



Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Dissertation

Duromere Matrixsysteme aus nachwachsenden
Rohstoffen für den Einsatz in
naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffen

Dipl.-Ing. Andrea Todorovic, BSc

Februar 2021



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 16.02.2021

Unterschrift Verfasser/in
Andrea Todorovic

“Man sollte nie so viel zu tun haben, dass man
zum Nachdenken keine Zeit mehr hat.“

- Georg Christoph Lichtenberg

Über die Dissertation

Die kumulative Dissertation wurde geschrieben von

DI Andrea Todorovic, BSc

Durchgeführt am

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Eingereicht am

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Wissenschaftliche Betreuer

Univ.-Prof. Dr. Gerald PINTER

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Assoz.-Prof. Dr. Katharina RESCH-FAUSTER

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Mentor

Univ.-Prof. Dr. Wolfgang KERN

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Department Kunststofftechnik

Montanuniversität Leoben

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegenbringen, die mich während meiner Dissertation begleitet haben.

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Assoz.-Prof. Dr. Katharina RESCH-FAUSTER (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben) bedanken, die mich unterstützt und motiviert hat, die hier vorliegende wissenschaftliche Arbeit durchzuführen. Sie hat mir den Freiraum bei der Umsetzung meiner Ideen gegeben und meine selbstständige Arbeitsweise gefördert. Die zahlreichen und intensiven Gespräche, der konstruktive Austausch und die kritischen Betrachtungen haben meine Denkweise und wissenschaftliche Herangehensweise außerordentlich geprägt. Unsere Diskussionen haben mich immer ermutigt und ihre hervorragende wissenschaftliche Kompetenz und vorbildhaft lösungsorientierte und zielstrebige Art, haben mich stets inspiriert.

Als nächstes möchte ich mich ganz herzlich bei Univ.-Prof. Dr. Gerald PINTER (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben) bedanken, für das Ermöglichen der Durchführung meiner Doktorarbeit, sowie für das Mitarbeiten am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe. Seine positive Art und sein Teamgeist spiegeln sich in der angenehmen und freundlichen Arbeitsatmosphäre am gesamten Lehrstuhl wieder.

Außerdem möchte ich mich bei Univ.-Prof. Wolfgang KERN (Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben) bedanken. Er hat meine

Arbeit als Mentor zuversichtlich betreut und mich hilfsbereit bei zentralen Fragestellungen begleitet.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe für ihre Hilfsbereitschaft, die gute und freundliche Zusammenarbeit sowie die lustige Zeit und die tollen Gespräche bedanken. Sie alle waren mitverantwortlich für die Freude an meiner Arbeit. Ganz besonders Danken möchte ich meinen Bürokollegen Dr. Florian ARBEITER, DI Anja GOSCH und Jürgen GROSSER (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben), die nicht nur ihr breites, hervorragendes Wissen sondern auch Alltagssituation mit mir geteilt haben und stets ein Ohr für mich offen hatten. Ein besonderer Dank geht auch an meine ehemalige Kollegin Dr. Helena WEINGRILL die nicht nur meinen Arbeitstag, sondern auch meinen Arbeitsweg bereichert hat und mich mit ihrer lebenslustigen, fröhlichen Art inspiriert und jeden Tag aufs Neue zum Lachen gebracht hat. Ich danke allen für die tolle Arbeitsatmosphäre!

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Kollegen MSc Yannick BLÖSSL (Lehrstuhl für Verarbeitung der Verbundwerkstoffe, Montanuniversität Leoben) für die Zusammenarbeit in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten, die tolle Teamarbeit und die amüsanten Gespräche.

Besonderer Dank gilt meiner Familie – meinen Eltern Mile und Janja und meiner Schwester Mirela. Danke für die Ermutigungen und Zusprüche sowie die moralische Unterstützung während meiner Doktorarbeit. Danke für eure bedingungslose Liebe - euch als Familie zu haben macht mich überglücklich!

Abschließend möchte ich mich bei meinem Mann Alex bedanken. Vielen Dank für dein unendliches Verständnis, deine Geduld, deine liebevollen Ermutigungen und deine großartige Unterstützung in all meinen Lebenswegen. Danke für das Vertrauen in mich und deine ∞ Liebe!

Kurzfassung

Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe erlauben aufgrund der hohen Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte, die Herstellung stabiler Bauteile und Bauteilstrukturen mit geringem Gewicht. Durch ihr herausragendes Eigenschaftsprofil haben sie ein hohes Potenzial für den Einsatz als Leichtbau-Werkstoff, was sie zu einer besonders ressourceneffizienten Werkstoffklasse macht. Da umweltbewusstes Denken eine immer größere Rolle spielt, ist die Entwicklung von biobasierten Materialien (Matrix, Faser) mit geringerer Umweltbelastung und einer günstigeren CO₂-Bilanz von großer Bedeutung. Bei bisher etablierten biobasierten Faserverbundwerkstoffen bezieht sich der Bezug zur Natur in den meisten Fällen lediglich auf die verwendete Verstärkungsfasern (Pflanzenfasern). Als Matrixkomponenten kommen nach wie vor überwiegend Kunststoffe (Duromere) aus petrochemischen Rohstoffen zum Einsatz. Deswegen befasst sich diese Doktorarbeit mit der Entwicklung eines auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden, duromeren Matrixsystems (Epoxidharz) für Faserverbundwerkstoffe mit Naturfaserverstärkung. Besonderer Fokus liegt auf der Reduktion des Einsatzes ökologisch kritischer und toxikologisch bedenklicher Inhalts- und Hilfsstoffe bei gleichzeitiger Maximierung der mechanischen Eigenschaften und des Einsatztemperaturbereichs (Glasübergangstemperatur) sowie des biobasierten Kohlenstoffgehalts.

Um ein biobasiertes Epoxidharz zu erhalten, wurden zunächst epoxidertes Hanf- bzw. Leinsamenöl mit einem Anhydrid (Methyltetrahydrophthalic Anhydrid, MTHPA), einem Amin (Triethylentetramin, TETA) oder einer Lewis-Säure (Ytterbium(III)trifluoromethansulfonat, Yb(TFA)₃) thermisch vernetzt. Dabei wurden Reaktionsprozesse mittels Differential Scanning Calorimetry

(DSC) erfasst. Durch systematische Variation der Harz-/Härterkonzentration und Bestimmung der höchsten auftretenden Vernetzungsenthalpie wurde die jeweils optimale Mischungsformulierung bestimmt. Durch spektroskopische Untersuchungen (temperaturgeführte Infrarotspektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion, ATR-IR) wurden Erkenntnisse über die Vernetzungsreaktion gewonnen. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der Härtingsbedingungen (Härtungszeit und -temperatur) auf den Speichermodul und die Glasübergangstemperatur sowie auf die morphologischen Eigenschaften des resultierenden Epoxidharzes mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) umfassend untersucht und ausgehend davon die Vernetzungsparameter optimiert. Durch die Optimierung der Mischungsformulierung und der Härtingsbedingungen wurden der Speichermodul und die Glasübergangstemperatur gesteigert, wobei der höchsten Speichermodul und die höchste Glasübergangstemperatur mit epoxidiertem Leinsamenöl und MTHPA erzielt wurden. Als kritisch wurde die ausgeprägte Hydrolyse-Empfindlichkeit von Anhydriden identifiziert, die insbesondere bei der Verwendung von Naturfasern (inhärent feucht) problematisch ist, da Feuchtigkeit zu einem hydrolytischen Abbau des Härters und damit folglich zu einer geringeren Vernetzungsdichte und entsprechend vermindertem mechanischen Leistungsprofil führt. Außerdem sind Anhydride toxikologisch bedenklich und werden aus petrochemisch basierten Rohstoffen hergestellt, was zu einem biobasierten Kohlenstoffgehalt von max. 58 % (bezogen auf das gesamte Harzsystem) führt.

Um den biobasierten Kohlenstoffanteil im System zu erhöhen wurde kristalline Zitronensäure als Härter erprobt. Ohne die Zugabe von Beschleunigern oder weiteren Additiven wurde mit Zitronensäure und epoxidiertem Leinsamenöl ein vollständig biobasiertes Epoxidharz entwickelt und hinsichtlich seines Eigenschaftsprofils und der Härtingsbedingungen optimiert. In weiterer Folge wurde auf Basis dieses Harzsystems und Flachsfaserverstärkung ein leistungsstarker und hinsichtlich Herstellung, Verarbeitung und Gebrauch toxikologisch und ökologisch verträglicher Faserverbundwerkstoff mit 100 % biobasiertem Kohlenstoffanteil hinsichtlich morphologischer Eigenschaften untersucht und der Speichermodul sowie Glasübergangstemperatur mittels DMA bestimmt.

Auch bei diesem System wurde eine gewisse Feuchteempfindlichkeit nachgewiesen (Hydrolyse von Epoxidgruppen). Systematische Untersuchungen zeigten jedoch, dass durch ein entsprechendes Vortrocknen der Fasern ein negativer Einfluss von Feuchtigkeit auf die Vernetzungsreaktion und folglich die mechanische Leistungsfähigkeit des Harzsystems bzw. des Verbunds weitestgehend vermeidbar ist. Die Arbeit demonstriert, dass sich biogene Rohstoffe auch zur Herstellung von Hochleistungswerkstoffen eignen und leistet damit einen wichtigen Beitrag zu einem Übergang in eine biobasierte Industrie.

Abstract

High-performance composites allow the production of stable components and component structures with a very low weight, because of their high strength and stiffness combined with low density. Due to their outstanding property profile, they have a high potential for use as lightweight materials, which makes them a particularly resource-efficient class of materials. As environmentally conscious thinking plays an increasingly important role, the development of bio-based materials (matrix, fiber) with lower environmental impact and a lower carbon footprint is of great importance. In the case of established bio-composites, the reference to nature in most cases refers only to the used reinforcement fibers (plant fibers). Thermosets made from petrochemical raw materials are still predominantly used as matrix materials. Therefore, this doctoral thesis deals with the development of a thermoset matrix (epoxy) based on renewable resources for composites with natural fiber reinforcement. Special focus is on reducing the use of ecologically critical and toxicologically dubious ingredients and additives, while maximizing thermo-mechanical properties and bio-based carbon content.

In order to obtain a bio-based epoxy resin, epoxidized hemp or linseed oil is thermally cross-linked with an anhydride (methyltetrahydrophthalic anhydride, MTHPA), an amine (triethylenetetramine, TETA) or a Lewis acid (ytterbium(III)trifluoromethanesulfonate, $\text{Yb}(\text{TF})_3$). Reaction processes were measured using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The optimal mixture formulation was determined by systematic variation of the resin/hardener concentration and determining the highest cross-linking enthalpy. The cross-linking reaction was investigated by spectroscopic studies (temperature controlled infrared spectroscopy in the mode of attenuated total reflection, ATR-IR). In addition, the effects of the curing conditions (curing time and

temperature) on the storage modulus, the glass transition temperature and morphological properties of the resulting epoxy resin were comprehensively investigated using Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). On the basis of this, the cross-linking parameters were optimized. Through the optimization of the mixture formulation and curing conditions, the storage modulus and glass transition temperature were increased, achieving the highest storage modulus and glass transition temperature with epoxidized linseed oil and MTHPA. The pronounced hydrolysis of anhydrides is identified as critical, which is particularly problematic when using natural fibers (inherently wet), since moisture leads to a hydrolytic degradation of the hardener and consequently to a lower cross-linking density and correspondingly reduced mechanical performance profile. In addition, anhydrides are produced from petrochemically based raw materials, resulting in a bio-based carbon content of max. 60 % (with regard to the whole resin system).

In order to increase the bio-based carbon content, crystalline citric acid was used as a hardener. Without the addition of accelerators or other additives, citric acid and epoxidized linseed oil were used to develop a fully bio-based epoxy resin and optimized with regard to its property profile and curing conditions. Subsequently, on the basis of this resin system and flax fiber reinforcement a toxicologically and ecologically compatible (with regard to processing and use) composite with a bio-based carbon content of 100 % was analyzed with regard to morphological properties. The storage modulus and glass transition temperature were analyzed by DMA.

This system has also shown a certain sensitivity to moisture (hydrolysis of epoxy groups). Systematic studies showed, that a negative influence of moisture on the cross-linking reaction and consequently on the mechanical performance of the resin system or the composite is largely avoidable by pre-drying of fibers. The results demonstrate that biogenic raw materials are also suitable for the production of high-performance materials and thus make an important contribution to the transition to a bio-based industry.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	III
Abstract	VI
Teil I: Überblick und Zusammenfassung	1
1. Hintergrund und Motivation.....	3
1.1. Faserverbundwerkstoffe – Zukunftsmaterial mit Vor- und Nachteilen	3
1.2. Matrixmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen für Faserverbundwerkstoffe	7
1.2.1. Pflanzenöle als Rohstoff für Duromere	8
1.2.2. Eigenschaften und Verwendung von pflanzenölbasierten Epoxidharzen	13
1.3. Naturfasern als Verstärkungsmaterialien für Faserverbundwerkstoffe	21
1.3.1. Chemische und physikalische Zusammensetzung von Pflanzenfasern	22
1.3.2. Aufbereitung von Pflanzenfasern als Verstärkungsmaterial im Verbundwerkstoff	25
1.3.3. Eigenschaften von Pflanzenfasern.....	28
1.4. Anwendung von Epoxidharzen und Faserverbundwerkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen.....	31
1.5. Motivation.....	33
2. Zielsetzung und methodische Vorgehensweise.....	36

3.	Ergebnisse und Ausblick	41
4.	Literaturverzeichnis.....	47
Teil II: Sammlung von Publikationen.....		61
5.	Publication 1	63
5.1.	Bibliographic information	63
5.2.	Abstract.....	64
5.3.	Introduction and Scope	64
5.4.	Experimental Section	66
5.4.1.	Raw materials	66
5.4.2.	Resin manufacturing	66
5.4.2.1.	Epoxidation of hemp seed oil	66
5.4.2.2.	Resin preparation.....	66
5.4.2.3.	Curing and specimen preparation	68
5.4.3.	Characterization.....	68
5.4.3.1.	Water sorption studies	68
5.4.3.2.	Resin density	69
5.7.	Acknowledgement.....	82
5.8.	Supplementary data	83
7.	Publication 2	92
7.1.	Bibliographic information	92
7.2.	Abstract.....	93
7.3.	Introduction and Scope	93
7.4.	Experimental	95
7.4.1.	Raw Materials.....	95
7.4.2.	Resin manufacturing	96
7.4.2.1.	Epoxidation of linseed oil	96
7.4.2.2.	Preparation of reactive formulation	96
7.4.3.	Characterization	97

7.4.3.1. Spectroscopic investigation.....	97
7.4.3.2. Thermo physical properties.....	98
7.4.3.3. Thermo-mechanical properties	99
7.5. Results and discussion.....	100
7.5.1. Curing of ELSO with anhydride hardener	100
7.5.1.1. Optimization of the resin formulation.....	100
7.5.1.2. Monitoring of the curing reaction.....	101
7.5.2. Curing reaction of ELSO with TETA.....	104
7.5.2.1. Optimization of the resin formulation.....	104
7.5.2.2. Monitoring of the curing reaction.....	105
7.5.3. Curing reaction of ELSO with Yb(TFA) ₃	109
7.5.3.1. Optimization of the resin formulation.....	109
7.5.3.2. Monitoring of the curing reaction.....	110
7.5.4. Effect of hardener type on thermo-mechanical properties.....	112
7.6. Summary and conclusions	113
7.7. Acknowledgements	115
7.8. References.....	115
8. Publication 3	123
8.1. Bibliographic information	123
8.2. Abstract.....	124
8.3. Introduction and Scope	124
8.4. Materials and preparation of a reactive formulation.....	125
8.5. Optimization of the resin formulation	126
8.6. Cross-linking mechanism of the ELSO/CA formulation	131
8.7. Curing parameters-structure property relationship	134
8.7.1. Curing parameters and specimen preparation	134
8.7.2. Thermo-mechanical properties.....	135
8.7.3. Mechanical properties	137
8.7.4. Sample morphology	138
8.8. Summary and conclusions	140
8.9. Acknowledgement.....	141

8.10. References	142
9. Publikation 4	146
9.1. Bibliographic information	146
9.2. Abstract	147
9.3. Introduction and Scope	147
9.4. Experimental	148
9.4.1. Raw materials.....	148
9.4.2. Preparation of reactive resins and thermoset plates	149
9.4.2.1. Preparation of resin plates	150
9.4.3. Manufacturing of composites.....	150
9.4.4. Characterization of matrix and composites	154
9.4.4.1. Curing mechanism	154
9.4.4.2. Thermo-mechanical properties	154
9.4.4.3. Mechanical properties.....	155
9.4.4.4. Material morphology	155
9.5. Results and discussion.....	156
9.5.1. Effect of water on the properties and the morphology of the matrix	156
9.5.2. Effect of fiber moisture on the performance characteristics and the morphology of the composites.....	160
9.6. Conclusions.....	165
9.7. Acknowledgement.....	165
9.8. Supporting information	166
9.9. References	166
Appendix	172
Symbols	173

Teil 1

Überblick und Zusammenfassung

1. Hintergrund und Motivation

„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben.“ – Albert Einstein

1.1. Faserverbundwerkstoffe – Zukunftsmaterial mit Vor- und Nachteilen

Der Klimawandel ist durch das hohe Maß an CO₂ Emissionen geprägt und gehört zu den bedeutendsten globalen Herausforderungen im 21. Jahrhundert. Um die notwendige Reduktion von CO₂ Emissionen zu erzielen, werden Möglichkeiten, wie die Steigerung des Anteils an erneuerbaren Energien im globalen Gesamtenergieverbrauch oder gezielte Veränderungen in emissionsstarken Industriezweigen, wie beispielsweise der Transportindustrie, angestrebt. In der Automobilindustrie wurden in den letzten Jahren bedeutende Entwicklungen, wie neuartige Antriebskonzepte als Alternative zu fossilen Brennstoffen, erzielt. Um derartige Neuerungen noch ressourceneffizienter zu gestalten, ist die Reduktion des bewegten Transportgewichts durch Leichtbaumaterialien eine essentielle Voraussetzung (Hornbogen et al. 2019). Aber auch in der Luftfahrtindustrie für den Flugzeugbau (Hassing 2013), oder in Technologien zur Energieerzeugung, wie beispielsweise Windkraftanlagen, ist die Verwendung von Leichtbaumaterialien von großer Bedeutung (Mishnaevsky et al. 2017). Faserverbundwerkstoffe (Composites) erlauben aufgrund der hohen Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte, die Herstellung stabiler Bauteile und Bauteilstrukturen mit geringem Gewicht und bieten daher für derartige Leichtbauanwendungen einzigartige Eigenschaften (Hornbogen et al. 2019).

Faserverbundwerkstoffe bestehen aus Fasern die in einer anderen Komponente, der sogenannten Matrix eingebettet sind. Das Matrixmaterial ist

im Allgemeinen die Masse, welche die Fasern zusammenhält und als Bindemittel für die Verstärkungsfasern dient. Sie übernimmt wichtige Aufgaben, unter anderem die Lagerung der Fasern, Verteilung der Kräfte (Biegefestigkeit oder Druckfestigkeit) und die chemische Beständigkeit. Sie dient als Schutzschicht vor UV-Strahlung und verleiht dem Endprodukt die angestrebte Form. Zu diesem Zweck eignet sich eine Fülle an verschiedenen Materialien wie Beton, Glas oder auch Metall wie Aluminium, Magnesium und Titan. Aber auch die für diese Arbeit relevanten Faserverbundkunststoffe haben eine große Bedeutung. Als Kunststoffmatrix werden in der Regel petrochemisch basierte Duromere, Thermoplaste sowie Elastomere eingesetzt. Duromere eignen sich aufgrund ihrer hohen mechanischen Belastbarkeit optimal für die Herstellung von Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen und werden daher in dieser Arbeit überwiegend adressiert. Sie sind definiert als engmaschig vernetzte Polymere und können nach ihrer Aushärtung nicht mehr verformt werden (GangaRao et al. 2007). Beispiele für duromere Matrixmaterialien sind Polyurethane, Epoxidharze, Polyesterharze oder Vinylesterharze, die überwiegend aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt werden. Dem Matrixmaterial können je nach Bedarf Zusatzstoffe beigemischt werden. Dazu gehören Tenside für die Verbesserung der Faserbenetzung, Thixotropiemittel (Kieselgel) zur Verringerung der Fließfähigkeit, Antischumpfmittel (Acrylverbindungen) oder Flammschutzmittel (Halogene) (Meier et al. 2007) (AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V 2013; Mohanty et al. 2000; Reyne 2008).

Die Verstärkungsfasern sind im Wesentlichen das Skelett und bestimmen die Festigkeit und Steifigkeit des Faserverbundwerkstoffs. Sie weisen hohe mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig niedriger Dichte auf (Reyne 2008). Diese Voraussetzungen erfüllen die Elemente aus den ersten beiden Reihen im Periodensystem (z.B.: Bor, Kohlenstoff, Silizium). Damit die atomaren Bindungsenergien zu den theoretisch resultierenden hohen Steif- und Festigkeiten führen, werden die Rohstoffe in Faserform hergestellt. Die Verstärkungsfasern liegen in mehreren tausend Filamenten vor, die bis zur Endlosfaser verschiedene Längen aufweisen können. Dadurch sind sogar Glas und Kohlenstoff, die eigentlich nicht zu den klassischen Konstruktionswerkstoffen gehören, als solche verwendbar. Neben Glas- und Carbonfasern kommen auch Aramid- und Naturfasern zum Einsatz, wobei

technisch derzeit überwiegend synthetische Fasern eingesetzt werden (AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V 2013).

Faserverbundwerkstoffe können hinsichtlich ihrer Eigenschaften den Bauteilanforderungen angepasst werden. Das angestrebte Ziel besteht darin, die Fasern bestmöglich auf die Kräfte, denen das Bauteil ausgesetzt ist, auszurichten. Während Kunststoffe isotrope Eigenschaften aufweisen, kann der Aufbau von Faserverbundwerkstoffen (überwiegend anisotrop) nach Maß gestaltet werden. So müssen in gewisser Weise das Produkt und der Werkstoff zugleich entworfen werden. Die anisotrope Eigenschaft ist auf die Verwendung und Ausrichtung der Verstärkungsfasern zurückzuführen. In Abhängigkeit der angestrebten Eigenschaften werden folgende Arten von Verstärkungen unterschieden (Reyne 2008):

- Unidirektionell: Parallelfasern (Rovings), Lage (Fäden)
- Multidirektionell: Geschnittene/Gemahlene Fasern, Faserfilz (Matte)
- Ausgerichtet: Zwei- oder dreidimensionale Gewebe (Fäden), Flechtstrang (Fäden)

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit des mechanischen Verhaltens von der Verstärkungsart dargestellt (Reyne 2008).

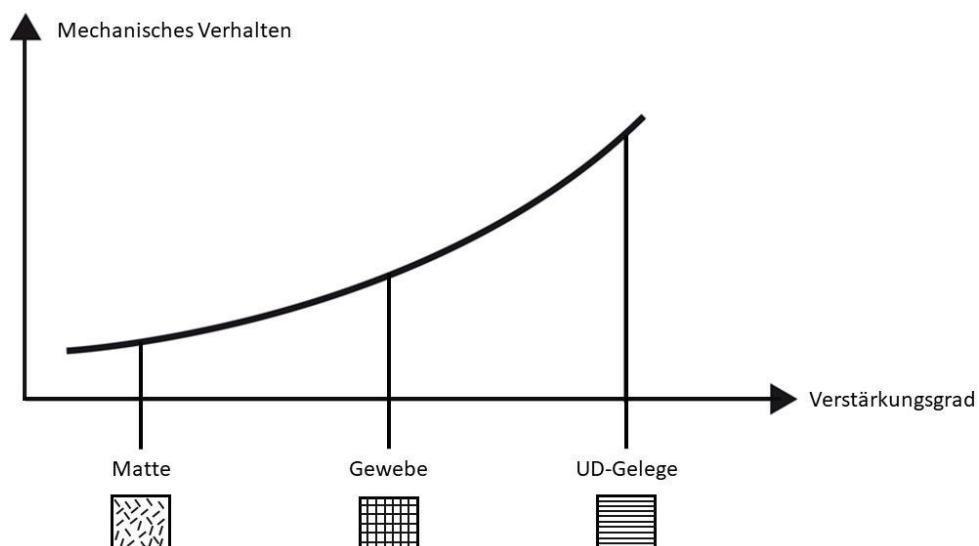


Abbildung 1: Einfluss der Verstärkungsart und dessen Beschaffenheit auf das mechanische Verhalten

Die Verwendung von Faserverbundwerkstoffen reizt vor allem durch die enorme gestalterische Freiheit sowie durch die gezielte Anpassung der Werkstoffeigenschaften, die durch die Wahl der richtigen Komponenten beeinflusst werden können. Dabei können elektrische und chemische Eigenschaften sowie richtungsabhängige Festigkeiten und Elastizitäten nahezu frei gestaltet werden. Durch das maßgeschneiderte Eigenschaftsprofil haben sich Faserverbundwerkstoffe als innovativer Konstruktionswerkstoff in vielen Anwendungen, insbesondere im Leichtbau erfolgreich etabliert (Mayer et al. 2008).

Trotz der herausragenden Materialperformance ist die Herstellung, Verarbeitung und insbesondere die Entsorgung von Faserverbundwerkstoffen in Bezug auf die Umweltverträglichkeit als problematisch einzustufen. Die im Anwendungsfall erwünschte starke Faser-Matrix Bindung, sorgt beim Recycling für große Probleme. Da Faserverbundwerkstoffe aus verschiedenen Materialien bestehen, können diese erst nach der Aufbereitung und Trennung dem Recycling-Prozess hinzugefügt werden. Außerdem können duromere Matrixmaterialien in den meisten Fällen im Sinne des werkstofflichen Recyclings nicht wiederverwendet werden. Polyurethane beispielsweise können durch gezielten Einsatz von Lösungsmitteln über Depolymerisationsmechanismen wieder in Monomere zurückgeführt werden. Die am meisten verwendeten Duromere wie Epoxid- und Polyesterharze dagegen können nicht in ihre Monomere zurückgeführt werden, wodurch in den meisten Fällen nur die thermische Verwertung bleibt (Degischer und Lüftl 2012). Die Reparaturprozesse sind sehr komplex und führen oft nicht zum ursprünglichen Eigenschaftsprofil des Bauteils. Zudem ist die Herstellung eines neuen Bauteils aufgrund der hohen Herstellungs- und Rohstoffkosten nicht kostengünstig. In den meisten Fällen werde die Fasern und auch das Matrixmaterial überwiegend aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt, wodurch die Ressourcenabhängigkeit von endlichen Rohstoffen sowie der Beitrag zum Klimawandel als problematisch zu sehen sind (Sieker 2015). Ideal wäre es fossile Rohstoffe dort einzusetzen wo es unabdingbar ist und bei der werkstofflichen Nutzung auf nachwachsende Rohstoffe umzustellen, wenn die CO₂-Bilanz vorteilhaft ist (Türk 2014). Deswegen werden in den letzten Jahren aus ökologischen Gründen vermehrt nachwachsende Rohstoffe als Ausgangsmaterialien für Faserverbundwerkstoffe untersucht (Neitzel et al.

2014). Unter nachwachsenden Rohstoffen versteht man im engeren Sinne biogene Materialien, die aus der Land- und Forstwirtschaft stammen und für die gezielte Nutzung als Syntheserohstoff oder Energieträger dienen. Nachwachsende Rohstoffe stellen aufgrund ihrer theoretisch unbegrenzten Verfügbarkeit eine ergiebige Rohstoffbasis für die chemische Industrie dar (Menner et al. 2009). Die wichtigsten Vorteile der stofflichen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen sind die Schonung und Verringerung der Abhängigkeit von nicht erneuerbaren Ressourcen, die biologische Abbaubarkeit und die CO₂-Neutralität (Türk 2014). Der überwiegende Anteil der Forschungsarbeiten im Bereich biobasierter Verbundwerkstoffe befasst sich mit der Substitution von Kunstfasern durch Naturfasern, insbesondere Pflanzenfasern als Verstärkungsmaterial (Fowler et al. 2006; John und Thomas 2012). Aber auch die Entwicklung von Matrixmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen (zumeist Pflanzenölen) gewinnt immer mehr an Bedeutung. Insbesondere die Entwicklung von biobasierten Epoxidharzen ist in den Fokus von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gerückt (John und Thomas 2012; Meier et al. 2007; Xia und Larock 2010; Gandini und Lacerda 2018). Da sich die vorliegende Dissertation mit der Entwicklung biobasierter Faserverbundkunststoffe beschäftigt, werden in den folgenden Kapiteln 1.2 und 1.3 der Stand der Technik in Bezug auf biobasierte Matrixmaterialien bzw. Faserverstärkungen dargestellt.

1.2. Matrixmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen für Faserverbundwerkstoffe

Durch die Erschöpfung nicht erneuerbarer Ressourcen und die steigende Umweltbelastung (Abfälle und Emissionen), stellen Kunststoffe auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen eine interessante Alternative zu petrochemisch basierten Materialien dar. Nachwachsende Rohstoffe stehen im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen nahezu unendlich zur Verfügung, da sie immer wieder neu entstehen. Sie haben komplexe chemische Strukturen, wodurch sie im Vergleich zu petrochemischen Rohstoffen ohne aufwendige Syntheseschritte eingesetzt werden können (Behr und Seidensticker 2018; Muthu 2019).

Zu den bekanntesten Vertretern von biobasierten Thermoplasten für non-high-performance Anwendungen gehören Kunststoffe auf Basis von

Stärke, Zellulose und Polymilchsäure. In den letzten Jahren rücken vermehrt auch biobasierte Rohstoffe für die Herstellung von duromeren Matrixmaterialien in den Fokus von Forschung und Industrie. Als biogene Rohstoffe werden Tannin, Lignin, Furan oder Rosin eingesetzt. Auch ungesättigte Öle, insbesondere Pflanzenöle, können durch entsprechende Funktionalisierung zu interessanten Monomerbausteinen umgesetzt werden. Durch die einzigartigen Eigenschaften wie die Bioabbaubarkeit, die umweltfreundliche und kostengünstige Herstellung, die Atoxizität und die Möglichkeit zur Modifizierung haben Pflanzenöle enormes Interesse geweckt. Durch die Funktionalisierung von Pflanzenölen wird eine große Anzahl an Monomeren hergestellt, die für die Synthese von vernetzten Polymeren wie Polyester, Polyamid-, Epoxid- und Urethanharzen eingesetzt werden können (Gandini und Lacerda 2018; Muthu 2019). Deswegen hat die Verwendung von Pflanzenöl als Rohstoff für die Polymerherstellung, in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen und repräsentiert eine interessante Alternative zu den etablierten petrochemischen Rohstoffen (Muthu 2019).

1.2.1. Pflanzenöle als Rohstoff für Duromere

Die weltweite Produktion der wichtigsten Ölsaaten ist im letzten Jahrzehnt von 331 Millionen Tonnen auf 573 Millionen Tonnen gestiegen. Der steigende Bedarf ist verbunden mit der steigenden Anzahl der Weltbevölkerung und der steigenden Nachfrage von Biodiesel als Ersatz für fossile Brennstoffe. Die größte Herausforderung beim Einsatz von Pflanzenölen in technischen Anwendungen ist der Kompromiss zur Lebensmittelsicherheit, um nicht in Konkurrenz zur Nahrungsthematik zu stehen. Wenige Öle, wie z. B. Rizinusöl, werden fast ausschließlich für industrielle Anwendungen angebaut, da sie für den Verzehr für Menschen und Tiere nicht geeignet sind (Gandini und Lacerda 2018).

Um eine Nutzung im industriellen Maßstab zu ermöglichen, muss die Verfügbarkeit der Pflanzenöle gewährleistet werden. Das mit Abstand wichtigste Ölsaat sind Sojabohnen, die mit einer weltweiten Gesamtproduktion von 337,3 Millionen Tonnen (2019/2020) den bedeutendsten Anteil in der großtechnischen Industrie einnehmen (Statista 2020). Pflanzenöle werden aus öl-haltigen Samen, Körnern oder Fruchtfleisch gewonnen. Zuerst werden

die Rohstoffe durch Reinigen, Trocknen, Schälen, Zerkleinern und Konditionieren vorbehandelt. Die eigentliche Ölgewinnung wird durch Direktextraktion mit Lösemitteln, oder durch wässrige Verdrängungsextraktion erhalten. Nachteil dieser Verfahren ist die Verwendung von Lösungsmitteln die durch mechanische Herstellung vermieden werden können. Das mechanische Verfahren ist sehr kostengünstig und umweltfreundlich, da keine schädlichen Substanzen oder Lösungsmittel zum Einsatz kommen (Menner et al. 2009; Sharma und Kundu 2006; Gandini 2008; Mallégo et al. 2000). Allerdings werden während dem mechanischen Verfahren hohe Temperaturen erzeugt, die sich negativ auf das Pflanzenöl auswirken (Modifizierung). Beim Heißpressverfahren werden die zerkleinerten Rohstoffen einer Wärmebehandlung (Konditionierung) unterzogen und das Pflanzenöl durch Pressen in einer Schneckenpresse gewonnen (Tscheuschner 2017). Beim Kaltpressverfahren wird das Pflanzenöl ohne Wärmebehandlung gewonnen. Hierbei werden die zerkleinerten Rohstoffe lediglich durch mechanische Verfahren (Schneckenpresse) behandelt, wodurch wertvolle Inhaltsstoffe wie Vitamine und ungesättigte C=C-Doppelbindungen erhalten bleiben. Deswegen wird das Kaltpressverfahren für die Herstellung von Pflanzenölen mit höchster Qualität eingesetzt. Allerdings ist die Ausbeute beim Kaltpressverfahren am geringsten, da ein großer Anteil des Pflanzenöls im Presskuchen bleibt (Rimbach et al. 2015).

Die gewonnen Pflanzenöle bestehen aus Triglyceriden (Ester aus Glycerin und Fettsäuren). Je nach Rohstoffquelle existiert eine Vielzahl an Pflanzenölen beziehungsweise Triglyceriden, die sich durch die Zusammensetzung der Fettsäuren unterscheiden und damit das Eigenschaftsprofil des Pflanzenöls bestimmen. In Abbildung 2 ist die allgemeine chemische Struktur von Pflanzenölen dargestellt. Die Fettsäuren R_1 , R_2 und R_3 sind meistens identisch, können aber auch innerhalb von einem Molekül variieren (Meier et al. 2007; Islam et al. 2014; Gandini und Lacerda 2018).

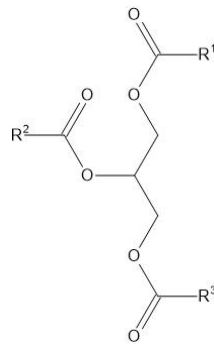


Abbildung 2: Allgemeine Struktur von einem Triglycerid eines Pflanzenöls, wobei R₁, R₂ und R₃ die Fettsäuren darstellen

Triglyceride bestehen aus Kohlenwasserstoffketten die mit Hilfe von Sonnenlicht ausgehend von CO₂ und Wasser über Acetyl-Coenzym A aufgebaut werden. Da ausschließlich C₂-Einheiten gebildet werden, findet man hauptsächlich Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, die unter gesättigt und ungesättigt unterteilt werden. Als ungesättigt werden Fettsäuren mit mindestens einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen bezeichnet. Die C=C-Doppelbindungen können je nach Fettsäure an beliebigen Stellen in der Kohlenwasserstoffkette platziert sein. In den meisten Pflanzenölen sind die C=C-Doppelbindungen cis-konfiguriert (z.B. Ölsäure oder Linolensäure), können aber auch in der trans-Konfiguration vorkommen (z.B. Calendulasäure oder Cleostearinsäure) Die Struktur der häufigsten Fettsäuren ist in Abbildung 3 dargestellt (Meier et al. 2007; Gandini und Lacerda 2018).

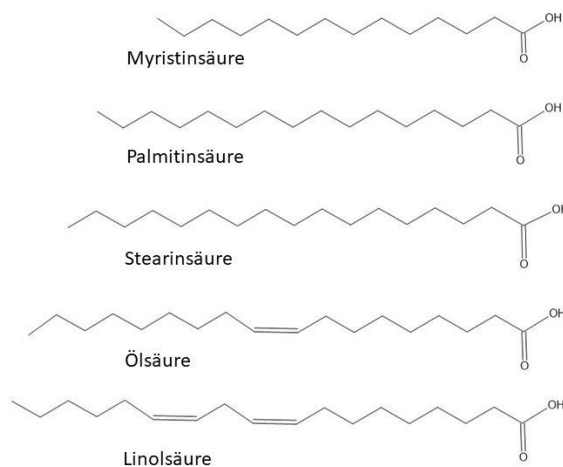


Abbildung 3: Struktur der häufigsten gesättigten und ungesättigten Fettsäuren

Neben C=C Doppelbindungen können auch weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- oder Epoxidgruppen Bestandteil der Fettsäure sein, treten aber eher selten auf. Einige Beispiele von Fettsäuren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen sind in Abbildung 4 dargestellt (Meier et al. 2007; Metzger und Bornscheuer 2006).

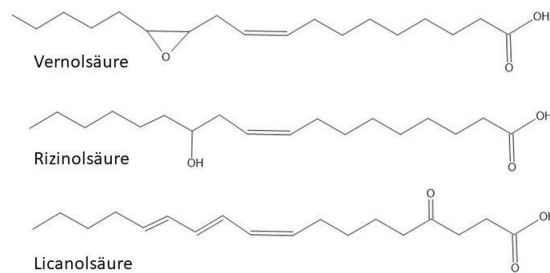


Abbildung 4: Funktionelle Gruppen von unterschiedlichen Fettsäuren

Eine reproduzierbare Rohstoffqualität von Pflanzenölen stellt eine Herausforderung dar. Die Zusammensetzung variiert je nach Saison und Anbaubedingungen, wodurch die Herstellung von Pflanzenölen mit definierter Zusammensetzung sehr schwierig ist. Wie stark die Zusammensetzung variiert, hängt von der Pflanzenart ab. In Tabelle 1 ist die Fettsäuren-Zusammensetzung von unterschiedlichen Pflanzenarten aufgelistet. Die Nomenklatur der Fettsäuren verweist auf die Kettenlänge (18 Kohlenstoffatome) und die Anzahl der Doppelbindungen (C18:1/2/3) (Behr und Gomes 2010; Meier et al. 2007; Gandini und Lacerda 2018; Gunstone und Harwood 2007).

Tabelle1: Zusammensetzung wichtiger Pflanzenöle (Gehaltsangaben in %) (Behr und Gomes 2010)

Öl	Kettenlänge							Fettsäuren		
	8	10	12	14	16	18	20	C18:1	C18:2	C18:3
Kokosnussöl	8	7	48	17	9	10	-	15	1	-
Palmkernöl	4	5	50	15	7	18	-	41	1	-1
Palmöl	-	-	-	2	42	56	-	15	10	
Rapsöl	-	-	-	-	2	38	7	60	15	7
Sonnenblumenöl	-	-	-	-	6	93	-	28	61	-
Sojaöl	-	-	-	-	8	91	-	28	53	6

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Pflanzenölen werden durch die Stereochemie und Anzahl der C=C-Doppelbindungen, sowie die Länge der Kohlenstoffkette von den Fettsäuren bestimmt. Die Anzahl an Doppelbindungen sowie die Kettenlänge beeinflussen den Siede- und Schmelzpunkt der Fettsäuren. Eine hohe Anzahl an langen, gesättigten Fettsäureresten führt zu einem hohen Siede- und Schmelzpunkt. Das Wort „Öl“ bezieht sich somit auf Triglyceride, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Der Sättigungsgrad beziehungsweise die Anzahl an C=C-Doppelbindungen wird durch die Jodzahl (JZ) ausgedrückt, wobei eine hohe JZ für eine große Anzahl an C=C-Doppelbindungen steht. In Abhängigkeit vom Sättigungsgrad können Pflanzenöle in drei Gruppen unterteilt werden: Trockene (JZ=>170) halbtrockene (JZ=100-170) und nichttrockene Pflanzenöle (JZ=<100). Die Jodzahl sowie weitere Eigenschaften von wichtigen Pflanzenölen sind in Tabelle 2 aufgelistet (Meier et al. 2007; Gandini und Lacerda 2018).

Tabelle 2: Eigenschaften von diversen Pflanzenölen (Gandini und Lacerda 2018)

Pflanzenöl	Kinematische Viskosität (bei 38 °C) [m ² /s]	Dichte [kg/l]	Jodzahl
Leinsamenöl	27,2	0,9236	170-204
Rapsöl	37	0,9115	97-108
Sojabohnenöl	32,6	0,9148	120-141
Sonnenblumenöl	33,9	0,9262	228-242
Palmöl	39,6	0,9180	50-55

Da Pflanzenöle von Natur aus funktionelle Gruppen, wie beispielsweise C=C Doppelbindungen aufweisen, können sie ohne weitere Modifizierung polymerisiert werden (Baumann et al. 1988). Allerdings sind die enthaltenen funktionellen Gruppen sehr träge und führen zu Polymeren mit niedriger Vernetzungsdichte. Um die Einsatzmöglichkeiten zu erweitern, werden die Fettsäuren modifiziert bzw. chemisch funktionalisiert, wodurch ihre Reaktivität erhöht wird. Triglyceride bieten aufgrund ihrer Struktur zwei reaktive Zentren zur Funktionalisierung: Die C=C-Doppelbindung und die Carbonsäurefunktion, die in Form eines Esters vorliegt (Hill 2000). Bei der Umsetzung von Triglyceriden an der Estergruppe werden Fettsäuren, Fettsäuremethylester

und Fettalkohole hergestellt. Sie dienen als Vorprodukte für die Herstellung von wichtigen Tensiden, die in weiteren Syntheseschritten zu Fettaminen und Fettalkoholethoxylaten, -sulfonaten oder -ethersulfaten umgewandelt werden (Baumann et al. 1988). Zu Beginn der Funktionalisierung von Pflanzenölen wurden vorwiegend Derivatisierungen an der Estergruppe vorgenommen, während kaum Forschung an der Umsetzung der ungesättigten Fettsäurekette betrieben wurde. Mittlerweile ist die katalytische Umwandlung an der C=C-Doppelbindung von großer Bedeutung (Baumann et al. 1988; Behr und Westfechtel 2007).

Aus dem Bereich der Petrochemie ist bereits bekannt, dass eine Reihe verschiedener Reaktionen an C=C-Doppelbindungen erfolgen kann. Da diese Reaktionen in der Petrochemie meist an kurzkettigen reaktiven Molekülen mit endständiger C=C-Doppelbindung durchgeführt werden, können sie nicht einfach auf ungesättigte Pflanzenöle übertragen werden. Pflanzenöle bestehen aus langkettigen, sterisch anspruchsvollen Triglyceriden, die keine endständigen C=C-Gruppen besitzen. Aufgrund der trägen C=C-Doppelbindungen müssen neue Synthesewege, für beispielsweise eine Oligomerisierung, Additionsreaktion oder Oxidation zu Epoxiden entwickelt werden (Behr und Westfechtel 2007). Da Epoxidharze eine große Bedeutung in Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen darstellen, stellt die Epoxidierung die häufigste Funktionalisierung dar. Durch unterschiedliche Anzahl und Position der Doppelbindungen in Abhängigkeit von der Fettsäure kann das resultierende Eigenschaftsprofil des daraus hergestellten Epoxidharzes bestimmt werden. Eine hohe Anzahl an ungesättigten Fettsäuren und somit eine hohe Anzahl an C=C-Doppelbindungen ermöglicht das Ausbilden von vielen Vernetzungspunkten, was zu einer Steigerung der Vernetzungsdichte und der thermo-mechanischen Eigenschaften führt. Somit stellen epoxidierte Pflanzenöle interessante Synthesebausteine für die Herstellung von biobasierten Epoxidharzen dar (Sharma und Kundu 2006; Muthu 2019).

1.2.2. Eigenschaften und Verwendung von pflanzenölbasierten Epoxidharzen

Epoxidharze tragen Epoxidgruppen, auch Oxirangruppen genannt, die einen Dreiring aus zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom enthalten und

somit den einfachsten Heterocyclus bilden. Die chemische Struktur der Epoxidgruppe ist in Abbildung 5 dargestellt (Behr und Seidensticker 2018).

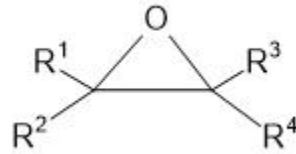


Abbildung 5: Dreiringstruktur einer Epoxidgruppe

Epoxidgruppen sind aufgrund der hohen Ringspannung sehr reaktiv und können als Edukt für verschiedene Folgereaktionen eingesetzt werden. Die wichtigsten niedermolekularen, petrochemisch basierten Epoxidverbindungen sind Epichlorhydrin und Ethylenoxid. Die Herstellung von Epichlorhydrin wird durch die Umsetzung von Propylen und Chlorgas durchgeführt. Das entstandene Allylchlorid reagiert mit Hypochlorsäure zu einem Gemisch aus 1,3-Dichlor-2-propanol und 2,3-Dichlor-1-propanol. Durch die Behandlung mit Natriumhydroxid wird dieses Gemisch zu Epichlorhydrin umgesetzt (Bell et al. 2008). Um daraus funktionsfähige Epoxidharze mit mindestens zwei Epoxidgruppen zu gewinnen, werden Monomere wie Bisphenol A mit Epichlorhydrin durch Polykondensation umgesetzt. Ein Beispiel für die Herstellung eines petrochemischen Epoxidharzes ist in Abbildung 6 dargestellt (Degischer et al. 2009).

