

Charakterisierung von mittels 3D-Druck verarbeiteten biogenen Holz-Filamenten unter Anwendung der Raman-Spektroskopie

Stefan KAIN¹, Patrick LAUBICHLER², Andreas REYER², Miralem SALIHOVIC²,
Maurizio MUSSO², Alexander PETUTSCHNIGG¹

¹ Fachhochschule Salzburg, Holztechnologie und Holzwirtschaft
Campus Kuchl, Markt 136a, A-5431 Kuchl

² Universität Salzburg, Materialwissenschaften und Physik
Standort Itzling, Jakob-Haringer-Straße 2, A-5200 Salzburg

Abstract.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden mittels 3D-Druck nach der FDM-Methode (Fused Deposition Modeling) biogene Holz-Filamente von teilweise unterschiedlichen Herstellern verarbeitet. Bei diesen biogenen Holz-Filamenten handelt es sich um einen Verbundwerkstoff, bestehend aus dem thermoplastischen Kunststoff PLA (Polylactic Acid) sowie einem von Hersteller zu Hersteller variierenden Anteil an Holzfasern bzw. -partikel. Die mittels 3D-Druck gefertigten Proben wurden unter Zuhilfenahme der Raman-Spektroskopie hinsichtlich der Strukturaufklärung – Bestimmung der Zusammensetzung im Hinblick auf chemische Verbindungen – einer umfangreichen Untersuchung unterzogen. Die gemessenen Raman-Spektren der 3D-gedruckten Probenkörper – gefertigt aus den biogenen Holz-Filamenten – wurden unter anderem mit dem Spektrum einer reinen PLA-Probe (Referenz) verglichen, um mögliche Abweichungen im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung feststellen zu können. Überdies wurde bei sämtlichen messtechnisch ermittelten Raman-Spektren eine Zuordnung der Peaks durchgeführt. Unter Anwendung von multivariater statistischer Analyseverfahren (chemometrische Methoden) – darunter die Clusteranalyse sowie die Faktorenanalyse – wurden die gemessenen Raman-Spektren der Proben klassifiziert bzw. eine Differenzierung hinsichtlich der Spektren vorgenommen. Im Rahmen der hierarchisch agglomerativen Clusteranalyse sowie der Faktorenanalyse wurden im Hinblick auf die Raman-Spektren fünf unterschiedliche Cluster erkannt. Ebenfalls konnte im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung nachgewiesen werden, dass zumindest bei einem der biogenen Holz-Filamente nicht nur der biologisch abbaubare Thermoplast PLA (Polymilchsäure) zur Herstellung vom Filament verwendet wurde, sondern auch andere thermoplastische Kunststoffe herstellerseitig bei der Compoundierung beigemischt wurden.

Keywords: Raman-Spektroskopie, biogene Holz-Filamente, FDM-Verfahren, Fused Deposition Modeling, 3D-Druck, chemometrische Analysen, Clusteranalyse, Faktorenanalyse, Hauptkomponentenanalyse.

1 Einleitung

Für eine Vielzahl technisch versierter Menschen hat sich bis zum heutigen Tage das ungeheure Potential, welches in den additiven Fertigungsverfahren steckt, noch keinesfalls vollständig erschlossen. Dennoch ist „Additive Manufacturing“ schon seit langer Zeit der Erzeugung von Spielwaren sowie der Herstellung von Prototypen entwachsen. [1] Bei der internationalen Standardisierungsorganisation (ASTM international) wurde der Fachbegriff „Additive Manufacturing“ wie folgt definiert: Ein Prozess des Verbindens von Materialien, um Objekte aus 3D-Modelldaten herzustellen, üblicherweise Schicht auf Schicht, im Gegensatz zu subtraktiven Herstellungsmethoden. [2]

Die Palette an für „Additive Manufacturing“ verwendbare Materialien ist bereits sehr vielfältig, wird jedoch ständig weiterentwickelt. 3D-Drucker sind unterdessen in der Lage, abseits von den gewöhnlichen thermoplastischen Kunststoffen (beispielsweise PLA – Polylactic Acid, ABS – Acrylnitril-Butadien-Styrol, PA – Polyamid (Nylon), PP – Polypropylen, usw.) sowie photosensitiven Kunstharzen, u. a. auch unkonventionelle thermoplastische Verbundwerkstoffe zu verarbeiten. [1]

