

- [76] P. W. Schneider, P. F. Phelan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 77 (1969).  
zit. Lit.
- [77] H.-F. Klein, R. Hammer, *Angew. Chem.* **88**, 61 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 42 (1976).
- [78] F. R. Kreibl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 643 (1972).
- [79] P. S. Skell, persönliche Mitteilung.
- [80] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **110**, 2213 (1977).
- [81] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **110**, 2222 (1977).
- [82] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **8**, 113 (1975).
- [83] A. E. Shilov, A. A. Shchineinman, *Coord. Chem. Rev.* **24**, 97 (1977).
- [84] D. E. Webster, *Adv. Organomet. Chem.* **15**, 147 (1977).
- [85] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1742 (1979).
- [86] Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 5, Teil 1, Kobalt-Organische Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 205 ff.
- [87] R. Hammer, Dissertation, Technische Universität München 1977.
- [88] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **91**, 590 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 550 (1979).
- [89] H.-F. Klein, J. Groß, J. M. Basset, U. Schubert, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [90] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, J. Groß in B. Pullman: *Catalysis in Chemistry and Biochemistry*. Vol. 12. D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 285.
- [91] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Groß, U. Schubert, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [92] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2079 (1978).
- [93] Alle bisher dargestellten Hydrido(olefin)cobalt-Komplexe isomerisieren 1-Penen in Masse [87].
- [94] H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2665 (1978).
- [95] Die Thermolyse von  $\text{CoCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_3$  ergibt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und ein schwer trennbares Gemisch von Cobalt(I)-Komplexen, darunter  $\text{L}_2\text{Co}(\text{PMe}_2)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{CoL}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ), siehe Abschnitt 10 und Abb. 9.
- [96] E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3973 (1979).
- [97] M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 604.
- [98] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3611 (1978).
- [99] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12**, 98 (1979).
- [100] A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6449 (1979).
- [101] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **78**, 589 (1978).
- [102] K. Jonas, *Angew. Chem.* **85**, 1051 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 997 (1973); C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* **85**, 1051 (1973) bzw. **12**, 998 (1973).
- [103] A. Sacco, M. Rossi, *Chem. Commun.* **1969**, 471; M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi, A. Sacco, *Chem. Commun.* **1971**, 781.
- [104] R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 648 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 612 (1976).
- [105] R. Hammer, H.-F. Klein, P. Friedrich, G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 499 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 485 (1977).
- [106] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, P. Friedrich, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* **33**, 1267 (1978).
- [107] H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **34**, 1391 (1979).
- [108] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).

## Thermischer Abbau von Polymeren bis zum elementaren Kohlenstoff – ein Weg zu Werkstoffen der Zukunft<sup>[\*\*]</sup>

Von Erich Fitzer<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor 100 Jahren gelang es Edison, das natürliche organische Polymer Cellulose durch Verkohlung in Kohlenstoff-Fäden für seine epochenmachenden Glühlampen umzuwandeln. Vor 10 Jahren wurden in Fortschrittsberichten über „Neuartige Kohlenstoffe“ den aus synthetischen Polymeren erhältlichen Carbonisierungsprodukten aufgrund ihrer außerordentlichen Werkstoffeigenschaften vielfältige und ungewöhnliche Anwendungsmöglichkeiten vorhergesagt. Die Weiterentwicklung wird durch die Sackgassensituation konventioneller Technologien (Rohstoff- und/oder Energieverknappung, Umweltprobleme) forciert. Die Herstellung und Modifizierung von Polymerkohlenstoff – das heißt aus Polymeren erzeugtem Kohlenstoff mit einer speziellen Bandstruktur – bietet dem Chemiker heute ein reiches Betätigungsgebiet.

### 1. Einleitung

Der thermische Abbau polymerer organischer Naturstoffe – wohl eine der ältesten Verfahrenstechniken der Menschheit – führt zu kohlenstoffreichen Rückständen mit poröser Struktur und geringer Festigkeit, da die Zellstruktur des Naturstoffs erhalten bleibt. Dies gilt auch für die Fibrillen als übermolekulare Einheiten in faserförmigen Ausgangsstoffen. Der Masseverlust durch flüchtige Pyrolyseprodukte wirkt sich im Rückstand einerseits durch Bildung von Poren, andererseits durch isotrope Schrumpfung aus. Die Ausbeuten an

Kohlenstoff konnten selten auf über 30% bezogen auf die Polymere gesteigert werden.

Diese Grundeigenschaft verkokernder, während des thermischen Abbaus nicht erweichender oder schmelzender Makromoleküle war bereits um die Jahrhundertwende die Basis der brüchigen Kohlenstoff-Fasern in der ersten Edison-Glühbirne, aber auch die der ersten, in den sechziger Jahren hergestellten hochfesten Kohlenstoff-Fasern<sup>[1,2]</sup>. Die damalige bahnbrechende Festigkeits- und Steifigkeitserhöhung war nicht ursächlich durch chemische Einflussnahme, sondern durch Verwendung eines morphologisch veränderten Ausgangsmaterials – regenerierter Cellulose – und durch Heißverformung der aus reinem Kohlenstoff bestehenden porösen Rohfasern oberhalb 2600 °C gelungen (vgl. <sup>[3]</sup>). Die Heißverformung erfordert die gleiche, nur in die Höchsttemperaturbereiche übertragene Verfahrenstechnik, wie sie bei der Warmverformung der Metalle, dem Ziehen von Glasschmelzen oder bei Ausformverfahren der Thermoplaste an-

[\*] Prof. Dr. E. Fitzer  
Institut für Chemische Technik der Universität  
Kaiserstraße 1, D-7500 Karlsruhe 1

[\*\*] Nach einem Hauptvortrag bei der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.

gewendet wird. Aus diesem Erfolg ergaben sich bereits damals technische Perspektiven für die Verwendung von Kohlenstoff; außerdem wurde aber auch die chemische Forschung angeregt, sich mit dem Verlauf der Abbaureaktionen eingehender zu beschäftigen (vgl. [4]). Es war zu erwarten, daß sich die werkstofftechnischen Eigenschaften der Abbauprodukte noch weiter verbessern lassen könnten, wenn vollsynthetische Polymere mit optimaler chemischer Zusammensetzung und Struktur anstelle der polymeren Naturstoffe als Kohlenstoff-Rohmaterial verwendet würden.

Den Chemiker mag es überraschen, daß durch Zerstörung der Polymerstruktur ein Werkstoff mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden soll. Deshalb sei an die überragende thermische und chemische (Korrosions-)Beständigkeit des Kohlenstoffs erinnert: Er widersteht vollständig der Wittrung sowie dem Angriff von Wasser, Fungiciden und Bakterien, ist gegen fast alle organischen Lösungsmittel und Verbindungen sowie Salzlösungen, Alkalien und Säuren beständig, ist nicht entflammbar, oxidiert langsam an Luft erst oberhalb 500 °C und ist nur in sehr heißen Hilfsflammen brennbar. Kohlenstoff ist bis oberhalb 2000 °C warmfest, zeigt überragende Standfestigkeit, ist alterungsbeständig, umweltfreundlich und vor allem absolut biokompatibel, d. h. zur Implantation in den menschlichen Körper geeignet.

Entscheidend für die Verwertbarkeit von Kohlenstoff als Werkstoff sind jedoch die mechanischen Eigenschaften, vor allem die Festigkeit. Es war zu klären, welche strukturellen Voraussetzungen beim Polymer erfüllt sein müssen, um daraus durch Pyrolyse einen Kohlenstoff mit größtmöglicher Festigkeit bei günstigem Bruchverhalten trotz Fehlens plastischer Verformbarkeit herzustellen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

Tabelle 1. Zugfestigkeit von Polymerkohlenstoff in Abhängigkeit von Ausgangsmaterial, Stabilisierungs- und Glühbehandlung. PAN = Polyacrylnitril. MA = Methylacrylat.

Ausgangsmaterial	Stabilisierungsbehandlung	Glühbehandlung	Kohlenstoffausbeute [%]	Zugfestigkeit [MN/mm <sup>2</sup> ]	Lit.
Polyvinylalkohol	Luftoxidation 200 °C	bis 2500 °C	ca. 20	500	[48]
Poly(2,6-diphenyl- <i>p</i> -phenylenoxid)	N <sub>2</sub> oder Cl <sub>2</sub> , 370–500 °C	bis 1300 °C	ca. 50	1200	[49]
Acenaphthylen	Oxidation in O <sub>2</sub>	bis 800 °C	ca. 50	700	[50]
Phenolharz	—	bis 900 °C	ca. 65	2000	[51]
Rayon	HCl oder O <sub>2</sub>	bis 1300 °C bis 2900 °C	30 25	700 700	[3]
PAN-Copolymerisat mit ca. 6% MA, technische Produktion, naß gesponnen	Oxidation 220–250 °C	Streckgraphitierung bis 2900 °C	25	3500	[52]
		bis ca. 1100 °C	≈ 60	2000–2500	[52]
		bis ca. 1500 °C	≈ 60	3000–4000	[52]
		bis ca. 2500 °C	≈ 60	2000–2500	[52]
PAN-Labormuster Homopolymer 1% MA 5% MA „clean-room“-gesponnen	Luftoxidation 240 °C/4 h	1400 °C	≈ 50	1060 1200 900	[53]
		1000 °C 1400 °C 2500 °C	≈ 50	2200 2400 2700	[54]
Kontrolle ohne „clean-room“-Bedingungen	Luftoxidation 220 °C/8 h	1000 °C 1400 °C 2500 °C	ca. 50	1950 1300 1500	[54]

Der durch Pyrolyse von Polymeren erzeugte Kohlenstoff, der sich durch eine spezielle Bandstruktur auszeichnet (vgl. Abb. 1 und 2), wird hier „Polymerkohlenstoff“ genannt. Der im folgenden erwähnte Glaskohlenstoff und die hochfesten

Kohlenstoff-Fasern sind dem Polymerkohlenstoff zuzurechnen.

Seit etwa 1960 weiß man, daß einige thermodure synthetische Polymere, z. B. Polyfurfurylalkohol (PFA)<sup>[5]</sup>, beim thermischen Abbau extrem harte und impermeable Kohlenstoffrückstände mit isotroper Biegefestigkeit bis 150 MN/m<sup>2</sup> (15 kg/mm<sup>2</sup>) ergeben können. Dieses Produkt ist als Glaskohlenstoff („glassy carbon“, „vitreous carbon“) bekannt geworden. Die Schwierigkeit des thermischen Abbaus und die Unmöglichkeit, größere Gegenstände herzustellen, vor allem mit Dicken über 5 mm, schränken jedoch die Anwendungsmöglichkeiten des Glaskohlenstoffs ein.

