei  $T = 55\text{ °C}$  und variiertes  $RH$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

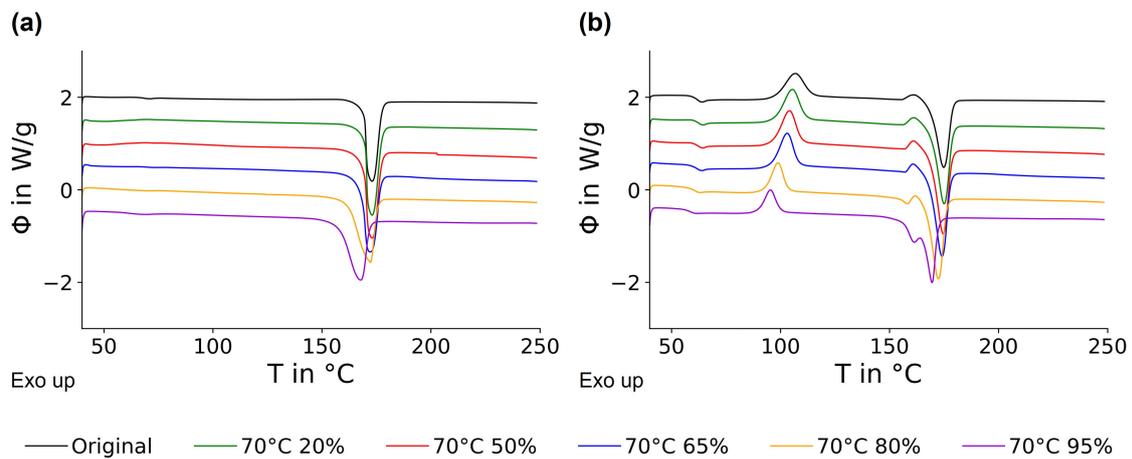


Abbildung A34: Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff NV-L nach Alterung bei  $T = 70\text{ °C}$  und variiertes  $RH$  der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung.

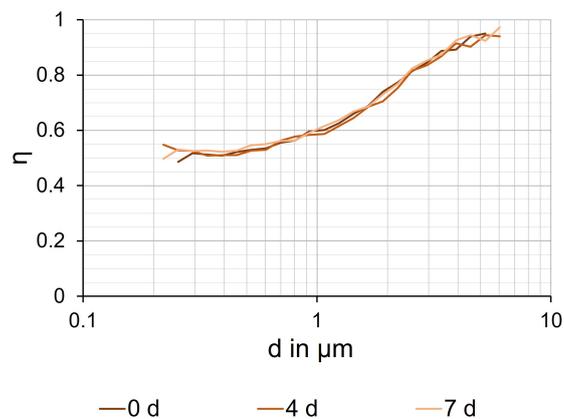


Abbildung A35: Abscheidegrade für Spinnvliesstoff SV-L (3-lagig) nach Alterung im Luftstrom (*in-situ*) bei  $T = 23\text{ °C}$ ,  $RH = 50\%$  mit variiertes  $t_d$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit KCl.

## A7 Messdaten zu Monofilamenten aus PLA und PLA-Blends

### A7.1 Durchmesser

Tabelle A11: Durchmesser für die Monofilamente aus PLA und PLA-Blends nach Alterung bei variierten Klimabedingungen.

| Alterung<br>bei | <i>MF-I</i><br>in mm | <i>MF-I-20</i><br>in mm | <i>MF-I-30</i><br>in mm | <i>MF-I-E</i><br>in mm | <i>MF-K</i><br>in mm |
|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|
| Original        | 0,409 ± 0,004        | 0,402 ± 0,006           | 0,396 ± 0,010           | 0,407 ± 0,004          | 0,405 ± 0,006        |
| 50 °C 20 %      | 0,411 ± 0,004        | 0,399 ± 0,007           | 0,401 ± 0,009           | 0,397 ± 0,005          | 0,403 ± 0,004        |
| 50 °C 50 %      | 0,410 ± 0,004        | 0,404 ± 0,009           | 0,399 ± 0,007           | 0,399 ± 0,006          | 0,402 ± 0,006        |
| 50 °C 65 %      | 0,413 ± 0,004        | 0,404 ± 0,006           | 0,398 ± 0,010           | 0,405 ± 0,004          | 0,403 ± 0,005        |
| 50 °C 80 %      | 0,415 ± 0,005        | 0,403 ± 0,005           | 0,405 ± 0,008           | 0,406 ± 0,003          | 0,401 ± 0,005        |
| 50 °C 95 %      | 0,415 ± 0,005        | 0,407 ± 0,007           | 0,403 ± 0,009           | 0,408 ± 0,004          | 0,396 ± 0,005        |
| 55 °C 20 %      | 0,412 ± 0,005        | 0,404 ± 0,006           | 0,398 ± 0,010           | 0,410 ± 0,003          | 0,403 ± 0,004        |
| 55 °C 50 %      | 0,418 ± 0,004        | 0,410 ± 0,007           | 0,408 ± 0,007           | 0,404 ± 0,005          | 0,408 ± 0,005        |
| 55 °C 65 %      | 0,415 ± 0,004        | 0,407 ± 0,006           | 0,407 ± 0,010           | 0,404 ± 0,004          | 0,404 ± 0,005        |
| 55 °C 80 %      | 0,415 ± 0,004        | 0,410 ± 0,007           | 0,409 ± 0,006           | 0,405 ± 0,005          | 0,399 ± 0,005        |
| 55 °C 95 %      | 0,417 ± 0,005        | 0,408 ± 0,006           | 0,409 ± 0,008           | 0,408 ± 0,003          | 0,408 ± 0,004        |
| 60 °C 20 %      | 0,414 ± 0,004        | 0,406 ± 0,006           | 0,406 ± 0,007           | 0,404 ± 0,005          | 0,407 ± 0,004        |
| 60 °C 50 %      | 0,421 ± 0,004        | 0,410 ± 0,006           | 0,404 ± 0,007           | 0,409 ± 0,003          | 0,409 ± 0,004        |
| 60 °C 65 %      | 0,425 ± 0,007        | 0,411 ± 0,009           | 0,412 ± 0,007           | 0,409 ± 0,004          | 0,414 ± 0,004        |
| 60 °C 80 %      | 0,424 ± 0,004        | 0,420 ± 0,006           | 0,409 ± 0,008           | 0,414 ± 0,003          | 0,412 ± 0,005        |
| 50 °C 95 %      | 0,424 ± 0,004        | 0,415 ± 0,007           | 0,408 ± 0,008           | 0,409 ± 0,004          | 0,415 ± 0,004        |
| 70 °C 20 %      | 0,421 ± 0,005        | 0,416 ± 0,008           | 0,415 ± 0,007           | 0,413 ± 0,003          | 0,413 ± 0,005        |
| 70 °C 50 %      | 0,427 ± 0,004        | 0,418 ± 0,006           | 0,420 ± 0,010           | 0,413 ± 0,002          | 0,417 ± 0,004        |
| 70 °C 65 %      | --                   | 0,413 ± 0,006           | 0,415 ± 0,006           | --                     |                      |
| 70 °C 80 %      |                      |                         | --                      |                        |                      |
| 70 °C 95 %      |                      |                         | --                      |                        |                      |

## A7.2 mechanische Kennwerte

Tabelle A12: Mechanische Kennwerte für Monofilament *MF-I* (4 mon.) nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

| Alterung<br>bei | $E$<br>in MPa | $\sigma_Y$<br>in MPa | $\varepsilon_Y$<br>in % | $\sigma_M$<br>in MPa | $\varepsilon_B$<br>in % |
|-----------------|---------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Original        | 6967 ± 124    | 106,8 ± 2,7          | 2,33 ± 0,08             | 292,0 ± 10,7         | 41,60 ± 1,79            |
| 50 °C 20 %      | 6729 ± 71     | 111,0 ± 1,2          | 2,64 ± 0,09             | 292,8 ± 8,6          | 43,55 ± 1,31            |
| 50 °C 50 %      | 7102 ± 201    | 112,7 ± 3,0          | 2,55 ± 0,03             | 281,3 ± 10,7         | 41,31 ± 1,29            |
| 50 °C 65 %      | 6861 ± 166    | 111,6 ± 2,7          | 2,53 ± 0,01             | 287,8 ± 3,5          | 43,80 ± 0,56            |
| 50 °C 80 %      | 6936 ± 101    | 116,9 ± 2,7          | 2,68 ± 0,08             | 274,8 ± 9,7          | 45,07 ± 1,75            |
| 50 °C 95 %      | 6852 ± 106    | 111,1 ± 1,4          | 2,53 ± 0,00             | 272,8 ± 6,2          | 47,37 ± 1,50            |
| 55 °C 20 %      | 6675 ± 100    | 107,2 ± 2,1          | 2,50 ± 0,08             | 270,8 ± 17,4         | 41,53 ± 2,15            |
| 55 °C 50 %      | 6818 ± 135    | 112,1 ± 2,4          | 2,63 ± 0,09             | 280,0 ± 10,7         | 44,69 ± 2,66            |
| 55 °C 65 %      | 6877 ± 52     | 110,4 ± 1,3          | 2,52 ± 0,00             | 265,0 ± 25,3         | 43,30 ± 3,87            |
| 55 °C 80 %      | 6991 ± 90     | 110,4 ± 1,7          | 2,47 ± 0,09             | 266,4 ± 2,6          | 48,96 ± 1,13            |
| 55 °C 95 %      | 6943 ± 141    | 101,8 ± 1,7          | 2,50 ± 0,08             | 220,1 ± 4,4          | 52,23 ± 2,26            |
| 60 °C 20 %      | 6930 ± 181    | 110,5 ± 2,7          | 2,56 ± 0,05             | 270,1 ± 17,5         | 43,61 ± 2,76            |
| 60 °C 50 %      | 7154 ± 140    | 116,8 ± 2,0          | 2,51 ± 0,10             | 270,2 ± 6,6          | 48,08 ± 1,46            |
| 60 °C 65 %      | 7176 ± 87     | 109,1 ± 1,6          | 2,37 ± 0,01             | 254,2 ± 3,3          | 52,82 ± 1,34            |
| 60 °C 80 %      | 7285 ± 78     | 100,4 ± 1,2          | 2,20 ± 0,01             | 200,5 ± 6,1          | 60,09 ± 1,78            |
| 60 °C 95 %      | 6826 ± 89     | 85,0 ± 0,8           | 1,97 ± 0,09             | 114,7 ± 1,5          | 42,30 ± 2,95            |
| 70 °C 20 %      | 7348 ± 189    | 106,7 ± 2,4          | 2,29 ± 0,05             | 270,4 ± 4,8          | 53,57 ± 1,81            |
| 70 °C 50 %      | 7771 ± 199    | 87,4 ± 2,2           | 1,76 ± 0,07             | 104,3 ± 2,2          | 34,16 ± 2,71            |
| 70 °C 65 %      |               |                      | --                      |                      |                         |
| 70 °C 80 %      |               |                      | --                      |                      |                         |
| 70 °C 95 %      |               |                      | --                      |                      |                         |