Biogene Holz-Filamente, welche im Zusammenhang mit dieser Forschungsarbeit einer umfangreichen Charakterisierung unterzogen wurden, werden vollständig aus nachwachsenden Ressourcen hergestellt. Neben den Holzfasern bzw. -partikel, die als Füllstoff für diesen thermoplastischen Verbundwerkstoff dienen, ist auch der Thermoplast PLA ein biogenes Material, welches aus nachwachsenden Rohstoffen (beispielsweise Kartoffeln, Weizen, Zuckerrüben, usw.) gefertigt wird. [3] [11] [12] [13] Solche Faserverbundwerkstoffe bieten vor allem hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften einige wesentliche Vorteile; so erhöht sich unter anderem die Biegefestigkeit, die Zugfestigkeit wie auch der E-Modul gegenüber konventionellen Kunststoffsorten ohne Füllstoffe. [4] [5] [6]

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden sechs kommerziell erhältliche biogene Holz-Filamente und ein von Wood K+ [7] – einer unserer Kooperationspartner und Lead Partner im Projekt Interreg Österreich – Bayern 2014-2020 | AB97 TFP Hy-Mat [8] [9] [10] – hergestelltes Filament unter Verwendung eines 3D-Druckers zu Proben verarbeitet und mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Dabei sollte untersucht werden, ob sich diese schwingungsspektroskopische Charakterisierungsmethode zur Untersuchung der Strukturaufklärung jener Probenkörper eignet. Ferner wurden die gemessenen Raman-Spektren der 3D-gedruckten Proben – gefertigt aus den biogenen Holz-Filamenten – mit dem Spektrum einer reinen PLA-Probe (Referenz) ohne Additive verglichen, um Abweichungen im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung erkennen zu können. Als Referenz diente reines PLA-Pulver der Firma Sigma-Aldrich Handels-GmbH. Ferner wurden bei den gemessenen Spektren jener Proben eine Zuordnung der Peaks durchgeführt sowie unter Anwendung von multivariater statistischer Analyseverfahren (chemometrische Methoden) – darunter beispielsweise die Clusteranalyse wie auch die Hauptkomponentenanalyse – die messtechnisch ermittel-

ten Raman-Spektren entsprechend klassifiziert bzw. eine Differenzierung hinsichtlich der Spektren vorgenommen. In der nachstehenden Tabelle 1 lassen sich sämtliche Informationen zu den verwendeten biogenen Holz-Filamenten (u. a. Ursprung, Kennung sowie Zusammensetzung) für die Herstellung der 3D-gedruckten Probekörper entnehmen.

Tabelle 1. Auflistung der verwendeten biogenen Holz-Filamente zur Probenherstellung

	Proben-Kennung	Zusammensetzung der biogenen Holz-Filamente		Filament-Durchmesser [mm]
		PLA – Polymilchsäure [Vol.-%]	Holzfasern bzw. -partikel [Vol.-%]	
kommerziell erhältlich	06	60	40	1,75
	07	70	30	1,75
	08 ^(*)	keine Angaben	keine Angaben	1,75
	09 ^(*)	keine Angaben	keine Angaben	2,85
	10	60	40	1,75
	11	60-65	35-40	2,85
Wood K+	20	70	30	1,75
	Referenz	reines PLA-Pulver ohne Additive der Firma Sigma-Aldrich Handels-GmbH (Mw ~ 60.000 Artikelnummer: 38534)		

^(*) Diese Filamente stammen vom gleichen Hersteller, sind aber aus unterschiedlichen Chargen

1.1 PLA (Polylactic Acid) – Polymilchsäure

Dieser thermoplastische Kunststoff wird zur Familie der aliphatischen Polyester gezählt und üblicherweise aus Milchsäure hergestellt. Als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Milchsäure können erneuerbare Ressourcen – Stärke (gewonnen aus Kartoffeln oder Weizen) sowie Zucker (generiert aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr) – herangezogen werden, die wiederum mittels Fermentation zu Milchsäure umgewandelt werden. [11] [12] [13] Des Weiteren wird PLA für eine Vielzahl verschiedenartiger Anwendungen eingesetzt – zur Fertigung von Formteilen, Flaschen, Verpackungsfolien, Bechern sowie sonstigen Gebrauchsgegenständen – und birgt überaus interessante Eigenschaften; unter anderem eine relativ hohe Schmelztemperatur von 178°C sowie entsprechend hohe – verglichen mit anderen kommerziellen Kunststoffen – mechanische Eigenschaften. [14] Gegenwertig wird dieser Thermoplast vor allem wegen seiner biologischen Abbaubarkeit vermehrt eingesetzt. [15]

