

# 1 Einleitung

Aufgrund steigender Energie- und Rohstoffkosten gewinnt der Leichtbau zunehmend an Bedeutung. Dabei wird der Ersatz traditioneller Werkstoffe, wie z. B. Stahl, durch Carbonfaser-(CF-)verstärkte Strukturbauteile immer wichtiger, da diese sehr hohe Festigkeiten und Steifigkeiten bei gleichzeitig geringem Gewicht aufweisen, wodurch sich ein großes Energieeinsparungspotential ergibt. Der Bedarf an CF wird bis 2020 voraussichtlich um 70 % im Vergleich zu 2015 steigen und besteht v.a. in der Luft- und Raumfahrt- sowie in der Verteidigungsindustrie, beim Bau von Windkraftanlagen und bei der Herstellung von Sport- und Freizeitartikeln. Weitere bedeutende Anwendungen liegen in der Automobil- und in der Bauindustrie.<sup>[1]</sup> Damit sich CF-verstärkte Materialien auch in preiseempfindlichen Produkten, etwa in der Großserienproduktion des Automobilbaus, durchsetzen können, müssen die Produktionskosten für CF deutlich gesenkt werden.

Neben diesen technisch-ökonomischen Aspekten rückt aus ökologischen Gesichtspunkten auch die Rohstoffbasis in den Fokus. Kommerzielle CF für Verbundwerkstoffe werden derzeit ausschließlich aus petrochemischen Grundprodukten hergestellt. Mit einem Anteil von 96 - 98 % an der Produktionskapazität<sup>[1,2]</sup> ist Polyacrylnitril (PAN) der bedeutendste CF-Präkursor. Copolymerisate mit einem Acrylnitrilanteil von mindestens 90 % werden in Nassspinnprozessen zu Fasern verarbeitet, welche anschließend oxidativ stabilisiert und bei Temperaturen von 1200 - 1600 °C unter Schutzgas carbonisiert werden. Hierbei werden erhebliche Mengen an toxischen Pyrolysegasen gebildet. Die Wirtschaftlichkeit der CF-Herstellung aus PAN wird in hohem Maße durch die Kosten der Präkursorfaser bestimmt. Die Kohlenstoffausbeute bei der Carbonisierung der PAN-Copolymerisate beträgt dabei rund 50 Gew.-% bezogen auf die Präkursorfaser.

Aus diesen Gründen werden weltweit Forschungsanstrengungen unternommen, um alternative Präkursoren zu entwickeln, die preiswerter, energieeffizienter und umweltfreundlicher sind.<sup>[3]</sup> Präkursorpolymere biogenen Ursprungs sind dabei von besonderem Interesse, da sie zumeist preisgünstig und in großen Mengen verfügbar sind und aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können. Cellulose ist der älteste bekannte CF-Präkursor, bei dessen Konvertierung zu CF im Gegensatz zu PAN keine toxischen Gase wie HCN oder NH<sub>3</sub> freigesetzt werden. Nach intensiver

Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Cellulose-basierten CF in den 1950er bis 1970er Jahren, führten letztlich die mangelnde Wirtschaftlichkeit aufgrund der geringen Kohlenstoffausbeute und die sehr vielversprechenden Ergebnisse bei PAN-basierten CF zu einer Einstellung der Aktivitäten auf diesem Gebiet.<sup>[3]</sup> Aktuelle Entwicklungen bezüglich der Verarbeitung von Cellulose aus ionischen Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) eröffnen neue Möglichkeiten für die chemische und physikalische Modifikation von cel-lulosischen Fasern und ermuntern, gemeinsam mit dem an konventionellen Präkursoren gewonnenen Wissen, zu einer Wiederaufnahme dieses Forschungsgebiets.

