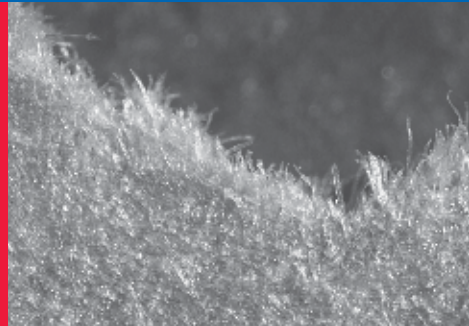


HENRI KRÖLING
EDITOR SAMUEL SCHABEL

PAPER AS REINFORCEMENT IN PAPER-EPOXY COMPOSITES AND ALL-CELLULOSE COMPOSITES

PROGRESS IN PAPER
TECHNOLOGY

15



Paper as Reinforcement in Paper-Epoxy Composites and All-Cellulose Composites

Vom Fachbereich Maschinenbau

an der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

M.Sc. Henri Kröling

aus Berlin-Steglitz

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Thaddeus Maloney

Tag der Einreichung: 7.03.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 31.5.2017

Darmstadt 2017

D 17

HENRI KRÖLING
EDITOR SAMUEL SCHABEL

PAPER AS REINFORCEMENT IN PAPER-EPOXY COMPOSITES AND ALL-CELLULOSE COMPOSITES

PROGRESS IN PAPER
TECHNOLOGY

15

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2018

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5917-5

ISSN 1865-7419

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 22. März 2018

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zum größten Teil während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) an der TU Darmstadt, zum kleineren Teil während eines Forschungsaufenthalts an der University of Canterbury, Christchurch, Neuseeland. Herrn Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel (PMV) möchte ich für die Möglichkeit danken diese Arbeit zu erstellen, sowie für die Unterstützung und Diskussionen bei den unterschiedlichen Teilprojekten in dieser Zeit. Prof. Dr. Thaddeus Maloney danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung.

Prof. Mark Staiger möchte ich für die Betreuung meines Aufenthalts an der University of Canterbury danken (und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Finanzierung). Herrn Benoît Duchemin von der Université le Havre danke ich für die Durchführung der Röntgen Beugungsmessungen, der Unterstützung bei der anschließenden Auswertung und der hilfreichen Diskussionen.

Johanna Fleckenstein, Narmin Nubbo, Angelika Endres und Sabrina Mehlhase danke ich für die großartige Zusammenarbeit im UPM Projekt.

Herrn Dr.-Ing. Nils Meyer danke ich für die Unterstützung beim Anfertigen und Messen des letzten Probensatzes.

Mein Dank gilt auch meinen Kollegen am PMV für die gute Zusammenarbeit, insbesondere Marja Ahola, Klaus Villforth und Christian Ewald für die fruchtbaren Diskussionen.

Darmstadt, den 22. März 2018

Kurzfassung

Faserverbundwerkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen werden aufgrund des Nachhaltigkeitsgedankens immer häufiger verwendet. Neben der Substitution von rohölbasierten Kunststoffen spielt die Verwendung von pflanzlichen (Ligno-) Cellulose Fasern eine wichtige Rolle. Papier bzw. Zellstoff wurde bereits als Faserkomponente in Verbundwerkstoffen eingesetzt, aber bekannte Prozesse der Papierherstellung wurden bisher nur punktuell benutzt, um unterschiedliche Festigkeiten von Verbundwerkstoffen zu erreichen. Ebenso ist kein Verständnis vorhanden, welcher Mechanismus der beobachteten Festigkeitssteigerung zugrunde liegt und ein qualitativer Zusammenhang zwischen Papier/Fasereigenschaften und Verbundfestigkeiten ist nur in wenigen Ausnahmefällen konnte nur in wenigen Fällen hergestellt werden.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss wichtiger Papierherstellungsprozesse auf die Festigkeit von Papier-Epoxydverbundwerkstoffen systematisch zu untersuchen. Dazu wurden Faserstoffmahlung, Fraktionierung, verschiedene Faserlängen/Faserschlankheitsgrade und Faserorientierungen im Papier gezielt eingesetzt, um Verbundwerkstoffe unterschiedlicher Festigkeiten fertigen zu können. Die erreichten Festigkeiten lagen zwischen 87 MPa und 142 MPa. Besonders die Mahlung und die Faserorientierung zeigten einen starken Einfluss auf die erreichbaren Festigkeiten. Auf diese Versuche aufbauend wurde bewiesen, dass die Mischungsregel angewendet werden kann, um die Verbundfestigkeit aufgrund der Nullreißlänge des (orientierten) Papiers und des Spannungs-Dehnungsverhaltens der Matrix vorherzusagen.