Polylactic Acid kann mittels konventionellen Verarbeitungstechniken für Thermoplaste wie beispielsweise Spritzgießen oder Extrusion verarbeitet werden, [16] darüber hinaus eignet sich PLA auch vortrefflich in der Verwendung zur Herstellung von Filamenten für den 3D-Druck.

1.2 Holzfasern bzw. -partikel

Es ist durchaus gebräuchlich Holzfasern bzw. -partikel als Füllstoff bei zahlreichen thermoplastischen Kunststoffsorten zu verwenden. Aus diversen Gründen – einem geringen Anschaffungspreis sowie der ausreichenden Verfügbarkeit – wird diese biologische Ressource überaus gerne als Füller herangezogen. [5] [6] [4]

1.3 Clusteranalyse

Das Clustering kann grundsätzlich als ein übersichtliches Modell – basierend auf den entsprechenden Rohdatensätzen – angesehen werden, dabei lassen sich die Gruppierungen wie eine Art Zusammenfassung der Daten interpretieren. [17]

Eine wesentliche Absicht bei der Clusteranalyse besteht darin, dass die Daten innerhalb einer Gruppierung – einem sogenannten Cluster – einander sehr ähneln, sich jedoch von den anderen Clustern deutlich unterscheiden. Je homogener die Datensätze inmitten einer Gruppierung ausfallen und je größer sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Clustern darstellen, desto deutlicher fällt die Clusteranalyse aus. [18] [19] [20] [21]

1.4 Hauptkomponentenanalyse

Unter einem Hauptkomponentenmodell wird prinzipiell eine hinlängliche Annäherung an eine vorgegebene Datenmatrix (x) verstanden, diese Substitution der Datensätze wird anstelle der Rohdatenmatrix (x) zur Dateninterpretation bzw. -analyse herangezogen. [22] Dadurch lassen sich einzelne Zusammenhänge, welche in der Rohdatenmatrix nur schwer ersichtlich sind, besser veranschaulichen. [23]

Ein wesentlicher Bestandteil der Hauptkomponentenanalyse – oder auch Faktorenanalyse – besteht in der Umwandlung der Datensätze in voneinander unabhängige orthogonale Vektorkomponenten. Dabei werden eine Vielzahl der auftretenden Anfangsvariablen zu einer überschaubaren Anzahl an Faktoren respektive Hauptkomponenten zusammengefasst bzw. gruppiert. Um schlussendlich einzelne Zusammenhänge erkennen zu können, bedarf es lediglich der Betrachtung einiger weniger Faktoren, anstelle einer ganzen Rohdatenmatrix. [23]

Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es ... [24]

- ❖ ... aus den Datensätzen die wichtigsten Informationen zu extrahieren
- ❖ ... den Umfang respektive die Größe der Datentabelle stark zu verringern
- ❖ ... die Darstellung der Datensätze weitestgehend zu vereinfachen

2 Hypothese

Mittels Raman-Spektroskopie – eine Methode bzw. ein Verfahren zur Aufklärung der Struktur – lassen sich die unterschiedlichen Zusammensetzungen der einzelnen 3D-gedruckten Proben – gefertigt aus den biogenen Holz-Filamenten – der verschiedenen Produzenten einwandfrei feststellen und erlaubt darüber hinaus eine genaue Unterscheidung zwischen den teilweise verschiedenen Herstellern.