## 2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollten neue Cellulose-basierte Präkursoren für die Herstellung von CF entwickelt und untersucht werden. Für den Einsatz als Verstärkungsfasern waren dabei die resultierenden textilmechanischen Eigenschaften der CF von Bedeutung. Zur Erhöhung der Carbonisierungsausbeute sollten unterschiedliche Wege zur Einbringung von Carbonisierungshilfsmitteln in die Präkursorfaser betrachtet werden. Hierzu gehörte einerseits die Applikation geeigneter Additive auf Celluloseregeneratfasern. In einem zweiten Lösungsansatz sollten Cellulosederivate hergestellt werden, welche die Carbonisierungshilfsmittel als funktionelle Gruppen tragen. Diese sollten aus IL zu Fasern verarbeitet und deren Eignung als Präkursormaterialien für CF untersucht werden. Neben der Charakterisierung dieser Derivate und deren Lösungen in IL musste daher auch eine Einschätzung der Spinnbarkeit der hergestellten Systeme erfolgen. Die hierfür zur Verfügung stehenden Analysemethoden waren Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), Thermogravimetrie (TGA) mit gekoppelter Emissionsgasanalyse (IR, Massenspektrometrie (MS)), optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Rheologie und Gelpermeationschromatographie (GPC).

Aus geeigneten Systemen sollten anschließend neuartige Cellulosederivatfasern hergestellt und charakterisiert werden. Die Verarbeitung zu Multifilamentpräkursorfasern sollte im Labormaßstab in einem IL-basierten Trocken-Nass-Spinnverfahren erfolgen, welches es ermöglichen sollte, defektarme Präkursorfasern mit hohen Orientierungsgraden in der Faserstruktur zu erhalten. Zur Faseranalytik diene neben Röntgenweitwinkelmessungen (*wide angle X-ray scattering*, WAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM), v.a. die textilmechanische Prüfung, um die spätere Verarbeitbarkeit in kontinuierlichen Prozessen zu gewährleisten.

Die Stabilisierungs- und Carbonisierungsversuche der erhaltenen Cellulosederivatfasern und der mit Carbonisierungshilfsmitteln ausgerüsteten Celluloseregeneratfasern sollten zunächst diskontinuierlich in einem Kammerofen erfolgen. Zur Untersuchung der thermischen Prozesse konnten in TGA-Messungen mit gekoppelter Emissionsgasanalyse die jeweils zu erwartenden Carbonisierungsausbeuten und die freigesetzten Pyrolysegase analysiert werden. In Abhängigkeit des verwendeten Carbonisierungshilfsmittels bzw. der vorhandenen funktionellen Gruppen sollte die Menge

an kohlenstoffhaltigen, gasförmigen Pyrolyseprodukten, welche die Carbonisierungsausbeute mindern, reduziert werden. Struktur und Eigenschaften der resultierenden CF sollten durch WAXS, Raman-Spektroskopie, REM und textilmechanische Prüfung charakterisiert werden. Die Eigenschaften der resultierenden CF sollten mit den jeweiligen Präkursorarten und -eigenschaften korreliert werden. Darüber hinaus bestand für ausgewählte Präkursoren die Möglichkeit, eine kontinuierliche Carbonisierung zu untersuchen.