Tabelle A13: Mechanische Kennwerte für Monofilament *MF-I-20* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

| Alterung<br>bei | $E$<br>in MPa | $\sigma_Y$<br>in MPa | $\varepsilon_Y$<br>in % | $\sigma_M$<br>in MPa | $\varepsilon_B$<br>in % |
|-----------------|---------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Original        | 5382 ± 98     | 81,8 ± 2,4           | 2,49 ± 0,07             | 246,5 ± 8,3          | 38,69 ± 0,98            |
| 50 °C 20 %      | 5349 ± 118    | 80,0 ± 3,2           | 2,41 ± 0,11             | 230,3 ± 21,8         | 40,20 ± 2,50            |
| 50 °C 50 %      | 5367 ± 145    | 82,9 ± 3,4           | 2,48 ± 0,10             | 249,4 ± 10,9         | 42,62 ± 2,27            |
| 50 °C 65 %      | 5537 ± 162    | 84,9 ± 2,7           | 2,53 ± 0,04             | 216,8 ± 35,2         | 39,60 ± 6,74            |
| 50 °C 80 %      | 5564 ± 143    | 85,1 ± 2,2           | 2,48 ± 0,10             | 225,9 ± 13,6         | 41,46 ± 2,01            |
| 50 °C 95 %      | 5481 ± 161    | 83,6 ± 3,9           | 2,44 ± 0,05             | 222,3 ± 13,9         | 43,96 ± 2,59            |
| 55 °C 20 %      | 5367 ± 94     | 78,8 ± 2,1           | 2,39 ± 0,07             | 229,4 ± 13,7         | 40,69 ± 1,53            |
| 55 °C 50 %      | 5394 ± 172    | 83,1 ± 3,2           | 2,43 ± 0,06             | 238,2 ± 12,8         | 45,57 ± 1,63            |
| 55 °C 65 %      | 5554 ± 120    | 84,4 ± 2,1           | 2,42 ± 0,10             | 234,5 ± 8,2          | 46,44 ± 1,95            |
| 55 °C 80 %      | 5431 ± 193    | 79,5 ± 3,3           | 2,33 ± 0,07             | 225,1 ± 9,1          | 48,59 ± 1,50            |
| 55 °C 95 %      | 5611 ± 176    | 76,7 ± 2,8           | 2,20 ± 0,00             | 203,7 ± 12,9         | 48,37 ± 3,34            |
| 60 °C 20 %      | 5569 ± 158    | 83,4 ± 2,8           | 2,37 ± 0,03             | 231,0 ± 15,3         | 43,49 ± 3,04            |
| 60 °C 50 %      | 5427 ± 65     | 78,3 ± 1,6           | 2,32 ± 0,08             | 248,7 ± 4,5          | 50,94 ± 1,16            |
| 60 °C 65 %      | 5775 ± 101    | 82,1 ± 2,2           | 2,30 ± 0,09             | 224,4 ± 17,0         | 51,76 ± 3,62            |
| 60 °C 80 %      | 5809 ± 150    | 73,2 ± 1,4           | 2,07 ± 0,08             | 196,1 ± 12,0         | 52,40 ± 3,17            |
| 60 °C 95 %      | 5894 ± 75     | 70,7 ± 1,7           | 1,86 ± 0,04             | 150,4 ± 2,9          | 58,47 ± 1,46            |
| 70 °C 20 %      | 5740 ± 117    | 75,2 ± 2,3           | 2,05 ± 0,06             | 234,5 ± 10,2         | 50,98 ± 2,25            |
| 70 °C 50 %      | 6036 ± 267    | 69,4 ± 3,0           | 1,73 ± 0,04             | 146,6 ± 1,8          | 62,91 ± 2,48            |
| 70 °C 65 %      | 6287 ± 81     | 55,6 ± 13,4          | 1,42 ± 0,49             | 71,3 ± 3,8           | 12,01 ± 2,60            |
| 70 °C 80 %      |               |                      | --                      |                      |                         |
| 70 °C 95 %      |               |                      | --                      |                      |                         |

Tabelle A14: Mechanische Kennwerte für Monofilament *MF-I-30* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

| Alterung<br>bei | $E$<br>in MPa | $\sigma_Y$<br>in MPa | $\varepsilon_Y$<br>in % | $\sigma_M$<br>in MPa | $\varepsilon_B$<br>in % |
|-----------------|---------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Original        | 5045 ± 153    | 81,7 ± 2,6           | 2,86 ± 0,01             | 235,0 ± 2,4          | 34,36 ± 0,53            |
| 50 °C 20 %      | 5260 ± 202    | 81,9 ± 3,9           | 2,53 ± 0,00             | 241,7 ± 13,9         | 37,85 ± 2,46            |
| 50 °C 50 %      | 5120 ± 97     | 78,1 ± 1,1           | 2,53 ± 0,01             | 243,8 ± 8,8          | 39,49 ± 1,15            |
| 50 °C 65 %      | 5418 ± 887    | 82,9 ± 17,8          | 2,50 ± 0,08             | 242,2 ± 10,1         | 38,44 ± 2,56            |
| 50 °C 80 %      | 5072 ± 106    | 77,0 ± 1,2           | 2,53 ± 0,01             | 243,4 ± 9,9          | 43,32 ± 1,07            |
| 50 °C 95 %      | 5101 ± 255    | 77,0 ± 2,9           | 2,50 ± 0,07             | 239,6 ± 6,1          | 42,01 ± 0,74            |
| 55 °C 20 %      | 5012 ± 93     | 75,1 ± 3,0           | 2,43 ± 0,09             | 233,4 ± 17,9         | 39,01 ± 2,76            |
| 55 °C 50 %      | 5139 ± 200    | 78,7 ± 4,2           | 2,53 ± 0,00             | 223,9 ± 19,9         | 37,57 ± 2,32            |
| 55 °C 65 %      | 5240 ± 211    | 78,1 ± 3,3           | 2,43 ± 0,06             | 243,6 ± 5,3          | 44,73 ± 1,69            |
| 55 °C 80 %      | 5301 ± 192    | 76,3 ± 2,0           | 2,34 ± 0,09             | 241,3 ± 7,7          | 44,24 ± 1,09            |
| 55 °C 95 %      | 5132 ± 197    | 68,7 ± 4,0           | 2,29 ± 0,09             | 212,0 ± 12,0         | 48,00 ± 2,79            |
| 60 °C 20 %      | 5158 ± 124    | 79,2 ± 2,9           | 2,43 ± 0,09             | 238,4 ± 8,2          | 41,02 ± 1,24            |
| 60 °C 50 %      | 5271 ± 139    | 75,7 ± 2,1           | 2,37 ± 0,06             | 244,2 ± 17,3         | 46,57 ± 3,18            |
| 60 °C 65 %      | 5410 ± 86     | 73,8 ± 2,1           | 2,22 ± 0,03             | 223,3 ± 12,7         | 46,55 ± 2,68            |
| 60 °C 80 %      | 5383 ± 178    | 69,9 ± 2,9           | 2,20 ± 0,00             | 209,4 ± 3,8          | 51,25 ± 1,71            |
| 60 °C 95 %      | 5322 ± 164    | 64,6 ± 2,2           | 2,00 ± 0,07             | 173,8 ± 4,0          | 52,91 ± 2,15            |
| 70 °C 20 %      | 5448 ± 183    | 70,7 ± 2,5           | 2,05 ± 0,04             | 235,4 ± 15,9         | 47,33 ± 2,89            |
| 70 °C 50 %      | 5455 ± 219    | 58,2 ± 3,4           | 1,77 ± 0,09             | 162,8 ± 2,5          | 57,05 ± 1,61            |
| 70 °C 65 %      | 5942 ± 66     | 57,7 ± 0,8           | 1,67 ± 0,07             | 88,8 ± 6,3           | 30,81 ± 11,06           |
| 70 °C 80 %      |               |                      | ---                     |                      |                         |
| 70 °C 95 %      |               |                      | ---                     |                      |                         |

Tabelle A15: Mechanische Kennwerte für Monofilament *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

| Alterung<br>bei | $E$<br>in MPa | $\sigma_Y$<br>in MPa | $\varepsilon_Y$<br>in % | $\sigma_M$<br>in MPa | $\varepsilon_B$<br>in % |
|-----------------|---------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Original        | 6139 ± 122    | 82,3 ± 1,6           | 2,15 ± 0,09             | 205,5 ± 4,8          | 45,91 ± 1,07            |
| 50 °C 20 %      | 6302 ± 61     | 89,5 ± 1,0           | 2,37 ± 0,00             | 201,2 ± 6,2          | 45,64 ± 1,85            |
| 50 °C 50 %      | 6382 ± 175    | 89,4 ± 1,7           | 2,32 ± 0,07             | 199,7 ± 2,0          | 45,81 ± 0,63            |
| 50 °C 65 %      | 6467 ± 100    | 89,7 ± 1,8           | 2,37 ± 0,00             | 201,9 ± 4,6          | 48,72 ± 1,03            |
| 50 °C 80 %      | 6450 ± 68     | 91,2 ± 1,0           | 2,34 ± 0,06             | 197,4 ± 6,3          | 47,35 ± 2,35            |
| 50 °C 95 %      | 6353 ± 76     | 87,0 ± 1,6           | 2,34 ± 0,08             | 188,1 ± 1,2          | 49,51 ± 1,19            |
| 55 °C 20 %      | 6205 ± 114    | 87,5 ± 0,7           | 2,37 ± 0,00             | 194,1 ± 5,8          | 45,85 ± 1,80            |
| 55 °C 50 %      | 6344 ± 79     | 88,4 ± 0,4           | 2,33 ± 0,07             | 194,4 ± 5,2          | 47,46 ± 1,29            |
| 55 °C 65 %      | 6502 ± 63     | 87,7 ± 0,6           | 2,26 ± 0,09             | 192,7 ± 4,1          | 49,63 ± 2,13            |
| 55 °C 80 %      | 5301 ± 192    | 76,3 ± 2,0           | 2,34 ± 0,09             | 241,3 ± 7,7          | 44,24 ± 1,09            |
| 55 °C 95 %      | 6364 ± 70     | 79,4 ± 1,0           | 2,21 ± 0,00             | 160,5 ± 2,1          | 53,01 ± 1,10            |
| 60 °C 20 %      | 6415 ± 81     | 91,5 ± 1,2           | 2,37 ± 0,00             | 199,2 ± 7,0          | 46,39 ± 2,05            |
| 60 °C 50 %      | 6605 ± 128    | 85,7 ± 1,3           | 2,21 ± 0,02             | 194,8 ± 2,5          | 51,45 ± 0,73            |
| 60 °C 65 %      | 6559 ± 129    | 84,4 ± 1,5           | 2,10 ± 0,05             | 180,7 ± 3,0          | 54,89 ± 1,82            |
| 60 °C 80 %      | 6812 ± 45     | 78,4 ± 1,6           | 1,99 ± 0,05             | 150,9 ± 3,3          | 60,71 ± 2,64            |
| 60 °C 95 %      | 6776 ± 150    | 72,5 ± 2,0           | 1,90 ± 0,07             | 110,5 ± 3,6          | 59,68 ± 2,43            |
| 70 °C 20 %      | 6697 ± 67     | 80,1 ± 1,4           | 2,05 ± 0,04             | 189,0 ± 6,2          | 57,94 ± 2,53            |
| 70 °C 50 %      | 7337 ± 94     | 69,2 ± 1,0           | 1,64 ± 0,09             | 69,3 ± 1,7           | 0,00 ± 0,00             |
| 70 °C 65 %      |               |                      | --                      |                      |                         |
| 70 °C 80 %      |               |                      | --                      |                      |                         |
| 70 °C 95 %      |               |                      | --                      |                      |                         |