Vorteile der Raman-Spektroskopie

Im Vergleich zu anderen spektroskopischen Untersuchungsverfahren (beispielsweise FT-IR-Spektroskopie) ist die Raman-Spektroskopie weniger empfindlich gegenüber dem Feuchtegehalt einer Probe. Das Vorhandensein von Wasser in der Probe führt in den meisten Fällen zu einer vernachlässigbaren Beeinflussung der Raman-Spektren im Gegensatz zur FT-IR-Spektroskopie. [17] [18] [19]

Nachteile der Raman-Spektroskopie

Ein möglicher Nachteil der Raman-Spektroskopie besteht darin, dass der dem Untersuchungsverfahren zugrundeliegende Raman-Effekt unter Umständen sehr schwach ausgeprägt sein kann, was längere Signalerfassungszeiten erfordert. [18] Zusätzlich können Fluoreszenzerscheinungen – welche u. a. bei biogenen Materialien in Erscheinung treten können – die Qualität der Raman-Spektren negativ beeinflussen.

3 Material und Methodik

3.1 3D-Druck nach der FDM-Methode (Fused Deposition Modeling)

Zur Herstellung sämtlicher Probenkörper wurde ein „Ultimaker 2+“, ein 3D-Drucker von der niederländischen Firma Ultimaker B.V. verwendet. Die zu untersuchenden Proben – Abmessungen (Länge × Breite × Dicke): 40 mm × 40 mm × 1 mm – wurden aus den unterschiedlichen biogenen Holz-Filamenten gefertigt. Die entsprechenden Druckparameter, welche zur Fertigung der Proben mittels 3D-Drucker eingestellt bzw. verwendet wurden, können der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2. Auflistung der verwendeten bzw. eingestellten Druckparameter zur Verarbeitung der biogenen Holz-Filamente mittels 3D-Drucker: „Ultimaker 2+“ der Firma Ultimaker B.V.

Düsendurchmesser:	0,6 mm
Haftung am Druckbett:	UHU Stick UHU® UHU Klebestift “Stic“ 40 g
Schichthöhe:	0,2 mm
Wandstärke:	2 Perimeter 1,2 mm
Infill Füllichte:	100 % (rectilinear)
Druckgeschwindigkeit:	40 mm · sec ⁻¹
Außenwand-Geschwindigkeit: ·	60 mm · sec ⁻¹
Düsentemperatur:	210°C
Druckbett-Temperatur:	60°C

3.2 Clusteranalyse

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit ist die hierarchisch agglomerative Clusteranalyse angewendet worden, wobei die Gruppierung der gemessenen Spektren über die Average-Linkage-Methode erfolgte.

Im Wesentlichen basiert diese Methode darauf, dass die Distanz von zwei Gruppen über den Durchschnitt sämtlicher Abstände zwischen den Datenpunkten der beiden Klassen bzw. Gruppen ermittelt wird. Dieses Verfahren stellt eine Zwischenform aus dem Single-Linkage-Verfahren (Minimalabstand zwischen den zugehörigen Datenpunkten zweier Gruppen) und dem Complete-Linkage-Verfahren (Maximalabstand zwischen den zugehörigen Datenpunkten zweier Klassen) dar. [22]

3.3 Raman-Spektroskopie

Eine detaillierte Raman-Untersuchung der 3D-gedruckten Probenkörper – hergestellt aus den biogenen Holz-Filamenten – wurde mit einem BRUKER FT-IR-Spektrometer IFS66 durchgeführt, welches mit dem Raman-Modul FRA 106 ausgestattet ist. Das Raman-Spektrometer ist mit einer Laserquelle, welche eine Wellenlänge von 1064 nm aufweist und eine maximale Laserleistung von 300 mW liefern kann, versehen. Ein am Gerät verbauter LN2-gekühlter Germaniumdetektor wurde verwendet, um die Raman-Spektren im NIR-Spektralbereich (Nahinfrarot) aufzuzeichnen. Jede Probe wurde mit 400 kumulativen Abtastungen im Spektralbereich von 200 cm⁻¹ bis 3500 cm⁻¹ mittels FWHM-Auflösung (Full Width at Half Maximum) von 4 cm⁻¹ und bei einer eingestellten Laserleistung von 100 mW analysiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

In der nachfolgenden Abbildung 1 sind die messtechnisch ermittelten Raman-Spektren der sieben 3D-gedruckten Probenkörper – hergestellt aus den biogenen Holz-Filamenten – wie auch die Referenz-Probe (reines Polymilchsäure-Pulver) der Firma Sigma-Aldrich Handels-GmbH dargestellt.

