

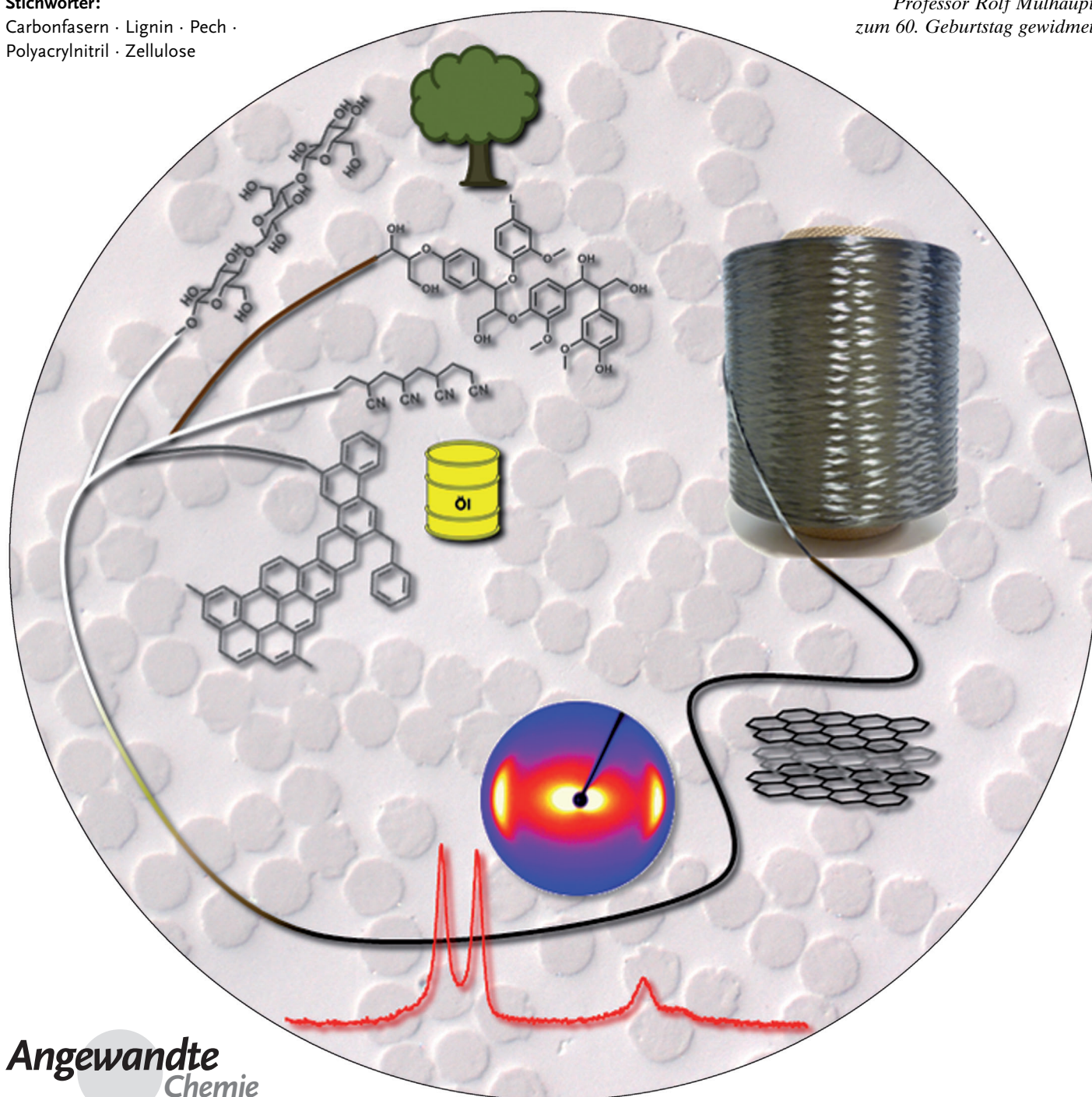
# Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften

Erik Frank, Lisa M. Steudle, Denis Ingildeev, Johanna M. Spörl und Michael R. Buchmeiser\*

**Stichwörter:**

Carbonfasern · Lignin · Pech · Polyacrylnitril · Zellulose

Professor Rolf Mülhaupt  
zum 60. Geburtstag gewidmet



**D**ieser Aufsatz gibt einen Überblick über Präkursorssysteme, deren Verarbeitung und die resultierenden Eigenschaften der Carbonfasern (CF) in Abhängigkeit des Präkursors und berücksichtigt dabei die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der alternativen Präkursoren für die Herstellung von preisgünstigeren CF. Es werden folgende Präkursoren behandelt: Polyacrylnitril-basierte Copolymere, Pech, Cellulose, Lignin, Polyethylen und neue synthetische Polymerpräkursoren für hochwertige CF. Außerdem werden Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften aufgezeigt, und es werden verschiedene Modelle vorgestellt, die sowohl die Struktur als auch die Morphologie von CF beschreiben.

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	5365
<b>2. Präkursor-Systeme</b>	5365
<b>3. Allgemeine und strukturelle Anforderungen an den Präkursor</b>	5392
<b>4. Modelle für die CF-Struktur und -Morphologie</b>	5395
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	5397

## 1. Einleitung

### 1.1. Definitionen und Markt

Bisher wurden Fasern als CF definiert, die mindestens aus 92 Gew.-% Kohlenstoff bestehen und aus einem polymeren Präkursor hergestellt wurden.<sup>[1]</sup> Diese Definition sollte möglicherweise überdacht und präzisiert werden, da in den letzten Jahren neue Fasertypen mit Kohlenstoffanteilen von nahezu 100 Gew.-% Bestandteil der Forschung wurden, die jedoch aus Kohlenstoff-Allotropen wie Kohlenstoffnanoröhren<sup>[2]</sup> oder Graphen<sup>[3]</sup> hergestellt wurden. Des Weiteren können CF auch in Form von Nano-CF hergestellt werden.<sup>[4]</sup> Eine neue Definition, wie „Fasern mit einem Kohlenstoffgehalt von mindestens 92 Gew.-% hergestellt aus einem polymeren Präkursor oder Kohlenstoff-allotropen Bausteinen“, wäre daher eher zeitgemäß.

CF haben hohe Zugfestigkeiten bis 7 GPa bei sehr guter Kriechbeständigkeit, eine niedrige Dichte ( $\rho = 1.75\text{--}2.00\text{ g cm}^{-3}$ ) und hohe E-Moduln bis  $E \leq 900\text{ GPa}$ . Es fehlt ihnen zwar an Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen an Luft oder in Flammen, sie sind aber inert gegenüber allen anderen chemischen Stoffen. Durch ihre guten mechanischen Eigenschaften eignen sich CF für den Einsatz in Verbundwerkstoffen in Form gewebter Textilien, aber auch als Endlos- oder Stapelfasern. Die Verbundwerkstoffbauteile können über Faserwickelverfahren, Gewebewickelverfahren, Pultrusion, Pressverfahren, Vakuumaufbau oder Spritzpressen hergestellt werden. Die CF-Industrie ist ein stetig wachsender Industriezweig, vor allem in den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Militär und Konstruktion, aber auch in der Medizin und im Sport.<sup>[5]</sup>

Aufgrund der zunehmenden Verwendung von CF in der Windkraft und im Automobilsektor wird erwartet, dass sich die Nachfrage nach CF in den nächsten fünf Jahren mindestens verdoppelt. Um CF massenmarktauglich zu machen, müssen die Kosten jedoch signifikant reduziert werden. Mittelfristig gesehen müssen daher alternative Rohstoffe gefunden werden, um eine Produktion realisieren zu können. Nicht nur die Automobilindustrie, auch die Baubranche, der Energiesektor und der Maschinenbau werden derartige neue, preisgünstige Fasern benötigen, wenn der bestehende Trend hin zu neuen Materialien in preisempfindlichen Produkten

und erneuerbaren Energien weiter fortschreitet. Vor allem nachwachsende Rohstoffe wie Biopolymere oder Polymere aus biogenen Quellen sind dabei sehr interessante Alternativen für die Herstellung von CF. Diese Polymere aus natürlichen Quellen sind preisgünstig verfügbar, wie z.B. durch Pflanzen, die Cellulose und Lignin enthalten. Aus diesem Grund finden sich inzwischen weltweit Forschungsprojekte, die sich mit dem Thema der CF aus natürlichen Rohstoffen beschäftigen.

## 2. Präkursor-Systeme

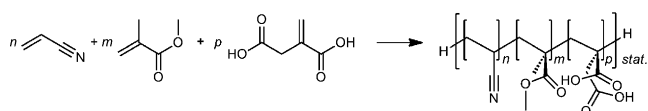
### 2.1. Polyacrylnitril(PAN)-basierte Carbonfasern<sup>[6]</sup>

#### 2.1.1. Polymerisation

Polyacrylnitril (PAN) wurde erstmals 1961 von Shindo als geeignetes Präkursormaterial für Carbonfasern erkannt.<sup>[7]</sup> Es ist derzeit das wichtigste Ausgangsmaterial für die Herstellung von Carbonfasern. Die Polymerisation von Acrylnitril ist von entscheidender Bedeutung, vor allem weil die weiteren Schritte der CF-Produktion wie das Spinnen der Präkursorfaser, die Stabilisierung und die Carbonisierung, sowie die Eigenschaften der späteren Carbonfaser stark von den Eigenschaften des verwendeten Präkursorpolymers abhängen.<sup>[1]</sup> Acrylnitril (AN) kann in Substanz, in Suspension, Lösung oder in Emulsion über freie radikalische, ionische oder radikalische Polymerisation unter Atomtransfer polymerisiert werden.<sup>[1,8]</sup> Die Polymerisation in Lösung oder Suspension sind derzeit die am häufigsten angewendeten Techniken zur Herstellung von PAN-basierten Copolymeren für die CF-Produktion (Schema 1). Hinsichtlich einer konti-

[\*] Dr. E. Frank, Dr. D. Ingildeev, Prof. M. R. Buchmeiser  
Institut für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF Denkendorf)  
Körschtalstraße 26, 73770 Denkendorf (Deutschland)  
E-Mail: michael.buchmeiser@itcf-denkendorf.de  
Dipl.-Chem. L. M. Steudle, Dipl.-Chem. J. M. Spörl,  
Prof. M. R. Buchmeiser  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie  
Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)





**Schema 1.** Synthese eines typischen Terpolymers bestehend aus Acrylnitril, Methylmethacrylat und Itaconsäure (AN/MMA/IA).

nuierlichen Prozessführung ist wahrscheinlich die Lösungspolymerisation von AN und verwandten Monomeren am besten geeignet.<sup>[1,8e,o-ac]</sup> Die Lösungspolymerisation kann mit Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder einer wässrigen Lösung von Natriumthiocyanat erfolgen und ermöglicht so die direkte Herstellung der Spinnmassen.<sup>[1,8a,9]</sup> Da

die hergestellten Copolymere ein hohes Molekulargewicht aufweisen, werden die Polymerisationen meist in niedrig konzentrierten Lösungen durchgeführt. Zwei bedeutende Nachteile schränken jedoch die Anwendung dieser Polymerisationstechnik ein. Da der Monomerumsatz für gewöhnlich bei 50–70% liegt, können die erhaltenen Polymerlösungen erst nach der vollständigen Abtrennung des nichtumgesetzten AN von der Spinnmasse weiterverarbeitet werden. Meist liegt die Konzentration dieses toxischen und karzinogenen Monomers in der Spinnmasse noch bei 0.2–0.3 Gew.-%.<sup>[8a]</sup> Ein weiterer bedeutender Nachteil besteht in der Tatsache, dass die für die Polymerisation eingesetzten Lösungsmittelsysteme hohe Geschwindigkeitskonstanten für Radikaltransferreaktionen aufweisen. Die Suspensionspolymerisation von AN hat den Vorteil, dass nahezu keine Nebenprodukte entstehen



Michael R. Buchmeiser promovierte 1993 an der Universität Innsbruck und verbrachte 1994 ein Jahr am MIT/USA in der Gruppe von Prof. R. R. Schrock. 1998 habilitierte er sich an der Universität Innsbruck für das Fach Makromolekulare Chemie. Von 2004 bis 2009 war er C4-Professor für Technische Chemie der Polymere an der Universität Leipzig und von 2005 bis 2009 Vorstand am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig. Seit 2009 ist er Lehrstuhlinhaber an der Universität Stuttgart und Direktor am ITCF Denkendorf. Er erhielt den

Prof. Ernst Brandl-Preis, den START-Preis, den Novartis-Forschungspreis sowie die Otto-Roelen-Medaille.



Johanna M. Spörl ist Doktorandin in der Arbeitsgruppe von Prof. Michael R. Buchmeiser an der Universität Stuttgart. 2011 schloss sie dort ihr Chemiestudium mit dem Diplom ab. In Ihrer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Michael R. Buchmeiser beschäftigte sie sich mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Acrylnitril. Das Thema ihrer Doktorarbeit ist die Herstellung von Carbonfasern aus nachwachsenden Rohstoffen (speziell Cellulose), wobei die gesamte Prozesskette von Polymersynthese und -charakterisierung, über die Faserherstellung durch Nassspinnen und schließlich die Herstellung von Carbonfasern abgedeckt wird.



Erik Frank promovierte 2002 im Bereich der heterogenen Katalyse an der Universität Karlsruhe (TH), die 2009 durch Zusammenschluss mit dem Forschungszentrum Karlsruhe in KIT (Karlsruhe Institut für Technologie) umbenannt wurde. Seit 2003 arbeitet er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF) Denkendorf mit dem Forschungsschwerpunkt leitfähiger Polymere und Kohlenstofffasern. Gegenwärtig werden unter seiner Leitung im neuen Forschungszentrum HPFC (High-Performance Fiber Center) des ITCF Kohlenstofffasern auf der Basis von Lignin und Polyethylen entwickelt.



Lisa M. Steudle erhielt 2010 ihr Diplom in Chemie von der Universität Stuttgart. Die Diplomarbeit fertigte sie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Wolfgang Kaim an. Derzeit arbeitet sie unter Anleitung von Prof. Michael R. Buchmeiser an ihrer Doktorarbeit, in der sie sich mit der Entwicklung von neuen Präkursoren für Lignin-basierte Carbonfasern beschäftigt. Ihr Forschungsbereich umfasst dabei die Polymersynthese und -analytik, sowie die Herstellung und Charakterisierung von Fasern, insbesondere von Carbonfasern.



Denis Ingildeev erhielt 2007 sein Diplom in Chemie von der Universität Stuttgart. Anschließend promovierte er am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie der Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. Franz Effenberger. Er befasste sich insbesondere mit der Herstellung und Charakterisierung von Fasern aus Cellulose und Cellulose/Polymer-Blends. Im Jahr 2010 übernahm er am ITCF den Bereich Herstellung und Charakterisierung von Carbonfasern auf Basis von Polyacrylnitril, sowie die Technologieentwicklung zur Verarbeitung von nachwachsenden Rohstoffen wie Cellulose, Cellulosederivaten und Chitin.

und die Polymerisation unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden kann, womit die Bildung von Verzweigungen oder Vernetzungen unterdrückt wird.<sup>[8a-n]</sup> Weitere Vorteile dieser Technik sind die einfache Isolierung des Polymers durch Filtration und Trocknung, die Einstellbarkeit des Molekulargewichts über einen weiten Bereich und die Anpassung der Partikelgrößen. Besonders im großen Maßstab ermöglicht dieser Prozess eine gute Kontrolle der Exothermie der Polymerisation und Ausbeuten bis 90 %.

Persulfatsalze, vor allem Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, sowie Natriummetabisulfit und Eisen(III)-Salze gehören zu der wichtigsten Gruppe von Initiatoren, die für diese Polymerisation verwendet werden. Heute erhält die Verringerung von Defekten in der CF, die durch Initiatorrückstände verursacht werden, besondere Aufmerksamkeit. Die Arbeiten befassen sich (jedoch nicht ausschließlich) mit der Verwendung modifizierter Initiatorsysteme, welche konventionelle Alkalimetalle ersetzen und den Einsatz von Übergangsmetallen wie Eisen reduzieren, sodass Verunreinigungen in allen Schritten der CF-Produktion vermieden werden können.<sup>[10]</sup>

Für gewöhnlich weisen PAN-basierte Copolymere, welche für die Herstellung von CF verwendet werden, Molekulargewichte im Bereich von 70 000–260 000 g mol<sup>-1</sup> und Polydispersitäten (PDI) von 1.5–3.5 auf.<sup>[1,11]</sup> Die mechanischen Eigenschaften von aus textilem PAN mit einem spezifischen Comonomergehalt von mehr als 5 Mol-% hergestellten CF sind aufgrund der nichtoptimierten Chemie, des Zyklisierungsverhaltens und der Reinheit limitiert. Grundsätzlich bestehen PAN-basierte Präkursoren zu mindestens 95 Mol-% aus AN und maximal 5 Mol-% Comonomer.<sup>[5a,10]</sup> Die Comonomere haben einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Polymers sowie auf Kinetik und Physik von Stabilisierung und Carbonisierung, entsprechend rückt die Polymerzusammensetzung verstärkt in den Mittelpunkt des Interesses.<sup>[1,5a,12]</sup> Üblicherweise werden bei der kommerziellen Herstellung von PAN-basierten Präkursoren Polymerisationsmischungen verwendet, die neben AN mehr als ein Comonomer enthalten, z. B. Methylacrylat und Itaconsäure. Vorzugsweise sollen dabei alle Monomere ähnliche Reaktivitäten, also Copolymerisationsparameter um 1, aufweisen. Nur dann entspricht die Zusammensetzung des Terpolymer der der Reaktionsmischung und eine homogene Anordnung der Comonomere entlang der Polymerkette ist gewährleistet.<sup>[1]</sup> Obwohl die verfügbare Literatur eine gute Basis für die Auswahl der Monomere und der Zusammensetzung des Präkursorpolymers bildet,<sup>[12,13]</sup> ist die Identifizierung der optimalen Zusammensetzung des Präkursorpolymers (und der Verarbeitungsparameter) zur Erreichung spezifischer Eigenschaften noch immer eine Herausforderung.<sup>[14]</sup> In anderen Worten, um Hochleistungsfasern hinsichtlich Festigkeit und E-Modul zu erhalten, müssen alle Prozessparameter, einschließlich Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, sowie das Spinnen, Verstrecken, Stabilisieren und Carbonisieren der Faser betrachtet werden. Leider existiert noch kein eindeutiges und breit anwendbares Modell, welches es ermöglichen würde, die Fasereigenschaften mit Prozess- und Polymereigenschaften zu korrelieren. Tatsächlich ist trotz der enormen Fortschritte auf dem Gebiet der CF-Forschung der

Zusammenhang zwischen CF-Struktur und CF-Eigenschaften noch nicht vollständig erschlossen. Zudem muss eine Vorstellung davon entwickelt werden, wie Polymerstruktur, -orientierung und -kristallinität in die resultierende carbonisierte Struktur transformiert werden.