Der Elastizitätsmodul von papierbasierten Verbundwerkstoffen konnte nicht anhand von Fasereigenschaften vorhergesagt werden, da eine praktikable Messung des Faser-Elastizitätsmoduls bisher nicht verfügbar ist. Jedoch lässt sich die Anisotropie des Elastizitätsmoduls anhand der Anisotropie der Nullreißlänge vorhersagen.

Orientiertes Papier wurde ebenfalls verwendet, um multi-axiale Verbundwerkstoffe herzustellen. Die Gültigkeit der klassischen Laminattheorie für Papierverbundwerkstoffe wurde an diesen Proben bewiesen.

Neben den Arbeiten an Verbundwerkstoffen mit Epoxidharz als Matrix wurden All-Cellulose Composites aus orientiertem Papier hergestellt. Bei All-Cellulose Composites besteht die Matrix, wie die Faser, hauptsächlich aus Cellulose. In der vorliegenden Arbeit wurde orientiertes Papier mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc) teilweise gelöst und die in Lösung gegangene Cellulose als Matrix im Papier ausgefällt. Hierbei wurde mit unterschiedlicher Lösedauer die Morphologie der Werkstoffe verändert, was sich jedoch nicht auf die Festigkeiten auswirkte. Röntgenbeugungsmessungen zeigten, dass das Verhältnis zwischen gelöster und anschließend ausgefallter Cellulose zur natürlichen Cellulose I sich nicht mit zunehmender Lösedauer veränderte. Die Orientierung der Cellulosekristalle in der Blattebene entsprechend der Faserorientierung konnte ebenfalls mit Röntgenbeugungsmessungen nachgewiesen werden.

Analog zu den Papier-Epoxidverbunden konnte ein starker Einfluss der Orientierung bewiesen werden. Festigkeiten von 180 MPa in Faserrichtung und 90 MPa quer zur hauptsächlich Faserrichtung wurden erreicht. Der Elastizitätsmodul verhielt sich mit 18 GPa in Faserrichtung und 8 GPa quer dazu ähnlich.

Multi-axiale Lamine wurden aus orientiertem Papier gefertigt, um zu bestätigen, dass die klassische Laminattheorie hier ebenfalls anwendbar ist.

Abstract

Composites from renewable resources are more and more used due to an increased awareness for sustainable products. Besides the substitution of mineral oil-based plastics, plant-based ligno-cellulosic fibres play an important role. Paper and pulp fibres have already been used as fibrous components in composites, but well-known papermaking processes have hardly been used to change composite strengths deliberately. Furthermore, the mechanism of strength increase is not understood and a qualitative relationship between paper or fibre properties could be established only in a few cases.

First aim of this thesis was to investigate the influence of papermaking processes on the strength of paper-epoxy composites systematically. For that reason, refining, fractionation, different fibre aspect ratios and orientations were used to produce different types of paper that were used to manufacture composites with different tensile strengths. The tensile strengths of these composites were between 87 MPa and 142 MPa. Especially refining and the fibre orientation had a strong influence on the composite strength. Based on these trials it could be proven that the rule of mixture can be applied to model the composite strength with the zero span tensile strength of the (oriented) paper and the stress-strain behaviour of the matrix.