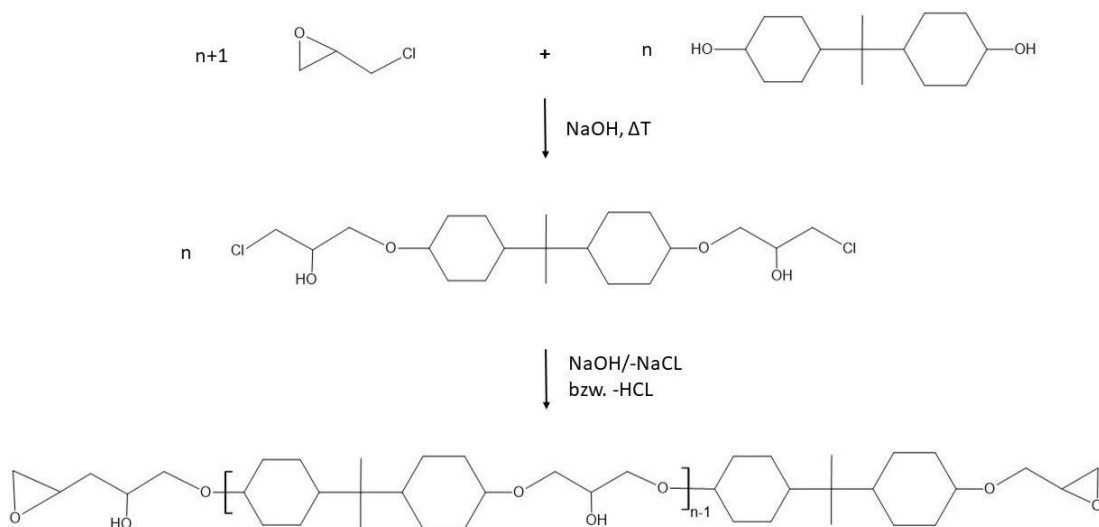


Abbildung 6: Herstellung von Epoxidharz aus Bisphenol A und Epichlorhydrin

In einer zweistufigen Reaktion wird Epichlorhydrin an Bisphenol A addiert, wodurch Bis-(3-chlor-2-propanol-ether) und durch Zugabe von Natronlauge ein Epoxidharz entsteht. Um daraus ein vernetztes Epoxidharz und somit ein Matrixmaterial zu erhalten, werden Härter zugesetzt (Degischer et al. 2009). Zur Härtung bei Raumtemperatur kommen aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische aminische Härter zur Verwendung (Kalthärtung). Bei anhydridischen Härtern, wie Hexahydrophthalsäureanhydrid erfolgt die Aushärtung bei höheren Temperaturen ($<120\text{ °C}$) (Degischer et al. 2009; Geier 2019). Vorteile von petrochemischen Epoxidharzen sind die hohe mechanische und chemische Beständigkeit, der geringe Schrumpfung während der Härtung ($<1\%$), die gute Haftung auf Fasern und Metallen und die Ausbildung von gesundheitlich unbedenklichen Endprodukten. Die Nachteile liegen in der langen Dauer des Polymerisationsvorganges, die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, die geringe Bruchzähigkeit und die Verwendung von gesundheitlich- und umweltbedenklichen Rohstoffen (Reyne 2008). Durch die Zugabe von epoxidierten Pflanzenölen kann die Bruchzähigkeit erhöht und der Einsatz von petrochemischen Rohstoffen reduziert werden. Daher befassen sich einige Forschungsarbeiten mit der Verwendung von Epoxidharz-Mischungen aus pflanzlichen und petrochemischen Rohstoffen (Altuna et al. 2011). Aber auch die Entwicklung vollständig pflanzenölbasierter Epoxidharze gewinnt immer mehr an Bedeutung (Xia und Larock 2010; Gandini und Lacerda 2018).

Die bedeutendsten pflanzenölbasierten Epoxidharze werden durch chemische Verfahren hergestellt. Folgende vier Methoden sind für die Epoxidierung der C=C-Doppelbindungen in Pflanzenölen entwickelt worden (Tayde Saurabh et al. 2011; Vadiraj J. Hattimattur 2018):

- 1) Epoxidierung mit Peroxycarbonsäuren (konventionellen Methode)
- 2) Epoxidierung mit Enzymen
- 3) Epoxidierung mit sauren Ionenaustauscherharzen (acid ion exchange resin AIER)
- 4) Epoxidierung mit Metallkatalysatoren

Die konventionelle Methode mit Peroxycarbonsäuren ist die häufigste Methode und hat sich industriell bereits durchgesetzt. Durch eine säurekatalysierte in-situ Reaktion einer Carbonsäure, z.B. Ameisensäure mit

Wasserstoffperoxid, entsteht im ersten Schritt Perameisensäure, die im zweiten Reaktionsschritt (ohne Katalysator) mit den C=C-Doppelbindungen des Pflanzenöls reagiert und Epoxidgruppen bildet. Abbildung 7 stellt den Reaktionsmechanismus am Beispiel des Einsatzes von Perameisensäure dar (konventionelle Methode) (Benaniba et al. 2007; Vadiraj J. Hattimattur 2018).

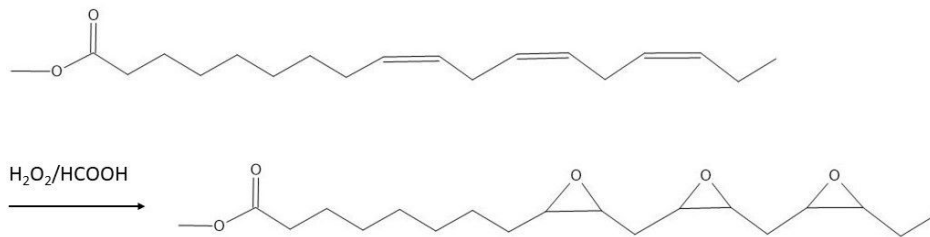


Abbildung 7: Bild 1: Schematische Darstellung der Epoxidierung von Pflanzenölen mittels Perameisensäure (in-situ) (Meier et al. 2007)

In industriellen Maßstäben ist die Reaktion stark exotherm und Nebenreaktion wie eine unerwünschte Ringöffnung können auftreten. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird anstelle der säurekatalysierten Reaktion, die Bildung von Persäuren durch Enzyme (*Candida Antarctica Lipase*) katalysiert (Enzymatische Epoxidierung). Wesentlicher Vorteil dieser Methode ist die höhere Selektivität der Umsetzung aufgrund der weniger sauren Reaktionsbedingungen. Die Epoxidierung mit sauren Ionenaustauscherharzen oder Metallkatalysatoren basiert so wie die Epoxidierung mit Enzymen auf dem konventionellen Verfahren. Hier wird anstelle von Enzymen, Seralite SRC-120 (saures Ionenaustauscherharz) oder TiSiO_2 (Metallkatalysator) eingesetzt (Jia et al. 2011; Tayde Saurabh et al. 2011). Die gebildeten Epoxidgruppen können durch weitere Syntheseschritte wie Acylierung, Ethoxylierung, Hydroxylierung oder Hydrolierung funktionalisiert werden und dienen als Monomerbausteine für Polymersynthesen (Gandini und Lacerda 2018). Um aber aus den epoxidierten Pflanzenölen ein vernetztes Matrixmaterial (Duomer) zu erhalten, wird dieses in der Regel mit einem Härter in einem stöchiometrischen Verhältnis vermengt. Zur anschließenden (thermischen) Vernetzung ist meist die Zugabe eines Katalysators/Beschleunigers erforderlich. Abbildung 8 zeigt schematisch den Weg vom Rohstoff zum finalen Duomer (Resch 2017).

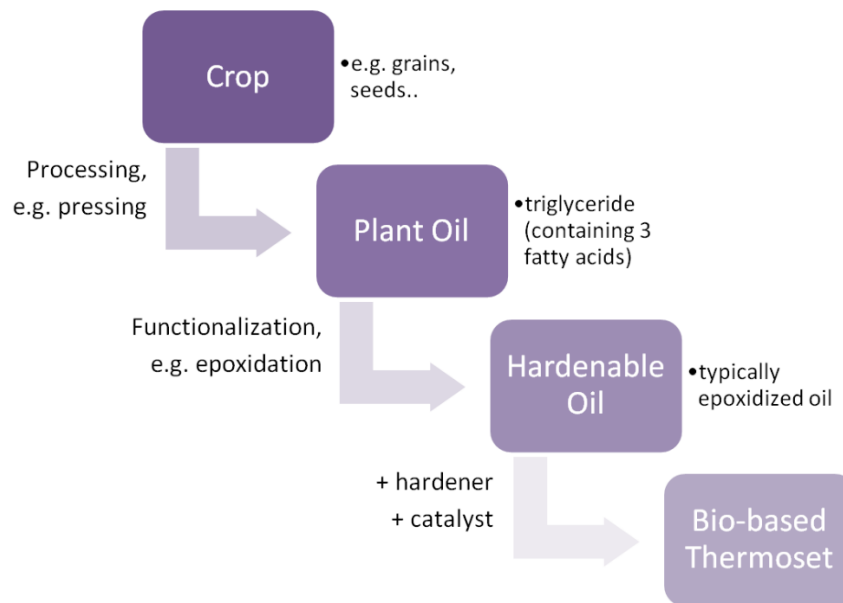


Abbildung 8: Schematischer Weg vom pflanzenbasierten Rohstoff zum Epoxidsystem (Resch 2017)

Um die Epoxidgruppen zu vernetzen, werden Härter aus labilen Wasserstoffverbindungen wie Anhydride, Amine und Säuren eingesetzt. Diese führen zu unterschiedlichen Härtungsmechanismen wie der Stufen-, Homo- und Copolymerisation oder einer Kombination aus diesen Mechanismen. Um ein lineares Polymer zu erhalten, müssen das Epoxidharz sowie der Härter mindestens zwei reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Zur Herstellung von verzweigten Polymeren muss einer der Reaktanden mehr als zwei reaktive funktionelle Gruppen besitzen. Bei der Zugabe von monofunktionellen Reaktanden wird die Polymerisation unterbrochen. Die chemische Struktur des Polymers wird einerseits durch die Anzahl und das Verhältnis der funktionellen Gruppen und andererseits durch die Auswahl des Härters definiert (Gandini und Lacerda 2018).

Aufgrund der flexiblen Kettenstruktur der Pflanzenöle werden häufig zyklische Anhydride als Härter eingesetzt, die wegen des steifen chemischen Gerüsts zu hohen thermischen und mechanischen Eigenschaften führen (Ebnesajjad 2013; Campbell 2010; Omonov und Curtis 2014). Die Härtung mit Anhydriden erfolgt über eine Stufenreaktion, die aufgrund der langen Topfzeit und geringen Reaktionsenthalpie hervorragend für große Bauteile geeignet ist (Miyagawa et al. 2004). Allerdings sind Anhydride nicht biobasiert und

gesundheitlich bedenklich. Einige technische Anhydride werden sogar als „respiratory sensitizer“ erkannt (Basketter und Kimber 2016). Sie können Haut- und Schleimhautreizungen sowie chronischen Bronchitis oder Asthmaanfalle auslösen. Die gesundheitlichen Auswirkungen können akut sowie chronisch auftreten (Spyrou 2014). Überdies sind zur Initiierung der Härtingsreaktion Katalysatoren/Beschleuniger, wie Amine, Alkohole, und Imidazole (teilweise als toxisch klassifiziert) erforderlich. Im Vernetzungsprozess öffnet der Katalysator zunächst den Anhydridring, welcher mit der Oxirangruppe des epoxidierten Pflanzenöls unter Ausbildung von Esterbrücken reagiert und ein vernetztes Duromer bildet (Boquillon und Fringant 2000; Three Bond Technical News 1990). Pin et al. untersuchten die Vernetzung von epoxidiertem Leinsamenöl mit Methyl-hexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) sowie Benzophenon-3, 3', 4, 4'-tetracarbonsäureanhydrid (BTDA) durch Zugabe von 2-Methylimidazol (2MI). Sie zeigten, dass das Härtingsverhalten stark von dem verwendeten Anhydrid abhängt. Untersuchungen der Reaktionsenthalpie von epoxidiertem Leinsamenöl (ELSO) mit MHHPA zeigten, dass eine exotherme Reaktion bei 150 ° auftritt. Bei der Untersuchung der Reaktionsenthalpie von ELSO mit BTDA wurde eine zusätzliche exotherme Reaktion bei 250 °C beobachtet. Diese wurde durch das Auftreten von Nebenreaktion (Homopolymerisation) ausgelöst und konnte durch Verwendung von niedrigen Härtingstemperaturen verhindert werden. Die Härting von ELSO mit BTDA führte durch einhalten der optimierten Härtingbedingungen (niedrige Härtingstemperatur) zu einer höheren Vernetzungsdichte im Vergleich zum ELSO/MHHPA Harzsystem (Pin et al. 2015).

Um die Härting aus gesundheitlicher Sicht unbedenklicher zu gestalten, werden aliphatische Amine wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin verwendet. Im Vernetzungsprozess reagiert zunächst das primäre Amin mit einer Epoxidgruppe (Flemming et al. 1995). Dabei entstehen eine Hydroxylgruppe und ein sekundäres Amin, welches mit einer weiteren Epoxidgruppe reagiert. Aliphatische Amine reagieren bei Raumtemperatur sehr schnell mit Epoxiden, wodurch die Topfzeit sehr kurz und die Reaktionsenthalpie im Vergleich zu Anhydriden sehr hoch ist. Aufgrund der aliphatischen Kettenstruktur von Pflanzenölen sind die erzielbaren mechanischen Eigenschaften durch die Härting mit aliphatischen Aminen

jedoch begrenzt. Für die Herstellung von biobasierten Hochleistungsduromeren sind aliphatische Amine daher bislang von untergeordneter Bedeutung (Campbell 2010). Aromatische Amine besitzen ein chemisch steifes Gerüst (aromatische Ringstruktur), wodurch höhere thermo-mechanische Eigenschaften erzielbar sind. Durch die sterische Struktur verläuft die Härtingsreaktion bei Raumtemperatur deutlich langsamer als bei aliphatischen Aminen (Campbell 2010). Zudem sind die meisten aromatischen Amine toxisch und krebserregend wodurch ein unbedenklicher Einsatz nicht möglich ist (Schmitz-Spanke et al. 2017; Giesen 2019). Darroman et al. zeigten, dass aromatische Amine auch aus biobasierten Rohstoffen hergestellt werden können. Sie verwendeten Cardanol (hergestellt aus Cashewnuss-Schalenöl) als Ausgangsmaterial, welches bereits als kommerziell nutzbarer Rohstoff für die Herstellung von Aminen zur Verfügung steht. Allerdings wird bei der Herstellung des Ausgangsmaterials Formaldehyd eingesetzt, weshalb die Herstellung nicht umweltfreundlich ist (Darroman et al. 2015). Außerdem zeigten Baroncini et al. dass die Härtung von epoxidierten Ölen mit Cardanol-basierten aromatischen Aminen zu einer Glasübergangstemperatur von 19 °C führt und nicht für die Herstellung von biobasierten Hochleistungsduromeren geeignet ist (Baroncini et al. 2016).

Neben aminischen Härtern stellen Imidazole eine weitere Art von anionisch polymerisierendem Härter dar. Imidazole sind sehr reaktionsträge und werden meistens bei hohen Härtungstemperaturen aber kurzen Härtungszeiten eingesetzt bzw. kommen vermehrt als Katalysator zum Einsatz (Vadiraj J. Hattimattur 2018). Allerdings werden einige Imidazole, wie beispielsweise 4-Methylimidazol, als krebserregend (Lungenkrebs, Leukämie) eingestuft (Chan et al. 2008).

Ein gänzlich anderes Konzept, das ohne die Beimengung von Härtern zur Vernetzung von Epoxidharzen auskommt, ist die (kationische) Homopolymerisation von Epoxidgruppen. Unter Verwendung von Photosäuregeneratoren wird die Härtingsreaktion durch Strahlung initiiert, und zu Polyether-Netzwerken gehärtet (Kettenwachstumsreaktion). In ähnlicher Weisen können epoxidierte Öle rein thermisch über einen kationischen Mechanismus mit Hilfe von Lewis Säuren wie AlCl_3 , SbCl_5 , BF_3 vernetzt werden. Im Gegensatz zu den photochemisch initiierten Reaktionen

treten keine Einschränkungen betreffend der Schichtdicke auf (Tsujiimoto et al. 2015b; Tsujiimoto et al. 2015a; Tehfe et al. 2010; Shibata et al. 2009). Die Vorteile derartige Härtingsverfahren sind die toxikologische Unbedenklichkeit und der hohe biobasierte Anteil des hergestellten Duromers. Außerdem können die Harze als Einkomponentenformulierung bereitgestellt werden, wohingegen Anhydride und Amine getrennt von dem unvernetzten Epoxidharz aufbewahrt werden müssen, um einen frühzeitigen Vernetzungsstart zu verhindern. Allerdings liegen die mechanischen Eigenschaften derartiger Harze stark unter jenen, welche mit anhydridischen oder aminischen Härtern erzielt werden. Für die Herstellung von biobasierten Hochleistungsduromeren sind aliphatische Amine daher nicht geeignet (Jin und Park 2008; Park et al. 2004).

Um einen biobasierten Kohlenstoffanteil von 100 % zu erreichen müssen das Harz als auch der Härter vollständig biobasiert sein. Der überwiegende Anteil der Forschungsarbeiten befasst sich mit der Substitution von petrochemischen Epoxidharzen (Baroncini et al. 2016). Aber auch Härtermaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere die Verwendung von Carbonsäuren (Adipinsäure, Sebacinsäure, Zitronensäure) wurden untersucht. In Gegenwart von Carbonsäuren kommt es zur Ringöffnung des Epoxids und Diole sowie Mono- bzw. Diester werden gebildet (Altuna et al. 2013; Mashouf Roudsari et al. 2014). Ding et al. untersuchten die Entwicklung von biobasierten Epoxidharzen aus ELSO unter Verwendung von Dicarbonsäuren mit unterschiedlichen Kettenlängen (C6-C18). Dabei wurde festgestellt, dass durch den Einsatz einer Dicarbonsäure mit zunehmender Kettenlänge die mechanischen Eigenschaften verringert und die thermische Stabilität der hergestellten Epoxidharze erhöht wurde. Der T_g wurde durch die Verwendung von kurzkettigen Dicarbonsäuren (Adipinsäure) von 7 auf 15 °C erhöht, was auf die Erhöhung der Vernetzungsdichte (hohe Anzahl an Vernetzungspunkten) zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Zugversuche und der dynamisch mechanischen Analyse zeigten, dass die Härtung von ELSO mit Adipinsäure zu der höchsten Zugfestigkeit (8,8 MPa, 25 °C) und dem höchsten Zugmodul (22 MPa, 25 °C) führt (Ding et al. 2015). Anstelle von Dicarbonsäure-Härtern beschreibt Altuna et al. die Verwendung einer Tricarbonsäure (Zitronensäure) für die Härtung von epoxidiertem Sojabohnenöl. Dabei wurde ein maximaler T_g von 30 °C erzielt (Altuna et al.

2013). Di- und Tricarbonsäuren sind aufgrund der Carboxylgruppen stark polar und besitzen einen hohen Schmelzpunkt und Siedepunkt (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) und liegen bei Raumtemperatur in kristalliner Form dar. Deswegen werden Di- und Tricarbonsäuren bislang in der Literatur als wässrige Carbonsäurehärter verwendet. Außerdem besitzen sie eine hohe Aktivierungsenergie und führten bislang zu einer geringen Vernetzungsdichte (Altuna et al. 2013; Ding et al. 2015).

1.3. Naturfasern als Verstärkungsmaterialien für Faserverbundwerkstoffe

Um einen hohen biobasierten Kohlenstoffanteil im Faserverbundwerkstoff zu erreichen, werden neben biobasierten Matrixmaterialien Verstärkungsfasern aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt. Der Einsatz von Naturfasern als Verstärkungsmaterial ist seit längerem bekannt und wurde bereits 1916 in der Patentschrift für den Flugzeugbau festgehalten (Schürmann 2007). Naturfasern können somit als Vorgänger der synthetischen Fasern gesehen werden (Schürmann 2005). Die Verwendung von Naturfasern hat in den letzten Jahren einen Aufschwung erlebt, der auf ökologische Anforderungen zurückzuführen ist. Beispiele dafür sind die begrenzten Rohstoffressourcen und insbesondere die Frage der Produktentsorgung bzw. Wiederverwertung. Da viele Naturfasern biologisch abbaubar sind, kann ein kompostierbares Matrixmaterial mechanisch verstärkt werden, ohne die Kompostierbarkeit des Werkstoffs zu verhindern. Jedoch sind nicht alle Naturfasern biologisch abbaubar (Cheung et al. 2009). Entsprechend DIN EN ISO 6938 (DIN EN ISO 6938) werden unter dem Begriff Naturfasern grundsätzlich alle in der Natur vorkommenden Fasern zusammengefasst, die im Gegensatz zu petrochemischen Fasern ohne künstliche Synthese weiterverarbeitet werden können. Naturfasern werden in anorganische und organische Fasern unterteilt, wobei anorganische weniger an Bedeutung haben (Schürmann 2007). Die einzigen in der Natur vorkommenden anorganischen Fasern sind der Asbest und Wollastonit. Asbest wird aus natürlichen Mineralvorkommen gewonnen und ist eine Gattungsbezeichnung für faserartige, hydratisierte Mg und Na Silikate. Sie werden in der Natur unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen gebildet und gehören zu den ältesten anorganischen Faserstoffen. Chrysotil, oder auch kanadischer Weißasbest genannt, ist der

am häufigsten eingesetzte Asbesttyp. Er ist resistent gegen Laugen und Säuren und ist in dieser Hinsicht dem E-Glas (Electrical-Glasfasern) überlegen. Aber auch mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit und Festigkeit, sowie die Formbeständigkeit in Wärme übertreffen die von E-Glasfasern. Allerdings bewirkt Asbeststaub eine Lungenkrankheit (Asbestose) die mit Lungenkrebs kombiniert sein kann. Insbesondere Feinstaub mit einer Faserlänge von weniger als 5 µm stellt eine besondere Gefährdung dar. Aus diesen Gründen wurde die Verwendung von Asbestfasern verboten (Eyerer 2008).

Im Gegensatz zu anorganischen Fasern ist die Auswahl an organischen Naturfasern sehr groß und kann in tierische Fasern auf Eiweißbasis und pflanzliche Fasern auf Cellulosebasis eingeteilt werden. Da pflanzliche Naturfasern biologisch abbaubar sind, fungieren sie als interessantes Verstärkungsmaterial für biologisch abbaubare Kunststoffe (Matsuo 2008; Thakur et al. 2014; Schürmann 2007). Zur Verstärkung von biobasierten aber auch petrochemisch-basierten Kunststoffen werden vorwiegend Naturfasern pflanzlicher Herkunft verwendet, da sie in großen Mengen verfügbar und kostengünstig herstellbar sind. Entsprechend ihrer Herkunft werden sie wie folgt eingeteilt (Schürmann 2007):

- Samenfasern: Baumwollfasern, Kapokfasern, Akonfasern
- Bastfasern: Flachs-, Hanf-, Jute-, Kenaffasern
- Blattfasern: Sisal-, Palm-, Bananenfaser
- Fruchtfasern: Kokosfasern

Für die Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen sind pflanzliche Bastfasern von besonderem Interesse (Matsuo 2008; Thakur et al. 2014; Schürmann 2007).

1.3.1. Chemische und physikalische Zusammensetzung von Pflanzenfasern

Pflanzenfasern bestehen aus hochfesten Cellulosefasern die in einer Lignin-Matrix eingebettet sind. Zusätzlich besitzen sie Hohlräume die zu einem extrem stabilen aber dennoch leichten Naturprodukt führen (Schürmann 2005). Weitere Bestandteile sind Pektine, Wachse und Hemicellulose, wobei

Cellulose den anteilmäßig bedeutendsten Bestandteil ausmacht. Cellulose ist ein Polymer (Polysaccharid) welches aus 1,4- β -glykosidisch verknüpften D-Anhydroglykopyranose-Einheiten aufgebaut ist. Der chemische Aufbau ist in Abbildung 9 dargestellt (Shanks 2014).

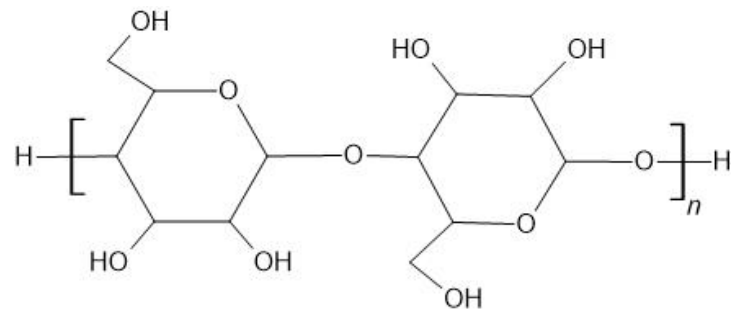


Abbildung 9: Grundbausteine der Cellulose

Neben amorphen Regionen können hochorientierte kristalline Bereiche in den Bereichen von fester Cellulose ausgebildet werden. Die Ausbildung von mikrokristallinen Strukturen wird durch funktionelle Seitengruppen (inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Hydroxylgruppen) und die Anordnung entlang des Moleküls definiert. Cellulose kann in vier verschiedenen Kristallstrukturen auftreten (Cellulose Typ I-IV). Cellulose Typ I besteht aus triklinen (α -Form) und monoklinen Kristallgittern (β -Form) und ist die natürlich und somit die am häufigsten vorkommende Form. Cellulose Typ II entsteht durch Umkristallisation von Cellulose Typ I (Behandlung mit Basen). Die weiteren zwei Formen, Cellulose Typ III und IV werden äußerst selten beobachtet (Shanks 2014; Park et al. 2010). Die Kristallinität spielt für die mechanischen Eigenschaften aber auch bei der Abbaubarkeit eine große Rolle. Die Reduktion der kristallinen Bereiche führt zu einer Beschleunigung des enzymatischen Abbaus, bei dem das Polysaccharid durch Hydrolyse zu einem Disaccharid umgewandelt wird (Shanks 2014). Der Faserbestandteil Hemicellulose dient als Bindemittel zwischen den einzelnen Cellulose-Mikrofibrillen, wodurch ein Cellulose-Hemicellulose Netzwerk ausgebildet wird. Bei Hemicellulose handelt es sich um ein Polysaccharid mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen pro Kohlenwasserstoff-Ring, welches durch Wasserstoffbrücken an Cellulose-Moleküle gebunden sind (John M 2008). Der dritte Bestandteil Lignin ist ein dreidimensionales Copolymer mit aliphatischen und aromatischen Bestandteilen und wird als thermoplastisches

Polymer (Glasübergangstemperatur: 90 °C, Schmelztemperatur: 170 °C) bezeichnet. Neben Carbonylgruppen treten pro Wiederholungseinheit fünf Hydroxyl- sowie Methoxygruppen auf. Im Gegensatz zu Cellulose und Hemicellulose ist Lignin hydrophob und wirkt als Haftvermittler im Cellulose-Hemicellulose Verbund, wodurch die Steifigkeit erhöht wird. Der Faserbestandteil Pektin dagegen verleiht den Pflanzenfasern Flexibilität. Neben Pektin machen Wachse, die aus unterschiedlichen Alkoholen bestehen, einen sehr geringen Anteil in Pflanzenfasern aus. In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung relevanter Pflanzenfasern aufgelistet (John M 2008).

Tabelle 3: Cellulose-, Hemicellulose- und Lignin-Gehalt von unterschiedlichen Pflanzenfasern (Faruk et al. 2012)

Pflanzenfasern	Celullose [Gew.%]	Hemicellulose [Gew.%]	Lignin [Gew.%]	Wachs [Gew.%]
Flachs	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kenaf	72	20,3	9	-
Jute	61-71	14-20	12-13	0,5
Hanf	68	15	10	0,8
Sisal	65	12	9,9	-
Bambus	26-43	30	21-31	-
Kokosfasern	32-43	0,15-0,25	40-45	-

Pflanzenfasern liegen in Form von Faserbündeln vor, die sich im Fall von Bastfasern (auch als Stängelfasern bezeichnet) in der Rindenschicht des Stängels befinden und je nach Pflanzenart aus unterschiedlich vielen Einzelfasern zusammengesetzt sind. Einzelfasern besitzen eine komplexe, schichtweise aufgebaute Struktur, die aus Lignin und Hemicellulose eingebetteten Cellulose-Fibrillen. Die Cellulose-Fibrillen liegen an der äußersten Schicht aus unregelmäßigen Netzwerken vor, die von einer dünnen Fibrillenwand umschlossen sind. Cellulose-Fibrillen in den drei Schichten der inneren Zellwand sind helikal angeordnet, wobei die Mittelschicht der inneren Zellwand den größten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Pflanzenfasern ausübt. Die darin enthaltenen Mikrofibrillen, mit einem

Durchmesser von 10 bis 30 nm, bestehen aus 30 bis 100 einzelnen Cellulose-Molekülen, die in ausgedehnter Kettenformation vorliegen. In Abbildung 10 sind die einzelnen Schichten eines Pflanzenstängels sowie die zugehörigen Einzelfasern schematisch dargestellt (John M 2008).

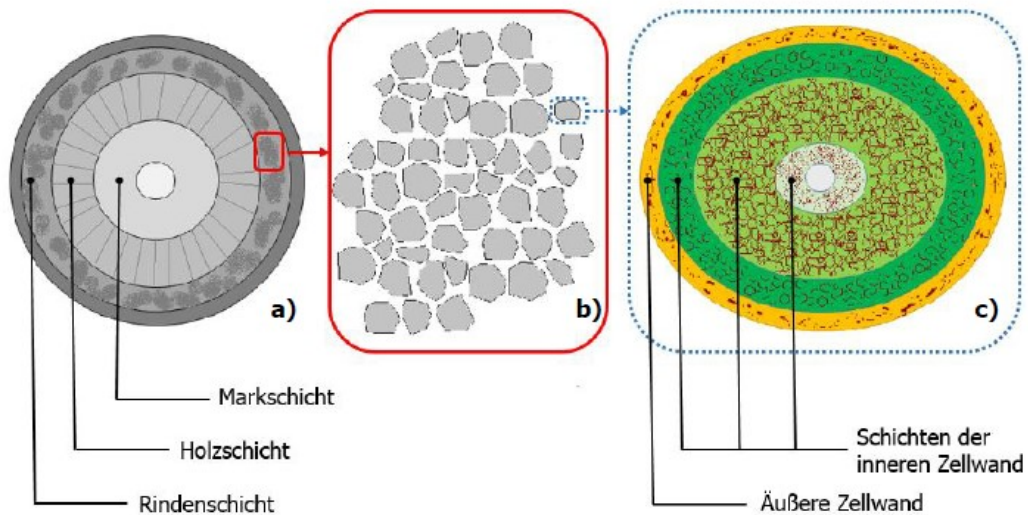


Abbildung 10: Schematischer Querschnitt Aufbau eines a) Stängels b) Faserbündels und einer c) Einzelfaser (John M 2008; Keller A. 2001).

Durch die helikale Form der Cellulose-Fibrillen werden hohe Zug- und Biegefestigkeiten in Kombination mit hoher Steifigkeit erreicht, die insbesondere vom Kristallisationsgrad der Cellulose beeinflusst werden (John M 2008).

1.3.2. Aufbereitung von Pflanzenfasern als Verstärkungsmaterial im Verbundwerkstoff

Für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen sind Bastfasern wie Flachs von besonderem Interesse. Für den Anbau von Pflanzen wird hauptsächlich Solarenergie verwendet, wohingegen bei der Faserherstellung selbst geringe Mengen an fossilen Rohstoffen zum Einsatz kommen. Die CO₂ Neutralität ist somit zu relativieren, da die entstandenen Treibhausgase aus der Aufbereitung, Verarbeitung und Anwendung zu berücksichtigen sind. Unter CO₂ Neutralität versteht man im Allgemeinen die Freisetzung von CO₂ (Verbrennung, Kompostierung), welche von der Pflanze durch Photosynthese

gebunden wurde (John M 2008). Im Vergleich dazu werden für die Herstellung von Glasfasern fünf bis zehn Mal mehr Energie aus fossilen Rohstoffen benötigt, wodurch die Schadstoffemission von der Glasfaserherstellung deutlich höher ist (Joshi et al. 2004).

Bei der Ernte werden Pflanzenfasern mit Hilfe von speziellen Maschinen samt den Wurzeln aus dem Boden gerissen. Beim anschließenden Trocknen der Fasern, reißt die sogenannte Epidermis (äußere Schicht der Faser) auf, wodurch Mikroorganismen eindringen können und beim Rösten das Lösen der Faserbündel von dem äußeren Bindegewebe ermöglichen. Dieser Schritt muss rechtzeitig unterbrochen werden, um bakterielle Schädigung der Fasern zu verhindern. In einem weiteren Verarbeitungsschritt werden die Langfasern von den anderen Bestandteilen (Kurzfasern, Holzkern) getrennt, parallelisiert und gereinigt. Die Qualität der Fasern ist von vielen Faktoren abhängig. So spielt der Boden im Anbaugebiet, das Klima während des Wachstums und das Düngen eine große Rolle. Naturfasern liegen immer nur in kurzen Längen vor, die als Stapelfasern bezeichnet und für die Herstellung von Vliesen oder Matten eingesetzt werden. Im Gegensatz zu konventionellen Fasern liegen sie nicht als Endlosfasern vor. Dieser Nachteil wird durch den Spinnprozess kompensiert. Dabei werden die Stapelfasern mehrfach gestreckt und mit anderen Stapelfasern vermischt um möglichst hohe Homogenität zu gewährleisten. Nach einer abschließenden Trocknung ist die Herstellung beendet (Stoff 2016; Schürmann 2007). Die gewonnenen Fasern werden in der Textilindustrie zu Garnen weiterverarbeitet, wodurch die Festigkeit durch die Drehung vervielfacht wird (Gries et al. 2018).

Für den Einsatz in strukturellen Verbundbauteilen spielt die Architektur der Garne (z.B. Faser- und Garnstärke, Verdrillung des Garnes) eine entscheidende Rolle. Ein Verdrillen der kurzen Stapelfasern ist notwendig, um die Festigkeit des Garns für die weitere Verarbeitung sicherzustellen. Bei Belastung in Garnrichtung werden die Fasern dadurch jedoch nicht entlang ihrer Längsrichtung beansprucht, wodurch das Leistungspotential nicht vollständig ausgenutzt wird (siehe Abbildung 11) (Gu und Miao 2014; Madsen et al. 2007).

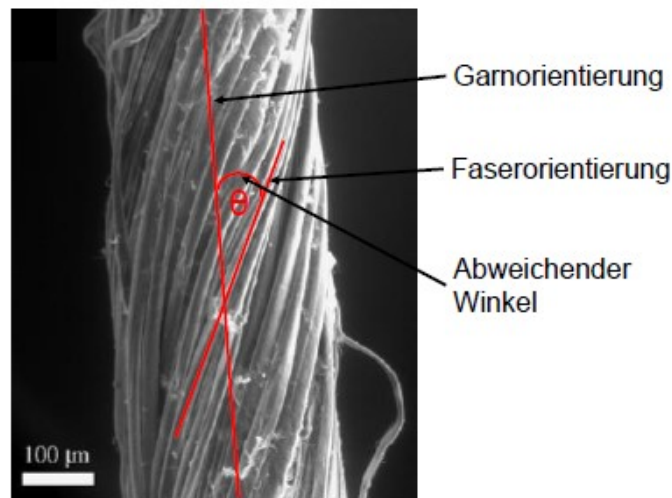


Abbildung 11: Struktur eines Pflanzenfasergarns (Madsen et al. 2007)

Die hergestellten Garne können zu textilen Gebilde (flächig oder dreidimensional) weiterverarbeitet werden. Dazu gehört eine Vielzahl an Konstruktionen die sich durch die Art der Anordnung der Garne unterscheiden. Die Weiterverarbeitung zu Geweben, Gewirken, Gestriicken oder Geflechtem wird durch Verkrenzungen oder Verschlingungen der Garne ermöglicht (Cherif 2011).

Für komplexe Anwendungen und insbesondere technische Produkte können daraus auch dreidimensionale Strukturen durch Weben und Flechten hergestellt werden, wodurch die mechanischen Eigenschaften an die Belastungsrichtung ausgelegt werden können (Gries et al. 2018). Allerdings ist die maximale Ausnutzung der Faserfestigkeit nur mit unidirektionaler parallel-Ausrichtung erreichbar. Textile Gebilde weisen im Vergleich zu parallelen Ausrichtungen reduzierte Festigkeiten auf, da zum einen die Fasern nicht völlig wellenfrei liegen und zum anderen an den Fadenkreuzungspunkten komplexe Spannungszustände herrschen. In Abbildung 12 ist die Anordnung der Fasern/Garne in klassischen Textilstrukturen abgebildet (Gu und Miao 2014; Madsen et al. 2007).

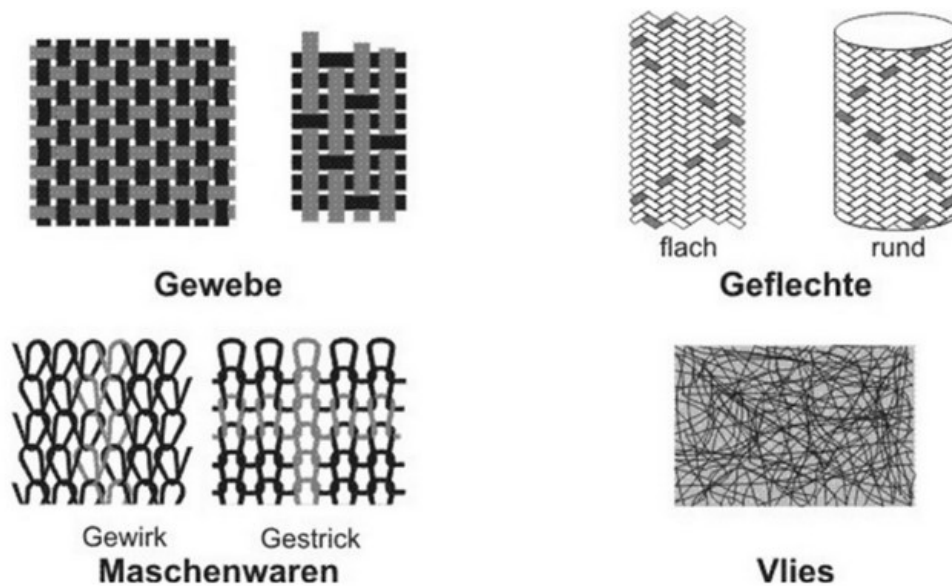


Abbildung 12: Darstellung der klassischen Textilstrukturen (Gries et al. 2018)

1.3.3. Eigenschaften von Pflanzenfasern

Pflanzenfasern besitzen sehr gute thermische und insbesondere akustische Isoliereigenschaften. Sie sind im Allgemeinen nicht toxisch, ökologisch unbedenklich und können aufgrund der biologischen Abbaubarkeit kompostiert werden (Schürmann 2007; Schäfer D. 1999,). Die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizitätsmodul und Dehnung, werden maßgeblich vom strukturellen Aufbau der Pflanzenfasern bestimmt. Hanf und Flachsfasern weisen eine hohe Faserfestigkeit und eine geringe Bruchdehnung auf, während Sisal- und Baumwollfasern eine geringe Faserfestigkeit und eine hohe Bruchdehnung besitzen (Pickering 2008; Müssig 2010). Die wichtigsten Kennwerte von unterschiedlichen Pflanzenfasern sind in Tabelle 4 aufgelistet (Akier 2011). Dabei wird ersichtlich, dass die mechanischen Kennwerte äußerst breit gestreut sind, was auf die nicht gleichbleibende Qualität entlang der Fasern zurückzuführen ist. Ein regelmäßiger Durchmesser sowie Faseraufbau wie bei synthetischen Fasern werden bei Pflanzenfasern nicht erreicht. Sie weisen teilweise Fehlstellen wie Knicke, Versätze in Faserrichtung, Kräuselungen und Mikrodruckstellen auf. Die reproduzierbare Rohstoffqualität stellt somit eine Herausforderung dar, kann aber durch die Herstellung von Textilstrukturen teilweise kompensiert werden (Hughes 2012).

Tabelle 4: Eigenschaften von unterschiedlichen Pflanzenfasern

Faserart	E-Modul [kN/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Dichte [g/cm ³]
Flachs	60-80	800-1500	1,2-1,6	1,4
Jute	10-30	400-800	1,8	1,46
Hanf	70	550-900	1,6	1,48
Sisal	38	600-700	2-3	1,5

Da Pflanzenfasern meistens hohl sind, haben sie eine besonders niedrige Dichte. Berücksichtigt man die vergleichsweise niedrige Dichte von Pflanzenfasern im Vergleich zu überwiegend eingesetzten E-Glasfasern (2,6 g/cm³), so liegen die dichtebezogenen Zugmodulwerte auf einem ähnlichen bzw. teilweise höherem Niveau. Der Vergleich von Flachs, Hanf, Jute und Sisal mit E-Glasfasern zeigt, dass Pflanzenfasern die spezifischen Steifigkeitswerte von E-Glasfasern erreichen und zum Teil übertreffen. Hinsichtlich der Zugfestigkeit hingegen weisen E-Glasfasern einen Vorteil gegenüber den betrachteten Naturfasern auf (Ahmad et al. 2015; Shahzad 2012; Wambua et al. 2003; Yan et al. 2014; Joshi et al. 2004). Tabelle 5 gibt einen Überblick über das mechanische Eigenschaftsprofil verschiedener Naturfaserarten und der E-Glasfaser anhand der spezifischen Steifigkeit und der spezifischen Festigkeit (jeweils in Faserlängsrichtung) (AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V 2013).

Tabelle 5: Spezifische mechanische Kennwerte von unterschiedlichen Pflanzenfasern und E-Glasfasern

Faserart	Spezifische Zugfestigkeit [GPa/(g/cm ³)]	Spezifischer E-Modul [GPa/(g/cm ³)]
E-Glas	1,4	31,5
Flachs	0,51	20,3
Jute	0,39	32,1
Hanf	0,4	48,3
Sisal	0,41	37,9

Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften von Pflanzenfasern stark temperaturabhängig sind und durch die ausgeprägte Feuchteaufnahme beeinflusst werden. Die Hydroxylgruppen in den amorphen Bereichen der Cellulose sind leichter zugänglich für externe Feuchtigkeit als die kristallinen Bereiche. Da Hemicellulose großteils amorph ist, ist sie hauptsächlich für die Feuchteaufnahme verantwortlich. Lignin spielt aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften eine untergeordnete Rolle. Die mechanischen Eigenschaften von Pflanzenfasern variieren je nach Feuchtegehalt. Die Streuung ist auf die Schwellung der Fasern zurückzuführen und kann im vollständig ausgehärteten Faserverbundwerkstoff zu Rissen in der Matrix sowie Lösen der Faser/Matrix-Haftung führen (Ray 2017). Durch chemische Modifizierung der Fasern kann die Feuchteaufnahme reduziert werden, allerdings wurden diese Erfolge bisher nur im Labormaßstab erzielt (Yan et al. 2014). Da Pflanzenfasern viele Hydroxygruppen aufweisen, ist eine gute Faser/Matrix Haftung und Imprägnierung der Fasern nur mit hydrophilen Matrixmaterialien wie Epoxid-, Phenol- oder Polyurethanharzen unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich (Schürmann 2007; Yan et al. 2014). Eine vollständige Imprägnierung ist bei Pflanzenfasern besonders wichtig da die mikrobiologische Widerstandfähigkeit von Pflanzenfasern im Vergleich zu Glasfasern deutlich geringer ist, wodurch ein heiß-feuchtes Einsatzklima bei unvollständiger Tränkung mit der Matrix, problematisch werden kann (enzymatischer Abbau der Fasern) (Ray 2017).

Auch die geringe Temperaturbeständigkeit von Pflanzenfasern muss bei der Verarbeitung und Anwendung berücksichtigt werden. Die maximale Einsatztemperatur liegt je nach Faserart bei ca. 200 °C, Wird diese Temperatur überschritten, beginnt der thermo-oxidative Abbau von Pflanzenfasern wodurch es zu Dehydration, Decarbonylierung, Decarboxylierung sowie Spaltungen von Kohlenwasserstoff-, Carbonyl- und Kohlenstoff-Einfachbindungen kommt (Frollini et al. 2013). Zunächst werden Hemicellulose und Pektine und durch weitere Temperaturerhöhung Cellulose zersetzt. Lignin unterliegt als letzter Hauptbestandteil der thermischen Zersetzung (Moriani et al. 2014). Pflanzenfasern mit hohem Lignin-Anteil besitzen eine höhere Flammbeständigkeit wohingegen ein hoher

Cellulose-Anteil und insbesondere ein hoher kristalliner Anteil zur Reduktion der Flammbeständigkeit und Steigerung der Aktivierungsenergie führt (Ray 2017).

1.4. Anwendung von Epoxidharzen und Faserverbundwerkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen

Historisch gesehen wurde im Jahr 2003 erstmals ein vollständig biobasierter Faserverbundwerkstoff, eine Autoreifenabdeckung von Toyota, auf den Markt gebracht. Als Matrixmaterial kam Polymilchsäure (PLA), ein Thermoplast, zum Einsatz. Toyotas so-geanntes PLA Eco-Plastic wurde mit Kenaffasern verstärkt, die im Vergleich zu Glasfasern bessere Impact- und Isoliereigenschaften bieten. Da Naturfasern wichtige Materialvoraussetzungen für diverse Anwendungen der Automobilindustrie erfüllen, kommen sie auch in der Außenbekleidung der Rückenlehne, der Armlehne sowie in Sitzkissen zur Anwendung, wobei Flachs, Hanf, Sisal und Kokosfasern eingesetzt werden (Zini und Scandola 2011). Auch im Außenbereich (Exterieurbereich) gewinnen Faserverbundwerkstoffe mit Naturfaserverstärkung an Bedeutung. Die Ersatzradmuldenabdeckung des Mercedes-Benz A-Klasse Coupé besteht beispielsweise serienmäßig aus naturfaserverstärktem Kunststoff (Abaca-Bananenfasern) (Shubhra et al. 2013). Zu den technischen Einsatzgebieten von Naturfaserverbunden zählen neben Bauteilen in der Automobilindustrie auch Möbel sowie Freizeit und Sportartikel (Shahzad 2012; Faruk et al. 2012). Aber auch in der Energieindustrie kommen Naturfasern für Strukturbauteile zum Einsatz. JAC composites entwickelt ein flachsfaserverstärkten Faserverbundwerkstoff mit Polyestermatrix, welcher unter Verwendung des Harzinjektionsverfahrens RTM (Resin Transfer Molding) zur Herstellung von Rotorblättern für Windturbinen verwendet wurde (Ray 2017).

Obwohl Naturfasern in feuchter Umgebung durch Mikroorganismen hydrolytisch abgebaut werden, kommen sie auch in der Marine-Industrie zur Anwendung. Durch vollständige Tränkung der Verstärkungsfasern sind diese von der Umgebung geschützt, wodurch der Abbau und somit das Eindringen von Mikroorganismen verhindert wird. Huntsman Advanced Materials ist

Vorreiter im Bau von Rennbooten mit einem Flachsanteil von 50 % (Ray 2017).

Obwohl Naturfasern eine geringe Temperaturbeständigkeit aufweisen, konnte in der Konzeptstudie „LIREX“ (leichter innovativer Regionalexpress) der Firma Alstom LHB Luftsäulenverkleidungen für den Schienenfahrzeuginnenausbau mit besonders hoher Brennbarkeitsklasse (S4), Rauchentwicklungsklasse (SR2) und Tropfbarkeitsklasse (ST2) hergestellt werden. Dabei wurden die biobasierten Luftsäulenverkleidungen (Naturfaserverstärkung) mit Brandschutzmitteln behandelt und konnten die hohen Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge erfüllen. Zusätzlich wurde demonstriert, wie leistungsfähig biobasierte Faserverbundwerkstoffe sind (Riedel und Nickel 2001).