Man hat in den letzten zehn Jahren auch gelernt, Thermoplaste nach der Formgebung in thermodure Ausgangspolymeren für den formerhaltenden thermischen Abbau umzuwandeln („Stabilisierungs“-Behandlung). So kann man aus vollsynthetischen Fasern, vor allem aus Polyacrylnitril (PAN), in einem vereinfachten Verfahren Kohlenstoff-Fasern mit einer anisotropen Zugfestigkeit bis zu 4000 MN/m<sup>2</sup> (400 kg/mm<sup>2</sup>) und einer Steifigkeit um 400 GN/m<sup>2</sup> (40 · 10<sup>3</sup> kg/mm<sup>2</sup>) herstellen. Diese Fasern sind als Verstärkungsmaterial für organische Polymere geeignet. Die Kosten eines derartigen hochwertigen Produktes liegen dabei um eine Größenordnung unter denen anderer Hochmodul-Verstärkungsfasern<sup>[6]</sup>, aber auch unter denen der ersten Kohlenstoff-Fasern<sup>[7–9]</sup>.

Eine vielversprechende Neuentwicklung sind die nur aus Kohlenstoff bestehenden C/C-Verbundkörper, in denen Kohlenstoff-Fasern in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind. Von den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sei hier nur die Implantation in den menschlichen Körper als Gelenkersatz genannt.

Damit dürften diese aus Polymeren hergestellten Spezialkohlenstoffprodukte nun tatsächlich zukunftsreiche Werkstoffe für zahlreiche Anwendungen und nicht nur für einige Spezialzwecke<sup>[10]</sup> sein.

## 2. Die Mikrostruktur des „Polymerkohlenstoffs“

In Abbildung 1 wird an die bekannten Modifikationen des Kohlenstoffs erinnert: Links oben der unter unseren Umweltbedingungen stabile Graphit und links unten die Hochdruckmodifikation Diamant. Der werkstofftechnisch interessante Pyrolyserückstand von Polymeren zeigt keine dieser beiden Gitteranordnungen.

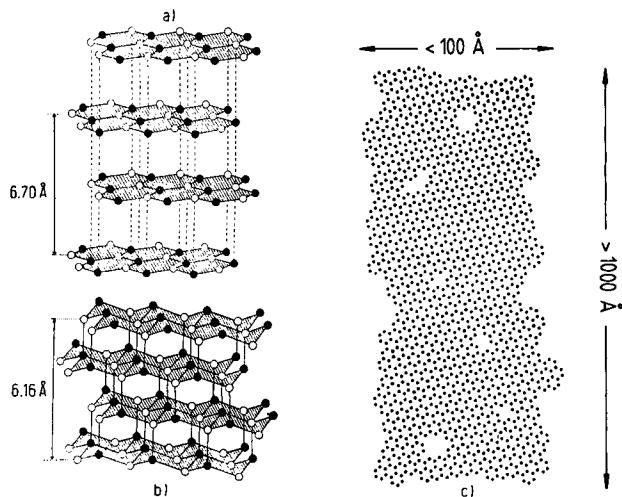


Abbildung 1. Strukturen von elementarem Kohlenstoff. a) Graphit (C/C-Abstand 1.41 Å, C/C-Bindungsenergie 430 kJ/mol), b) Diamant (C/C-Abstand 1.54 Å, C/C-Bindungsenergie 350 kJ/mol), c) Polymerkohlenstoff (speziell Glaskohlenstoff, C/C-Abstand ca. 1.42 Å).

Man wußte schon seit den dreißiger Jahren aus Röntgen-Beugungsdaten, daß Koks und andere Pyrolyserückstände – früher als amorpher Kohlenstoff bezeichnet – eine zweidimensionale Ordnung ähnlich der in Graphitschichten aufweisen. Aus der Verbreiterung der Beugungsprofile konnte man jedoch nur auf wenige nm große Schichten schließen. Braun<sup>[11]</sup> zeigte 1978 durch eine sorgfältige Strukturanalyse des aus Polyfurfurylalkohol hergestellten Glaskohlenstoffs, daß bei sehr aufwendiger Korrektur der (10)-Interferenzen auf Verzerrungseinflüsse größere mittlere Bereiche kohärenter Streuung (scheinbare  $\bar{L}_a$ -Werte) bis zu 10 nm nachgewiesen werden können.

Heute wissen wir aus Adsorptionsmessungen (siehe z. B. <sup>[12]</sup>) und vor allem durch die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (vgl. <sup>[13]</sup>), daß Glaskohlenstoff eine Bandstruktur aufweist, wie sie in Abbildung 1, rechter Teil, angedeutet ist. Mehrere solcher Bänder können zu plattenförmigen Strukturen übereinander gestapelt sein, ohne daß aber die Graphitstruktur entsteht. Man erkennt in Abbildung 2<sup>[14]</sup>, wie die Kohlenstoffbänder ineinander verschlungen sind und fast einer Verknäuelung der Kettenpolymere entsprechen.

Noch gibt es keinen Begriff, der diese spezielle Anordnung der Kohlenstoffatome eindeutig kennzeichnet. Am geeignetesten scheint der Vergleich mit der Polymerstruktur, nur daß es sich hier nicht um Ketten- oder Leiterpolymere, sondern um Flächenpolymere handelt; dabei können die Flächen unterschiedlich zueinander ausgerichtet und miteinander vernetzt sein. Deshalb wird für diesen durch Pyrolyse von Polymeren erzeugten Kohlenstoff mit Bandstruktur der Begriff „Polymerkohlenstoff“ vorgeschlagen. Jenkins<sup>[15]</sup> führte den Begriff „Polymeric carbon“ für die gleichen Produkte ein, al-

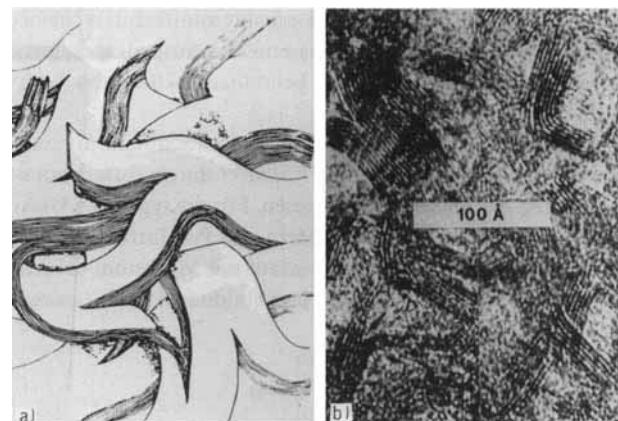


Abbildung 2. a) Strukturmodell, b) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Glaskohlenstoff aus Polyfurfurylalkohol als typisches Beispiel für isotopen Polymerkohlenstoff (nach [14]).

lerdings nur im Hinblick auf die Natur der Ausgangsmaterialien (Polymere) und nicht auf die Struktur des Pyrolyserückstands ein.

Bisher ist es nicht gelungen, in solchem Polymerkohlenstoff durch röntgenographische Untersuchungen tetraedrische Struktureinheiten nachzuweisen, die bei  $sp^3$ -Hybridisierung zu erwarten wären. Nach Braun<sup>[16]</sup> läßt die radiale Atomabstandsverteilung der in allen Stadien des Abbaus von Polyfurfurylalkohol (PFA) erhaltenen Produkte eine Häufung des Abstandes bei 1.42 Å, nicht aber bei 1.54 Å erkennen. Dies schließt jedoch nicht aus, daß teilweise  $sp^3$ -Hybridisierung, etwa bei interlamellarer Bindung, an den Schichträndern oder an Fehlstellen existieren könnte.

Bildung und Wachstum der Polymerkohlenstoffbänder während des thermischen Abbaus sind am Beispiel von Polyfurfurylalkohol (PFA) eingehend studiert worden (Abbildung 3).

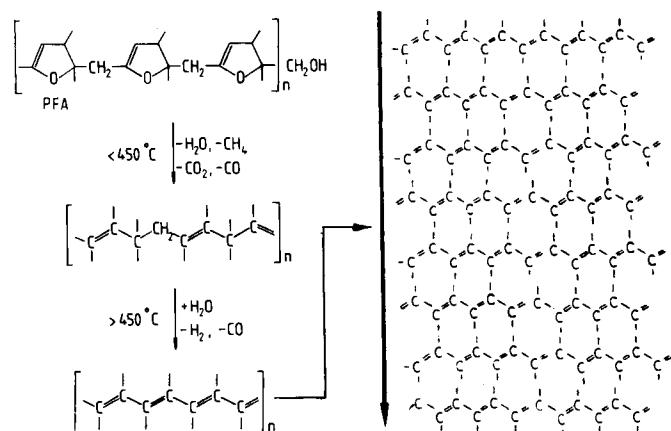


Abbildung 3. Zwischenprodukte beim thermischen Abbau von Polyfurfurylalkohol (PFA) [17] und Wachstumsrichtung (dicker Pfeil) der aus den starren C/C-Ketten entstehenden Polymerkohlenstoffbänder [14].

Der Furanring bricht oberhalb 350 °C unter H<sub>2</sub>O-, CH<sub>4</sub>-, CO- und CO<sub>2</sub>-Abspaltung auf, die Methylenbrücken werden dehydriert, und man erhält durchgehende starre C/C-Ketten mit konjugierten Doppelbindungen (Abbildung 3 links unten), welche sich oberhalb 500 °C zu Flächenpolymeren (Abbildung 3 rechts) zusammenlagern können<sup>[17]</sup>.

Nach röntgenographischen Studien<sup>[14]</sup> scheint das Längenwachstum der Bänder vom Längenwachstum der starren Ketten bestimmt zu werden. Daraus kann man bereits erse-

hen, daß die Struktur des Polymerkohlenstoffs durch chemische Zusammensetzung und Struktur des Ausgangspolymers sowie durch die Prozeßführung beim thermischen Abbau beeinflußbar sein sollte.

Die Zugänglichkeit der Mikroporen (Schlitzform) zwischen den Schichtpaketen hat *Kalka*<sup>[12]</sup> durch Adsorptionsmessungen mit Gasen nachgewiesen. Für die typischen Glaskohlenstoffbildner wie Phenolharze und Polyfurfurylalkohol gilt ein ähnlicher Porengrößenverlauf mit Maximum bei Abautemperaturen um 700 °C, wie Abbildung 4 nach *Lauden-*

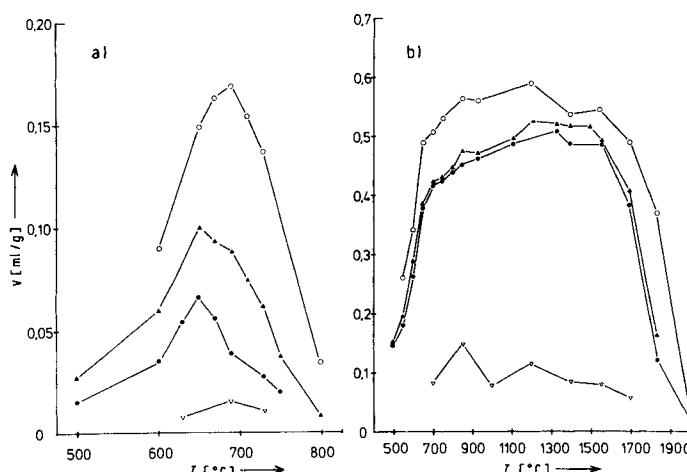


Abb. 4. Mikroporenvolumen  $V$  von Polymerkohlenstoff aus a)  $p$ -Polyphenylen und b) chloriertem  $p$ -Polyphenylen als Funktion der Glühtemperatur  $T$ , gemessen mit  $\circ$  Stickstoff,  $\blacktriangle$  Isobutan,  $\bullet$  Neopentan,  $\nabla$   $\alpha$ -Pinen.  $p_{rel}$  (bedeutet Parti-aldruck des Meßglases/Gesamtdruck) = 0,25.