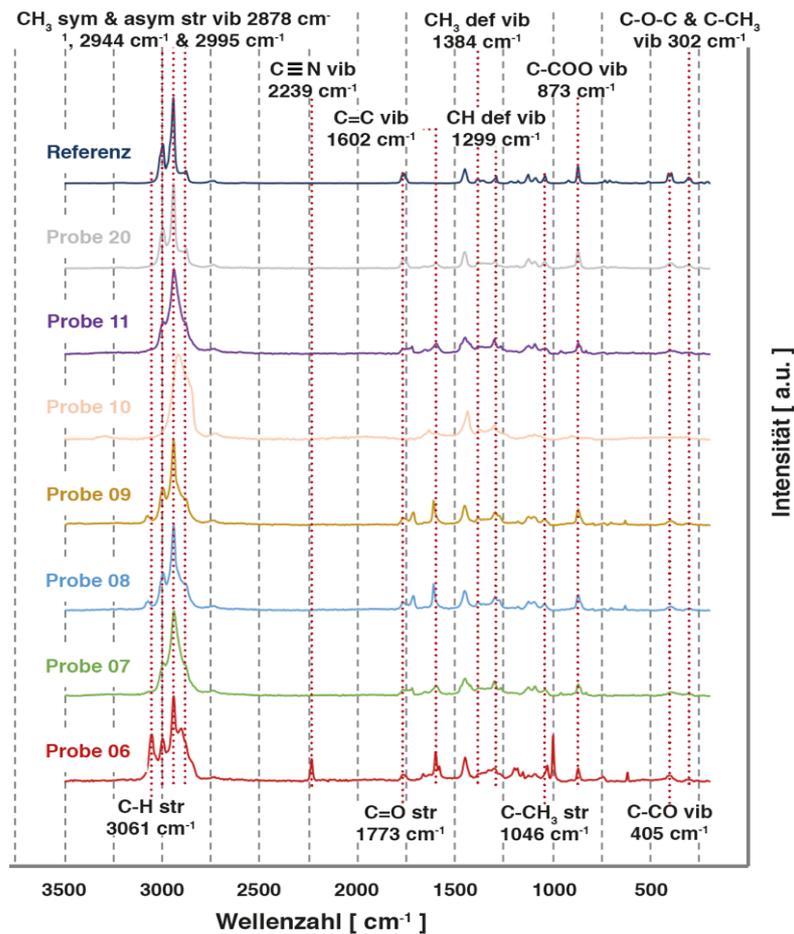


Abb. 1: Raman-Spektren der sieben 3D-gedruckten Proben – bestehend aus den biogenen Holz-Filamenten – sowie der Referenz-Probe (reines PLA-Pulver ohne Additive) von der Firma Sigma-Aldrich Handels-GmbH

Die Auswertung der messtechnisch ermittelten Raman-Spektren hat ergeben, dass es bei den 3D-gedruckten Proben – hergestellt aus den biogenen Holz-Filamenten – merkliche Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung gibt. Wobei alle untersuchten Probenkörper bei den für PLA charakteristischen Peaks identisch waren und

darüber hinaus auch mit der Referenz-Probe (reines Polymilchsäure-Pulver) eine entsprechende Übereinstimmung vorherrschte. Vor diesem Hintergrund kann davon ausgegangen werden, dass bei all diesen biogenen Holz-Filamenten der Thermoplast PLA in entsprechend großer Menge enthalten ist.

Es ist jedoch anzumerken, dass es vor allem bei der Probe 06 zu besonders ausgeprägten Abweichungen im Hinblick auf die Zusammensetzung gekommen ist. Im Rahmen der Peak-Zuweisung konnte für die entsprechende Probe mit großer Bestimmtheit festgestellt werden, dass zum biologisch abbaubaren Kunststoff PLA auch eine nicht unerhebliche Menge an ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) während der Compoundierung beigefügt wurde.

Im Rahmen der hierarchisch agglomerativen Clusteranalyse (siehe Abbildung 2) sowie der Faktorenanalyse (siehe Abbildung 3) wurden im Hinblick auf die Raman-Spektren fünf unterschiedliche Cluster erkannt. In beiden Analysen ist auffällig, dass vor allem die Zusammensetzung der Probe 10 wie auch der Probe 06 sehr verschiedenartig zu den restlichen Proben – gefertigt aus den biogenen Holz-Filamenten – sowie zur Referenz-Probe ausfällt.