Bei den bisher genannten Anwendungen bezieht sich der Bezug zur Natur in den meisten Fällen lediglich auf die verwendete Verstärkungsfasern (Naturfasern) bzw. teilweise auf den Einsatz von biobasierten Thermoplasten. Duromere auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen haben bislang nur vereinzelt Anwendung gefunden. Das Unternehmen Sustainable Composites produziert umweltfreundliche Kajaks, Kanus und Surfbretter und verwendet neben Naturfasern ein biobasiertes Harz (ECOComp UV- L), wodurch die Steigerung des biobasierten Kohlenstoffgehalts erzielt wurde. Weitere teilweise biobasierte Epoxidharze wie SuperSAP CLR epoxy (28 % biobasierter Kohlenstoffgehalt) sind am Markt erhältlich und können in Hochleistungsanwendungen eingesetzt werden (Ray 2017). Das Unternehmen Sicomin hat ein biobasiertes Epoxidharz (GP28 XP149) für den Automotive-Bereich entwickelt, welches einen biobasierten Kohlenstoffgehalt von 58 % aufweist (Time out composite 2019). Weitere biobasierte Epoxidharze der Firma Sicomin sind ebenfalls am Markt verfügbar, wobei der biobasierte Kohlenstoffgehalt je nach Epoxidharz variiert. Sie sind für Hochleistungsanwendungen geeignet die im Laminier-, Vakuuminfusions- sowie RTM-Prozess hergestellt werden. Das Epoxidharz SR Greenpoxy 33 zeichnet sich mit besonders hohen mechanischen Eigenschaften aus, weist aber einen deutlich geringeren biobasierten Anteil auf (33 % der Molekülstruktur aus pflanzlichen Rohstoffen). Durch den erreichbaren T_g von ~ 120 °C und die variablen Topfzeiten (kurz bis lang) ist SR Greenpoxy 33

vielseitig einsetzbar und kann in Marine-, Sport-, und Freizeitbauteilen als auch in Hochleistungsverbunden wie im Transport oder im Schiffbau eingesetzt werden (Nautic Expo 2021; Time out 2021). Zusammen mit der Firma NOTOX hat die Firma Sicomin sich das Ziel gesetzt eine weitere biobasierte Harzformulierung herzustellen und das Potential von biobasierten Epoxidharzen für die Herstellung von Sportartikeln zu nutzen, welches möglichst geringe Umweltbelastungen bietet und insbesondere umweltfreundliche Produktionsmethoden unterstützt. Das daraus resultierende biobasierte Epoxidharz SR Greenpoxy 56 wird für die Herstellung der gesamten NOTOX Produkte (Surfbretter: greenOne®, greenK®, KORKO®) eingesetzt. SR Greenpoxy 56 weist einen biobasierten Kohlenstoffanteil von 51 % (pflanzlichem Ursprung) auf und wird als besonders wasserdicht bezeichnet. In Kombination mit Flachsfasern als Verstärkungsmaterial und recyceltem EPS (expandiertes Polystyrol) erzielen die NOTOX Produkte eine äußerst geringe CO₂-Bilanz (Time out 2021; NOTOX 2010). Die biobasierten Epoxidharze fanden auch Anwendung in weiteren Produkten wie in ZAG Ski (SR GreenPoxy 33), ARCHER Kork Skateboard (SR GreenPoxy 56) sowie im SEABUBBLES Wassertaxi (SR InfuGreen 810, 31 % biobasiert). Die Herstellung und Verwendung von vollständig biobasierten Faserverbundwerkstoffen für Strukturanwendungen wurde in der Literatur bislang jedoch nicht beschrieben (Time out 2021).

1.5. Motivation

Zahlreiche Forschungsarbeiten befassen sich mit der Substitution von Kunstfasern durch Naturfasern, oder auch von petrochemischen durch biobasierte Matrixmaterialien. Insbesondere die Entwicklung von biobasierten Epoxidharzen aus epoxidierten Pflanzenölen ist in den Fokus von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gerückt (Faruk et al. 2012). Allerdings sind die genauen Reaktionsprozesse von epoxidierten Pflanzenölen mit Anhydriden, Aminen, Lewis-Säuren oder Carbonsäuren als Härterkomponente in der Literatur bislang nicht systematisch bzw. unzureichend adressiert. Außerdem wird die Auswirkung der Mischungsformulierung von biobasierten Epoxidharzsystemen auf die Reaktionsprozesse, das Auftreten von Nebenreaktionen und die thermo-mechanischen Eigenschaften in der Literatur nicht ausreichend beschrieben. Deswegen sind weitere Forschungsarbeiten

für das bessere Verständnis der ablaufenden Reaktionsprozesse in biobasierten Harzsystemen von großer Bedeutung (Lligadas et al. 2013).

Wie aus dem State of the Art hervorgeht, gibt es derzeit noch keine Epoxidharz-Matrixsysteme für Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe, die vollständig biobasiert sind. In den meisten Forschungsarbeiten werden epoxidierte Pflanzenöle in Kombination mit petrochemisch basierten Harzen eingesetzt, um die thermischen und mechanischen Eigenschaften zu maximieren. Zusätzlich wird auf die Verwendung von petrochemischen Härtern sowie Katalysatoren zurückgegriffen ohne die Verwendung von toxikologisch kritischen Rohstoffen zu adressieren. Vereinzelt Studien befassen sich mit der Herstellung von vollständig biobasierten Härtern die für die Vernetzung von epoxidierten Pflanzenölen geeignet sind. Allerdings wird bei der Herstellung auf bedenkliche Rohstoffe oder Materialien zurückgegriffen, wodurch die gesundheitlichen und ökologischen Auswirkungen im gesamten Harzsystem als kritisch anzusehen sind (Baroncini et al. 2016). Vereinzelt Studien beschäftigen sich mit der Anwendung von vollständig biobasierten und gesundheitlich unkritischen Harz- und Härtermaterialien. Allerdings sind die bisher erzielbaren thermischen und mechanischen Eigenschaften nicht für Hochleistungsanwendungen geeignet (Altuna et al. 2013; Ding et al. 2015; Baroncini et al. 2016).

Ebenso sind wesentliche Aspekte wie die Auswirkungen von Feuchtigkeit bzw. Wasser (inhärent in Naturfasern vorhanden) auf die Vernetzung und das resultierende Eigenschaftsprofil von biobasierten Epoxidharzen bzw. Faserverbundwerkstoffen bislang unzureichend bzw. nicht systematisch adressiert. Auch die Wasseraufnahme von biobasierten Epoxidharzen und die Auswirkungen auf das physikalische Eigenschaftsprofil sind bislang nicht beschrieben (Thiagamani et al. 2019).

Obwohl an der Entwicklung von biobasierten Epoxidharzen intensiv geforscht wird, ist die Herstellung und Anwendung aufgrund der hohen Herstellungs- und Rohstoffkosten nicht weit verbreitet. Um den Einsatz von biobasierten Epoxidharzen und Faserverbundwerkstoffen in industriellen Anwendungen zu ermöglichen, bedarf es an weitere Forschungsaktivitäten und Optimierung der Komponenten (Harz/Härter). Da gerade im Werkstoffsektor die Preisfrage

entscheidend ist, ist das Wagnis, mit neuen Produkten auf den Markt zu kommen, groß. Hier kann durchaus die ökologische Performance hervorgehoben werden, um das werkstoffliche Potential von biobasierten Werkstoffen zu beweisen. Um einen Übergang in die biogene Industrie zu gewährleisten, sind weitere Forschungsarbeiten zur Steigerung der thermischen und mechanischen Eigenschaften, Maximierung des Kohlenstoffgehalts und die Untersuchung von kostengünstigen Rohstoffen für den Einsatz in biobasierten Epoxidharzsystemen für Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe von großer Bedeutung.

2. Zielsetzung und methodische Vorgehensweise

Das primäre Ziel der vorliegenden Doktorarbeit liegt auf der Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung eines auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden, duromeren Harzsystems (Epoxidharz), welches als Hochleistungsmatrixmaterial für Faserverbundwerkstoffe eingesetzt werden kann. Getestet werden nicht-toxische Härterkomponenten in Kombination mit reaktiven Biopolymeren auf Basis von Pflanzenöl, wodurch Erkenntnisse über deren Leistungsfähigkeit zur Vernetzung von biobasierten Epoxidharzen gewonnen werden sollen. Außerdem soll der biobasierte Kohlenstoffanteil im Gesamtsystem durch Verwendung von biobasierten Härtern maximiert werden. Zudem sollen Erkenntnisse über die Morphologie und die werkstofflichen Eigenschaftsprofile der entwickelten Epoxidharze in Abhängigkeit von den gewählten Härtungskomponenten, Vernetzungsvarianten und Härtungsbedingungen erforscht werden. Durch die gezielte Auswahl der Härterkomponenten und die Optimierung der Härtungsbedingungen sollen die Vernetzungsdichte und die thermo-mechanischen Eigenschaften gesteigert werden.

Für die Herstellung von Verbundwerkstoffen sind Naturfasern (inhärent feucht) als Verstärkungsfasern angedacht. Damit sollen umfassende Erkenntnisse über die Wasser/Feuchte Abhängigkeit der mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen gewonnen werden. Abschließend soll das Harzsystem mit Naturfasern verstärkt und Erkenntnisse über die Morphologie und die werkstofflichen Eigenschaftsprofile der vollständig biobasierten Faserverbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der Naturfasern erforscht werden.

Um die oben beschriebenen Zielsetzungen zu erreichen, wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

1) Entwicklung eines Hochleistungsepoxydharzsystems

- Herstellung von teilweise biobasierten Epoxydharzen durch systematische Auswahl von Harz-, Härter- und Beschleunigerkomponenten
 - Harz: epoxidiertes Hanf- und Leinsamenöl (100 % biobasierter Kohlenstoffgehalt)
 - Härter: Methyltetrahydrophthalic Anhydrid, Triethylentetramin und Ytterbium(III)trifluoromethansulfonat, Zitronensäure
 - Beschleuniger: 2-Ethylimidazol
- Bestimmung der optimalen Mischungsformulierung durch systematische Variation der Harz/Härter-Konzentration
 - Bestimmung der Vernetzungsenthalpie mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie Untersuchung des Reaktionsablaufs und der Reaktionsgeschwindigkeit
 - Auswahl der optimalen Mischungsformulierung anhand der Vernetzungsenthalpie
- Optimierung der Härtingsbedingungen durch systematische Variation der Härtingszeit und -temperatur
 - Erstellen von Umsatzkurven (DSC) als Hilfestellung für das Eingrenzen der Härtingstemperatur (60-120°C)
 - Herstellung von Harzplatten im Wärmeofen (Aushärten + Nachtempern) und anschließender Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC und Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA)
- Untersuchung der chemischen Vernetzungsreaktion und Beschreibung etwaig auftretender Nebenreaktionen
 - Analyse der Vernetzungsmechanismen der optimierten Mischungsformulierungen mittels temperaturgeführter Infrarotspektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (ATR-IR)
- Ersatz toxikologisch bedenklicher Härterkomponenten und Maximierung des biobasierten Kohlenstoffgehalts

- Verwendung von kristalliner Zitronensäure als 100 % biobasierte Härterkomponente
- Herstellung einer reaktionsfähigen Harz-/Härterdispersion aus epoxidiertem Leinsamenöl und Zitronensäure durch Verkleinerung der Partikelgröße (kristalline Zitronensäure)
- Optimierung der Mischungsformulierung, Härtingszeit und -temperatur sowie Bestimmung der Vernetzungsreaktion mittels DSC, DMA und ATR-IR
- Herstellung von vollständig biobasierten Harzplatten aus epoxidiertem Leinsamenöl und kristalliner Zitronensäure
- Untersuchung der Morphologie und des physikalischen Eigenschaftsprofils der Hochleistungsepoxydharzsysteme
 - Untersuchung der thermo-mechanischen Eigenschaften mittels DMA
 - Untersuchung der mechanischen Eigenschaften mittels Zugversuch
 - Untersuchung des Bruchverhaltens und der Härterumsetzung (Zitronensäurepartikel) durch Aufnahmen der Bruchflächen nach dem Zugversuch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

2) Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der entwickelten Harzsysteme

- Untersuchung der Feuchtaufnahme von vollständig ausgehärteten Epoxidharzen
 - Herstellung von vollständig ausgehärteten Harzplatten
 - Auslagerung der Harzproben in Wasser bei 25 °C und 60 °C
 - Rücktrocknung der Harzproben bei 50 °C
 - Untersuchung der thermo-mechanischen Eigenschaften nach der Wasserauslagerung und Rücktrocknung mittels DMA

- Untersuchung der Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt
 - Herstellung von Harzformulierungen mit unterschiedlichem Feuchtegehalt durch systematische Zugabe von Wasser (0,1 bis 5 Gew.%)
 - Analyse der Vernetzungsmechanismen mittels ATR-IR Spektroskopie
 - Beschreibung etwaig auftretender Nebenreaktionen durch Vergleich von ATR-IR Spektren von Harzformulierungen mit und ohne Feuchtegehalt
- Untersuchung der Vernetzungsdichte in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt
 - Herstellung von Harzplatten mit unterschiedlichem Feuchtegehalt (0,1 bis 5 Gew.%)
 - Bestimmung der Dichte mittels Auftriebsverfahren in einer Präzisionswaage
 - Bestimmung des Speichermoduls im gummielastischen Bereich mittels DMA
 - Berechnung der Vernetzungsdichte in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt unter Verwendung der ermittelten Dichte und des Speichermoduls im gummielastischen Bereich
- Untersuchung der Morphologie und des physikalischen Eigenschaftsprofils des Hochleistungsepoxydharzsystems in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt
 - Untersuchung der thermo-mechanischen Eigenschaften mittels DMA
 - Untersuchung der mechanischen Eigenschaften mittels Zugversuch
 - Untersuchung des Bruchverhaltens mittels REM Aufnahmen der Bruchflächen
 - Vergleich der Ergebnisse (DMA, Zugversuch, REM) von Harzplatten mit unterschiedlichem Feuchtegehalt

3) Untersuchung von Hochleistungfaserverbundwerkstoffen mit 100 % biobasiertem Kohlenstoffanteil

- Untersuchung der Morphologie und des physikalischen Eigenschaftsprofils der Faserverbundwerkstoffe
 - Untersuchung der mechanischen Eigenschaften mittels Zug- und Biegeversuch
 - Untersuchung der Faser/Matrix-Haftung mittels REM Aufnahmen der Bruchflächen
- Untersuchung der Morphologie und des physikalischen Eigenschaftsprofil in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit
 - Untersuchung der Faserverbundwerkstoffe mit getrockneten und nicht getrockneten Flachsfasern
 - Bestimmung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit mittels DMA
 - Untersuchung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit mittels Zugversuch
 - Anfertigung von Schliffproben und Untersuchung der Oberfläche mittels Lichtmikroskopie
 - Untersuchung der Faser/Matrix-Haftung in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit mittels REM Aufnahmen der Bruchflächen

3. Ergebnisse und Ausblick

Um ein biobasiertes Hochleistungsepoxydharzsystem zu erhalten, wurden zunächst die Harz-, Härter- und Beschleunigerkomponenten systematisch variiert. Als Harzkomponenten wurden ein epoxidiertes Hanf- und Leinsamenöl (EHSO und ELSO) verwendet. Als petrochemische Härterkomponenten wurde ein zyklisches Anhydrid (Methyltetrahydrophthalic Anhydrid, MTHPA) eingesetzt. Aufgrund der flexiblen Kettenstruktur von epoxidierten Pflanzenölen, ist der Einsatz von MTHPA für die Herstellung von Hochleistungsepoxydharzsystemen vorteilhaft, da MTHPA ein steifes chemisches Gerüst aufweist und zu hohen thermischen und mechanischen Eigenschaften führt. Allerdings sind Anhydride gesundheitlich schädlich, wodurch deren Ersatz durch toxikologisch unbedenkliche Härterkomponenten wünschenswert war. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde die Vernetzung mit einem aliphatischen Amin (Triethylentetramin, TETA) und einer Lewis-Säure (Ytterbium(III)trifluoromethansulfonat, $\text{Yb}(\text{TFA})_3$) untersucht. Bei der Verwendung von MTHPA und TETA als Härterkomponente wurde zusätzlich ein petrochemisch-basierter Beschleuniger (2-Ethylimidazol, 2EI) eingesetzt. Da die Maximierung des Kohlenstoffgehalts angestrebt wurde, kam als vollständig biobasierter Härter eine Carbonsäure (Zitronensäure, CA) zum Einsatz.

Die optimale Mischungsformulierung (Harz/Härter/Beschleuniger) der unterschiedlichen Harzsysteme wurde durch systematische Variation der Härter/Beschleuniger-Konzentration und durch Bestimmung der Reaktionsenthalpie mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Bei der Optimierung des Harzsystems mit MTHPA (+2EI) und EHSO bzw. ELSO wurde die höchste Vernetzungsenthalpie mit einem molekularen Mischungsverhältnis von $R=0,84$ (+2,8 Gew.) bzw. $R=0,76$ (+3,2 Gew.%)

erreicht, was zu einem biobasierten Kohlenstoffgehalt von 57,5 % und 58 % in den jeweiligen Harzsystemen führte. Bei der Optimierung des Harzsystems mit ELSO und TETA (+2EI) wurde die höchste Vernetzungsenthalpie mit einem molekularen Mischungsverhältnis von $R=2$ (+4 Gew.) erreicht, was zu einem biobasierter Kohlenstoffgehalt von 71 Gew.% führte. Bei der Härtung von ELSO mit $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ wurde eine Homopolymerisation ausgelöst. Aus diesem Grund war die Berechnung des optimalen Mischungsverhältnisses über eine konventionelle stöchiometrische Verhältnisrechnung nicht möglich. Daher wurde nur das Gewichtsverhältnis (100:0,5) bestimmt. Bei der Härtung von ELSO mit CA kamen keine Katalysatoren oder weiteren Additiven zum Einsatz, wodurch die maximale Steigerung des biobasierten Kohlenstoffgehalts erzielt wurde. Bei der Optimierung von ELSO mit CA wurde die höchste Vernetzungsenthalpie mit einem molekularen Mischungsverhältnis von $R=0,76$ erreicht. Das optimierte Mischungsverhältnis wich bei allen Harzsystemen vom stöchiometrischen Verhältnis $R=1$ ab. Ein molekulares Mischungsverhältnis von <1 war darauf zurückzuführen, dass die Epoxidgruppen nahe des Glyceridzentrums am Triglycerid sterisch gehindert waren und unvernetzt blieben, wodurch weniger Härter für die vollständige mögliche Umsetzung der reaktiven Epoxidgruppen benötigt wurde. Ein molekulares Mischungsverhältnis von >1 konnte durch das Auftreten von Nebenreaktion begründet werden, die anhand von spektroskopischen Untersuchungen (temperaturgeführte Infrarotspektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion, ATR-IR) festgestellt wurden. Es zeigte sich, dass die Vernetzungsreaktion nicht nur an der Epoxidgruppe, sondern bei der Verwendung von TETA gerade in der Anfangsphase der Vernetzungsreaktion bevorzugt am Glycerinzentrum des Triglycerids stattfand. Diese Nebenreaktion (Amidierung) beeinflusste das Eigenschaftsprofil des resultierenden Epoxidharzes (Senkung des Speichermoduls und der Glasübergangstemperatur, T_g), da sie zur Spaltung des Triglycerids führte.

Der E-Modul und T_g der Epoxidharze mit optimierter Mischungsformulierung wurden mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) im Zugmodus untersucht und verglichen. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der Härtungsbedingungen (Härtungszeit und -temperatur) auf den Speichermodul und den T_g der resultierenden Epoxidharze durch Erstellen von Umsatzkurven (DSC) und T_g -Bestimmung (DMA) umfassend untersucht und ausgehend

davon die optimalen Vernetzungsparameter ausgewählt. Durch die Optimierung der Mischungsformulierung und der Härtingsbedingungen wurden der Speichermodul und der T_g gesteigert, wobei der höchste Speichermodul/ T_g mit EHSO und MTHPA ($T_g=117\text{ °C}$, Speichermodul=2000 MPa bei 25 °C , Härtingsbedingungen: 64 h 80 °C +24 h 120 °C) sowie ELSO und MTHPA ($T_g=145\text{ °C}$, Speichermodul=1900 MPa bei 25 °C , Härtingsbedingungen: 24 h 120 °C) erzielt wurden. Leinsamenöl besitzt eine höhere Jodzahl (höhere Anzahl an C=C Doppelbindungen) als Hanfsamenöl wodurch bei der Epoxidierung mehr Epoxidgruppen entstanden, was wiederum zu einer höheren Anzahl an möglichen Vernetzungspunkten (Speichermodul/ T_g Steigerung) führte. Deswegen wurde für die weiteren Vernetzungsversuche ausschließlich ELSO verwendet. Das vollständig biobasierte Harzsystem ELSO/CA führte ebenfalls zu einem hohen Speichermodul und T_g ($T_g=82\text{ °C}$, Speichermodul=1350 MPa bei 25 °C , Härtingsbedingungen: 24 h 80 °C +24 h 120 °C). Eine Überschreitung der optimierten Härtingstemperatur von 80 °C führte zu einer stark exothermen Reaktion, wodurch Harztemperaturen über der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur (153 bzw. 175 °C) der Zitronensäure erreicht wurden (Speichermodul/ T_g -Senkung). Deutlich niedrigere Speichermodul und T_g Werte wurden mit dem ELSO/TETA/2EI Harzsystem erzielt ($T_g=54\text{ °C}$, Speichermodul=900 MPa bei 25 °C , Härtingsbedingungen: 24 h 120 °C). Die Härting von ELSO mit $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ führte zu einem T_g unter Raumtemperatur, wodurch der Speichermodul bei 25 °C im gummielastisch Bereich gemessen wurde ($T_g=12\text{ °C}$, Speichermodul=10 MPa bei 25 °C , Härtingsbedingungen: 24 h 120 °C).

Da die entwickelten Epoxidharze als Matrixmaterialien für Faserverbundwerkstoffe mit Naturfaserverstärkung (inhärent feucht) angedacht waren, wurde die Feuchteempfindlichkeit der Harzsysteme mit dem höchsten Speichermodul und T_g (EHSO/MTHPA/2EI, ELSO/CA) durch systematische Zugabe von Wasser (0,1-5 Gew.%) mittels spektroskopischer Untersuchungen (ATR-IR) und DMA Analyse umfassend untersucht. Als kritisch wurde die ausgeprägte Hydrolyse-Empfindlichkeit von Anhydriden identifiziert, welcher zu einem Abbau des Anhydrids führte (Ausbildung von Dicarbonsäuren). Dadurch fehlte ein Teil vom Härter und Epoxidgruppen wurden teilweise nicht umgesetzt, was zu einer maßgeblichen Speichermodul

und T_g Reduzierung des Epoxidharzes führte. Diese negativen Auswirkungen wurden teilweise durch eine höhere Härterkonzentration vermieden. Allerdings wurde das Eigenschaftsprofil des Harzsystems ohne Feuchteanteil nicht erreicht, da die Dicarbonsäuren unvernetzt im Epoxidharz blieb. Außerdem zeigten Wasserauslagerungsversuche (bei 25 und 60 °C) der vollständig ausgehärteten Reinharzproben, dass die Feuchteaufnahme der Reinharzproben sehr hoch ist (bis zu 3,1 Gew.%). Die aufgenommenen Wassermoleküle verursachten eine Speichermodul und T_g Senkung die durch Rücktrocknung teilweise kompensiert wurden. Bei dem vollständig biobasierten ELSO/CA Harzsystem wurde der Einfluss von Wasser während der Aushärtung mittels ATR-IR Spektroskopie untersucht und eine Hydrolyse der Epoxidgruppen festgestellt. Zudem wurde mittels DMA eine deutliche T_g Senkung von 76 °C (5 Gew.% Wasser) auf 46 °C (5 Gew.% Wasser) ermittelt. Da Zitronensäure bei Raumtemperatur als Feststoff vorlag, wurde dieses Harzsystem als Dispersion eingesetzt. Mikroskopische Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop, REM) der Bruchfläche (nach Zugversuch) von den Reinharzproben mit 0, 1 und 5 Gew.% Wasser zeigten, dass Wasser die Auflösung der CA-Partikel auslöste (weniger CA-Partikel im ausgehärteten Epoxidharz). Um definierte Aussagen über die Verwendung von ELSO/CA in Faserverbundwerkstoffen mit Naturfaserverstärkung treffen zu können, wurden das physikalische Eigenschaftsprofil von Faserverbundwerkstoffen mit ELSO/CA als Matrixmaterial und getrockneten (2 Gew.% Feuchtigkeit) sowie nicht getrockneten (8,2 Gew.% Feuchtigkeit) Flachsfasern untersucht. Der Einsatz von getrockneten Fasern führte zu einem T_g von 73 °C und einem Zugmodul von 5200 MPa sowie einer Zugfestigkeit von 56 MPa. Bei der Verwendung von nicht getrockneten Fasern wurden eine maximale Glasübergangstemperatur von 50 °C und ein Zugmodul sowie eine Zugfestigkeit von 3200 MPa bzw. 35 MPa erreicht. Die Ergebnisse zeigten, dass Faserfeuchtigkeit einen großen Einfluss auf das physikalische Eigenschaftsprofil hat, allerdings im Verbund etwas weniger als im Reinharz, da das Wasser im Bereich der Fasern konzentriert war, aber letztlich in beiden Fällen zu einem hydrolytischen Abbau der Epoxidgruppen und damit zu einer Änderung der Netzwerkstruktur führte. Zudem kam es zu einem Verdampfen von Wassermolekülen (Faserfeuchtigkeit, Aushärtung bei 80/120 °C), was sich in Form von Bläschen zeigte (REM-Aufnahmen der Bruchfläche nach dem Zugversuch). Das Vortrocknen der Fasern bestätigte, dass ein negativer

Einfluss von Feuchtigkeit auf die Vernetzungsreaktion und folglich die mechanische Leistungsfähigkeit des Harzsystems bzw. des Verbunds weitestgehend vermeidbar war. Zusätzlich wurde anhand von Schliffproben die Verbesserung der Faserimprägnierung durch die Fasertrocknung festgestellt (geringere Ausbildung von Hohlstellen).

Durch den Einsatz von kristalliner Zitronensäure wurden ökologisch kritische und toxikologisch bedenkliche Härterkomponenten ersetzt und ein biobasierter Kohlenstoffanteil von 100 % erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass biobasierte, unbedenkliche Harzkomponenten konventionelle petrochemische Matrixmaterialien ersetzen und zur Herstellung von naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffen eingesetzt werden können. Allerdings sind Naturfasern hydrophil und nehmen innerhalb kürzester Zeit Luftfeuchtigkeit auf, wodurch das Trocknen der Fasern und anschließend rasche Verarbeiten bei der Herstellung unabdingbar sind. Weiterführende Arbeiten sollen die Feuchteempfindlichkeit des neu entwickelten Duromers nach vollständiger Aushärtung adressieren. Zudem soll die Entwicklung einer flüssigen Mischungsformulierung auf Basis von ELSO und CA angestrebt werden. Dies stellt die Basis für eine systematische Weiterentwicklung und Optimierung von biobasierten Duromeren, vor allem in Hinblick auf die Anwendung in der Verbundstofftechnik dar. Andererseits soll der Fokus auf der Analyse und Verbesserung der Aushärtekinetik der duromeren Systeme liegen, mit dem Ziel die Prozesszeiten und Temperaturen zu verkürzen. Die Entwicklungen von schnellen und effizienten Härtungs- und Verarbeitungsmethoden sind der Schlüssel für den Durchbruch von vollständig biobasierten Faserverbundwerkstoffen sein.

4. Literaturverzeichnis

- Ahmad, Furqan; Choi, Heung Soap; Park, Myung Kyun (2015): A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. In: *Macromol. Mater. Eng.* 300 (1), S. 10–24. DOI: 10.1002/mame.201400089.
- Akier, Amer H. (2011): Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds. Zugl.: Technische Universität Berlin,, Diss., 2011. Hannover, Berlin: Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; Techn. Univ (Schriftenreihe Kunststoff-Forschung, 73). Online verfügbar unter <https://edocs.tib.eu/files/e01fn12/689986815.pdf>.
- Altuna, F. I.; Espósito, L. H.; Ruseckaite, R. A.; Stefani, P. M. (2011): Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2), S. 789–798. DOI: 10.1002/app.33097.
- Altuna, Facundo I.; Pettarin, Valeria; Williams, Roberto J. J. (2013): Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. In: *Green Chem.* 15 (12), S. 3360. DOI: 10.1039/C3GC41384E.
- AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V (2013): Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites. Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen. 4. Aufl. Wiesbaden, s.l.: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Baroncini, Elyse A.; Kumar Yadav, Santosh; Palmese, Giuseppe R.; Stanzione, Joseph F. (2016): Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (45). DOI: 10.1002/app.44103.
- Basketter, David A.; Kimber, Ian (2016): Phthalic anhydride: Illustrating a conundrum in chemical allergy. In: *Journal of immunotoxicology* 13 (6), S. 767–769. DOI: 10.1080/1547691X.2016.1177149.

- Baumann, Horst; Bühler, Matthias; Fochem, Heinz; Hirsinger, Frank; Zobelein, Hans; Falbe, Jürgen (1988): Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie. In: *Angew. Chem.* 100 (1), S. 41–62. DOI: 10.1002/ange.19881000107.
- Behr, A.; Westfechtel, A. (2007): Katalytische Prozesse bei der Wertstoffgewinnung aus natürlichen Ölen und Fetten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (5), S. 621–636. DOI: 10.1002/cite.200600153.
- Behr, Arno; Gomes, Jessica Pérez (2010): The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112 (1), S. 31–50. DOI: 10.1002/ejlt.200900091.
- Behr, Arno; Seidensticker, Thomas (2018): Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe. Vorkommen, Konversion, Verwendung. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Lehrbuch).
- Bell, Bruce M.; Briggs, John R.; Campbell, Robert M.; Chambers, Susanne M.; Gaarenstroom, Phil D.; Hippler, Jeffrey G. et al. (2008): Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process. In: *Clean Soil Air Water* 36 (8), S. 657–661. DOI: 10.1002/clen.200800067.
- Benaniba, Mohamed Tahar; Belhaneche-Bensemra, Naima; Gelbard, Georges (2007): Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by ¹H NMR. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (12), S. 1186–1193. DOI: 10.1002/ejlt.200700114.
- Boquillon, N.; Fringant, C. (2000): Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. In: *Polymer* 41 (24), S. 8603–8613. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00256-1.
- Campbell, F. C. (2010): Structural composite materials. Materials Park, Ohio: ASM International. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10439480>.

- Chan, P. C.; Hill, G. D.; Hills, G. D.; Kissling, G. E.; Nyska, A. (2008): Toxicity and carcinogenicity studies of 4-methylimidazole in F344/N rats and B6C3F1 mice. In: *Archives of toxicology* 82 (1), S. 45–53. DOI: 10.1007/s00204-007-0222-5.
- Cherif, Chokri (2011): *Textile Werkstoffe für den Leichtbau*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Cheung, Hoi-yan; Ho, Mei-po; Lau, Kin-tak; Cardona, Francisco; Hui, David (2009): Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. In: *Composites Part B: Engineering* 40 (7), S. 655–663. DOI: 10.1016/j.compositesb.2009.04.014.
- Darroman, Emilie; Bonnot, Léa; Auvergne, Remi; Boutevin, Bernard; Caillol, Sylvain (2015): New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117 (2), S. 178–189. DOI: 10.1002/ejlt.201400248.
- Degischer, Hans Peter; Luuml; ftl, Sigrid (2009): *Leichtbau*. 1. Aufl. s.l.: Wiley-VCH (Wiley Online Library). Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=296003>.
- Degischer, Hans-Peter; Lüftl, Sigrid (2012): *Leichtbau. Prinzipien, Werkstoffauswahl und Fertigungsvarianten*. [Place of publication not identified]: Wiley-VCH.
- Ding, Cheng; Shuttleworth, Peter S.; Makin, Sarah; Clark, James H.; Matharu, Avtar S. (2015): New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. In: *Green Chem.* 17 (7), S. 4000–4008. DOI: 10.1039/c5gc00912j.
- Ebnesajjad, Sina (2013): *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. Properties, processing and applications*. Amsterdam, Oxford: Elsevier; William Andrew (PDL handbook series / *Plastics Design Library*). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10595530>.

- España, J. M.; Sánchez-Nacher, L.; Boronat, T.; Fombuena, V.; Balart, R. (2012): Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). In: *J Am Oil Chem Soc* 89 (11), S. 2067–2075. DOI: 10.1007/s11746-012-2102-2.
- Eyerer, Peter (Hg.) (2008): Polymer Engineering. Technologien und Praxis ; mit 155 Tabellen. Berlin: Springer (VDI). Online verfügbar unter <http://dnb.info/983896593/04>.
- Faruk, Omar; Bledzki, Andrzej K.; Fink, Hans-Peter; Sain, Mohini (2012): Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. In: *Progress in Polymer Science* 37 (11), S. 1552–1596. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- Flemming, Manfred; Ziegmann, Gerhard; Roth, Siegfried (1995): Faserverbundbauweisen. Fasern und Matrices. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg.
- Fowler, Paul A.; Hughes, J. Mark; Elias, Robert M. (2006): Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. In: *J. Sci. Food Agric.* 86 (12), S. 1781–1789. DOI: 10.1002/jsfa.2558.
- Frollini, E.; Bartolucci, N.; Sisti, L.; Celli, A. (2013): Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. In: *Industrial Crops and Products* 45, S. 160–169. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.12.013.
- Gandini, Alessandro (2008): Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. In: *Macromolecules* 41 (24), S. 9491–9504. DOI: 10.1021/ma801735u.
- Gandini, Alessandro; Lacerda, Talita M. (2018): Polymers from Plant Oils. 2nd ed. Newark: John Wiley & Sons Incorporated. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5602769>.
- GangaRao, Hota V. S.; Taly, Narendra; Vijay, P. V. (2007): Reinforced concrete design with FRP composites. Boca Raton: CRC Press.
- Geier, Johannes (2019): Epoxidharzsysteme. In: *Allergo J* 28 (3), S. 16–18. DOI: 10.1007/s15007-019-1830-0.

- Giesen, Yvonne (Hg.) (2019): Aromatische Amine. Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren. 5. aktualisierte Auflage. Berlin: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV) (BK-Report, 2019, 1).
- Gries, Thomas; Wulfhorst, Burkhard; Veit, Dieter (2018): Textile Fertigungsverfahren. Eine Einführung. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- Gu, Hongbo; Miao, Menghe (2014): Optimising fibre alignment in twisted yarns for natural fibre composites. In: *Journal of Composite Materials* 48 (24), S. 2993–3002. DOI: 10.1177/0021998313504322.
- Gunstone, Frank D.; Harwood, John L. (Hg.) (2007): The lipid handbook. With CD-ROM. 3. ed. Boca Raton: CRC Press. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0703/2006052237-d.html>.
- Hassinger, Philipp (2013): Zwischen Evolution und Revolution - Der Werkstoffwandel im Flugzeugbau. s.l.: KIT Scientific Publishing. Online verfügbar unter <http://www.doabooks.org/doab?func=fulltext&rid=19471>.
- Hill, Karlheinz (2000): Fats and oils as oleochemical raw materials. In: *Pure and Applied Chemistry* 72 (7), S. 1255–1264. DOI: 10.1351/pac200072071255.
- Hornbogen, Erhard; Eggeler, Gunther; Werner, Ewald (2019): Werkstoffe. Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen. 12th ed. 2019.
- Hughes, Mark (2012): Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. In: *J Mater Sci* 47 (2), S. 599–609. DOI: 10.1007/s10853-011-6025-3.
- Islam, Muhammad Remanul; Hosen Beg, Mohammad Dalour; Jamari, Saidul Shima (2014): Alkyd Based Resin from Non-drying Oil. In: *Procedia Engineering* 90, S. 78–88. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.818.

- Jia, Lian Kun; Gong, Li Xiang; Ji, Wen Jiao; Kan, Cheng You (2011): Synthesis of vegetable oil based polyol with cottonseed oil and sorbitol derived from natural source. In: *Chinese Chemical Letters* 22 (11), S. 1289–1292. DOI: 10.1016/j.cclet.2011.05.043.
- Jin, Fan-Long; Park, Soo-Jin (2008): Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. In: *Polym. Int.* 57 (4), S. 577–583. DOI: 10.1002/pi.2280.
- John, Maya J.; Thomas, Sabu (2012): Composites. Cambridge: Royal Society of Chemistry (RSC green chemistry, 16). Online verfügbar unter <http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-84973-402-8>.
- John M, Thomas S. (2008): Biofibres and biocomposites. In: *Carbohydrate Polymers* 71 (3), S. 343–364. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- Joshi, S.V; Drzal, L.T; Mohanty, A.K; Arora, S. (2004): Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35 (3), S. 371–376. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016.
- Keller A. (2001): Biodegradable Hanffaser-Verbundwerkstoffe. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz.
- Lligadas, Gerard; Ronda, Juan C.; Galià, Marina; Cádiz, Virginia (2013): Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. In: *Materials Today* 16 (9), S. 337–343. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.08.016.
- Madsen, Bo; Hoffmeyer, Preben; Thomsen, Anne Belinda; Lilholt, Hans (2007): Hemp yarn reinforced composites – I. Yarn characteristics. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 (10), S. 2194–2203. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.06.001.
- Mallégol, Jacky; Lemaire, Jacques; Gardette, Jean-Luc (2000): Drier influence on the curing of linseed oil. In: *Progress in Organic Coatings* 39 (2-4), S. 107–113. DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00126-0.

- Mashouf Roudsari, Ghodsieh; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri (2014): Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. In: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (9), S. 2111–2116. DOI: 10.1021/sc500176z.
- Matsuo, T. (2008): Fibre materials for advanced technical textiles. In: *Textile Progress* 40 (2), S. 87–121. DOI: 10.1080/00405160802133028.
- Mayer, J.; Tognini, R.; Widmer, M.; Zerlik, H.; Wintermantel, E.; Ha, S.-W. (2008): Faserverbundwerkstoffe. In: *Medizintechnik Life Science Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 291–334.
- Meier, Michael A. R.; Metzger, Jürgen O.; Schubert, Ulrich S. (2007): Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. In: *Chemical Society reviews* 36 (11), S. 1788–1802. DOI: 10.1039/B703294C.
- Menner, M.; Müller, K.; Pickardt, C.; Eisner, P. (2009): Fraktionierung pflanzlicher Rohstoffe zur simultanen Erzeugung von Lebensmitteln, technischen Rohstoffen und Energieträgern. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81 (11), S. 1743–1756. DOI: 10.1002/cite.200900068.
- Metzger, J. O.; Bornscheuer, U. (2006): Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. In: *Applied microbiology and biotechnology* 71 (1), S. 13–22. DOI: 10.1007/s00253-006-0335-4.
- Mishnaevsky, Leon; Branner, Kim; Petersen, Helga Nørgaard; Beauson, Justine; McGugan, Malcolm; Sørensen, Bent F. (2017): Materials for Wind Turbine Blades: An Overview. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 10 (11). DOI: 10.3390/ma10111285.
- Miyagawa, Hiroaki; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri; Drzal, Lawrence T. (2004): Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 2. In: *Macromol. Mater. Eng.* 289 (7), S. 636–641. DOI: 10.1002/mame.200400003.

- Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. (2000): Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. In: *Macromol. Mater. Eng.* 276-277 (1), S. 1–24. DOI: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W.
- Moriana, Rosana; Vilaplana, Francisco; Karlsson, Sigbritt; Ribes, Amparo (2014): Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation. In: *Carbohydrate Polymers* 112, S. 422–431. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.009.
- Müssig, Jörg (2010): Industrial application of natural fibres. Structure, properties, and technical applications. Chichester: Wiley (Wiley series in renewable resources). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10383587>.
- Muthu, Subramanian Senthilkannan (Hg.) (2019): Green Composites. Processing, Characterisation and Applications for Textiles. Singapore: Springer Singapore (Textile Science and Clothing Technology).
- Nautic Expo (2021): Nautic Expo. Online verfügbar unter <https://www.nauticexpo.de/boot-hersteller/harz-biologische-herkunft-44901.html>, zuletzt geprüft am 23.01.2021.
- Neitzel, Manfred; Mitschang, Peter; Breuer, Ulf (Hg.) (2014): Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung. 2., aktualisierte und erweiterte Auflage. München: Hanser.
- NOTOX (2010): Fair materials. Online verfügbar unter <http://www.notox.fr/en/fair-boards/fair-materials/>, zuletzt geprüft am 22.01.2021.
- Omonov, Tolibjon S.; Curtis, Jonathan M. (2014): Biobased epoxy resin from canola oil. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (8), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.40142.
- Park, Soo-Jin; Jin, Fan-Long; Lee, Jae-Rock (2004): Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. In: *Macromol. Rapid Commun.* 25 (6), S. 724–727. DOI: 10.1002/marc.200300191.

- Park, Sunkyu; Baker, John O.; Himmel, Michael E.; Parilla, Philip A.; Johnson, David K. (2010): Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. In: *Biotechnology for biofuels* 3, S. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
- Pickering, K. (2008): Properties and Performance of Natural-Fibre Composites. 1. Aufl. s.l.: Elsevier Reference Monographs (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1639770>.
- Pin, Jean-Mathieu; Sbirrazzuoli, Nicolas; Mija, Alice (2015): From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/anhydride cross-linking. In: *ChemSusChem* 8 (7), S. 1232–1243. DOI: 10.1002/cssc.201403262.
- Ray, Dipa (Hg.) (2017): Biocomposites for high-performance applications. Current barriers and future needs towards industrial development. Duxford, Cambridge, MA, Kidlington: Woodhead Publishing an imprint of Elsevier (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering).
- Resch, K. (2017): Handbook of Composites from Renewable Materials, Surface Engineering. Unter Mitarbeit von Klein, A., Lloret-Pertegas, S. u. Schledjewski, R. Somerset: John Wiley & Sons Incorporated. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4816363>.
- Reyne, Maurice (2008): Verbundwerkstoff-Lösungen: Duroplaste und Thermoplaste. Paris: JEC Group (JEC Publications).
- Riedel, U.; Nickel, J. (2001): Konstruktionswerkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (BioVerbunde). In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 32 (5), S. 493–498. DOI: 10.1002/1521-4052(200105)32:5<493::AID-MAWE493>3.0.CO;2-C.
- Rimbach, Gerald; Nagursky, Jennifer; Erbersdobler, Helmut F. (2015): Lebensmittel-Warenkunde für Einsteiger. 2. Aufl. Berlin: Springer Spektrum (Springer-Lehrbuch).

Schäfer D. (1999,): Ökologischer Vergleich von NMT- und GMT-Bauteilen,.,
nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium Kassel,.,
Kassel, 08.06.1999,

Schmitz-Spanke, Simone; Nessler, Thomas; Letzel, Stephan; Nowak,
Dennis (2017): Umweltmedizin. Neue Erkenntnisse aus Wissenschaft und
Praxis. Heidelberg: Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm. Online verfügbar
unter
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4830087>.

Schürmann, Helmut (2005): Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden.
Berlin: Springer (VDI).

Schürmann, Helmut (2007): Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden.
2., bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
Berlin Heidelberg (VDI-Buch).

Shahzad, Asim (2012): Hemp fiber and its composites – a review. In: *Journal
of Composite Materials* 46 (8), S. 973–986. DOI:
10.1177/0021998311413623.

Shanks, R. A. (2014): Chemistry and structure of cellulosic fibres as
reinforcements in natural fibre composites. In: *Natural Fibre Composites*:
Elsevier, S. 66–83.

Sharma, Vinay; Kundu, P. P. (2006): Addition polymers from natural oils—A
review. In: *Progress in Polymer Science* 31 (11), S. 983–1008. DOI:
10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003.

Shibata, Mitsuhiro; Teramoto, Naozumi; Someya, Yoshihiro; Suzuki, Sakuya
(2009): Bio-based nanocomposites composed of photo-cured epoxidized
soybean oil and supramolecular hydroxystearic acid nanofibers. In: *J.
Polym. Sci. B Polym. Phys.* 47 (7), S. 669–673. DOI: 10.1002/polb.21671.

Shubhra, Quazi T. H.; Alam, AKMM; Quaiyyum, M. A. (2013): Mechanical
properties of polypropylene composites. In: *Journal of Thermoplastic
Composite Materials* 26 (3), S. 362–391. DOI:
10.1177/0892705711428659.

- Sieker, Tim (2015): Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von Grund- und Feinchemikalien. Konzeptentwicklung einer grünen Bioraffinerie und Fermentation von Holzhydrolysaten zu Dicarbonsäuren. Zugl.: Kaiserslautern, Techn. Univ., Diss., 2014. Berlin: Logos-Verl.
- Spyrou, Emmanouil (2014): Powder Coatings Chemistry and Technology. 3rd Revised Edition. Hannover: Vincentz Network (European Coatings TECH FILES).
- Statista (2020): Oilseeds: World Markets and Trade. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/153057/umfrage/erntemenge-von-oelsaaten-nach-art-weltweit-seit-2008/>, zuletzt geprüft am 21.01.2021.
- Stoff, Jann (2016): Textile Biocomposites im Automobilbau. Hamburg: disserta Verlag. Online verfügbar unter <http://www.disserta-verlag.de>.
- Tayde Saurabh et al. (2011): EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW. International Journal of Advanced Engineering Technology. 491-501.
- Tehfe, Mohamad-Ali; Lalevée, Jacques; Gigmès, Didier; Fouassier, Jean Pierre (2010): Green Chemistry: Sunlight-Induced Cationic Polymerization of Renewable Epoxy Monomers Under Air. In: *Macromolecules* 43 (3), S. 1364–1370. DOI: 10.1021/ma9025702.
- DIN EN ISO 6938, 2015: Textilien - Naturfasern - Gattungsnamen und Definitionen.
- Thakur, Vijay Kumar; Thakur, Manju Kumari; Gupta, Raju Kumar (2014): Review: Raw Natural Fiber–Based Polymer Composites. In: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 19 (3), S. 256–271. DOI: 10.1080/1023666X.2014.880016.