*klos*<sup>[18]</sup> für  $p$ -Polyphenylene zeigt. Man erkennt deutlich, wie die Poren bei weiterer Glühbehandlung schrumpfen. Diese Kontraktion quer zu den Polymerkohlenstoffbändern kann jedoch durch chemische Modifizierung des Polymers entscheidend verzögert werden. Aus Abbildung 4b z. B. erkennt man, wie sich eine Chlorierung des Polymers vor der Pyrolyse auswirkt. Die thermische Wasserstoffabspaltung wird dabei durch eine Dehydrohalogenierung unterstützt, die in einem Temperaturbereich stattfindet, in welchem das Wachstum störungssarmer Kohlenstoffbänder noch nicht möglich ist. Ähnlich wirkt (über das Monomer oder durch Oxidation des Polymers eingebrochener) Sauerstoff. Der unterschiedliche Dichteverlauf der Polymerkohlenstoffe mit der Abautemperatur gibt diesen Sauerstoffeinfluß auf die Kohlenstoffstruktur anschaulich wieder<sup>[19]</sup>. Die Stabilisierung der Schlitzporen hat Bedeutung bei Verwendung der Polymerkohlenstoffe als Katalysatorträger oder Molekülsiebe.

Wenn man die Struktur des Glaskohlenstoffs zugrunde legt und berücksichtigt, daß der Masseverlust von etwa 40 bis 50% beim thermischen Abbau eine Linearkontraktion bis zu 25% hervorruft, so kann man ermessen, welche inneren Spannungen in diesem Pyrolyserückstand aufgebaut sind. Darauf – und nicht wie früher angenommen auf tetraedrischen Struktureinheiten – beruht die hohe Härte des Glaskohlenstoffs. Die vielen inneren Kerben begrenzen jedoch die Bruchfestigkeit; Glaskohlenstoff ist extrem spröde, erreicht aber immerhin ebenso hohe isotrope Biegefestigkeiten wie die besten Feinstkortypen polygranularer Graphite (Abb. 5).

Die Spannungs- und Bruchverhältnisse werden stark verbessert, wenn es gelingt, die Polymerkohlenstoffschichten in

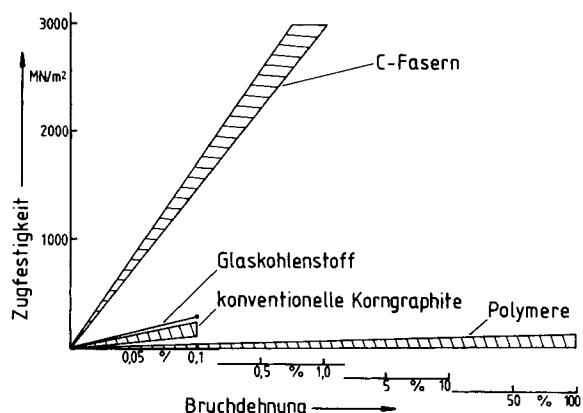


Abb. 5. Verformungsverhalten bis zum Bruch von isotropem (Glaskohlenstoff) und anisotropem (Kohlenstoff-Fasern) Polymerkohlenstoff, den Ausgangspolymeren und bestem Feinkorngraphit.

einer Vorzugsrichtung anzugeordnen. Dies ist bei hochfesten Kohlenstoff-Fasern parallel zur Faserachse der Fall (Abb. 5).

Abbildung 6 zeigt ein Strukturmodell hochfester Kohlenstoff-Fasern, wie es *Bennett* und *Johnson*<sup>[13]</sup> aufgrund von transmissionselektronenmikroskopischen Studien entworfen haben. Anders als bei den ersten durch Heißverformung („stretch graphitization“) hergestellten Kohlenstoff-Hochmodulfasern versucht man heute trotz maximaler Ausrichtung der Polymerbänder parallel zur Faserachse möglichst

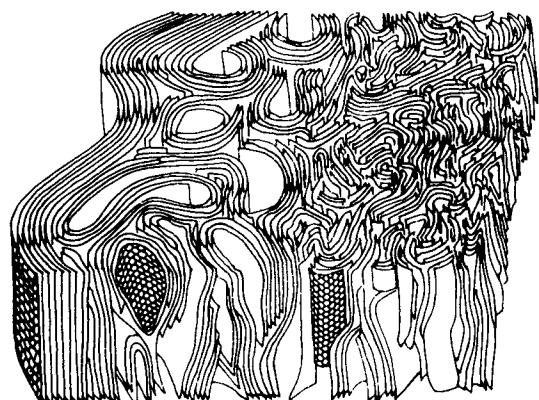


Abb. 6. Strukturmodell hochfester Kohlenstoff-Fasern aus Polyacrylnitril (PAN), entworfen nach transmissionselektronenmikroskopischen Studien [13].

eine Verflechtung quer zur Faserachse beizubehalten, um Querfestigkeit, Druck- und Torsionsfestigkeit sicherzustellen (vgl. 19).

### 3. Pyrolyse von Thermoduren zu Polymerkohlenstoff

Die spezielle Struktur der Kohlenstoffsichten wird weitgehend durch chemische Modifizierung des Ausgangspolymers erreicht.

Erste strukturelle Voraussetzung für die Bildung von Polymerkohlenstoff ist die Unschmelzbarkeit des Ausgangspolymers; das heißt, daß während des thermischen Abbaus keine flüssige Phase durchlaufen werden darf. Außerdem muß es möglich sein, bereits dem Ausgangspolymer die erwünschte Form des Polymerkohlenstoffs zu geben.

Als chemische Voraussetzung ist ein Molekülaufbau zu fordern, der einen hohen Koksrückstand ergibt; dies ist vor

alem bei aromatischen oder polyaromatischen Bestandteilen im Polymer der Fall<sup>[20]</sup>. Des weiteren sollten chemische Zusammensetzung und Vernetzungsgrad des Ausgangspolymers die Abspaltung flüchtiger niedermolekularer Kohlenstoffverbindungen verhindern. Es sollten möglichst nur Liganden abgespalten werden, im Idealfall – bei reinen polyanellierten Kohlenwasserstoffen – nur Wasserstoff.

Eigene Ausgangsstoffe sind die Phenolharze, die bereits über Methylenbrücken verbundene Benzolringe enthalten, und deren Vernetzungsgrad über Formaldehydgehalt und Katalysatormenge weitgehend gesteuert werden kann. Der Koksrückstand liegt bei 60–65%, was einer Kohlenstoffausbeute um 85% entspricht<sup>[17]</sup>.

Abbildung 7 zeigt den Masseverlust beim thermischen Abbau zweier Polymere sowie Art und Anteil der flüchtigen Nebenprodukte, woraus auf den Abbaumechanismus geschlossen werden kann. In Abbildung 7a ist das Verhalten eines Harzes mit einem Phenol:Formaldehyd-Verhältnis von 2:3, in Abbildung 7b das eines kommerziellen Harzes mit höherem Formaldehyd-Anteil wiedergegeben. Man erkennt den zusätzlichen Masseverlust infolge ungenügender Vernet-

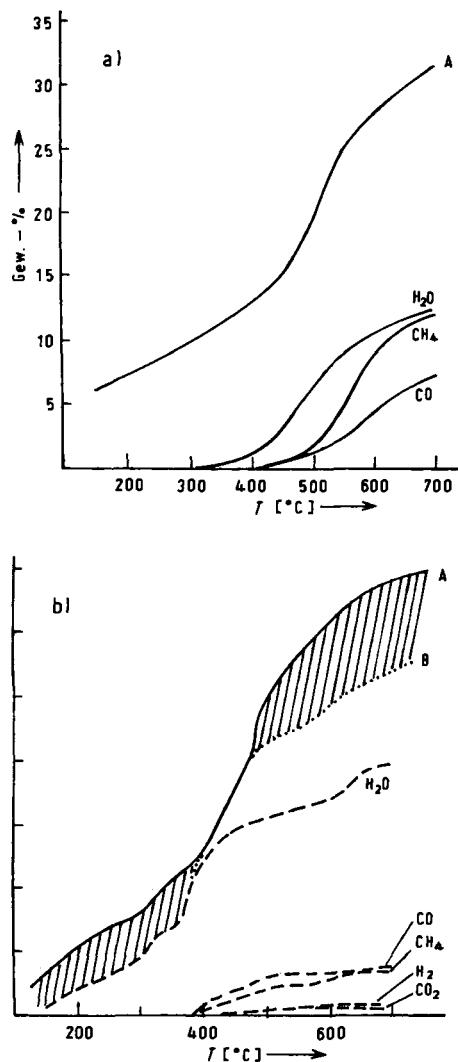


Abb. 7. Thermischer Abbau von Phenolharzen. a) Gut vernetztes Harz mit einem Phenol:Formaldehyd-Verhältnis von 2:3; b) ungenügend vernetztes kommerzielles Phenolharz mit höherem Formaldehyd-Anteil. A: Gesamter Masseverlust, B: Summe der gasförmigen Produkte; schraffiert: niedermolekulare Substanzen.

zung. Durch die Mikroporenstruktur des Rückstandes ist der Abtransport der flüchtigen Nebenprodukte stark behindert. Dem Geschwindigkeitsablauf der Kondensations- und Spaltreaktionen sowie der Optimierung des Vernetzungsgrades kommt deshalb größte Bedeutung zu. Im Hinblick auf Rissfreiheit des Polymerkohlenstoff-Produktes haben sich aus der Phenolharzgruppe Novolake mit 1,1,6,6-Hexatetraamin (2) als Härter und Sulfonylchloride (4) als Katalysatoren bewährt (siehe Abb. 8)<sup>[21]</sup>.