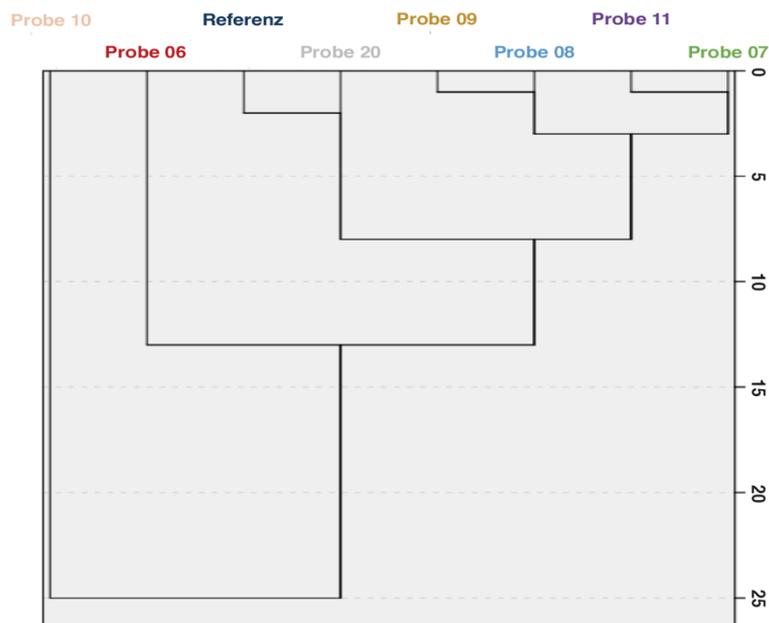


Abb. 2: Hierarchische Clusteranalyse (Dendrogramm) der Referenz-Probe sowie von den sieben Probenkörpern – hergestellt aus den biogenen Holz-Filamenten. Die Gruppierung erfolgte nach dem Average-Linkage-Verfahren (Between Groups)

Bei der Probe 08 sowie bei der Probe 09 – aus biogenen Holz-Filamenten gefertigt – welche vom selben Hersteller bezogen wurden, jedoch von unterschiedlichen Chargen stammen, konnte nachgewiesen werden, dass die Zusammensetzung bzw. die Rezeptur für die Erzeugung der beiden biogenen Holz-Filamente nicht verändert wurde.

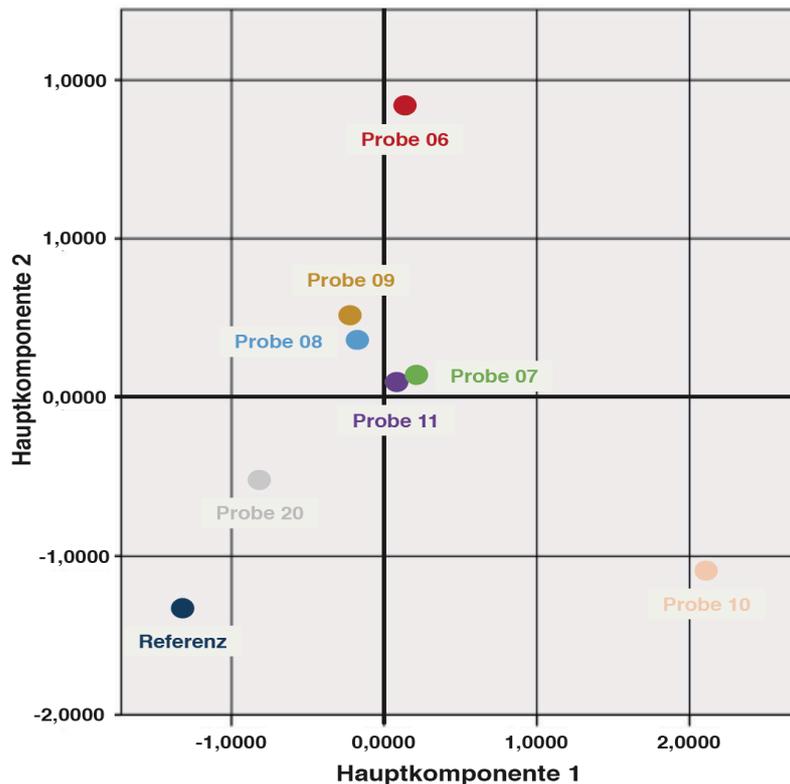


Abb. 3: Score-Plot der Hauptkomponente 1 sowie der Hauptkomponente 2 im Rahmen einer Faktorenanalyse der mittels Raman-Spektroskopie untersuchten Proben aus biogenen Holz-Filamenten sowie der Referenz-Probe