- Thiagamani, Senthil Muthu Kumar; Krishnasamy, Senthilkumar; Muthukumar, Chandrasekar; Tengsuthiwat, Jiratti; Nagarajan, Rajini; Siengchin, Suchart; Ismail, Sikiru O. (2019): Investigation into mechanical, absorption and swelling behaviour of hemp/sisal fibre reinforced bioepoxy hybrid composites: Effects of stacking sequences. In: *International journal of biological macromolecules* 140, S. 637–646. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.166.
- Three Bond Technical News (1990): Curing Agents for Epoxy Resins. Hg. v. Three Bond Technical News. Tokyo, Japan. Online verfügbar unter <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>.
- Time out (2021): Brings greener composite materials to you. Online verfügbar unter <https://www.timeout.de/pdf/ALLGEMEIN/Time-Out-Gruene-Produkte-mit-Referenzen-DE.pdf>, zuletzt geprüft am 08.01.2021.
- Time out composite (2019): Nachhaltige und biobasierte Epoxidharze. Online verfügbar unter <https://www.timeout.de/news/epoxidharz-nachhaltig-bio/>, zuletzt geprüft am 24.01.2021.
- Tscheuschner, Horst-Dieter (Hg.) (2017): Grundzüge der Lebensmitteltechnik. 4. neubearbeitete Auflage. Hamburg: Behr's Verlag.
- Tsujimoto, Takashi; Takayama, Takeshi; Uyama, Hiroshi (2015a): Biodegradable Shape Memory Polymeric Material from Epoxidized Soybean Oil and Polycaprolactone. In: *Polymers* 7 (10), S. 2165–2174. DOI: 10.3390/polym7101506.
- Tsujimoto, Takashi; Uyama, Hiroshi; Kobayashi, Shiro; Oikawa, Hisao; Yamahiro, Mikio (2015b): Green Nanocomposites from Renewable Plant Oils and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. In: *Metals* 5 (3), S. 1136–1147. DOI: 10.3390/met5031136.
- Türk, Oliver (2014): Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen ; mit 128 Tabellen. Wiesbaden: Springer Vieweg.

Vadiraj J. Hattimattur (2018): Review: Epoxidation of Vegetable oils. Unter Mitarbeit von Vikas R.Sangale, P.S. Zade, M.B. Mandakeand, Santosh Walke. Department of Chemical Engineering, Bharati Vidyapeeth College of Engineering. Navi Mumbai, Indien (ISSN: 2394-9333). Online verfügbar unter www.ijtrd.com.

Wambua, Paul; Ivens, Jan; Verpoest, Ignaas (2003): Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? In: *Composites Science and Technology* 63 (9), S. 1259–1264. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00096-4.

Xia, Ying; Larock, Richard C. (2010): Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. In: *Green Chem.* 12 (11), S. 1893. DOI: 10.1039/C0GC00264J.

Yan, Libo; Chouw, Nawawi; Jayaraman, Krishnan (2014): Flax fibre and its composites – A review. In: *Composites Part B: Engineering* 56, S. 296–317. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014.

Zini, Elisa; Scandola, Mariastella (2011): Green composites: An overview. In: *Polym Compos* 32 (12), S. 1905–1915. DOI: 10.1002/pc.21224.

Teil 2

Sammlung von Publikationen

5. Publication 1

5.1. Bibliographic information

- Title: Anhydride cured bio-based epoxy resin: Effect of moisture on thermal and mechanical properties
- Authors:
 - Andrea TODOROVIC¹
 - Katharina RESCH-FAUSTER¹
 - Arunjunai Raj MAHENDRAN²
 - Günter WUZELLA²
- Affiliation:
 1. Institute of Materials Science and Testing of Polymers, Montanuniversitaet Leoben, Otto Glöckel-Strasse 2, 8700 Leoben, Austria
 2. Wood K plus – Competence Center for Wood Composites & Wood Chemistry, Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria
- Periodical: Macromolecular Materials and Engineering
- Status: Accepted
- DOI: 10.1002/mame.201900031

Statement with regard to this publication: The manuscript presented here is an adapted accepted manuscript in order to fit the formatting of the thesis and does not necessarily reflect exactly the actually published version.

5.2. Abstract

This paper describes the development of a novel thermoset based on epoxidized hemp seed oil. The optimization of the hardener (anhydride) and crosslinking accelerator (2-Ethylimidazol) concentration as well as the curing parameters are discussed in detail. The optimized material exhibits a bio-based carbon portion of 57.5 wt.% and represents an innovative and sustainable substitute for fully petrochemical based resins in terms of thermal and mechanical performance characteristics. However, also a major challenge with regard to practical applications of (bio-based) thermosets with anhydride curing agent thermosets is identified and addressed: the sensitivity to moisture absorption both during curing and in the fully cured state.

5.3. Introduction and Scope

The interest in high-performance composites based on renewable resources is growing vigorously and consistently. Next to the employment of bio-based reinforcement fibers, the production and use of thermoset matrices based on renewable resources are gaining importance (Zini und Scandola 2011; Faruk et al. 2012; Shahzad 2011; Mohanty et al. 2000; La Scala und Wool 2005; Seniha Güner et al. 2006; Kim und Sharma 2012; JOHN und THOMAS 2008). In this regard epoxidized vegetable oils, which are obtained by the epoxidation of the C-C double bonds of the triglyceride (i.e. the main component of vegetable oils), represent promising bio-based raw materials. Soybean oil as well as linseed oil are the most common vegetable oils for the synthesis of bio-based epoxy resins (Jian et al. 2017a; Jian et al. 2017b). Epoxy resins based on hemp seed oil are only scarcely described in the scientific literature (Mikulcová et al. 2017). The industrial hemp plants are mainly cultivated for its fiber. However, due to the high amount of poly-unsaturated fatty acids, hemp seed oil is an interesting raw material for bio-based thermosets in principal (Mikulcová et al. 2017; Keller 2003).

In order to convert an epoxidized vegetable oil into a curable thermoset matrix (polymer), a hardener and sometimes a crosslinking accelerator are added. Typical curing agents are anhydrides, amines and imidazoles (Faruk et al. 2012; JOHN und THOMAS 2008; Shahzad 2011; Adekunle 2015; Boquillon und Fringant 2000; Williams 2000; Khot et al. 2001; Mohanty et al. 2005).

Dependent on the applied hardener type, polymers obtained from epoxidized vegetable oil range from soft and flexible rubbers to hard and stiff thermosets (Xia und Larock 2010). Moreover, the mechanical and thermal characteristics of the bio-based resin are strongly affected by the ratio of resin to hardener, which consequently defines the bio-based carbon fraction of the final material (España et al. 2012).(España et al. 2012)(España et al. 2012)(España et al. 2012)(España et al. 2012)

A recent study describes the preparation of soybean oil based amine derivatives which can be used to cure epoxy resins. However, so far merely low glass transition temperatures were achieved by these type or bio-based hardeners (Frias et al. 2017).

So far, the highest stiffnesses and strengths are achieved by using anhydride hardeners, which exhibit a rigid ring structure (Ebnesajjad 2013). Full conversions of epoxy and anhydride groups are obtained for stoichiometric ratios R (=anhydride/epoxy) from $R=0.7-0.9$, depending on the applied anhydride type (Corcuera et al. 1997; Corcuera et al. 2016).

However, anhydride hardeners are susceptible to hydrolytic degradation. Thus, hydrophilic natural reinforcement fibers, such as hemp, sisal, flax or jute fibres, which typically exhibit a moisture content in the range between 3 and 13 wt.% may affect the curing and consequently the resin's final performance. Nevertheless, the effect of moisture on the curing of anhydrous resin systems is not addressed in the scientific literature so far.

Thus, the overall objective of the present study is to develop and optimize a thermoset based on epoxidized hemp seed oil (EHSO) and an anhydride hardener which can be applied in high-performance composites with natural fiber reinforcement. The hardener and crosslinking accelerator concentration as well as the curing parameters are varied systematically in order to maximize the overall degree of conversion and thus the thermal and mechanical performance of the thermoset. Particular focus is on investigating and overcoming negative impacts of moisture on the curing process and overall conversion. Moreover, the moisture uptake and the effect of moisture on the performance of the optimized final thermoset are studied in detail.

5.4. Experimental Section

5.4.1. Raw materials

A cold pressed raw hemp seed oil was supplied by Waldland Naturstoffe GmbH (Friedersbach, AT). It exhibits an iodine value of 166. Chemicals for the epoxidation process (glacial acetic acid, Amberlite IR 120H, hydrogen peroxide, sodium bicarbonate) as well as the crosslinking accelerator 2-Ethylimidazol (2EI) were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, DE). The used hardener Methyltetrahydrophthalic Anhydride (MTHPA, Aradur HY 917 CH), with an anhydride equivalent of 166, was supplied by Bodo Möller Chemie GmbH (Offenbach am Main, DE).

5.4.2. Resin manufacturing

5.4.2.1. Epoxidation of hemp seed oil

Hemp seed oil (2 kg) and glacial acetic acid (297.4 g) were charged in a 250 ml three-neck round-bottom flask and stirred for 10 min. After adding 200 g of an ion exchange catalyst (Amberlite IR 120H PFC 150 H), 2223.5 g hydrogen peroxide (30 % (w/w)) was divided in small portions and dropwise added to the mixture (temperature=50 °C) to avoid a high exothermic reaction. Afterwards the epoxidation was carried out for 9 hours at 70 °C.

After cooling down, the sedimented water layer was removed using a separating funnel followed by catalyst removal via filtration. For neutralizing the excess acid, 2-3 wt.% sodium bicarbonate carbonate solution was added and washed several times until completely neutralized and final epoxidized oil was washed at least 2 times. The water in the oil-water emulsion was removed under vacuum distillation. The epoxide equivalent weight was determined via titration (hydrogen bromide method) and was 199 [g/eq]. The conversion of double bonds to epoxy groups was 85 %.

5.4.2.2. Resin preparation

EHSO was either used as prepared or mixed with defined amounts of water (Table 1) in order to investigate the effect of water on the curing process and overall conversion. To transform the EHSO/EHSO water mixture into a curable resin, it was heated up to ~80 °C (=melting temperature of 2EI). Afterwards

2EI was added. The mixture was stirred with a magnetic stirrer (MR 3004 safety S, Heidolph Instruments (Schwabach, DE)) until the crosslinking accelerator was completely melted. Afterwards, the mixture was cooled down to 40 °C and MTHPA was added. The mixture was homogenized by further stirring with the magnetic stirrer for 10 min followed by 5 min of ultrasonic vibration in an ultrasonic bath (Sonorex Super RK 100 H, supplied by Bandelin electronic GmbH & Co. KG (Berlin, DE)). The amounts of 2EI and MTHPA were varied systematically in order to evaluate the optimum mixing ratio. Details as to the composition of the prepared samples are given in Table 1.

Table 1: Composition of the EHSO: MTHPA: 2EI (=epoxidized hemp seed oil: Methyltetrahydrophthalic Anhydride: 2-Ethylimidazol) resin samples.

Sample	EHSO : MTHPA	Stoichiometric ratio R [anhydride/epoxy]	2EI (wt.%)	Initial water content (wt.%)
1	100:100	1.2	2.8	0
2	100:90	1.08	2.8	0
3	100:80	0.96	2.8	0
4	100:70	0.84	2.8	0
5	100:60	0.72	2.8	0
6	100:70	0.84	1,6	0
7	100:70	0.84	2	0
8	100:70	0.84	2.4	0
9	100:70	0.84	3.2	0
10	100:70	0.84	3.6	0
11	100:70	0,84	4	0
12	100:70	0.84	2.8	0.15
13	100:70	0.84	2.8	0.25
14	100:70	0.84	2.8	0.5
15	100:70	0.84	2.8	1
16	100:100	1.2	2.8	0.5
17	100:90	1.08	2.8	0.5
18	100:80	0.96	2.8	0.5
19	100:60	0.72	2.8	0.5

5.4.2.3. Curing and specimen preparation

The resin mixture was filled into the intervening space of a self-constructed aluminium sheet die (dimension of 250x250x4 mm). The inner surfaces of the mould were covered with Kapton® polyimide to achieve good surface quality. The edges were covered with silicon strings to achieve good sealing. The curing was done in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH (Bärnbach, AT)) at a temperature of 80 °C (=optimal curing temperature, see Figure 3). The applied curing times were 24 h, 48 h, 64 h, 72 h and 120 h. The plates were stored vertically during the curing process. Specimens with dimensions of 30x4x1.5 mm for Dynamic Mechanical Analysis (DMA), water sorption tests and for analyzing the resin density were cut out from the cured plates by a laboratory saw (Diadisc 5200, MUTRONIC Präzisionsgerätebau GmbH. & Co. KG (Rieden am Forggensee, DE)).

5.4.3. Characterization

5.4.3.1. Water sorption studies

Prior to the water immersion, the samples were conditioned/dried at 50 °C for 8 h in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH (Bärnbach, AT)). Afterwards the samples were immersed in deionized water with a temperature of 25 °C and 60 °C, respectively. The sampling interval was 24 hours (until complete saturation). The sample weight was determined prior and after the immersion with a digital balance (R 200 D, Sartorius GmbH (Göttingen, DE)) with an accuracy of 0.01 mg. To ensure the removal of excessive surface water, the specimens were wiped using wipes (KIMTECH® Science, Sigma-Aldrich (Darmstadt, DE)). The water absorption (W_{At}) was determined according to equation (1)

$$W_{A_t} = \frac{(W - W_d)}{W_d} \cdot 100\% \quad (1)$$

where W is the specimen weight after water immersion and W_d is the initial specimen weight (before the water immersion). The presented data were average of five calculated W_{At} values. After the weight measurement the samples were fully re-dried at a temperature of 50 °C in the drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH (Bärnbach, AT)) and the thermo-mechanical characteristics was analyzed by means of DMA (see below).

5.4.3.2. Resin density

The density of the cured specimens was determined with a weigh below balance (buoyancy method) (AG 204 DeltaRange, Mettler Toledo GmbH (Schwerzenbach, CH)). The quotient of the mass and the volume was calculated according to equation (2) (ASTM D792-00)

$$\rho = \frac{\rho_1 * m_1}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

where ρ is the calculated density of the specimen, ρ_1 is the density of deionized water at a certain temperature (measured water temperature during experiment= 24.3 °C), m_1 is the weight of the specimen in air and m_2 is the weight of the specimen in deionized water.

5.4.3.3. Thermo-physical properties

The thermo-physical characteristics (glass transition temperature (T_g), curing enthalpy and peak maximum of heat flow) of the different resin formulations were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermograms were recorded under static nitrogen (gas flow= 50 ml/min) on a DSC (DSC1, Mettler Toledo GmbH (Schwerzenbach, CH)) in the temperature range between 25 °C and 350 °C. A heating/cooling rate of 10 K/min was applied. 40 μ l aluminium crucibles were used. The sample mass was 5 \pm 1 mg. The instrument was calibrated using the onset temperatures of melting as well as the melting enthalpy of indium and zinc standards. All evaluations were done according to ISO 11357-2 (T_g) and ISO 11357-5 (curing enthalpy) by using the Mettler Toledo DSC STARe software. The presented data represent the average of three measurements.

5.4.3.4. Thermo-mechanical properties

The thermo-mechanical properties of the thermosets were analysed by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) on a (DMA861^e, Mettler Toledo GmbH (Schwerzenbach, CH)). The measurements were carried out in tensile mode by applying a constant sinusoidal strain amplitude (path length=10 μ m) at a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. Scans were run in a temperature range from -10 to 180 °C at a heating rate of 2 K/min. The storage modulus and the tan delta curve were evaluated as a function of the sample

temperature. The T_g was evaluated from the peak maximum temperature of the tan delta curve. The number of replicate measurements was two to three.

The cross-linking density of the resins (v_e) and the average molecular weight of network-chains between the cross-linking points (M_c) were evaluated from the storage modulus in the rubbery plateau according to the relationship given in equation (3)

$$E' = 3v_e kT = \frac{3\rho}{M_c} RT \quad (3)$$

where E' is the tensile storage modulus in rubbery plateau (160 °C), v_e is the cross-linking density, k is the Boltzmann constant, ρ is the density, R is the gas constant and T is the temperature in Kelvin corresponding to the storage modulus value (rubbery plateau) (Wingard und Beatty 1990; Huggins 1960)

5.5. Results and Discussion

5.5.1. Optimization of the matrix formulation and curing parameters

5.5.1.1. Optimized hardener concentration (samples 1-5)

In Figure 1a-d the storage moduli at 30 and 160 °C, the glass transition temperature, the molecular weight of network-chains between cross-linking points as well as the cross-linking density of the resins for a stoichiometric ratio of $R=1.2, 1.08, 0.96, 0.84$ and 0.72 (+2.8 wt.% 2EI), which were cured for 64 h at 80 °C (details as to curing parameters see chapter 3.1.3.) are presented (corresponding DMA curves given in S1).

The T_g , the storage modulus at 160 °C and the cross-linking density (Figure 1a-b, d) were increased by successively decreasing the stoichiometric ratio from $R=1.2$ to 0.84 (i.e. bio-based carbon fraction portion is 57.5 wt.% ($R=0.84$)). This is naturally associated by a decrease of the average molecular weight between the cross-linking points (Figure 1c). An increasing cross-linking density and decreasing molecular weight of the chains between the cross-linking points yields to higher mechanical and thermal properties. At the stoichiometric ratio of $R=0.72$ a decrease in T_g , the cross-linking density and the storage modulus at 160 °C was observed along with an increase of the

molecular weight of the chains between the cross-linking points. This indicates an incomplete curing of EHSO.

However, the storage modulus at 30 °C (Figure 1a) increases with increasing hardener concentration. Probably excess hardener occupies vacancies. As a consequence, the free volume is reduced which causes a stiffening at ambient temperature (Gerard et al. 1991). This antiplastification is often observable for non-stoichiometric or partially reacted systems (Pascault 2002).

Summarized, the optimum stoichiometric ratio is $R=0.84$. This value is in good agreement with results regarding the curing of epoxy/anhydride systems described in the literature (Boquillon und Fringant 2000; Corcuera et al. 1997). The optimum stoichiometric ratio of $R<1$ is related to the steric hindrance of the epoxy groups near the triglyceride center. Due to the steric hindrance, the reaction times of epoxidized plant oils are longer than conventional epoxy resins. This effect is further emphasized by the increasing viscosity during the resin conversion: in the gel-state itself the reaction is mainly diffusion-controlled and thus, epoxy groups near the triglyceride center can remain unreacted. Additionally, side reactions like the homopolymerization of epoxy groups may occur. In this case, the stoichiometric ratio of $R=1$ does not necessarily improve the thermal and mechanical properties.

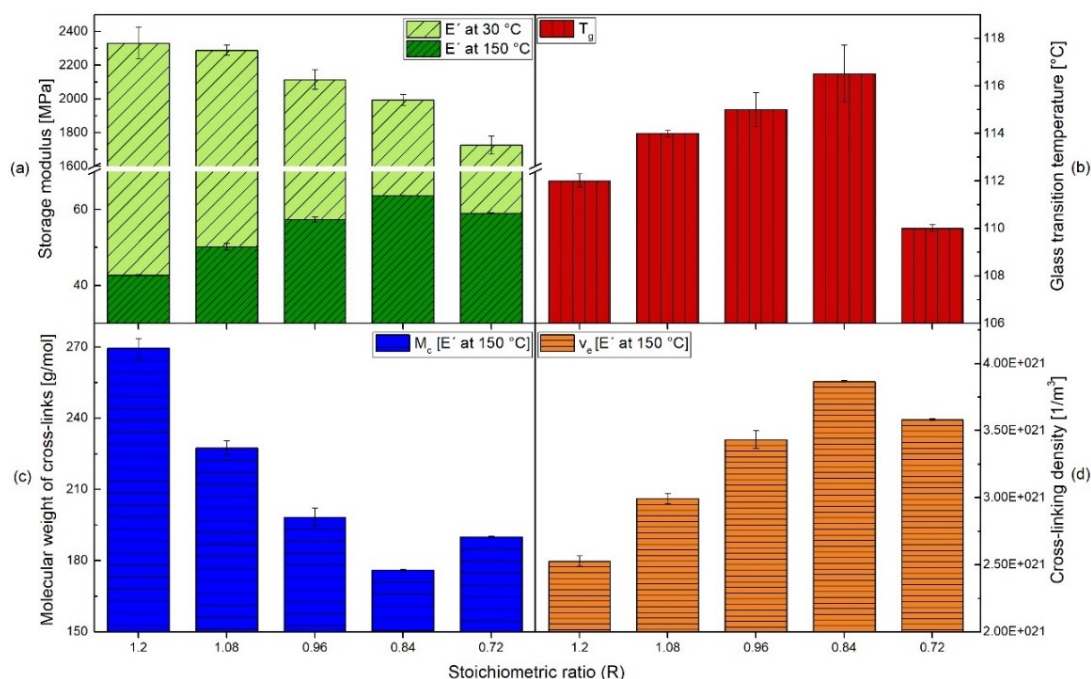


Figure 1: a) E' (at 30 °C and 150 °C), b) T_g , c) M_c and d) v_e as determined by DMA of samples 1-5 ($R=1.2, 1.08, 0.96, 0.84, 0.72, +2.8$ wt.% 2EI) after curing at 80 °C for 64 h

5.5.1.2. Optimized crosslinking accelerator concentration (samples 4, 6-11)

The curing initiation mechanism with imidazole is not fully understood yet, because imidazoles are capable of reacting with epoxies and may not only act as a crosslinking accelerator but also as cross-linking agent (Farkas und Strohm 1968). Consequently, the optimum crosslinking accelerator concentration cannot be calculated and has to be assessed experimentally. Thus, the optimum 2EI concentration was determined by DSC measurements within the present study.

The optimization of the crosslinking accelerator concentration was done for the optimized EHSO-MTHPA formulation with a stoichiometric ratio of $R=0.84$. In Figure 2a-b the curing peak temperature and the curing enthalpy as determined by DSC are plotted for various crosslinking accelerator concentrations (corresponding DSC curves given in S2). A continuous increase of the catalyst concentration from 1.6 to 2.8 wt.% yields a decrease

of the curing peak temperature and an increase of the curing enthalpy. If the curing peak temperature is low, the curing starts at lower temperature and achieves the fastest curing speed at lower temperature, compared to a resin system with high curing peak temperature. Furthermore, an optimized system should yield to high conversion, which is described by the curing enthalpy. A high curing enthalpy represents a high conversion of epoxy groups (provided that the resin components are the same).

A further increase of the crosslinking accelerator concentration (>2.8 wt.%) causes an increase of the curing peak temperature and a decrease of the curing enthalpy. This may be attributed to the fast reaction speed in the beginning, which leads to a high number of propagation sites and hence to a fast gelling of the mixture. This might impede the further diffusion and consequently the resin conversion. If resin-gelation occurs, the curing reaction becomes mainly diffusion controlled, which means the reaction speed is excessively decreased.

Summarized, the optimum crosslinking accelerator concentration is 2.8 wt.% (R=0.84).

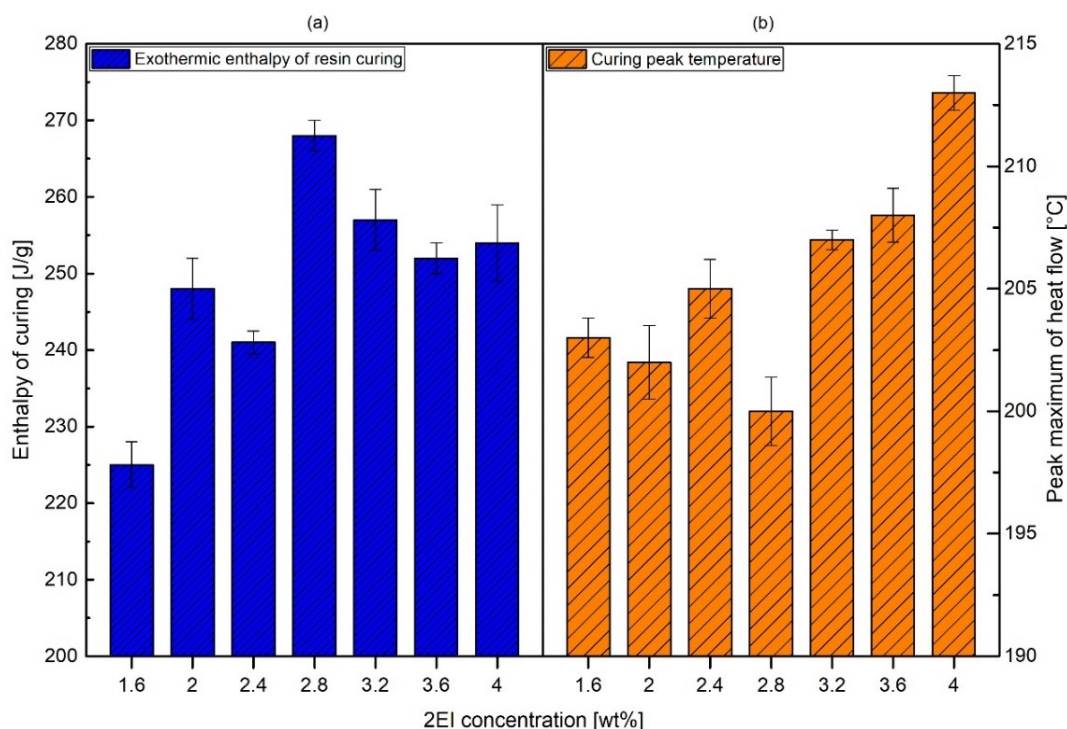


Figure 2: a) Curing enthalpy and b) curing peak temperature of the EHSO/MTHPA formulation ($R=0.84$) for various 2EI concentrations as determined by DSC

5.5.1.3. Optimization of the curing parameters (sample 4)

The optimization of the curing conditions was done for the optimized resin formulation with a stoichiometric ratio of $R=0.84$ and 2.8 wt.% of 2EI (sample 4).

In Figure 3a the T_g of resins which were cured at temperatures between 70 and 120 °C for 72 h are presented. Preliminary tests showed that curing times >72 h do not further affect the T_g . For a curing temperature of 70 °C the T_g is 88 °C. A curing temperature of 80 °C yields a T_g of 105 °C. Thus, at a curing temperature of 70 °C the resin remains partially unreacted.

A further increase in the curing temperature causes a decrease of the T_g to 98 °C. This may be attributed to an initial acceleration of the gelation/cross-linking of the resin at higher curing temperatures. However, the fast viscosity increase causes a strong deceleration of the conversion since the reaction is mainly diffusion controlled in the gel-state. Thus, the overall conversion is

reduced which is reflected in a decreased T_g . Consequently, a curing temperature of 80 °C is optimal for the investigated resin formulation.

In Figure 3b-d the effect of the curing time (24, 48, 64, 72 and 120 h) at 80 °C on the T_g and the storage moduli at 30, 160 and 170 °C of resins which were cured at 80 °C for various times is presented (properties determined by DMA, corresponding DMA curves given in S3). The storage modulus at 30 °C increases with increasing the curing time from 24 to 48 h. However, a further increase of the curing time decreases the storage modulus at 30 °C. Contrary to that, the T_g and the storage moduli at 160 and 170 °C increase continuously with increasing the curing time from 24 to 64 h. Curing times exceeding 64 h do not yield further changes in these materials characteristics. Moreover, the storage moduli at 160 and 170 °C are identical after 64 h of curing at 80 °C. This indicates that the conversion is completed after 64 h of curing at 80 °C.

The high storage modulus at 30 °C after 48 h of curing is probably attributable to an antiplastification effect of uncured hardener (see above). The incomplete conversion after 48 h of curing is also reflected in the differences in the storage moduli at 160 and 170 °C. The higher modulus at 170 °C indicates a post-curing of the resin during the DMA measurement. The post-curing is induced by an increased mobility of the reactants after reaching the actual glass transition temperature of the partially cured material.

Summarized, a complete conversion of the optimized resin formulation is achieved by curing for 64 h at 80 °C. The resin exhibits a storage modulus at 30 °C of 2100 MPa and a T_g of 117 °C. The rather long curing time is attributable to the steric hindrance of the epoxy groups in EHSO as described above.

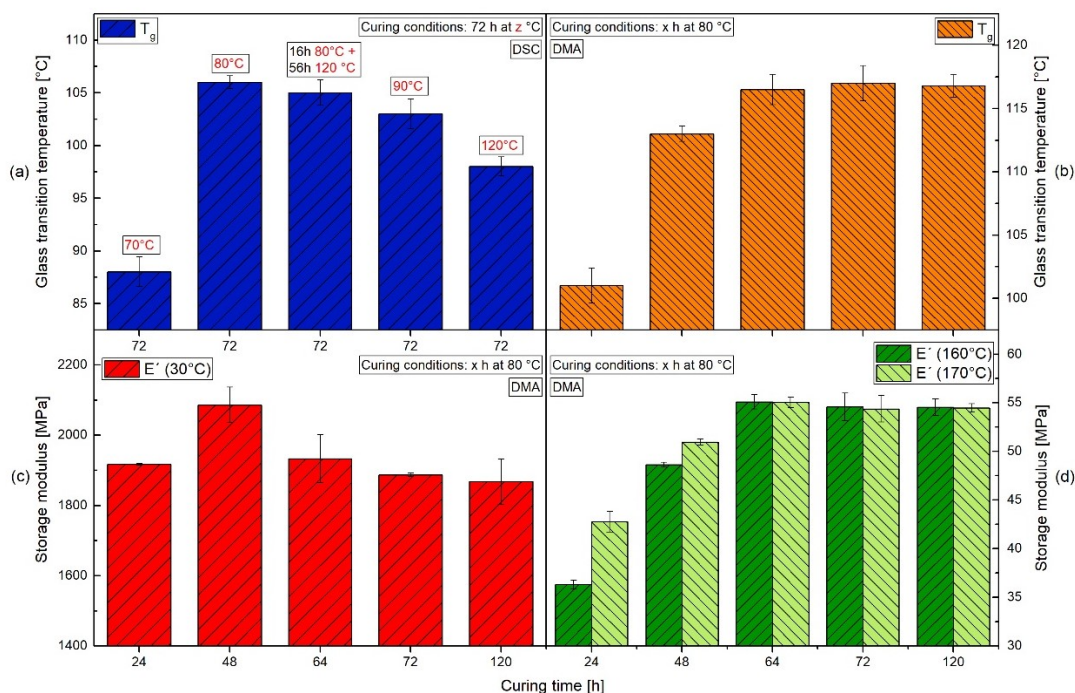


Figure 3: a) T_g as determined by DSC of sample 4 ($R=0.84 +2.8$ wt.% 2EI) after curing for 72 h at different temperatures (70, 80, 80 + 120, 90, 120 °C), b) the T_g and c-d) E' (at 30, 160 and 170 °C) as determined by DMA of sample 4 after curing at 80 °C for different times (24, 48, 64, 72 and 120 h)

5.5.2. Moisture sensitivity of the bio-based epoxy resin

5.5.2.1. Effect of moisture on the curing process and resin conversion (samples 1-4, 12-19)

The investigations regarding moisture sensitivity were done for the optimized resin formulation (stoichiometric ratio of $R=0.84$ and 2.8 wt.% of 2EI). The water content in EHSO (i.e. initial water content) was 0 (sample 4) and 0.15, 0.25, 0.5 and 1 wt.% (samples 12-15), respectively. The samples were cured for 64 h at 80 °C.

In Figure 4a-b the effect of the initial water content (EHSO/water mixture) on the T_g and the storage moduli at 30 °C and 150 °C of the resin is displayed (data determined by DMA, corresponding DMA curves given in S4). The storage modulus at 30 °C increases with increasing water content. Most likely, the free volume is reduced by the water molecules, which causes a stiffening

at ambient temperature (antiplastification) (Gerard et al. 1991). However, an increase of the initial water content yields a decrease of the storage modulus at 150 °C as well as a decrease of the cross-linking density (Figure 4d) and consequently an increase of the molecular weight between the cross-linking points (Figure 4c). The T_g decreases significantly with an increasing initial water content. Already an initial water content of 0.5 wt.% changes the T_g by 11 % from 117 to 104 °C. A water content of 1 wt.% yields a T_g of 80 °C (change by 31 %). These effects are attributable to a plasticizing effect of the incorporated water molecules on the one hand (proofed by TGA measurements, corresponding TGA curves given in S5). On the other hand, they indicate an inhibition of the curing reaction, for example due to the degradation of functional groups. The ester linkages in anhydrides are susceptible to hydrolytic chemical degradation. Thus, in an uncured state they are cleaved in the presence of water, whereas diacids are formed equation (4) (Thakur et al. 2012)



and the overall conversion is inhibited.

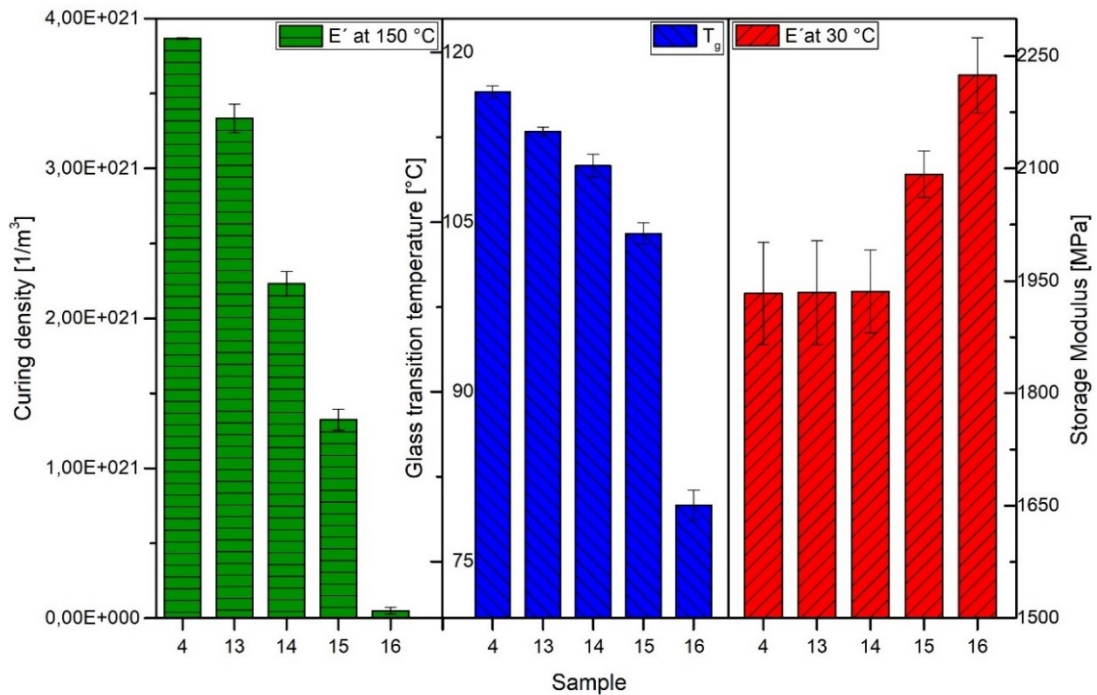


Figure 4: Curing density (E' at 150 °C), T_g and storage modulus (E' at 30 °C) as determined by DMA of samples 4 and 13-16 (water content= 0, 0.15, 0.25, 0.5, 1). For all the samples the matrix formulation was EHSO:MTHPA= 100:70 + 2.8 wt.% 2EI and curing was done at 80 °C for 64 h

In order to evaluate if the effect of initial water on the resin conversion can be overcome by a change in the resin formulation, the hardener concentration was successively increased. In Figure 5 the T_g of samples with an initial water content of 0 and 0.5 wt.%, respectively and formulated with different amounts of hardener are compared (samples 1-4, 14, 16-19).

For the samples with an initial water content of 0.5 wt.% the T_g increases with increasing hardener concentration. Thus, to some extent the detrimental effect of initial water can be overcome by adding more hardener. However, the T_g of samples without initial water cannot be reached. This aspect has to be considered if the resin is used for the production of natural fiber composites, since natural fibers typically contain moisture.

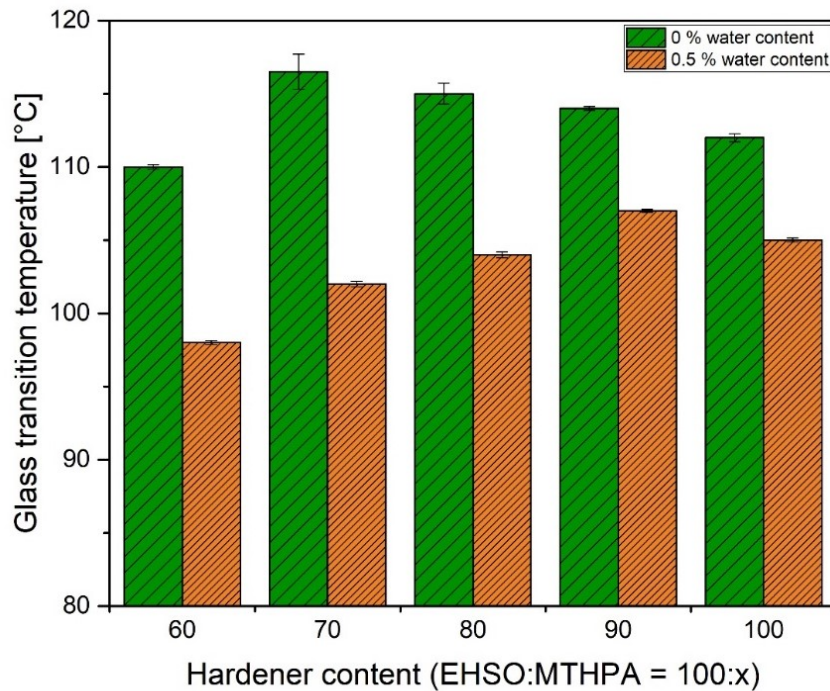


Figure 5: Effect of the hardener concentration on the T_g for samples containing 0 and 0.5 wt.% of initial water. T_g as determined by DMA of samples 14, and 16-19 ($R=1.2, 1.08, 0.96, 0.84, 0.72, +2.8$ wt.% 2EI) after curing at 80 °C for 64 h

5.5.2.2. Effect of water exposure on performance characteristics (sample 4)

In Figure 6 the water uptake at 25 and 60 °C of the optimized resin formulation (stoichiometric ratio of $R=0.84$ and 2.8 wt.% of 2EI, sample 4) which was cured for 64 h at 80 °C is shown as a function of the water immersion time.

The maximum water uptake (saturation) is 1.4 wt.% and 3.1 wt.% at water temperatures of 25 and 60 °C, respectively. Moreover, the water uptake is faster at 60 °C than at 25 °C. Due to their hydroxyl groups, epoxy resins show a high water uptake in general. The moisture uptake and transport mechanisms (temperature dependent diffusivity and permeability) are well described in the scientific literature (Macqueen und Granata 1993; Frisch 1970; van Krevelen und Nijenhuis 2009; Lee und Peppas 1993).

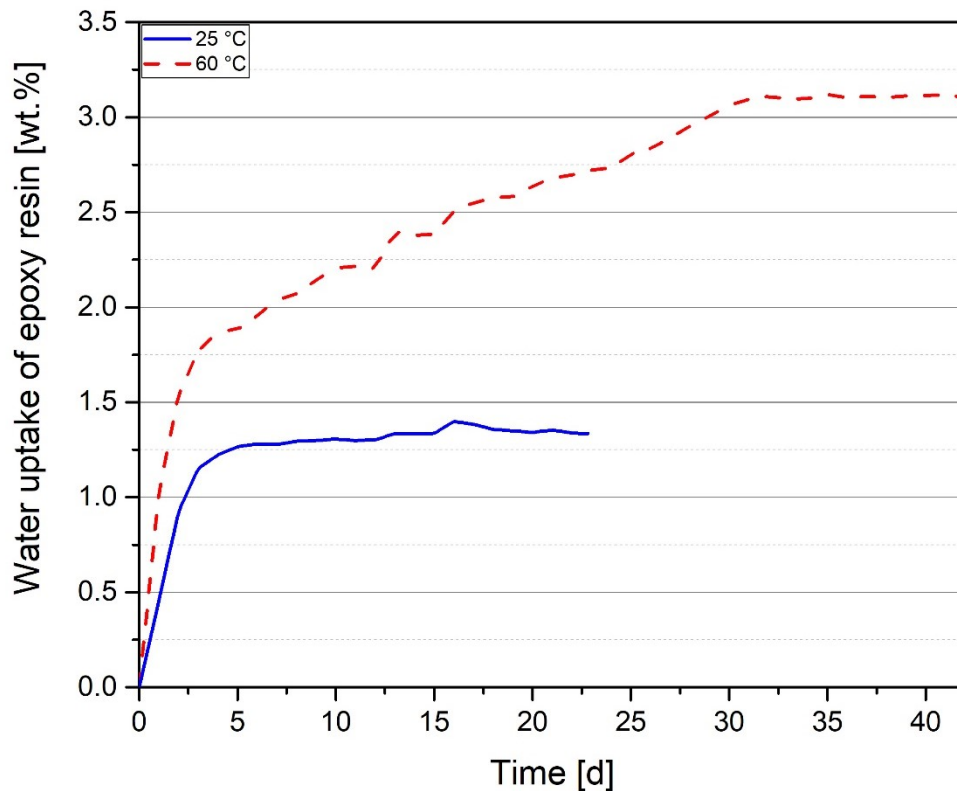


Figure 6: Water uptake of sample 4 ($R= 0.84 + 2.8 \text{ wt.}\% \text{ 2EI}$; curing conditions: 64h, 80 °C) during exposure in distilled water at 25 °C and 60 °C)

The thermo-mechanical properties of the samples after complete saturation (i.e. immersion times of 20 d at 25 °C and 35 d at 60 °C) as well as after re-drying for 6 h at 50 °C are compared in Figure 7 (corresponding DMA curves given in S6).

The storage moduli at 30 and 150 °C and the T_g prior (0 d) and after the water immersion as well as after the re-drying are compared (Figure 7a-c). The storage moduli at 30 °C and 150 °C and the T_g decrease continuously with increasing water exposure time/temperature. The thermal and mechanical properties of the samples which were exposed to water at 25 °C are restored by re-drying. This reversibility indicates that the water at 25 °C evokes a physical aging of the resin, which means a reduction in free volume.

However, the properties of the samples which were exposed to water at 60 °C cannot be restored by re-drying. Thus, the higher exposure temperature induces a chemical aging of the resin.

According to literature, moisture induces not only physical but also chemical modifications (changes in the molecular structure) of epoxy thermosets, like a degradation of ester groups (Frisch 1970; van Krevelen und Nijenhuis 2009).

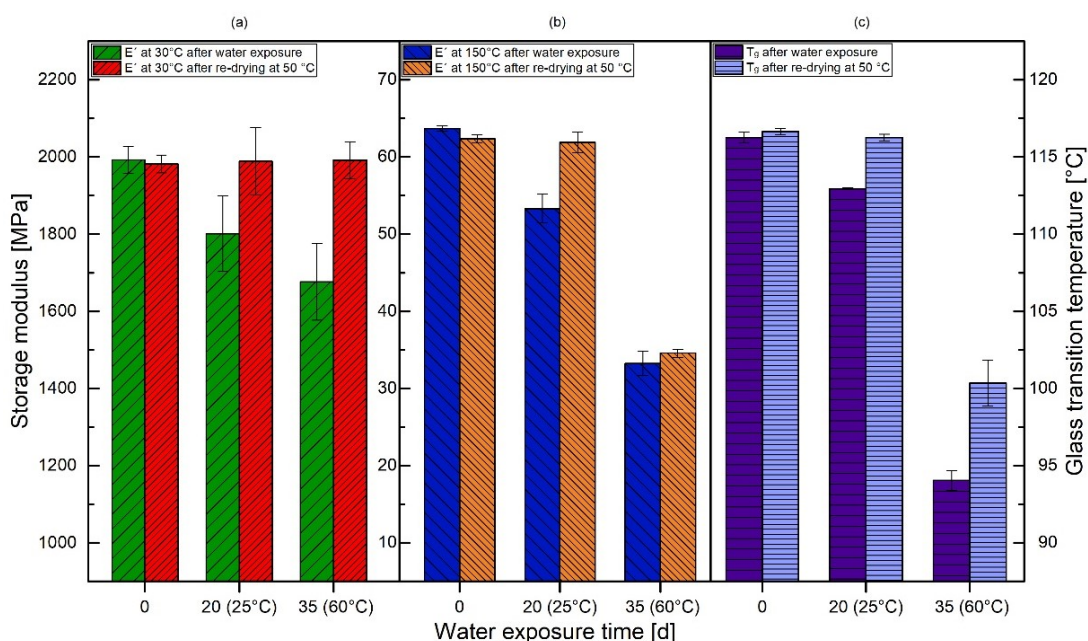


Figure 7: a-b) E' (at 30 °C and 150 °C) and c) T_g as determined by DMA of sample 4 ($R=0.84 +2.8$ wt.% 2EI; curing conditions: 64 h, 80 °C) after different water exposure times and re-drying at 50 °C for 6 h

5.6. Summary and Conclusions

In this study a novel thermoset based on epoxidized hemp seed oil (EHSO) and an anhydride hardener (MTHPA) was produced and characterized. The best thermo-mechanical properties ($T_g=117$ °C, modulus 2100 MPa) were obtained by choosing a stoichiometric ratio of $R=0.84$ between EHSO and MTHPA and a crosslinking accelerator (2EI) concentration of 2.8 wt.%. Accordingly, the resin exhibits a bio-based carbon fraction of 57.5 wt.%. All in all, the material represents an innovative and sustainable substitute for fully petrochemical based resins. However, the study also revealed some drawbacks of the material with regard to practical applications. Due to the

stearic hindrance of the epoxy groups near the triglyceride center of the vegetable oil, the curing times of the thermoset are rather long. The curing is done for 64 h at 80 °C to reach high thermo-mechanical properties. Moreover, the thermoset is sensitive to water, both during curing and in the fully cured state. The presence of water during curing impairs the overall conversion of the thermoset, since the water causes a hydrolytic degradation of the anhydride (cleavage of ester linkages). Partially, this effect can be overcome by increasing the hardener concentration. However, the moisture sensitivity of anhydride hardeners has to be considered if the resin formulation is used for the production of natural fiber composites (natural fibers are inherently wet). In the cured state the resin exhibits a moisture uptake of 1.4 wt.% and 3.1 wt.% at water immersion temperatures of 25 and 60 °C, respectively. The incorporated water causes a physical and/or chemical aging of the thermoset and hence a deterioration of the mechanical performance characteristics. The effects are at least partially reversibly by re-drying.

Consequently, future studies shall focus on enhancing the curing process and conversion rate of functionalized vegetable oils on the one hand. This requires a fundamental and detailed understanding of all occurring curing and side reactions. On the other hand, the anhydride hardener shall be replaced by alternative, non-toxic and ideally bio-based hardeners, which are able to yield the same mechanical properties.

5.7. Acknowledgement

Acknowledgement: The research project was funded by the Austrian Ministry for Transport, Innovation and Technology in the frame of the program “Produktion der Zukunft” under contract no. 848668, project “Green Composites for Green Technologies”.