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Cellulose

#### 3.1.1 Vorkommen und Verwendung

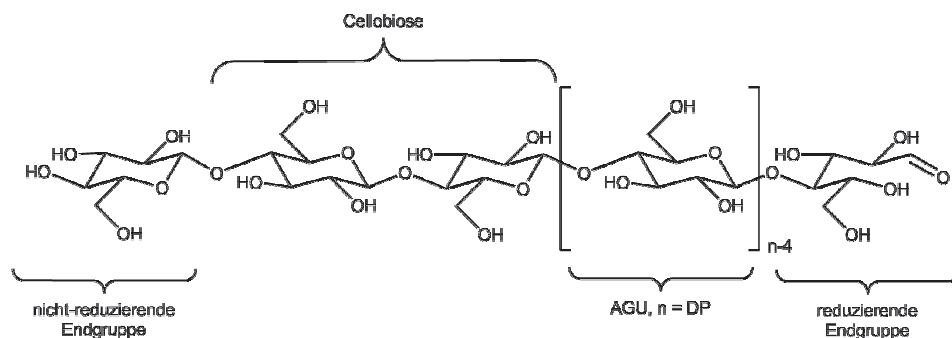
Mit etwa 700 Milliarden Tonnen ist Cellulose das am häufigsten vorkommende Biopolymer der Erde und stellt mit einer Jahresproduktion durch Biosynthese von etwa 75 Milliarden Tonnen einen fast unerschöpflichen Rohstoff dar. Davon dienen weniger als 0.3 % der chemischen Industrie als Rohstoff, wobei ein Großteil von der Zellstoff- und Papierindustrie weiterverarbeitet wird. Nur etwa 5 Millionen Tonnen werden jährlich in chemischen Prozessen zur Herstellung von Regeneratfasern und -folien, sowie Celluloseestern und -ethern genutzt. Zum Einsatz kommen Cellulose und Cellulosederivate auch in der Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie z. B. als Verdickungsmittel oder Trägermaterial, in Hygieneartikeln, Filtermedien und Verpackungsmaterialien. Das wichtigste Ausgangsmaterial ist dabei Holzzellstoff.<sup>[4,5]</sup>

Cellulose dient als Bau- und Struktursubstanz der Pflanzen. So bestehen etwa die verholzten Zellwände von Laub- oder Nadelhölzern aus 42 - 51 % Cellulose, sowie 18 - 30 % Lignin und 25 - 40 % Hemicellulosen.<sup>[6]</sup> Die einzigartige Struktur der Cellulose sorgt in lignocellulosischen Materialien für die Zug- und Biegefestigkeit, während durch die Einlagerung und Compositbildung mit Lignin (Lignifizierung, Verholzung) vor allem Druckfestigkeit gewährleistet wird. Aus Holz muss die Cellulose daher vor der Nutzung isoliert werden. Dazu dienen großtechnisch mechanische und chemische Aufschluss- und Reinigungsverfahren (z. B. Sulfat-/Sulfitverfahren). In den Samenhaaren der Baumwolle liegt die Cellulose hingegen in nahezu reiner Form vor (Cellulosegehalt < 90 %<sup>[7]</sup>).

Die mengenmäßig bedeutendste Rohstoffquelle für Cellulose ist Holz. Cellulose wird aber nicht nur von Pflanzen, sondern auch von Algen, Pilzen und Bakterien, wie z. B. *Acetobacter xylinum*<sup>[8]</sup> und von den Meereslebewesen Tunicata<sup>[9]</sup> hergestellt. Darüber hinaus konnte Cellulose auch *in vitro* durch Ringöffnungspolymerisation<sup>[10]</sup> oder enzymatisch<sup>[11]</sup> synthetisiert werden.

### 3.1.2 Chemische Eigenschaften

Cellulose ist ein lineares Polysaccharid in dem  $\beta$ -D-Glucopyranose-Einheiten durch intermolekulare Acetalbildung  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4-glycosidisch verknüpft sind ( $\beta$ -1,4-Glucan). Hierbei liegt in jedem Ring die energetisch günstige  ${}^4C_1$ -Konformation vor. Das Monomer der Cellulose ist das Disaccharid Cellobiose, in dem zwei  $\beta$ -D-Glucopyranose-Einheiten ebenfalls  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4-glycosidisch miteinander verbunden sind. Die beiden Endgruppen der Cellulose unterscheiden sich insofern, als dass nur der Pyranring mit der OH-Gruppe am C1 unter Bildung eines Aldehyds geöffnet werden kann. Daraus ergibt sich jeweils eine reduzierende sowie eine nicht-reduzierende Endgruppe (siehe Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1:** Struktur der Cellulose.