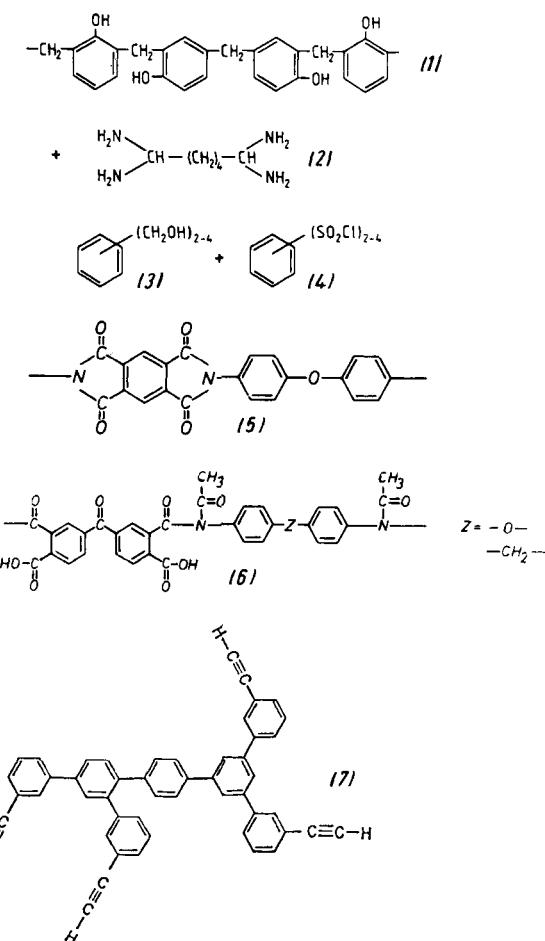


Abb. 8. Zur Herstellung von Polymerkohlenstoff geeignete Thermomode (Phenolharze, Polyimide, Polyphenylene) [21, 22].

Auch typische Leiterpolymere wie Polyimide sind als Ausgangsstoffe für Polymerkohlenstoff gut geeignet. Sie verbinden aufgrund ihrer vorgebildeten aromatischen Ringe und relativ großen Monomereinheiten den Vorteil hoher Kohlenstoffausbeuten mit dem der räumlichen Vorordnung größerer Molekülbereiche für die Bildung der Polymerkohlenstoffbänder. Aus diesem Grund schrumpfen vorgeformte Leiterpolymere weniger als andere Polymere. Aber auch die Isotropie der Kontraktion ist abgeschwächt. So kann man z. B. aus dem Kondensationsprodukt von Pyromellitsäureanhydrid mit 4,4'-Oxydianilin (H-Folie von Dupont) [siehe (5) in Abb. 8] impermeable Polymerkohlenstoff-Folien herstellen<sup>[22]</sup>.

Ein Ausgangspolymer mit idealem chemischem und strukturellem Aufbau ist *p*-Polyphenylen; es besteht nur aus Benzolringen und ist eines der wenigen Linearpolymeren mit volliger Ausrichtung der Makromoleküle. Abbildung 9 zeigt den Abbau<sup>[23]</sup>. Man erreicht Kohlenstoffausbeuten bis über

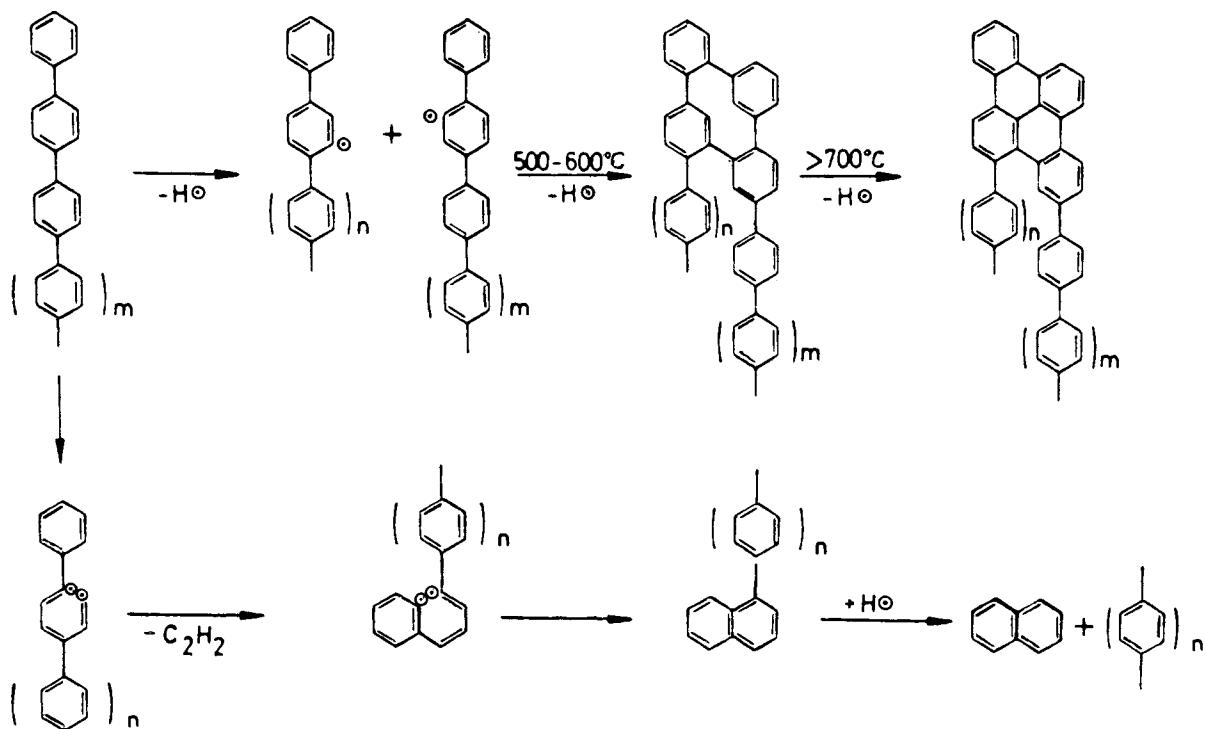


Abb. 9. Abbau von *p*-Polyphenylen [23].

90%. Die Polymerkohlenstoffschichten bilden sich oberhalb 600 °C. Die Fehlstellen in den Schichten, meßbar durch IR-spektroskopische Bestimmung des Gehalts an C—H-Bindungen, heilen oberhalb 700 °C aus. Gleichzeitig werden sterisch hinderliche aromatische Gruppen abgespalten. Diese Messungen geben uns einen Hinweis auf die Ordnungsvorgänge bei der Bildung der Polymerkohlenstoffbänder. Zusätzliche Aussagen wurden durch ESR-Messungen gewonnen<sup>[24]</sup>, die einen zweiten Temperaturbereich des Aufbrechens sterisch hinderlicher C—C-Bindungen um 1000–1400 °C erkennen lassen.

Der einzige Nachteil von *p*-Polyphenylen als Ausgangspolymer ist dessen schwierige Formgebung durch Pressen und Sintern. Dem Chemiker bieten sich hier zwei Wege zur Umgehung dieser Schwierigkeit an. Der erste besteht darin, von einem härtbaren Harz aus Polyphenyleneinheiten mit reaktiven Acetyleneitenketten auszugehen [siehe (7) in Abb. 8, Harz HA 43, ein Versuchsprodukt der Hercules Inc.]. Dieses Harz hat sich vortrefflich als Ausgangsstoff für Polymerkohlenstoff, besonders für das Matrixmaterial in C/C-Verbundkörpern, bewährt. Das Harz ist aber schwierig herzustellen und kommerziell nicht erhältlich.

Der zweite Weg führt über isomere Polyphenylene, die durch anionische Polymerisation von Biphenyl zugänglich sind. Diese Isomergemische sind schmelzbar und als synthetische Peche anzusehen. Abbildung 10 zeigt Strukturmodelle

einiger Fraktionen<sup>[25]</sup>. Die Löslichkeit oder Schmelzbarkeit beruht vor allem auf den Aliphatenanteilen. Schmelzbare Ausgangspolymeren erfordern eine Stabilisierungsbehandlung vor der Pyrolyse (siehe Abschnitt 4) und ergeben geringere Kohlenstoffausbeuten.

#### 4. Stabilisierungsbehandlung von Thermoplasten zur Gewinnung von Polymerkohlenstoff

Schmelzbare Ausgangspolymeren sind aus zwei Gründen zur Erzeugung von Polymerkohlenstoff ungeeignet: Die Form des Polymers geht verloren, und die Pyrolyse führt zu graphitierbaren Rückständen und nicht zum metastabilen, aber thermisch und chemisch so beständigen Polymerkohlenstoff (vgl. [26]).

Man kann jedoch solche schmelzbaren Polymere durch Stabilisierungsbehandlung, die in einer Dehydrierung, Vernetzung, Cyclisierung und Aromatisierung bestehen kann, in geeignete Ausgangspolymeren für Polymerkohlenstoff umwandeln.

Ein recht gut untersuchtes Beispiel ist die Stabilisierung von Polyacenaphthylen (9) durch Dehydrierung und Vernetzung mit Schwefel<sup>[27]</sup>.

Acenaphthylen (8), ein Bestandteil des Steinkohlenteers, polymerisiert thermisch oberhalb 200 °C zu Polyacenaphthylen (9). Der thermische Abbau (Abb. 11) führt über das Dimer (10) zu Polyarenen wie den isomeren Fluorcyclenen (11) und vor allem dem stabilen planaren Decacyclen (13). Es entstehen teerartige Substanzen, welche als Matrix für die Bildung einer Mesophase wirken.

Zugaben von Schwefel bis 10% bezogen auf den Wasserstoffgehalt des Monomers bewirken Dehydrierung unter H<sub>2</sub>S-Bildung, wodurch die Kohlenstoffausbeute erhöht, die Mesophasenbildung und damit die Graphitierbarkeit aber nicht beeinflußt werden. Erhöhte Schwefelzugaben führen jedoch primär zur Vernetzung durch Polysulfidbrückenbildung, was aus der Dehydrierung und H<sub>2</sub>S-Bildung bei hoher Temperatur hervorgeht. Diese Rückstände schmelzen nicht,

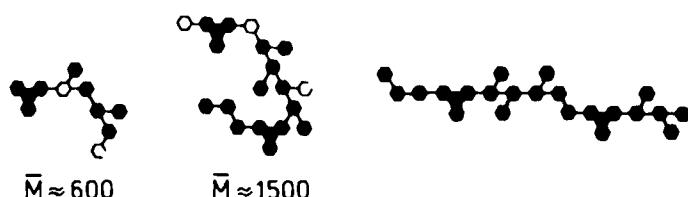


Abb. 10. Strukturmodelle von Fraktionen aus isomeren Polyphenylenen [25]. Von links nach rechts: Petroletherlöslich, Chinolinlöslich, Chinolinunlöslich. Ausgefüllte Ringe: Arene, nicht ausgefüllte Ringe sowie Ketten: Aliphaten.