5.8. Supplementary data

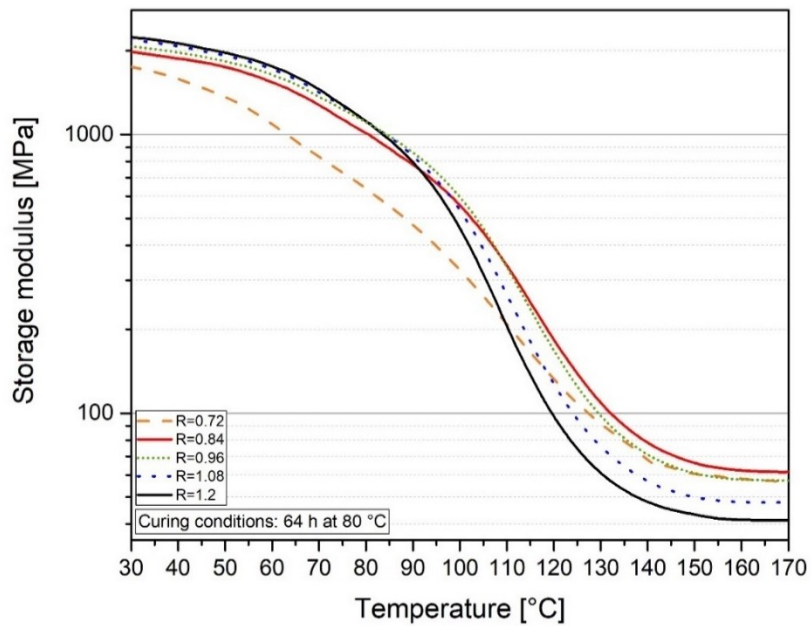


Figure S1: Storage modulus as a function of temperature of samples 1-5 ($R=1.2, 1.08, 0.96, 0.84, 0.72, +2.8 \text{ wt.}\% \text{ 2EI}$) after curing at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 64 h (determined by DMA)

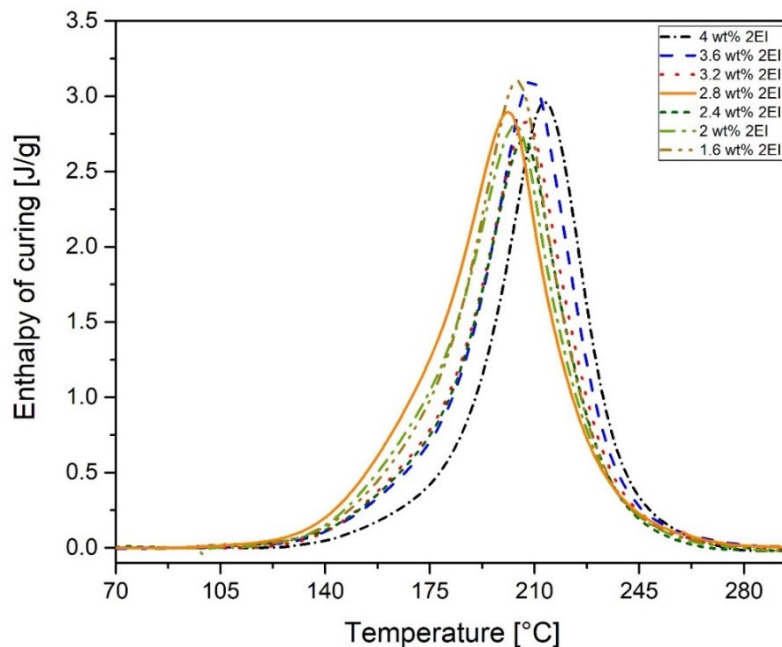


Figure S2: DSC thermograms of the EHSO/MTHPA formulation ($R=0.84$) for various 2EI concentrations as determined by DSC

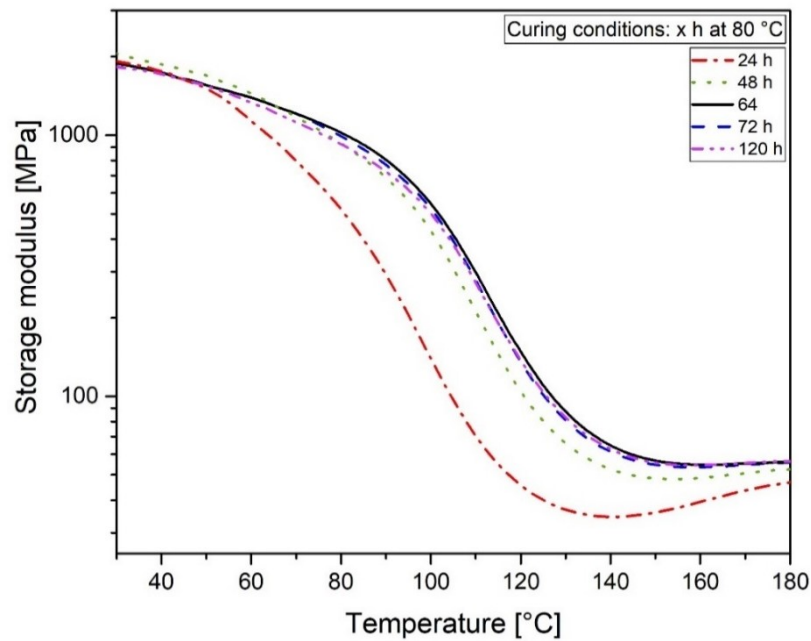


Figure S3: Storage modulus as a function of temperature of sample 4 (R=0.84 +2.8 wt.% 2EI) after curing at 80 °C for different times (24, 48, 64, 72 and 120 h) (determined by DMA)

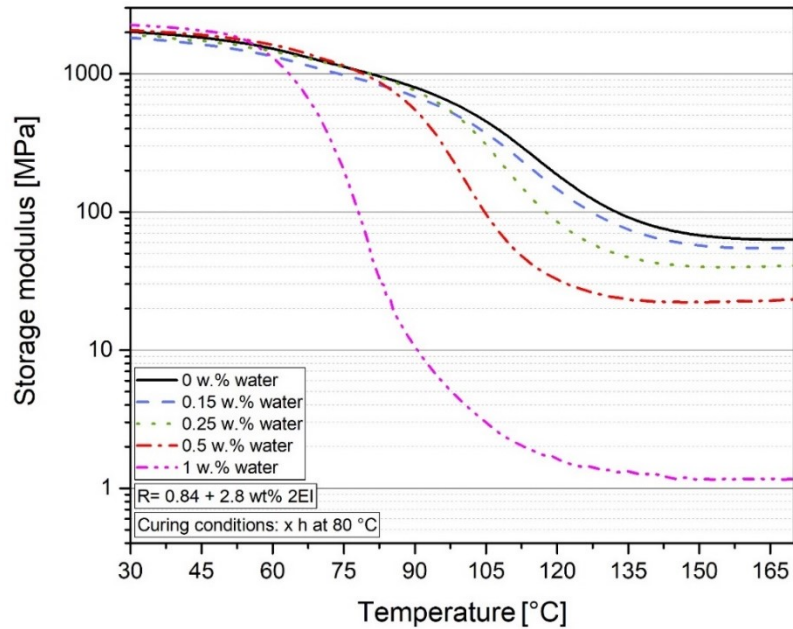


Figure S4: Storage modulus as a function of temperature of samples 4 and 12-15 (water content=0, 0.15, 0.25, 0.5, 1 wt.%). For all the samples the matrix formulation was R=0.84 +2.8 wt.% 2EI and curing was done at 80 °C for 64 h (determined by DMA)

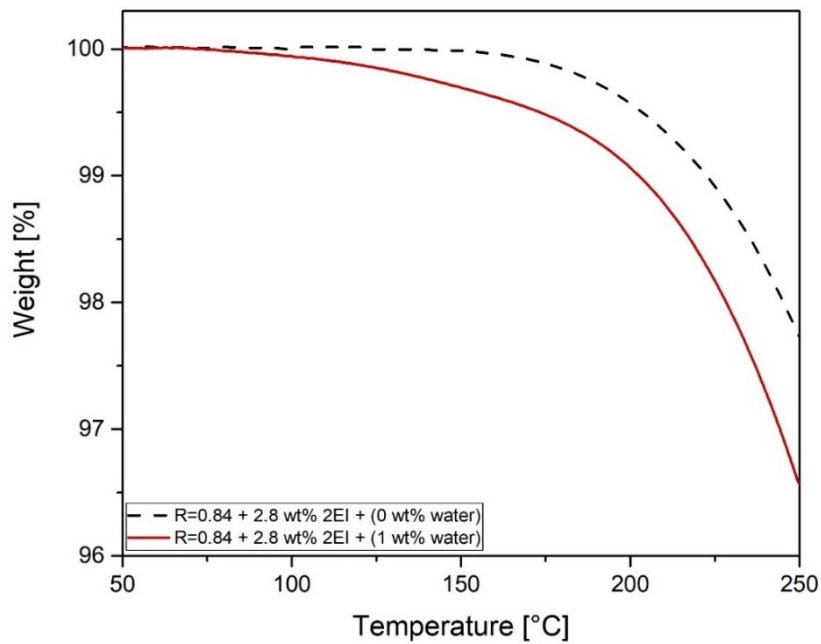


Figure S5: TGA (=Thermogravimetric analysis) plot of sample 15 (R=0.84 +2.8 wt.% 2EI, + 1 wt.% water) after curing for 64 h at 80 °C

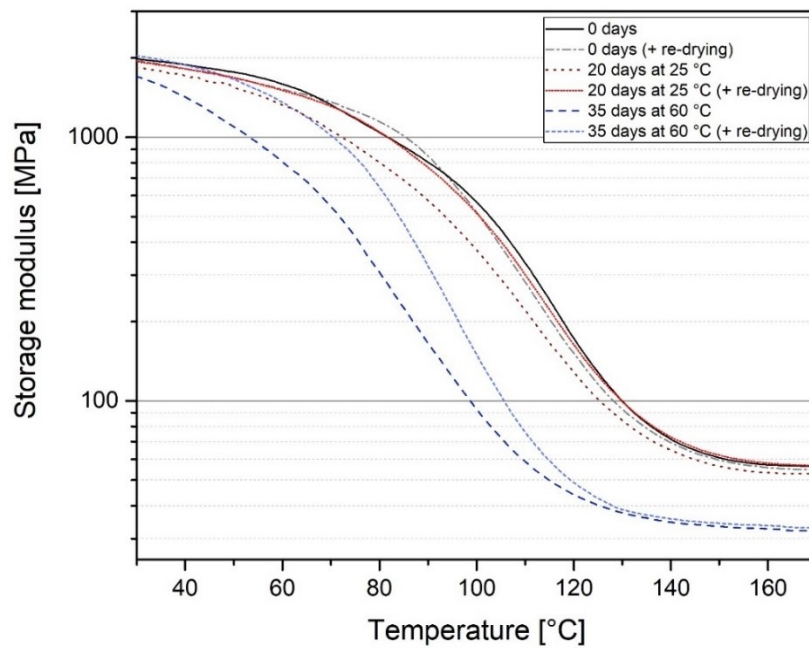


Figure S6: Storage modulus as a function of temperature of sample 4 (R=0.84 +2.8 wt% 2EI; curing conditions: 64 h, 80 °C) after different water exposure times and re-drying at 50 °C for 6 h (determined by DMA)

6. References

Adekunle, Kayode F. (2015): A Review of Vegetable Oil-Based Polymers. Synthesis and Applications. In: *OJPChem* 05 (03), S. 34–40. DOI: 10.4236/ojpchem.2015.53004.

Adekunle, Kayode F. (2015): A Review of Vegetable Oil-Based Polymers. Synthesis and Applications. In: *OJPChem* 05 (03), S. 34–40. DOI: 10.4236/ojpchem.2015.53004.

Boquillon, N.; Fringant, C. (2000): Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil. Influence of different catalysts and anhydride hardeners. In: *Polymer* 41 (24), S. 8603–8613. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00256-1.

Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. (1997): Polymer networks derived from the anhydride curing of tetraepoxides. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1), S. 157–166. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<157::AID-APP14>3.0.CO;2-1.

Corcuera, Marian Angeles; La Caba, Koro de; Gabilondo, Nagore; Marieta, Cristina; Kortaberria, Galder; Eceiza, Arantxa (2016): Rheokinetic and Dynamic Mechanical Analysis of Tetrafunctional Epoxy/anhydride Mixtures. Influence of Stoichiometry and Cure Conditions. In: *High Performance Polymers* 18 (1), S. 17–30. DOI: 10.1177/0954008306050009.

Ebnesajjad, Sina (Hg.) (2013): Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. Properties, processing and applications. Amsterdam, Oxford: Elsevier; William Andrew (PDL handbook series / Plastics Design Library). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10595530>.

España, J. M.; Sánchez-Nacher, L.; Boronat, T.; Fombuena, V.; Balart, R. (2012): Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). In: *J Am Oil Chem Soc* 89 (11), S. 2067–2075. DOI: 10.1007/s11746-012-2102-2.

Farkas, Adalbert; Strohm, Paul F. (1968): Imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1), S. 159–168. DOI: 10.1002/app.1968.070120115.

Faruk, Omar; Bledzki, Andrzej K.; Fink, Hans-Peter; Sain, Mohini (2012): Biocomposites reinforced with natural fibers. 2000–2010. In: *Progress in Polymer Science* 37 (11), S. 1552–1596. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.

Frias, Célia F.; Serra, Arménio C.; Ramalho, A.; Coelho, Jorge F.J.; Fonseca, Ana C. (2017): Preparation of fully biobased epoxy resins from soybean oil based amine hardeners. In: *Industrial Crops and Products* 109, S. 434–444. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.041.

Frisch, H. L. (1970): “Diffusion in polymers” edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London and New York, 1968; 452 pg. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (6), S. 1657. DOI: 10.1002/app.1970.070140623.

Gerard, J. F.; Galy, J.; Pascault, J. P.; Cukierman, S.; Halary, J. L. (1991): Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region. In: *Polym. Eng. Sci.* 31 (8), S. 615–621. DOI: 10.1002/pen.760310813.

Huggins, Maurice L. (1960): Properties and structure of polymers, A. T. TOBOLSKY. Wiley, New York, 1960, IX + 331 pp. \$14.50. In: *J. Polym. Sci.* 47 (149), S. 537. DOI: 10.1002/pol.1960.1204714974.

Jian, Xin-Yi; An, Xu-Pei; Li, Yi-Dong; Chen, Jia-Hui; Wang, Ming; Zeng, Jian-Bing (2017a): All Plant Oil Derived Epoxy Thermosets with Excellent Comprehensive Properties. In: *Macromolecules* 50 (15), S. 5729–5738. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01068.

Jian, Xin-Yi; He, Yan; Li, Yi-Dong; Wang, Ming; Zeng, Jian-Bing (2017b): Curing of epoxidized soybean oil with crystalline oligomeric poly(butylene succinate) towards high performance and sustainable epoxy resins. In: *Chemical Engineering Journal* 326, S. 875–885. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.039.

JOHN, M.; THOMAS, S. (2008): Biofibres and biocomposites. In: *Carbohydrate Polymers* 71 (3), S. 343–364. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.

Keller, Andreas (2003): Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites. In: *Composites Science and Technology* 63 (9), S. 1307–1316. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00102-7.

Khot, Shrikant N.; Lascala, John J.; Can, Erde; Morye, Shantaram S.; Williams, George I.; Palmese, Giuseppe R. et al. (2001): Development and application of triglyceride-based polymers and composites. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (3), S. 703–723. DOI: 10.1002/app.1897.

Kim, Joo Ran; Sharma, Suraj (2012): The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. In: *Industrial Crops and Products* 36 (1), S. 485–499. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.10.036.

La Scala, John; Wool, Richard P. (2005): Property analysis of triglyceride-based thermosets. In: *Polymer* 46 (1), S. 61–69. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.002.

Lee, Myung Cheon; Peppas, Nikolaos A. (1993): Water transport in epoxy resins. In: *Progress in Polymer Science* 18 (5), S. 947–961. DOI: 10.1016/0079-6700(93)90022-5.

Macqueen, Richard C.; Granata, Richard D. (1993): Positron annihilation spectroscopy study of moisture absorption in protective epoxy coatings. In: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 31 (8), S. 971–982. DOI: 10.1002/polb.1993.090310807.

Mikulcová, Veronika; Kašpárková, Věra; Humpolíček, Petr; Buňková, Leona (2017): Formulation, Characterization and Properties of Hemp Seed Oil and Its Emulsions. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 22 (5). DOI: 10.3390/molecules22050700.

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. (2000): Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. An overview. In: *Macromol.*

Mater. Eng. 276-277 (1), S. 1–24. DOI: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W.

Mohanty, Amar K.; Drzal, Lawrence Thaddeus; Misra, Manjusri (Hg.) (2005): Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=110831>.

Pascault, Jean-Pierre (2002): Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker (Plastics engineering, 64). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10051197>.

Seniha Güner, F.; Yağcı, Yusuf; Tuncer Erciyas, A. (2006): Polymers from triglyceride oils. In: *Progress in Polymer Science* 31 (7), S. 633–670. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001.

Shahzad, Asim (2011): Hemp fiber and its composites – a review. In: *Journal of Composite Materials* 46 (8), S. 973–986. DOI: 10.1177/0021998311413623.

Thakur, V. K.; Singha, A. S.; Thakur, M. K. (2012): Green Composites from Natural Fibers. Mechanical and Chemical Aging Properties. In: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 17 (6), S. 401–407. DOI: 10.1080/1023666X.2012.668665.

van Krevelen, Dirk W.; Nijenhuis, Klaas te (2009): Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4., completely rev. ed. Amsterdam: Elsevier. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10305619>.

Williams, George I. (2000): Composites from natural fibers and soyoil resins. In: *Applied Composite Materials* 7 (5/6), S. 421–432. DOI: 10.1023/A:1026583404899.

Wingard, Charles D.; Beatty, Charles L. (1990): Crosslinking of an epoxy with a mixed amine as a function of stoichiometry. II. Final properties

via dynamic mechanical spectroscopy. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1112), S. 2539–2554. DOI: 10.1002/app.1990.070411101.

Xia, Ying; Larock, Richard C. (2010): Vegetable oil-based polymeric materials. Synthesis, properties, and applications. In: *Green Chem.* 12 (11), S. 1893. DOI: 10.1039/C0GC00264J.

Zini, Elisa; Scandola, Mariastella (2011): Green composites. An overview. In: *Polym Compos* 32 (12), S. 1905–1915. DOI: 10.1002/pc.21224.

7. Publication 2

7.1. Bibliographic information

- Title: Curing of epoxidized linseed oil: Investigation of the curing reaction with different hardener types
- Authors:
 - Andrea TODOROVIC¹
 - Katharina RESCH-FAUSTER¹
 - Arunjunai Raj MAHENDRAN²
 - Gernot ORESKI³
 - Wolfgang KERN⁴
- Affiliation:
 1. Institute of Materials Science and Testing of Polymers, Montanuniversitaet Leoben, Otto Glöckel-Strasse 2, 8700 Leoben, Austria
 2. Wood K plus – Competence Center for Wood Composites & Wood Chemistry, Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria
 3. Polymer Competence Center Leoben GmbH, Roseggerstrasse 12, 8700 Leoben, Austria
 4. Chemistry of Polymeric Materials, Montanuniversitaet Leoben, Franz-Josef Straße 18, 8700 Leoben, Austria
- Periodical: Journal of Applied Polymers and Science
- Status: Accepted

- DOI: 10.1002/app.50239

Statement with regard to this publication: The manuscript presented here is an adapted accepted manuscript in order to fit the formatting of the thesis and does not necessarily reflect exactly the actually published version. Periodical: Macromolecular Materials and Engineering

7.2. Abstract

The effect of the hardener type and amount on the curing reaction and the resulting thermal and mechanical performance characteristics of epoxidized linseed oil (ELSO) are studied in detail. The analysis of the curing mechanism reveals that due to steric hindrance, side reactions and/or fast gelation, the optimal mixing ratio of bio-based epoxy resins and hardeners has to be determined experimentally and cannot be calculated.

The investigated thermosets exhibit a glass transition temperature of 12, 54 and 145 °C after curing. The overall mechanical performance of the resulting resin ranges from soft and flexible to stiff and rigid, depending on the hardener type applied, which can be utilized in the formation of epoxy composites and coatings.

7.3. Introduction and Scope

With the continuous depletion of fossil oils and environmental concerns, there is an urgent need to develop polymeric materials from renewable resources (Xia und Larock 2010). Bio-based polymers that reduce dependence on petrochemical-based synthetic polymers provide significant contributions to environmental sustainability in the world (Meier et al. 2007). In recent years, vegetable oils represent another promising route to renewable chemicals and polymers. They have become an excellent renewable source for different polymer applications, like thermoset resins, achieved by using different polymerization techniques (Decostanzi et al. 2018; Acik 2020; Earls et al. 2007). In this regard, there is a growing interest in vegetable oils, due to the advantages of relatively low cost, possible biodegradability and low toxicity (Xia und Larock 2010; Acik und Karatavuk 2020; Acik 2020; Zlatani et al. 2004).

Naturally occurring vegetable oils are triglycerides consisting of a mixture of saturated and unsaturated fatty acids (Meier et al. 2007; La Scala und Wool 2005; Zini und Scandola 2011; Mohanty et al. 2000; Kim und Sharma 2012). An important parameter is the degree of unsaturation of the vegetable oil, which is measured by the iodine number. In correlation with this value, linseed oil is one of the most common drying oils with a high iodine number of 130 due to its high content of oleic, linoleic and linolenic acid (Meier et al. 2007; Islam et al. 2014; Ebnesajjad 2013; Seniha Güner et al. 2006; Kamboj et al. 2011; Jian et al. 2017; Galià et al. 2010; Lligadas et al. 2013).

To produce thermosets, the vegetable oils are functionalized. Since epoxide thermosets are well established for various functional and structural applications, the most commonly used way of functionalization is epoxidation with peroxyacids, dioxirane, or hydrogen peroxide (Zini und Scandola 2011; Mohanty et al. 2000; Kim und Sharma 2012; Lligadas et al. 2013; Biermann et al. 2000; Chen et al. 2002; Udipi 1979). These functionalized groups can then be cross-linked by applying a hardener (Earls et al. 2007). According to the number of epoxide groups and the hardener type applied, the materials obtained range from soft and flexible to hard and stiff thermosets (Xia und Larock 2010; España et al. 2012; Pin et al. 2015; Miyagawa et al. 2004a, 2004b; Park et al. 2004; Mahendran et al. 2012a; Mahendran et al. 2012b). Besides epoxide groups, epoxidized vegetable oils contain further functional groups, such as residual C=C double bonds, ester groups and allylic carbons, which may participate in the curing reaction. Consequently, the curing mechanism in epoxidized vegetable oils is rather complicated. For example, due to side reactions, the optimum hardener concentrations may exceed or fall below theoretical concentrations. However, the effect of the resin formulation on the conversion degree has not been addressed systematically in scientific literature so far (Lligadas et al. 2013; O'Donnell et al. 2004; Nikolic et al. 2010; Tan et al. 2013; Guadagno et al. 2009).

The overall objective of the present study is to analyze the curing mechanisms of epoxidized vegetable oils with different hardeners in detail. Linseed oil is epoxidized and used for the polymerization with methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) and triethyltetramine (TETA). Moreover, the epoxy homopolymerization in the presence of the catalyst ytterbium (III)

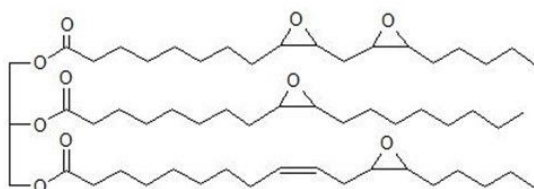
trifluoromethanesulfonate ($\text{Yb}(\text{TFA})_3$) is studied. A particular focus is also set on the effect of the hardener type on the optimal resin/hardener ratio (i.e. full conversion of epoxide groups and thus maximization of the resin's mechanical performance), and the resulting thermo-mechanical performance characteristics.

7.4. Experimental

7.4.1. Raw Materials

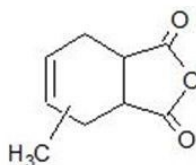
The linseed oil was supplied by Makana GmbH (Offenbach a.d. Queich, Germany). The chemicals for the epoxidation process (glacial acetic acid, Amberlite IR 120H, hydrogen peroxide, sodium bicarbonate) as well as the hardeners triethyltetramine (TETA), ytterbium (III) trifluoromethanesulfonate ($\text{Yb}(\text{TFA})_3$) and the cross-linking accelerator 2-ethylimidazol (2EI) were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany). The hardener methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA, Aradur HY 917 CH, anhydride equivalent: 166 g/eq) was purchased from Bodo Möller Chemie GmbH (Offenbach am Main, Germany). Figure 1 shows the epoxidized linseed oil and the hardeners used MTHPA and TETA and the catalyst $\text{Yb}(\text{TFA})_3$.

Resin

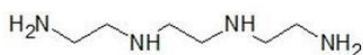


ELSO

Hardener/catalyst



MTHPA



TETA

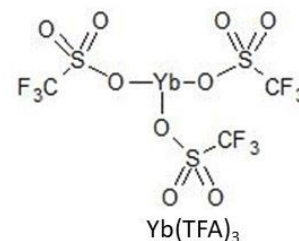


Figure 1: Chemical structure of ELSO, MTHPA, TETA and $\text{Yb}(\text{TFA})_3$

7.4.2. Resin manufacturing

7.4.2.1. Epoxidation of linseed oil

Linseed oil (200 g) and glacial acetic acid (29.7 g) were charged into a 1 l three-neck round-bottom flask and stirred for 10 min. Afterwards, 20 g of an ion exchange catalyst (Amberlite IR 120H, PFC 150 H) and 222.4 g of hydrogen peroxide (30 % (w/w)) were added. The mixture was stirred for 9 hours at 70 °C.

After cooling down, the sediment water layer and the catalyst were removed via filtration. The mixture was neutralized by adding 2-3 wt.% of sodium bicarbonate solution and washed until complete neutralization was achieved. The excess water in the water-oil emulsion was removed under vacuum distillation. Subsequently, the epoxy equivalent weight (EEW) was determined by titration (hydrogen bromide method) (Durbetaki 1956). The EEW of the epoxidized linseed oil (ELSO, Figure 1) is 182 [g/eq].

7.4.2.2. Preparation of reactive formulation

ELSO was heated up to 80 °C (= melting temperature of 2EI), after which the catalyst 2EI was added and the mixture was stirred with a magnetic stirrer (MR 3004 safety S, Heidolph Instruments (Schwabach, Germany)). After 2EI had completely melted, the mixture was cooled down to 40 °C and the hardener MTHPA was added. The mixture was homogenized by further stirring with the magnetic stirrer for 5 min. In order to evaluate the optimum resin formulation, the amounts of 2EI and MTHPA were varied systematically. The detailed material compositions along with the sample names are given in Table 1.

Table 1: Composition of the ELSO/ MTHPA +2EI samples

Sample	ELSO [g] : MTHPA [g]	Stoichiometric Ratio R [anhydride/epoxide]	2EI (wt.%)
M-1	100:91	1	3.2
M-2	100:80	0.88	3.2
M-3	100:76	0.84	3.2
M-4	100:70	0.77	3.2
M-5	100:76	0.84	3.6
M-6	100:76	0.84	2.8

Amine hardener

TETA and 2EI were charged into a beaker and stirred at room temperature with a magnetic stirrer. After the complete dissolution of 2EI, ELSO was added. The mixture was homogenized by further stirring with the magnetic stirrer for 5 min. In order to evaluate the optimum resin formulation, the amounts of 2EI and TETA were varied systematically. The detailed material compositions and sample names are given in Table 2.

Table 2: Composition of the ELSO/ TETA +2EI samples

Sample	ELSO [g]: TETA [g]	Stoichiometric Ratio R [amine hydrogen/epoxide]	2EI (wt.%)
T-1	100:8	0.5	4
T-2	100:16	1	4
T-3	100:32	2	4
T-4	100:48	3	4
T-5	100:32	2	3
T-6	100:32	2	5

Lewis acid catalyst

A mixture of ELSO and $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ was stirred with a magnetic stirrer at room temperature, where the $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ concentration was either 0.5 (sample Y-1), 1.0 (sample Y-2) or 2.0 wt.% (sample Y-3). A $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ concentration below 0.5 wt.% resulted in a sticky, uncured resin, and was therefore not analyzed further. Curing and specimen preparation

7.4.3. Characterization

7.4.3.1. Spectroscopic investigation

The cross-linking mechanisms and reaction kinetics of both stoichiometrically calculated and experimentally optimized resins were investigated in detail by means of temperature-controlled Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy.

FTIR spectra were recorded with a temperature-controlled FTIR spectrometer (Spectrum Two instrument, Perkin Elmer, Waltham, USA) in Attenuated Total Reflection (ATR) mode. A monolithic diamond crystal with a resolution of 4 cm^{-1} (Gladi-ATR Vision, Pike Technologies, Madison, USA) was used. The diamond mounted ATR crystal was preheated to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then, an uncured resin droplet was applied and cured for up to 72 h at this temperature. Spectra in the wavelength range between 4000 and 400 cm^{-1} were recorded at intervals of 30 seconds. The recorded spectra were corrected for the background, the wavelength-dependent penetration depth of the evanescent wave and for the baseline by the Spectrum software v.5.3.1 (Perkin Elmer). Unfortunately, the spectra could not be normalized since all absorption bands of the spectra were affected by the curing reaction. However, the identical specimen preparation and automated procedure of the ATR crystal (internal pressure control) allowed for a qualitative comparison of the different spectra and for monitoring the curing reaction mechanism and progress (formation, shift or disappearance of absorption bands).

7.4.3.2. Thermo physical properties

The thermo-physical characteristics (curing enthalpy and peak maximum of heat flow) of the uncured resin formulations were determined by differential scanning calorimetry (DSC). Thermograms were recorded on a DSC (DSC1, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland) in the temperature range between $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen atmosphere (gas flow = 50 ml/min). The heating rate was 10 K/min . $40\text{ }\mu\text{l}$ aluminum crucibles were used, and the sample mass was $5\pm 1\text{ mg}$. The instrument was calibrated using the onset temperatures of the melting and the melting enthalpy of indium standards. All evaluations were done according to ISO 11357-5 (curing enthalpy) by using the Mettler Toledo DSC software (STARe, Mettler Toledo GmbH). The data presented represents the average of two measurements.

The degree of conversion as a function of time was calculated according to Equation (1),

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \times 100 \quad (1)$$

where α is the calculated degree of conversion, ΔH_t is the heat of cure at time t temperature and ΔH_T is the total heat of reaction of dynamic curing (Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology 2012).

7.4.3.3. Thermo-mechanical properties

The thermo-mechanical properties and T_g of the optimized thermosets (samples M-3, T-3, Y-2) were analyzed using dynamic mechanical analysis (DMA) (DMA861^e, Mettler Toledo GmbH).

The specimens were prepared by filling the resin mixture into the intervening spaces of self-constructed aluminum sheet dies (measuring 250x250 mm), where the dies' edges were covered with silicon strings. To achieve good surface quality, the inner surfaces of the mold were covered with Kapton[®] polyimide films. The different resin formulations were cured to plates (vertical storage of the dies) at 120 °C (selected according to DSC measurements) for 48 h (full conversion of epoxide groups) in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, Austria). Next, DMA specimens with dimensions of 30x4x1.5 mm were prepared with a laboratory saw (MUTRONIC Diadisc 5200, MUTRONIC Präzisionsgerätebau GmbH. & Co. KG, Rieden am Forggensee, Germany).

The DMA measurements of the cured specimens were carried out in tensile mode by applying a constant sinusoidal strain amplitude at a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. The path length was determined for each resin type individually and ranged between 3 and 10 μm . Scans were run in a temperature range from - 70 to 200 °C at a heating rate of 2 K/min. The storage modulus (E') and loss factor ($\tan \delta$) were evaluated as a function of the sample temperature. The glass transition temperature (T_g) was evaluated from the peak maximum temperature of the loss factor curve ($\tan \delta$). The number of replicate measurements was two.

7.5. Results and discussion

7.5.1. Curing of ELSO with anhydride hardener

7.5.1.1. Optimization of the resin formulation

Figure 2a displays the curing enthalpy of the ELSO/MTHPA +2EI formulations prepared. The resin formulated with the calculated stoichiometric ratio does not show the highest curing enthalpy (i.e. degree of conversion). The highest degree of conversion is obtained at a molar ratio of $R=0.84$. This value is in good agreement with results regarding the curing of epoxidized plant oils with anhydrides described in literature (Anusic et al. 2019).

Imidazoles are capable of reacting with epoxide groups and might hence not only act as a cross-linking accelerator, but also as a cross-linking agent (Farkas und Strohm 1968). Consequently, the optimum 2EI concentration cannot be calculated and it has to be assessed experimentally. The DSC investigations revealed an optimum 2EI concentration of 3.2 wt.% for a molar ratio of $R=0.84$, as deduced from Figure 2a.

In Figure 2b, the conversion curves of resins formulated with the calculated ($R=1$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-1) and experimentally optimized ($R=0.84$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-3) molar ratio are compared. The reaction starts at lower temperatures for the optimized molar ratio.

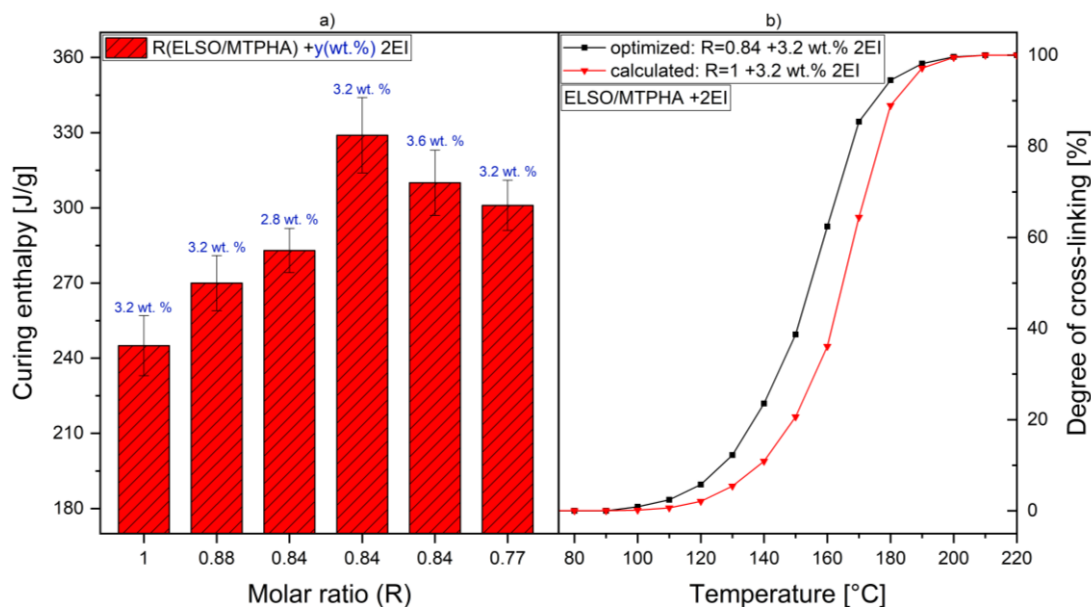


Figure 2: (a) Curing enthalpy of various ELSO/MTHPA formulations and (b) turnover curves of the calculated ($R=1$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-1) and the optimized ($R=0.84$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-3) ELSO/MTHPA +2EI formulation as determined by DSC

7.5.1.2. Monitoring of the curing reaction

Figure 3 shows relevant sections of the ATR-IR spectra of resins formulated with the stoichiometrically calculated ($R=1$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-1) and experimentally optimized ($R=0.84$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-3) molar ratio at different periods of curing at 120 °C (selected according to DSC measurements).

Figure 3a-b shows the wavenumber range between 2600 cm^{-1} and 3700 cm^{-1} . The absorption bands around 3500 cm^{-1} , which represent the stretching vibrations of OH groups, increase with increasing curing time. This indicates that epoxy groups were ring-opened with carboxylic acid groups, where new hydroxyl groups are formed (Ding et al. 2016; Dupuis et al. 2017). The absorption band at 3050 cm^{-1} decreases with increasing curing time. It represents the CH stretching of the methylene group of the epoxide ring and hence the ring opening reaction. The stretching vibrations of the aliphatic CH_2 and CH_3 groups in the wavenumber range between 3000 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} , and increase with increasing curing time, which is attributable to the reaction

between the anhydride and the epoxide groups (Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology 2012).

Figure 3c-d shows the wavenumber range between 1660 cm^{-1} and 1900 cm^{-1} . The absorption bands around 1860 cm^{-1} and 1780 cm^{-1} , representing the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the carbonyl group of MTHPA, decrease with increasing curing time. Furthermore, the absorption band at 1728 cm^{-1} , which represents the C=O vibration of the ester group, and the absorption bands at 1157 cm^{-1} and 1148 cm^{-1} , corresponding to the C-O vibration of the ester and ether linkages, increase with increasing curing time (Tan et al. 2013). These results indicate that the cross-linking of ELSO with MTHPA involves esterification and – to some extent – also etherification reactions (Tan et al. 2013; Mahendran et al. 2012b). The reaction mechanisms are depicted in detail in Figure 4. The reaction between ELSO and MTHPA starts with an initiation reaction and the formation of an intermediate species, which in turn reacts with another anhydride (esterification) or epoxide group (etherification).

Figure 3e-f shows the wavenumber range between 800 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} . The absorption bands at 915 cm^{-1} and 830 cm^{-1} , which represent the CO and COC stretching vibrations of the epoxide group, decrease with increasing curing time. They represent the ring opening (co)polymerization of the epoxide group (DiCiccio und Coates 2011).

The peak intensities after the defined curing times strongly differ between the two resin formulations investigated. The intensity of the peak at 915 cm^{-1} (C-O stretching of the epoxide group of ELSO) of sample M-3 is decreased by more than half after 0.1 h of curing and the absorption band is no longer detectable after 24 h of curing. In addition, the intensity of the peak at 1780 cm^{-1} (carbonyl group of MTHPA) is decreased by more than half after 0.1 h of curing and is no longer detectable after 12 h of curing. The absorption bands at 915 cm^{-1} and 1780 cm^{-1} of sample M-1 are still detectable after 72 h of curing.

Thus, even very long curing of sample M-1 yields a resin with unreacted epoxide groups and MTHPA residues. This is in good agreement with results regarding the curing of epoxide/anhydride systems described in literature (Boquillon und Fringant 2000). Epoxide groups near the triglyceride center of

ELSO are less reactive, due to a steric hindrance, and may remain unreacted (Kousaalya et al. 2019). As a result, increasing the MTHPA concentration, i.e. stoichiometric ratio of $R=1$, does not necessarily maximize the degree of conversion.

In contrast, the experimentally optimized molar ratio ($R=0.84$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-3) yields a complete conversion of the MTHPA groups.

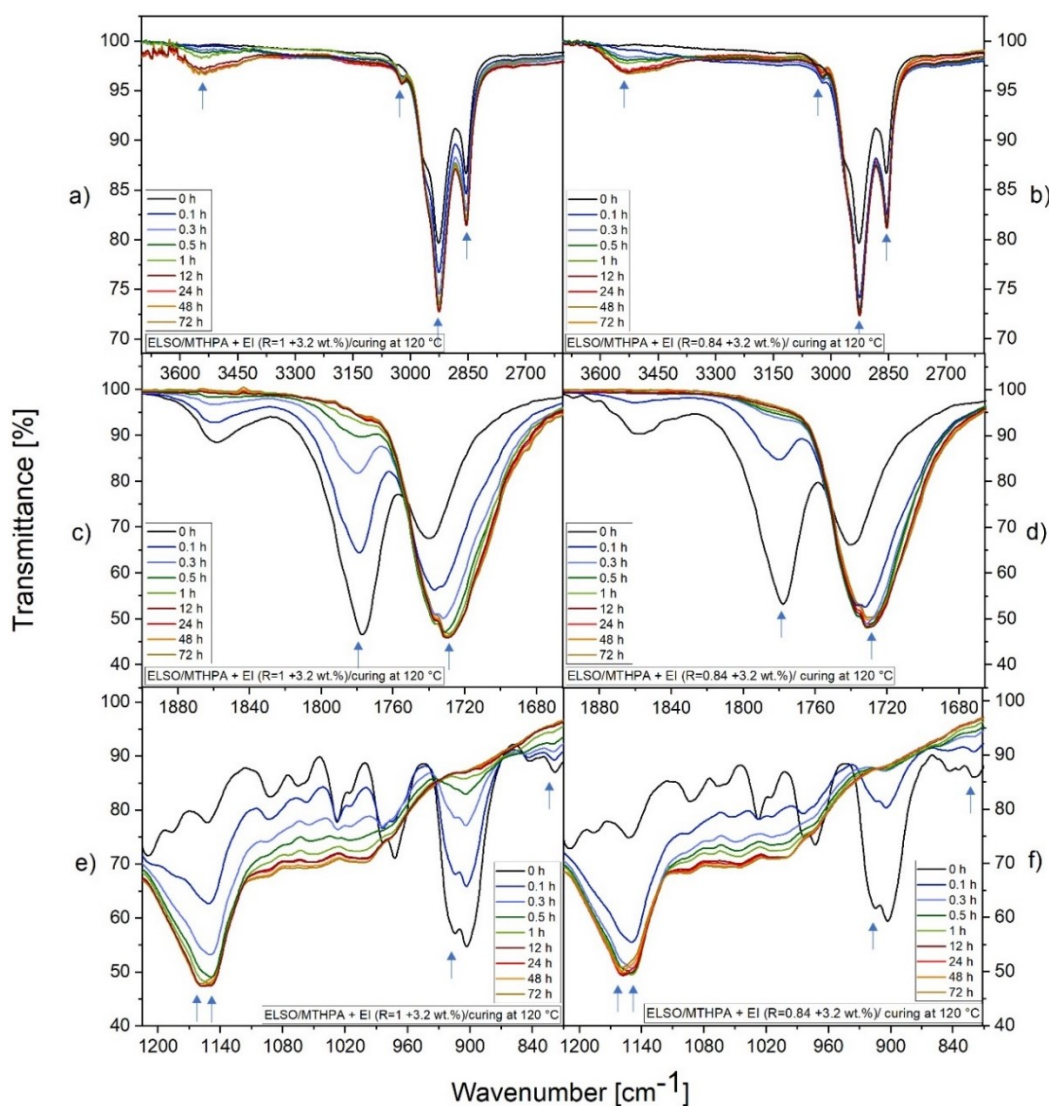


Figure 3: ATR-IR spectra of the calculated ($R=1$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-1) (a, c, e) and optimized ($R=0.84$, +3.2 wt.% 2EI, sample M-3) (b, d, f) ELSO/MTHPA formulation as determined by ATR-IR spectroscopy during curing at 120 °C

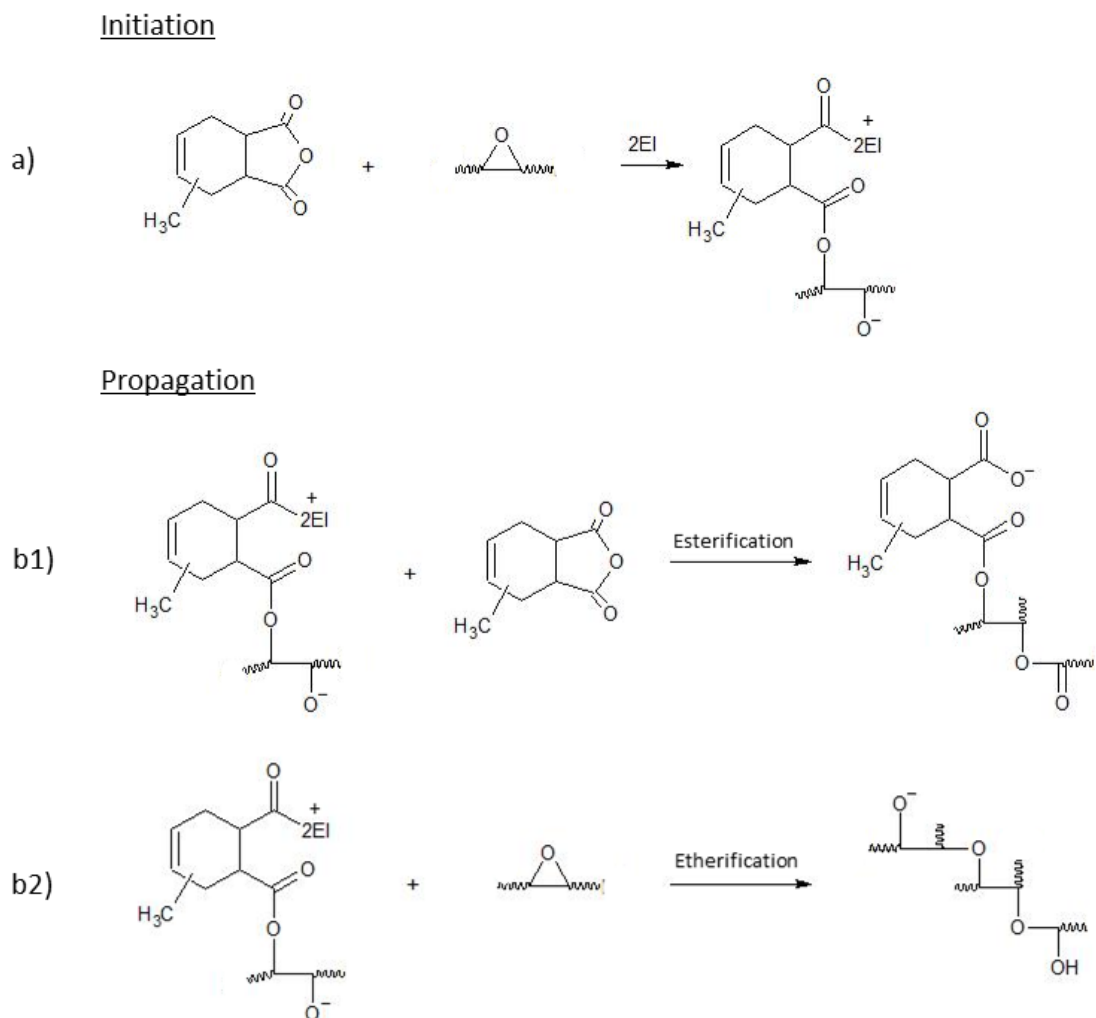


Figure 4: Possible reaction scheme for the polymerization of ELSO with MTHPA. Generation of the intermediate species by catalytic attaching (a) and propagation of the curing reaction by esterification (b1) and etherification (b2)

7.5.2. Curing reaction of ELSO with TETA

7.5.2.1. Optimization of the resin formulation

Figure 5a displays the curing enthalpy of the ELSO/TETA +2EI formulations prepared. The resin formulated with the calculated molar ratio shows the lowest curing enthalpy (i.e. degree of conversion). The highest degree of conversion is obtained by a molar ratio of $R=2$. A further increase in the molar

ratio ($R=3$) causes a slight decrease in the curing enthalpy. The optimum 2EI concentration for a molar ratio of $R=2$ is 4 wt.%.

In Figure 5b, the conversion curve of resins formulated with the calculated stoichiometric ratio ($R=1$, +4 wt.% 2EI, sample T-1) and the experimentally optimized molar ratio ($R=2$, +4 wt.% 2EI, sample T-3) are compared. The reaction is completed at lower temperatures for the optimized molar ratio.