Die merklichen Abweichungen bei der Probe 10 sowie bei der Probe 06 – im Hinblick auf die messtechnisch ermittelten Raman-Spektren – sind vordergründig auf die Verwendung zusätzlicher oder anderer Additive – beeinflussen beispielsweise die Druckbarkeit der Filamente – zurückzuführen. Da jedoch beide Probenkörper (Probe 10 wie auch Probe 06) mit kommerziell erhältlichen biogenen Holz-Filamenten gefertigt wurden, liegen zu den für die Herstellung dieser Filamente verwendeten Rezepturen – hinsichtlich der beigemengten Additive – keine detaillierten Informationen vor. Aus diesem Grund kann nicht näher eingegrenzt werden, welche Additive die messtechnisch ermittelten Raman-Spektren der beiden Proben entsprechend beeinflusst haben.

4.1 Zusammenfassung

Grundsätzlich konnten die mittels 3D-Drucker hergestellten Probenkörper – bestehend aus biogenen Holz-Filamenten – unter Verwendung eines Raman-Spektrometers hinsichtlich ihrer Strukturaufklärung problemlos untersucht werden.

Unter Anwendung der chemometrischen Methoden (Clusteranalyse sowie Hauptkomponentenanalyse) konnten die Spektren der analysierten 3D-gedruckten Proben – gefertigt aus den biogenen Holz-Filamenten – in fünf Gruppen bzw. Cluster unterteilt werden.

Bei allen Proben konnte das Vorhandensein von PLA als thermoplastischer Kunststoff – in entsprechend großer Menge – nachgewiesen werden. Wobei speziell bei einem Probenkörper (Probe 06) mit großer Bestimmtheit festgestellt werden konnte, dass zusätzlich zum Thermoplast PLA auch ein nicht geringer Anteil an dem thermoplastischen Kunststoff ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) bei der Herstellung vom Filament beigemischt wurde.

Vordergründig variieren die mittels Raman-Spektrometer untersuchten Proben hinsichtlich der beigefügten Additive – beeinflussen beispielsweise die Druckbarkeit der Filamente. Vor allem bei der Probe 10 wie auch bei der Probe 06 macht sich dieser Umstand sehr deutlich bemerkbar. Die Additive der biogenen Holz-Filamente von den kommerziell erhältlichen Herstellern lassen sich nicht näher bestimmen, da die Filament-Rezepturen von den Produzenten unter Verschluss gehalten werden.

Literaturverzeichnis

- 1 R. D'Aveni, „3D-Druck vor dem Durchbruch,“ *Harvard Business Manager* | Originaltitel: "The 3-D Printing Revolution" | Übersetzung: Christian Seidel, Bd. 7, p. 20, Juli 2015.
- 2 ASTM International, „ASTM F2792 - 12: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,“ West Conshohocken, 2012.
- 3 S. Schönhammer, Entwicklung eines FDM-3D-Druckfilaments auf Basis biobasierter Kunststoffe und Naturstoffen, Tulln | Masterarbeit: Universität für Bodenkultur Wien | Institut für Naturfasertechnik, 2016, p. 82.
- 4 N. M. Stark und R. E. Rowlands, Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites, Bd. 35, *Wood and Fiber Science*, 2003, pp. 167-174.
- 5 T. A. Osswald, *Fundamental principles of polymer composites: processing and design*, Madison, Wisconsin, 1999.
- 6 H. Peltola, E. Pääkkönen, P. Jetsu und S. Heinemann, Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties, Bd. 61, *Composites: Part A*, 2014, pp. 13-22.
- 7 WOOD K+, „Homepage von WOOD K+,“ 2017. [Online]. Available: <http://www.wood-kplus.at/de>. [Zugriff am 22.11.2017].
- 8 WOOD K+, „Project: TFP HyMat - "Technology and Research Platform - Hybrid Materials",“ 2017. [Online]. Available: <http://www.wood-kplus.at/en/partner/funding-providers-and-funding-projects/tfp-hy-mat>. [Zugriff am 22.11.2017].