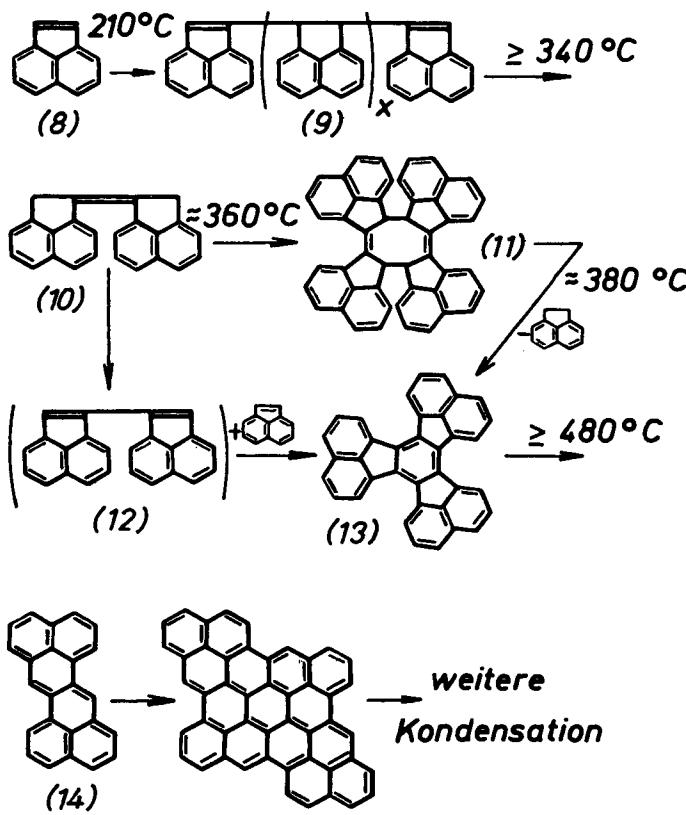


Abb. 11. Bildung und Abbau von Polyacenaphthylen (9) über Fluoracylen (11), Decacylen (13) und Zethren (14) [27].

die Kohlenstoffausbeute steigt auf 50%, und das Produkt ist völlig isotroper glasartiger Kohlenstoff.

Der Stabilisierungsprozeß – angewendet auf die Bildung anisotropen Polymerkohlenstoffs – ist der Schlüsselschritt bei der Faserherstellung aus PAN. Dabei wird einerseits eine Cyclisierung des Polymers mit durchgehender C/C-Kette zum Leiterpolymeren, andererseits eine Dehydrierung zum Aren erreicht. Zum Cyclisierungsschemismus allein gibt es Hunderte von Literaturzitaten, weil dieses Problem lange vor der Anwendung auf Kohlenstoff-Fasern bei der thermischen Vergilbung von PAN-Textilfasern eine Rolle gespielt hat. Bereits bei der „black-Orlon“-Faser, einer Vorstufe zur Kohlenstoff-Faser, hat man zusätzlich zur oxidierenden Cyclisierung auch eine mechanische Streckung, oder zumindest mechanische Mittel zur Erhaltung der textilen Verstreckung angewendet, um die Vorzugsrichtung der PAN-Makromoleküle parallel zur Faserachse auch bei den thermisch und me-

chanisch in ihrer Lage nicht mehr veränderlichen Leiterpolymeren beizubehalten.

Wir befaßten uns vor allem mit dem Reaktionsweg bei der Cyclisierung in oxidierender Atmosphäre und mit der Erklärung der Schrumpfung während der Stabilisierungsbehandlung.

Wie der Vergleich der Differentialthermoanalyse-Ergebnisse in Abbildung 12a zeigt, läuft bei homopolymerem Acrylnitril der exothermen Cyclisierungsreaktion eine Oxidation voran, aber es folgt auch eine nach. Außerdem wird die Cyclisierung durch Sauerstoff verzögert. Dieser Verzögerungseffekt ist bei copolymerem Acrylnitril (Abb. 12b) ausgeschaltet, die Aussage über Oxidationsreaktionen vor und nach der Cyclisierung wird jedoch bestätigt<sup>[28]</sup>.

Eine eingehende analytische Studie der flüchtigen Nebenprodukte während der Cyclisierung<sup>[29]</sup> ermöglicht stöchiometrische Bilanzierungen und damit Aussagen zum gesamten Reaktionsablauf. Abbildung 13 zeigt, daß im Falle des

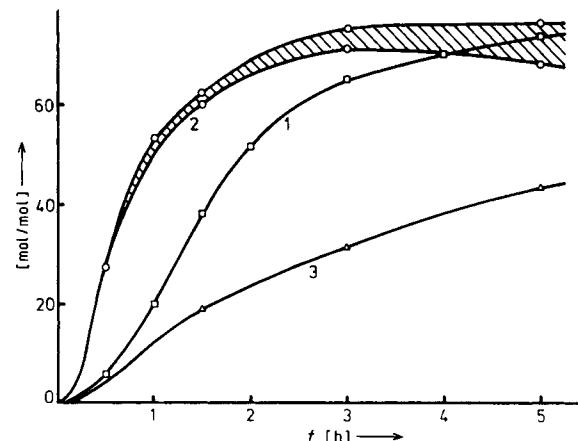


Abb. 13. Ablauf der Stabilisierungsreaktion ( $t$  = Oxidationszeit) in Fasern aus homopolymerem Acrylnitril. 1: Cyclisierung (Umwandlung der Nitrilgruppen in Heterocyclen), 2: Dehydrierung, berechnet auf Monomereinheiten, 3: Sauerstoffaufnahme des Leiterpolymeren pro Monomereinheit [29]. Schraffierter Bereich: Unsicherheit über die Art des Monomers (CH- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe).

homopolymeren Acrylnitrils Dehydrierungsreaktionen an der durchgehenden C-Kette (Kurve 2) der Cyclisierungsreaktion (Kurve 1) voran. Die nachfolgende Oxidation (Kurve 3) ist unerwünscht; sie verringert die Kohlenstoffausbeute beim thermischen Abbau und verstärkt die Fehlstellenhäufigkeit.

Aus diesen analytischen Studien ließ sich ein hypothetischer Mechanismus der Schrumpfung während der Cyclisierung ableiten. Außerdem können dadurch die chemischen Auswirkungen der mechanischen Maßnahmen zur Verhinderung dieser Cyclisierungsschrumpfung erklärt werden.

Im Gegensatz zu der in der Literatur oft vertretenen Meinung, es handle sich bei der Stabilisierungskontraktion nur um einen Entropieeffekt, bieten die vorstehenden analytischen Ergebnisse die Erklärung dafür an, daß zusätzlich auch chemische Ursachen bei der Schrumpfung eine Rolle spielen müssen. Die Dehydrierung der Kohlenstoffkette führt zu konjugierten Doppelbindungen und damit zu planarer Molekülstruktur. Wenn sich die Taktizität der Kette ändert, bildet sich bei der Einstellung des Bindungswinkels von 120° ein Knick; dabei verkürzt sich die Polymerfaser (Abb. 14). Wird nun die Faser während dieses Dehydrierungsvorganges gestreckt, so dreht sich die Kette an den Stellen der

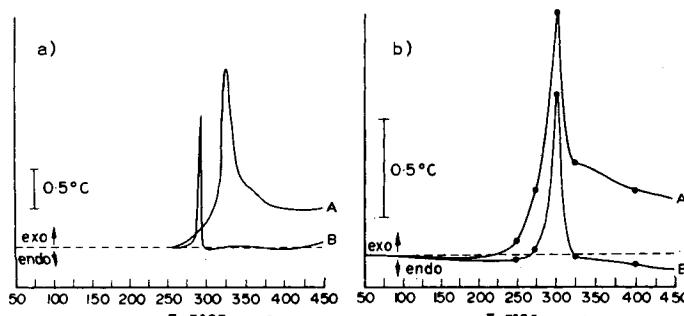


Abb. 12. Differentialthermoanalyse-Kurven von kommerziellen PAN-Fasern in Luft (A) und N<sub>2</sub> (B) (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min). a) Trockengesponnenes homopolymeres Acrylnitril (DRALON T), b) naßgesponnenes copolymeres Acrylnitril (DOLAN, 6% Methylacrylat).

Taktizitätsänderung um die Einfachbindungen, und die Verkürzung unterbleibt. Zugleich aber schwenken die vorher ataktisch angeordneten Nitrilgruppen in die gleiche Richtung (als Folge der Einstellung des Bindungswinkels von  $120^\circ$ ). Damit wird die in Abbildung 14 gezeigte Molekülordnung (c) mit durchgehender *cis*-Konfiguration erreicht. Die nachfolgende Cyclisierung, die nur in isotaktischen Bereichen ablaufen kann, wird also durch die Zugbeanspruchung erleichtert<sup>[30]</sup>.

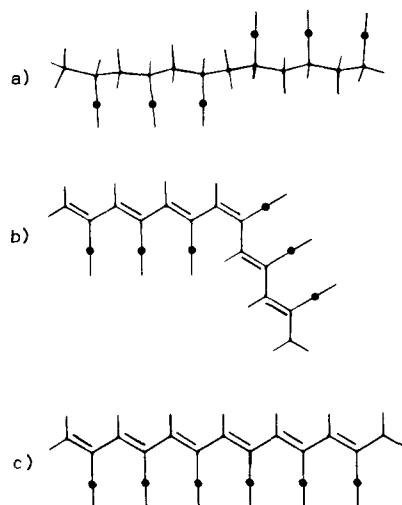


Abb. 14. Strukturmodell a) des ataktischen Polyacrylnitrils, b) der Abwinkelung der Molekülkette nach Bildung einer planaren Struktur mit konjugierten Doppelbindungen und c) des Einschwenkens auch der ataktischen Seitenketten in eine durchgehende *cis*-Konfiguration bei Zugbeanspruchung [30].

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Cyclisierung zu beschleunigen; geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Oxidation ist die Diffusion des Sauerstoffs durch die gebildete Leiterpolymerschicht. Temperaturerhöhung über  $250^\circ\text{C}$  verbietet sich wegen der Gefahr einer Überhitzung bei der exothermen Reaktion und damit einer thermischen Zersetzung vor abgeschlossener Stabilisierung. Als Katalysatoren haben sich Lewis-Säuren, kombiniert mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel, bisher am besten bewährt; das Gemisch Nitrobenzol + *p*-Nitrophenol beschleunigt die Stabilisierung ähnlich wie die Lewis-Säuren. Zum wirksamen Einbringen der Stabilisierungskatalysatoren müssen die Fasern in Dimethylformamid angequollen werden. Dieser Quelleffekt scheint die Erhaltung der molekularen Vorzugsrichtung im Polymer ähnlich wie mechanische Maßnahmen, z. B. die Zugbeanspruchung, zu fördern<sup>[31]</sup>. Auch von Copolymeren und von Anfärbe-Additiven, die in textilen PAN-Fasern immer enthalten sind, könnte eine katalytische Wirkung ausgehen (vgl. [32]).

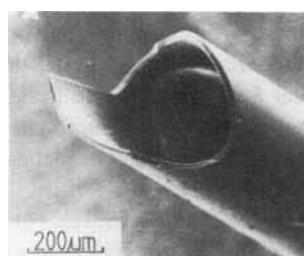


Abb. 15. Hohlfaser aus Polymerkohlenstoff, kontinuierlich im Laboratorium aus naßgesponnenen PAN-Hohlfasern mit 6% Methylacrylat hergestellt [33].