Tabelle A16: Mechanische Kennwerte für Monofilament *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

| Alterung<br>bei | $E$<br>in MPa | $\sigma_Y$<br>in MPa | $\varepsilon_Y$<br>in % | $\sigma_M$<br>in MPa | $\varepsilon_B$<br>in % |
|-----------------|---------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Original        | 5608 ± 103    | 74,2 ± 1,9           | 2,07 ± 0,05             | 193,3 ± 4,5          | 43,50 ± 1,45            |
| 50 °C 20 %      | 5687 ± 68     | 78,7 ± 0,7           | 2,20 ± 0,00             | 194,1 ± 9,9          | 45,77 ± 2,70            |
| 50 °C 50 %      | 5839 ± 167    | 78,3 ± 2,4           | 2,18 ± 0,06             | 198,3 ± 5,1          | 48,52 ± 0,85            |
| 50 °C 65 %      | 5775 ± 117    | 77,4 ± 0,8           | 2,20 ± 0,01             | 175,4 ± 9,2          | 44,99 ± 2,39            |
| 50 °C 80 %      | 5854 ± 127    | 78,1 ± 0,9           | 2,19 ± 0,05             | 180,6 ± 6,0          | 50,05 ± 1,73            |
| 50 °C 95 %      | 5731 ± 52     | 72,3 ± 1,4           | 2,10 ± 0,10             | 172,8 ± 1,6          | 51,14 ± 1,11            |
| 55 °C 20 %      | 5718 ± 98     | 75,7 ± 1,1           | 2,20 ± 0,01             | 183,2 ± 5,5          | 47,14 ± 2,18            |
| 55 °C 50 %      | 5736 ± 134    | 77,9 ± 1,8           | 2,10 ± 0,09             | 173,5 ± 6,3          | 47,93 ± 1,55            |
| 55 °C 65 %      | 5762 ± 68     | 75,2 ± 1,3           | 2,03 ± 0,01             | 164,2 ± 3,0          | 51,31 ± 1,19            |
| 55 °C 80 %      | 5903 ± 71     | 74,7 ± 0,9           | 2,00 ± 0,06             | 159,8 ± 2,5          | 52,47 ± 1,47            |
| 55 °C 95 %      | 5738 ± 96     | 64,9 ± 1,0           | 2,03 ± 0,00             | 144,8 ± 2,8          | 54,34 ± 2,94            |
| 60 °C 20 %      | 5834 ± 63     | 74,5 ± 1,0           | 2,10 ± 0,09             | 181,4 ± 7,0          | 48,97 ± 1,88            |
| 60 °C 50 %      | 5951 ± 98     | 71,9 ± 0,8           | 1,97 ± 0,05             | 175,3 ± 2,4          | 53,69 ± 0,83            |
| 60 °C 65 %      | 5870 ± 56     | 70,1 ± 0,8           | 2,00 ± 0,07             | 149,7 ± 2,9          | 55,66 ± 3,02            |
| 60 °C 80 %      | 5887 ± 127    | 64,3 ± 1,4           | 1,87 ± 0,00             | 127,8 ± 1,2          | 60,71 ± 1,40            |
| 60 °C 95 %      | 5960 ± 69     | 61,1 ± 0,6           | 1,77 ± 0,08             | 111,5 ± 1,6          | 61,28 ± 1,69            |
| 70 °C 20 %      | 6175 ± 48     | 72,2 ± 0,6           | 1,90 ± 0,04             | 183,1 ± 1,6          | 55,97 ± 1,32            |
| 70 °C 50 %      | 6409 ± 137    | 62,4 ± 1,4           | 1,56 ± 0,05             | 182,6 ± 0,7          | 56,00 ± 1,37            |
| 70 °C 65 %      |               |                      | ---                     |                      |                         |
| 70 °C 80 %      |               |                      | ---                     |                      |                         |
| 70 °C 95 %      |               |                      | ---                     |                      |                         |

**A7.3 thermische Kennwerte**Tabelle A17: Thermische Kennwerte für Monofilament *MF-I* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | 1. Aufheizung  |                                      |               | 2. Aufheizung  |                |                                      |                |                                      |               |
|-----------------|----------------|--------------------------------------|---------------|----------------|----------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------|
|                 | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in J g <sup>-1</sup> | $X_C$<br>in % | $T_G$<br>in °C | $T_C$<br>in °C | $\Delta H_C$<br>in J g <sup>-1</sup> | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in J g <sup>-1</sup> | $X_C$<br>in % |
| Original        | 170,1          | 75,2                                 | 80,3          | 62,0           | 103,5          | 40,6                                 | 173,9          | 57,8                                 | 18,3          |
| 50 °C 20 %      | 172,3          | 73,3                                 | 78,3          | 62,0           | 104,4          | 41,2                                 | 173,8          | 60,2                                 | 20,3          |
| 50 °C 50 %      | 171,9          | 73,7                                 | 78,6          | 62,3           | 104,4          | 40,2                                 | 174,2          | 56,3                                 | 17,2          |
| 50 °C 65 %      | 171,6          | 75,4                                 | 80,5          | 62,1           | 103,0          | 41,7                                 | 174,1          | 58,0                                 | 17,4          |
| 50 °C 80 %      | 170,0          | 72,8                                 | 77,6          | 61,9           | 103,5          | 39,9                                 | 173,7          | 58,9                                 | 20,3          |
| 50 °C 95 %      | 172,4          | 74,2                                 | 79,2          | 62,1           | 104,1          | 38,0                                 | 174,0          | 59,7                                 | 23,2          |
| 55 °C 20 %      | 172,3          | 74,3                                 | 79,3          | 62,1           | 104,3          | 38,1                                 | 173,9          | 53,9                                 | 16,9          |
| 55 °C 50 %      | 172,0          | 72,1                                 | 76,9          | 62,1           | 102,6          | 38,1                                 | 173,7          | 59,4                                 | 22,8          |
| 55 °C 65 %      | 171,9          | 72,4                                 | 77,2          | 62,0           | 102,9          | 39,3                                 | 173,7          | 60,6                                 | 22,7          |
| 55 °C 80 %      | 171,5          | 71,8                                 | 76,6          | 62,0           | 102,5          | 38,8                                 | 173,7          | 61,9                                 | 24,6          |
| 55 °C 95 %      | 170,4          | 79,4                                 | 84,8          | 61,4           | 103,5          | 23,0                                 | 173,1          | 57,2                                 | 36,6          |
| 60 °C 20 %      | 172,4          | 72,1                                 | 76,9          | 62,4           | 104,7          | 37,7                                 | 174,2          | 55,4                                 | 19,0          |
| 60 °C 50 %      | 171,7          | 73,6                                 | 78,6          | 62,2           | 103,5          | 38,7                                 | 174,1          | 63,1                                 | 26,0          |
| 60 °C 65 %      | 171,5          | 75,7                                 | 80,8          | 62,0           | 102,4          | 40,4                                 | 173,7          | 64,2                                 | 25,4          |
| 60 °C 80 %      | 172,4          | 78,0                                 | 83,2          | 61,5           | 102,2          | 42,4                                 | 173,0          | 67,5                                 | 26,8          |
| 60 °C 95 %      | 172,3          | 78,6                                 | 83,9          | 61,3           | 102,2          | 42,4                                 | 172,3          | 68,7                                 | 28,0          |
| 70 °C 20 %      | 172,2          | 74,7                                 | 79,7          | 62,0           | 104,6          | 40,8                                 | 173,9          | 59,5                                 | 19,9          |
| 70 °C 50 %      | 172,7          | 77,5                                 | 82,7          | 61,4           | 101,4          | 41,8                                 | 172,5          | 72,2                                 | 32,5          |
| 70 °C 65 %      | 168,6          | 79,5                                 | 84,8          | 58,7           | 98,3           | 30,5                                 | 169,1          | 72,3                                 | 44,7          |
| 70 °C 80 %      | 153,3          | 82,3                                 | 87,8          | 55,1           | 93,5           | 17,2                                 | 156,0          | 64,2                                 | 50,2          |
| 70 °C 95 %      | 151,2          | 94,4                                 | 100,7         | 54,3           | 88,1           | 23,4                                 | 149,3          | 73,2                                 | 53,2          |

Tabelle A18: Thermische Kennwerte der ersten Aufheizung für Monofilament *MF-I-20* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | <i>PBS</i>     |                               | <i>PLA</i>     |                               |               |
|-----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 114,8          | 20,4                          | 172,6          | 58,2                          | 77,6          |
| 50 °C 50 %      | 114,7          | 16,7                          | 172,1          | 44,7                          | 59,7          |
| 50 °C 95 %      | 114,8          | 22,3                          | 172,1          | 59,7                          | 79,7          |
| 55 °C 80 %      | 114,7          | 22,3                          | 172,0          | 56,2                          | 75,0          |
| 55 °C 95 %      | 114,7          | 22,8                          | 172,0          | 58,8                          | 78,4          |
| 60 °C 65 %      | 114,5          | 21,7                          | 172,1          | 61,9                          | 82,5          |
| 60 °C 80 %      | 114,4          | 22,4                          | 172,1          | 62,9                          | 83,8          |
| 70 °C 20 %      | 114,8          | 20,7                          | 172,1          | 59,7                          | 79,6          |
| 70 °C 50 %      | 114,0          | 22,2                          | 171,7          | 61,6                          | 82,2          |

Tabelle A19: Thermische Kennwerte der zweiten Aufheizung für Monofilament *MF-I-20* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | <i>PBS</i>     |                |                               | <i>PLA</i>     |                               |                |                               |               |
|-----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_G$<br>in °C | $T_C$<br>in °C | $\Delta H_C$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 59,5           | 92,2           | 23,7                          | 113,6          | 5,4                           | 172,8          | 46,5                          | 30,4          |
| 50 °C 50 %      | 56,8           | 88,4           | 16,0                          | 114,0          | 5,9                           | 172,4          | 35,1                          | 25,6          |
| 50 °C 95 %      | 56,2           | 87,4           | 21,9                          | 114,2          | 10,6                          | 172,5          | 49,4                          | 36,8          |
| 55 °C 80 %      | 55,9           | 86,2           | 18,9                          | 114,2          | 11,8                          | 172,4          | 50,2                          | 41,7          |
| 55 °C 95 %      | 55,7           | 85,2           | 16,9                          | 114,2          | 13,5                          | 172,3          | 50,9                          | 45,3          |
| 60 °C 65 %      | 55,7           | 85,1           | 15,7                          | 114,2          | 12,9                          | 172,3          | 50,8                          | 46,8          |
| 60 °C 80 %      | 54,5           | 82,6           | 9,9                           | 114,2          | 13,6                          | 172,1          | 52,1                          | 56,3          |
| 70 °C 20 %      | 58,4           | 89,6           | 23,7                          | 113,9          | 6,6                           | 172,6          | 48,0                          | 32,3          |
| 70 °C 50 %      |                | --             |                               | 113,7          | 15,3                          | 171,5          | 53,5                          | 71,4          |

Tabelle A20: Thermische Kennwerte der ersten Aufheizung für Monofilament *MF-I-30* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | <i>PBS</i>     |                               | <i>PLA</i>     |                               |               |
|-----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 114,5          | 25,1                          | 172,2          | 52,4                          | 69,9          |
| 50 °C 50 %      | 114,7          | 26,4                          | 172,1          | 53,5                          | 71,3          |
| 50 °C 95 %      | 115,2          | 27,2                          | 172,3          | 53,2                          | 71,0          |
| 55 °C 80 %      | 115,1          | 26,8                          | 172,4          | 52,5                          | 70,1          |
| 55 °C 95 %      | 114,8          | 27,0                          | 171,9          | 54,3                          | 72,4          |
| 60 °C 65 %      | 114,7          | 27,0                          | 172,1          | 51,7                          | 69,0          |
| 60 °C 80 %      | 114,9          | 27,7                          | 172,4          | 53,4                          | 71,3          |
| 70 °C 20 %      | 114,7          | 25,7                          | 172,1          | 51,9                          | 69,3          |
| 70 °C 50 %      | 114,4          | 26,0                          | 172,9          | 51,6                          | 68,9          |

Tabelle A21: Thermische Kennwerte der zweiten Aufheizung für Monofilament *MF-I-30* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | <i>PBS</i>     |                |                               | <i>PLA</i>     |                               |                |                               |               |
|-----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_G$<br>in °C | $T_C$<br>in °C | $\Delta H_C$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 59,5           | 92,3           | 27,2                          | 113,8          | 15,5                          | 172,6          | 40,5                          | 17,7          |
| 50 °C 50 %      | 58,5           | 89,4           | 21,4                          | 114,2          | 12,3                          | 172,5          | 40,3                          | 25,3          |
| 50 °C 95 %      | 57,5           | 89,2           | 21,4                          | 114,2          | 15,9                          | 172,5          | 41,9                          | 27,3          |
| 55 °C 80 %      | 57,0           | 88,1           | 17,6                          | 114,4          | 14,6                          | 172,6          | 43,4                          | 34,4          |
| 55 °C 95 %      | 56,2           | 86,2           | 15,6                          | 114,3          | 15,7                          | 172,3          | 44,1                          | 38,0          |
| 60 °C 65 %      | 55,5           | 86,7           | 15,3                          | 114,3          | 16,1                          | 172,3          | 42,3                          | 36,0          |
| 60 °C 80 %      | 54,8           | 82,7           | 3,5                           | 114,4          | 19,4                          | 172,3          | 44,4                          | 54,5          |
| 70 °C 20 %      | 58,1           | 90,7           | 24,3                          | 114,0          | 14,4                          | 172,6          | 41,4                          | 22,8          |
| 70 °C 50 %      |                | --             |                               | 114,0          | 18,4                          | 172,7          | 45,5                          | 60,7          |