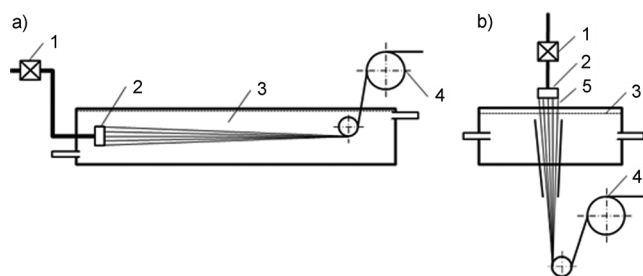
### 2.1.2. Verarbeitung

PAN-basierte Polymere durchlaufen thermisch induzierte Zyklisierungsreaktionen unterhalb ihres Schmelzpunkts und können daher nicht über konventionelle Spinnverfahren in der Schmelze verarbeitet werden. Dadurch wird das Schmelzspinnen von reinem PAN unmöglich, sofern nicht große Mengen an Lösungsmitteln oder Weichmachern zugegeben werden. In solchen schmelzunterstützten Spinnprozessen werden Additive verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten aufgrund der Nitrilgruppen zu verringern. Somit wird der Schmelzpunkt von weichgemachtem PAN reduziert, um es in einen für das Schmelzspinnen geeigneten Bereich zu bringen.<sup>[15]</sup> Bis heute war es jedoch noch nicht möglich, mit schmelzgesponnenen PAN-basierten Präkursorfasern jene CF-Qualitäten zu erreichen, die mit Nassgesponnenen Präkursoren möglich sind. Daher ist das Nassspinnen noch immer die bevorzugte Methode bei der Produktion von CF-Präkursoren.

Die Wahl des Lösungsmittels bei PAN-basierten Copolymeren ist von entscheidender Bedeutung bei der Herstellung von Präkursorfasern im Nassspinnprozess. Wie bereits erwähnt, erfahren die stark polaren Nitrilgruppen in PAN eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche dafür sorgen, dass das Polymer nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie DMAC, DMF, DMSO oder Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> oder NaSCN<sup>[1,9]</sup> aber auch in ionischen Flüssigkeiten<sup>[16]</sup> löslich ist. Schildknecht erfasste eine Vielzahl an Lösungsmittelsystemen in welchen PAN löslich ist.<sup>[8z]</sup>

Die konventionelle Nassspinn-technologie beinhaltet die Extrusion der Copolymerlösung in ein Fällungsbad, in dem die einzelnen Strahlen der Spinnlösung, welche die Spinndüse verlassen, in Kontakt mit Flüssigkeiten kommen, die mit dem Lösungsmittel mischbar sind, das Polymer jedoch nicht lösen. Beim Nassspinnen ist die Lösungskonzentration 15–25 Gew.-% ( $10 \leq |\eta_0^*| \leq 200$  Pas) stark abhängig von den Polymereigenschaften wie Comonomergehalt, Molekulargewicht und PDI und wird so angepasst, dass man ein viskoelastisches Verhalten der Polymerlösung erhält, welches optimal ist, um bei Drücken von 5–20 bar zu spinnen. Die Polymerlösungen werden durch eine oder mehrere Spinn Düsen mit einer Vielzahl an Löchern, insgesamt 100–500 000 Stück, mit einem Durchmesser von jeweils 40–100 µm gesponnen. Die Geschwindigkeit im Koagulationsschritt des Nassspinnprozesses ist selten höher als 20 mm min<sup>-1</sup>.<sup>[1]</sup>

Für die Auslegung des Nassspinnprozesses gibt es viele verschiedene Möglichkeiten (Abbildung 1). Das Fällbad kann horizontal oder vertikal angeordnet sein und verschiedene Wasch- oder Verstreckbäder können eingesetzt werden. Darauf folgen weitere Prozessschritte wie das Auftragen von Gleitmitteln, das Trocknen oder das Thermofixieren. Der Kernpunkt, Fasern mit einer optimalen Morphologie zu erhalten, ist stark von der Zusammensetzung und den weiteren



**Abbildung 1.** a) Nass- und b) Trocken-Nass-Spinntechniken. 1: Dosierpumpe, 2: Spinn Düse, 3: Fällbad, 4: Aufwickelgalette, 5: Luftspalt.

Bedingungen im Koagulationsbad abhängig. So ist etwa das Koagulationsbad nicht etwa ruhend, sondern es zirkuliert mit einer definierten Geschwindigkeit. Das Strömungsbild im Bad ist recht kompliziert; die Stromlinien verlaufen für gewöhnlich nicht parallel zur Achse der Prozesslinie, da dies ungleiche Fließ- und Erstarrungsbedingungen für die einzelnen Filamente bedingen würde. Moderne Nassspinnssysteme verfügen häufig über einen gerichteten Fluss des Spinnbads. Das Ziel dieser Abwandlung ist es, die symmetrischen Fließparameter im Bad zu erhalten und die Bedingungen, die jedes einzelne Filament erfährt, konstant zu halten um ein homogenes Eindringen des Nichtlössers in das Filamentbündel voranzutreiben.

Die andere grundlegende Nassspinn-technik, das Trocken-Nass- oder Luftspaltspinnen, ist eine Variante des Nassspinnens und kann im Fall hochviskoser Spinnmassen mit Polymergehalten bis 30 Gew.-% und entsprechenden Nullscher-viskositäten im Bereich von 300 bis 20000 Pas angewendet werden.<sup>[17]</sup> Bei dieser Technik wird die Spinnmasse durch Extrusion in einen Luftspalt von 10–200 mm eingebracht. Darin erfahren die Filamente eine Verstreckung, welche ein hohes Maß an molekularer Orientierung hervorruft, ehe sie in das Koagulationsbad eintauchen. Die weiteren Verfahrensschritte entsprechen denen des konventionellen Nassspinnens. In diesem Spinnprozess ist es möglich, dass Spinnmasse und Koagulationsbad unterschiedlich temperiert werden und dadurch hohe Diffusionsraten während der Phaseninversion im Koagulationsprozess vermieden werden können. Der Prozess ist durch die Lochzahl der Spinn Düse limitiert und kann daher nicht für Faserkabel mit mehr als 12000 Filamenten verwendet werden.

Das Erstarren und die Koagulation einer Polymerlösung während der Faserentstehung sind spezifisch für das jeweilige Spinnverfahren. Beim Trocken-Nassspinnen erfolgen diese aufgrund der Verstreckung der Filamente im Luftspalt verbunden mit einem dissipativen Wärmetransfer gefolgt von einer Lösungsmittel-extraktion im Koagulationsbad; im Nassspinnprozess wird das Lösungsmittel direkt aus der Polymerlösung in das Koagulationsbad extrahiert; diffusionskontrollierte Phasenübergänge spielen hier eine entscheidende Rolle.

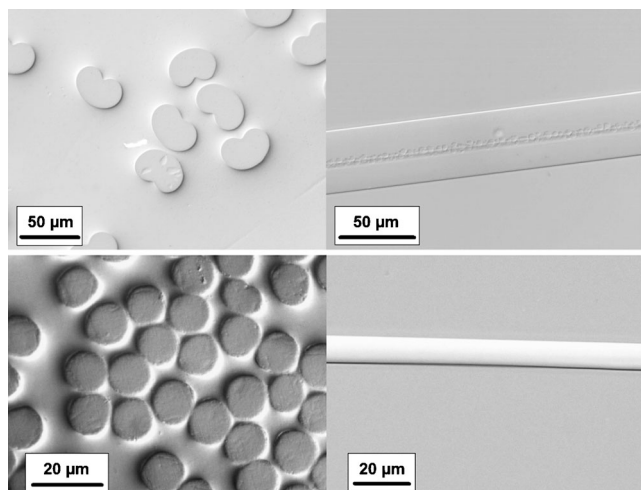
Der gegenwärtige Stand der Theorie des Nassspinnens erlaubt es nicht, fundamentale Gleichungen zu formulieren, welche den Prozess quantitativ beschreiben. Es gibt noch immer Unsicherheit über die Deformation des nichteinheitlichen Systems, welches durch die teilerstarrte Faser im Ko-

agulationsprozess zustande kommt. Zudem wird der Massentransfer von Temperatur- und Konzentrationsfeldern in Spinnmasse und Koagulationsbad beeinflusst. Phasengleichgewichte und die Kinetik der Phasenseparation sind nicht eindeutig, spielen jedoch zweifellos eine entscheidende Rolle in der Ausbildung der Faserstruktur und bei den physikalischen Eigenschaften. Die chemische Struktur von Polymer, Lösungsmittel und Nichtlöser beeinflussen sowohl das Phasendiagramm als auch die Geschwindigkeit des Stofftransports. Die Dynamik des Koagulationsvorgangs wird zudem durch äußere Spannung, Oberflächenspannung, Stoffaustausch und rheologische Effekte beeinflusst. Die einzigen zugänglichen Daten zu Phasengleichgewichten sind die sogenannten „Koagulationswerte“, d.h. die Volumina an Nichtlöser, welche in der Fällungstitration einer standardisierten, verdünnten Polymerlösung benötigt werden.<sup>[18]</sup> Diese Daten sind spezifisch für verschiedene Comonomersysteme, Informationen über Phasengleichgewichte bei höheren Polymergehalten, wie sie beim Faserspinnen vorkommen, fehlen allerdings.

Sehr wichtige und kontrollierbare Faktoren beim Nassspinnen sind die Temperatur und Konzentrationsgradienten in Spinnbad und Spinnmasse, welche in hohem Maße die Kinetik des Stoffaustauschs beeinflussen. Generell führen eine Erhöhung des Lösungsmittelgehalts und eine Absenkung der Temperatur des Bads zur Verringerung der Triebkraft für die Diffusion und entsprechend zur Verringerung der Flüsse des Lösungsmittels aus den Filamenten und des Nichtlössers in die entgegengesetzte Richtung. Weiterhin steht die Querschnittsform der Filamente in Verbindung mit der Diffusionsrate des Koagulationsmediums in die Filamente und dem Transfer des Polymerlösungsmittels in das Fällbad.<sup>[1,9,19]</sup>

Hohe Koagulationsgeschwindigkeiten im Spinnbad führen meist zur Bildung einer steifen „Haut“ auf der Oberfläche des Filaments. Diese Haut wird von einer ausgeprägten Umgrenzung vom flüssigen „Kern“ abgegrenzt und die daraus resultierenden Gradienten der Viskosität, des Moduls usw. sind sehr hoch. Weiterhin ist die diffusionskontrollierte Erstarrung der Filamente eher mit einem Anwachsen der Mantelschicht auf Kosten des Kerns verbunden als mit einer kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften über den gesamten Querschnitt. Aufgrund der unerwünschten, steifen Mantelstrukturen auf der Oberfläche der Präkursorfaser kommt es zum Kollabieren des Faserquerschnitts und dadurch zu bohnenförmigen Faserquerschnitten (Abbildung 2).<sup>[1,9,11,20]</sup> Durch die Erstarrungsbedingungen verursachte Abweichungen von einem kreisförmigen Querschnitt beeinflussen Glanz, Sorptionsverhalten, mechanische und physikalische Eigenschaften sowie die darauf folgenden Schritte der Oxidation und Carbonisierung. Die Entstehung kompakter Präkursorfasern mit bevorzugt rundem Querschnitt erfolgt bei geringen Diffusionsraten unter Einsatz hochkonzentrierter Spinnmassen bei hohen Temperaturen und hohen Lösungsmittelkonzentrationen im Koagulationsbad<sup>[21]</sup> sowie niedrigen Koagulationsbadtemperaturen.<sup>[21a,c,22]</sup> Wie bereits erwähnt, können nichtrunde Faserquerschnitte für gewöhnlich den hohen Diffusionsraten des Lösungsmittels aus der Faser heraus zugeschrieben werden. Die Diffusion des





**Abbildung 2.** Einfluss der Spinnbedingungen auf die Morphologie von nassgesponnenen, nicht-verstreckten Acrylfasern a) Effekt einer hohen Koagulationsrate auf Querschnitt und Faserstruktur. b) Effekt einer niedrigen Koagulationsrate auf Querschnitt und Faserstruktur.

Lösungsmittels ist von der Starrheit der äußeren Schicht sowie vom aufgebauten osmotischen Druck abhängig. Zudem führen schnelle Koagulationsvorgänge zur Bildung von Hohlräumen und Kapillaren in der Größenordnung bis zu einigen Millimetern und damit zu schlechten mechanischen Eigenschaften in der Carbonfaser.

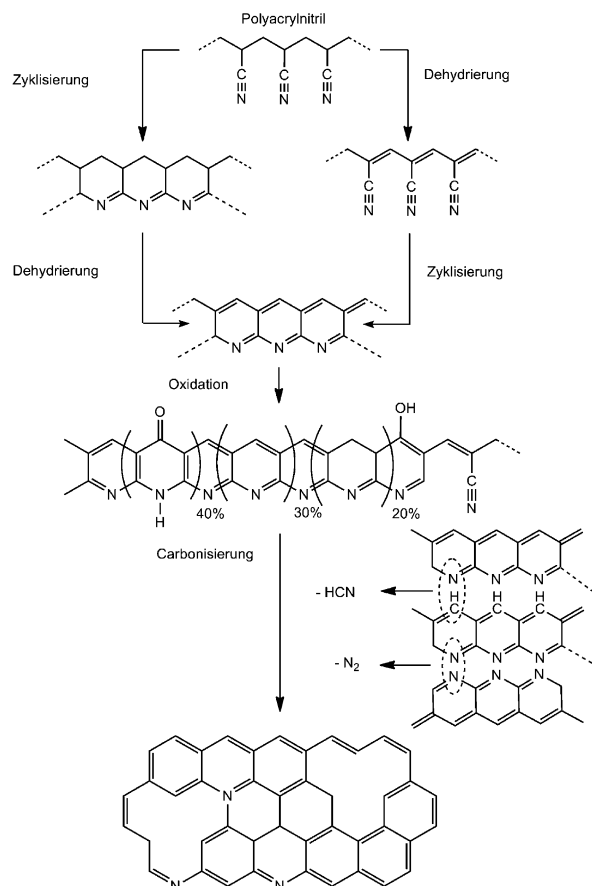
Weitere wichtige strukturelle Eigenschaften der Präkursorfaser betreffen die Bildung der supramolekularen Struktur, z.B. den Kristallinitätsgrad, die Orientierung der Kristallite, die Kristallitgröße usw. nach dem Koagulationsvorgang. Diese Merkmale sind charakteristisch für die gewählten Bedingungen im Spinnprozess und bestimmen das Verhalten bei Verstrecken und bei den weiteren Prozessschritten, sowie die mechanischen Eigenschaften von Präkursor und resultierender CF.

Nach dem Ausspinnen der Faser unterscheiden sich die nachfolgenden Prozessschritte nicht mehr, obwohl die Handhabung stark von der Polymerzusammensetzung abhängt. Die weiteren Prozessschritte umfassen das Auswaschen, Verstrecken, die Applikation von Spinnpräparationen, das Trocknen, Relaxationsprozesse und schließlich das Aufwickeln. Um überschüssiges Lösungsmittel aus den Fasern zu entfernen und um die molekulare Orientierung der Polymerketten zu erhöhen, wird das koagulierte Faserkabel unter Verstreckung mit heißem Wasser oder Wasserdampf gewaschen. Die Fasern können bei erhöhten Temperaturen, typischerweise bei 120–180°C, z.B. in Ethylenglykol oder Glycerin verstreckt werden.<sup>[11,13g,23]</sup> Während des Verstreckens bei erhöhter Temperatur wird ein Anstieg bei der Zugfestigkeit mit steigender Orientierung beobachtet. Vor dem Trocknen wird gewöhnlich in Form einer Emulsion eine Spinnpräparation aufgetragen, die als Gleitmittel und Antistatikum fungiert. Zu den typischen Präparationen gehören Sorbitanester langkettiger Fettsäuren, Polyethylenglykolderivate und modifizierte Polysiloxane.<sup>[24]</sup> Die Trocknung und Relaxation sind notwendig, um Wasser zu entfernen und um die Spannung in der supramolekularen Struktur der Präkur-

sorfaser nach der Verstreckung zu reduzieren. Die resultierenden nassgesponnenen Präkursorfaserkabel haben relativ geringe Feinheiten von etwa 1.2 dtex. Große Faserkabel mit mehr als 40000 Filamenten werden in Kartonverpackungen geschichtet, wobei auf eine longitudinale Platzierung geachtet wird, welche eine einfache Entnahme des Faserkabels für die weitere Verarbeitung ermöglicht. Bei geringeren Filamentzahlen zwischen 3000 und 12000 kann mit einem Präzessionswickler direkt auf eine Spule aufgewickelt werden.

### 2.1.3. Thermische Behandlung von Carbonfaserpräkursoren

Allgemein umfasst die thermische Behandlung von PAN-basierten Präkursoren drei Schritte, d.h. die Oxidation, Carbonisierung und Graphitisierung (Schema 2). Die Präkursorfaser wird zunächst bei Temperaturen zwischen 200 und



**Schema 2.** Modellreaktionspfade von PAN zu einer Kohlenstoffphase.<sup>[10,25]</sup>

300°C oxidiert, dabei entstehen N-haltige Leiterpolymere. Dies ermöglicht die weitere Verarbeitung bei höheren Temperaturen. Nach der Oxidation werden die Fasern bei Temperaturen bis 1200–1600°C in inerte Atmosphäre carbonisiert, um eine turbostratische Kohlenstoffstruktur zu erhalten. Um die Anordnung und Orientierung der Basalebenen in Richtung der Faserachse zu verbessern, kann die Faser anschließend bei Temperaturen bis 3000°C, abhängig von dem

benötigten Zugmodul der CF, graphitisiert werden. Das gesamte Verfahren soll im Folgenden kurz behandelt werden.

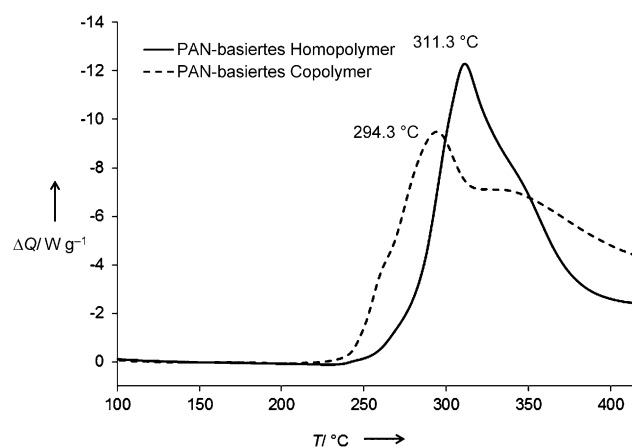
#### 2.1.4. Oxidation PAN-basierter Präkursoren

PAN-basierte Präkursorfaseren werden in einer oxidierenden Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C behandelt. Allgemein sind die bei dieser Temperaturbehandlung auftretenden Oxidationsreaktionen des Homopolymers PAN sehr schwer zu kontrollieren. Die rasche Hitzeentwicklung, resultierend aus der stark exothermen Reaktionskinetik im Oxidationsschritt, kann – vor allem bei größeren Faserbündeln – zu Defekten in der Faser und an der Filamentoberfläche führen. Die exotherme Reaktionskinetik kann jedoch durch eine geeignete Comonomerzusammensetzung beeinflusst werden, deren Gegenwart einen signifikanten Einfluss auf den Oxidationsprozess hat.<sup>[12]</sup> Die im Copolymer vorhandenen funktionellen Gruppen können Nebenreaktionen verursachen, welche von der Art des Comonomers, dem Comonomergehalt, der Comonomerverteilung, der supramolekularen Struktur der Präkursorfaser, den Nebenprodukten oder von Spuren chemischer Verbindungen, welche während der Polymerisation, des Spinnprozesses oder der Temperaturbehandlung eingeführt wurden, abhängen.