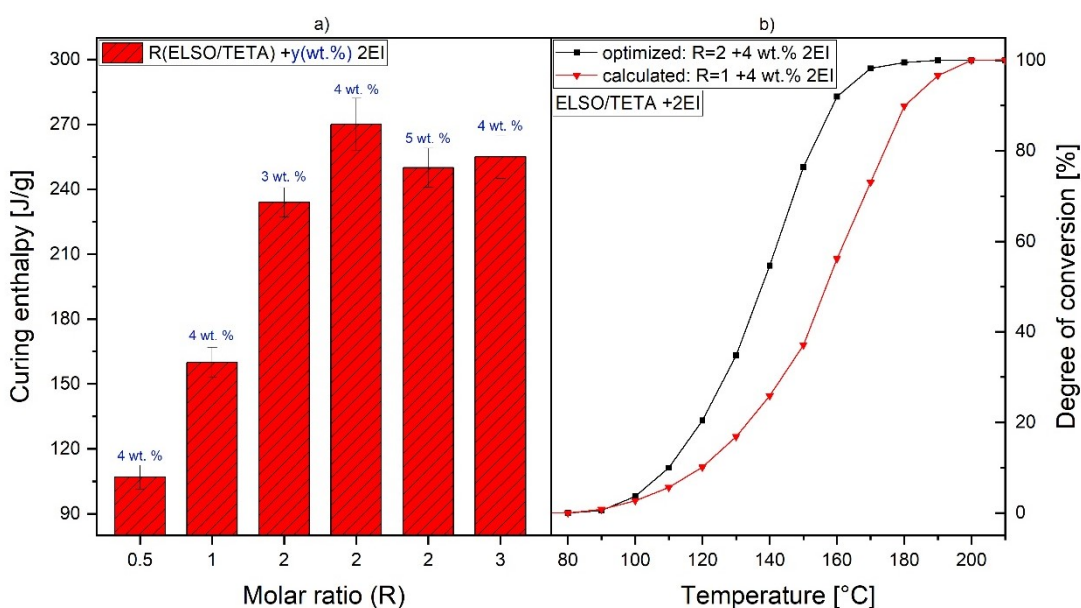


Figure 5: (a) Curing enthalpy of various ELISO/TETA +2EI formulations and (b) turnover curves of the calculated ($R=1$ + 4 wt.% 2EI, sample T-1) and optimized ($R=3$ + 4 wt.% 2EI, sample T-3) ELISO/TETA +2EI formulation as determined by DSC

7.5.2.2. Monitoring of the curing reaction

Figure 6 shows relevant sections of the ATR-IR spectra of resins formulated with the stoichiometrically calculated ($R=1+4$ wt.%, sample T-1) and experimentally optimized ($R=2+4$ wt.%, sample T-3) molar ratio at different times during curing at 120 °C.

Figure 6a-b shows the wavenumber range between 2500 cm^{-1} and 3740 cm^{-1} . The absorption band at 3600 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} , which represents stretching vibrations of the OH group, increases that will cause increasing curing time. This is attributable to the reaction between primary amines and epoxide

groups. The reaction mechanism is described in detail in Figure 7. The primary amine reacts with an epoxide group to form a secondary amine, which forms a tertiary amine by reacting with a further epoxide group.

The absorption band around 3350 cm^{-1} represents the stretching vibration of N-H groups in secondary amides, which are formed during the amidation reaction (as shown in Figure 11). This absorption band increases with increasing curing time. The formation of amide bonds is induced by the glycerol center of ELSO, where a primary amine reacts with the ester group of the triglyceride and secondary amide units are formed (Abduh et al. 2015). This side reaction weakens the curing network due to the splitting of the triglyceride.

The absorption bands of the stretching vibrations of the aliphatic CH_2 and CH_3 in the wavenumber range between 3000 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} increase that will cause increasing curing time. On the contrary, the absorption bands in the wavenumber range between 2870 cm^{-1} and 2750 cm^{-1} , which represent the N-H stretching vibrations of the NCH_2 group (TETA), decrease with increasing curing time, attributable to the reaction between the amine and epoxide groups.

Figure 6c-d shows the wavenumber range between 1700 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} . The absorption bands around 1680 cm^{-1} (C=O stretching in amide) and 1535 cm^{-1} (N-H bending in amide), formed during the amidation reaction, increase with increasing curing time.

Figure 6e-f shows the wavenumber range between 1215 cm^{-1} and 650 cm^{-1} . The absorption bands around 1160 cm^{-1} and 980 cm^{-1} , representing stretching vibrations of the C-N groups (tertiary amine), increase with increasing curing time. On the contrary, the absorption bands at wavenumbers of 915 cm^{-1} (C-O stretching in epoxides), 830 cm^{-1} (C-O-C stretching in epoxides) and 700 cm^{-1} (N-H bending), which represent the epoxide and primary amine groups, decrease with increasing curing time. This is attributable to the reaction between the primary amine group and epoxide group.

The peak intensities after the defined curing times differ significantly for the resin formulations investigated. The intensity of the peak at 915 cm^{-1} of sample T-3 is decreased by more than half after 1 h of curing and the absorption band

is no longer detectable after 48 h of curing. However, the peak at 915 cm^{-1} of sample T-1 is still detectable after 72 h of curing. So, very long curing of sample T-1 yields a thermoset with residues of unreacted epoxide groups. Due to the formation of amides, the stoichiometrically calculated TETA concentration is insufficient to receive a full conversion of the epoxide groups, making an increase in the stoichiometrically calculated TETA concentration essential to fully cross-link ELSO.

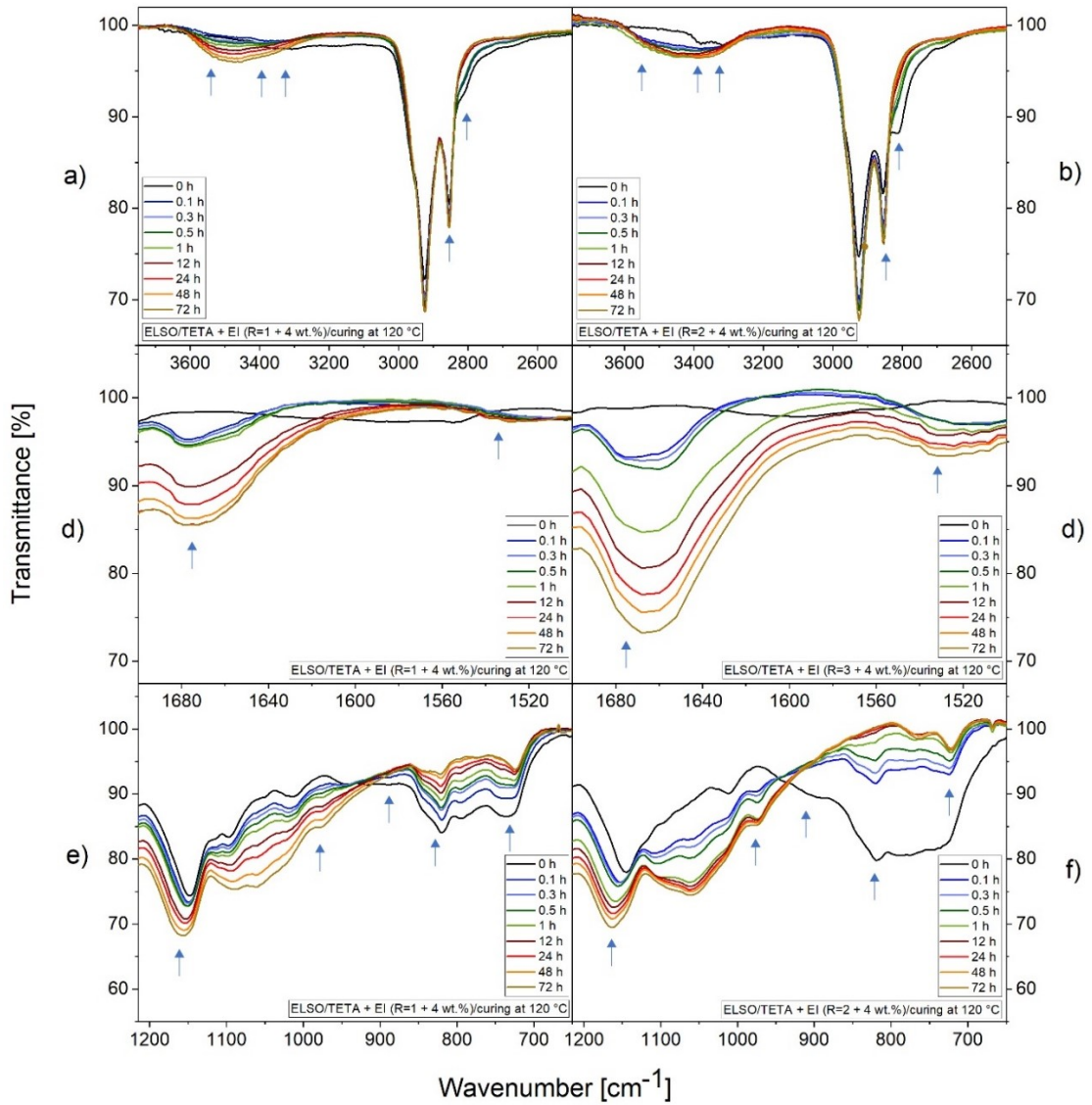


Figure 6: ATR-IR spectrum of the calculated (R=1, +4 wt.% 2EI, sample T-1) (a, c, e) and optimized (R=3, +4 wt.% 2EI, sample T-3) (b, d, f) ELISO/TETA formulation as determined by ATR-IR spectroscopy during curing at 120 °C

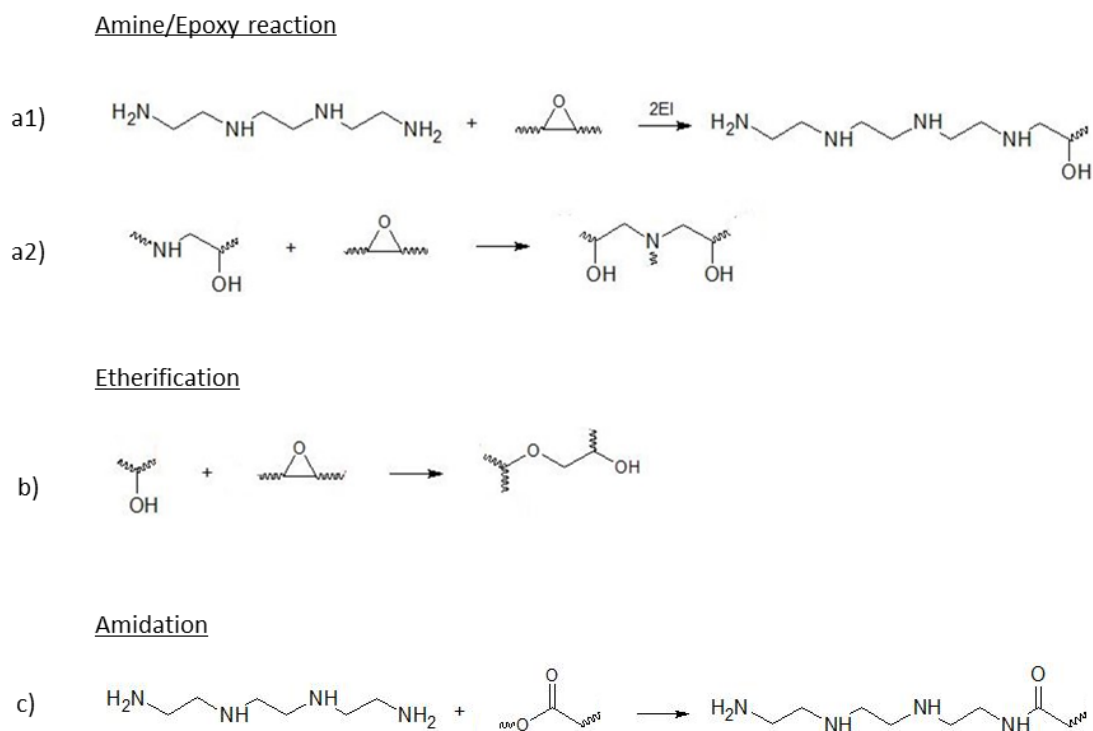


Figure 7: Possible reaction scheme for the polymerization of ELSO with TETA. Formation of secondary and tertiary amines during the main reaction (a1/2) and polyether during the etherification reaction (b). Possible side reactions between TETA and the triglyceride center of ELSO (amidation reaction) (c)

7.5.3. Curing reaction of ELSO with $\text{Yb}(\text{TFA})_3$

7.5.3.1. Optimization of the resin formulation

Epoxides can be homopolymerized in the presence of Brønsted acids or Lewis acids. In our investigation, we chose $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ as the Lewis acid catalyst for thermal curing without hardeners. Figure 8a-b displays the curing of the prepared ELSO/ $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ formulations. In general, the curing enthalpy (i.e. the degree of conversion) increases by decreasing the $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ concentration from 2 wt.% to 0.5 wt.%

In Figure 8b, the conversion curves of the prepared ELSO/ $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ formulations are compared. An increasing $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ concentration shifts the reaction start and end to lower temperatures. (Figure 8b). An increasing $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ concentration accelerates the start of the gel state (i.e. the viscosity

increases significantly). After gelation, the vitrification process starts and the reaction shifts from chemical to diffusion-controlled. The high viscosity (increase in molecular weight) impedes the diffusion of reactive sites and hence, the resin conversion (Huang et al. 2017; Su et al. 2000).

Consequently, the curing enthalpy is decreased.

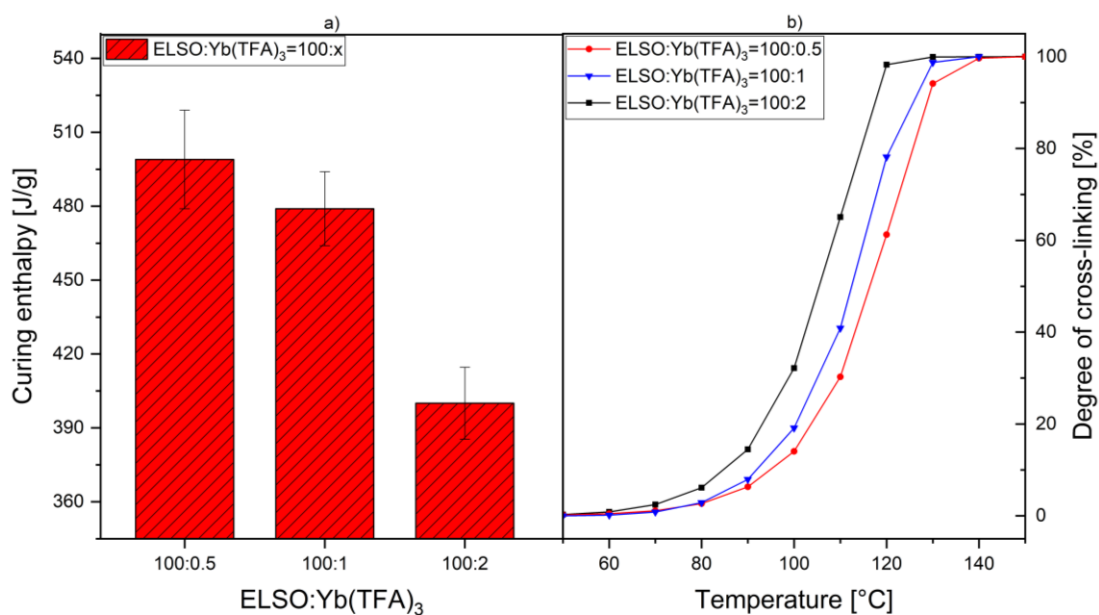


Figure 8: (a) Curing enthalpy and (b) turnover curves of various ELSO:Yb(TFA)₃ formulations (100:0.5/1/2) as determined by DSC

7.5.3.2. Monitoring of the curing reaction

Figure 9 shows relevant sections of the ATR-IR spectra of resins formulated with 0.5 (sample Y-1) and 2 wt.% Yb(TFA)₃ (sample Y-3) at different times during curing at 120 °C.

Figure 9a-b shows the wavenumber range between 2820 cm⁻¹ and 3050 cm⁻¹. The absorption bands around 2950 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹, which represent stretching vibrations of the aliphatic CH₂ and CH₃, increase with increasing curing time. This is attributable to the reaction between the two epoxide groups.

Figure 9c-d shows the wavenumber range between 800 cm^{-1} and 865 cm^{-1} . The absorption band at 815 cm^{-1} , representing the C-O stretching vibration of the epoxide groups, decreases with increasing curing time. The peak intensities after the defined curing times strongly differ between the investigated resin formulations. The intensity of the peak at 815 cm^{-1} of sample Y-3 is decreased by more than the half after 0.5 min of curing and is no longer detectable after 1 min of curing. However, the peak at 815 cm^{-1} of sample Y-3 is still detectable after 1 min of curing and is no longer detectable after 5 min of curing.

The reaction scheme for the polymerization of ELSO in the presence of $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ is displayed in Figure 10. The curing network may be formed by homopolymerization of the epoxide groups. The $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ opens the epoxide ring, which consequently reacts with another epoxide group.

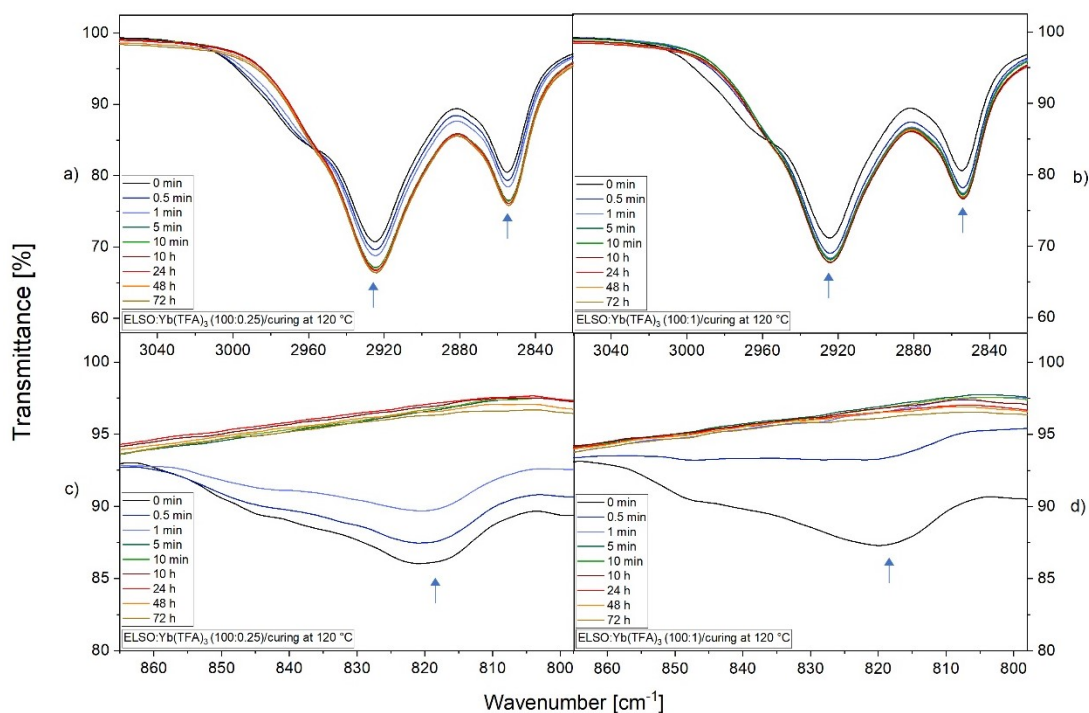


Figure 9: ATR-IR spectrum of various ELSO: $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ formulations 100:0.5 (a, c) and 100:2 (b, d) as determined by ATR-IR spectroscopy during curing at 120 °C

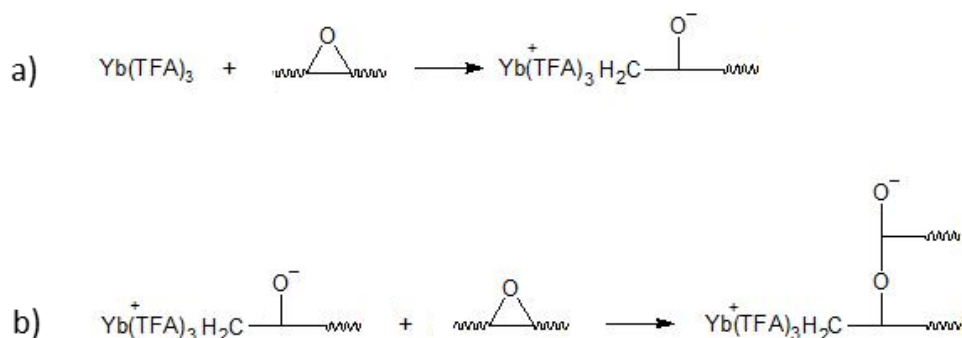
Homopolymerization

Figure 10: Reaction scheme for the polymerization of EL SO with $\text{Yb}(\text{TFA})_3$. After the epoxide ring opens (a), the reaction continues through the homopolymerization of the epoxide groups (b)

7.5.4. Effect of hardener type on thermo-mechanical properties

In Figure 11, the storage modulus of EL SO cured with MTHPA, TETA and $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ (optimized maxing ratios; M-3, T-3, Y-2), respectively, is plotted as a function of temperature. Moreover, the T_g of the different formulations is presented. The highest glass transition temperature (145 °C) and storage modulus at 30 °C (1940 MPa) is achieved by curing EL SO with MTPHA. This is due to the steric ring structure of the MTHPA, which imparts rigidity to the network. Resins containing rigid structures usually exhibit good thermal stability and excellent structural properties (stiffness, strength) due to their ability to restrict polymer chain motions (Campbell 2010; Altuna et al. 2011).

The curing of EL SO with TETA yields a glass transition temperature of 54 °C and a storage modulus of 950 MPa at 30 °C. The properties achieved are due to the chemical structure of TETA, which consists of a long chain (aliphatic amine) without rigid structures. Consequently, the chain mobility is enhanced (especially compared to MTHPA) and a particular mechanical flexibility is given.

The curing of EL SO with $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ yields a glass transition temperature of 12 °C and a storage modulus of 10 MPa at 30 °C. In this case, the epoxide groups of EL SO are cross-linked directly and no hardener is incorporated into the network; because of that, the thermal and mechanical properties are

mainly determined by the number of epoxide groups of ELSO. Since ELSO itself consists of a glycerol and three fatty acids without any rigid structures, the overall thermo-mechanical performance is limited in general.

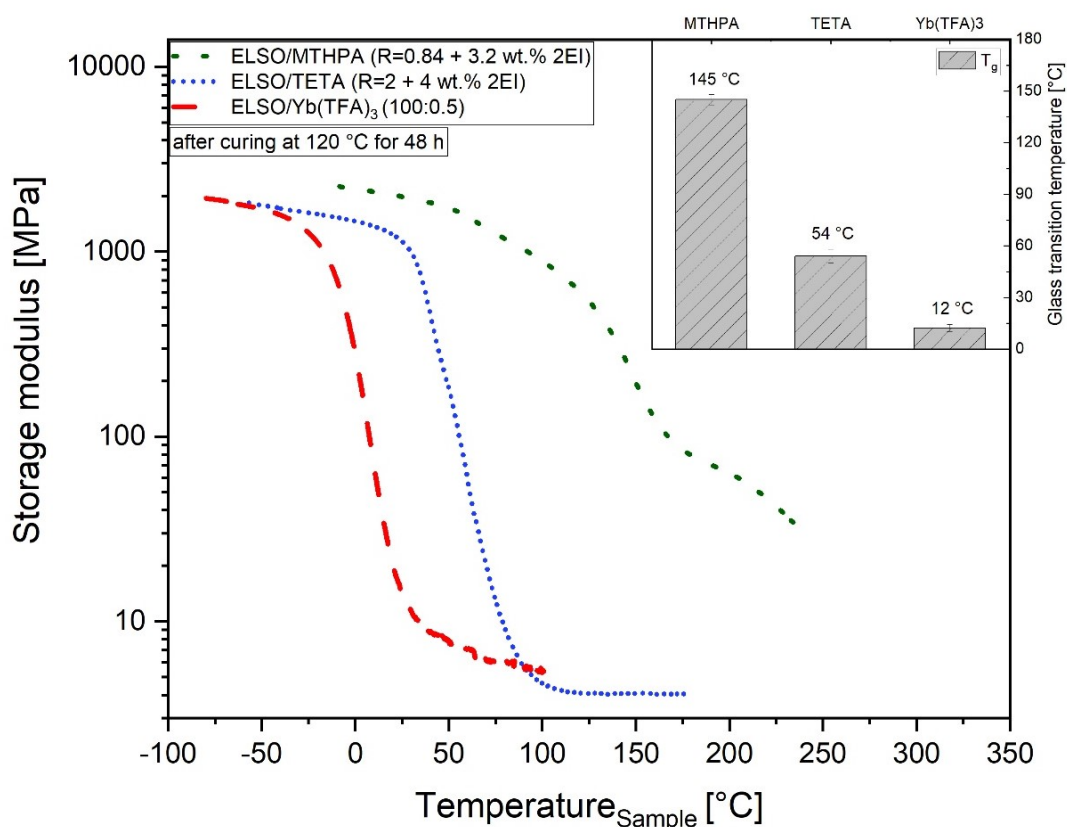


Figure 11: DMA storage modulus plot for different resins (sample M-3: ELSO/MTHPA, $R=0.84$, +3.2 wt.%; sample T-3: ELSO/TETA, $R=2$, +4 wt.% 2EI and sample Y-1: ELSO+ $\text{Yb}(\text{TFA})_3$, 100:0.5) after curing for 48 h at 120 °C

7.6. Summary and conclusions

Within this study, the effect of the hardener type and amount on the curing reaction and the resulting thermal and mechanical performance characteristics of epoxidized linseed oil (ELSO) were analyzed in detail.

The hardener types investigated cover methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) and triethylentetramine (TETA), where 2-ethylimidazol (2EI) was applied as a catalyst or hardener. For comparison purposes, the curing by homopolymerization of the epoxide group in the presence of ytterbium (III) trifluoromethanesulfonate ($\text{Yb}(\text{TFA})_3$) $\text{Yb}(\text{TFA})_3$ as

a catalyst was also investigated. The optimum mixing ratio (ELSO, hardener, catalyst) was determined experimentally by DSC (enthalpy of curing). The curing mechanism was monitored by temperature-controlled infrared spectroscopy in Attenuated Total Reflectance mode (ATR-IR). Measurements were performed on samples produced with stoichiometrically calculated ($R=1$) and experimentally optimized mixing ratios. The thermo-mechanical properties and T_g of the optimized thermosets were analyzed by DMA.

For anhydride cured ELSO, the best mechanical performance was achieved with a molar ratio of $R=0.84$ (+3.2 wt.% 2EI). Accordingly, the resin exhibited a bio-based carbon portion of 58 wt.%. The optimum hardener concentration of $R < 1$ was related to the steric hindrance of the epoxide groups near the triglyceride center. Thus, epoxide groups near the triglyceride center remained unreacted. The optimized resin formulation exhibited a T_g of 145 °C and a storage modulus of 1940 MPa at 30 °C after curing at 120 °C for 48 h.

Besides the conversion of the epoxide groups, side reactions, like the formation of amides (DiCiccio und Coates 2011), were also observed when TETA was applied as a hardener. The amine hardener induced a reaction of primary amino groups with the triglyceride ester groups of the ELSO. Owing to side reactions, the optimum hardener concentration exceeded theoretical concentrations. A full conversion of the epoxide groups and the best mechanical performance were achieved with a molar ratio of $R=2$ (+4 wt.% 2EI) (i.e. bio-based carbon portion of 71 wt.%). The optimized resin formulation exhibited a T_g of 54 °C and a storage modulus of 950 MPa at 30 °C after curing at 120 °C for 48 h.

ELSO was also homopolymerized in the presence of the $Yb(TFA)_3$ catalyst. In this case, only small catalyst concentrations (<1 wt.%) were needed (i.e. bio-based carbon portion of 99.5 wt.%). Side reactions were not observed. The optimized resin formulation (Y-1: ELSO+ $Yb(TFA)_3$, 100:0.5) exhibited a T_g of 12 °C and a storage modulus of 10 MPa at 30 °C after curing at 120 °C for 48 h.

The study reveals that due to steric hindrance, side reactions and/or fast gelation/ vitrification processes, the optimum mixing ratio of hardener and bio-based epoxide resins needs to be determined experimentally. Due to the

highly flexible structure of the triglycerides in vegetable oils, the overall mechanical performance of the resulting resin can be varied in a wide range from soft and flexible to stiff and rigid, depending on the hardener type. A hardener with a rigid chemical structure (such as a cyclic anhydride) is required if the thermoset should exhibit outstanding stiffness and strength, which is typical for the application in composites.

The aspired developments offer new fields of application for bio-based products from semi-flexible and flexible to high-performance application, like coatings or composites.

Consequently, future studies should focus on the synthesis and/or application of (bio-based) hardeners capable of forming rigid networks and those which are also non-toxic and not critical in terms of environmental and safety issues.

7.7. Acknowledgements

This research project is funded by the Austrian Ministry for Transport, Innovation and Technology in framework of the program “Produktion der Zukunft” under contract no. 858688, within the context of the project “Reliable and Sustainable Composite Production for Biobased Components.” The authors acknowledge valuable scientific and technical input from bto-epoxy GmbH (Manfred Sieberer).

7.8. References

Abduh, Muhammad Yusuf; Iqbal, Muhammad; Picchioni, Francesco; Manurung, Robert; Heeres, Hero J. (2015): Synthesis and properties of cross-linked polymers from epoxidized rubber seed oil and triethylenetetramine. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (40), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.42591.

Abduh, Muhammad Yusuf; Iqbal, Muhammad; Picchioni, Francesco; Manurung, Robert; Heeres, Hero J. (2015): Synthesis and properties of cross-linked polymers from epoxidized rubber seed oil and triethylenetetramine. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (40), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.42591.

- Acik, Gokhan (2020): Bio-based Poly(ϵ -caprolactone) from Soybean-Oil Derived Polyol via Ring-Opening Polymerization. In: *J Polym Environ* 28 (2), S. 668–675. DOI: 10.1007/s10924-019-01597-7.
- Acik, Gokhan; Karatavuk, Ali Osman (2020): Synthesis, properties and biodegradability of cross-linked amphiphilic Poly(vinyl acrylate)-Poly(tert-butyl acrylate)s by photo-initiated radical polymerization. In: *European Polymer Journal* 127, S. 109602. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109602.
- Altuna, F. I.; Espósito, L. H.; Ruseckaite, R. A.; Stefani, P. M. (2011): Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2), S. 789–798. DOI: 10.1002/app.33097.
- Anusic, Andrea; Resch-Fauster, Katharina; Mahendran, Arunjunai Raj; Wuzella, Günter (2019): Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. In: *Macromol. Mater. Eng.* 32, S. 1900031. DOI: 10.1002/mame.201900031.
- Biermann, Ursula; Friedt, Wolfgang; Lang, Siegmund; Lühs, Wilfried; Machmüller, Guido; Metzger, Jürgen O. et al. (2000): New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (13), S. 2206–2224. DOI: 10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P.
- Boquillon, N.; Fringant, C. (2000): Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. In: *Polymer* 41 (24), S. 8603–8613. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00256-1.
- Campbell, Flake C. (2010): Structural composite materials. Materials Park, Ohio: ASM Internat.
- Chen, Jianxia; Soucek, Mark D.; Simonsick, William J.; Celikay, Recep W. (2002): Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. In: *Polymer* 43 (20), S. 5379–5389. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00404-4.

- Decostanzi, Mélanie; Lomège, Juliette; Ecochard, Yvan; Mora, Anne-Sophie; Negrell, Claire; Caillol, Sylvain (2018): Fatty acid-based cross-linkable polymethacrylate coatings. In: *Progress in Organic Coatings* 124, S. 147–157. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.001.
- DiCiccio, Angela M.; Coates, Geoffrey W. (2011): Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with epoxides: a chain-growth approach to unsaturated polyesters. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (28), S. 10724–10727. DOI: 10.1021/ja203520p.
- Ding, Cheng; Tian, Guangmao; Matharu, Avtar (2016): Adipic acid – glutaric anhydride – epoxidised linseed oil biobased thermosets with tunable properties. In: *Materials Today Communications* 7, S. 51–58. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.03.004.
- Dupuis, Aurélie; Perrin, François-Xavier; Ulloa Torres, Amelia; Habas, Jean-Pierre; Belec, Lénaik; Chailan, Jean-François (2017): Photo-oxidative degradation behavior of linseed oil based epoxy resin. In: *Polymer Degradation and Stability* 135, S. 73–84. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.021.
- Durbetaki, A. J. (1956): Direct Titration of Oxirane Oxygen with Hydrogen Bromide in Acetic Acid. In: *Anal. Chem.* 28 (12), S. 2000–2001. DOI: 10.1021/ac60120a055.
- Earls, Jim D.; White, Jerry E.; López, Leonardo C.; Lysenko, Zenon; Dettloff, Marvin L.; Null, Marty J. (2007): Amine-cured ω -epoxy fatty acid triglycerides: Fundamental structure–property relationships. In: *Polymer* 48 (3), S. 712–719. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.060.
- Ebnesajjad, Sina (2013): Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. Properties, processing and applications. Amsterdam, Oxford: Elsevier; William Andrew (PDL handbook series / Plastics Design Library).
Online verfügbar unter
<http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10595530>.

- España, J. M.; Sánchez-Nacher, L.; Boronat, T.; Fombuena, V.; Balart, R. (2012): Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). In: *J Am Oil Chem Soc* 89 (11), S. 2067–2075. DOI: 10.1007/s11746-012-2102-2.
- Farkas, Adalbert; Strohm, Paul F. (1968): Imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1), S. 159–168. DOI: 10.1002/app.1968.070120115.
- Galià, Marina; Espinosa, Lucas Montero de; Ronda, Joan Carles; Lligadas, Gerard; Cádiz, Virginia (2010): Vegetable oil-based thermosetting polymers. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112 (1), S. 87–96. DOI: 10.1002/ejlt.200900096.
- Guadagno, Liberata; Vertuccio, Luigi; Sorrentino, Andrea; Raimondo, Marialuigia; Naddeo, Carlo; Vittoria, Vittoria et al. (2009): Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes. In: *Carbon* 47 (10), S. 2419–2430. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.04.035.
- Huang, Yizhou; Tian, Yazhou; Li, Yuanyuan; Tan, Xiaocun; Li, Qing; Cheng, Jue; Zhang, Junying (2017): High mechanical properties of epoxy networks with dangling chains and tunable microphase separation structure. In: *RSC Adv* 7 (77), S. 49074–49082. DOI: 10.1039/c7ra08886h.
- Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology (2012): INTECH.
- Islam, Muhammad Remanul; Hosen Beg, Mohammad Dalour; Jamari, Saidul Shima (2014): Alkyd Based Resin from Non-drying Oil. In: *Procedia Engineering* 90, S. 78–88. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.818.
- Jian, Xin-Yi; An, Xu-Pei; Li, Yi-Dong; Chen, Jia-Hui; Wang, Ming; Zeng, Jian-Bing (2017): All Plant Oil Derived Epoxy Thermosets with Excellent Comprehensive Properties. In: *Macromolecules* 50 (15), S. 5729–5738. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01068.

- Kamboj, Raman; Bhadani, Avinash; Singh, Sukhprit (2011): Synthesis of β -Amino Alcohols from Terminal Epoxy Fatty Acid Methyl Ester. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (13), S. 8379–8383. DOI: 10.1021/ie2005077.
- Kim, Joo Ran; Sharma, Suraj (2012): The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. In: *Industrial Crops and Products* 36 (1), S. 485–499. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.10.036.
- Kousaalya, Adhimoolam Bakthavachalam; Beyene, Shiferaw D.; Ayalew, Beshah; Pilla, Srikanth (2019): Epoxidation Kinetics of High-Linolenic Triglyceride Catalyzed by Solid Acidic-Ion Exchange Resin. In: *Scientific reports* 9 (1), S. 8987. DOI: 10.1038/s41598-019-45458-8.
- La Scala, John; Wool, Richard P. (2005): Property analysis of triglyceride-based thermosets. In: *Polymer* 46 (1), S. 61–69. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.002.
- Lligadas, Gerard; Ronda, Juan C.; Galià, Marina; Cádiz, Virginia (2013): Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. In: *Materials Today* 16 (9), S. 337–343. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.08.016.
- Mahendran, Arunjunai Raj; Aust, Nicolai; Wuzella, Günter; Kandelbauer, Andreas (2012a): Synthesis and Characterization of a Bio-Based Resin from Linseed Oil. In: *Macromol. Symp.* 311 (1), S. 18–27. DOI: 10.1002/masy.201000134.
- Mahendran, Arunjunai Raj; Wuzella, Günter; Kandelbauer, Andreas; Aust, Nicolai (2012b): Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener. In: *J Therm Anal Calorim* 107 (3), S. 989–998. DOI: 10.1007/s10973-011-1585-7.
- Meier, Michael A. R.; Metzger, Jürgen O.; Schubert, Ulrich S. (2007): Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. In: *Chem. Soc. Rev.* 36 (11), S. 1788. DOI: 10.1039/B703294C.

- Miyagawa, Hiroaki; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri; Drzal, Lawrence T. (2004a): Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 1. In: *Macromol. Mater. Eng.* 289 (7), S. 629–635. DOI: 10.1002/mame.200400004.
- Miyagawa, Hiroaki; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri; Drzal, Lawrence T. (2004b): Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 2. In: *Macromol. Mater. Eng.* 289 (7), S. 636–641. DOI: 10.1002/mame.200400003.
- Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. (2000): Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. In: *Macromol. Mater. Eng.* 276-277 (1), S. 1–24. DOI: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W.
- Nikolic, Goran; Zlatkovic, Sasa; Cakic, Milorad; Cakic, Suzana; Lacnjevac, Caslav; Rajic, Zoran (2010): Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 10 (1), S. 684–696. DOI: 10.3390/s100100684.
- O'Donnell, A.; Dweib, M.A.; Wool, R.P (2004): Natural fiber composites with plant oil-based resin. In: *Composites Science and Technology* 64 (9), S. 1135–1145. DOI: 10.1016/j.compscitech.2003.09.024.
- Park, Soo-Jin; Jin, Fan-Long; Lee, Jae-Rock (2004): Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. In: *Materials Science and Engineering: A* 374 (1-2), S. 109–114. DOI: 10.1016/j.msea.2004.01.002.
- Pin, Jean-Mathieu; Sbirrazzuoli, Nicolas; Mija, Alice (2015): From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/anhydride cross-linking. In: *ChemSusChem* 8 (7), S. 1232–1243. DOI: 10.1002/cssc.201403262.
- Seniha Güner, F.; Yağcı, Yusuf; Tuncer Erciyes, A. (2006): Polymers from triglyceride oils. In: *Progress in Polymer Science* 31 (7), S. 633–670. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001.

- Su, W.-F. A.; Chen, K. C.; Tseng, S. Y. (2000): Effects of chemical structure changes on thermal, mechanical, and crystalline properties of rigid rod epoxy resins. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2), S. 446–451. DOI: 10.1002/1097-4628(20001010)78:2<446::AID-APP250>3.0.CO;2-W.
- Tan, S. G.; Ahmad, Z.; Chow, W. S. (2013): Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset. In: *Industrial Crops and Products* 43, S. 378–385. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.07.049.
- Udipi, K. (1979): Epoxidation of styrene–butadiene block polymers. I. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (11), S. 3301–3309. DOI: 10.1002/app.1979.070231116.
- Xia, Ying; Larock, Richard C. (2010): Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. In: *Green Chem.* 12 (11), S. 1893. DOI: 10.1039/C0GC00264J.
- Zini, Elisa; Scandola, Mariastella (2011): Green composites: An overview. In: *Polym Compos* 32 (12), S. 1905–1915. DOI: 10.1002/pc.21224.
- Zlatani, Alisa; Lava, Charlene; Zhang, Wei; Petrovi, Zoran S. (2004): Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. In: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42 (5), S. 809–819. DOI: 10.1002/polb.10737.

8. Publication 3

8.1. Bibliographic information

- Title: High performance thermoset with 100% bio-based carbon content
- Authors:
 - Andrea TODOROVIC¹
 - Yannick BLÖSSL²
 - Gernot ORESKI³
 - Katharina RESCH-FAUSTER¹
- Affiliation:
 1. Institute of Materials Science and Testing of Polymers, Montanuniversitaet Leoben, Otto Glöckel-Strasse 2, 8700 Leoben, Austria
 2. Processing of Composites, Montanuniversitaet Leoben, Franz-Josef Straße 18, 8700 Leoben, Austria
 3. Polymer Competence Center Leoben GmbH, Roseggerstrasse 12, 8700 Leoben, Austria
- Periodical: Polymer Degradation and Stability
- Status: Accepted
- DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109284

Statement with regard to this publication: The manuscript presented here is an adapted accepted manuscript in order to fit the formatting of the thesis and does not necessarily reflect exactly the actually published version.

8.2. Abstract

This paper describes the development of a novel high-performance thermoset based on epoxidized linseed oil and pure crystalline citric acid (CA). Fully bio-based polymer networks are generated and CA is shown to be a very efficient hardener for epoxidized plant oils. Comprehensive processing-structure-property relationships are established and optimum curing parameters are derived. The thermoset's polymer physical property profile (incl. high stiffness and strength) reveals its great potential to substitute petrochemical based resins.

8.3. Introduction and Scope

In recent years, scientific work focuses increased on the development of bio-based thermosets as economic and ecological alternative to conventional petrochemical based materials (Deng et al. 2015; Di Landro und Janszen 2014; Graedel und Howard-Grenville 2005) The main raw material sources for such thermosets are vegetable oils, whereas the C-C double bonds of the triglyceride are functionalized (Islam et al. 2014).

Since epoxy thermosets are well established for various functional and structural applications, the most common method for functionalization is the epoxidation. For the conversion of epoxidized vegetable oils into high-performance thermosets typically cyclic anhydrides or different types of amines are used as hardeners (Boquillon und Fringant 2000; Ebnesajjad 2013; Thakur et al. 2017). However, most of the applied hardeners are critical in terms of environmental and safety issues (Thakur et al. 2017).

Hence, there is significant demand for alternative resin system compositions and curing paths. In this regard, also bio-based hardeners may be considered. It is known that epoxides can react with carboxylic acids and there are several bio-based di- and tricarboxylic acids, such as citric acid (CA) (Sauer et al. 2008). CA, a tricarboxylic acid, is produced commercially by fermentation of sugar-containing resources (Papagianni 2007). However, CA is a solid and mutual insoluble in epoxidized vegetable oils. Thus, CA has been used for converting (bio-based) epoxy resins mostly in the form of an aqueous solution so far. As a result, soft and flexible thermosets were obtained (Altuna et al. 2013; Pawar et al. 2016).

The main objective of the present study is to develop a fully bio-based thermoset from epoxidized linseed oil and CA which exhibits a high stiffness and strength. Specific focus is on optimizing the resin formulation and on investigating the effect of the curing parameters on the material's morphology and mechanical characteristics.

8.4. Materials and preparation of a reactive formulation

Epoxidized linseed oil (ELSO, Figure 1a) was supplied by Kompetenzzentrum Holz GmbH (St. Veit an der Glan, Austria). Details as to the epoxidation procedure are described in Anusic et al. (Anusic et al. 2019). The epoxide equivalent weight (EEW) was determined by titration (hydrogen bromide method) (Durbetaki 1956) and is 175 g/eq.

The hardener citric acid (CA, purity 99.5 %, anhydrous, Figure 1b) was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany).

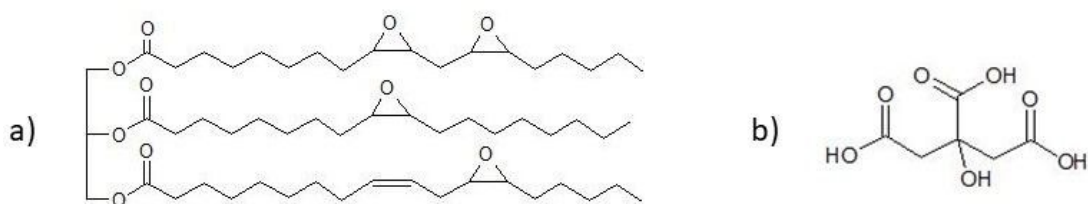


Figure 1: Chemical structure of a) ELSO and b) CA

In the preparation of the ELSO/CA dispersion specific focus was on achieving a homogeneous mixture with excellent quality. Thus, the dispersion process was done in two steps by applying a self-constructed laboratory ball mill set-up. At first crystalline CA was milled into a fine grain powder. Thus, 50 g CA were put in a 350 ml glass jar together with 100 stainless steel balls with a diameter of 10 mm. CA was grinded for 14 h at a rotation speed of 60 rpm. Afterwards the CA powder (particle size: <50 μm) was separated from the grinding balls by a coarse meshed stainless-steel sieve.

At second the CA powder was dispersed in liquid ELSO for 6 h by 60 stainless steel milling balls (diameter of 10 mm) at a rotation speed of 60 rpm. Thus, residual CA agglomerates broke up and a homogeneous distribution of the

particles (particle size: <30 μm) was achieved. The applied mixing ratios are given in Table 1.

Table 1: Mixing ratio of the prepared ELSO/CA dispersions

Sample	ELSO [g] : CA[g]	Molar ratio R [CA/epoxide]
A1	100:20	0.61
A2	100:25	0.76
A3	100:30	0.91
A4	100:32.7	1

8.5. Optimization of the resin formulation

The curing enthalpy of the various resin formulations (samples A1-A4) was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC1, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland). The instrument was calibrated using the onset temperatures of the melting and the melting enthalpy of indium standards. 40 μl aluminium crucibles were used, and the sample weight was 5 ± 1 mg.

Thermograms of the various ELSO/CA formulations (samples A1-4) were recorded in the temperature range between 25 $^{\circ}\text{C}$ and 170 $^{\circ}\text{C}$ under nitrogen atmosphere (gas flow = 50 ml/min). In order to avoid an overlapping of the curing peak of the thermoset and the melting peak of CA ($T_m = 153$ $^{\circ}\text{C}$) the applied heating rate was set to 1 K/min. All evaluations were done according to ISO 11357-5 (curing enthalpy) by using the Mettler Toledo DSC software (STARe, Mettler Toledo GmbH). The presented data represent the average of three measurements.

Figure 2a displays the curing enthalpy of the different ELSO/CA formulations. The highest curing enthalpy (257 J/g) and hence degree of conversion is obtained at a molar ratio of $R = 0.76$. Higher molar ratios of 0.91 and 1 yield curing enthalpies of 245 J/g and 230 J/g, respectively. This may be attributed to the increasing viscosity of the ELSO/CA dispersion with increasing solid content (CA). The increasing viscosity hinders molecular motions and hence decelerates the curing reaction at the beginning of the reaction (deducible from the slope of the curves at the beginning). Moreover, a high initial viscosity also

impairs diffusion controlled curing mechanisms. At a molar ratio of $R = 0.61$ the enthalpy of curing is lowest (220 J/g) which indicates an incomplete conversion of epoxide groups.