Tabelle A22: Thermische Kennwerte für Monofilament *MF-I-E* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | 1. Aufheizung  |                               |               | 2. Aufheizung  |                |                               |                |                               |               |
|-----------------|----------------|-------------------------------|---------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % | $T_G$<br>in °C | $T_C$<br>in °C | $\Delta H_C$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 172,2          | 65,3                          | 99,6          | ---            | ---            | ---                           | 175,0          | 72,2                          | 110,1         |
| 50 °C 50 %      | 170,1          | 52,4                          | 79,9          | ---            | ---            | ---                           | 174,8          | 53,3                          | 81,2          |
| 50 °C 95 %      | 171,9          | 64,2                          | 97,9          | ---            | ---            | ---                           | 175,0          | 71,2                          | 108,6         |
| 55 °C 80 %      | 172,0          | 65,6                          | 100,0         | ---            | ---            | ---                           | 175,0          | 77,4                          | 118,0         |
| 55 °C 95 %      | 171,7          | 67,0                          | 102,1         | ---            | ---            | ---                           | 174,9          | 75,4                          | 115,0         |
| 60 °C 65 %      | 170,7          | 62,7                          | 95,6          | ---            | ---            | ---                           | 175,0          | 74,1                          | 112,9         |
| 60 °C 80 %      | 171,1          | 67,4                          | 102,7         | ---            | ---            | ---                           | 174,6          | 76,5                          | 116,6         |
| 70 °C 20 %      | 172,0          | 65,6                          | 100,0         | ---            | ---            | ---                           | 175,1          | 72,1                          | 109,9         |
| 70 °C 50 %      | 171,1          | 77,8                          | 118,6         | ---            | ---            | ---                           | 168,1          | 82,2                          | 125,2         |

Tabelle A23: Thermische Kennwerte für Monofilament *MF-I-K* nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven.

| Alterung<br>bei | 1. Aufheizung  |                               |               | 2. Aufheizung  |                |                               |                |                               |               |
|-----------------|----------------|-------------------------------|---------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % | $T_G$<br>in °C | $T_C$<br>in °C | $\Delta H_C$<br>in $J g^{-1}$ | $T_M$<br>in °C | $\Delta H_M$<br>in $J g^{-1}$ | $X_C$<br>in % |
| Original        | 169,8          | 63,6                          | 96,9          | ---            | ---            | ---                           | 175,6          | 53,3                          | 81,3          |
| 50 °C 50 %      | 171,5          | 65,0                          | 99,0          | ---            | ---            | ---                           | 175,0          | 60,8                          | 92,7          |
| 50 °C 95 %      | 169,7          | 70,8                          | 107,9         | ---            | ---            | ---                           | 174,1          | 57,3                          | 87,4          |
| 55 °C 80 %      | 171,4          | 65,0                          | 99,1          | ---            | ---            | ---                           | 174,8          | 53,4                          | 81,4          |
| 55 °C 95 %      | 171,6          | 65,0                          | 99,0          | ---            | ---            | ---                           | 174,3          | 53,2                          | 81,2          |
| 60 °C 65 %      | 171,2          | 64,6                          | 98,5          | ---            | ---            | ---                           | 174,6          | 56,4                          | 85,9          |
| 60 °C 80 %      | 171,4          | 65,7                          | 100,1         | ---            | ---            | ---                           | 174,0          | 65,8                          | 100,4         |
| 70 °C 20 %      | 169,6          | 62,7                          | 95,6          | ---            | ---            | ---                           | 175,5          | 52,0                          | 79,2          |
| 70 °C 50 %      | 170,7          | 67,6                          | 103,1         | ---            | ---            | ---                           | 166,7          | 70,4                          | 107,3         |

### A7.4 Modellparameter

Tabelle A24: Modellparameter für Monofilament *MF-I* (11 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,3\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>–    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>– |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 5722 ± 30       | 533 ± 503            | 643 ± 316               | 0,27 ± 0,02 | 2442                         | 2,81                         |
| 50 °C 20 %      | 5626 ± 83       | 1744 ± 166           | 432 ± 120               | 0,25 ± 0,01 | 3172                         | 2,64                         |
| 50 °C 50 %      | 5820 ± 8        | 961 ± 742            | 1539 ± 1364             | 0,21 ± 0,02 | 2749                         | 3,19                         |
| 50 °C 65 %      | 5660 ± 60       | 2083 ± 269           | 381 ± 165               | 0,25 ± 0,02 | 3399                         | 2,58                         |
| 50 °C 80 %      | 5552 ± 59       | 1974 ± 237           | 454 ± 136               | 0,25 ± 0,01 | 3290                         | 2,66                         |
| 50 °C 95 %      | 5202 ± 81       | 1483 ± 251           | 281 ± 88                | 0,22 ± 0,02 | 2851                         | 2,45                         |
| 55 °C 20 %      | 5520 ± 180      | 1177 ± 675           | 827 ± 856               | 0,22 ± 0,03 | 2775                         | 2,92                         |
| 55 °C 50 %      | 5385 ± 36       | 1739 ± 313           | 413 ± 205               | 0,23 ± 0,02 | 3080                         | 2,62                         |
| 55 °C 65 %      | 5511 ± 111      | 1426 ± 377           | 775 ± 484               | 0,22 ± 0,02 | 2929                         | 2,89                         |
| 55 °C 80 %      | 5610 ± 111      | 1781 ± 251           | 247 ± 91                | 0,23 ± 0,01 | 3190                         | 2,39                         |
| 55 °C 95 %      | 5282 ± 154      | 1361 ± 278           | 100 ± 18                | 0,22 ± 0,01 | 2803                         | 2,00                         |
| 60 °C 20 %      | 5546 ± 97       | 1374 ± 646           | 846 ± 704               | 0,23 ± 0,02 | 2909                         | 2,93                         |
| 60 °C 50 %      | 5361 ± 93       | 1168 ± 989           | 1025 ± 1053             | 0,24 ± 0,04 | 2711                         | 3,01                         |
| 60 °C 65 %      | 5387 ± 77       | 1451 ± 197           | 262 ± 71                | 0,23 ± 0,01 | 2899                         | 2,42                         |
| 60 °C 80 %      | 5391 ± 163      | 1360 ± 78            | 76 ± 6                  | 0,25 ± 0,01 | 2843                         | 1,88                         |
| 50 °C 95 %      | 4926 ± 57       | 454 ± 298            | 22 ± 12                 | 0,18 ± 0,04 | 2099                         | 1,34                         |
| 70 °C 20 %      | 5648 ± 93       | 1056 ± 374           | 297 ± 135               | 0,22 ± 0,02 | 2745                         | 2,47                         |
| 70 °C 50 %      | 5263 ± 70       | 196 ± 21             | 9 ± 2                   | 0,17 ± 0,00 | 2060                         | 0,95                         |
| 70 °C 65 %      |                 |                      | –                       |             |                              |                              |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | –                       |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | –                       |             |                              |                              |

Tabelle A25: Modellparameter für Monofilament *MF-I* (11 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,1\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>–    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>– |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 6026 ± 91       | 312 ± 701            | 2176 ± 982              | 0,27 ± 0,02 | 2414                         | 3,34                         |
| 50 °C 20 %      | 5822 ± 106      | 1140 ± 340           | 2118 ± 1315             | 0,23 ± 0,01 | 2862                         | 3,33                         |
| 50 °C 50 %      | 6161 ± 144      | 1332 ± 1241          | 4046 ± 4583             | 0,22 ± 0,02 | 3108                         | 3,61                         |
| 50 °C 65 %      | 5921 ± 134      | 1822 ± 1083          | 2273 ± 3700             | 0,24 ± 0,03 | 3330                         | 3,36                         |
| 50 °C 80 %      | 5810 ± 74       | 1915 ± 473           | 1216 ± 764              | 0,24 ± 0,02 | 3348                         | 3,08                         |
| 50 °C 95 %      | 5763 ± 81       | 2406 ± 96            | 223 ± 42                | 0,27 ± 0,01 | 3641                         | 2,35                         |
| 55 °C 20 %      | 5737 ± 75       | 1020 ± 982           | 2288 ± 2226             | 0,22 ± 0,03 | 2755                         | 3,36                         |
| 55 °C 50 %      | 5632 ± 80       | 2161 ± 626           | 815 ± 1038              | 0,25 ± 0,03 | 3438                         | 2,91                         |
| 55 °C 65 %      | 5925 ± 103      | 1551 ± 672           | 1965 ± 1723             | 0,22 ± 0,02 | 3160                         | 3,29                         |
| 55 °C 80 %      | 5921 ± 89       | 1678 ± 200           | 673 ± 120               | 0,23 ± 0,01 | 3239                         | 2,83                         |
| 55 °C 95 %      | 5480 ± 117      | 1485 ± 337           | 196 ± 79                | 0,24 ± 0,02 | 2955                         | 2,29                         |
| 60 °C 20 %      | 5747 ± 111      | 995 ± 861            | 2875 ± 2763             | 0,22 ± 0,02 | 2743                         | 3,46                         |
| 60 °C 50 %      | 5684 ± 65       | 982 ± 982            | 2625 ± 2516             | 0,23 ± 0,03 | 2712                         | 3,42                         |
| 60 °C 65 %      | 5831 ± 49       | 1676 ± 197           | 579 ± 161               | 0,24 ± 0,01 | 3205                         | 2,76                         |
| 60 °C 80 %      | 5653 ± 99       | 1459 ± 198           | 190 ± 57                | 0,27 ± 0,01 | 3002                         | 2,28                         |
| 50 °C 95 %      | 5061 ± 71       | 831 ± 163            | 74 ± 8                  | 0,22 ± 0,01 | 2387                         | 1,87                         |
| 70 °C 20 %      | 5950 ± 144      | 1085 ± 747           | 999 ± 908               | 0,23 ± 0,02 | 2875                         | 3,00                         |
| 70 °C 50 %      | 5620 ± 217      | 343 ± 210            | 44 ± 11                 | 0,21 ± 0,01 | 2284                         | 1,64                         |
| 70 °C 65 %      |                 |                      | --                      |             |                              |                              |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | --                      |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | --                      |             |                              |                              |