Im Oxidationsprozess werden die Fasern durch einen Ofen geführt, welcher aus eine Serie von luftbeheizten Zonen mit sukzessiv steigenden Temperaturen besteht. Eine signifikante Steigerung der Prozessgeschwindigkeit kann durch zusätzliche Heizzonen ermöglicht werden. Eine genaue Überwachung der exothermen Reaktionen wird durch die Einhaltung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung innerhalb des Ofens und innerhalb der Filamente ermöglicht. Somit kann ein Überhitzen verhindert werden. Ein optimaler Luftfluss erhitzt die Faser, stellt Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung und entfernt Abgaskomponenten und überschüssige Reaktionswärme von der Faser. Dieser Prozessschritt wird zudem unter Spannung oder sogar unter Verstreckung durchgeführt um ein Schrumpfen der Filamente zu vermeiden.<sup>[1,5a]</sup> Während der Oxidation steigt die Dichte der PAN-basierten Faser von 1.18 auf 1.36–1.38 g cm<sup>-3</sup>, die oxidierte Faser besteht dann aus 62–70 Gew.-% Kohlenstoff, 20–24 Gew.-% Stickstoff, 5–10 Gew.-% Sauerstoff und 2–4 Gew.-% Wasserstoff.<sup>[8e]</sup>

Bei der Oxidation werden die Polymerketten in eine heteroaromatische Struktur überführt, welche in einigen Aspekten der späteren Kohlenstoffphase ähnelt. Verschiedene Modelle wurden für die Zyklisierung des PAN vorgeschlagen und der Mechanismus der Ausbildung der Leiterstruktur ist eine komplexe Kaskade chemischer Reaktionen, welche in den letzten Dekaden intensiv untersucht wurde.<sup>[23a,26]</sup> Die unterschiedlichen Reaktionen sind jedoch sehr stark von der Natur der Copolymere abhängig.<sup>[27]</sup> Die Copolymere nehmen an den anfänglichen Zyklisierungsreaktionen teil und beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit des Zyklisierungsprozesses. So wird etwa die Starttemperatur der Zyklisierung in Gegenwart von Carbonsäuren im Vergleich zum PAN-Homopolymer signifikant verringert (Abbildung 3).

Der Unterschied im Oxidationsverhalten bei PAN-basierten Homo- und Copolymeren ist, dass die Zyklisierungs-



**Abbildung 3.** DSC von PAN-basierten Homo- und Terpolymeren (AN/MMA/IA) an Luft bei einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

reaktionen im Copolymer durch Stabilisierungsbeschleuniger initiiert werden, welche beim Abbau des Copolymers entstehen, während die Zyklisierung des Homopolymers durch Radikale initiiert wird. Beide Reaktionen erfolgen bei erhöhten Temperaturen und resultieren in stabilen, zyklisierten Strukturen. Die chemische Zusammensetzung des Leiterpolymers ist jedoch stark von der Atmosphäre abhängig, in der die thermische Behandlung erfolgt. Die Geschwindigkeit der Zyklisierung ist in oxidierender Atmosphäre größer und die resultierende CF entsteht in höheren Ausbeuten und mit verbesserten mechanischen Eigenschaften als bei inerter Atmosphäre. Comonomere wie Methylacrylat erleichtern die nachträgliche Verstreckung der Faser während der oxidativen Behandlung. Die thermische Behandlung PAN-basierter Präkursoren unter Spannung in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 200 °C resultiert in einigen thermisch aktivierten Prozessen, zu denen einen beträchtlicher Umbau der Polymerketten und eine Vernetzung der Ketten durch Sauerstoff gehört.<sup>[28]</sup> Dadurch bleibt die orientierte, supramolekulare Struktur auch nach Spannungsentlastung für die weiteren Prozessschritte erhalten. Die optimale Sauerstoffaufnahme bei der Oxidation liegt im Bereich zwischen 8–10 %.<sup>[29]</sup>

Alternative Stabilisierungsmethoden wie Plasmabehandlung,<sup>[30]</sup> Elektronenstrahl-gestützte Zyklisierung<sup>[31]</sup> oder Mikrowellen-unterstützte Verarbeitung<sup>[32]</sup> werden derzeit untersucht, um sowohl die Dauer der Stabilisierung als auch den Energieverbrauch zu reduzieren.

#### 2.1.5. Carbonisierung und Graphitisierung PAN-basierter Präkursoren

Im nächsten Schritt des Prozesses werden die stabilisierten Präkursorfaserkabel, welche nun in der Lage sind den hohen Temperaturen standzuhalten, einer thermischen Pyrolyse in Inertatmosphäre unterzogen und dabei in CF umgewandelt. Die flüchtigen Verbindungen werden entfernt, um CF mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 50 Gew.-% des ursprünglichen Präkursors zu erhalten. Diese CF enthalten > 98 Gew.-% Kohlenstoff, 1–2 Gew.-% Stickstoff und

0.5 Gew.-% Wasserstoff.<sup>[8e]</sup> Zu Beginn des Carbonisierungsprozesses ist die Heizrate im Allgemeinen gering, sodass die Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte nicht die Faser beschädigt. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C durchlaufen die in oxidierten PAN-Fasern vorhandenen Hydroxygruppen vernetzende Kondensationsreaktionen. Dies führt zu einer Umordnung und Verwachsung der zyklisierten Bereiche. Goodhew et al. beobachteten, dass die zyklisierten Strukturen Dehydrierungsreaktionen eingehen und dabei über Stickstoff gebundene, graphitartige Strukturen bilden.<sup>[26f]</sup> Die intermolekulare Dehydrierung findet zwischen 400 °C und 600 °C statt, gefolgt von Denitrogenierung und der Bildung ebener Graphitschichten bei höheren Temperaturen. Der Einfluss des Stickstoffs auf die Struktur und Eigenschaften von PAN-basierten Fasern wurde von Tsai aufgezeigt.<sup>[33]</sup> Hohe Heizraten während der Carbonisierung führen zu Defekten in der CF, wohingegen niedrige Heizraten zu einem Verlust großer Mengen Stickstoff in der frühen Phase der Carbonisierung führen; dies ist vorteilhaft, um hochzugfeste CF zu erhalten. Die meisten gasförmigen Produkte werden im Temperaturbereich zwischen 200–1000 °C frei.<sup>[34]</sup> Zu den freiwerdenden Gasen gehören HCN, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, höhermolekulare Verbindungen, verschiedene Teere und Präparationen.<sup>[1,26k,l,n,35]</sup> Wie bereits erwähnt, bildet das Leiterpolymer Vernetzungen im niedrigen Temperaturbereich aus, anschließend folgen bis 1600 °C weitere Kondensationsreaktionen, wobei eine turbostratische Kohlenstoffphase entsteht.<sup>[10,26a,36]</sup> Diese Phase ist sehr gut in Faserrichtung orientiert, verfügt aber noch immer über viele tetraedrische Kohlenstoffvernetzungen zwischen den graphitartigen Schichten. Besonders diese Strukturmerkmale sind für die typischen hohen Zugfestigkeiten der CF verantwortlich. Während die Chemie der oxidativen Stabilisierung, welche zur Bildung von Acridon, Naphthyridinen, Hydro-naphthyridinen und weiteren Substrukturen als Intermediaten<sup>[37]</sup> führt, durch XPS- und FT-IR-Untersuchungen<sup>[38]</sup> mithilfe von Modellverbindungen<sup>[37]</sup> bis zu einem gewissen Maße aufgeklärt wurde, sind die Vorgänge, welche zur Vernetzung der intermediären Bänderstrukturen und zur begleitenden Bildung der 3D-Struktur während des Stickstoffaustrags führen, weitgehend unbekannt.

Der letzte Schritt der Temperaturbehandlung von CF bei Temperaturen bis 3000 °C wird Graphitisierung genannt. Bei diesen Temperaturen findet eine Ordnung und Orientierung der kleinen turbostratischen Kristallite in Richtung der Faserachse statt. Hierdurch werden höhere E-Moduln erreicht, gleichzeitig aber führt dieser Prozessschritt bei PAN-basierten CF zu niedrigeren Zugfestigkeiten. Der Hochmodul-Ofen enthält eine Graphitmuffel und arbeitet in einer sorgfältig überwachten Inertatmosphäre, da bereits ein geringer Luftstrom über dem heißen Graphitelement ausreicht, um kontinuierlich eine molekulare Schicht des Graphits abzutragen und damit zu einer starken Erosion und frühzeitigem Defekt führen kann.<sup>[1]</sup>

Um die Adhäsion der CF an die Matrixpolymere zu verbessern, ist der letzte Schritt der CF-Produktion die oxidative Oberflächenbehandlung und das Schlichten mithilfe lösungsmittelbasierter Systeme oder Emulsionen, vorzugsweise unter Verwendung der gleichen chemischen Zusammensetzung

wie die des späteren Matrixharzes. Die oxidative Oberflächenbehandlung erfolgt unter Einsatz elektrochemischer oder elektrolytischer Bäder. Während dieses Vorgangs wird die Oberfläche der CF angeätzt und aufgeraut, wodurch die Fläche, welche für Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Faser und Matrix zur Verfügung steht, vergrößert wird und reaktive funktionelle Gruppen an der Faseroberfläche gebildet werden. Die Aufbringung von thermoplastischen Harzen, Duroplasten und wasserbasierten Beschichtungen mit 0.5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Fasergewicht verbessert die Verarbeitbarkeit der CF zu Geweben und Prepregs durch Erhöhung der Grenzflächenscherfestigkeit zwischen Faser und Matrixharz.

Zuletzt werden kleine CF-Kabel über On-line-Wickler gesammelt, größere Kabel können in Rohren gesammelt werden oder in Kartons geschichtet werden. Die resultierenden CF haben relativ geringe Feinheiten von 0.8 dtex, eine Dichte von 1.8 g cm<sup>-3</sup> und sind erhältlich im Bereich geringer Moduln, Standardmoduln, mittlerer Moduln, hoher Moduln und ultrahoher Moduln, je nach den benötigten mechanischen Eigenschaften.

## 2.2. Pech-basierte Carbonfasern

Die Bezeichnung Pech steht für teerartige Substanzen, die meist Feststoffe bzw. bei Raumtemperatur hochviskos sind und einen hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Pech kann aus natürlichen Ressourcen (Erdölfraction, Kohlehydrierung, Asphalt) oder aus synthetischen Materialien (Pyrolyse von polyaromatischen Verbindungen und Polymeren) gewonnen werden.

Pech ist eine inhomogene niedermolekulare Substanz mit Molekulargewichten um 1000 g mol<sup>-1</sup>. Ein typisches Pech-Präkursormolekül ist in Abbildung 4 gezeigt. Es besteht aus unzähligen strukturell verschiedenen Spezies, die meist polyaromatischer Natur sind und teilweise Methylreste aufweisen. Allgemein kann gesagt werden, dass mit steigendem Aromatengehalt auch die Qualität der resultierenden CF steigt.<sup>[40]</sup>

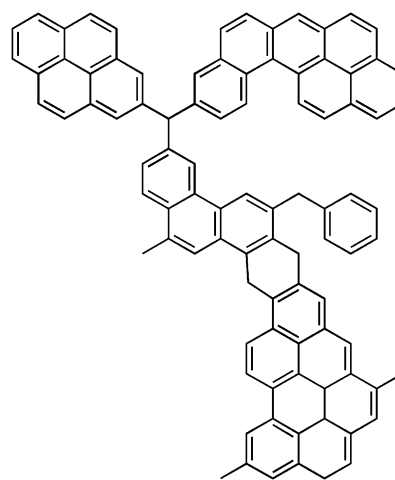


Abbildung 4. Typischer Pechpräkursormolekül in Mesophasenpech.



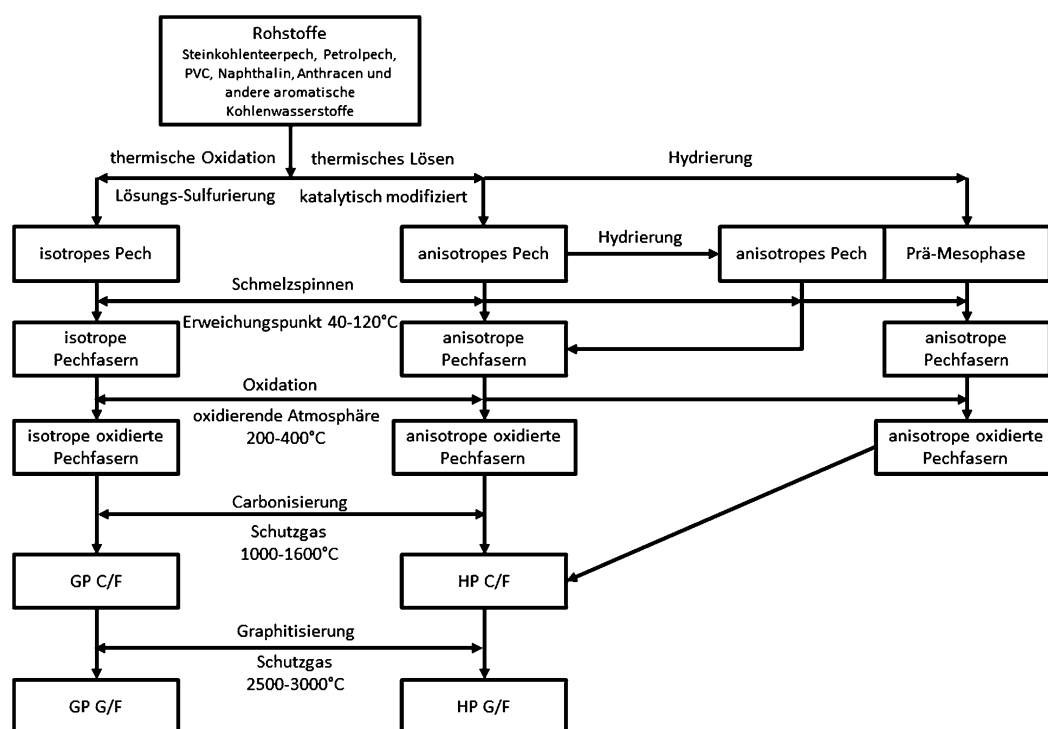


Abbildung 5. Prozessschritte der CF-Herstellung bei Verwendung eines Pechpräkursors. Gezeichnet nach Lit. [41].

Bei der Herstellung von CF aus Pech müssen zunächst eine Reihe chemischer und physikalischer Behandlungen des Präkursors durchgeführt werden (Abbildung 5).

In einem ersten Schritt wird das Rohmaterial einer Vorbehandlung unterzogen, durch die reinere und höhermolekulare Pech-Phasen entstehen, die über einen Schmelzspinnprozess verarbeitet werden können. Um Hochleistungs-CF mit einer Zugfestigkeit  $> 2$  GPa und einem hohen bis sehr hohen E-Modul  $> 350$  GPa zu erhalten wird die Prozessroute über anisotropes Pech (Abbildung 5) bevorzugt angewendet und daher im Folgenden diskutiert. Die Verarbeitung von mesophasigem Pech stellt im Allgemeinen eine sehr komplexe Aufgabe dar. Nur wenn jeder einzelne Prozessschritt genau untersucht und optimiert wird, können pechbasierte CF mit hoher Qualität erhalten werden.

#### 2.2.1. Herstellung von anisotropem Pech

Anisotropes Pech, das auch Mesophasenpech genannt wird, muss einige Bedingungen erfüllen:<sup>[42]</sup>

- **Reinheit:** Das Material darf keine Partikel enthalten und muss einen Aschegehalt von deutlich unter  $\delta = 1000$  ppm aufweisen.
- **Orientierung:** Das Material muss sich im Zuge des Spinnprozesses ausrichten lassen.

Jahre wurden folgende Methoden für die Herstellung von Mesophasenpech untersucht:

- Pyrolyse von Pech
- Lösungsmittelextraktion
- Katalytische Modifizierung

Da die katalytische Modifizierung eine einfache Kontrolle der Prozessparameter ermöglicht und Pech guter Qualität liefert, stellt sie die bevorzugte Vorbehandlung dar.

#### 2.2.2. Schmelzspinnen von Pech

Aufgrund der rheologischen Eigenschaften von Pechschmelzen und der hohen Anforderungen an ihre Verarbeitungsbedingungen ist das Schmelzspinnen von Pech sehr anspruchsvoll. So reagiert das Präkursorpolymer sehr empfindlich auf Änderungen der Spinn temperatur. In Abbil-

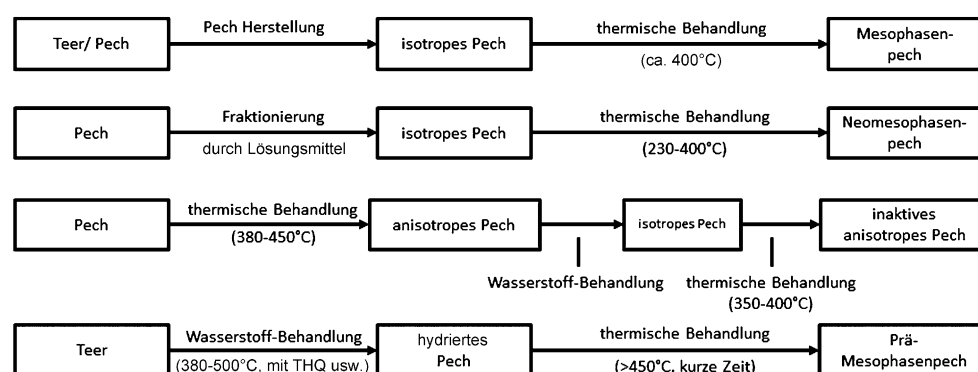
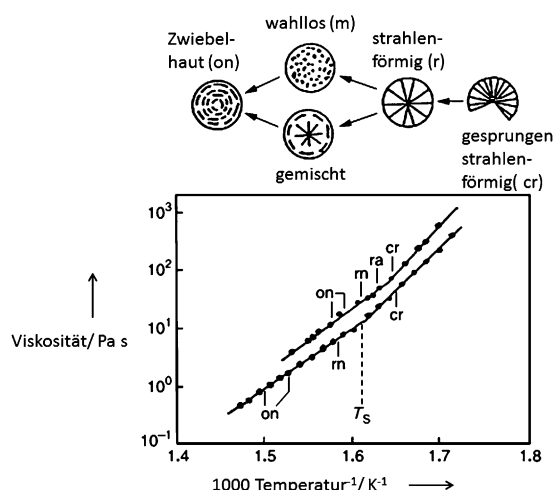


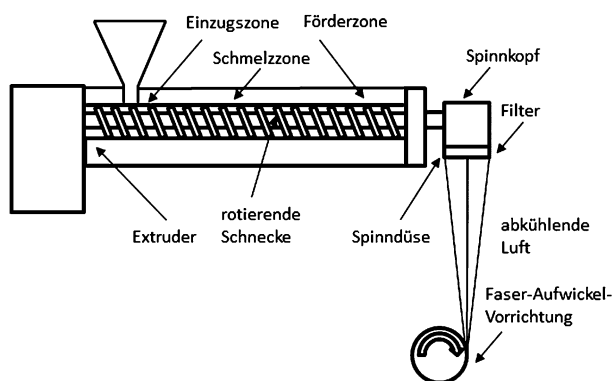
Abbildung 6. Klassische Verfahren für die Herstellung von Mesophasenpech. Gezeichnet nach Lit. [43].