The anisotropy of the elastic modulus of paper-based composites can be quantified by the anisotropy of the zero span tensile strength of the paper.

Oriented paper was used to fabricate multi-axial composites in order to prove the applicability of the classical laminate theory.

Besides the work on composites with epoxy resin, oriented paper was used as a base for All-Cellulose Composites (ACCs). In ACCs, both the matrix and the fibre consist mainly of cellulose. In this thesis, the cellulose of the paper was partly dissolved with 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetate (EMIMAc) and the dissolved cellulose precipitated as matrix material. The dissolution time was altered to obtain composites

with different morphologies. The different morphologies did not lead to different mechanical behaviour. X-Ray diffraction measurements showed that the ratio between native cellulose I and precipitated cellulose did not change with an increasing dissolution time. An orientation of the cellulose crystals in the sheet plane along the fibre axis could be proven.

Analogue to the paper-epoxy composites, the fibre orientation had a strong influence on the mechanical properties of the ACCs. Tensile strengths of 180 MPa in fibre direction and 90 MPa in transverse direction were achieved. The elastic modulus behaved similar with 18 GPa in fibre and 8 GPa in transverse direction. Again, multi-axial laminates were manufactured to confirm the applicability of the classical laminate theory.

Content

1	Introduction	1
1.1	Background	1
1.2	Research Environment	4
2	Literature Review	5
2.1	Mechanics of Composites [2]	5
2.2	Tensile Properties of Paper	8
2.3	Mechanical Properties of Pulp Fibres	10
2.4	Paper as Reinforcement for Plastics	11
2.5	Paper as Reinforcement for All-Cellulose Composites	16
2.6	Mechanical Properties of a Laminate [2]	18
3	Problem Description and Approach	21
3.1	Paper-Epoxy Composites	21
3.2	All-Cellulose Composites	24
4	Materials and Methods	25
4.1	Paper-Epoxy Composites	25
4.1.1	Paper for Isotropic Composites	25
4.1.2	Paper for Anisotropic Composites	26
4.1.3	Paper for Multi-Axial Laminates	27
4.1.4	Paper Testing	27
4.1.5	Manufacturing of Isotropic and Anisotropic Paper-Epoxy Composites	28
4.1.6	Manufacturing of Multi-Axial Laminates	29
4.1.7	Composite testing	30

4.2	All-Cellulose Composites	31
4.2.1	All-Cellulose Composite Production	32
4.2.2	Mechanical Testing of Paper and ACCs	33
4.2.3	X-Ray Diffraction Measurements for Crystallinity	33
4.2.4	X-Ray Diffraction Measurements for Orientation	38
5	Properties of Paper-Epoxy Composites	39
5.1	Isotropic Composites	39
5.1.1	Fibre and Paper Properties	39
5.1.2	Properties of the Isotropic Paper-Epoxy Composites	45
5.1.3	Modelling of the Composite Tensile Strength	48
5.1.4	Discussion of the Tensile Strength Model	51
5.2	Anisotropic Composites	55
5.2.1	Properties of the Papers used for Anisotropic Paper-Epoxy Composites	55
5.2.2	Mechanical Properties of the Anisotropic Paper-Epoxy Composites	56
5.3	Multi-Axial Laminates and Applicability of the CLT	60
5.3.1	Mechanical Properties of the Multi-Axial Composites	61
5.3.2	Applicability of the CLT	64
5.4	Economics of Paper-Epoxy Composites	64
6	Properties of All-Cellulose Composites	69
6.1	Morphology and XRD analysis	69
6.2	Mechanical Properties and Anisotropy	74
6.3	Applicability of the CLT for Paper ACCs	79

7	Summary	81
	List of Figures	85
	List of Tables	89
	Abbreviations	91
	Symbols	93
	Indices	94
	References	95