- 9 Interreg | Österreich – Bayern 2014-2020, „AB97 – Technologie- und Forschungsplattform „Hybrid Materials“: TFP-HyMat,“ 2017. [Online]. Available: <http://www.interreg-bayaut.net/projekte/liste-der-vorhaben/projektzusammenfassung-tfp-hymat/>. [Zugriff am 22.11.2017].
- 10 FH Salzburg, „Laufende Projekte im Forschungsbereich Holz & Biogene Technologien,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.fh-salzburg.ac.at/forschung-entwicklung/holz-und-biogene-technologien/projekte/laufend/>. [Zugriff am 22.11.2017].
- 11 D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Bd. 9, Journal of Polymers and the Environment, 2001, pp. 63-84.
- 12 A. Södergård und M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Bd. 27, Progress in Polymer Science, 2002, pp. 1123-1163.
- 13 IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, Biopolymers: facts and statistics [2016], Hannover: Institute for Bioplastics and Biocomposites, 2016.
- 14 L. Yu, K. Dean und L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, Bd. 31, Progress in Polymer Science, 2006, pp. 576-602.
- 15 A. Jarerat und Y. Tokiwa, Degradation of Poly(l-lactide) by a Fungus, Bd. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- 16 A. Gupta und V. Kumar, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique, Bd. 43, European Polymer Journal, 2007, p. 4053–4074.
- 17 C. C. Aggarwal und C. K. Reddy, Data Clustering: Algorithms and Applications, Boca Raton: CRC Press | Taylor & Francis Group LLC, 2014, p. 2.
- 18 P.-N. Tan, M. Steinbach und V. Kumar, Introduction to Data Mining | Chapter 8 (Cluster Analysis: Basic Concepts and Algorithms), 1st Edition Hrsg., Boston: Addison-Wesley Longman Publishing, 2005, pp. 487-568.
- 19 J. Han, M. Kamber und J. Pei, Data Mining: Concepts and Techniques, Oxford: Elsevier Ltd, 2011, p. 444.
- 20 G. K. Gupta, Introduction to Data Mining with Case Studies, Delhi: PHI Learning Private Limited, 2014, pp. 216-222.
- 21 J. Bortz, Statistik für Sozialwissenschaftler, Berlin • Heidelberg: Springer, 1999, p. 547.
- 22 M. Hudec, „Einführung in die CLUSTERANALYSE - Universität Wien,“ 2003. [Online]. Available: <http://homepage.univie.ac.at/marcus.hudec/Lehre/WS%202006/Methoden%20DA/Clusternalyse.pdf>. [Zugriff am 15. Januar 2018].
- 23 K. H. Esbensen, Multivariate Data Analysis - In Practice | An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design, Oslo: CAMO Software AS, 2006, p. 31.
- 24 W. Kessler, Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007, pp. 21-25.
- 25 H. Abdi und L. J. Williams, Principal component analysis, Bd. 2, John Wiley & Sons Inc, 2010, pp. 433-459.
- 26 E. Smith und G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach | Chapter 1: Introduction, basic theory and principles, Wiley-VCH, 2005, pp. 1-20.
- 27 D. I. Ellis und R. Goodacre, Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy, Bd. 8, 131: Analyst, 2006, p. 875–885.
- 28 D. Sorak, L. Herberholz, S. Iwascek, S. Altinpinar, F. Pfeifer und H. W. Siesler,

New developments and applications of handheld Raman, mid-infrared, and near-infrared Spectrometers, Bd. 47, Applied Spectroscopy Reviews, 2012, pp. 83-115.

29 R. H. Atalla, U. P. Agarwal, J. Bond, S. Y. Lin (Editor) und C. W. Dence (Editor), Methods in Lignin Chemistry | Chapter 4.6 Raman Spectroscopy, New York: Springer Verlag, 1992, pp. 162-176.

30 U. P. Agarwal und S. A. Ralph, FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*), Bd. 51, Society for Applied Spectroscopy, 1997, pp. 1648-1655.