**Abbildung 7.** Änderung der Mesophasen-Struktur bei Änderung der Schmelzspinn-temperatur für zwei verschiedene Arten von Pech.<sup>[44]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Abbildung 7 sind Strukturänderungen in der Präkursorfaser dargestellt, die nur durch Variation der Spinn-temperatur hervorgerufen werden. Schon sehr kleine Abweichungen der Temperatur an der Spinn-düse können daher die Struktur der Präkursorfaser signifikant ändern.

Zweifelsohne ist die Entwicklung einer Schmelzspinn-anlage für pechbasierte Präkursorfaser eine komplexe Aufgabe, die eine sorgfältige Anpassung des Spinnkopfes erfordert. In Abbildung 8 ist der vereinfachte Aufbau einer Schmelz-spinnanlage für die Herstellung von Mesophasenpech-Prä-



**Abbildung 8.** Vereinfachter Aufbau für das Schmelzspinnen von Mesophasenpech-Fasern. Gezeichnet nach Lit. [45].

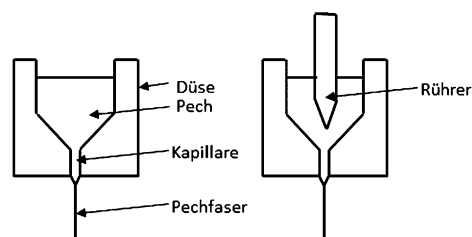
kursorfaser dargestellt. In einer solchen Anlage wird das vorbehandelte Material in einer Extruderschnecke geschmolzen und verdichtet. Am Ende der Schnecke wird der Druck soweit erhöht, dass die Schmelze durch die Spinn-düsenlöcher befördert werden kann. Das geschmolzene Pech kühlt nun an Luft ab und die entstandenen Fasern werden auf Spulen gewickelt. Eine technische Herausforderung ist dabei, die Spinn-temperatur so einzustellen, dass die Viskosität dieser relativ niedermolekularen Systeme den Anforderun-

gen für eine Verarbeitung angepasst ist. Die schmelzgesponnenen Fasern weisen nur niedrige Zugfestigkeiten um 0.04 GPa auf (Tabelle 1) und sind somit im nachfolgenden Oxidations- und Carbonisierungsprozess schwierig handhabbar.

**Tabelle 1:** Vergleich der mechanischen Eigenschaften schmelzgesponnener Präkursorfaser und Mesophasenpech-basierten CF.<sup>[46]</sup>

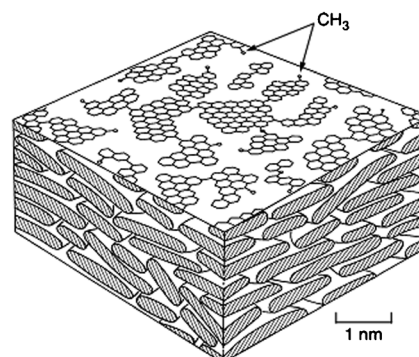
Prozessschritt	Zugfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]	Dehnung [%]
schmelzgesponnen	0.04	4.7	0.85
carbonisiert	2.06	216	0.95

Da eine Orientierung der Pechmoleküle senkrecht zur Faserachse in pechbasierten CF Risse hervorruft (Fasertyp (cr) in Abbildung 7) und damit die Festigkeit der pechbasierten CF reduziert, muss das Entstehen einer laminaren Strömung an der Spinn-düse verhindert werden. Durch Untersuchungen zu angepassten, speziell geformten Spinn-düsen<sup>[47]</sup> und die Entwicklung verschiedener Rührvorrichtungen (Abbildung 9) konnte eine turbulente anstatt einer laminaren Strömung im Schmelzspinnprozess realisiert werden.



**Abbildung 9.** Schmelzspinn-düse ohne (a) und mit Rührer (b). Durch die Verwendung speziell geformter Rührer in der Schmelze können verschiedene Mikrostrukturen erhalten werden. Gezeichnet nach Lit. [48].

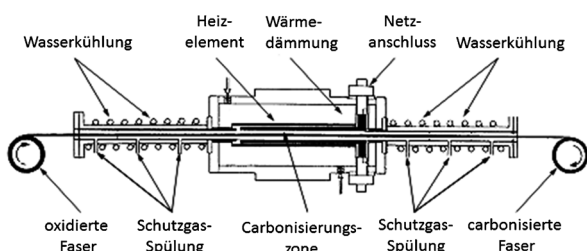
Die Mikrostruktur der Präkursorfaser ist aus Mikrodomänen aufgebaut, in denen die polyaromatischen Moleküle orientiert vorliegen. Diese Mikrostruktur kann auch als diskotische, nematische flüssigkristalline Phase beschrieben werden (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** Modell der Mesophase von Pech, das einen diskotischen, nematischen Flüssigkristall darstellt.<sup>[49]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

### 2.2.3. Carbonisierung von Pech-basierten Carbonfasern

Die Umsetzung von Mesophasenpech-Präkursorfasern zu CF wird über eine Stabilisierung in oxidierender Atmosphäre und anschließender Carbonisierung/Graphitisierung erreicht. Um akzeptable Zugfestigkeiten und E-Moduln zu erreichen, müssen während der letzten thermischen Behandlung meist Temperaturen zwischen 2000 und 3000 °C angewendet werden. Für das Erhitzen bis zu solch hohen Temperaturen müssen Öfen so konstruiert sein, dass sich im Ofen keine turbulente Strömung des Schutzgases bilden kann (Abbildung 11). Wenn dies nicht verhindert werden kann, kommt es zu Sublimation des Graphitmaterials des Ofens, was bei Temperaturen oberhalb 2400 °C zu einem schwerwiegenden Problem wird.



**Abbildung 11.** Ein Haarnadel-Element-Ofen für die Carbonisierung von Mesophasenpechfasern.<sup>[50]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von William Andrew Publishing.

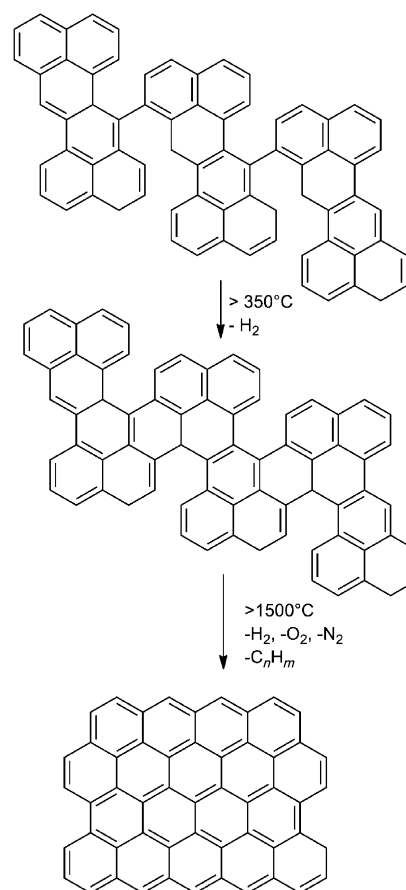
Die wesentliche Carbonisierungsreaktion von Pech ist in Abbildung 12 gezeigt. Bei Temperaturen  $> 350^\circ\text{C}$  bewirken Kondensationsreaktionen durch Eliminierung von Wasserstoff die Bildung von zusätzlichen kovalenten Bindungen. Oberhalb  $1500^\circ\text{C}$  wird weiterhin Wasserstoff eliminiert, im Fall von Pech aus natürlichen Ressourcen aber auch Stickstoff und Sauerstoff. Etwas Kohlenstoff geht in Form von Alk(en)ylfragmenten verloren, aber dennoch ist die Kohlenstoffausbeute des polyaromatischen Pechs sehr hoch. Sie liegt meistens in einem Bereich zwischen 80 und 85 Gew.-%.<sup>[51]</sup>

## 2.3. Zellulose-basierte Carbonfasern

### 2.3.1. Einleitung

Die ersten Zellulose-basierten CF wurden aus Pflanzenfasern, wie etwa einem einfachen Baumwollfaden hergestellt und dienten als Filamente für Glühlampen. Diese Erfindung wurde 1880 von Thomas Edison patentiert.<sup>[52]</sup> 1959 wurde von Ford und Mitchell<sup>[53]</sup> (Union Carbide) ein Prozess entwickelt, der es ermöglichte, CF und CF-Gewebe aus Rayon herzustellen. Kurz darauf wurden 1965 mit Union Carbides Thornel-Linie die ersten Hochmodul-CF auf Rayon-Basis kommerziell erhältlich. Der Herstellungsprozess basierte auf einer Heißver Streckung der Faser.<sup>[54]</sup>

Zahlreiche Bücher und Übersichtsartikel beschäftigen sich mit der Herstellung von CF aus Zellulose. Eine intensive Forschungstätigkeit bezüglich Zellulose-basierter Präkursoren war in den 1950er bis 1970er Jahren zu verzeichnen. Ge-



**Abbildung 12.** Grundlegender Reaktionsmechanismus der Carbonisierung von polyaromatischen Mesophasenpech-Präkursoren. Gezeichnet nach Lit. [1].

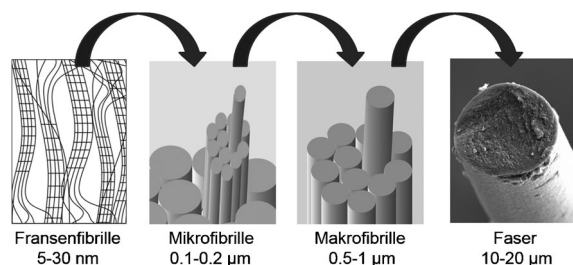
ringe Ausbeuten und die hohen Produktionskosten sowie die vielversprechenderen Ergebnisse mit PAN-basierten Präkursoren waren die größten Hindernisse für diese Technologie und führten letztlich dazu, dass die Forschung in diesem Bereich zum Erliegen kam.<sup>[1,55]</sup> Heute steigt das Interesse an der Herstellung von CF aus nachwachsenden Rohstoffen wie Zellulose wieder. Hinsichtlich des Bestrebens, eine Energie- und Rohstoffwende zu vollziehen, ist die Abhängigkeit von Erdöl im Fall der Standardpräkursoren zunehmend unerwünscht. Ein weiterer Beweggrund ist es, die hohen Kosten und die geringe Verfügbarkeit PAN-basierter CF zu überwinden und effektiv in neue Märkte wie den Automobilbau aber auch in andere Bereiche des Leichtbaus einzutreten.

### 2.3.2. Mögliche Präkursormaterialien

Natürliche Zellulosefasern können aufgrund ihres diskontinuierlichen Charakters nicht als Präkursoren für Hochleistungs-CF verwendet werden.<sup>[55c]</sup> Zudem haben sie einen geringen Orientierungsgrad, poröse Strukturen und enthalten häufig Verunreinigungen wie Lignin oder Hemizellulosen. Mögliche Präkursoren sind hingegen regenerierte Zellulosefasern. Bei diesen Zellulose-basierten Chemiefasern handelt es sich um Endlosfilamente mit definierter Dimension und hoher Reinheit. Morphologie und Feinstruktur der Faser sind

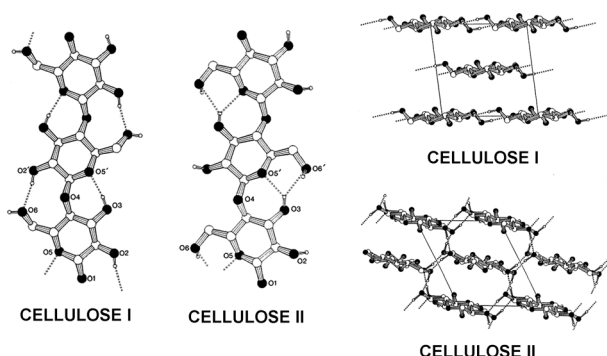


die Schlüsselfaktoren für alle zelluloseischen CF-Präkursoren. Um die Anordnung der Zelluloseketten zu beschreiben, welche die Feinstruktur der Faser bilden, wird für gewöhnlich das Modell der Fransenfibrille<sup>[56]</sup> verwendet. Dabei sind Kristallite oder geordnete Regionen über weniger geordnete bzw. amorphe Regionen miteinander verbunden (Abbildung 13).



**Abbildung 13.** Supramolekulare Struktur der Zellulose – von der Fibrille zur Faser. Die Größenordnungen hängen vom jeweiligen Fasertyp ab.

Die Einheitszelle der natürlichen Zellulose ist Zellulose I, während in Regeneratzellulose die allotrope Modifikation Zellulose II vorliegt (Abbildung 14). In beiden Fällen besteht die Elementarfibrille aus einer monoklinen Einheitszelle,



**Abbildung 14.** Kettenkonformationen in Zellulose I und II (links), Kristallstrukturen von Zellulose I und II mit Blickrichtung entlang der Faserachse (rechts).<sup>[57b]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

welche zwei Zellobioseeinheiten zweier benachbarter Ketten enthält. Bei Zellulose I sind die Ketten parallel angeordnet, wohingegen es in Zellulose II Hinweise für eine antiparallele Anordnung gibt. Zudem existieren in Zellulose I zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken O3-H...O5' und O2-H...O6' zweier benachbarter Anhydroglucoseeinheiten (AGU). In Zellulose II gibt es nur eine gegabelte Wasserstoffbrücke, O3-H...O5', O6'.<sup>[57]</sup>

Die Tatsache, dass bei der Regeneration Zellulose II gebildet wird, kann durch den schnell ablaufenden Kristallisationsprozess und das Vorhandensein einer gewissen Hinderung durch Verschlaufungen in der Lösung erklärt werden, wohingegen die in der Natur stattfindende Bildung der kompakteren Zellulose I sehr langsam verläuft.<sup>[58]</sup> Somit hat Zellulose I einen höheren E-Modul als Zellulose II.<sup>[59]</sup> Für Regeneratzellulose, wie Viskose und Lyocell, erfolgt ein kurzer Überblick über die Herstellungsprozesse. Mechanische und strukturelle Eigenschaften einiger Zellulosefasern sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Für die Herstellung von Viskose wird Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff xanthogeniert, um sie anschließend in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung zu lösen. Die viskose Lösung beinhaltet etwa 8 Gew.-% Zellulose und wird in ein wässriges Koagulationsbad gesponnen, welches Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksalze enthält, wobei Schwefelkohlenstoff abgespalten wird.<sup>[57a]</sup> Durch die Gegenwart von Zinksalzen im Koagulationsmedium können Kern-Mantel-Strukturen gebildet werden, wobei die Dicke des Mantels von der Diffusion der Zinkionen in die Faser abhängig ist. Während der Mantel viele kleine Kristallite enthält und der Faser Festigkeit verleiht, enthält der Kern wenige große Kristallite. Diese Regeneratfasern werden technisch als Reifencorde eingesetzt.<sup>[58,61]</sup> Von allen Prozessen zur Herstellung von Zelluloseregeneratfasern hat der Viskoseprozess heute die größte technische Relevanz.

Im Lyocell-Prozess, einem Luftspalt-Spinnprozess, wird das nichttoxische *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) als Direktlösungsmittel für Zellulose verwendet, wobei für das Spinnen Lösungen mit 10–14 Gew.-% Zellulose zum Einsatz kommen. Die Spinnmasse muss mit Additiven wie Isopropylgallat stabilisiert werden, um Nebenreaktionen zu verhindern.<sup>[57a,62]</sup> Lyocellfasern verfügen über eine höhere Kristallinität als Viskose (Tabelle 2). Die Daten der Elementarfibrille zeigen, dass sich in Lyocellfasern sehr lange und dünne

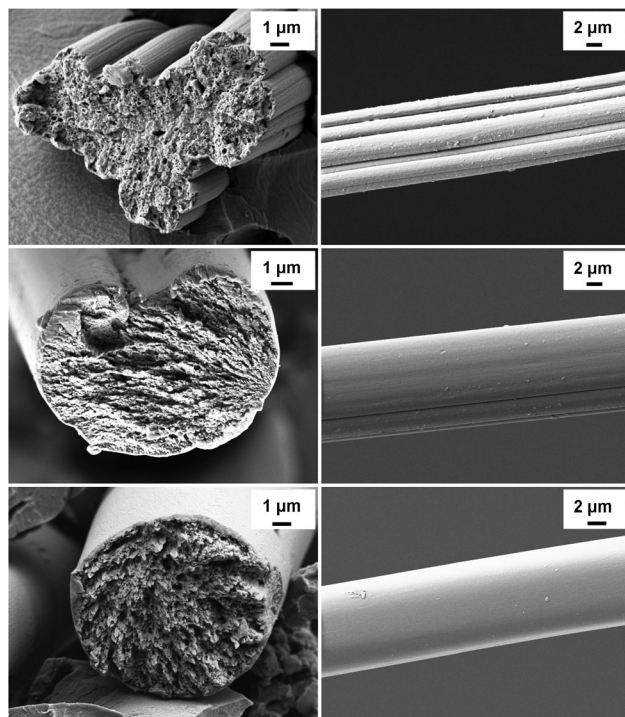
**Tabelle 2:** Mechanische und strukturelle Eigenschaften ausgewählter Zellulosefasern.

Fasermaterial	Titer [dtex]	Zugfestigkeit [cN/tex]	Dehnung [%]	DP	Kristallinität [%]	Orientierung <sup>[a]</sup>	Abmessungen der Elementarfibrille <sup>[b]</sup> [nm]	Lit.
Viskose	1.4	23.9	20.1	200–250	38	0.58/0.41	4.3/8/7	[57a, 60]
Lyocell	1.3	40.2	13.0	600–800	62	0.85/0.59	3.9/21/2	[57a, 60]
Reifencord	1.9	52.3	15.1	–	59	0.71/–	–	[57a, 60]
Baumwolle	–	–	–	–	78	–	4.8/40–90/–	[57a, 60]
Fortisan <sup>[c]</sup>	0.7	23.9	3.2	–	–	–	–	[60]
Cupro <sup>[d]</sup>	2.5	22.3	24.3	–	–	–	–	[60]
Bocell <sup>[e]</sup>	1.8	38.2	9.7	–	–	–	–	[60]

[a] Faktor für die Orientierung der Kristallite/Faktor für die gesamte Faserorientierung. [b] Kristallitbreite/Kristallitlänge/Länge des amorphen Bereichs. [c] Verseifte Zelluloseacetatfaser. [d] Aus einer wässrigen Lösung in [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] regenerierte Faser. [e] Über einen Luftspalt gesponnene und aus einer Lösung in Phosphorsäure regenerierte Faser.

Kristallite hochorientiert entlang der Faserachse anordnen. Das gleiche gilt für die amorphen Regionen (Abbildung 13). Zwischen den Makrofibrillen gibt es nur geringe laterale Wechselwirkungen. Dies führt im nassen Zustand zu einer hohen Fibrillierneigung,<sup>[57a]</sup> eine Eigenschaft, die bei der Herstellung von CF aus Lyocellfasern als nachteilig angesehen werden kann.