Die allgemeine Tendenz bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen Kohlenstoff-Fasern geht aber weniger zur Entwicklung von Spezialpolymeren mit besonderer Eignung für eine technisch einfache Stabilisierungsbehandlung, sondern vielmehr zur Anpassung der technischen Stabilisierungsbedingungen an preiswerte Polymerfasern, die als Massenprodukt für textile Zwecke auf dem Markt sind.

Die Kenntnisse über die Stabilisierungs- und Abbauvorgänge ermöglichen es auch, Hohlfasern aus Polymerkohlenstoff im Laboratoriums-Maßstab kontinuierlich herzustellen (Abb. 15)<sup>[33]</sup>. Für diese Fasern werden nicht nur technische, sondern auch medizinische Anwendungen erwartet.

## 5. Biokompatibilität von Polymerkohlenstoff

Die Biokompatibilität glatter Kohlenstoffoberflächen gegenüber Blut sowie Muskel- und Knochengewebe ist seit Jahren zweifelsfrei nachgewiesen. Als prothetisches Material in der Humanmedizin konkurriert isotroper Polymerkohlenstoff als Vollwerkstoff mit Pyrokohlenstoff, einem Schichtwerkstoff, der durch chemische Gasphasenabscheidung auf Substrat hergestellt wird.

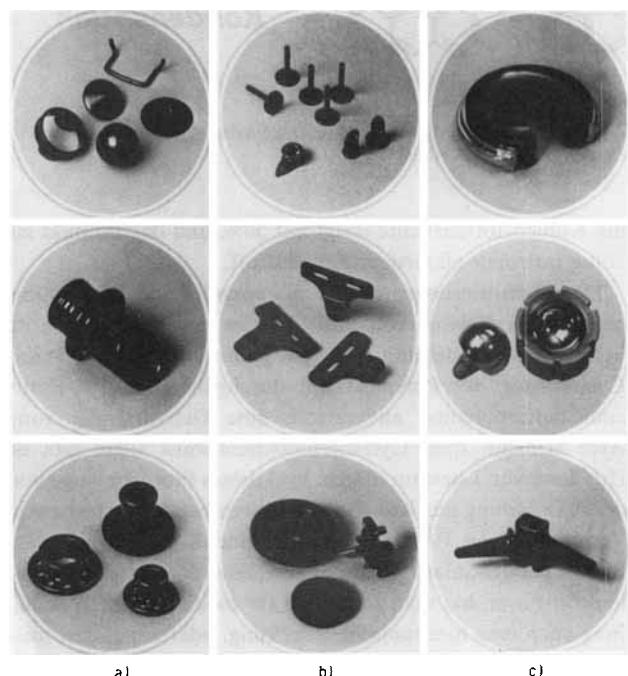


Abb. 16. Gegenwärtige Anwendung von Kohlenstoff in der Humanmedizin. a) Teile aus Pyrokohlenstoff/Glaskohlenstoff (von oben nach unten): Herzklappen-teile, linker ventrikulärer Lungenauslaß, percutane Führungs-; b) Teile aus Pyrokohlenstoff/Glaskohlenstoff (von oben nach unten): Prothesen in der Ohrenheilkunde, Zahnimplantate, Blutpumpenteile; c) Teile aus Pyrokohlenstoff (von oben nach unten): Teile für Knie-, Hüft- und Fingergelenkersatz [34].

Abbildung 16<sup>[34]</sup> gibt einen Überblick über derzeitige und im Versuchsstadium befindliche Anwendungen von Polymerkohlenstoff in der Humanmedizin. Auf die viertausendfach bewährten Aortaventile (Herzklappen), auch aus Glaskohlenstoff, soll besonders hingewiesen werden.

Anisotroper Polymerkohlenstoff ist konkurrenzlos in seiner Anwendung als Sehnen- und Bandgewebe-Ersatz. Erste Versuche wurden in Cardiff durchgeführt<sup>[35]</sup>. In Tierversuchen wurden z. B. Kniebänder entfernt und durch Bündel aus Kohlenstoff-Fasern ersetzt (Abb. 17a)<sup>[36]</sup>. Nach drei Monaten hat sich völlig funktionsfähiges neues Bandgewebe um das Kohlenstoff-Implantat gebildet (Abb. 17b). Das neuge-

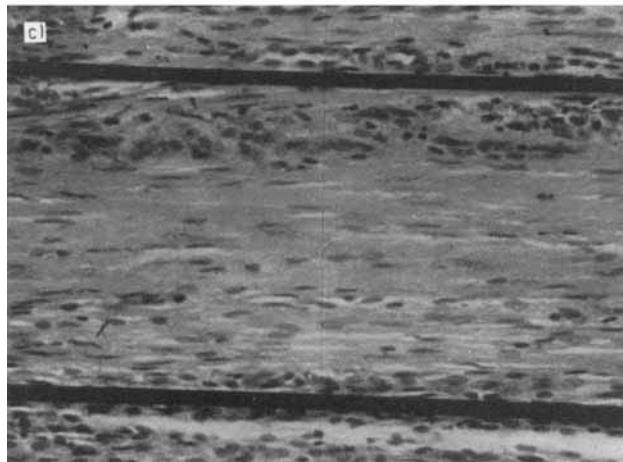


Abb. 17. a) Ersatz eines entfernten Kniebandes durch Kohlenstoff-Fasern im Tierversuch, b) Neubildung eines Bandes um das Implantat nach drei Monaten, c) Schnitt durch das Bindegewebe des neugebildeten Bandes [36].

wachsende Band einschließlich des Implantats ist fester als das ursprüngliche Band. Die Elastizität kann durch Flechten der Kohlenstoff-Fasern zu Bändern erhöht werden. Der histologische Schnitt (Abb. 17c) lässt erkennen, daß das neue Gewebe um die Kohlenstoff-Faser kaum Riesenzellen enthält, also nur wenig vernarbt. Die Kohlenstoff-Faser wird chemisch nicht abgebaut. Eventuelle Rückstände mechanisch zerstörter Fasern werden nach den derzeitigen Erkenntnissen in den Lymphknoten deponiert.

Kürzlich ist in der indischen Presse berichtet worden, daß derartige Bandersatzoperationen an etwa 50 Rennpferden erfolgreich durchgeführt worden sind<sup>[37]</sup>.

Fasern aus Polymerkohlenstoff können wie Textilfasern verwebt werden, auch als Hybridegewebe etwa zusammen mit Glasfasern oder organischen Hochmodulfasern, und werden hauptsächlich in der Technik angewendet. Mit Kohlenstoffgeweben wird aber auch bereits in der Medizin experimentiert: So wurden in Ulm im Tierversuch Bauchdecken entfernt und durch Kohlenstoffgewebe ersetzt. Es bildet sich eine neue Bauchdecke, die in das Implantat einwächst<sup>[38]</sup> oder dieses umwächst.

## 6. Chemische Haftung von Kohlenstoff-Fasern in einer Polymermatrix

Die hauptsächliche und sicher bahnbrechende neue Anwendung des Polymerkohlenstoffs wird die Anwendung als Verstärkungsfaser für Verbundwerkstoffe sein. Die bevorzugte Ausrichtung der Kohlenstoffbänder in den Randzonen der Faser parallel zur Oberfläche bedingt die Festigkeit der Fasern, aber auch die chemische Inertheit der Faseroberfläche und die schlechte Haftung an der Matrix. Dies verhindert in faserverstärkten Verbundwerkstoffen die angestrebte Spannungsübertragung zwischen beiden Komponenten und wirkt sich besonders in schlechter Scherfestigkeit aus, was wiederum zum Schadensfall der Delaminierung führen kann.

Empirische Versuche, durch Beschichtungen z. B. mit Whiskern oder durch Aufrauhen der Faseroberflächen eine mechanische Verankerung durch Verzahnung zu erzielen, sind fehlgeschlagen. Nur durch oxidierende Nachbehand-

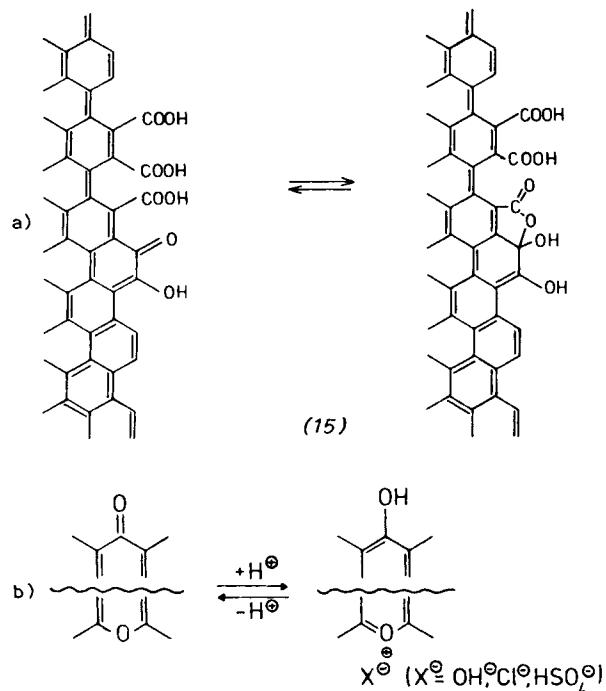


Abb. 18. Vermutete Struktur a) saurer und b) basischer Oberflächengruppen auf Kohlenstoff (aktivierte Fasern) [39, 39a].

lung der Faseroberfläche wird die Haftung verbessert. Die durch anodische oder stromlose Naßoxidation gebildeten Oberflächengruppen auf der Faser reagieren mit den Matrixkomponenten; die Oberflächengruppen können sauer oder basisch sein (Abb. 18)<sup>[39]</sup>. Durch Naßoxidation in siedender Salpetersäure lassen sich kontrolliert steigende Gehalte an sauren Gruppen erhalten; an Verbundkörpern mit Phenol-

harzmatrix ist der Verstärkungseffekt, gemessen am Ausnutzungsgrad der Faserfestigkeit im Verbund, direkt proportional der Oberflächenkonzentration an derartigen sauren Gruppen.

Zwischen Phenolharzen als Polymermatrix und Oberflächengruppen können sich Ether- und Estergruppen bilden<sup>[40]</sup>. Vielleicht von noch größerer Bedeutung ist der Haftungsvorgang bei Epoxidharzen als Matrix. In einer umfassenden Studie<sup>[41]</sup> ist gezeigt worden, daß die verlängerte Naßoxidation nicht nur die Haftung nach der Aushärtung verbessert, sondern daß die chemische Reaktivität der Kohlenstoff-Faser mit den Matrixkomponenten bereits aus dem

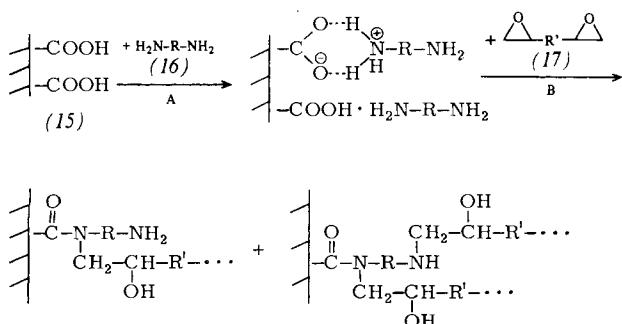


Abb. 19. Reaktionsschritte bei der Haftung von Härter (16) und Präpolymer (17) an der durch Oxidation mit  $\text{HNO}_3$  aktivierten Faseroberfläche [vgl. dazu (15) in Abb. 18] [41]. Schritt A: Kopplung Faser/Härter; Schritt B: Kopplung Härter/Präpolymer an der Faser.