Tabelle A26: Modellparameter für Monofilament *MF-I-20* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,1\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>—    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>— |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 4790 ± 79       | 228 ± 323            | 836 ± 268               | 0,24 ± 0,01 | 1906                         | 2,92                         |
| 50 °C 20 %      | 4807 ± 240      | 104 ± 152            | 2031 ± 786              | 0,23 ± 0,01 | 1834                         | 3,31                         |
| 50 °C 50 %      | 4774 ± 164      | 1006 ± 491           | 583 ± 338               | 0,23 ± 0,01 | 2392                         | 2,77                         |
| 50 °C 65 %      | 4766 ± 70       | 1131 ± 577           | 1012 ± 779              | 0,23 ± 0,03 | 2468                         | 3,01                         |
| 50 °C 80 %      | 4774 ± 55       | 909 ± 345            | 578 ± 311               | 0,22 ± 0,02 | 2331                         | 2,76                         |
| 50 °C 95 %      | 4727 ± 54       | 769 ± 669            | 1129 ± 822              | 0,22 ± 0,02 | 2225                         | 3,05                         |
| 55 °C 20 %      | 4665 ± 125      | 554 ± 367            | 852 ± 259               | 0,22 ± 0,01 | 2066                         | 2,93                         |
| 55 °C 50 %      | 4711 ± 159      | 727 ± 591            | 1450 ± 906              | 0,22 ± 0,02 | 2193                         | 3,16                         |
| 55 °C 65 %      | 4766 ± 108      | 892 ± 438            | 1079 ± 871              | 0,22 ± 0,02 | 2317                         | 3,03                         |
| 55 °C 80 %      | 4719 ± 167      | 757 ± 424            | 739 ± 476               | 0,23 ± 0,02 | 2215                         | 2,87                         |
| 55 °C 95 %      | 4459 ± 84       | 551 ± 359            | 180 ± 83                | 0,22 ± 0,02 | 1989                         | 2,26                         |
| 60 °C 20 %      | 4805 ± 108      | 1035 ± 294           | 695 ± 283               | 0,23 ± 0,01 | 2422                         | 2,84                         |
| 60 °C 50 %      | 4598 ± 45       | 992 ± 159            | 223 ± 60                | 0,23 ± 0,01 | 2319                         | 2,35                         |
| 60 °C 65 %      | 4681 ± 173      | 633 ± 513            | 410 ± 207               | 0,21 ± 0,02 | 2122                         | 2,61                         |
| 60 °C 80 %      | 4381 ± 72       | 310 ± 303            | 126 ± 47                | 0,20 ± 0,01 | 1808                         | 2,10                         |
| 50 °C 95 %      | 4443 ± 52       | 111 ± 140            | 228 ± 52                | 0,22 ± 0,00 | 1705                         | 2,36                         |
| 70 °C 20 %      | 4503 ± 103      | 287 ± 258            | 302 ± 107               | 0,21 ± 0,01 | 1838                         | 2,48                         |
| 70 °C 50 %      | 4474 ± 117      | 80 ± 87              | 108 ± 24                | 0,20 ± 0,01 | 1696                         | 2,03                         |
| 70 °C 65 %      | 4680 ± 97       | 0 ± 0                | 37 ± 14                 | 0,21 ± 0,02 | 1722                         | 1,57                         |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | ---                     |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | ---                     |             |                              |                              |

Tabelle A27: Modellparameter für Monofilament *MF-I-30* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,1\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>—    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>— |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 4718 ± 138      | 918 ± 512            | 454 ± 390               | 0,26 ± 0,02 | 2316                         | 2,66                         |
| 50 °C 20 %      | 4502 ± 143      | 610 ± 705            | 805 ± 669               | 0,24 ± 0,03 | 2042                         | 2,91                         |
| 50 °C 50 %      | 4628 ± 136      | 1093 ± 303           | 338 ± 123               | 0,23 ± 0,02 | 2393                         | 2,53                         |
| 50 °C 65 %      | 4611 ± 136      | 1211 ± 249           | 348 ± 107               | 0,24 ± 0,02 | 2462                         | 2,54                         |
| 50 °C 80 %      | 4392 ± 132      | 1350 ± 217           | 134 ± 44                | 0,25 ± 0,01 | 2469                         | 2,13                         |
| 50 °C 95 %      | 4641 ± 141      | 1168 ± 102           | 242 ± 50                | 0,23 ± 0,01 | 2446                         | 2,38                         |
| 55 °C 20 %      | 4649 ± 193      | 827 ± 666            | 673 ± 523               | 0,24 ± 0,03 | 2233                         | 2,83                         |
| 55 °C 50 %      | 4321 ± 92       | 954 ± 321            | 290 ± 131               | 0,22 ± 0,02 | 2193                         | 2,46                         |
| 55 °C 65 %      | 4441 ± 131      | 676 ± 277            | 569 ± 187               | 0,21 ± 0,01 | 2061                         | 2,76                         |
| 55 °C 80 %      | 4381 ± 61       | 808 ± 350            | 388 ± 106               | 0,23 ± 0,01 | 2122                         | 2,59                         |
| 55 °C 95 %      | 4136 ± 114      | 785 ± 91             | 80 ± 16                 | 0,23 ± 0,01 | 2018                         | 1,90                         |
| 60 °C 20 %      | 4454 ± 139      | 889 ± 379            | 458 ± 204               | 0,24 ± 0,02 | 2200                         | 2,66                         |
| 60 °C 50 %      | 4445 ± 156      | 755 ± 319            | 225 ± 104               | 0,22 ± 0,02 | 2112                         | 2,35                         |
| 60 °C 65 %      | 4293 ± 128      | 593 ± 285            | 313 ± 119               | 0,23 ± 0,01 | 1954                         | 2,50                         |
| 60 °C 80 %      | 4327 ± 175      | 472 ± 213            | 112 ± 26                | 0,21 ± 0,01 | 1890                         | 2,05                         |
| 50 °C 95 %      | 4055 ± 160      | 160 ± 145            | 53 ± 6                  | 0,21 ± 0,01 | 1593                         | 1,72                         |
| 70 °C 20 %      | 4318 ± 81       | 495 ± 177            | 142 ± 27                | 0,23 ± 0,02 | 1901                         | 2,15                         |
| 70 °C 50 %      | 4016 ± 173      | 130 ± 94             | 28 ± 11                 | 0,20 ± 0,01 | 1560                         | 1,45                         |
| 70 °C 65 %      | 4523 ± 207      | 7 ± 22               | 41 ± 18                 | 0,20 ± 0,01 | 1668                         | 1,61                         |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |

Tabelle A28: Modellparameter für Monofilament *MF-I-E* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,1\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>—    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>— |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 5119 ± 23       | 200 ± 277            | 566 ± 156               | 0,25 ± 0,01 | 2010                         | 2,75                         |
| 50 °C 20 %      | 5485 ± 65       | 1575 ± 218           | 322 ± 105               | 0,22 ± 0,01 | 3013                         | 2,51                         |
| 50 °C 50 %      | 5486 ± 80       | 1376 ± 464           | 616 ± 443               | 0,21 ± 0,02 | 2888                         | 2,79                         |
| 50 °C 65 %      | 5356 ± 62       | 706 ± 613            | 1212 ± 898              | 0,19 ± 0,02 | 2417                         | 3,08                         |
| 50 °C 80 %      | 5314 ± 31       | 1112 ± 440           | 595 ± 325               | 0,20 ± 0,02 | 2658                         | 2,77                         |
| 50 °C 95 %      | 5132 ± 84       | 941 ± 428            | 624 ± 447               | 0,21 ± 0,01 | 2483                         | 2,80                         |
| 55 °C 20 %      | 5022 ± 53       | 303 ± 364            | 1036 ± 511              | 0,19 ± 0,01 | 2039                         | 3,02                         |
| 55 °C 50 %      | 5242 ± 78       | 835 ± 234            | 826 ± 288               | 0,20 ± 0,01 | 2456                         | 2,92                         |
| 55 °C 65 %      | 5390 ± 203      | 827 ± 569            | 1065 ± 642              | 0,20 ± 0,01 | 2506                         | 3,03                         |
| 55 °C 80 %      | 5286 ± 47       | 450 ± 505            | 1096 ± 685              | 0,19 ± 0,02 | 2229                         | 3,04                         |
| 55 °C 95 %      | 4880 ± 15       | 367 ± 222            | 154 ± 27                | 0,20 ± 0,01 | 2027                         | 2,19                         |
| 60 °C 20 %      | 5383 ± 39       | 936 ± 445            | 1152 ± 594              | 0,19 ± 0,01 | 2572                         | 3,06                         |
| 60 °C 50 %      | 5244 ± 53       | 959 ± 510            | 338 ± 246               | 0,20 ± 0,02 | 2535                         | 2,53                         |
| 60 °C 65 %      | 5206 ± 84       | 434 ± 251            | 469 ± 116               | 0,18 ± 0,01 | 2190                         | 2,67                         |
| 60 °C 80 %      | 5207 ± 22       | 134 ± 186            | 179 ± 42                | 0,18 ± 0,00 | 2000                         | 2,25                         |
| 60 °C 95 %      | 5214 ± 107      | 38 ± 91              | 60 ± 3                  | 0,18 ± 0,01 | 1942                         | 1,78                         |
| 70 °C 20 %      | 5009 ± 22       | 112 ± 231            | 307 ± 95                | 0,20 ± 0,01 | 1914                         | 2,49                         |
| 70 °C 50 %      | 5128 ± 30       | 0 ± 0                | 30 ± 7                  | 0,18 ± 0,00 | 1886                         | 1,48                         |
| 70 °C 65 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |

Tabelle A29: Modellparameter für Monofilament *MF-I-K* nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei  $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt  $\varepsilon = 1,1\%$ .

| Alterung<br>bei | $E_0$<br>in MPa | $E_\infty$<br>in MPa | $\bar{\lambda}$<br>in s | $n$<br>—    | $E(\bar{\lambda})$<br>in MPa | $\log(\bar{\lambda}/s)$<br>— |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Original        | 4727 ± 70       | 85 ± 132             | 330 ± 72                | 0,26 ± 0,01 | 1793                         | 2,52                         |
| 50 °C 20 %      | 4798 ± 55       | 902 ± 149            | 246 ± 42                | 0,23 ± 0,01 | 2335                         | 2,39                         |
| 50 °C 50 %      | 4853 ± 71       | 583 ± 583            | 334 ± 192               | 0,22 ± 0,03 | 2154                         | 2,52                         |
| 50 °C 65 %      | 4806 ± 86       | 815 ± 502            | 307 ± 174               | 0,22 ± 0,03 | 2283                         | 2,49                         |
| 50 °C 80 %      | 4727 ± 158      | 602 ± 412            | 156 ± 70                | 0,22 ± 0,03 | 2120                         | 2,19                         |
| 50 °C 95 %      | 4774 ± 73       | 641 ± 122            | 142 ± 17                | 0,21 ± 0,01 | 2161                         | 2,15                         |
| 55 °C 20 %      | 4641 ± 118      | 188 ± 196            | 322 ± 77                | 0,20 ± 0,01 | 1826                         | 2,51                         |
| 55 °C 50 %      | 4673 ± 69       | 880 ± 130            | 237 ± 39                | 0,23 ± 0,01 | 2275                         | 2,37                         |
| 55 °C 65 %      | 4712 ± 86       | 757 ± 491            | 211 ± 90                | 0,22 ± 0,03 | 2212                         | 2,32                         |
| 55 °C 80 %      | 5031 ± 112      | 640 ± 152            | 156 ± 41                | 0,20 ± 0,01 | 2255                         | 2,19                         |
| 55 °C 95 %      | 4421 ± 168      | 176 ± 115            | 48 ± 9                  | 0,20 ± 0,01 | 1738                         | 1,68                         |
| 60 °C 20 %      | 4643 ± 69       | 469 ± 453            | 275 ± 159               | 0,22 ± 0,02 | 2005                         | 2,44                         |
| 60 °C 50 %      | 4574 ± 38       | 571 ± 99             | 95 ± 18                 | 0,22 ± 0,01 | 2044                         | 1,98                         |
| 60 °C 65 %      | 4435 ± 82       | 431 ± 267            | 78 ± 15                 | 0,20 ± 0,02 | 1904                         | 1,89                         |
| 60 °C 80 %      | 4568 ± 45       | 0 ± 0                | 30 ± 2                  | 0,18 ± 0,00 | 1680                         | 1,48                         |
| 50 °C 95 %      | 4332 ± 67       | 0 ± 0                | 26 ± 4                  | 0,19 ± 0,00 | 1594                         | 1,41                         |
| 70 °C 20 %      | 4494 ± 30       | 0 ± 0                | 126 ± 13                | 0,20 ± 0,00 | 1653                         | 2,10                         |
| 70 °C 50 %      | 4642 ± 66       | 0 ± 0                | 21 ± 4                  | 0,21 ± 0,01 | 1708                         | 1,32                         |
| 70 °C 65 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |
| 70 °C 80 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |
| 70 °C 95 %      |                 |                      | —                       |             |                              |                              |