Abbildung 15 zeigt typische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte und der Oberflächenstrukturen von Viskose-, Reifencord- und Lyocelleinzelfilamenten. Viskosefasern weisen eine poröse Morphologie und Rillen entlang der Faserachse auf, die zu einem uneinheitli-



**Abbildung 15.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einzel-filamenten von: Viskose (oben), Reifencord (Mitte), Lyocell (unten); links: Querschnitt, rechts: Oberfläche eines Einzelfilaments.

chen Faserquerschnitt führen. Zudem sind auf der Faser-oberfläche transversale Rillen und Risse zu erkennen. All diese Defekte führen in der späteren CF zu Bruchstellen und Hohlräumen und damit zu niedrigen Moduln, Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten. Die Filamente des Reifencords haben eine glatte Oberfläche, der Faserquerschnitt ist annähernd rund, jedoch leicht bohnenförmig. Lyocellfasern haben einen runden Faserquerschnitt, die Oberfläche ist sehr glatt und zeigt nur wenige Defekte. Dies ist, im Gegensatz zu ihrer Fibrillierneigung, ein klarer Vorteil der Lyocellfasern als Präkursoren für CF, da so eine CF-Morphologie ohne oder mit nur wenigen Fehlstellen erzielt werden kann.<sup>[63]</sup>

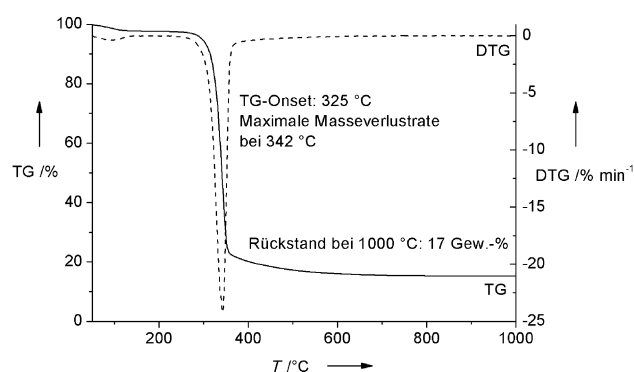
Eine neue Art von Zellulosefasern erhält man durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten (IL).<sup>[64]</sup> Zellulose wird direkt in Imidazolium-basierten ILs ohne Zugabe von Additiven gelöst und in ein wässriges Koagulationsbad ein-

gesponnen. Die so erhaltenen Fasern haben sehr vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich der Herstellung von CF, wie etwa eine hohe Orientierung, eine kompakte Morphologie und eine geringe Fibrillierneigung.<sup>[62, 65]</sup>

### 2.3.3. Pyrolysemechanismen der Zellulose

Im Allgemeinen hängen die Eigenschaften der CF sehr stark von kontrollierten Pyrolyse- und Carbonisierungsprozessen ab. Sehr viel Aufwand wurde betrieben, um den komplizierten Pyrolysemechanismus der Zellulose zu verstehen. Neben der Untersuchung von Zellulose-basierten CF ist das Wissen um die Vorgänge bei der Pyrolyse von Zellulose hauptsächlich mit der Erforschung flammfester Textilien<sup>[66]</sup> sowie der Umwandlung von Biomasse in Brennstoffe,<sup>[67]</sup> Chemikalien und Energie verbunden.

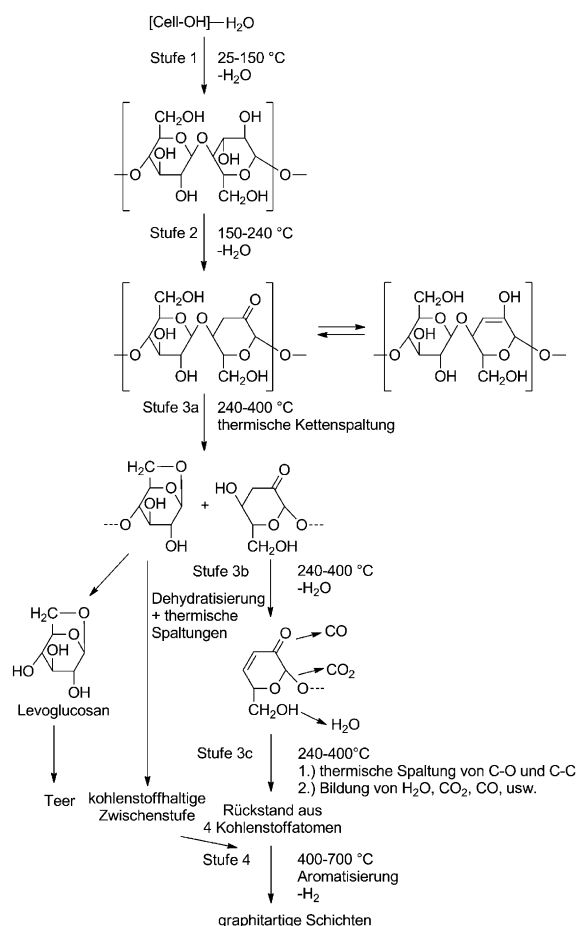
Formal entspricht die Abspaltung von 5 Mol Wasser pro AGU während der Dehydratisierung einem Massenverlust von 55.6 Gew.-%. Die maximale Kohlenstoffausbeute beträgt demnach 44.4 Gew.-% und entspricht einem Rückstand von 6 Kohlenstoffatomen pro AGU. Jedoch erfolgen bei der Pyrolyse von Zellulose neben der Dehydratisierung auch Abbaureaktionen, welche zur Bildung von CO<sub>2</sub>, CO, Alkoholen, Ketonen und anderen kohlenstoffhaltigen niedermolekularen Substanzen und damit zu Masseverlusten von 70–90 Gew.-% führen.<sup>[55c]</sup> Abbildung 16 zeigt eine typische TGA-Kurve für



**Abbildung 16.** Typische TGA-Kurve für Zelluloseregeneratfasern in Inertatmosphäre.

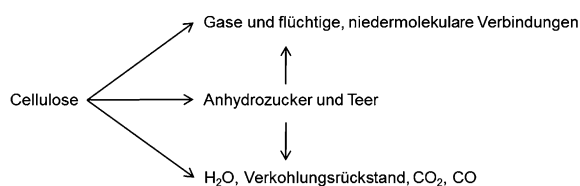
eine Zelluloseregeneratfaser in Inertgas. Die Onset-Temperatur der TGA-Kurve liegt bei 342 °C. Bei 1000 °C verbleibt ein Rückstand von 17 Gew.-% der Masse der eingesetzten Zellulose.

Tang und Bacon<sup>[68]</sup> untersuchten die Pyrolyse verschiedener Zelluloseproben in TGA- und IR-Messungen und stellten einen Pyrolysemechanismus auf, der in vier Abschnitte eingeteilt werden kann (Schema 3). Im ersten Schritt bei Temperaturen bis 150 °C wird physikalisch gebundenes Wasser desorbiert. Im zweiten Schritt von 150 bis 240 °C wird die AGU dehydratisiert. Bei Temperaturen bis 400 °C kommt es zur Zersetzung durch Spaltung von glycosidischen und anderen C-O- sowie C-C-Bindungen. Im letzten Schritt bei Temperaturen oberhalb von 400 °C tritt die Aromatisierung des verbleibenden Rückstands aus vier Kohlenstoffatomen (pro AGU) auf.



**Schema 3.** Pyrolysemechanismus nach Tang und Bacon (nachgestaltet nach Lit. [68]).

Kilzer und Broido<sup>[69]</sup> schlugen ein Reaktionsschema (Schema 4) vor, nach dem die Prozesse der Dehydratisierung zu „Dehydrozellulose“ und die Depolymerisation zu teerartigen Produkten gleichzeitig auftreten. Jedoch wurde der Begriff „Dehydrozellulose“ später verworfen.<sup>[70]</sup>



**Schema 4.** Modell für die Pyrolyse von Zellulose nach Kilzer und Broido (nachgestaltet nach Lit. [69]).

Die Reaktionspfade, welche zur Erklärung der Dehydratisierung vorgeschlagen wurden, sind sowohl intra- als auch intermolekularer Natur: so entstehen etwa innerhalb der AGU durch  $\beta$ -Eliminierung oder nukleophile Substitution Doppelbindungen und Etherbindungen entlang der Kette. Die Bildung von Etherbindungen zwischen zwei benachbarten Polymerketten führt dagegen zu Polymernetzwerken mit hoher thermischer Stabilität.<sup>[55d,69]</sup> Fairbridge et al.<sup>[71]</sup> stellten

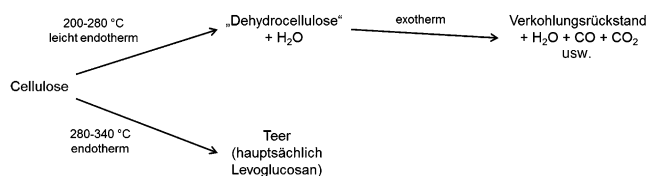
in ihren Versuchen fest, dass bis zu Temperaturen von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  als einziges flüchtiges Produkt Wasser abgespalten wurde. Tang und Bacon<sup>[68]</sup> tendierten zur Formulierung intramolekularer Reaktionen, wohingegen Kilzer und Broido<sup>[69]</sup> an der Bildung intermolekularer Etherbrücken festhielten. Die Bildung von Doppelbindungen und darauf folgend konjugierter Doppelbindungen und aromatischer Strukturen stabilisiert den Rückstand und macht ihn für Spaltungen weniger zugänglich als die ursprüngliche Zellulose.<sup>[72]</sup> Enole, die durch intramolekulare Dehydratisierung gebildet wurden, können zu den tautomeren Ketonen umlagern. Dies führt letztlich zu einem vermehrten Kettenabbau und dem Verlust von Kohlenstoff.<sup>[73]</sup> Depolymerisation tritt im gleichen Temperaturbereich wie die Dehydratisierung auf, obwohl die Pyrolyse erst bei höheren Temperaturen beginnt. Die primäre Hydroxygruppe am C6-Atom der AGU fungiert als Nukleophil, welches die glykosidische Bindung spaltet und dadurch zu einem fortschreitenden Kettenabbau sowie der Bildung von Levoglucosan führt.<sup>[69]</sup>

Bradbury und Shafizadeh<sup>[74]</sup> erweiterten das Modell von Kilzer und Broido um einen vorgelagerten Schritt, in dem aktivierte Zellulose (Aktivierungsenergie  $242.8\text{ kJ mol}^{-1}$ ) entsteht, welche die Bildung von einem Verkohlungsrückstand und Gasen (Aktivierungsenergie  $151.1\text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder primären flüchtigen Verbindungen (Aktivierungsenergie  $197.9\text{ kJ mol}^{-1}$ ) bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Der Aktivierungsschritt ist mit einer Depolymerisation zu Polymerisationsgraden um 200 verbunden. Bei geringen Temperaturen wurde kein vorgelagerter Aktivierungsschritt gefunden.<sup>[74a]</sup> Dieser Mechanismus, auch Broido-Shafizadeh-Modell genannt, ist allgemein anerkannt um die Pyrolyse von Zellulose oder Biomasse<sup>[75]</sup> zu beschreiben: gleichwohl können Zersetzungsreaktionen damit nicht im Detail erklärt werden. Die Pyrolyse von Levoglucosan verläuft unter Bildung von einem Verkohlungsrückstand. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Verkohlungsrückstände auch aus den primären flüchtigen Verbindungen entstehen können, welche bei Depolymerisationsreaktionen entstehen.<sup>[74a,76]</sup>

Shafizadeh et al. untersuchten außerdem das Verkohlungsverhalten verschiedener Kohlenhydrate als Modellverbindungen und fanden heraus, dass die ungesättigten Produkte aus der Dehydratisierung der Kohlenhydrateinheiten Kondensationsreaktionen zu höhermolekularen Verbindungen eingehen.<sup>[73]</sup> Zudem führt die Abspaltung von C-Substituenten zur Bildung freier Radikale, welche durch Kondensations- und Vernetzungsreaktionen einen stabilen Rückstand bilden können. Die Zugabe von Zinkchlorid katalysierte dabei nicht nur die Dehydratisierung, sondern förderte auch die Bildung von Etherbindungen und damit die Kondensation der Zwischenprodukte zu einem Verkohlungsrückstand. Untersuchungen der Kondensation von 3-Desoxy-D-erythro-hexosulose oder Levoglucosan mittels ESR-Spektroskopie zeigten, dass die Verkohlung von der Bildung stabiler, freier Radikale begleitet ist.<sup>[73,76]</sup> Die allgemeinen Reaktionspfade der Pyrolyse von Zellulose sind in Schema 5 dargestellt.

Brunner et al. nahmen an, dass die Dehydratisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei tiefen Temperaturen ist, während bei Temperaturen  $T > 240\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Zersetzung





**Schema 5.** Konkurrierende Reaktionswege bei der Pyrolyse von Zellulose (nach Shafizadeh).<sup>[77]</sup>

die höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Wenn die Dehydratisierung bereits bei niedrigen Temperaturen beendet wird, ist das Material weniger anfällig für Zersetzungsreaktionen bei hohen Temperaturen. Somit kann durch die Anwendung geringer Heizraten die Rückstandsmenge erhöht werden. Jedoch fanden die Autoren bei einer Verringerung der Heizraten auch eine Vergrößerung des Mikroporenvolumens und der Oberfläche im Verkohlungsrückstand.<sup>[72]</sup>

Mechanistische Einblicke wurden auch durch die Untersuchung der Pyrolyseprodukte gewonnen, etwa durch Pyrolyse-GC-MS. Eine Vielzahl an Verbindungen wurde über verschiedene Pyrolysetechniken gefunden.<sup>[73,78]</sup> Dabei sollte beachtet werden, dass die Produktverteilung sowohl von der Zellulosequelle als auch von den Pyrolysebedingungen, wie Heizrate oder Atmosphäre abhängig ist. Die Vakuumpyrolyse im Vergleich zur Pyrolyse unter Stickstoff etwa führt zu einer erhöhten Bildung von Teer.<sup>[73]</sup> Eine Auswahl an Pyrolyseprodukten enthält Tabelle 3.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Pyrolyseprodukte der Zellulose.

Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	Pyrolyseprodukt
2	H <sub>2</sub>
14	CH <sub>2</sub>
16	CH <sub>4</sub> , O
18	H <sub>2</sub> O
24	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
44	CO <sub>2</sub>
162	Levoglucosan
126	Levoglucosenon
144	1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose
60	Hydroxyacetaldehyd
60	Essigsäure
162	1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose
90	Glyceraldehyd
96	Furfural
126	5-Hydroxymethylfurfural
74	1-Hydroxy-2-propanon
98	Furfurylalkohol
60	Propanol
58	Propanal
72	2-Butanon
82	2-Methylfuran
102	Methyl-2-oxopropanoat
116	2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan
114	2-Methyl-5-vinyl-1,3-dioxolan

## 2.3.4. Prozessschritte zur Herstellung Zellulose-basierter Carbonfasern

### 2.3.4.1. Schritt 1: Stabilisierung

Um aus Zellulosefasern CF mit hohen Kohlenstoffausbeuten und damit hoher Dichte und wenigen Defekten herzustellen – die vorrangigen Ziele für gute CF –, muss die Pyrolyse derart reguliert werden, dass der Anteil an Kohlenstoff, der durch Depolymerisations- und Zersetzungsreaktionen verloren geht, so gering wie möglich gehalten wird. Auf diesem Wege können nicht nur die Eigenschaften der CF, sondern auch die Effizienz des Gesamtprozesses verbessert werden, und die Produktion von CF zu geringeren Kosten wird ermöglicht.

Die erste Aufgabe ist daher die Förderung von Dehydratisierungsreaktionen mit dem Ziel, die Bildung von Levoglucosan zu unterdrücken. Hierfür stehen prinzipiell drei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Anwendung geringer Heizraten
- Verwendung von Flammschutzmitteln
- Pyrolyse in reaktiver Atmosphäre.

Meistens wird eine Kombination aus mindestens zwei dieser Optionen angewendet.

#### Geringe Heizraten

Ford und Mitchel verwendeten Heizraten zwischen 10 und 50 °C h<sup>-1</sup> in einem Temperaturbereich von 100 bis 400 °C. Zwischen 400 und 900 °C wurde die Rate auf 100 °C h<sup>-1</sup> erhöht.<sup>[53b]</sup> Cross et al. setzten ihr zellulosisches Material einem langen Trocknungsschritt bei 125 °C aus. Danach wurde der Ofen geöffnet um auf der Faser Oberfläche eine Schutzschicht aus Koks aufzubringen. Beim weiteren Erhitzen auf 400 °C betrug die Heizrate 5 °C h<sup>-1</sup>.<sup>[79]</sup> Brunner et al. untersuchten den Einfluss der Heizrate auf die Rückstandsmenge pyrolysierte Zellulose.<sup>[72]</sup> Die Ausbeute konnte von 11 auf 28 Gew.-% bei 900 °C erhöht werden, wenn die Heizrate von 70 °C h<sup>-1</sup> auf 0,03 °C h<sup>-1</sup> verringert wurde. Die Ausbeute von 28 Gew.-% bei der kleinen Heizrate entspricht dem Rückstand aus vier C-Atomen pro AGU, wie er von Tang und Bacon postuliert wurde.<sup>[68,80]</sup> Oberhalb von 700 °C zeigte die langsamer pyrolysierte Zellulose keinen weiteren Massenverlust, während bei hohen Heizraten allmählich weiter Masse verloren geht. Brunner et al. untersuchten auch die Eigenschaften der Verkohlungsrückstände und fanden im Fall der geringen Heizraten niedrigere O/C-Verhältnisse. Mikroporenvolumen, Oberfläche und Dichte waren bei geringen Heizraten größer als bei hohen Heizraten. Bei 0,03 °C h<sup>-1</sup> erhöhte sich das Mikroporenvolumen um den Faktor vier im Vergleich zu Proben, die bei 70 °C h<sup>-1</sup> pyrolysiert wurden.<sup>[72]</sup> Solche extrem geringen Heizraten sind jedoch hinsichtlich der Prozessökonomie nicht wünschenswert.