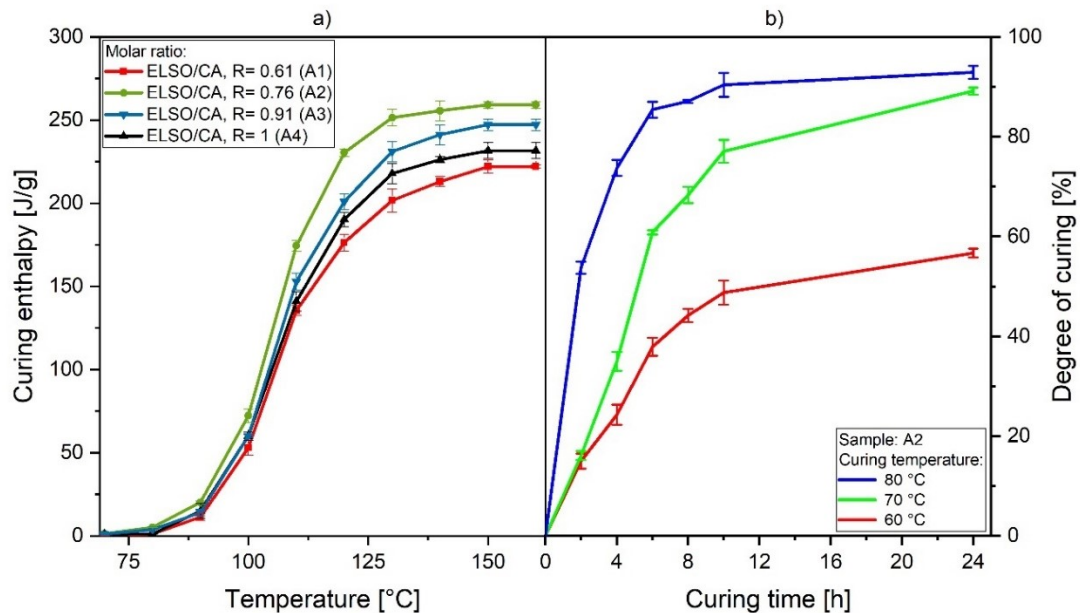


Figure 2: a) Curing enthalpy of various ELSO/CA formulations (A4-1; $R = 1$, 0.91, 0.76 and 0.61) and b) conversion curves at different curing temperatures (A2, 60, 70 and 80 °C, $R = 0.76$) as determined by DSC

As the reaction of ELSO/CA is exothermic (Figure 2a, curing enthalpy: 257 J/g), the generated temperature during the curing reaction was monitored. To derive the optimum process parameters samples with a thickness of ~4 mm (=thickness of the multipurpose specimens for tensile testing) were prepared. Thus 15 g of the optimized formulation (sample A2, $R = 0.76$) were poured in aluminum dishes with a diameter of 50 mm and cured to plates in a preheated drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, AT) at temperatures of 80, 90, 100 and 120 °C, respectively. The resin temperature during the curing reaction was recorded using the data acquisition system TC-08 (Omega Engineering GmbH, Deckenpfronn, Germany) in combination with type K thermocouples (Omega Engineering GmbH, Deckenpfronn, Germany). The measuring tip of the thermocouple was placed inside the mixture in the middle of the aluminum dish (Figure 3). The data acquisition was stopped after

the temperature reached a constant level which was equivalent to the temperature of the curing oven.

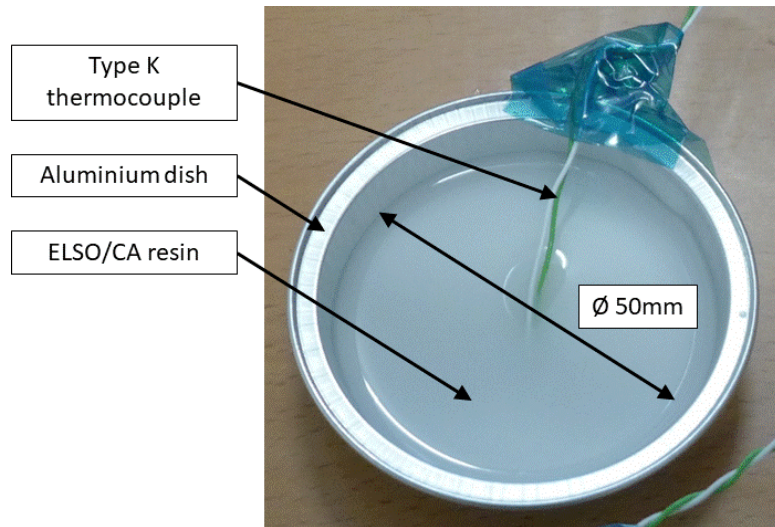


Figure 3: Measurement set-up for determining the resin temperature during curing ELSO with CA

The results are presented in Figure 4. At a curing temperature of 80 °C the resin exhibits a constant temperature of 80 °C. At higher curing temperatures the resin temperature increases and exceeds the oven temperature for ~20 min. This effect is attributable to the strong exothermic reaction between ELSO and CA. At higher degrees of conversion (i.e. decreasing amount of epoxide groups), the reaction enthalpy decreases and the resin temperature equals the oven temperature. With increasing curing temperature, the initial reaction speed increases which also increases the resin temperature.

A curing temperature of 90 °C leads to a maximum resin temperature of 155 °C, which exceeds the melting temperature of CA (153 °C).

At a curing temperature of 100 °C and 120 °C the resin temperature reaches up to 190 °C and 225 °C, respectively, which exceeds the decomposition temperature of CA (175 °C). During the decomposition of CA, acetic acid and water are formed. At higher temperature also methyl maleic anhydride and carbon dioxide is formed (Foye 1980; Samper et al. 2012). The obtained

results indicate that the curing reaction is not controllable at curing temperatures ≥ 90 °C.

Consequently, during the initial phase of the cross-linking reaction a curing temperature of ≥ 90 °C is not suitable for the investigated resin formulation.

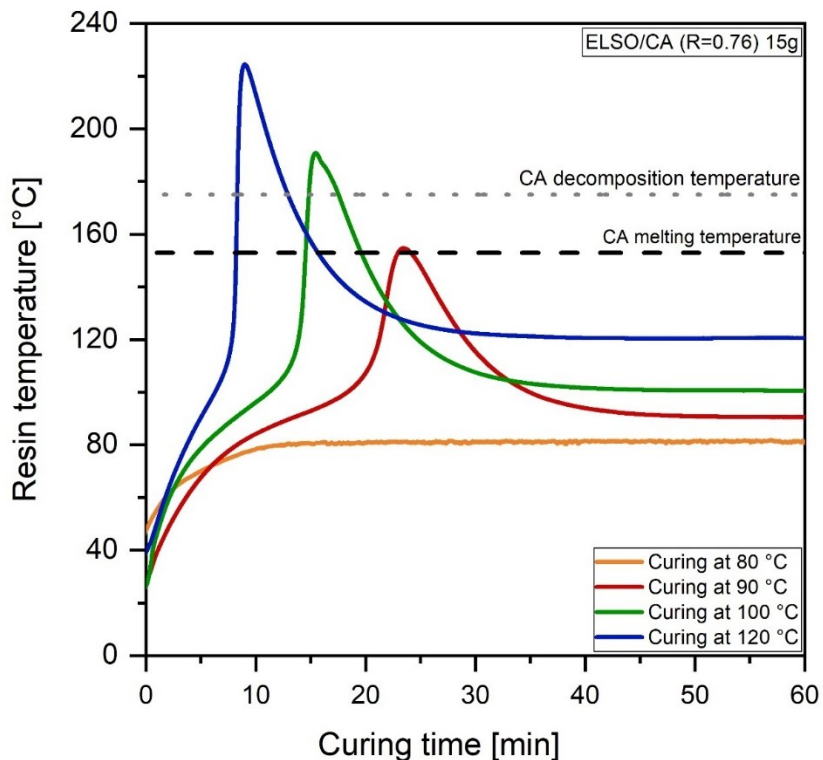


Figure 4: Resin temperature of the optimized ELSO/CA formulation ($R = 0.76$) as a function of the curing time during curing at 80, 90, 100 and 120°C

Figure 5 shows the effect of the curing temperature (80, 90, 100 and 120 °C; curing time 24 h) on the optical appearance of the ELSO/CA thermoset.

At a curing temperature of 80 °C the thermoset exhibits a white/hazy appearance. This is attributable to unreacted CA particles (Figure 2b (DSC) and 6 (IR)) which cause light scattering.

At higher curing temperatures the thermoset becomes partly translucent and yellow, whereas the colour saturation increases with increasing temperature.

At curing temperatures of 90, 100 and 120 °C the melting temperature of CA is reached. Moreover, an increasing curing temperature yields a stronger conversion of CA in less time. Both aspects cause the initial yellow colour of pure ELSO to appear stronger and diminish light scattering (i.e. sample gets translucent).

The samples cured at 120 °C exhibit brown spots and inclusions. By thermogravimetical analysis and DSC it was ascertained that pure ELSO is stable at temperatures of up to 230 °C. Thus, the brown spots most likely represent degradation products from the decomposition of CA (Wyrzykowski et al. 2011).

Consequently, in order to enable reproducible curing conditions, the curing temperature (at least the pre-curing temperature) should not exceed 80 °C.

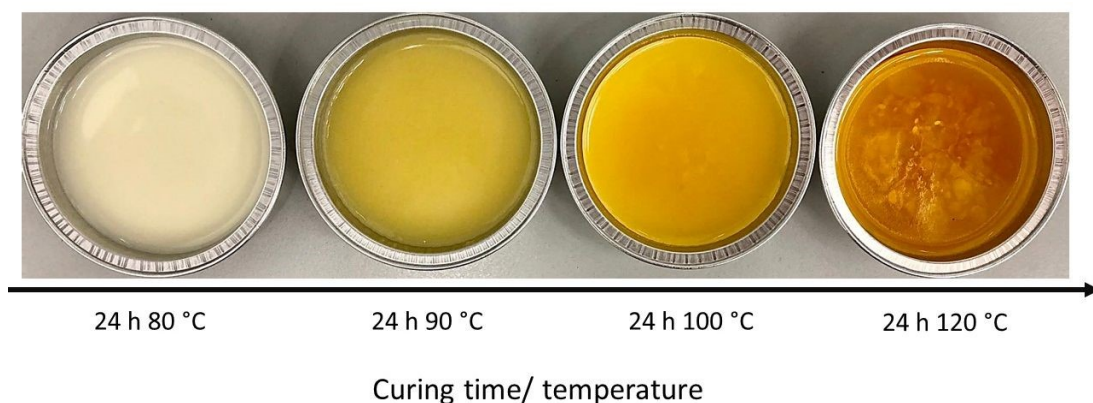


Figure 5: Effect of the curing temperature (80, 90, 100 and 120°C) on the optical appearance of the ELSO/CA thermoset ($R = 0.76$) after curing for 24 h.

To investigate the degree of conversion at different curing temperatures/times the optimized resin formulation ($R = 0.76$) was cured isothermally in the DSC device (DSC1, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland). Samples with a weight of 5 ± 1 mg were cured at either 60, 70 or 80 °C for 2, 4, 6, 8, 10 and 24 h, respectively. The curing time was selected according to pretests (no measurable change of the curing enthalpy after 24 h). Afterward the degree of cure was derived from the residual enthalpy of curing which was determined by dynamic DSC measurements according to the procedure described above.

The resulting conversion curves are given in Figure 2b. The initial reaction speed increases with increasing curing temperature. This is attributable to an increasing mobility of the reactants with increasing temperature. After curing for 6 h at 80 °C the degree of conversion is already 90 %. Thus, a gel state is reached, where the reaction becomes diffusion controlled and the reaction speed is reduced. At lower curing temperatures the gel state is reached later, which explains the higher reaction speed at curing temperatures of 60 and 70 °C than at 80 °C after 6 h of curing. Nevertheless, the overall degree of conversion after curing for 24 h at 70 and 80 °C is rather similar (89 % and 93 %, respectively). On the contrary the degree of conversion is only 56 % after curing for 24 h at 60 °C.

8.6. Cross-linking mechanism of the ELSO/CA formulation

The cross-linking mechanisms of the ELSO/CA (sample A2, R = 0.76) resin were investigated in detail by temperature-controlled Fourier-transform Infrared (FTIR) Spectroscopy (Spectrum Two instrument, Perkin Elmer, Waltham, USA) in Attenuated Total Reflection (ATR) mode. According to the results discussed above (Figures 4 and 5) a curing temperature of 80 °C was selected. An uncured resin droplet was applied on the preheated (80 °C) diamond mounted ATR crystal and cured for 24 h. A monolithic diamond crystal with a resolution of 4 cm⁻¹ (Gladi-ATR Vision, Pike Technologies, Madison, USA) was used for the measurements. Spectra in the wavelength range between 4000 and 400 cm⁻¹ were recorded at intervals of 30 seconds. The recorded spectra were corrected for the background, for the wavelength dependent penetration depth of the evanescent wave and for the baseline by the Spectrum software v.5.3.1 (Perkin Elmer). Unfortunately, the spectra could not be normalized since all absorption bands of the spectra were affected by the curing reaction.

Figure 6a shows ATR-IR spectra in the wavenumber range between 2500 cm⁻¹ and 3700 cm⁻¹. The absorption band at 3500 cm⁻¹, which represents the stretching vibration of the OH group, increases with increasing curing time. This is attributable to the reaction between COOH and epoxide groups. This indicates that epoxide groups were ring-opened with COOH groups whereas new OH groups are formed.

Figure 6b shows ATR-IR spectra in the wavenumber range between 1660 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} . The absorption band around 1728 cm^{-1} , which represents the CO vibration of the ester linkage, increases with increasing curing time. This indicates that the cross-linking of ELSO with CA involves an esterification reaction.

Figure 6c shows ATR-IR spectra in the wavenumber range between 700 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} . The absorption bands at 1157 cm^{-1} and 1148 cm^{-1} , corresponding to the CO vibration of the ester and ether linkages, increase with increasing curing time. This indicates that the cross-linking of ELSO with CA involves esterification and also etherification reactions. The reaction mechanisms are depicted in Figure 7 in detail. The reaction between ELSO and CA starts with an initiation reaction and the formation of a OH group, which in turn reacts with another COOH (esterification) or epoxide group (etherification). The absorption bands at 915 cm^{-1} and 830 cm^{-1} , which represent the CO and COC stretching vibrations of the epoxide group, decrease with increasing curing time. They represent the ring opening (co)polymerization of the epoxide groups.

The intensities of the absorption bands at 1157 cm^{-1} and 1148 cm^{-1} (CO vibration of the ester and ether linkages formed during curing) are increased by more than the half after 1 h of curing. Also, the intensity of the absorption band at 915 cm^{-1} (CO stretching of the epoxide group of ELSO) is decreased by more than the half after 1 h of curing. However, this absorption band is still detectable after 24 h of curing.

Thus, even 24 h of curing at 80 °C yield a thermoset which exhibits unreacted epoxide groups. This is in good agreement with the DSC results regarding the degree of conversion after curing for 24 h at 80 °C (93 %, Figure 2b).

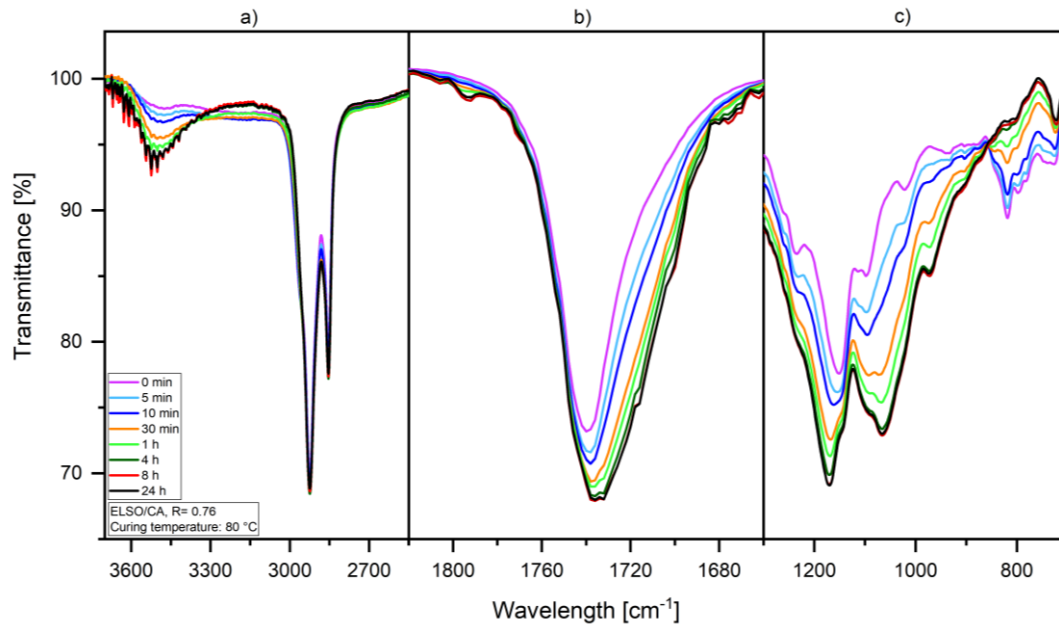


Figure 6: ATR-IR spectrum of the ELSO/CA ($R = 0.76$) formulation as determined by ATR-IR spectroscopy during the curing at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

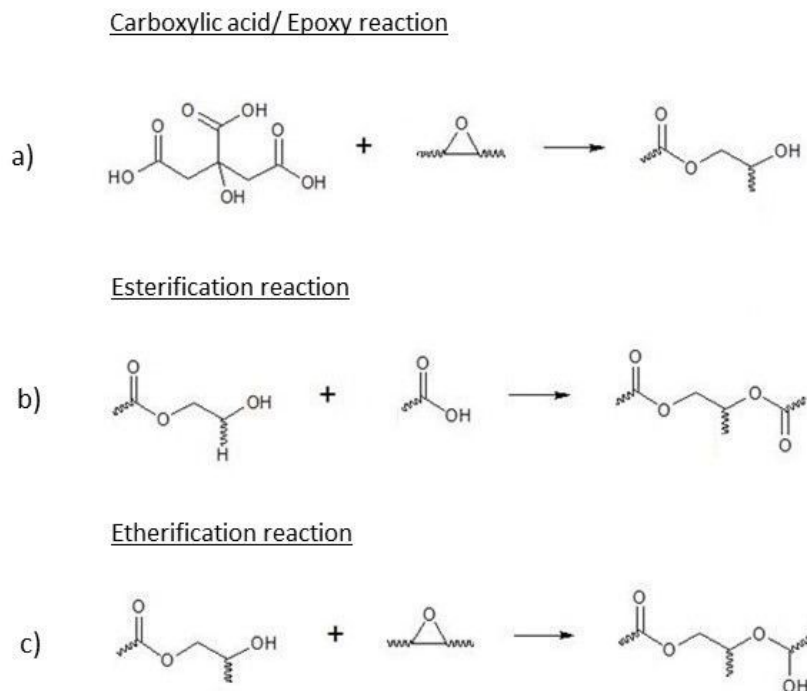


Figure 7: Possible reaction scheme for the polymerization of ELSO with CA. After (a) epoxide ring opening the reaction continues by (b) esterification and (c) etherification reactions

8.7. Curing parameters-structure property relationship

8.7.1. Curing parameters and specimen preparation

The optimized ELSO/CA formulation ($R = 0.76$) was filled into the intervening space of a self-constructed aluminum sheet die (dimension of $250 \times 250 \times 4 \text{ mm}^3$) whereas the dies' edges were covered with silicon strings to achieve good sealing. The inner surfaces of the moulds were covered with Kapton polyimide films (Krempel GmbH, Vaihingen an der Enz, Germany) to achieve good surface quality.

Afterwards the resin was cured to plates (vertical storage of the dies) in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, AT). The applied curing temperatures and times (pre-curing and post-curing) are given in Table 2. The plate's degree of cure could not be determined by DSC, because the reaction enthalpy was too low.

Table 2: Curing parameters (pre-curing and post-curing temperatures and times) for preparing ELSO/CA ($R = 0.76$) plates

Curing conditions	Pre-curing time + temperature	Post-curing time + temperature
C1	24 h 60 °C	-
C2	24 h 60 °C	24 h 120 °C
C3	24 h 70 °C	-
C4	24 h 70 °C	24 h 120 °C
C5	24 h 80 °C	-
C6	24 h 80 °C	24 h 80 °C
C7	24 h 80 °C	24 h 100 °C
C8	24 h 80 °C	24 h 120 °C
C9	10 h 80 °C	24 h 120 °C
C10	24 h 80 °C	48 h 120 °C
C11	24 h 80 °C	24 h 140 °C

Specimens for Dynamic Mechanical Analysis with dimensions of $30 \times 4 \times 1.5 \text{ mm}$ were sawed out from the cured plates by a laboratory saw (MUTRONIC

Diadisc 5200, MUTRONIC Präzisionsgerätebau Gmbh. & Co. KG, Rieden am Forggensee, Germany). Multipurpose specimens (type 1A, ISO 527-1) were milled out from the cured plates by a milling machine (PC Mill 55, EMCO GmbH, Hallein, Austria).

8.7.2. Thermo-mechanical properties

The thermo-mechanical properties and the T_g of the prepared ELSO/CA plates were analysed by DMA (DMA861^e, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH). The measurements were carried out in tensile mode by applying a constant sinusoidal strain amplitude at a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. The path length was 3 μm . Scans were run in a temperature range from -50 to 180 °C at a heating rate of 2 K/min. Storage modulus (E') and loss factor ($\tan \delta$) were evaluated as a function of the sample temperature. The T_g was evaluated from the peak maximum temperature of the loss factor curve ($\tan \delta$). The number of replicate measurements was two.

Figure 8a shows the effect of the pre-curing temperature (60, 70 and 80 °C, for 24 h each) and post-curing time (0 and 24 h, respectively) at 120 °C on the storage modulus curves. The corresponding T_g are shown in Figure 8c. If no post-curing is applied, the modulus and the T_g increase with increasing curing temperature.

Post-curing yields a further increase of the modulus and the T_g . This is in good agreement with the results from IR spectroscopy, which revealed an incomplete conversion of epoxide groups after curing at 80 °C for 24 h. Irrespective of the pre-curing temperature, all post-cured samples exhibit roughly the same storage moduli at ambient temperature (1380 MPa). Nevertheless, above the T_g , the modulus is slightly higher for samples which were pre-cured at 80 °C, than for samples which were pre-cured at 60 or 70 °C. This indicates a slightly higher degree of conversion in the samples which were pre-cured at 80 °C and correlates with the T_g as a measure of the degree of curing which is also highest for this sample (82 °C). However, the overall effect of the pre-curing temperature on the T_g of samples which also underwent post-curing is rather small.

Figure 8b presents storage modulus curves of samples which were pre-cured at 80 °C. Parameter variations include the pre-curing times (10 and 24 h) and

the post-curing temperatures (80, 100, 120 and 140 °C) at post-curing times of 24 and 48 h. The corresponding T_g are shown in Figure 8d. Again, the storage moduli below and above T_g are not significantly affected by the curing parameters. However, the T_g increases with increasing the post-curing temperature from 80 to 120 °C (pre-curing and post-curing for 24 h). A further increase of the post-curing temperature to 140 °C yields a decrease in the T_g . This indicates a temperature-induced degradation of the thermoset.

The highest storage modulus at 25 °C (1380 MPa) and T_g (82 °C) were observed after pre-curing for 24 h at 80 °C followed by post-curing of 24 h at 120 °C. The storage moduli at 25 °C and T_g are almost identical after 24 h and 48 h of post-curing at 120 °C. This shows that the conversion is completed after 24 h of post-curing at 120 °C. A pre-curing for 10 h at 80 °C followed by post-curing for 24 h at 120 °C is not sufficient to receive a full conversion

With regard to literature the storage modulus and the T_g of the developed system are rather high for a bio-based epoxy thermoset. For example, Altuna et al. describe an anhydride cured epoxy thermoset with a storage modulus of 1140 at 30 °C and a T_g of 57 °C. However, the bio-based carbon content of this system is only approx. 55 % (Altuna et al. 2011).

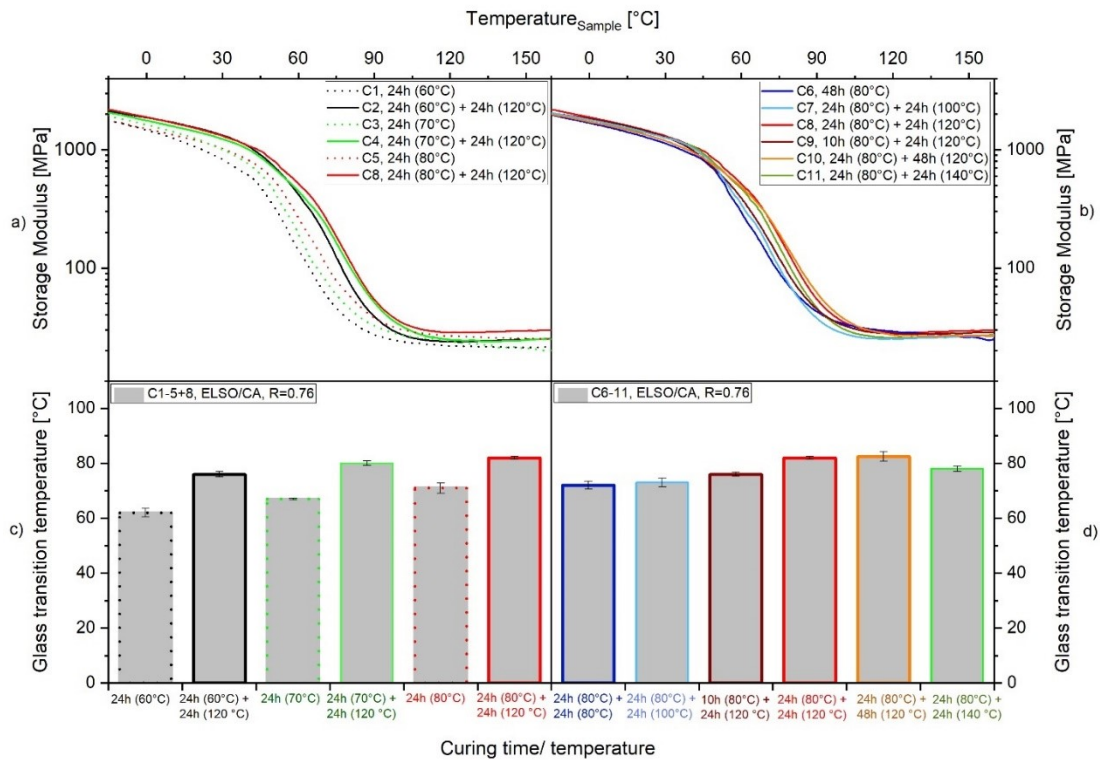


Figure 8: Storage modulus plots of the ELSO/CA thermoset ($R = 0.76$): a) effect of the pre-curing temperature along with and without post-curing for 24 h at 120 °C and b) effect of the pre-curing time at 80 °C along with different post-curing times and temperatures; c) and d) outline the corresponding T_g

8.7.3. Mechanical properties

The mechanical properties (Young's modulus, tensile strength and elongation at break) were determined by tensile testing. Tensile tests were done according to DIN EN ISO 527-1 on a universal testing machine (Zwick Z010, Zwick/Roell GmbH & Co. KG, DE) using pneumatic grips. Stress–strain curves were recorded by applying a crosshead speed of 1 mm/min and a free clamping length of 115 mm at standardized thermal environment (23 °C, 50 % r.h.). The strain was measured by classic displacement transducers with a displacement of 50 mm. The Young's modulus (secant modulus) was evaluated in the elongation range between 0.05 and 0.25 %. Moreover, the tensile strength and the elongation at break were evaluated. The data are summarized in Table 3 and represent the average of five measurements. Due

to the incomplete conversion of epoxide groups after pre-curing for 24 h at 60, 70, and 80 °C (see Figure 8), the mechanical properties of these samples are not listed.

Considering the standard deviation, the overall effect of the pre-curing temperature on the mechanical characteristics is rather small, which correlates excellent with the results from DMA measurements (storage moduli at ambient temperature are not significantly affected by the curing parameters). The Young`s modulus is around 1100 MPa. The tensile strength is ~25 MPa and the elongation at break ranges between 4 % and 5 %.

The highest Young`s modulus (1140 MPa) and tensile strength (27 MPa) were observed for the thermoset which was pre-cured for 24 h at 80 °C and post-cured for 24 h at 120 °C. The mechanical properties are almost identical after 24 h and 48 h of post-curing at 120 °C. Hence, the conversion is completed after 24 h of pre-curing at 80 °C and 24 h of post-curing at 120 °C.

Table 3: Young`s modulus, tensile strength and elongation at break of ELSO/CA samples after different curing conditions

Curing conditions	Tensile modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]
24 h 60 °C + 24 h (120 °C)	1060±20	24±1	4.7±0.4
24 h 70 °C+ 24 h (120 °C)	1120±30	26±1	4.1±0.6
24 h 80 °C+ 24 h (120 °C)	1140±40	27±1	4.3±0.2
10 h 80 °C+ 24 h (120 °C)	1030±30	25±1	4.4±0.5
24 h 80 °C+ 48 h (120 °C)	1080±30	26±1	5.3±0.1

8.7.4. Sample morphology

The morphology of the fracture surface after tensile testing was investigated by scanning electron microscopy (SEM) on a Tescan-Vega-II (TESCAN, Brno, CZ). The specimens were fixed on an adhesive carrier, partly covered with a conductive lacquer and sputtered with gold with a sputter coater

SCD005 (BalTec MaschinenbauAG, Pfäffikon, CH). SEM images were recorded in secondary electron mode at an electrical voltage of 5 kV.

Representative results are shown in Figure 9. After the pre-curing procedure the surface exhibits various dark spots (Figures 9a-c). These spots may represent signs of unreacted CA particles which break out during fracture and leave behind pores/holes in the thermoset. The pore size and quantity decrease with increasing pre-curing temperature. This shows that more CA is converted at higher pre-curing temperatures, which correlates excellent with the results from DMA measurements (increasing T_g (i.e. degree of conversion) with increasing pre-curing temperature).

After post-curing at 120 °C for 24 h (Figure 9d-f and 9h) or 48 h (Figure 9g) the pore size and quantity decrease for all samples, which is attributable to the further reaction between ELSO and CA. The reaction during the post-cure is independent of the pre-curing time as can be seen in Figure 9f (24 h at 80 °C) and Figure 9h (10 h at 80 °C). Significant morphological differences between the samples are no longer discernible (i.e. no effect of the pre-curing temperature or time). This accords with the results from thermo-mechanical and mechanical testing, where these samples exhibited similar characteristics.

Nevertheless, even after 24 h of post-curing at 120 °C dark spots are still present. Most likely, they are attributable to defects or inclusions.

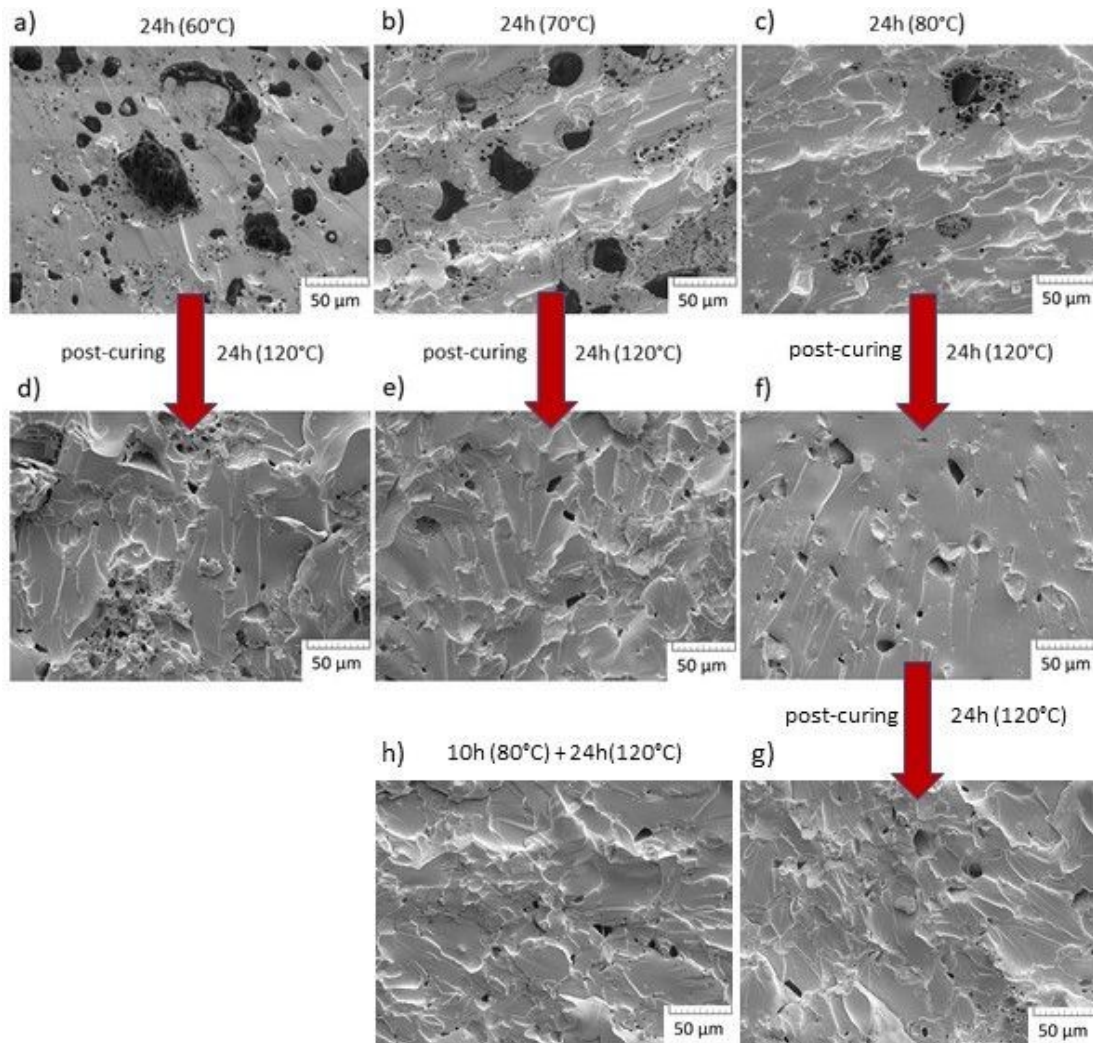


Figure 9: Representative SEM images of ELSO/CA ($R = 0.76$) tensile specimen fracture surfaces (variation of curing parameters)

8.8. Summary and conclusions

In this study the formulation and curing of a 100 % bio-based thermoset based on epoxidized linseed oil (ELSO) and pure crystalline citric acid (CA) were described and discussed. The effect of the material formulation and curing parameters on the resulting morphology and thermo-mechanical and mechanical material properties were addressed in detail.

A mixture of ELSO and CA was grinded and homogenized in a ball mill. The highest degree of conversion (enthalpy of curing determined by DSC) was obtained by applying an ELSO:CA mixing ratio of 100:25 ($R = 0.76$).

The reaction between ELSO and CA was found to cause a significant temperature increase in the resin if the initial curing temperature is ≥ 90 °C. Thus, in order to avoid degradation of CA and to enable reproducible curing conditions, the curing temperature (at least the pre-curing temperature) for ELSO/CA formulations is recommended to be ≤ 80 °C. The general curing reaction was monitored by temperature-controlled IR spectroscopy and involved esterification and etherification reactions. However, DSC measurements and IR spectroscopy revealed that the resin is not fully converted after curing for 24 h at 80 °C. Thus, the curing parameters (pre- and post-curing temperatures and/or times) were varied systematically. The different plates were analyzed by means of SEM (morphology), DMA (storage modulus and glass transition temperature) and tensile tests (Youngs-Modulus, tensile strength and elongation at break). Curing parameters-structure-property relationships were established and optimum curing parameters were derived.

Thermoset plates which were cured with the optimized curing conditions (pre-curing for 24 h at 80 °C followed by post-curing for 24 h at 120 °C) exhibited a glass transition temperature of 82 °C and a storage modulus of 1380 MPa. Thus, CA was shown to be a very efficient hardener for epoxidized plant oils, yielding a high-performance thermoset with a bio-based carbon fraction of 100 %. The thermoset's polymer physical property profile reveals its great potential to substitute petrochemical based materials. The next step will be the use of the developed thermoset formulation for producing natural fiber composites.

8.9. Acknowledgement

The research project is funded by the Austrian Ministry for Transport, Innovation and Technology in frame of the program "Produktion der Zukunft" under contract no. 858688, within the context of the project "Reliable and Sustainable composite production for Biobased Components".

8.10. References

- Altuna, F. I.; Espósito, L. H.; Ruseckaite, R. A.; Stefani, P. M. (2011): Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2), S. 789–798. DOI: 10.1002/app.33097.
- Altuna, Facundo I.; Pettarin, Valeria; Williams, Roberto J. J. (2013): Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. In: *Green Chem.* 15 (12), S. 3360. DOI: 10.1039/c3gc41384e.
- Anusic, Andrea; Resch-Fauster, Katharina; Mahendran, Arunjunai Raj; Wuzella, Günter (2019): Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. In: *Macromol. Mater. Eng.* 304 (7), S. 1900031. DOI: 10.1002/mame.201900031.
- Boquillon, N.; Fringant, C. (2000): Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. In: *Polymer* 41 (24), S. 8603–8613. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00256-1.
- Deng, Jun; Liu, Xiaoqing; Li, Chao; Jiang, Yanhua; Zhu, Jin (2015): Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). In: *RSC Adv.* 5 (21), S. 15930–15939. DOI: 10.1039/C5RA00242G.
- Di Landro, Luca; Janszen, Gerardus (2014): Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix. In: *Composites Part B: Engineering* 67, S. 220–226. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.07.021.
- Durbetaki, A. J. (1956): Direct Titration of Oxirane Oxygen with Hydrogen Bromide in Acetic Acid. In: *Anal. Chem.* 28 (12), S. 2000–2001. DOI: 10.1021/ac60120a055.
- Ebnesajjad, Sina (2013): Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. Properties, processing and applications. Amsterdam, Oxford: Elsevier; William Andrew (PDL handbook series / Plastics Design Library).

- Online verfügbar unter
<http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10595530>.
- Foye, William O. (1980): Comprehensive organic chemistry. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 69 (6), S. 753–754. DOI: 10.1002/jps.2600690651.
- Graedel, Thomas; Howard-Grenville, Jennifer A. (2005): Greening the industrial facility. Perspectives, approaches, and tools. Boston, MA: Springer Science+Business Media Inc. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10228644>.
- Islam, Muhammad Remanul; Hosen Beg, Mohammad Dalour; Jamari, Saidul Shima (2014): Alkyd Based Resin from Non-drying Oil. In: *Procedia Engineering* 90, S. 78–88. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.818.
- Papagianni, Maria (2007): Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. In: *Biotechnology advances* 25 (3), S. 244–263. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.01.002.
- Pawar, Manisha; Kadam, Aparna; Yemul, Omprakash; Thamke, Viresh; Kodam, Kisan (2016): Biodegradable bioepoxy resins based on epoxidized natural oil (cottonseed & algae) cured with citric and tartaric acids through solution polymerization: A renewable approach. In: *Industrial Crops and Products* 89, S. 434–447. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.05.025.
- Samper, M. D.; Fombuena, V.; Boronat, T.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. (2012): Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides. In: *J Am Oil Chem Soc* C44, S. 231. DOI: 10.1007/s11746-012-2041-y.
- Sauer, Michael; Porro, Danilo; Mattanovich, Diethard; Branduardi, Paola (2008): Microbial production of organic acids: expanding the markets. In: *Trends in biotechnology* 26 (2), S. 100–108. DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.11.006.

Thakur, Vijay Kumar; Thakur, Manju Kumari; Kessler, Michael R. (2017): Handbook of Composites from Renewable Materials. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

9. Publikation 4

9.1. Bibliographic information

- Title: High performance composite with 100 % bio-based carbon content produced from epoxidized linseed oil, citric acid and flax fiber reinforcement

- Authors:
 - Andrea TODOROVIC¹
 - Yannick BLÖSSL²
 - Gernot ORESKI³
 - Katharina RESCH-FAUSTER¹

- Affiliation:
 4. Institute of Materials Science and Testing of Polymers, Montanuniversitaet Leoben, Otto Glöckel-Strasse 2, 8700 Leoben, Austria
 5. Processing of Composites, Montanuniversitaet Leoben, Franz-Josef Straße 18, 8700 Leoben, Austria
 6. Polymer Competence Center Leoben GmbH, Roseggerstrasse 12, 8700 Leoben, Austria

- Periodical: submitted (Composite Part A: Applied Science and Manufacturing)

Statement with regard to this publication: The manuscript presented here is an adapted accepted manuscript in order to fit the formatting of the thesis and does not necessarily reflect exactly the actually published version.

9.2. Abstract

This paper describes the production of a high-performance composite with a bio-based carbon content of 100 %. The material is based on epoxidized linseed oil (cured by crystalline citric acid) and flax fiber reinforcement and manufactured via hand layup followed by vacuum bagging. Specific focus is on evaluating the effect of fiber moisture on the thermoset's chemical structure and the overall composite's morphology and mechanical characteristics. Pre-drying of the fibers is shown to be essential in order to maximize the composite's performance. The inherent fiber moisture content (~8 wt.%) adversely affects the resin's curing reaction and moreover causes a significant porosity within the composite (resulting from water vaporization and hindered consistent impregnation).

9.3. Introduction and Scope

In recent years, composites based on renewable resources are becoming interesting and important as economic and ecological alternative to conventional composites produced from synthetic fibers and petrochemical-based matrix materials (Pickering et al. 2016; Zini und Scandola 2011; Summerscales et al. 2010, Di Landro and Janszen 2014; Mohanty 2005). By combining natural fibers and bio-based matrix materials, composites with a high bio-biased carbon content are obtained, which represent the next generation of sustainable high-performance composites (Mohanty et al. 2002; Mann et al. 2020).

Since epoxy thermosets are well established for various functional and structural applications, much effort has been directed towards the development of an appropriate bio-based epoxy resin (Yin et al. 2019, Jin et al. 2017). Renewable natural resources, such as plant oils, have attracted interest as building blocks for epoxy resins because of their environment-friendly nature and ability to be epoxidized easily (Jin et al. 2015; Ortiz et al. 2020). To transform the epoxidized plant oils into a thermoset, various curing agents can be applied. However, typical commercial curing agents, like amines, amides, acid anhydrides and phenols are petroleum-based. Hence, thermosets with a low bio-based carbon content were obtained (Ma et al. 2014; Lascano et al. 2019; Li et al. 2007). As bio-based hardeners, citric acid (CA),

sebacic acid and thioglycolic acid were investigated so far. As a result of their high activation energy, the achieved cross-linking density with epoxidized plant oils is rather low, whereby the final thermoset's mechanical performance are rarely satisfactory (Baroncini et al. 2016; Altuna et al. 2013; Mashouf Roudsari et al. 2014; Jaillet et al. 2013).

However, in a previous publication the authors for this paper describe a high-performance thermoset with a bio-based carbon content of 100 % by cross-linking epoxidized linseed oil (ELSO) with citric acid as curing agent. In general, CA was shown to be a very efficient hardener for epoxidized plant oils. The major drawback of CA is its insolubility in epoxidized plant oils. Thus, the ELSO/CA mixture was used as a dispersion (Anusic et al. 2020).

The main objective of the present study is to use this thermoset to produce a fully bio-based composite, which exhibits a high stiffness and strength, by applying woven flax fiber fabrics reinforcement. Flax fibers typically exhibit a moisture content of 10 wt.% (Lu and van Vuure 2019). Thus, specific focus is on evaluating the effect of moisture on the thermoset's and composite's morphology and mechanical properties. Moreover, distinct processing-structure-property relationships are established.

9.4. Experimental

9.4.1. Raw materials

Epoxidized linseed oil (ELSO) (epoxide equivalent weight (EEW) = 175 g/eq) was supplied by Kompetenzzentrum Holz GmbH (St. Veit an der Glan, AT). Details concerning the ELSO preparation are described in Anusic et al. (Anusic et al. 2019).

The hardener citric acid (CA) (purity 99.5 %, anhydrous) was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, DE). The woven flax-fiber fabric (Biotex Flax, 2/2 Twill) with a density of 400 g/m² was purchased from Composites Evolution (Chesterfield, UK).

9.4.2. Preparation of reactive resins and thermoset plates

Since CA is a solid, specific focus was on achieving a homogeneous ELSO/CA dispersion with a small CA particle size.

Thus, a self-constructed laboratory ball mill set-up was applied. At first 100 g crystalline CA were put in an 800 ml stainless steel container together with 1 g of fumed silica (Epinal HDK, bto epoxy GmbH, Amstetten, Austria), as anti-caking agent and thickening agent with thixotropic properties, and 300 aluminium oxide (Al₂O₃) grinding balls (diameter: 10 mm) as grinding media. CA was grinded for 24 h at a rotation speed of 52 rpm. The grinded CA powder (particle size: <150 µm) was separated from the grinding balls and added to liquid ELSO (ELSO/CA 100:25, molar ratio R=0.76). In addition, 0.5 m-% of a bio-based air release additive (Epinal EL 12.42, bto epoxy GmbH, Amstetten, Austria) was added, which facilitates the degassing of the liquid resin system before processing while not participating in the curing reaction. Afterwards 700 g of the ELSO/CA suspension were dispersed for 4 h using Al₂O₃ grinding balls with diameters of 10 mm and 15 mm (200 + 100 pcs) (mill rotation speed = 52 rpm, resulting particle size: <60 µm). The temperature of the ELSO/CA dispersion during the wet grinding was monitored and did not exceed 26 °C. Thus, no pre-curing took place during the preparation process (Anusic et al. 2020).

To investigate the effect of water on the resin conversion and consequently its final performance properties, the ELSO/CA dispersion was additionally mixed with defined amounts of water. The mixture was stirred with a magnetic stirrer (MR 3004 safety S, Heidolph Instruments, Schwabach, DE) for 30 min. The investigated compositions along with the sample designations are given in Table 1.

Table 1: Composition of the thermoset samples (R=0.76)

Sample	Initial water content (wt.%)
A1	0
A2	0.1
A3	0.5
A4	1
A5	5

Plates were produced by filling a resin mixture into the intervening space of a self-constructed aluminum sheet die (dimension of 250x250x4 mm) followed by curing (vertical storage of the dies) in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, AT) at a temperature of 80 °C for 24 h. Afterwards the resin was post-cured at a temperature of 120 °C for 24 h (=optimal curing procedure) (Anusic et al. 2020). The inner surfaces of the mould were covered with Kapton® polyimide films (Krempel GmbH, Vaihingen an der Enz, DE), whereas the edges were covered with silicon strings to achieve good sealing.