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

|                            |  |
|----------------------------|--|
| $a$                        | Formfaktor für Schulz-Modell                   |
| $A$                        | Fläche in $\text{mm}^2$                        |
| $d$                        | Durchmesser in mm                              |
| $DR$                       | Streckungsverhältnis                           |
| $\Delta H_{\mathbf{C}}$    | Kristallisationsenthalpie in $\text{J g}^{-1}$ |
| $\Delta H_{\mathbf{M}}$    | Schmelzenthalpie in $\text{J g}^{-1}$          |
| $\Delta H_{\mathbf{M}}^0$  | ideale Schmelzenthalpie in $\text{J g}^{-1}$   |
| $\Delta E$                 | Moduldifferenz in MPa                          |
| $\Delta l$                 | Längenänderung in mm                           |
| $\Delta p$                 | Druckverlust in MPa                            |
| $\Delta t_{\varepsilon}$   | Zeitverschiebung in s                          |
| $\Delta x$                 | Winkeländerung in mm                           |
| $\varepsilon$              | Dehnung  |
| $\dot{\varepsilon}$        | zeitabhängige Dehnung (Abzugsgeschwindigkeit)  |
| $\varepsilon_{\mathbf{B}}$ | Bruchdehnung in %                              |
| $\varepsilon_{\mathbf{Y}}$ | Dehnung an der Streckgrenze in %               |
| $E$                        | E-Modul in MPa                                 |
| $E'$                       | Ableitung E-Modul in MPa                       |
| $E_0$                      | Anfangsmodul in MPa                            |
| $E_{\mathbf{Data}}$        | gemessenes E-Modul in N                        |
| $E_{\infty}$               | Endmodul in MPa                                |
| $E_{\mathbf{Modell}}$      | modelliertes E-Modul in N                      |
| $f$                        | absolute Luftfeuchte in $\text{g m}^{-3}$      |

|                 |   |
|-----------------|---|
| $F$             | Kraft in N  |
| $\gamma$        | Zerrung   |
| $\eta$          | Viskosität in Pa s  |
| $k$             | Konstante für neues Relaxationsmodell                         |
| $\lambda$       | Relaxationszeit für neues Relaxationsmodell in s              |
| $\bar{\lambda}$ | mittlere Relaxationszeit für neues Relaxationsmodell in s     |
| $l$             | Prüflänge in mm   |
| $l_0$           | Ausgangslänge für Dehnung in mm                               |
| mon.            | Monate  |
| $M$             | Anzahl der Datenpunkte für Fehlerquadratsumme                 |
| $n$             | Relaxationskoeffizient für neues Relaxationsmodell            |
| $N$             | Anzahl der Maxwell-Elemente im erweiterten Maxwell-Modell     |
| $R^2$           | Bestimmtheitsmaß  |
| $RH$            | relative Luftfeuchte (engl. relative humidity) in %           |
| $RT$            | Raumtemperatur in °C  |
| $\sigma$        | Spannung in MPa   |
| $\sigma_\infty$ | Spannung der Einzelfeder im erweiterten Maxwell-Modell in MPa |
| $\sigma_B$      | Bruchspannung in MPa  |
| $\sigma_M$      | Zugfestigkeit in MPa  |
| $\sigma_Y$      | Streckspannung in MPa   |
| $S$             | Fehlerquadratsumme in N                                       |
| $\tau$          | Relaxationszeit für Schulz-Modell in s                        |
| $\tau'$         | modellierte Relaxationszeit für Schulz-Modell in s            |
| $t$             | Zeit in s   |
| $t_e$           | Evaluationszeit für Schulz-Modell in s                        |
| $t_d$           | Behandlungsdauer in d   |
| $T$             | Temperatur in °C  |
| $T_G$           | Glasübergangstemperatur in °C                                 |
| $T_C$           | Rekristallisationstemperatur in °C                            |

|                  |  |
|------------------|--|
| $T_M$            | Schmelztemperatur in °C                      |
| $v$              | Anströmgeschwindigkeit in $\text{cm s}^{-1}$ |
| $w_{\text{PLA}}$ | Massenanteil von PLA                         |
| $X_C$            | Kristallisationsgrad in %                    |
| $y$              | Ausgangslänge für Zerrung in mm              |

### Indizes

|               |   |
|---------------|---|
| <b>d</b>      | Dämpfer                                       |
| $\varepsilon$ | Variation mit Dehnung                         |
| $i$           | verschiedene Dehnungen                        |
| $j$           | Maxwell-Element im erweiterten Maxwell-Modell |
| <b>s</b>      | Feder   |

### Abkürzungen

|                |   |
|----------------|---|
| <b>BUND</b>    | Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland                 |
| <b>CD</b>      | Querrichtung bei Spinnvliesstoffen                          |
| <b>DEHS</b>    | Diethylhexylsebacat   |
| <b>DSC</b>     | dynamische Differenzkalorimetrie                            |
| <b>EUBP</b>    | European Bioplastics e. V.                                  |
| <b>FTIR</b>    | Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie               |
| <b>GPC</b>     | Gel-Permeations-Chromatographie                             |
| <b>IfBB</b>    | Institute for Bioplastics and Biocomposites                 |
| <b>ifeu</b>    | Institut für Energie- und Umweltforschung                   |
| <b>IUTA</b>    | Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. in Duisburg   |
| <b>IVC</b>     | Industrievereinigung Chemiefaser e.V.                       |
| <b>IZT</b>     | Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung gGmbH |
| <b>KCl</b>     | Kaliumchlorid   |
| <b>MD</b>      | Längsrichtung bei Spinnvliesstoffen                         |
| <b>MF-I</b>    | Monofilament aus PLA Ingeo™ 6100D                           |
| <b>MF-I-20</b> | Monofilament aus PLA Ingeo™ 6100D und 20 % PBS              |

---

|                |   |
|----------------|---|
| <b>MF-I-30</b> | Monofilament aus PLA Ingeo™ 6100D und 30 % PBS          |
| <b>MF-I-E</b>  | Monofilament aus PLA Ingeo™ 6100D und <i>Compound E</i> |
| <b>MF-I-K</b>  | Monofilament aus PLA Ingeo™ 6100D und <i>Compound K</i> |
| <b>NW-I</b>    | Spinnvliesstoff aus PLA Ingeo™ 6100D                    |
| <b>NW-I-7</b>  | Spinnvliesstoff aus PLA Ingeo™ 6752D und 7 % PBS        |
| <b>NW-L</b>    | Spinnvliesstoff aus PLA Luminy® L130                    |
| <b>P1</b>      | Polymer 1 für <i>Polymer-Blend</i>                      |
| <b>P2</b>      | Polymer 2 für <i>Polymer-Blend</i>                      |
| <b>PBS</b>     | Polybutylensuccinat                                     |
| <b>PCL</b>     | Polycaprolacton   |
| <b>PDLA</b>    | Poly-D-lactid acid                                      |
| <b>PE</b>      | Polyethylen   |
| <b>PEG</b>     | Polyethylenglycol                                       |
| <b>PET</b>     | Polyethylenterephthalat                                 |
| <b>PLA</b>     | Polylactid acid   |
| <b>PLLA</b>    | Poly-L-lactid acid                                      |
| <b>PMMA</b>    | Polymethylmethacrylat                                   |
| <b>PP</b>      | Polypropylen  |
| <b>REM</b>     | Rasterelektronenmikroskopie                             |
| <b>RMC</b>     | Relaxations-Masterkurve                                 |
| <b>RRSB</b>    | Rosin, Rammler, Sperling und Bennet                     |
| <b>STFI</b>    | Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V. in Chemnitz   |
| <b>TSSP</b>    | <i>time-strain superposition principle</i>              |
| <b>TTSP</b>    | <i>time-temperature superposition principle</i>         |
| <b>UBA</b>     | Umweltbundesamt   |
| <b>USP</b>     | <i>unique selling point</i>                             |
| <b>WLF</b>     | Williams–Landel–Ferry                                   |
| <b>WAXS</b>    | Weitwinkel-Röntgenstreuung                              |

# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.1  | Kurven der Relaxationsmessungen für Simulationsdaten. Darstellung von $E$ gegen (a) die lineare Zeit $t$ und den (b) Logarithmus der Zeit $\log(t/s)$ . Die Horizontale in (b) kennzeichnet die Wendepunkte der Kurven. . . . .                                      | 32 |
| 4.2  | Ableitung der Simulationsdaten nach dem neuen Relaxationsmodell. Darstellung von $dE(t)/d\log(t)$ gegen (a) den Logarithmus der Zeit $\log(t/s)$ und (b) das E-Modul $E$ . Die Markierung in (b) kennzeichnet das Minimum ( $E_{\min}/E(\bar{\lambda}_i)$ ). . . . . | 33 |
| 4.3  | Ableitung der Simulationsdaten nach dem Schulz-Modell mit (a) geeigneten und (b) ungeeigneten Evaluationszeiten $t_e$ . Die sechs Datenpunkte jeder Evaluationszeit repräsentieren die sechs ausgewerteten Dehnungen $\varepsilon_i$ . . . . .                       | 35 |
| 4.4  | RMCs nach dem Schulz-Modell für Simulationsdaten als Vergleich verschiedener Evaluationszeiten $\log(t_e/s)$ zur Simulationskurve mit $\varepsilon = 1\%$ . . . . .  | 37 |
| 4.5  | Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> (a) vor und (b) nach der Extraktion der relevanten Messdaten. . . . .   | 38 |
| 4.6  | Extrahierte Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> mit Fitfunktionen über den gesamten Messbereich (a) mit und (b) ohne Fit über drei einzelne Zeitintervalle. . . . .   | 39 |
| 4.7  | Ableitung der Messdaten für Monofilament <i>MF-I</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung $\varepsilon_i$ werden die erwarteten Parabeln (a,b) teilweise oder (c) vollständig dargestellt. . . . .  | 40 |
| 4.8  | Modellparameter (a) $E_0$ , $E_\infty$ , (b) $n$ , (c) $\bar{\lambda}_i$ und (d) $(\bar{\lambda}_i)^n$ für Monofilament <i>MF-I</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten. . . . .         | 41 |
| 4.9  | RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament <i>MF-I</i> als Vergleich zur Langzeitmessung und der RMC nach dem Schulz-Modell, gemessen bei (a) $\varepsilon = 1,3\%$ und $\varepsilon = 0,5\%$ . . . . .  | 42 |
| 4.10 | Ableitung der Messdaten für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung $\varepsilon_i$ wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt. . . . .                | 43 |
| 4.11 | Modellparameter (a) $E_0$ , $E_\infty$ , (b) $n$ , (c) $\bar{\lambda}_i$ und (d) $(\bar{\lambda}_i)^n$ für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten. . . . .      | 43 |
| 4.12 | Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> und Granulat 6100D der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 45 |

|   |    |
|---|----|
| 4.13 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament <i>MF-I</i> . Darstellung von (a) fünf Wiederholungsmessungen und (b) gemittelten Kurven nach Lagerung über mehrere Monate. . . . .   | 46 |
| 4.14 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ und variierter $RH$ . Darstellung (a) des vollständigen Messbereiches und (b) des Ausschnitts bis zur Streckgrenze $\sigma_Y$ . . . . .  | 47 |
| 4.15 Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ und variierter $RH$ . Darstellung als unbearbeitete Messdaten, gemessen bei $\varepsilon = 1,3\%$ . . . . .  | 47 |
| 4.16 Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ und variierter $RH$ . Darstellung als RMC nach dem neuen Relaxationsmodell, gemessen bei $\varepsilon = 1,3\%$ mit (a) beständigen und (b) unbeständigen Proben. . . . .   | 48 |
| 4.17 Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ und variierter $RH$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 50 |
| 4.18 (1) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell und (2) Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ sowie (b) $T = 70\text{ °C}$ und variierter $RH$ . . . . .  | 51 |
| 4.19 Aufnahmen vom Monofilament <i>MF-I</i> (a) vor (Original) und nach Alterung bei $T = 70\text{ °C}$ und (b) $RH = 65\%$ , (c) $RH = 80\%$ und (d) $RH = 95\%$ . . . . .   | 52 |
| 4.20 Darstellung von beständigen (grüne Punkte) und degradierten (rote Quadrate) Monofilamenten aus PLA nach Alterung bei variierter $T$ , aufgetragen gegen (a) die relative Luftfeuchte $RH$ und (b) die absolute Luftfeuchte $f$ . Die Markierungslinie in (b) dient der Visualisierung des Grenzwertes von $f = 90\text{ g m}^{-3}$ . . . . . | 53 |
| 4.21 Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 50\text{ °C}$ , $RH = 50\%$ mit variierter $t_d$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 54 |
| 4.22 Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ , $RH = 65\%$ mit variierter $t_d$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .  | 55 |
| 4.23 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ , $RH = 80\%$ mit variierter $t_d$ . Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und (b) des elastischen Bereiches bis zur Streckgrenze $\sigma_Y$ . . . . .   | 55 |
| 4.24 (a) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell und (b) Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ , $RH = 80\%$ mit variierter $t_d$ . . . . .  | 56 |
| 4.25 Darstellung von beständigen (grüne Punkte) und degradierten (rote Quadrate) Monofilamenten aus PLA nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, dargestellt als absolute Luftfeuchte $f$ , und variierte Behandlungsdauer $t_d$ . . . . .  | 57 |
| 4.26 Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei $T = 50\text{ °C}$ , $RH = 50\%$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .   | 57 |
| 4.27 Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei $T = 50\text{ °C}$ , $RH = 50\%$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 58 |