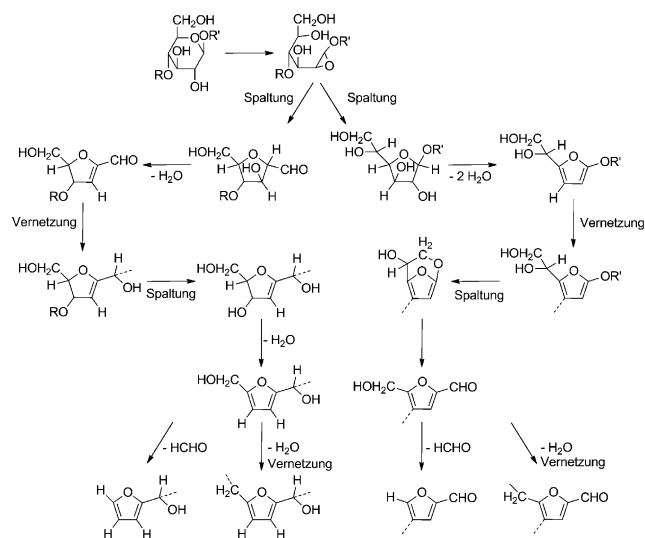
#### Oxidation

Eine oxidative Vorbehandlung wird häufig vor der Carbonisierung zellulosischer Präkursoren durchgeführt. Auf den ersten Blick erscheint dies widersprüchlich, denn die Oxida-

tion ist hier kein unabdingbarer Schritt wie etwa bei der Stabilisierung von PAN-Präkursoren. Jedoch konnten von voroxidierte Zellulose höhere Rückstandsmengen nach der Carbonisierung erreicht werden.<sup>[55a,d,81]</sup> Es stellte sich heraus, dass ein Vergleich der Ergebnisse der Pyrolyse an Luft oder in inerte Atmosphäre von großer Bedeutung ist, um geeignete Bedingungen für Stabilisierung und Carbonisierung zu finden. Bei geringen Temperaturen ist die oxidative Zersetzung viel schneller als die Pyrolyse in Inertatmosphäre, wohingegen bei hohen Temperaturen die Reaktionsraten vom Medium unabhängig sind.<sup>[74b]</sup> Die thermische Zersetzung an Luft beinhaltet auch die Autoxidation von Zellulose. In einem ersten Schritt abstrahiert Sauerstoff ein Wasserstoffatom eines organischen Moleküls. Es wird angenommen, dass die Autoxidation bevorzugt an der C1- oder C4-Position der AGU auftritt. Daraufhin können entweder die Bildung von Hydroperoxiden durch die Addition von Sauerstoff oder eine  $\beta$ -Spaltung, gefolgt von Dehydratisierung oder Depolymerisation, stattfinden.<sup>[74b,75b]</sup> Im Hinblick auf die Ergebnisse der Thermogravimetrie und die Entwicklung des Polymerisationsgrads ist wahrscheinlich die Dehydratisierung der Hauptreaktionsweg. Somit werden Verkohlungsreaktionen begünstigt.<sup>[75b,82]</sup>

### Reaktive Atmosphäre

Shindo et al.<sup>[83]</sup> pyrolysierten Zellulosefasern in der Gegenwart von HCl-Dampf. Verglichen mit einer einfachen Temperaturbehandlung unter Stickstoff führt die Pyrolyse von Zellulose in HCl-Atmosphäre zu einer signifikanten Verringerung der Massenabnahme. HCl katalysiert die Dehydratisierung wahrscheinlich über eine Protonierung der Hydroxygruppen und die Massenabnahme findet so über einen größeren Temperaturbereich statt. Um die großen Verkohlungsrückstände zu erklären, schlugen Shindo et al. einen Mechanismus vor, der die Bildung fünfgliedriger Heterocyclen nach Bryne et al.<sup>[84]</sup> einschließt (Schema 6). Diese Furanderivate können vermutlich Vernetzungsreaktionen



**Schema 6.** Pyrolysemechanismus in HCl-Gasatmosphäre nach Shindo (nach Lit. [83]).

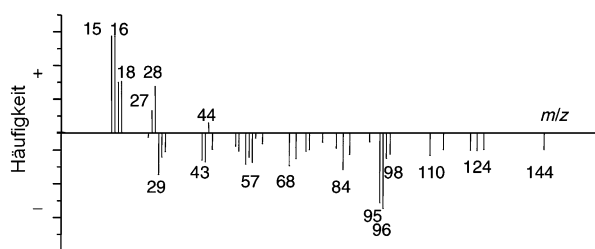
eingehen ehe sie durch Verdampfung in die Gasphase übergehen.<sup>[83]</sup> Shindo et al. beobachteten einen Abfall der Festigkeit von Zellulosefasern beim Erhitzen auf 120°C. Dies wurde einer Hydrolyse der glykosidischen Bindungen unter den stark sauren Bedingungen zugeschrieben. Da ein solcher Prozess eine stark korrosive Atmosphäre mit sich bringt, ist eine praktische Umsetzung unwahrscheinlich.<sup>[55d]</sup>

### Verwendung von Flammenschutzmitteln

Flammenschutzmittel können entweder die Abspaltung der Hydroxygruppen der Zellulose katalysieren oder sogar mit diesen reagieren. Katalysatoren müssen nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Es handelt sich dabei meist um Lewis-Säuren, Lewis-Basen oder Substanzen, die solche Verbindungen beim Erhitzen freisetzen. Flammenschutzmittel, die mit den Hydroxygruppen reagieren, sind beispielsweise Vernetzer, welche das feste Material stabilisieren, wie etwa Harnstoff.<sup>[26f,55d]</sup> Weitere Beispiele sind  $\text{AlCl}_3$ , Borax, Borsäure,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammoniumphosphate und Ammoniumsulfate.<sup>[85]</sup> Für einen Überblick über Flammenschutzmittel für Zellulosefasern, sei der Leser auf die hierzu verfügbare Literatur verwiesen.<sup>[66,86]</sup>

Für die Umsetzung von Zellulosefasern zu aktivierten Kohlenstoffmaterialien, wurde die Imprägnierung mit Phosphorsäure, Ammoniumphosphaten, Ammoniumsulfaten, Schwefelsäure und Mischungen aus Phosphor- und Borsäure untersucht.<sup>[81a,87]</sup> Morozova et al. pyrolysierten Zellulosefasern nach der Imprägnierung mit einer Lösung von Natriumtripolyphosphat.<sup>[88]</sup> Sie berichteten Festigkeiten von 2–4 GPa nach der Carbonisierung bei 700–900°C mit Heizraten von 2–3°Cmin<sup>-1</sup>. Bhat et al. verwendeten eine Lösung von Phosphorsäure zur Imprägnierung. Stabilisierung an Luft bis 380°C und anschließende Carbonisierung bis 1200°C lieferte Fasern mit Zugfestigkeiten von etwa 0.6 GPa und E-Moduln von 50 GPa.<sup>[89]</sup>

Li et al.<sup>[90]</sup> behandelten Fasern mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und untersuchten die bei der Pyrolyse entstehenden Gase mittels TG-MS-Messungen. Es konnte bestätigt werden, dass der frühe Massenverlust in katalysierten Systemen mit einer Dehydratisierung verbunden ist. Das Differenzspektrum, welches durch die Subtraktion der mittleren MS-Spuren von unbehandelten und behandelten Proben erhalten werden kann, ist in Abbildung 17 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Imprägnierung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu einer bevorzugten Bildung von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  und gleichzeitig einer Verringerung der Bildung von höhermolekularen Verbindungen, welche den teerartigen Produkten zuzuordnen sind, führt.<sup>[90]</sup> Jedoch ist die Zuordnung der  $m/z$ -Signale zu anderen Pyrolyseprodukten aufgrund der Vielzahl der Fragmente nicht eindeutig. Ähnliche TG-MS-Untersuchungen wurden auch von Wu et al. und Liu et al. durchgeführt.<sup>[78g,91]</sup> Statheropoulos et al. untersuchten den Einfluss von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  auf die Pyrolyseprodukte der Zellulose mit TG-MS.<sup>[92]</sup> Durch Kalibrierung mit  $\text{KHCO}_3$  gelang ihnen die Quantifizierung der MS-Signale von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Um weitere Pyrolyseprodukte mittels TG-MS zu identifizieren wurde ein chemometrischer Ansatz gewählt.<sup>[93]</sup> Nach einer Stabilisierung wurden bei der



**Abbildung 17.** Durch Subtraktion der mittleren MS-Spuren von unbehandelten und behandelten Proben erhaltenes Differenzspektrum.<sup>[90]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Carbonisierung weniger teerartige Verbindungen gebildet. Eine verbesserte thermische Stabilität konnte durch Entflammbarkeitstests bestätigt werden.<sup>[81a]</sup>

### Organosiliciumverbindungen

Plaisantin und Orly verwendeten Lösungen von Organosiliciumverbindungen in einem organischen Lösungsmittel um unterschiedliche Präkursoren vor der thermischen Behandlung zu imprägnieren.<sup>[94]</sup> Eine erhebliche Erhöhung der Zugfestigkeit der CF wurde sogar bei relativ hohen Heizraten erreicht. Die höchsten Werte für Zugfestigkeit und E-Modul, 1.8 GPa bzw. 100 GPa, wurden von einer flüssigkristallinen Präkursorfaser<sup>[95]</sup> erhalten, welche mit einer Mischung von Organosiliciumverbindungen imprägniert wurde.<sup>[94a]</sup> Die Auftragung eines flammhemmenden anorganischen Salzes im Anschluss an die Behandlung mit der Organosiliciumpräparation wurde ebenfalls untersucht. Nach der Carbonisierung bei 1200 °C betrug die Zugfestigkeit der CF 1.2 GPa und der E-Modul 45 GPa bei einer Carbonisierungsausbeute von 30 Gew.-%.<sup>[94a]</sup> Für alle Carbonisierungen ohne Flammenschutzmittel betrugen die Carbonisierungsausbeuten nur etwa 16 Gew.-%.

Lysenco et al.<sup>[96]</sup> untersuchten ebenfalls die Imprägnierung von Zellulosefasern mit einer Kombination aus Organosiliciumverbindungen und einer Vielzahl an Flammschutzmitteln. Demnach konnten die CF-Eigenschaften durch die Organosiliciumverbindungen verbessert werden, in Kombination mit den Flammschutzmitteln verschlechterten sich jedoch die mechanischen Eigenschaften.

Gute mechanische Eigenschaften wurden auch durch die Auftragung einer wässrigen Emulsion einer Organosiliciumverbindung auf eine noch nicht getrocknete, hochfeste Präkursorfaser erreicht. Nach der Carbonisierung bei 2100 °C wurden Zugfestigkeiten bis 2.0 GPa und E-Moduln von 62 GPa erhalten. Der Wert für die Bruchdehnung der CF wurde mit 3.2 % angegeben.<sup>[97]</sup> Die Ergebnisse wurden damit erklärt, dass die Organosiliciumverbindungen in der Lage sind, kritische Oberflächendefekte, welche als Grund für mechanisches Versagen gesehen werden, zu reduzieren und somit bessere CF-Eigenschaften hervorzurufen.<sup>[94b]</sup> Li et al.<sup>[90]</sup> behandelten Zellulosefasern mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und stellten dabei fest, dass die Aggregation der Salze auf der Faseroberfläche nach dem Trocknen durch Auftragen eines Siloxanpräpolymers vor der Imprägnierung mit den Katalysatoren vermindert werden kann. Durch die

Verwendung der Organosiliciumverbindungen konnte auch die Festigkeit der Faser von 0.9 auf 1.5 GPa verbessert werden.

### 2.3.4.2. Schritt 2: Carbonisierung

Bei Temperaturen um 400 °C endet die Pyrolyse, und die wesentlichen chemischen Reaktionen sind abgeschlossen. Bei dieser Temperatur hat der Rückstand bereits einen Kohlenstoffanteil von 60–70 Gew.-%. Die Carbonisierung wird in Inertatmosphäre bei Temperaturen von 900–1500 °C durchgeführt. Durch die Freisetzung von Nicht-Kohlenstoff-Atomen wird ein Rückstand mit einem Kohlenstoffanteil von mehr als 95 Gew.-% gebildet.<sup>[55d]</sup>

Die Reaktionen, die während der Carbonisierung stattfinden, sind sehr komplex und schwer mit analytischen Methoden zu untersuchen. Grundsätzlich wird der depolymerisierte, amorphe Verkohlungsrückstand, der während der Pyrolyse gebildet wurde, neu angeordnet und kondensiert, dadurch bilden sich polyzyklischer Ringe, aromatische Strukturen und schließlich graphitähnliche Schichten. Dabei entsteht ein mikrokristallines Material, welches aus  $\text{sp}^3$ - und  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff besteht. Die Carbonisierung wird begleitet von einem Schrumpfen der Faser und der Erhöhung der Dichte und der Festigkeit, welche mit der Bildung der aromatischen Strukturen korreliert.<sup>[55d, 80]</sup>

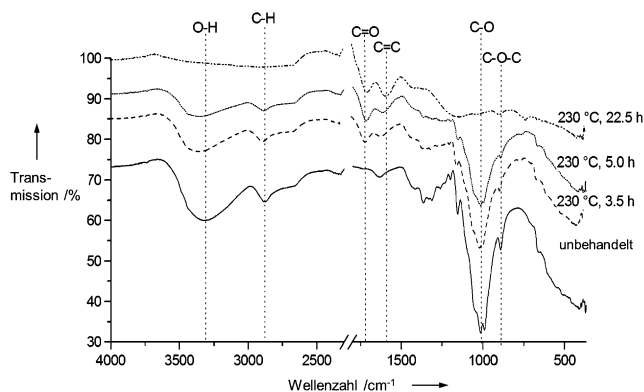
### 2.3.4.3. Schritt 3: Graphitisierung

Bei Temperaturen zwischen 1500–3000 °C wird die Graphitisierung von Kohlenstoff eingeleitet. Dies führt zu einem Kohlenstoffanteil von mehr als 99 Gew.-% und zu einem Wachstum der Graphitschichten. Graphitisierung unter Zugbelastung, auch Heißver Streckung genannt, führt zu exzellenten mechanischen Eigenschaften der resultierenden CF durch eine weitere Verbesserung der Orientierung der Kohlenstoffbänder entlang der Faserachse.<sup>[54c]</sup> Obwohl sie nur wenige Sekunden in Anspruch nehmen mag,<sup>[53b]</sup> ist die Graphitisierung ein äußerst energieintensiver Prozess. Daher ist ihre Durchführung sehr stark abhängig vom Einsatzgebiet der CF.

### 2.3.5. Struktur von Zellulose-basierten Carbonfasern

Geeignete Techniken zur Untersuchung der Carbonisierung von Zellulose sind Infrarotspektroskopie (IR) und Raman-Spektroskopie sowie  $^{13}\text{C}$ -Festkörpermagnetresonanzspektroskopie (NMR) und Röntgenbeugung. FT-IR-Spektroskopie wurde vielfach angewendet um die chemische Zusammensetzung, die molekulare Konformation und Wasserstoffbrückenbindungsmuster der Zellulose zu untersuchen.<sup>[98]</sup> Sie kann auch verwendet werden um die Umwandlung funktioneller Gruppen während Pyrolyse- und Oxidationsreaktionen zu untersuchen.<sup>[68, 81a, 83]</sup> Abbildung 18 zeigt FT-IR-Spektren von Regeneratzellulose nach thermischer Behandlung bei 230 °C an Luft mit unterschiedlicher Dauer. Die unbehandelte Probe zeigt ein für Zellulose II charakteristisches Bandenmuster.<sup>[99]</sup> Mit steigender thermischer Behandlungsdauer verschwinden die O-H Streckschwingungen



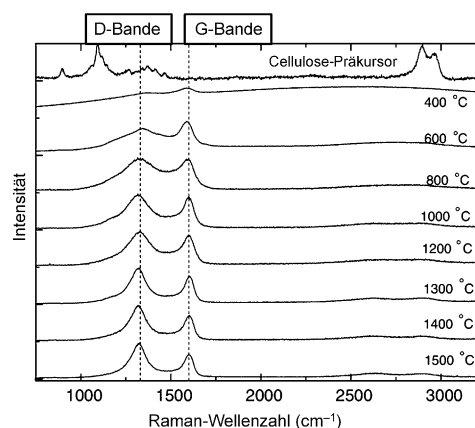


**Abbildung 18.** (ATR) FT-IR-Spektren von Regeneratzellulose nach der thermischen Behandlung bei 230 °C.

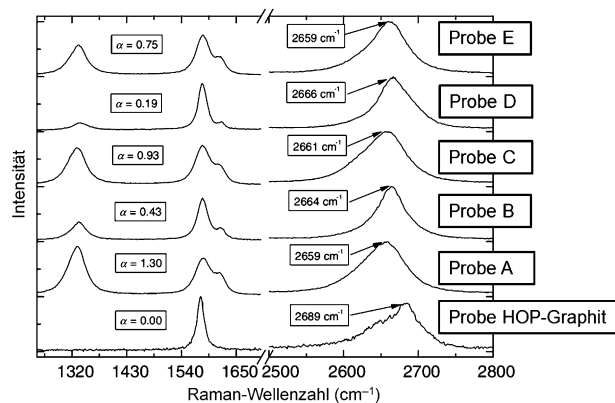
von 3600 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der kontinuierlichen Dehydratisierung der Zellulose. Die C-H Streckschwingungen von 3000 bis 2800  $\text{cm}^{-1}$  werden ebenfalls schwächer. Während der Oxidation bilden sich Banden bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  und 1610  $\text{cm}^{-1}$  heraus, hervorgerufen durch C=O- bzw. C=C-Streckschwingungen. Nach 22,5 Stunden verbleiben C=O- und C=C-Streckschwingungen als die vorherrschenden Banden des Spektrums. Die Bande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  der unbehandelten Probe kann O-H-Streckschwingungen von absorbiertem Wasser zugeordnet werden. Die Intensitäten der C-O- und C-O-C-Streckschwingungsbanden bei 1000 und 900  $\text{cm}^{-1}$  werden zunehmend schwächer und verschwinden beinahe nach 22,5 Stunden bei 230 °C.

In der Zellulose sind alle Schwingungsmoden sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Dementsprechend wird die Raman-Spektroskopie ebenfalls intensiv zur Untersuchung von Zellulose herangezogen.<sup>[98a,100]</sup> Zellulose enthält Wasser, welches sehr intensive IR-Banden hervorruft. Jedoch haben solche in starkem Maße polare Bindungssysteme geringe Polarisierbarkeiten und damit nur geringe Raman-Intensitäten, welche nicht mit den Banden der Zellulose überlagern. Dies ist ein großer Vorteil der Raman-Spektroskopie der Zellulose. Zudem sind Veränderungen im Brechungsindex innerhalb des Materials kein Hindernis, da die Anregungsfrequenz weit entfernt von den Absorptionsbanden ist.<sup>[101]</sup>

Abbildung 19 zeigt Raman-Spektren von Bocell-Fasern (regeneriert aus einer Lösung in Phosphorsäure), die bis zu unterschiedlichen Temperaturen carbonisiert wurden.<sup>[102]</sup> Das obere Spektrum gehört zur unbehandelten Zellulose. Die typische CF-Struktur ist bereits bei 400 °C angedeutet und manifestiert sich bei höheren Temperaturen. G- und D-Bande befinden sich bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  und 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Während die G-Bande charakteristisch für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff in Graphitebenen ist und den Raman-aktiven Schwingungsmoden  $E_{2g}$  der Graphiteinheitszelle entspricht (die anderen Schwingungsmoden im Graphit,  $2B_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_{1u}$  sind Raman-inaktiv), ist die D-Bande typisch für Defekte.<sup>[103]</sup> Die Intensität der G-Bande steigt mit der Carbonisierungstemperatur. Dennoch bleibt die Intensität der D-Bande sogar bei 1500 °C größer als die der G-Bande. Nach thermischer Behandlung bei 2500 °C erscheint bei 2700  $\text{cm}^{-1}$  die G'- oder auch 2D-Bande, ein Oberton der D-Bande (Abbildung 20). Das In-

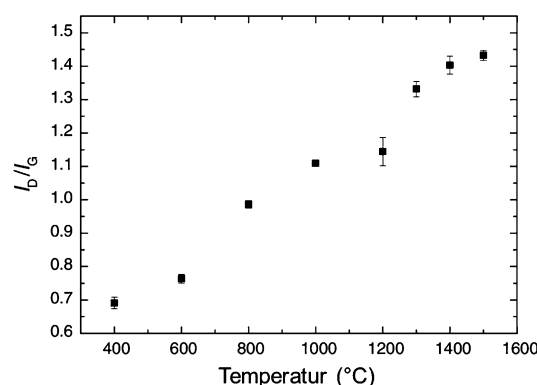


**Abbildung 19.** Raman-Spektren von Zellulose nach der Carbonisierung bei verschiedenen Temperaturen.<sup>[102]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer Science and Business Media.