9.4.2.1. Preparation of resin plates

9.4.3. Manufacturing of composites

Since natural fibers immediately absorb ambient moisture after drying, the initial moisture content and the time dependent moisture uptake of the flax-fiber fabric (c_w , [wt.%]) was determined by using a moisture analyzer (DAB 100-3, Kern & Sohn GmbH, Balingen, DE). Based on preliminary tests the fiber's initial moisture content (fabric samples 6x6.5 cm) was characterized at a set temperature of 120 °C and a set heating profile for soft drying, which was intended to ensure a complete drying of the fabrics without inducing any degradation effects. The number of replicate measurements was six.

The moisture uptake of the flax-fiber fabrics after drying was measured at 20.4±0.4 °C and a relative humidity of 58.8±4 % using a precision scale (KB

360-3N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, DE) (time interval=1 second, via an RS 232 interface). The number of replicate measurements was three.

Preparation of composites (plates) was done via hand layup followed by a vacuum bagging process. The woven flax-fiber fabrics were cut to 46x26 cm pieces and either dried in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, AT) at 120 °C for at least 1 h or used in their non-dried condition. The pre-dried fabrics were transferred from the drying oven to the tool right before the impregnation process.

For the lamination process the surface of a 4 mm thick stainless-steel plate was cleaned and treated with a release agent (Chemlease® R&B EZ, Chem-Trend L.P., Weinheim, DE). The fabric saturation was done layer by layer (six layers in total) to ensure a uniform impregnation quality across the plate thickness. An impregnation roller was used for resin distribution and a grooved PTFE de-aeration roller for intense resin impregnation and air removal. A full impregnation of the fibers was achieved after 2-3 min, whereby a total amount of approximately 600 g ELSO/CA resin was used. To remove excessive resin a peel-ply layer (Nylon 6.6, plain weave, 95g/m², R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, DE) and a bleeder fleece (PET, non-woven, 300g/m², Breatex™ Fibertex Nonwovens A/S, Aalborg, DK) were applied on top of the saturated fabric layers and the setup was sealed with a vacuum foil (Copolyamid, 75µm, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, DE). A relative vacuum pressure of -600 mbar was applied and maintained during the curing process. The samples were pre-cured and post-cured in a drying oven (FDL 115, Binder Energietechnik GmbH, Bärnbach, AT) for 24 h at a temperature of 80 °C and for 24 h at a temperature of 120 °C, respectively.

The moisture content with regard to resin content (c_{rm}) was calculated according to Equation (1)

$$c_{rm} = \frac{c_f * 100}{c_r} \quad (1)$$

where c_f [wt. %] is the calculated total fiber moisture content and c_r [wt. %] is the calculated thermoset content. It was assumed that the whole fiber moisture content is transferred to the resin.

The fiber volume content was calculated based on the weight and the density of the flax-fiber fabric and the ELSO/CA thermoset. The weight of the dried woven flax-fiber fabric ($m_{f,dry}$, [g]) was calculated according to Equation (2)

$$m_{f,dry} = (1 - c_{w,abs}) \cdot m_f \quad (2)$$

whereas m_f [g] is the weight of the woven flax-fiber fabric before drying and $c_{w,abs}$ [wt.%] is the absolute moisture content of the flax fiber fabric (described in 2.3).

The matrix weight (m_m , [g]) was calculated according to Equation (3)

$$m_m = m_c - (m_{f,dry} + m_w) \quad (3)$$

whereas m_c [g] is the weight of the composite after curing and demolding, which was determined with a precision scale (KB 360-3N). The moisture weight inside the composite (m_w , [g]) was calculated according to Equation (4)

$$m_w = c_{w,abs/dried} \cdot m_f \quad (4)$$

whereas $c_{w,abs/dried}$ [wt.%] is the fabric moisture content of the dried flax fibers (described in chapter 2.3).

The density of the thermoset (ρ_m , [g/cm³]) was determined on specimens (30x4x1.5 mm) with a weigh below balance (buoyancy method) (AG 204 DeltaRange, Mettler Toledo GmbH (Schwerzenbach, CH)). The calculation was done according to Equation (5) (ASTM D792-00)

$$\rho_m = \frac{\rho_1 \cdot m_1}{m_1 - m_2} \quad (5)$$

where ρ_m [g/cm³] is the calculated density of the specimen, ρ_1 [g/cm³] is the density of deionized water at a certain temperature (measured water temperature during experiment=23.9 °C), m_1 [g] is the weight of the specimen in air and m_2 [g] is the weight of the specimen in deionized water. Literature values for the density of flax-fibers $\rho_{f,dry}$ [g/cm³] range between 1.40 and

1.52 g/cm³ (El Messiry 2017, Gries et al. 2019). Since any moisture content would correlate with a decrease of the apparent fiber density (density of water=1 g/cm³), the highest literature value ($\rho_{f,dry}=1.52$ g/cm³) was used. The pure fiber volume content ($V_{f,dry}$ [vol.%]) of the composites was calculated according to Equation (6)

$$V_{f,dry} = \frac{\frac{m_{f,dry}}{\rho_{f,dry}}}{\frac{m_{f,dry}}{\rho_{f,dry}} + \frac{m_w}{\rho_w} + \frac{m_m}{\rho_m}} \quad (6)$$

This calculation approach considers the fiber, the moisture and the matrix phase but does not include any porous volume inside the composites which is present to a greater or lesser extent resulting from air entrapments and/or degassing processes. Since the porous volume content cannot be detected by weight measurements the composite's morphology was analyzed by microscopic imaging and is discussed in chapter 3.2. However, the impregnation and curing procedure were identical for composites produced with dried or undried fibers. Thus, resulting differences are assumed to be not related to the process itself.

Details as to the composition of the prepared composites are given in Table 2. The total fiber content represents the fiber content including fiber moisture, whereas the pure fiber content represents the fiber content excluding fiber moisture.

Table 2: Composition of the prepared composites

Sample	C1	C2
Fiber treatment	dried	undried
Fiber moisture content [wt.%]	8.2±0.3	8.2±0.3
Total fiber moisture content [vol./wt.%]	1.0/0.8	4.5/3.5
Moisture content (with regard to resin content) [wt.%]	1.3± 0.2	6.1± 0.1
Total fiber content [vol./wt.%]	33.1/39.5	36.9/42.7
Pure fiber content [vol./wt.%]	32.1/38.7	32.4/39.2
Matrix content [vol./wt.%]	66.9/60.5	63.1/57.3

9.4.4. Characterization of matrix and composites

9.4.4.1. Curing mechanism

The effect of water on the curing reaction of the resin was monitored by means of temperature-controlled Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy (samples A1 and A5, R=0.76 + 0 and 5 wt.% water).

FTIR spectra were recorded with a temperature-controlled FTIR spectrometer (Spectrum Two instrument, Perkin Elmer, Waltham, USA) in Attenuated Total Reflection (ATR) mode in the wavelength range between 4000 and 400 cm^{-1} . A monolithic diamond crystal with a resolution of 4 cm^{-1} (Gladi-ATR Vision, Pike Technologies, Madison, USA) was used and preheated to 80 °C. An uncured resin droplet was applied and cured for up to 24 h at this temperature. FTIR spectra were recorded at intervals of 30 seconds. The recorded spectra were corrected for the background, the wavelength-dependent penetration depth of the evanescent wave and for the baseline by the Spectrum software v.5.3.1 (Perkin Elmer). The spectra were not normalized since all absorption bands were affected by the curing reaction.

9.4.4.2. Thermo-mechanical properties

The thermoset plates (samples A1-A5, R=0.76 + 0, 0.1, 0.5, 1 and 5 wt.% water) and composites (produced with either dried or undried fibers; samples C1 and C2) were characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) (DMA861^e, Mettler Toledo GmbH). Scans were run in the temperature range from -50 to 180 °C at a heating rate of 2 K/min.

Specimens with dimensions of 30x4x1.5 mm (thermosets) and 80x10x4 mm (composites) were cut out from cured samples by a laboratory saw (Diadisc 5200, MUTRONIC Präzisionsgerätebau GmbH. & Co. KG, Rieden am Forggensee, DE), respectively.

The DMA measurements of the thermoset specimens were carried out in tensile mode by applying a constant sinusoidal strain amplitude at a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. The path length was 3 μm . Due to the thickness (4 mm) of the composite plates, measurements were carried out in three-point bending (3PB) mode by applying a constant sinusoidal strain

amplitude at a frequency of 1 Hz. The span length was 64 mm. The path length was 2.5 μm . The storage modulus (E') was evaluated as a function of the sample temperature. The T_g was evaluated from the peak maximum temperature of the loss factor curve ($\tan \delta$). The number of replicate measurements was two.

9.4.4.3. Mechanical properties

The mechanical properties (Young's modulus and tensile strength) of the composites (produced with either dried or undried fibers; samples C1 and C2) were determined by tensile testing.

Specimens with dimensions of 250x25x4 mm were cut out with a laboratory saw (Diadisc 5200). Cap strips were cut out from a glass-fiber plate (PREGNIT GMBE-4305, thickness: 1.3 ± 0.2 mm, Krempel GmbH, Vaihingen an der Enz, DE) with dimensions of 50x25 mm with a laboratory saw (Diadisc 5200). Afterwards the cap strips were scarfed and glued with a two-component adhesive (SCOTCH-WELD DP 490, Ottozeus GmbH, Zorneding, DE) to the ends of the specimens in a laboratory press (COLLIN P 300 E+, COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, DE) at a temperature of 65 °C and a pressure of 2 bar.

Tensile tests were done according to DIN EN ISO 527-4 on a universal testing machine (Zwick Z250, Zwick/Roell GmbH & Co. KG, DE) at room temperature. Stress-strain curves were recorded by applying a crosshead speed of 1 mm/min and a free clamping length of 150 mm using pneumatic grips. The strain was measured by classic displacement transducers with a displacement of 50 mm. The Young's modulus (secant modulus) was evaluated in the elongation range between 0.05 and 0.25 %. Moreover, the tensile strength was evaluated. The number of replicate measurements was five.

9.4.4.4. Material morphology

The fiber-matrix-adhesion of the composites (produced with either dried or undried fibers; samples C1 and C2) and the fracture mechanism of both, thermosets (samples A4 and A5, $R=0.76 + 1$ and 5 wt.% water) and composites was studied by analyzing fracture surfaces with scanning electron

microscopy (SEM, Tescan-Vega-II, TESCAN, Brno, CZ). Fracture surfaces were prepared by tensile testing (crosshead speed of 1 mm/min). The samples were fixed on an adhesive carrier, partly covered with a conductive lacquer and sputtered with gold with a sputter coater (SCD005, BalTec MaschinenbauAG, Pfäffikon, CH). SEM images were recorded in secondary electron mode by applying an electrical voltage of 5 kV.

The morphology of the composites was analyzed by light microscopy (Olympus BX51, Vienna, AT) in reflectance mode. Three appropriate cross sections were prepared by cutting the composite plates using a laboratory saw (MUTRONIC Diadisc 5200). The cutted samples were embedded in cold embedding resin (KEM 90, ATM Qness GmbH, Mammelzen, AT). Afterwards the cross sections were grinded and polished on a grinding machine (Phoenix Beta, Buehler USA, Lake Bluff, IL, US) by using abrasive papers with a grain sizes ranging from 800 to 4000.

9.5. Results and discussion

9.5.1. Effect of water on the properties and the morphology of the matrix

In Figure 1 the storage modulus of ELSO/CA thermosets with different initial water content (samples A1-A5, $R=0.76 + 0, 0.1, 0.5, 1$ and 5 wt.% water, respectively) is plotted as a function of temperature. Moreover, the T_g of the different formulations is presented.

The sample with 0 wt.% water shows the highest T_g (76 °C, Figure 1b) and storage modulus at 25 °C (1310 MPa, Figure 1a).

The presence of water yields a decrease of T_g with values of 74, 71, 66 and 47 °C for resins with a water content of 0.1, 0.5, 1 and 5 wt.%, respectively. Up to an initial water content of 1 wt.%, the storage moduli (at 25°C) of the different thermosets are largely similar (corresponding to similar T_g of the various samples). However, at an initial water content of 5 wt.% the thermoset's storage modulus at 25°C is significantly lower (520 MPa). This is attributable to the strong shift of the glass transition region to lower

temperatures for this sample ($T_{g,onset}=10$ °C). Consequently, the enhanced chain mobility at ambient temperatures causes a mechanical softening.

In Figure 2 ATR-IR spectra in the wavenumber range between 1665 cm^{-1} and 1840 cm^{-1} of ELSO/CA resin with different water content (samples A1 and A5, $R=0.76 + 0$ and 5 wt.% water, respectively) after different times of curing at 80 °C are presented.

On the one hand the increase of the absorption band around a wavenumber of 1735 cm^{-1} , which represents the CO vibration of ester groups, reflects the conversion of epoxide groups (formation of ester linkages, reaction between COOH groups of CA and epoxide groups) (Günzler and Gremlich 2003, Anusic et al. 2020). On the other hand, for the samples containing water additionally a shoulder at a wavenumber of 1700 cm^{-1} appears after 5 min of curing (Figure 2b). This shoulder represents free carboxylic groups and its intensity increases with increasing curing time. This indicates that a fraction of epoxide groups is consumed by hydrolysis with water (Friebolin 1999, Altuna et al. 2013). Consequently, a water-induced change of the network structure, i.e. a decreasing cross-linking density occurs, which is reflected in a shift of the glass transition to lower temperatures.

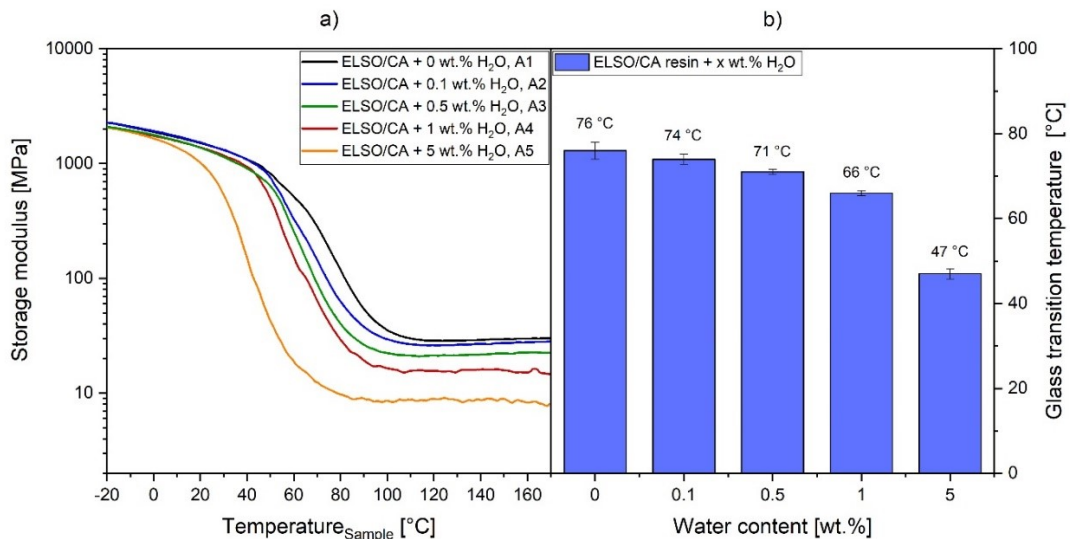


Figure 1: a) Storage modulus plots and b) glass transition temperature for ELSO/CA thermoset with different water content (samples A1-5, $R=0.76 + 0$, 0.1, 0.5, 1 and 5 wt.% water)

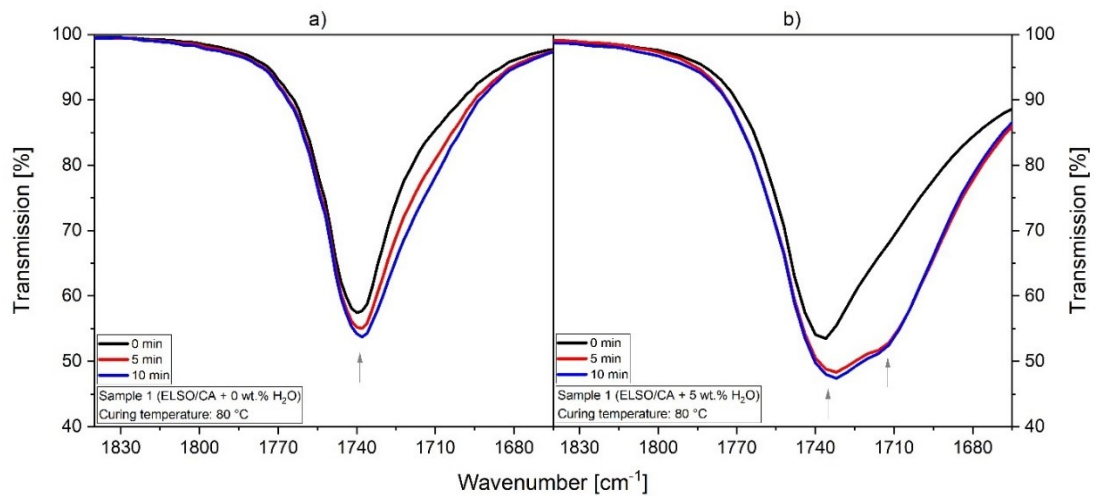


Figure 2: ATR-IR spectrum of the ELSO/CA resin during the curing at 80°C; a) sample 1 (0 wt.% water) and b) sample 5 (5 wt.% water)

Representative SEM images of the thermoset fracture surfaces of samples A4 and A5 ($R=0.76 + 1$ and 5 wt.% water) are shown in Figure 3. The morphology of samples A1-A4 ($R=0.76 + 0, 0.1, 0.5$ and 1 wt.% water, respectively) are similar. Thus, sample A4 ($R=0.76 + 1$ wt.% water) is shown here exemplarily. The morphology of the ELSO/CA thermoset formulated without water is shown and discussed in Anusic et al. in detail (Anusic et al. 2020).

The fracture surfaces of both samples exhibit round pores (circled with red lines). The pore size and quantity increase with increasing initial water content. In SEM images of the ELSO/CA thermoset formulated without water, no pores were detected (Anusic et al.) (Anusic et al. 2020). Most likely, these pores are caused by vaporizing water. Thermogravimetical analysis in the temperature range between 25 and 180 °C did not reveal any weight loss. Moreover, results from DMA (Figure 1) do not show any antiplastification effects (caused by water at temperatures below 0 °C). Thus, we assume that the cured samples do not contain any water. Initial water, which does not participate in the curing reaction (see below), vaporizes and leaves behind pores.

The fracture surface of sample A4 exhibits various dark spots. These spots represent signs of unreacted CA particles which break out during fracture and leave behind pores/holes in the thermoset, as described in Anusic et al. (Anusic et al. 2020). This is attributable to the large particle size, where the

inner parts of the particles did not participate in the curing reaction. Size and quantity of dark spots, i.e. pores/holes, decrease with increasing initial water content (sample A5, Figure 3b). This indicates that CA is at least partly dissolved and appears no longer as solid if water is present in the reactive formulation. Apart from that, the fracture surfaces of the two samples are similar. Thus, the prevailing failing mechanism is not affected by the water content in the resin.

These findings correspond to Altuna et al (Altuna et al. 2013), who describe the cross-linking of epoxidized soybean oil with an aqueous citric acid solution. They show that the reaction between epoxide and carboxylic acid groups is catalyzed by the protons produced by the dissociation of CA in an aqueous solution. Epoxide groups were also attacked by water molecules (hydrolysis of epoxide groups) but this mechanism was not favored (Altuna et al. 2013, Schuster et al. 2008, Ahn et al. 2012, Campanella and Baltanas 2006). Hence, water molecules remained unreacted.

The obtained results show that the presence of water during curing affects the overall conversion of the thermoset and its morphology. At an initial water content of 5 wt.% the applicability of the thermoset is no longer given. This is an important aspect regarding the manufacturing of natural fiber composites, since plant fibers are inherently wet.

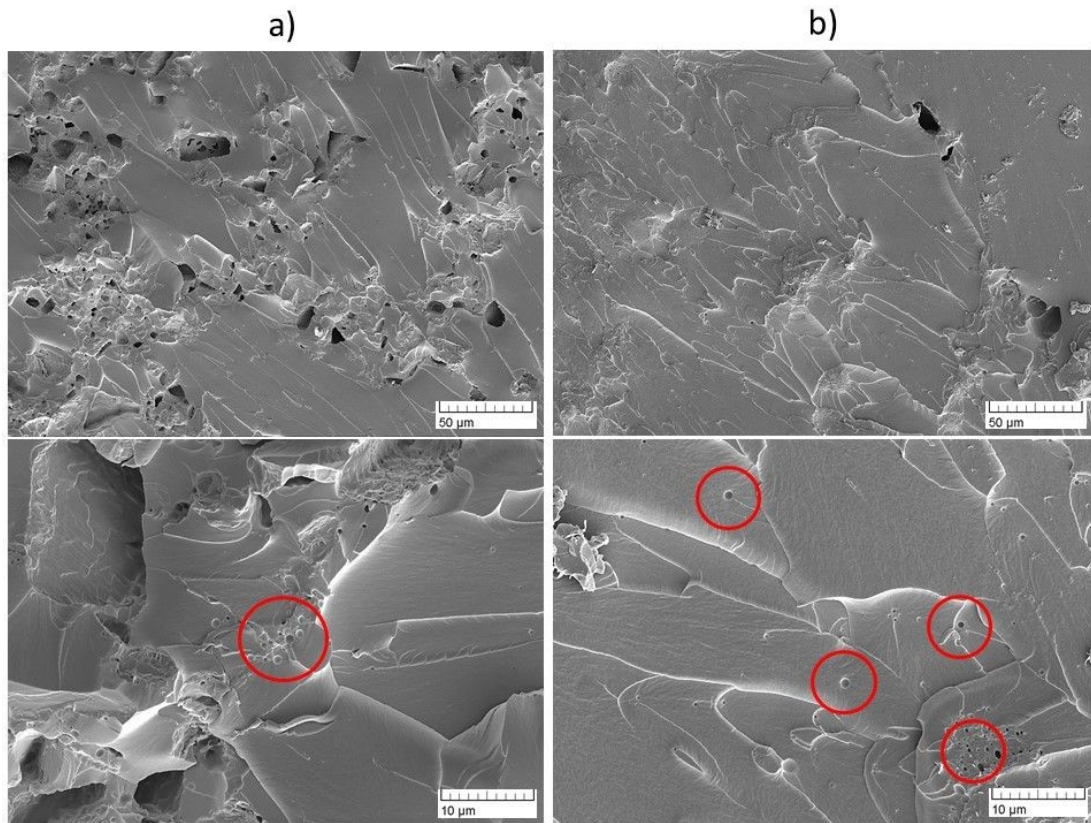


Figure 3: Representative SEM images of tensile specimen fracture surfaces of ELSO/CA thermosets, a) 1 wt.% water (sample A4) and b) 5 wt.% water (sample A5)

9.5.2. Effect of fiber moisture on the performance characteristics and the morphology of the composites

The fiber moisture uptake of the applied flax fiber fabric at a temperature of 20.4 ± 0.4 °C and a relative humidity of 58.8 ± 4 % is shown in Figure 4a. The fiber moisture after drying increases significantly with increasing exposure time. The time span for full impregnation of the fibers with resin in the applied processing (after fiber drying) is marked with a grey bar and ranges between 2 and 3 min.

The fiber moisture content at the time of processing is presented in Figure 4b. It is 2 ± 0.3 wt.% for the fibers designated “dried” (2-3 min time for full impregnation after drying) and 8.2 ± 0.3 wt.% for the fibers designated “undried”.

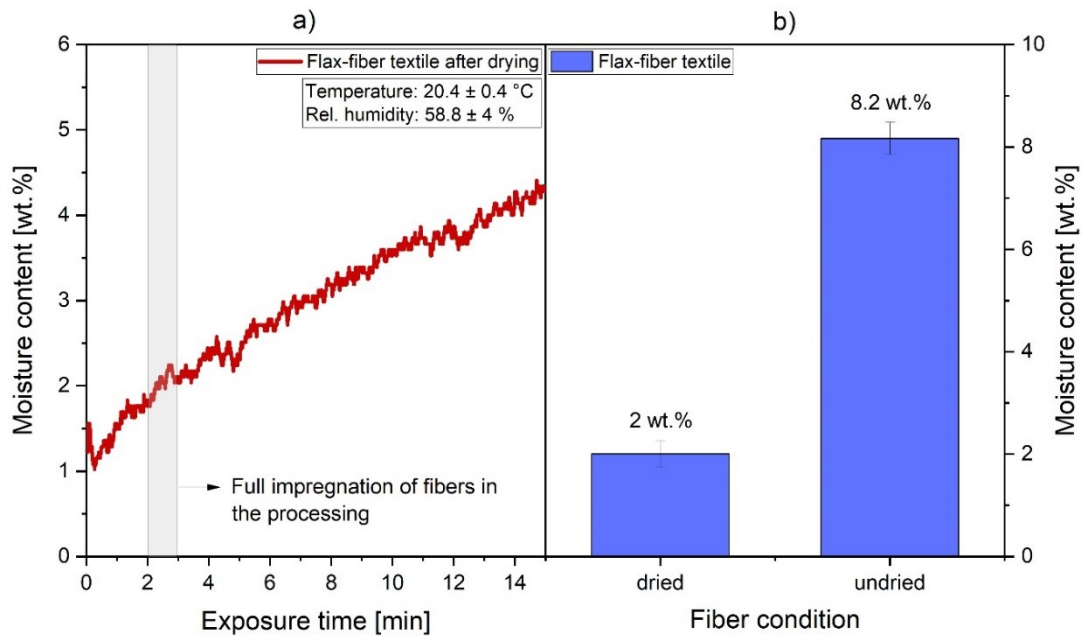


Figure 4: a) Moisture uptake over exposure time of the flax-fiber fabric after drying for 1h at 120 °C and b) the moisture content of the flax-fiber fabric used for the composite manufacturing

In Table 3 the thermo-mechanical/mechanical properties and the moisture content of the composites are listed.

Sample C1 (fiber moisture content 2 ± 0.3 wt.%) shows a Young's modulus of 5200 MPa, a tensile strength of 56 MPa, a storage modulus (3PB) of 6800 MPa at 25 °C and a T_g of 73 °C. Sample C2 (fiber moisture content 8.2 ± 0.3 wt.%) shows a Young's modulus of 3200 MPa, a tensile strength of 35 MPa, a storage modulus (3PB) of 4600 MPa at 25 °C and a T_g of 50 °C.

The absolute differences between samples C1 and C2 in the mechanical properties are ~39 %. The differences in the mechanical properties are not attributable to differences in the fiber volume content between samples C1 and C2 (pure fiber volume content is similar for both samples, see Table 2). They are rather associated with the differences in the fiber moisture content of the samples prior to processing. Occurrent effects of water are explained in the following.

The initial moisture content (with regard resin content) of samples C1 and C2 is 1.3 wt.% and 6.1 wt.%, respectively (see Table 2). Regarding this, the T_g of the composites C1 (73 °C) and C2 (50 °C) is higher than the T_g of the thermosets with similar initial water content (Figure 1). This indicates that the fiber moisture is not transferred fully to the resin. Consequently, the conversion of the resin in the composites is only partly affected by the overall fiber moisture.

If the flax fibers are pre-dried, hardly any effect of the residual fiber moisture on the resin conversion is ascertainable (similar T_g to as thermoset with 0 wt.% water). If flax fibers exhibiting their inherent moisture content are applied, a partial hydrolysis of epoxide groups occurs (described in chapter 3.1), which affects the cross-linking of the resin (reflected in a decrease of the T_g). As deducible from Figure S1, the mechanical softening (glass transition) already starts at 40 °C in sample C2 (compared to 10 °C in sample C1). Consequently, neither the storage modulus nor the tensile characteristics of the two composites are comparable at 25 °C (sample C1 below glass transition; sample C2 already within glass transition).

Table 3: Thermo-mechanical/mechanical properties of samples C1 and C2

Sample	Young's modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]	Storage modulus at 25 °C (3PB) [MPa]	Glass transition temperature [°C]
C1	5200 ± 100	56 ± 2	6800 ± 50	73 ± 2
C2	3200 ± 200	35 ± 1	4600 ± 200	50 ± 1

Representative SEM images of the two composite`s fracture surfaces are shown in Figure 5.

For both samples a very good fiber-matrix adhesion is ascertainable. The flax-fibers are well impregnated and there are no gaps at the fiber-matrix interface. However, the thermoset in close proximity to the fibers is studded with round pores (marked with green arrows). The pore size and quantity increase with increasing fiber moisture content. Most likely, these pores result from the fiber moisture, which is converted into water vapor during the curing under vacuum. These water-vaporization pores are larger in the composites than in the

thermosets (see Figure 3). This is explained as follows: in the thermosets, the water is dispersed homogeneously in the resin (also pores are distributed homogeneously in the resulting thermoset). In the composites the majority of the water is concentrated in the fibers and at the fiber/matrix interface, respectively. Consequently, pores mainly occur at the fiber/matrix interface and are also larger due to higher local water contents.

As already described for the thermoset samples (Figure 3) also the fracture surfaces of the composites C1 and C2 exhibit various dark spots, which represent signs of unreacted CA particles. Pore size and quantity decrease with increasing initial fiber moisture.

On the one hand this shows that CA is at least partly dissolved due to fiber moisture. On the other hand, this clearly indicates that fiber moisture is partially transferred to the resin and corresponds to the findings described above.

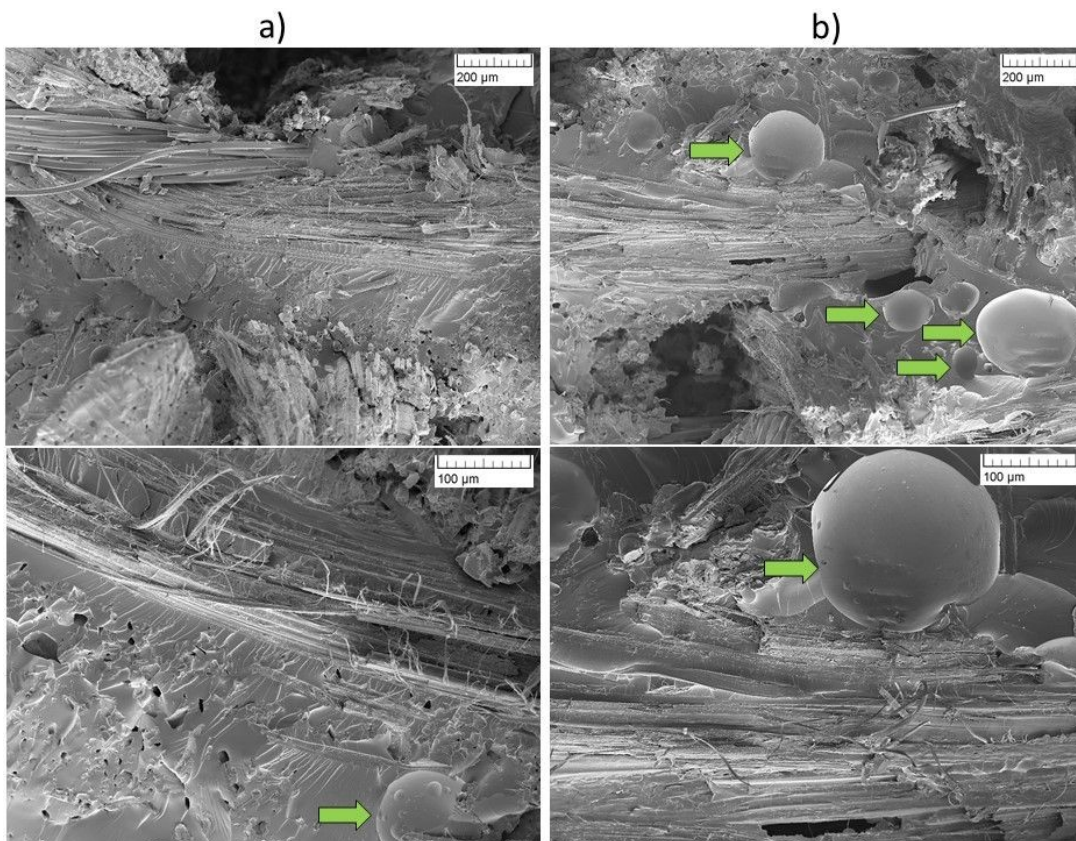


Figure 5: Representative SEM images of tensile specimen fracture surfaces of the composites a) sample C1 (fiber moisture content 2 ± 0.3 wt.%) and b) sample C2 (fiber moisture content 8.2 ± 0.3 wt.%)

Representative micrographs of the composites C1 and C2 are shown in Figure 6. Compared to sample C1, the fibers in close proximity to the thermoset are packed less densely and show dark areas (cavities, marked with orange arrows) around the fiber bundles in sample C2 (Figure 6b). Most likely, these cavities are caused by vaporizing water/fiber moisture during curing. Both samples (C1 and C2, Figure 6a) exhibit a few dark spots with a diameter of ~ 0.3 mm between the fiber bundles (marked with green arrows). These features represent air inclusions and result from the manufacturing process: The low packing ability of the applied flax fibers in general and the resin condition (dispersion) hindered a consistent impregnation of the fabric with the ELSO/CA resin. The impregnation was easier at a lower fiber moisture content, which is reflected in a lower number of air inclusions in sample C1 compared to sample C2.

Deductive, the fiber-moisture induced deterioration of the mechanical performance of the composite at ambient temperature results from two effects: the main effect is the hydrolysis of epoxide groups by water (fiber moisture), which affects the cross-linking structure and hence shifts the glass transition to lower temperatures (mechanical softening of the thermoset). A secondary effect is the increasing number of pores with increasing fiber moisture content (air inclusions from processing and water vaporization pores/cavities) which worsen the load transfer performance (fiber to matrix).

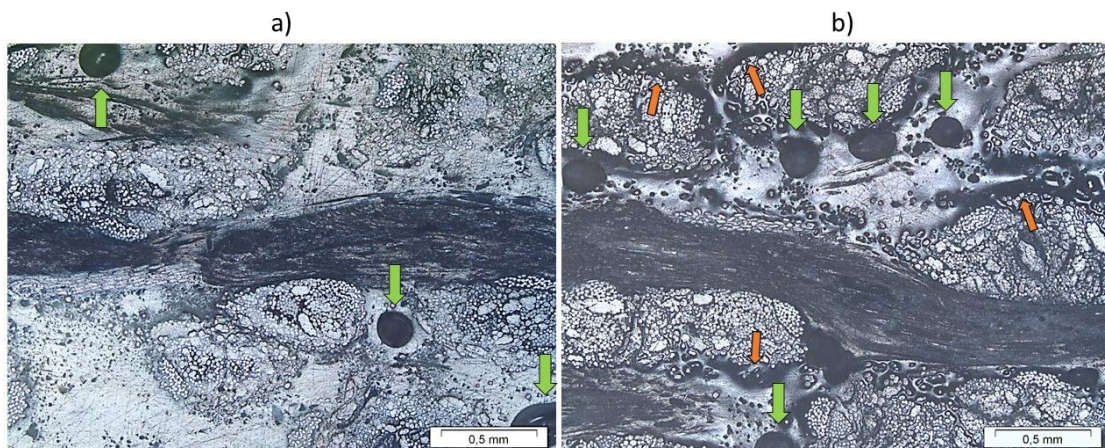


Figure 6: Representative micrographs of the composites a) sample C1 (fiber moisture content 2 ± 0.3 wt.%) and b) sample C2 (fiber moisture content 8.2 ± 0.3 wt.%)

9.6. Conclusions

The study described the production of a high-performance composite with a bio-based carbon fraction of 100 % based on ELSO, citric acid and flax fibers, whereas key factors with regard to practical applications were revealed.

In general, the composite's performance is strongly affected by the overall fiber moisture. This is mainly attributable to the hydrolysis of epoxide groups of ELSO by water, which causes a significant shift of the thermoset's glass transition to lower temperatures ($<25^{\circ}\text{C}$ at a water content of 5 wt.%). Thus, a mechanical softening due to enhanced chain mobility occurs already at ambient temperatures which is reflected in a deterioration of the mechanical performance.

Moreover, the composite's morphology is affected by the fiber moisture. The composites exhibit a significant porosity, whereas the number of pores increases with increasing initial fiber moisture content. On the one hand the porosity is attributable to the vaporization of water during the curing, whereby cavities around the fiber bundles are formed. On the other hand, the porosity results from the processing (air inclusions), since the fiber moisture hindered a consistent impregnation of the flax fiber fabrics.

Consequently, in order to achieve an optimal mechanical performance of the composites two main measures seem beneficial:

- 1) applying natural fibers in a dried condition, i.e. minimization of the fiber moisture content and hence preventing adverse effects of water on the curing reaction and the formation of water vaporization pores/cavities around the fiber bundles
- 2) processing by injection processes (e.g. Resin Transfer Molding), i.e. minimization of air inclusions

9.7. Acknowledgement

This research project is funded by the Austrian Ministry for Transport, Innovation and Technology in framework of the program "Produktion der Zukunft" under contract no. 858688, within the context of the project "Reliable

and Sustainable Composite Production for Biobased Components.”
Epoxidized linseed oil was supplied by Kompetenzzentrum Holz GmbH

9.8. Supporting information

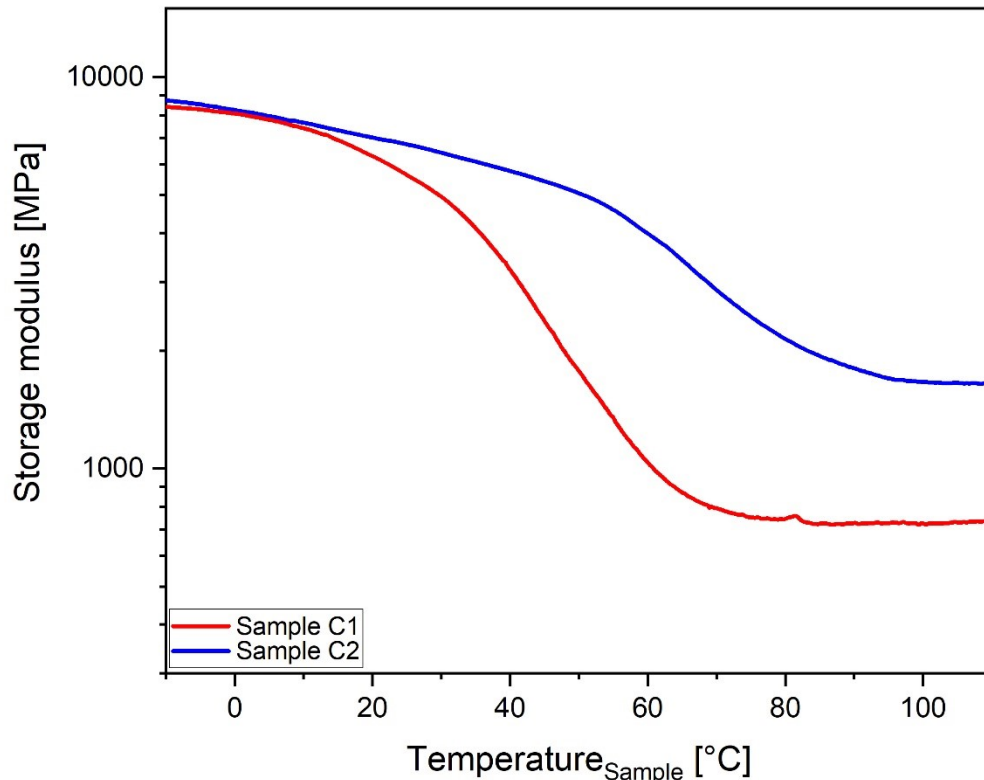


Figure S1: Storage modulus plots (3PB) for composite sample C1 (fiber moisture content 2 ± 0.3 wt.%) and sample C2 (fiber moisture content 8.2 ± 0.3 wt.%)

9.9. References

Ahn, Byung-Jun Kollbe; Kraft, Stefan; Sun, Xiuzhi Susan (2012): Solvent-free acid-catalyzed ring-opening of epoxidized oleochemicals using stearates/stearic acid, and its applications. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 60 (9), S. 2179–2189. DOI: 10.1021/jf204275q.

- Altuna, Facundo I.; Pettarin, Valeria; Williams, Roberto J. J. (2013): Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. In: *Green Chem.* 15 (12), S. 3360. DOI: 10.1039/c3gc41384e.
- Anusic, Andrea; Blößl, Yannick; Oreski, Gernot; Resch-Fauster, Katharina (2020): High-performance thermoset with 100 % bio-based carbon content. In: *Polymer Degradation and Stability*, S. 109284. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109284.
- Anusic, Andrea; Resch-Fauster, Katharina; Mahendran, Arunjunai Raj; Wuzella, Günter (2019): Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. In: *Macromol. Mater. Eng.* 304 (7), S. 1900031. DOI: 10.1002/mame.201900031.
- Baroncini, Elyse A.; Kumar Yadav, Santosh; Palmese, Giuseppe R.; Stanzione, Joseph F. (2016): Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (45). DOI: 10.1002/app.44103.
- Campanella, Alejandrina; Baltanás, Miguel A. (2006): Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. In: *Chemical Engineering Journal* 118 (3), S. 141–152. DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.010.
- Campanella, Alejandrina; Baltanás, Miguel A. (2007): Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (3), S. 210–221. DOI: 10.1016/j.cep.2006.06.001.
- Di Landro, Luca; Janszen, Gerardus (2014): Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix. In: *Composites Part B: Engineering* 67, S. 220–226. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.07.021.
- El Messiry, Magdi (2017): *Natural Fiber Textile Composite Engineering*. Oakville: Apple Academic Press. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4901420>.

- Friebolin, Horst (1999): Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung. 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl.
- Gries, Thomas; Veit, Dieter; Wulfhorst, Burkhard (2019): Textile Fertigungsverfahren. Eine Einführung. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage. München: Hanser.
- Günzler, Helmut; Gremlich, Hans-Ulrich (2003): IR-Spektroskopie. Eine Einführung. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- Jaillet, Fanny; Desroches, Myriam; Auvergne, Rémi; Boutevin, Bernard; Caillol, Sylvain (2013): New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115 (6), S. 698–708. DOI: 10.1002/ejlt.201200363.
- Jin, Fan-Long; Li, Xiang; Park, Soo-Jin (2015): Synthesis and application of epoxy resins: A review. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- Jin, Nan Ji; Seung, Inbae; Choi, Yoon Sang; Yeon, Jaeheum (2017): Prediction of early-age compressive strength of epoxy resin concrete using the maturity method. In: *Construction and Building Materials* 152, S. 990–998. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.066.
- Lascano, Diego; Quiles-Carrillo, Luis; Torres-Giner, Sergio; Boronat, Teodomiro; Montanes, Nestor (2019): Optimization of the Curing and Post-Curing Conditions for the Manufacturing of Partially Bio-Based Epoxy Resins with Improved Toughness. In: *Polymers* 11 (8). DOI: 10.3390/polym11081354.
- Li, Yi; Xiao, Fei; Wong, C. P. (2007): Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: Tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy. In: *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 45 (2), S. 181–190. DOI: 10.1002/pola.21742.
- Lu, Maria Morissa; van Vuure, Aart Willem (2019): Improving moisture durability of flax fibre composites by using non-dry fibres. In: *Composites*

- Part A: Applied Science and Manufacturing* 123, S. 301–309. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.05.029.
- Ma, Songqi; Liu, Xiaoqing; Fan, Libo; Jiang, Yanhua; Cao, Lijun; Tang, Zhaobin; Zhu, Jin (2014): Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity. In: *ChemSusChem* 7 (2), S. 555–562. DOI: 10.1002/cssc.201300749.
- Mann, Guravtar Singh; Singh, Lakhwinder Pal; Kumar, Pramod; Singh, Sunpreet (2020): Green composites: A review of processing technologies and recent applications. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 33 (8), S. 1145–1171. DOI: 10.1177/0892705718816354.
- Mashouf Roudsari, Ghodsieh; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri (2014): Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. In: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (9), S. 2111–2116. DOI: 10.1021/sc500176z.
- Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. (2002): Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. In: *Journal of Polymers and the Environment* 10 (1/2), S. 19–26. DOI: 10.1023/A:1021013921916.
- Mohanty, Amar K. (Hg.) (2005): Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0646/2004058580-d.html>.
- Ortiz, Pablo; Vendamme, Richard; Eevers, Walter (2020): Fully Biobased Epoxy Resins from Fatty Acids and Lignin. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 25 (5). DOI: 10.3390/molecules25051158.
- Pickering, K. L.; Efendy, M. AruanG.; Le, T. M. (2016): A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 83, S. 98–112. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- Schuster, Hans; Rios, Louis A.; Weckes, Patrick P.; Hoelderich, Wolfgang F. (2008): Heterogeneous catalysts for the production of new lubricants with

unique properties. In: *Applied Catalysis A: General* 348 (2), S. 266–270. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.07.004.

Summerscales, John; Dissanayake, Nilmini P.J.; Virk, Amandeep S.; Hall, Wayne (2010): A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41 (10), S. 1329–1335. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.06.001.

Yin, Yao-Bing; Yang, Qiu-Sheng; Wang, Shu-Ling; Gao, Hui-Dong; He, Yong-Wu; Li, Xiao-Liang (2019): Formation of CO₂ bubbles in epoxy resin coatings: A DFT study. In: *Journal of molecular graphics & modelling* 86, S. 192–198. DOI: 10.1016/j.jmglm.2018.10.018

Appendix

Symbols

Designation	Unit	Description
$wt. \%$	[%]	Weight percent
K	[-]	Boltzmann constant
M_c	[-]	Molecular weight of chains between crosslinking points
R	[-]	Gas constant
T_g	[°C]	Glass transition temperature
v_e	[-]	Cross-linking density
T_m	[°C]	Melting temperature
C_w	[-]	Time dependent moisture uptake of flax-fiber textile
$C_{w,abs}$	[-]	Absolute textile moisture content of the flax fibers
$C_{w,abs/dried}$	[-]	Textile moisture content of the dried flax fibers
$m_{f,dry}$	[g]	Weight of dried woven flax-fiber textile
m_f	[kg]	Weight of the woven flax-fiber textile before drying
m_m	[kg]	Matrix weight
m_c	[kg]	Weight of the composite after curing and demolding
m_w	[kg]	Moisture weight inside the composite
m_1	[kg]	Weight of the specimen in air

m_2	[kg]	Weight of the specimen in deionized water
E'	[MPa]	Storage modulus
E''	[MPa]	Loss modulus
ρ	[kg/m ³]	Density
ρ_m	[kg/m ³]	Density of the cured resin
ρ_1	[kg/m ³]	Deionized water at a certain temperature
$V_{f,dry}$	[-]	Flax-fiber density
$V_{f,dry}$	[vol.%]	Pure fiber volume content