Benetzungsverhalten ersichtlich ist. Ohne Härter benetzt das Präpolymer nur schlecht, während ein Diaminhärter selbst ausgezeichnet benetzt. Demnach leitet in einem Gemisch von Präpolymer und Härter der Härter die Benutzung ein und wirkt als Haftungsvermittler zwischen Faser und Präpolymer (Abb. 19).

## 7. Anwendung von Kohlenstofffaser-verstärkten Polymeren und von C/C-Verbundkörpern („all carbon-composites“)

Aufgrund der Lösung des Haftproblems zwischen Faser und Polymer kann als weitaus größte Anwendung der Polymerkohlenstoff-Fasern der Verbund mit den üblichen härtbaren Kunststoffen erwartet werden, z. B. mit Epoxid-, Polyester- oder Phenolharzen, vielleicht auch in Zukunft mit Thermoplasten. In solchem Verbund entscheiden dann der Volumenanteil und die geometrische Anordnung der Kohlenstoff-Fasern über die Eigenschaften des Materials. Man verwendet meist zweidirektionale Verstärkung mit bis zu 60 Vol.-% Endlosfasern.

Wie nicht anders zu erwarten, haben diese Materialien vor allem in der Luft- und Raumfahrt Eingang gefunden. Es gibt heute kein Überschallflugzeug mehr, bei welchem nicht mindestens 15% der Strukturmaterialien aus Kohlenstoff bestehen; auch in anderen Flugzeugen werden diese Kohlenstoffbauteile bereits versuchsweise verwendet<sup>[42]</sup>.

In der amerikanischen Automobil-Industrie überprüft man derzeit die Möglichkeit, 50 bis 100 kg Kohlenstoffteile je Auto einzubauen<sup>[43]</sup>.

Eine breite technische Anwendung des Polymerkohlenstoffs hängt von den Kosten ab; die anfänglichen Kosten bis zu 1000 DM/kg Kohlenstoff-Fasern waren prohibitiv. Heute rechnet man mit Preisen um 100 DM/kg. Eine weitere Re-

duktion um 50% scheint für die nähere Zukunft wahrscheinlich. Damit kommt man bereits in die Größenordnung der Kosten für hochwertige Glasverstärkungsfasern; Kohlenstoff-Fasern zeichnen sich jedoch durch weit geringere Dichte und viel höheren E-Modul aus.

Zum Schluß soll noch auf eine Anwendung des Polymerkohlenstoffs ohne organische Polymere hingewiesen werden: Die Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundkörper („all carbon composites“).

Derartige Materialien enthalten mindestens 50 Vol.-% Kohlenstoff-Fasern in einer Matrix aus reinem Kohlenstoff. Auch die Matrix kann aus Polymerkohlenstoff bestehen, der durch Abbau eines Harzes erzeugt wird. Hier haben sich vor allem Polyphenylenharze oder auch Phenolharze und Polyimide als Ausgangspolymeren bewährt. Es ist uns auch gelungen, mit billigen, schmelzbaren Arengemischen zu einer Kohlenstoffmatrix zu gelangen, die parallel zur Faser orientiert ist (Abb. 20)<sup>[45]</sup> und die dann einen ähnlichen Beitrag zu den mechanischen Eigenschaften des Verbundes wie die Fasern erbringen kann.

Auch in der Medizintechnik haben Kohlenstofffaser-verstärkte Verbundwerkstoffe z. B. als Knochenplatten Interesse gefunden. Die Heilung von Knochenbrüchen kann durch direkte Fixierung der gebrochenen Knochenteile mit Knochenplatten erleichtert werden. Die allgemein angewendeten

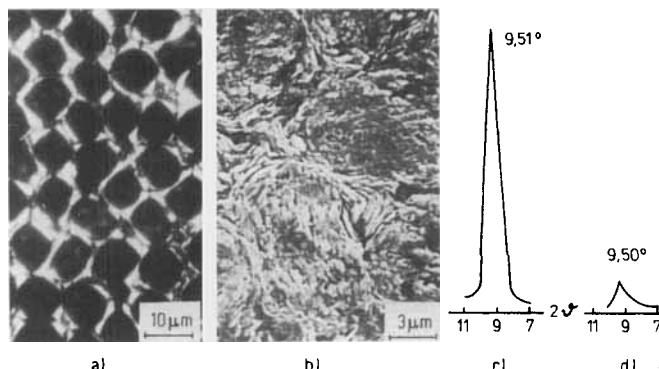


Abb. 20. Ausrichtung der Kohlenstoffmatrix in C/C-Verbundkörpern. a) Querschnitt, Aufnahme im polarisierten Licht, b) Querschnitt, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, c) Röntgenbeugungsreflex, parallel und d) senkrecht zur Faserrichtung [45].

Metallplatten jedoch können eine Knochendegeneration induzieren. Der schädliche Knochenumbau oder -abbau wird durch den Unterschied der E-Moduln von Platte und Knochen bewirkt, durch den sich ein Spannungsgradient durch den Knochen aufbaut. Diese Nachteile von Metallimplantaten könnten bei Verwendung von Kohlenstofffaser-verstärkten Verbundkörpern vermieden werden.

Abbildung 21 zeigt Knochenplatten aus Kohlenstofffaser-verstärktem Epoxidharz, an der Oberfläche mit Kohlenstoff besputtert, sowie Platten aus C/C-Verbundkörpern<sup>[44]</sup>.

Die Platten wurden in vorläufigen Tierversuchen getestet; dabei war eine Verbesserung des Heilungsprozesses im Vergleich zu Stahlplatten zu beobachten. Der bisherige Erfolg rechtfertigt eine Weiterführung dieser Entwicklung.

Technisch angewendet werden solche C/C-Verbundkörper vor allem mit zwe- und dreidirektionaler Verstärkung, erstere in Flugzeugbremsen und Ablationsschilden, letztere vor allem in der Raketentechnik. Den höchsten Verstärkungseffekt in Faserrichtung erreicht man selbstverständlich bei eindirektionaler Verstärkung (Materialfestigkeiten über

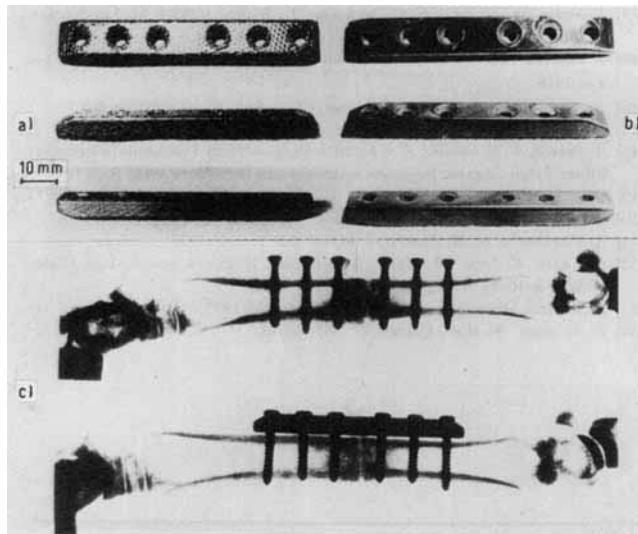


Abb. 21. a) Knochenplatten aus C/C-Verbundkörpern, b) Knochenplatten aus Kohlenstofffaser-verstärktem Epoxidharz mit durch Sputtern erzeugter Kohlenstoffoberfläche, c) Röntgenaufnahmen gebrochener und mit Knochenplatten fixierter Tierknochen nach einem Heilungsprozeß von acht Wochen [44].

1000 MN/m<sup>2</sup>, Warmfestigkeit bis über 2000 °C; siehe Abb. 22). Aber auch dreidirektionale verstärkte, also praktisch isotrope C/C-Verbundkörper erreichen Festigkeiten in allen Richtungen um 350 MN/m<sup>2</sup> bis über 2000 °C. Damit über-

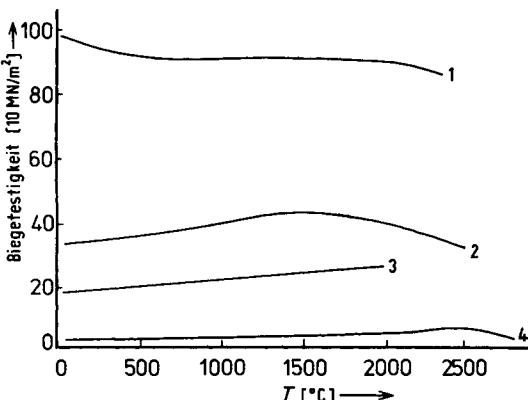


Abb. 22. Kurzzeit-Biegefestigkeiten bei Meßtemperaturen bis 2500 °C von 1: eindimensionalem und 2: dreidimensionalem verstärktem C/C-Verbundkörpern im Vergleich zu 3: Pyrolysegraphit und 4: Feinkorngraphit ATJ [46].

steigt die Festigkeit nicht nur bei weitem die von herkömmlichen Feinkorngraphit und von Glaskohlenstoff, sondern auch von Leichtmetallen, Keramiken und Gläsern. – Ein dreidirektionale verstärkter Kohlenstoffkörper zeigt bei Raumtemperatur kein eigentliches Sprödbruchverhalten mehr, sondern verhält sich als pseudoplastisches Material. Spannungsspitzen werden bei Lastaufgabe durch kleinste Anrisse innerhalb des Makrogefüges absorbiert<sup>[46]</sup>.

Die neuen Materialien sind aber nicht nur für moderne Hochtemperaturanwendungen und in der Luft- und Raumfahrt geeignet. In der Bundesrepublik werden mehrere Forschungsvorhaben gefördert, eine Hüftendoprothese aus „all carbon“-Material zu entwickeln. Vorteile gegenüber den herkömmlichen Stahlprothesen, die korrodieren und ihren Sitz im Knochen lockern, sind die exzellente Bioverträglichkeit des Kohlenstoffs, die angestrebte zementfreie Implantation und vor allem die Einstellbarkeit der mechanischen Eigenschaften. Mit Verbundwerkstoffen ist es weitgehend

möglich, das Spannungsverhalten des natürlichen Knochens zu imitieren (Abb. 23)<sup>[44, 46, 47]</sup>. Bis die Anwendung beim Menschen verantwortet werden kann, ist jedoch noch ein weiter Weg zurückzulegen. Bisherige medizinische Experimente wurden vor allem an Hunden durchgeführt.