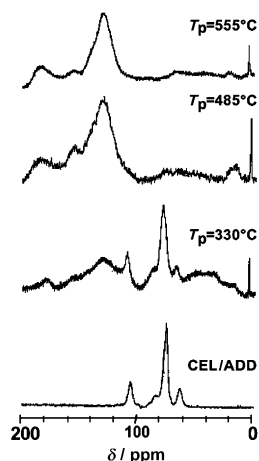
**Abbildung 20.** Raman-Spektren von graphitisierten Fasern. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer Science and Business Media.<sup>[102]</sup>

tensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  wird verwendet, um Rückschlüsse über den Anteil an Defekten in graphitischem Material und über die laterale Kristallitgröße zu erhalten.<sup>[104]</sup> Letztere wächst bei steigender Temperatur (Abbildung 21).



**Abbildung 21.**  $I_D/I_G$ -Verhältnisse von Fasern nach der Carbonisierung zu verschiedenen Temperaturen. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer Science and Business Media.<sup>[102]</sup>

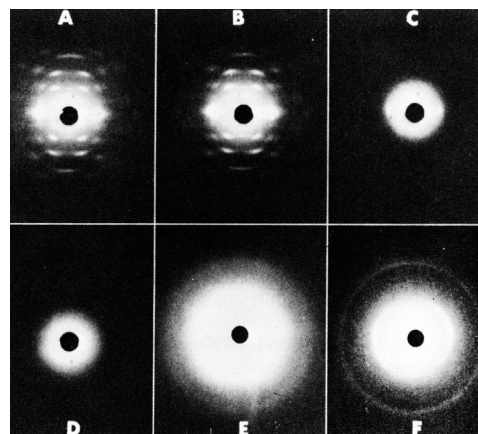
Die  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie ist ebenfalls eine leistungsfähige analytische Technik zur Untersuchung der Zellulose.<sup>[105]</sup> Signalintensitäten können in Festkörper-NMR-Experimenten durch Kreuzpolarisation (CP) verstärkt werden. Um eine Signalverbreiterung aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung in Festkörperexperimenten zu umgehen, wird die Probe während der Messung um einen magischen Winkel rotiert (MAS). CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde von Pastorova et al.<sup>[78c]</sup> und Plaisantin et al.<sup>[94b,106]</sup> verwendet, um die Veränderungen der Zellulose während der thermischen Behandlung zu untersuchen. CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von zellulosischen Fasern bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 22 wie-



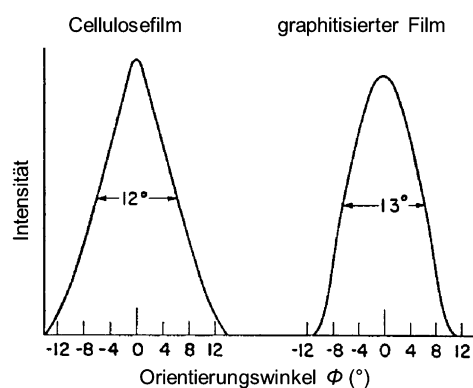
**Abbildung 22.**  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von zellulosischen Fasern nach Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer Science and Business Media.<sup>[94b]</sup>

dergegeben. Bei der unbehandelten Faser können die, für die Kohlenstoffkerne der AGU typischen, chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 60$  bis  $120$  ppm beobachtet werden.<sup>[105b]</sup> Durch die Bildung zusätzlicher Signale bei  $\delta = 130$  ppm (olefinischer Kohlenstoff) und um  $\delta = 170$ – $180$  ppm (Carboxyl- oder Carbonylgruppen) deutet sich die Dehydratisierung der Zellulose an, während die ursprünglichen Signale der Zellulose langsam verschwinden.

Die Beugungsbilder einer Regeneratzellulosefaser (Fortisan 36, verseiftes Zelluloseacetat) nach dem Erhitzen auf zunehmend höhere Temperaturen sind in Abbildung 23 dargestellt.<sup>[68]</sup> Die orientierte Kristallstruktur der Zellulose bleibt bis zu 12 Stunden bei  $245^\circ\text{C}$  intakt. Oberhalb dieser Temperatur sinkt der Kristallinitätsgrad und die Faser wird amorph. In Beugungsbild E kann man die Entstehung graphitischer Strukturen bei  $900^\circ\text{C}$  beobachten. Bei  $2800^\circ\text{C}$  liegt die bevorzugte Orientierung der Graphitebenen entlang der Faserachse (Bild F).<sup>[68]</sup> Es ist zu beachten, dass die Vorzugsorientierung entlang der Faserachse in der Präkursorfaser zur bevorzugten Orientierung in der CF wird. Um dies deutlich zu machen, haben Tang und Bacon Orientierungsprofile eines hochorientierten Films aus Bakterienzellulose vor und nach der Graphitisierung erstellt (Abbildung 24). Im Fall des Zellulosefilms liegen die (101)-Ebenen parallel zur Oberfläche



**Abbildung 23.** Beugungsbilder während der thermischen Behandlung von Regeneratzellulosefasern (A) bei verschiedenen Temperaturen:  $245^\circ\text{C}$  (B),  $280^\circ\text{C}$  (C),  $305^\circ\text{C}$  (D),  $900^\circ\text{C}$  (E) und  $2800^\circ\text{C}$  (F).<sup>[68]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.



**Abbildung 24.** Auftragung der Steuintensität gegen die Orientierung der Kristallitebenen relativ zur Oberfläche des Films. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.<sup>[68]</sup>

des Films. Der Film wurde dann in verschiedene Richtungen relativ zur Röntgenquelle gekippt und dabei wurde die Anzahl der (101)-Ebenen aufgezeichnet, die in verschiedenen Winkeln zur Filmoberfläche orientiert waren. Die Halbwertsbreite dieses Profils lag bei etwa  $12^\circ$ . Bei der graphitierten Probe wurde das Profil für die (002)-Ebenen ermittelt, die parallel zur Oberfläche orientiert waren. Die Halbwertsbreite lag hier bei  $13^\circ$ .<sup>[68]</sup> Dieser Befund legt nahe, dass die Graphitebenen aus den (101)-Ebenen der Zellulose entstanden sind.

Eine Auflistung Zellulose-basierter CF und ihrer mechanischen Eigenschaften befindet sich in Tabelle 4.

## 2.4. Lignin-basierte Carbonfasern

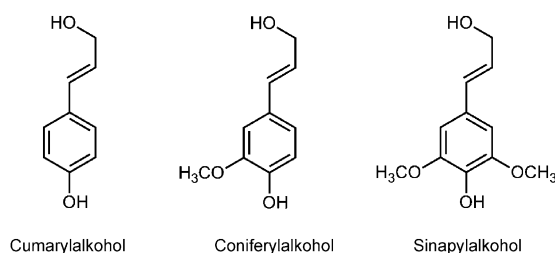
### 2.4.1. Lignin: Eigenschaften und Gewinnung

Lignin ist nach Cellulose das zweithäufigste Biopolymer und das in der Natur am häufigsten vorkommende aromatische Makromolekül. Lignin lässt sich nach seiner Struktur in drei Typen einteilen: Laubholz-Lignin („Hardwood“-Lignin), Nadelholz-Lignin („Softwood“-Lignin) und Lignin aus Ein-

**Tabelle 4:** Zellulose-basierte CF und ihre mechanischen Eigenschaften.

Präkursor material	Durchmesser [nm]	Zugfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]	Dehnung [%]	Lit.
Lyocell	7.5	0.9			[107]
Rayon	7.5	0.81			[107]
Lyocell		0.49	37.6	1.4	[108]
Lyocell mit 5 Gew.-% Ruß		0.57	48.3	1.2	[108]
Rayon		0.82	79.2		[109]
Lyocell		0.94	99.7		[109]
Lyocell		1.07	96.6		[109]
Lyocell		0.40			[110]
Rayon „Ural“		0.5–1.2	100		[111]
Hydratisierte Zellulose		1.65	97		[112]
Rayon		0.944	54.3	1.76	[90]
Rayon		1.535	59.8	2.57	[90]
Viskose		0.6	50		[89b]
zellulose Faser		2.4			[88]
zellulose Faser		0.2–0.44		3.0	[113]
Sisal faser		0.8	25		[114]

jahrespflanzen. Die Strukturen dieser Ligninarten lassen sich anhand der Monomerbausteine unterscheiden, die in Abbildung 25 gezeigt sind.

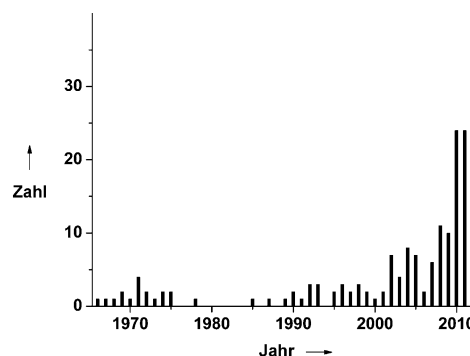

**Abbildung 25.** Monomerbausteine von Ligninen.

Lignine von Einjahrespflanzen (Gräser, Stroh usw.) sind hauptsächlich aus Cumarylalkohol aufgebaut, Nadelholz-Lignine aus Coniferylalkohol und Laubholz-Lignine aus Coniferyl- und Sinapylalkohol. Abhängig vom Isolierungsprozess werden zusätzlich Funktionalitäten eingeführt und aufgrund verschiedener Aufschlussreagenzien die Struktur des nativen Lignins, bezüglich der Größe der Bruchstücke und der Art der Spaltung, unterschiedlich abgebaut.<sup>[26i]</sup> Die Lignine können anhand ihrer Isolierungsprozesse in vier Gruppen eingeteilt werden: Lignosulfonate aus dem Sulfatverfahren,<sup>[26i]</sup> Kraft-Lignine aus dem Sulfatverfahren,<sup>[26i]</sup> Soda-Lignine<sup>[26i]</sup> und Organosolv-Lignine.<sup>[26m,n,35b]</sup> Das Sulfatverfahren nimmt mit 85 % den größten Anteil der Zellstoffproduktion, und damit Ligningewinnung ein. Das Sulfatverfahren und das Sodaverfahren werden ebenfalls industriell angewandt. Das Sulfatverfahren liefert Lignine mit molaren Massen bis zu mehreren 10000 g mol<sup>-1</sup>, wobei andere Verfahren stärker abgebaute Lignine mit molaren Massen von ca. 10000 g mol<sup>-1</sup> oder weniger erzeugen. Der Schwefelgehalt von Lignosulfonaten bis zu 8 Gew.-% (Sulfonatgruppen) und der Aschegehalt bis 25 Gew.-% liegen sehr hoch, aber auch Kraft-Lignine

enthalten Schwefel (Thiole, Thioether usw.) bis 3 Gew.-%. Das Organosolv-Verfahren wurde bisher nur vereinzelt im großtechnischen Maßstab umgesetzt, gewinnt jedoch in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Interesse, da es reines, schwefelfreies, meist schmelzbares Lignin mit einem geringen Aschegehalt liefert. Diese Vielfalt der Lignine stellt die Forschung vor eine große Aufgabe und macht es schwierig, allgemeingültige Prozesse zu entwickeln. Unterschiedliche Qualität, Eigenschaften und Strukturen liefern ständig neue Ausgangsbedingungen.

Lignin wird daher, im Gegensatz zur Cellulose, bis heute nicht in großem Maßstab zu Produkten mit einem größeren Mehrwert verarbeitet. Verbreitet ist das Verbrennen zur Energierückgewinnung. Mit der Befürchtung eines immer weiter steigenden Ölpreises und dem zunehmenden Bewusstsein für nachwachsende, nachhaltige Rohstoffe rückt die Diskussion um eine sinnvolle Verwendung von Lignin immer mehr in den Vordergrund. Lignine werden als Bindemittel<sup>[115]</sup> und Dispergiermittel<sup>[116]</sup> und auch in thermoplastischen Werkstoffen bereits eingesetzt.<sup>[117]</sup> Andere Anwendungen könnten der Ersatz von Phenol in Phenol-Formaldehyd-Harzen sein,<sup>[118]</sup> der Einsatz als Füllstoff<sup>[119]</sup> oder als Basis für die Gewinnung von aromatischen Chemikalien,<sup>[120]</sup> um nur einige zu nennen.<sup>[121]</sup>

Außerdem wird Lignin schon seit langem als alternativer Präkursor für die Herstellung von CF gehandelt.<sup>[26i,122]</sup> In Abbildung 26 ist das steigende Interesse anhand von Veröffentlichungen zu diesem Thema veranschaulicht.


**Abbildung 26.** Häufigkeit der Literatur zu Lignin-basierten CF. Quelle: ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters, Juli 2013.

Die Vorteile dieses potentiellen CF-Präkursors sind der hohe Kohlenstoffgehalt ( $\geq 60$  Gew.-%) und die hohe Kohlenstoffausbeute bei Carbonisierung, keine Freisetzung toxischer Eliminierungsprodukte wie HCN oder Stickoxiden während der Carbonisierung, sowie die Verfügbarkeit und der Preisvorteil. Für flächendeckende Anwendungen müssen CF billiger und in großen Mengen produziert werden, im besten Fall unabhängig vom Ölpreis. Lignin wird diesen Vorgaben gerecht, und hat daher Potential als CF-Präkursor für Automobilanwendungen und für den Leichtbau eingesetzt werden zu können. Mit dem Einsatz leichter Werkstoffe kann über Gewichtsreduktion Treibstoff eingespart werden oder die Effektivität der Elektromobilität gesteigert werden. Herkömmliche CF, die aus PAN-Copolymeren hergestellt



werden, sind für diesen Zweck zu teuer und zu wenig verfügbar.<sup>[123]</sup> Das et al. berechneten 2011 die Ökobilanz für die Herstellung eines Fahrzeugbodens aus CF-Verbundwerkstoffen auf der Basis zweier Präkursoren: Lignin und PAN für textile Anwendungen. Für beide Präkursoren wurde die Ökobilanz für zwei verschiedene Herstellungsprozesse berechnet. Im Vergleich lieferte Lignin als Präkursor das beste Ergebnis.<sup>[124]</sup> Grundsätzlich steht die Entwicklung von Hochleistungsfasern im Mittelpunkt, Lignin-basierte CF können aber auch als aktivierte CF eingesetzt werden.<sup>[125]</sup>

#### 2.4.2. Nass- und Trockenspinnverfahren

Die erste Phase der Herstellung und Erforschung von Lignin-CF in den 60er und 70er Jahren wurde von der Firma Nippon Kayaku dominiert. Die Motivation war damals wie heute CF als Werkstoff für Anwendungen einzuführen, bei denen der Preis die höchste Priorität einnimmt. Die Fasern wurden in diesem Zeitraum hauptsächlich über Nass- und Trockenspinnprozesse hergestellt. Das Schmelzspinnen wurde zwar erwähnt, stand jedoch nicht im Vordergrund, da noch kaum schmelzspinnbare Lignine oder eine geeignete Technik für deren Verarbeitung zur Verfügung standen. Nach Anmeldung eines Patents von Otani zum Verfahren der Herstellung von carbonisierten Fasern im Jahre 1964 in Japan folgten Patentanmeldungen in weiteren Ländern wie Deutschland, USA, Frankreich.<sup>[126]</sup> Im Patent wurde ein Prozess für die Produktion von CF aus Lignin beschrieben, im Speziellen auch für die Herstellung aktivierter CF, da man vermutete, dass Lignin hierfür ebenso geeignet war wie für die Herstellung dichter Fasern. Die Wahl des Ligninpräkursors wurde nicht eingeschränkt. Als brauchbare Ligninarten wurden Alkali-Lignin, Thiolignin (Kraft-Lignin) und Ligninsulfonat genannt. Dem Lignin wurde bei der Verarbeitung über Nassspinnprozesse ein geeignetes Polymer zugesetzt wie z. B. Polyvinylalkohol (PVA), PAN oder Viskose. Für die erhaltenen CF wurden Zugfestigkeiten bis 0.8 GPa angegeben. 1969 veröffentlichte Fukuoka von Nippon Kayaku Co. einen Artikel über diese kommerziell erhältlichen CF aus Lignin, die über den Handelsnamen Kayacarbon vertrieben wurden.<sup>[127]</sup> Auch Mikawa et al., ebenfalls von Nippon Kayaku, diskutierten dieses Verfahren.<sup>[128]</sup> Ein Vorteil dieses Verfahrens war in erster Linie der Preis der CF, aber auch die gute Ausbeute und die überflüssige Thermostabilisierung, da ein nicht schmelzbares Lignin eingesetzt wurde. Im angewandten Spinnprozess wurde eine alkalische Lösung aus Ligninsulfonat und PVA hergestellt und über ein Trockenspinnverfahren verarbeitet. Die anschließende Carbonisierung konnte mit hohen Heizraten von über 30 Kmin<sup>-1</sup> durchgeführt werden, womit gute Stabilitäten erzielt werden konnten. Die Fasern mit einem Durchmesser von 10 bis 16 µm wiesen Zugfestigkeiten von 0.6 bis 1.2 GPa auf. Gould berichtete indessen von der Herstellung von CF aus Lignin über einen Schmelzspinnprozess.<sup>[129]</sup> Kurze Zeit später beschrieb Mansmann et al. in zwei Patenten ein Verfahren zur Herstellung von CF aus Lignin.<sup>[130]</sup> Im beschriebenen Trockenspinnprozess wurde ein Ligninsulfonat eingesetzt, bevorzugt in Form des Ammoniumsalzes oder der freien Ligninsulfonsäure, um Verunreinigungen der Faser durch Metallkationen

zu minimieren. Eine weitere Verbesserung des Prozesses gelang durch die Verarbeitung mit deutlich geringeren Mengen an polymerem Spinnadditiv. Es wurden nur bis zu 5 Gew.-% Polyethylenoxid (PEO) oder Polyacrylamid eingesetzt. Im Fall von PEO mit einem Molekulargewicht von 5000 kgmol<sup>-1</sup> reichten sogar 0.3 bis 0.5 Gew.-% in der Spinnlösung aus, um ein gutes Fadenziehvermögen zu erzeugen. Mit geringeren Molekulargewichten musste die Konzentration des polymeren Spinnadditivs bis maximal 5 Gew.-% gesteigert werden. Zudem wurden die Viskositäten der Spinnlösungen über den pH-Wert eingestellt und so dem Spinnprozess angepasst. Im Patent wird von Festigkeiten bis 0.8 GPa berichtet. In den 70ern wurde die Produktion von Lignin-basierten CF über diese Verfahren jedoch eingestellt und die Forschungsintensität auf diesem Gebiet nahm ab.