|  |    |
|--|----|
| 4.28 Aufnahmen von den Monofilamenten <i>MF-I</i> (links), <i>MF-I-20</i> (mitte) und <i>MF-I-E</i> (rechts). . . . .  | 59 |
| 4.29 Wärmestromkurven für Monofilamente aus PLA und PLA-Blends der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 60 |
| 4.30 Mechanische Eigenschaften für Monofilamente aus PLA und PLA-Blends. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell, gemessen bei $\epsilon = 1,1\%$ . . . . .  | 62 |
| 4.31 REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> . . . . .   | 63 |
| 4.32 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilamente (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .   | 64 |
| 4.33 RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilamente (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .   | 65 |
| 4.34 Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .  | 66 |
| 4.35 REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei (1) $T = 60\text{ °C}$ , $RH = 80\%$ und (2) $T = 70\text{ °C}$ , $RH = 20\%$ . Zur deutlicheren Darstellung sind (b1) und (c2) mit einer anderen Vergrößerung dargestellt. . . . . | 66 |
| 4.36 Wärmestromkurven für Monofilamente aus PLA-Blends mit (1) PBS und (2) PDLA der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 68 |
| 4.37 Mechanische Eigenschaften für Monofilamente aus PLA-Blends mit (1) PBS und (2) PDLA. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .   | 69 |
| 4.38 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilamente (a) <i>MF-I-20</i> , (b) <i>MF-I-30</i> , (c) <i>MF-I-E</i> und (d) <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .  | 70 |
| 4.39 RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilamente (a) <i>MF-I-20</i> , (b) <i>MF-I-30</i> , (c) <i>MF-I-E</i> und (d) <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .  | 71 |
| 4.40 Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) <i>MF-I-20</i> , (b) <i>MF-I-30</i> , (c) <i>MF-I-E</i> und (d) <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .   | 72 |
| 4.41 (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- ( <i>MD</i> ) bzw. Querrichtung ( <i>CD</i> ) und (b) REM-Aufnahme für Spinnvliesstoff <i>SV-I</i> . . . . .  | 74 |
| 4.42 Ableitung der Messdaten für Spinnvliesstoffe (a) <i>SV-I</i> und (b) <i>SV-I-7</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .  | 75 |
| 4.43 Wärmestromkurven für Granulat 6100D, Spinnvliesstoff <i>SV-I</i> und Monofilament <i>MF-I</i> der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 75 |
| 4.44 Spannungs-Dehnungs-Kurven für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> nach Alterung bei (a) $T = 60\text{ °C}$ und variiertes $RH$ sowie (b) $RH = 65\%$ und variiertes $T$ . . . . .   | 76 |
| 4.45 Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ und variiertes $RH$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .  | 77 |
| 4.46 Aufnahmen vom händisch zerrissenen Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> nach Alterung bei $T = 70\text{ °C}$ und (links) $RH = 80\%$ sowie (rechts) $RH = 95\%$ . . . . .  | 78 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.47 | Transmissionskurven der FTIR-Messungen für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> nach Alterung bei $RH = 50\%$ und variierter Temperatur $T$ . Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und der Vergrößerung der relevanten Bereiche um (b) $\kappa = 1750\text{ cm}^{-1}$ und (c) $\kappa = 1100\text{ cm}^{-1}$ . . . . . | 79  |
| 4.48 | Intensitätskurven der WAXS-Messungen für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Darstellung (a) des vollständigen Messbereiches und (b) der Vergrößerung der relevanten Peaks. . . . .  | 80  |
| 4.49 | Abscheidegrade für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> (3-lagig) nach Alterung im Klimaschrank ( <i>ex-situ</i> ) bei $RH = 50\%$ und variierter $T$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit (a) DEHS und (b) KCl. . . . .   | 81  |
| 4.50 | Abscheidegrade für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> (3-lagig) nach Alterung im Luftstrom ( <i>in-situ</i> ) bei $RH = 50\%$ und (a) $T = 50\text{ °C}$ sowie (a) $T = 70\text{ °C}$ mit variierter $t_d$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit KCl. . . . .   | 82  |
| A1   | Auswertung des Schulz-Modells nach Bahners et al. <sup>61</sup> mit (a) Ableitung bei $t_e$ und Relaxationskurven (b) vor und (c) nach Anwendung der Zeitverschiebung $\Delta t_e$ . . . . .   | 101 |
| A2   | Extrahierte Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> mit Fitfunktionen über drei einzelne Zeitintervalle. . . . .  | 101 |
| A3   | Kurven der Relaxationsmessungen für Monofilament <i>MF-I</i> . Darstellung von (a) fünf Wiederholungsmessungen bei $\varepsilon = 1,3\%$ und (b) Einzelmessungen für verschiedene Dehnungen $\varepsilon_i$ . . . . .  | 123 |
| A4   | Ableitung der Messdaten für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. In Abhängigkeit der Dehnung $\varepsilon_i$ wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt. . . . .  | 124 |
| A5   | Modellparameter (a) $E_0, E_\infty$ , (b) $n$ , (c) $\bar{\lambda}_i$ und (d) $(\bar{\lambda}_i)^n$ für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten. . . . .   | 124 |
| A6   | Ableitung der Messdaten für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. In In Abhängigkeit der Dehnung $\varepsilon_i$ wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt. . . . .  | 125 |
| A7   | Modellparameter (a) $E_0, E_\infty$ , (b) $n$ , (c) $\bar{\lambda}_i$ und (d) $(\bar{\lambda}_i)^n$ für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten. . . . .  | 125 |
| A8   | Ableitung der Messdaten für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. In In Abhängigkeit der Dehnung $\varepsilon_i$ wird der rechte Schenkel der erwarteten Parabeln (a) teilweise oder (b) nahezu vollständig dargestellt. . . . .  | 126 |
| A9   | Modellparameter (a) $E_0, E_\infty$ , (b) $n$ , (c) $\bar{\lambda}_i$ und (d) $(\bar{\lambda}_i)^n$ für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach dem neuen Relaxationsmodell. Die Markierungslinien dienen der Visualisierung der erwarteten Abhängigkeiten. . . . .  | 126 |
| A10  | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament <i>MF-I</i> für verschiedene Aufheizraten. Darstellung des (a) vollständigen Messbereiches und (b) des Bereiches um den Glasübergang bei $T_G$ . . . . .  | 128 |
| A11  | RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament <i>MF-I</i> nach Lagerung bei unkontrollierter $RT$ über mehrere Monate. . . . .  | 128 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| A12 | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ sowie (b) $T = 70\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . . . . .  | 129 |
| A13 | Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Lagerung bei $T = 20\text{ °C}$ , $RH = 60\%$ über mehrere Monate. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .                         | 129 |
| A14 | Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Lagerung bei unkontrollierter $RT$ und $RH = 100\%$ über mehrere Monate. Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .                   | 130 |
| A15 | Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 50\text{ °C}$ und variiertes $RH$ für $t_d = 14\text{ d}$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .              | 130 |
| A16 | Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 55\text{ °C}$ und variiertes $RH$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 131 |
| A17 | Mechanische Eigenschaften für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 55\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . Darstellung als (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und (b) RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell. . . . .                                      | 131 |
| A18 | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei $T = 60\text{ °C}$ , $RH = 80\%$ mit variiertes $t_d$ . . . . .  | 132 |
| A19 | Wärmestromkurven für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung variierten Klimabedingungen und Vorbehandlung bei $T = 50\text{ °C}$ und $RH = 50\%$ . Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei $T_M$ der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . . | 132 |
| A20 | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente <i>MF-I</i> , <i>MF-I-20</i> und <i>MF-I-E</i> . Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei $T_M$ für (a) den Stereokomplex und (b) den Homokomplex. . . . .                                     | 133 |
| A21 | Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ , (b) $T = 55\text{ °C}$ , (c) $T = 60\text{ °C}$ sowie (d) $T = 70\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . . . . .   | 133 |
| A22 | RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ , (b) $T = 55\text{ °C}$ , (c) $T = 60\text{ °C}$ sowie (d) $T = 70\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . . . . .                                 | 134 |
| A23 | Spannungs-Dehnungs-Kurven für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ , (b) $T = 55\text{ °C}$ , (c) $T = 60\text{ °C}$ sowie (d) $T = 70\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . . . . .  | 134 |
| A24 | RMCs nach dem neuen Relaxationsmodell für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei (a) $T = 50\text{ °C}$ , (b) $T = 55\text{ °C}$ , (c) $T = 60\text{ °C}$ sowie (d) $T = 70\text{ °C}$ und variiertes $RH$ . . . . .                                  | 135 |
| A25 | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .   | 135 |
| A26 | Wärmestromkurven (zweite Aufheizung) für Monofilamente (a) <i>MF-I</i> , (b) <i>MF-I-20</i> und (c) <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Darstellung der Bereiche um dem Schmelzpeak bei $T_M$ . . . . .                            | 135 |
| A27 | Aufnahmen von den Monofilamenten <i>MF-I</i> , <i>MF-I-20</i> , <i>MF-I-30</i> , <i>MF-I-E</i> und <i>MF-I-K</i> (von links nach rechts). . . . .   | 136 |
| A28 | REM-Aufnahmen der Bruchstellen aus den Zugprüfungen von den Monofilamenten (a) <i>MF-I-20</i> , (b) <i>MF-I-30</i> , (c) <i>MF-I-E</i> und (d) <i>MF-I-K</i> . . . . .  | 136 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| A29 | Wärmestromkurven (erste Aufheizung) für Monofilamente (a) <i>MF-I-20</i> , (b) <i>MF-I-30</i> , (c) <i>MF-I-E</i> und (d) <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .                          | 136 |
| A30 | (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- ( <i>MD</i> ), Querrichtung ( <i>CD</i> ) und (b) REM-Aufnahme für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> . . . . .  | 137 |
| A31 | (a) Kraft-Dehnungs-Kurven in Längs- ( <i>MD</i> ), Querrichtung ( <i>CD</i> ) und (b) REM-Aufnahme für Spinnvliesstoff <i>SV-I-7</i> . . . . .  | 137 |
| A32 | Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff <i>NV-L</i> nach Alterung bei $T = 50\text{ °C}$ und variiertes <i>RH</i> der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 137 |
| A33 | Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff <i>NV-L</i> nach Alterung bei $T = 55\text{ °C}$ und variiertes <i>RH</i> der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 138 |
| A34 | Wärmestromkurven für Spinnvliesstoff <i>NV-L</i> nach Alterung bei $T = 70\text{ °C}$ und variiertes <i>RH</i> der (a) ersten und (b) zweiten Aufheizung. . . . .   | 138 |
| A35 | Abscheidegrade für Spinnvliesstoff <i>SV-L</i> (3-lagig) nach Alterung im Luftstrom ( <i>in-situ</i> ) bei $T = 23\text{ °C}$ , $RH = 50\%$ mit variiertes $t_d$ . Die Beladung des Prüfstroms erfolgt mit KCl. . . . . | 138 |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Übersicht der Biopolymere mit Zuordnung zum jeweiligen Versuchsmedium. . . .   | 23  |
| 3.2 | Übersicht der Monofilamente, produziert von der Monofil Technik GmbH in Zusammenarbeit mit dem STFI. . . . .   | 24  |
| 3.3 | Übersicht der Spinnvliesstoffe, produziert vom STFI. . . . .   | 24  |
| 3.4 | Ergebnisse zu den textilphysikalischen Prüfungen der Spinnvliesstoffe, durchgeführt an der öffentlichen Prüfstelle des STFI. . . . .                         | 25  |
| 4.1 | Simulationsparameter für die Auswertung der Relaxationsmodelle zur Lebensdauererwöherung. . . . .  | 32  |
| 4.2 | Modellparameter für Simulationsdaten nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda})$ . . . . .                  | 34  |
| 4.3 | Modellparameter für Simulationsdaten nach dem Schulz-Modell, inklusive Hilfsparameter $\log(t_e/s)$ und $E_{\tau}$ . . . . .                                 | 36  |
| 4.4 | Ausgeprägte Effekte der künstlichen Alterung auf Monofilamente aus PLA ( <i>MF-I</i> ) und PLA-Blends ( <i>MF-I-20</i> , <i>MF-I-E</i> ). . . . .            | 64  |
| A1  | Technische Daten zum 2-Schnecken-Compounder NORIS ZSC 25 am STFI . . .   | 99  |
| A2  | Versuchsparameter für die Compoundierung mit dem 2-Schnecken-Compounder NORIS ZSC 25 am STFI . . . . .   | 99  |
| A3  | Übersicht der textilphysikalischen Prüfungen für Spinnvliesstoffe, durchgeführt an der öffentlichen Prüfstelle des STFI. . . . .                             | 100 |
| A4  | Technische Daten zur Spinnvlies-Pilotanlage Reicofil® 4.5 am STFI . . . . .  | 100 |
| A5  | Ergänzende Übersicht der Prozessparameter für die Verarbeitung der Spinnvliesstoffe am STFI. . . . .   | 100 |
| A6  | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I</i> (4 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda})$ . . . . . | 123 |
| A7  | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda}_i)$ . . . . .     | 127 |
| A8  | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda}_i)$ . . . . .     | 127 |
| A9  | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda}_i)$ . . . . .      | 127 |
| A10 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Hilfsparameter $E_{\min}$ and $E(\bar{\lambda}_i)$ . . . . .      | 128 |
| A11 | Durchmesser für die Monofilamente aus PLA und PLA-Blends nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. . . . .  | 139 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| A12 | Mechanische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I</i> (4 mon.) nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven. . . . .   | 140 |
| A13 | Mechanische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven. . . . .   | 141 |
| A14 | Mechanische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven. . . . .   | 142 |
| A15 | Mechanische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven. . . . .  | 143 |
| A16 | Mechanische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven. . . . .  | 144 |
| A17 | Thermische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .  | 145 |
| A18 | Thermische Kennwerte der ersten Aufheizung für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .   | 146 |
| A19 | Thermische Kennwerte der zweiten Aufheizung für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .  | 146 |
| A20 | Thermische Kennwerte der ersten Aufheizung für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .   | 147 |
| A21 | Thermische Kennwerte der zweiten Aufheizung für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .  | 147 |
| A22 | Thermische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .  | 148 |
| A23 | Thermische Kennwerte für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach Alterung bei variierten Klimabedingungen, abgelesen aus den Wärmestromkurven. . . . .  | 148 |
| A24 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I</i> (11 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,3\%$ . . . . . | 149 |
| A25 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I</i> (11 mon.) nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,1\%$ . . . . . | 150 |
| A26 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-20</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,1\%$ . . . . .        | 151 |
| A27 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-30</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,1\%$ . . . . .        | 152 |
| A28 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-E</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,1\%$ . . . . .         | 153 |
| A29 | Modellparameter für Monofilament <i>MF-I-K</i> nach dem neuen Relaxationsmodell, inklusive Wendepunkt bei $(E(\bar{\lambda})/\log(\bar{\lambda}/s))$ , nach Alterung bei variierten Klimabedingungen. Die angelegte Dehnung beträgt $\varepsilon = 1,1\%$ . . . . .         | 154 |