Der Polymerisationsgrad (*degree of polymerization*, DP) der Cellulose hängt von der Herkunft der Cellulose und den Aufreinigungsbedingungen ab. Bei der natürlich vorkommenden Cellulose in Pflanzenfasern, wie z. B. Baumwolle kann der DP bei über 10000 liegen, bei Bakteriencellulose im Bereich von 2000 - 6000 und der DP von Holz-zellstoffen liegt zwischen 300 und 1700.<sup>[5,8,12]</sup> Als Naturstoff ist Cellulose polydispers, d.h. sie besitzt eine breite Kettenlängenverteilung.

Pro Anhydroglucoseeinheit (AGU) verbleiben drei Hydroxylgruppen (an C2, C3 und C6-Position), die in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden und so die gestreckten Glucanbänder zu stabilisieren (vgl. Abbildung 3.2 links). Sie sind für die Kettensteifigkeit der Cellulose verantwortlich. Diese äußert sich beispielsweise in der hohen Lösungsviskosität der Cellulose, ihrem Vermögen fibrilläre Stränge auszubilden und in ihrer ausgeprägten Neigung zur Kristallisation.<sup>[12]</sup>

### 3.1.3 Kristallstruktur und Morphologie

Aufgrund der bereits genannten Wasserstoffbrücken sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten ist Cellulose ein teilkristallines Polymer, das hochgeordnete, kristalline Strukturen ausbilden kann. Irreguläre, amorphe Bereiche können jedoch ebenso entstehen, da die Glucanbänder in der Lage sind, sich auch durch Verdrillung oder Biegungen anzuordnen.<sup>[13]</sup> Besonders ausgeprägt sind diese ungeordneten Strukturen in den amorphen Bereichen regenerierter Cellulose.

Cellulose kommt in unterschiedlichen Kristallmodifikationen vor, wobei als wichtigste Polymorphe Cellulose I und Cellulose II zu nennen sind (Abbildung 3.2). Cellulose I wird die Kristallstruktur der nativen Cellulose genannt. In Regeneratcellulose liegt hingegen ihre allotrophe Modifikation Cellulose II vor. Zur Unterscheidung und Charakterisierung der Polymorphe dienen neben der klassischen Röntgenstrukturanalyse (XRD) auch spektroskopische Methoden wie NMR und FTIR.<sup>[14,15,16]</sup> Über Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass native Cellulose aus zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen Cellulose I<sub>α</sub> und I<sub>β</sub> besteht, die in ihrem Verhältnis, je nach Herkunft der Cellulose, variieren. So überwiegt in aus Algen oder Bakterien gewonnener Cellulose der Anteil an Cellulose I<sub>α</sub>, während in höheren Pflanzen anteilmäßig mehr Cellulose I<sub>β</sub> vorliegt.<sup>[17]</sup> Die den beiden Polymorphen zugrundeliegenden Unterschiede konnten noch nicht vollständig geklärt und quantifiziert werden. Das Muster der Wasserstoffbrücken ist jedoch in beiden Formen identisch, allerdings gibt es Unterschiede in deren Stärke.<sup>[14]</sup> Cellulose I<sub>α</sub> lässt sich durch eine triklone Elementarzelle mit nur einer Polymerkette beschreiben. Bei Cellulose I<sub>β</sub> und Cellulose II bestehen die Elementarzellen dagegen jeweils aus einer monoklinen Einheitszelle, welche zwei Cellobioseeinheiten zweier benachbarter Ketten enthält. Bei Cellulose I<sub>β</sub> sind die Ketten parallel angeordnet, wohingegen in Cellulose II eine antiparallele Anordnung vorliegt. Zudem existieren in Cellulose I zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken O3-H···O5' und O2-H···O6' zweier benachbarter Anhydroglucoseeinheiten (AGU). In Cellulose II gibt es nur eine gegabelte Wasserstoffbrücke, O3-H···O5',O6' (vgl. Abbildung 3.2).<sup>[18,19]</sup>