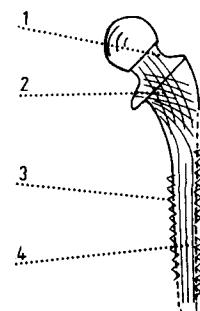


Abb. 23. Vorschlag zur Nachahmung der Femurstruktur mit C/C-Verbundkörpern: 1, 4 bedeuten eindimensionale, 2 zweidimensionale und 3 dreidimensionale Verstärkung [46].

Die Möglichkeit, den Polymerkohlenstoff je nach Beanspruchungsart optimal auszurichten und so höchstfeste Leichtwerkstoffe maßzuschneidern, wird diesen Materialien die Zukunft sichern.

Eingegangen am 14. September 1979 [A 317]

- [1] H. Böder, E. Fitzer, Naturwissenschaften 57, 29 (1970).
- [2] O. Vohler, P. L. Reiser, R. Martina, D. Overhoff, Angew. Chem. 82, 401 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 414 (1970).
- [3] R. Bacon, Chem. Phys. Carbon 9, 1 (1973).
- [4] E. Fitzer, K. Müller, W. Schäfer, Chem. Phys. Carbon 7, 237 (1971).
- [5] E. Fitzer, W. Schäfer, S. Yamada, Carbon 7, 643 (1969).
- [6] E. Fitzer, J. Schlichtung, Vortrag Chemiefasertagung Dornbirn (1979).
- [7] E. Fitzer, A. K. Fiedler, D. J. Müller, Chem.-Ing.-Tech. 43, 923 (1971).
- [8] E. Fitzer, A. K. Fiedler, D. J. Müller, Chem.-Ing.-Tech. 43, 1022 (1971).
- [9] R. J. Diefendorf, E. Fitzer, M. Heym, Chem.-Ing.-Tech. 48, 765 (1976).
- [10] E. Dönges, O. Vohler, Chem.-Ing.-Tech. 42, 1197 (1970).
- [11] W. Braun, E. Fitzer, Carbon 16, 81 (1978).
- [12] E. Fitzer, J. Kalka, Carbon 10, 173 (1972).
- [13] S. C. Bennett, D. J. Johnson, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 377.
- [14] F. Rousseaux, D. Tschoubar, Carbon 15, 63 (1977).
- [15] G. M. Jenkins, K. Kawamura: Polymeric Carbon. Cambridge University Press, London 1976.
- [16] W. Braun, E. Fitzer, Carbon 72. Baden-Baden, Juni 1972, Paper 18.
- [17] E. Fitzer, W. Schäfer, Carbon 8, 353 (1970).
- [18] E. Fitzer, P. Laudenker, 12th Conf. on Carbon, Pittsburgh 1975. Preprints, Paper No. AI-1, S. 21.
- [19] E. Fitzer, J. Kalka, High Temp. – High Pressures 3, 53 (1971).
- [20] D. W. van Krevelen, Chem.-Ing.-Tech. 47, 793 (1975).
- [21] E. Fitzer, K. H. Geigl, W. Hüttner, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 493.
- [22] A. Bürger, E. Fitzer, M. Heym, B. Terwiesch, Polym. Chem. Polym. Preprints 14, 430 (1973).
- [23] E. Fitzer, J. Kalka, High Temp. – High Pressures 3, 53 (1971).
- [24] A. K. Fiedler, E. Fitzer, F. Rozploch, Carbon 11, 426 (1973).
- [25] E. Fitzer, F. Grieser, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 266.
- [26] J. L. White, Aerospace Report (1974); Nr. TR 0074 (4250-40), 1.
- [27] E. Fitzer, K. Müller, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 48, 269 (1971); H. Marsh, E. Mochida et al., Fuel 52, 243 (1973).
- [28] E. Fitzer, D. J. Müller, Carbon 13, 63 (1975).
- [29] A. K. Fiedler, E. Fitzer, Prep. 1. Int. Kohlenstofftagung Carbon 72 Baden-Baden 1972, S. 299.
- [30] D. J. Müller, Dissertation, Universität Karlsruhe 1973.
- [31] E. Fitzer, M. Heym, Chem. Ind. (London) 1976, 663.
- [32] W. Watt, W. Johnson, Abstracts, Strength and Structure in Carbons and Graphite (1979), im Druck; vgl. Nature 257, 210 (1975).
- [33] K.-H. Geigl, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979.
- [34] E. Fitzer, W. Hüttner, D. Wolter, Man-Made Text. India 21, Nr. 8, S. 389 (1978).
- [35] D. H. R. Jenkins, J. W. Forster, B. McKibbin, Z. A. Ralis, J. Bone Jt. Surg. 59/B, Nr. 1, S. 53 (1977).

- [36] E. Fitzer, W. Hüttner, D. Wolter, Abstracts 13. Bienn. Conf. of Carbon, Irvine 1977, S. 180.
- [37] Hindu 16, 15. Sept. 1979.
- [38] R. Neugeber, L. Claes, G. Helbing, D. Wolter, 11. Int. Biomat. Symp. 5. Annual Meet. Soc. Biomat., Clemson S.C. (USA) 1979, Vol. 3, S. 135.
- [39] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, Proc. 2nd Int. Conf. on Carbon and Graphite, London 1966, S. 369; M. Voll, H. P. Boehm, Carbon 9, 473, 741 (1971).
- [40] E. Fitzer, K.-H. Geigl, L. M. Manocha, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 405.
- [41] R. Weiß, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1978.
- [42] G. C. Deutsch, 23. Nat. SAMPE Symp. and Exhib., Anaheim (Calif.) 1978, S. 34.
- [43] News Release, Ford Motor Company, Oktober 1977.
- [44] E. Fitzer, W. Hüttner, L. M. Manocha, D. Wolter, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 454.
- [45] E. Fitzer, Post Symp. of Int. Symp. of Densification Sintering of Oxides, Tokyo 1978.
- [46] J. Jortner, Abstracts 13. Bienn. Conf. of Carbon, Irvine 1977, S. 443.
- [47] H. Brückmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979.
- [48] A. Shindo, Y. Nakanishi, J. Soma in J. Preston: High Temperature Resistant Fibres From Organic Polymers. Interscience, New York 1969, S. 271.
- [49] DBP 2021328 (1970), Azko N. V.
- [50] DBP 2315144 (1973), Union Carbide.
- [51] K. Kawamura, G. M. Jenkins, J. Mater. Sci. 5, 262 (1970).
- [52] E. Fitzer, E. Fritz, M. Heym, W. Hüttner, Kernforschungsanlage Jülich, JRW, I-B-16/78 (1978).
- [53] J. Simitzis, Dissertation, Universität Karlsruhe 1975.
- [54] R. Moreton, W. Watt, Carbon 12, 543 (1974).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Amorphe Silbersilicate, Speicherelemente mit niedriger Schaltfeldstärke<sup>\*\*</sup>

Von Martin Jansen und Hans Herbert Käs<sup>†</sup>

Die bisher strukturell erforschten Silbersilicate  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (I)<sup>[1a]</sup>,  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (II)<sup>[1b]</sup> und  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ <sup>[1c]</sup> weisen wie viele andere silberreiche Oxide charakteristische Silber teilstrukturen auf<sup>[2]</sup>. Trotz der gewöhnlich als geschlossen angesehenen Valenzschale von  $\text{Ag}^{1+}$  sind offenbar anziehende Wechselwirkungen zwischen solchen Teilchen vorhanden, die zu teilweise kürzeren Ag–Ag-Abständen als im metallischen Silber führen; die Ag-Anordnungen entsprechen in der Regel Ausschnitten aus der kubisch-flächenzentrierten Struktur des elementaren Silbers. Um zu prüfen, ob mit diesen besonderen Strukturmerkmalen auch besondere physikalische Eigenschaften verbunden sind, haben wir das elektrische Verhalten von – zunächst amorphen (glasartigen) – Silber(I)-silicaten untersucht.

[<sup>†</sup>] Priv.-Doz. Dr. M. Jansen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. H. H. Käs

FB Elektrotechnik der Fachhochschule Schöfferstraße 3, D-6100 Darmstadt

[<sup>\*\*</sup>] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Silber(I)-silicatgläser zeigen nach einem Formierungsprozeß bistabiles Schaltverhalten und eignen sich deshalb zur digitalen Informationsspeicherung. Neben den bekannten Vorteilen amorpher Speichersysteme zeichnen sich Silbersilicat-Speicherelemente durch eine sehr niedrige äußere Schaltfeldstärke in der Größenordnung 10 V/mm aus. Diese Eigenschaft macht sie für eine Anwendung in der Praxis besonders interessant.

Das Schaltverhalten wird durch einen Formierungsprozeß erzeugt. Dabei wirkt auf die Probe ein Wechselstromstoß ( $f = 50$  Hz), dessen Amplitude mit dem Formierungswiderstand  $R_F$  und dessen Dauer  $t_F$  mit einem elektronischen Zeitschalter eingestellt wird<sup>[3]</sup>. Zur Erläuterung des Schaltverhaltens sei in Abbildung 1 eine typische Strom-Spannungskennlinie wiedergegeben. Nach dem Formieren ist der Werkstoff hochohmig. Bei Erhöhung der Spannung beobachtet man zunächst Ohmsches und anschließend VDR-Verhalten, bis am Kennlinienpunkt A ein Sprung in den niederohmigen

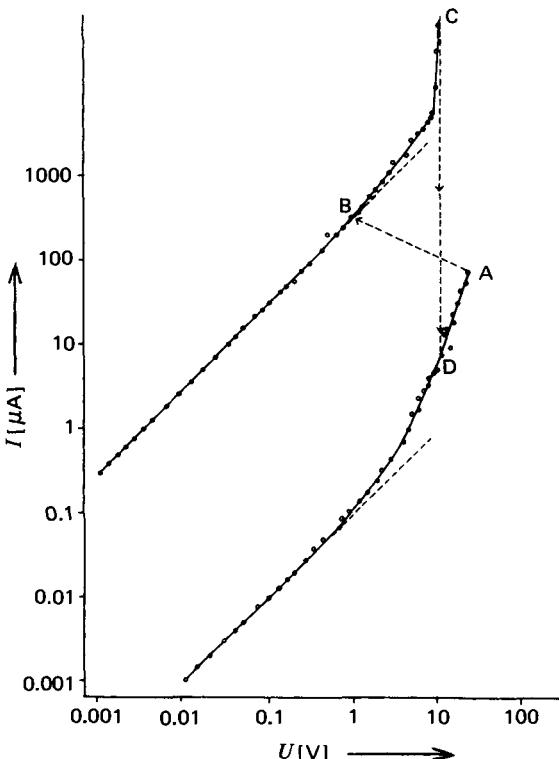


Abb. 1. Strom-Spannungs-Kennlinie eines formierten Silbersilicat-Speicherelementes (Probendicke: 0.4 mm,  $\text{Ag}/\text{Si} = 4$ ,  $R_F = 1 \text{ M}\Omega$ ,  $t_F = 0.5 \text{ s}$ ).