# Publikationsliste

## Veröffentlichungen mit Peer-Review-Verfahren

- C. Schippers, T. Bahnners, J. S. Gutmann und L. A. Tsarkova;  
Elaborating Mechanisms Behind the Durability of Tough Polylactide Monofilaments Under Elevated Temperature and Humidity Conditions;  
*ACS Applied Polymer Materials*, 3(3): 1406-1414, 2021.
- C. Schippers, E. Marx, R. Taubner, J. Gutmann und L. Tsarkova;  
Evaluating the Potential of Polylactide Nonwovens as Biobased Media for Air Filtration;  
*Textiles*, 1(2): 268-282, 2021.
- C. Schippers, L. A. Tsarkova, T. Bahnners, J. S. Gutmann und E. Cleve;  
Improved Maxwell Model Approach and its Applicability Toward Lifetime Prediction of Bio-based Viscoelastic Fibers;  
*Macromolecular Materials and Engineering*, 306(11): 2100443, 2021.
- C. Schippers, J. S. Gutmann, L. A. Tsarkova;  
Revisiting the Contribution of Additives to the Long-Term Mechanical Stability and Hydrolytic Resistance of Highly Crystalline Polylactide Fibers;  
*ACS Applied Materials and Interfaces*, XXXX, XXX, XXX-XXX, 2022.

## Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- C. Schippers, R. Taubner, L. A. Tsarkova und J. S. Gutmann;  
Bewertung des Potenzials von PLA-Vliesstoffen als biogenes Filtermedium;  
*F&S - Filtrieren und Separieren*, 3/2021: 4-13, 2021.
- C. Schippers, R. Taubner, L. A. Tsarkova und J. S. Gutmann;  
Evaluation of the potential for using PLA nonwovens as biogenic filter media;  
*International Edition of F&S - Filtration and Separation*, 3/2022: 20-27, 2022.
- R. Taubner, L. Tsarkova und C. Schippers;  
Vliesstoffe auf Basis biobasierter Polymerblends und Bikomponenten-Filamente für Filtermedien;  
*Technische Textilien*, 2/2022: 86–88, 2022.
- R. Taubner, L. Tsarkova und C. Schippers;  
Nonwoven filter media made from bio-based polymer blends and bicomponent fibers;  
*Technical Textiles*, 2/2022: 85–87, 2022.

## Teilnahme an Fachkonferenzen und Netzwerktreffen

Filtech, 22-24.10.2019, Köln

Posterbeitrag mit Bericht im Tagungsband

Modelling of the Mechanical Aging Behavior of PLA-based Nonwovens and Monofilaments Under Filter Application-relevant Conditions

Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference, 28-29.11.2019, Dresden

Posterbeitrag

Nonwoven Sorbents from Biobased Fibres for Oil/Water Separation and Spill Cleanup

15. Symposium Textile Filter, 10-11.03.2020, Chemnitz

Präsentation

Mechanisches Alterungsverhalten von PLA-basierten Monofilamenten und Vliesstoffen unter filterrelevanten Bedingungen

Sitzung des IVC-Fachausschusses "Forschung und Entwicklung, 22.09.2020, online

Präsentation

Oil Adsorbent Nonwovens - Environmentally Friendly Oil Adsorbent Nonwovens Made from Functionalised Man-made Fibres

EU Industry and Research Exchange on Technical Textiles, 11-12.03.2021, online

Präsentation

Toward Bio-based Filter Media: Assessment of the Durability of Polylactide Fibers under Application Conditions

BIOPOLYMER-Kongress, 15.06.2021, online

Präsentation

Toward Bio-based Filter Media: Assessment of the Durability of Polylactide Fibers under Application Conditions

ViProNet Network Meeting, 22.06.2021, online

Präsentation

Assessment of the Durability of Polylactide Fibers under Application Conditions

Filtech, 08-10.03.2022, Köln

Präsentation

Modelling of the Mechanical Aging Behaviour of PLA-based Nonwovens and Monofilaments under Filter Application-relevant Conditions

# Danksagung

Mit dem Bewusstsein, dass eine Promotion die Unterstützung zahlreicher Menschen erfordert, möchte ich hiermit meine Dankbarkeit für alle Beteiligten ausdrücken.

Mein erster Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Jochen S. Gutmann, der mir nicht nur ermöglicht hat diese Arbeit im Rahmen einer Anstellung am DTNW zu verfassen, sondern mir als Betreuer meiner Arbeit stets fachlich und persönlich zur Seite stand.

Weiter geht mein Dank auch an meinen Zweitbetreuer Prof. Dr. Ernst Cleve. Bereits im Studium durfte ich viel von ihm lernen und habe mehr als die erwartete Unterstützung erhalten. Dies hat sich dann auch im Rahmen meiner Promotion fortgesetzt, bei der ich mich insbesondere für unsere zahlreichen Diskussionen während der Entwicklung des neuen Relaxationsmodells bedanken möchte.

Auch mit Frau Dr. Larisa Tsarkova durfte ich in den letzten Jahren umfassende fachliche Diskussionen führen. Dafür möchte ich herzlich danken, ebenso wie für die tägliche Unterstützung bei der Arbeit am DTNW und den umfassenden Einblick in die Aufgaben der Projektleitung.

Ich danke allen Kollegen am DTNW, die mir nicht nur eine gute Zeit ermöglicht haben, sondern ohne deren Unterstützung in Form von Messungen oder Diskussionen ich die Arbeit in der vorliegenden Form nicht hätte verfassen können.

Zusätzlich möchte ich Herrn Ralf Taubner und Herrn Patrick Engel sowie dem ganzen Team des STFI in Chemnitz für die gute Zusammenarbeit bei unseren Forschungsprojekten danken. Nur durch die fachliche Kompetenz bei der Herstellung der Versuchsmaterialien ist es uns am DTNW gelungen die gemeinsam bearbeiteten Forschungsprojekte zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen. Dieser Dank gilt auch für die Monofil Technik GmbH sowie alle anderen Projektpartnern, die uns mit Versuchsmaterialien oder Fachkenntnissen zur Seite gestanden haben.

Ich bedanke mich auch bei Michael Luksin von der Hochschule Hamm-Lippstadt für die Vermessungen der Proben mittels GPC, bei Dr. Marcus Hildebrandt von der Universität Duisburg-Essen für die Durchführung der WAXS-Messungen und bei Elena Marx von der Hochschule Rhein-Waal für die Durchführung der umfassenden FTIR-Analysen.

Außerdem geht mein Dank an Frau Dr. Katharina Knopf und das gesamte Team des ILOC der Hochschule Niederrhein für die Bereitstellung der Universalprüfmaschine.

Zuletzt möchte ich Allen danken, die hier namentlich nicht erwähnt werden konnten, mich aber dennoch während meiner Promotion tatkräftig unterstützt haben. Dies gilt nicht nur für fachliche Unterstützung von Kollegen oder Projektpartnern, sondern auch für persönliche Unterstützung von Familie und Freunden.



# **Curriculum Vitae**

Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist der  
Lebenslauf in der Online-Version nicht enthalten



# Eidesstattlich Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt,

dass ich die eingereichte Dissertation selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst, andere als die in ihr angegebene Literatur nicht benutzt und dass ich alle ganz oder annähernd übernommenen Textstellen sowie verwendete Grafiken, Tabellen und Auswertungsprogramme kenntlich gemacht habe. Außerdem versichere ich, dass die vorgelegte elektronische mit der schriftlichen Version der Dissertation übereinstimmt und die Abhandlung in dieser oder ähnlicher Form noch nicht anderweitig als Promotionsleistung vorgelegt und bewertet wurde.

Ort, Datum

Unterschrift