#### 2.4.3. Schmelzspinnverfahren

Seit Anfang der 90er Jahre nahm das Interesse an Lignin-basierten CF wieder zu. Lignin wurde von nun an hauptsächlich über Schmelzspinnprozesse zu Fasern verarbeitet. Demzufolge musste das Lignin in einer schmelzbaren Form vorliegen, was durch die unterschiedlichen Isolierungsmethoden teilweise schon gegeben war, andernfalls mussten dem System Weichmacher hinzugefügt werden. Das Schmelzspinnen lässt die Thermostabilisierung, einen zusätzlichen entscheidenden Prozessfaktor, ins Spiel kommen. Diese ist unumgänglich, da ein Aufschmelzen der Faser während des thermischen Vorgangs der Carbonisierung verhindert werden muss. Bei der Thermostabilisierung werden durch langsames Erhitzen unter oxidierender Atmosphäre bis höchstens 300 °C Vernetzungsreaktionen hervorgerufen, wodurch erreicht wird, dass die Erweichungstemperatur immer etwas oberhalb der vorliegenden Temperatur liegt. Dies kann unter Umständen erst durch sehr kleine Heizraten realisiert werden, ist aber unumgänglich für die Erhaltung der Faserform. Die Vorteile des Schmelzspinnprozesses sind die Einfachheit und das Auskommen ohne Lösungsmittel bei der Faserherstellung.

Sudo et al. läuteten mit einer japanischen Patentanmeldung 1987 die neue Ära der Lignin-basierten CF ein. Verarbeitet wurde ein Lignin aus einem Dampfdruck-Aufschluss, das vor dem Verspinnen hydriert und thermisch behandelt wurde, um einen pechartigen Präkursor zu erhalten.<sup>[131]</sup> Bei der alkalischen Hydrogenolyse, bei der Raney-Nickel als Katalysator eingesetzt wurde, werden Alkyl-Aryl-Etherbindungen gebrochen und teilweise Ethylenbrücken zwischen den aromatischen Einheiten gebildet. Da jedoch der Schmelzpunkt des hydrierten Lignins zu niedrig, und die Viskosität zu gering für ein Verspinnen war, wurde das Material thermisch bei 300 bis 350 °C unter Stickstoff oder im Vakuum behandelt, um eine passende Viskosität für den Spinnvorgang zu erhalten. Thermostabilisiert wurden die erhaltenen Ligninfasern an Luft bis 210 °C mit einer Heizrate von 1 bis 2 Kmin<sup>-1</sup>, carbonisiert mit einer Heizrate von 5 Kmin<sup>-1</sup> unter Stickstoff bis 1000 °C. Aufgrund der Vorbehandlungen konnte nur eine Kohlenstoffausbeute bezüglich des gesamten Prozesses von 15.7–17.4 Gew.-% erreicht werden. Die mechanischen Eigenschaften der CF wurden

ebenfalls untersucht, wobei 0.66 GPa Zugfestigkeit und 40.7 GPa E-Modul erreicht wurden. Wenige Jahre später entwickelten Sudo et al. sein Verfahren aufgrund des hohen Energieverbrauchs und der niedrigen Carbonisierungsausbeute weiter.<sup>[132]</sup> Sie verwendeten nun phenolisiertes Lignin, das durch Behandlung des Lignins mit Phenol oder Kreosot bei 180 bis 300 °C Reaktionstemperatur hergestellt wurde. Ohne eine thermische Vorbehandlung des Lignins im Vakuum zwischen 220 und 280 °C ließen sich die anschließend schmelzgesponnenen Ligninfasern nicht stabilisieren. Die Zugfestigkeiten wurden mit 0.45 GPa ungefähr beibehalten, die Kohlenstoffausbeute konnte auf über 40 Gew.-% gesteigert werden.

1995 veröffentlichten Uraki et al. einen Artikel zur Herstellung von Lignin-basierten CF aus Organosolv-Lignin, das durch einen wässrigen Essigsäure-Aufschluss aus Birkenholz gewonnen wurde.<sup>[133]</sup> Das isolierte Lignin konnte ohne Modifizierung versponnen werden, da ein Teil der Hydroxygruppen beim Aufschluss acetyliert wurde. Es zeigte sich, dass die Verspinnbarkeit mit dem Acetylierungsgrad steigt. Ein verseiftes Lignin ließ sich aufgrund der fehlenden Schmelzbarkeit nicht verspinnen, es verkohlte beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Um die Abhängigkeit der Verspinnbarkeit von der Molmasse und der Polydispersität zu untersuchen, wurde das Lignin in eine niedermolekulare und eine hochmolekulare Fraktion aufgetrennt. Die Fraktion mit der niedrigen Molmasse konnte wegen zu geringer Viskosität der Schmelze nicht versponnen werden, der hochmolekulare Anteil wies keine hinreichende Schmelzbarkeit auf. Der niedermolekulare Anteil diente dem System offensichtlich als Weichmacher, während der hochmolekulare Anteil für eine ausreichend hohe Viskosität bezüglich der Verspinnbarkeit sorgte. Eine hohe Polydispersität hatte demnach einen positiven Einfluss auf die Verarbeitbarkeit. Da in allen Fällen ein Spinnen über einen längeren Zeitraum nicht möglich war und die erhaltenen Fasern eine raue Oberfläche und Poren aufwiesen, wurde das Material zuvor einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Es konnten in allen Bereichen Verbesserungen festgestellt werden. Thermostabilisiert wurden die Ligninfasern unter Sauerstoff mit 0.5 Kmin<sup>-1</sup> bis 250 °C und einer Haltezeit von einer Stunde bei 250 °C. An Luft schmolzen die Fasern aneinander. Carbonisiert wurde anschließend mit einer Heizrate von 3 Kmin<sup>-1</sup> unter Stickstoff bis 1000 °C. Es konnte mit diesem System eine Festigkeit von 0.36 GPa erreicht werden und eine Kohlenstoffausbeute von 32.7 Gew.-%. In nachfolgenden Veröffentlichungen entwickelten Uraki et al. auf dieser Grundlage einen Prozess für die Herstellung von aktivierten CF aus Nadelholz- und Laubholz-Lignin.<sup>[134]</sup> 1998 stellten sie eine Methode vor, die es ermöglichte schmelzgesponnene Nadelholz-Ligninfasern aus einem Essigsäure-Aufschluss erstmals ohne Thermostabilisierung zu carbonisieren.<sup>[135]</sup> Sie verglichen zunächst die Schmelzbarkeit von Laubholz- und Nadelholz-Lignin aus dem Essigsäure-Aufschluss. Das Laubholz-Lignin wies durch die vom Isolierungsprozess hervorgerufene Teilacetylierung eine ausreichende Schmelzbarkeit auf, wohingegen das Nadelholz-Lignin erst nach Abtrennung einer unschmelzbaren Fraktion in ein schmelzbares Material überführt werden konnte. Die Umwandlung von Nadelholz-Lignin aus dem

Kraft-Aufschluss in ein schmelz- und spinnbares Material gelang ihnen nicht. Die Spinntemperatur des Nadelholz-Lignins aus dem Essigsäure-Aufschluss lag mit 350 bis 370 °C sehr hoch im Gegensatz zur Spinntemperatur des Laubholz-Lignins mit 210 °C. Bei derartiger thermischer Beanspruchung ist es nicht verwunderlich, dass sich im Fall der Nadelholz-Ligninfasern eine Thermostabilisierung als überflüssig erwies. Bei diesen hohen Spinntemperaturen finden Zersetzungs- und Vernetzungsreaktionen, die für die Unschmelzbarkeit sorgen, schon während des Spinnvorgangs statt. Dieser scheinbare Fortschritt ging aber auf Kosten der Fasereigenschaften. Die Fasern waren unförmig und die mechanischen Eigenschaften deutlich schlechter als die der CF, die aus Laubholz-Lignin hergestellt wurden, die aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Spinntemperatur nicht ohne eine Thermostabilisierung in CF überführt werden konnten.

Das Oak Ridge National Laboratory (ORNL) ist seit 2001 wohl wegen des niedrigen Preises, der Verfügbarkeit, der Unabhängigkeit vom Ölpreis und der Nachhaltigkeit sehr aktiv im Forschungsgebiet der Lignin-basierten CF. Compere et al. wählten als Präkursormaterial ein Nadelholz-Kraft-Lignin, da der Kraft-Prozess sehr verbreitet angewandt wird und preiswertes Lignin liefert.<sup>[136]</sup> Es wurden Blends von Lignin mit verschiedenen Polymeren (Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), PEO, Polyethylenterephthalat (PET)) bei Spinntemperaturen von 130–260 °C schmelzgesponnen. Die Fasern wurden stabilisiert, carbonisiert und graphitisiert. Ein Röntgendiffraktogramm einer bei 2400 °C behandelten Ligninfaser bestätigte die graphitische Struktur. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten eine Faser ohne Löcher oder Poren und mit einer glatten Oberfläche. Kadla et al. beschrieben 2002 ebenfalls einen Herstellungsprozess von Lignin-basierten CF über das Verspinnen von Lignin-Polymer-Blends. Es wurde ein Organosolv-Lignin sowie ein Nadelholz- und ein Laubholz-Kraft-Lignin eingesetzt. Das Nadelholz-Lignin konnte allerdings aufgrund der Unschmelzbarkeit nicht versponnen werden. Lignin-Blends wurden mit den Polymeren PE, PP, PEO und PET hergestellt.<sup>[137]</sup> Da die unpolaren Polymere PE und PP jedoch mit Lignin nicht mischbar waren, führten diese Versuche nicht zum gewünschten Erfolg. Lignin bildete mit diesen Polymeren bei Extrusion Kern-Mantel-Strukturen, wobei Lignin im Mantel und das unpolare Polymer, zum Teil in Form von Nanofasern, im Kern wiederzufinden war.<sup>[138]</sup> Doch obwohl derartige Fasern ungeeignet für Hochleistungsfasern sind, stellt es eine einfache Möglichkeit der Herstellung von aktivierten CF dar.<sup>[139]</sup> Es wurde beim Schmelzspinnen darauf geachtet unterhalb der Zersetzungstemperatur zu verarbeiten; bei Organosolv-Lignin lag die Spinntemperatur damit bei 155 °C und bei 180 °C für das Laubholz-Kraft-Lignin. Die Verspinnbarkeit konnte nur im Fall von PEO als Spinnadditiv verbessert werden, mit PE war ein Verspinnen fast nicht mehr möglich. Es wurden unterschiedliche Heizraten für die Thermostabilisierung getestet, wobei eine Stabilisierung der Organosolv/PEO-Faser auch mit 0.2 Kmin<sup>-1</sup> nicht gelang. Die Stabilisierung der Laubholz-Kraft-Ligninfasern gelang im Allgemeinen einfacher. Die mechanischen Eigenschaften der CF sind dennoch kaum besser als die von CF aus Essigsäure-Lignin. Der Bestwert für die Zugfestigkeit betrug hier

0.46 GPa, die Ausbeuten mindestens 40 Gew.-%. Wenig später untersuchen Kubo et al. auch die Wechselwirkungen in Lignin-PVA-Blends und deren Verspinnbarkeit.<sup>[140]</sup> Das Schmelzspinnen von reinem PVA ist anspruchsvoll, da Schmelz- und Zersetzungstemperaturen nahe beieinander liegen.<sup>[141]</sup> Lignin konnte hier als eine Art Weichmacher eingesetzt werden, wodurch sich die Prozessierbarkeit von PVA etwas verbessern ließ. Im Fall von hochmolekularem PVA ( $M_w = 93 \text{ kg mol}^{-1}$ ) konnte der Lignin-Blend jedoch kaum versponnen werden, da die Schmelze des PVA eine ungeeignet hohe Viskosität aufwies. Ein niedermolekulares PVA ( $M_w = 13\text{--}23 \text{ kg mol}^{-1}$ ) hingegen konnte im Lignin-Blend erfolgreich versponnen werden. Makroskopisch erschienen die erhaltenen Fasern homogen, doch unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich eine heterogene Struktur von kristallinen PVA-Bereichen und amorphen Lignin-Bereichen, die durch DSC-Messungen bestätigt wurde. Dennoch wurde die Kristallinität von PVA im Ligninblend reduziert, und Lignin konnte trotz Phasentrennung Wasserstoffbrücken zum Polymer ausbilden. Die Eigenschaften der Fasern wurden nicht weiter untersucht. 2004 untersuchten Kadla et al. des Weiteren die Eigenschaften von Lignin-Polymer-Blends mit PP, PVA, PET und PEO und die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene.<sup>[142]</sup> Eine Mischbarkeit mit Lignin war bei PET und PEO gegeben, wobei Lignin und PEO konstruktive Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken eingehen. Die Lignin/PEO-Blends wiesen eine sehr gute Verspinnbarkeit auf, die besser war als die des puren Lignins und die der anderen untersuchten Blends. Mit Organosolv Lignin im PEO-Blend konnten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen gute thermische Eigenschaften und Verspinnbarkeiten erreicht werden. Bei Verwendung von Kraft-Ligninen ergaben die Versuche mit Laubholz-Kraft-Lignin ebenfalls positive Ergebnisse. Ein Nadelholz-Kraft-Lignin, das sich in reiner Form nicht verarbeiten ließ, konnte erst ab einem PEO-Anteil von 50 Gew.-% schmelzgesponnen werden. Die Wechselwirkungen zeigten sich im Nadelholz-Blend schwächer ausgeprägt als im Laubholz-Blend.<sup>[143]</sup> Um dem Thema der Nachhaltigkeit gerecht zu werden, untersuchten Kubo et al. nochmals Fasern aus Laubholz-Lignin-Blends mit den rezyklierbaren Polymeren PP und PET. Da Lignin und PP nicht mischbar sind, konnten die besseren Ergebnisse mit PET erzielt werden. In diesem Fall konnte die Heizrate der Thermostabilisierung von maximal  $0.5 \text{ K min}^{-1}$  für das reine Lignin bis auf  $2 \text{ K min}^{-1}$  für den Polymerblend erhöht werden. Die Kohlenstoffausbeuten nahmen mit dem Polymergehalt der Blends ab, befanden sich aber noch in einem annehmbaren Bereich. Mit einem Lignin/PET-Blend-Präkursorssystem konnten CF mit Festigkeiten von 0.7 GPa Zugfestigkeit und 94 GPa E-Modul erhalten werden.<sup>[144]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen im Bereich der Lignin/Polymer-Blends gelang es 2003 erstmals Multifilamente mit 4–28 Filamenten zu spinnen.

Nachdem nun bewiesen wurde, dass es grundsätzlich möglich ist Lignin als CF-Präkursor zu verwenden, galt es nun den Prozess und die Eigenschaften der CF zu optimieren. Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen zeigte sich die Wichtigkeit der Qualität des Präkursors und dessen Reinigung. Der Aschegehalt des eingesetzten Lignins sollte mög-

lichst unter  $\delta = 1000 \text{ ppm}$  liegen, und der Schwefelgehalt sollte so niedrig wie möglich gehalten werden. Die Eigenschaften, die der Präkursor vorweisen sollte, wurden hauptsächlich von Compere et al. diskutiert.<sup>[145]</sup> 2005 wird von Compere et al. von den bisher besten mechanischen Eigenschaften berichtet. Im Bericht ging es um die Evaluierung von Soda-Laubholz-Lignin als Präkursor.<sup>[146]</sup> Bei  $1200^\circ\text{C}$  carbonisierte Einzelfilamente aus Lignin/PET-Blend-Fasern erreichten Zugfestigkeiten bis 1.03 GPa und einen E-Modul von 109 GPa. Das Problem von Löchern in der Faser und von Veränderungen des Materials bei zu langer Verweilzeit im Extruder blieb dennoch weiterhin ein Thema.

Eckert et al. beschrieben 2007 in einem Patent die Möglichkeit, acetyliertes Nadelholz-Lignin über einen Schmelzspinnprozess zu verspinnen und anschließend zu carbonisieren.<sup>[147]</sup> Eine andere Methode, die Warren et al. vorstellten, um Nadelholz-Lignin verwenden zu können, besteht im Mischen mit Laubholz-Lignin. In diesem Fall fungierte das schmelzbare Laubholz-Lignin als Weichmacher.<sup>[123a]</sup> Es wird erstmalig auch über Alternativen für den thermischen Prozess der Stabilisierung diskutiert. Es kommen Behandlungen der Faser mit Elektronenstrahlen, UV-Strahlung oder Plasma in Frage, wobei auf diesem Gebiet nie große Fortschritte gemacht werden konnten.<sup>[148]</sup>

Baker et al. stellten bei rheologischen Untersuchungen von verschiedenen Ligninen große Unterschiede fest, die sich sehr auf ihre thermische Beständigkeit und Schmelzspinnbarkeit auswirkten. Lignin reagiert empfindlich auf thermische Beanspruchung durch Vernetzung und damit zunehmender Viskosität. Es bildet daher über die Zeit keine Schmelze mit konstanten Eigenschaften.<sup>[149]</sup> Dieses Problem konnte durch den Einsatz eines organisch gereinigten Lignins gelöst werden, das bei relativ niedrigen Temperaturen von  $150^\circ\text{C}$  eine konstante Viskosität über eine Zeitspanne von 60 min aufwies.<sup>[150]</sup> Bei Frequenzmessungen dieses Lignins bei  $210^\circ\text{C}$  an Luft wurde allerdings ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet. Bei dem entsprechenden Versuch unter Stickstoff-Atmosphäre stieg die Viskosität im Vergleich nur wenig an.<sup>[151]</sup> Dieses durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gereinigte Lignin wies eine gute Verspinnbarkeit auf, die Schmelztemperatur sank durch die Reinigung von  $200$  auf  $130^\circ\text{C}$ . Die niedrige Schmelztemperatur erschwerte jedoch die Thermostabilisierung. Es konnte erst mit Heizraten von maximal  $0.05 \text{ K min}^{-1}$  das Zusammenschmelzen von Fasern verhindert werden.<sup>[122b]</sup> Es stellte sich heraus, dass positive Eigenschaften der Ligninschmelze in Bezug auf die Verspinnbarkeit, wie eine relativ niedrige Schmelztemperatur und eine geeignete Viskosität, zu Schwierigkeiten bei der Thermostabilisierung führen. In diesem Fall müssen extrem niedrige Heizraten angewandt werden, um das erneute Aufschmelzen der Fasern während der Stabilisierung zu verhindern.<sup>[152]</sup>

Eine weitere Idee zur Optimierung der CF war die Zugabe von Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in das Präkursormaterial. Die schmelzgesponnenen Fasern mit bis zu 10 Gew.-% CNT wiesen verglichen mit reinen Ligninfasern zunächst eine bessere Stabilität auf. Über die Eigenschaften der CF wurden jedoch keine Angaben gemacht.<sup>[149b,153]</sup> Im Jahr 2012 erreichten Eberle et al. die bis heute besten Fes-

tigkeitswerte für Lignin-basierte CF von 1.2 GPa Zugfestigkeit und einem E-Modul von 83 GPa.<sup>[154]</sup> Baker et al. fraktionierten ein Nadelholz-Lignin durch Lösungsmittelextraktion und konnten die verschiedenen Fraktionen über einen Schmelzspinnprozess verarbeiten. Sie simulierten die Stabilisierung und Carbonisierung mittels thermogravimetrischer Untersuchungen und beobachteten ein abweichendes Verhalten der verschiedenen Lignin-Fractionen. Die Fraktion mit der höchsten Glasübergangstemperatur konnte mit der höchsten Heizrate stabilisiert werden.<sup>[155]</sup>

Es erschienen ebenfalls Patente von Toho Tenax und Lignol Innovations, die durch Patentierung möglichst vieler Derivatisierungen von Lignin versuchten einen großen Bereich der möglichen CF-Präkursoren abzudecken. Die Vorteile dieser Systeme wurden jedoch nicht deutlich dargestellt.<sup>[156]</sup> Kurze Zeit später folgte ein Patent von Toho Tenax, in dem einige analytische Angaben zum Ligninpräkursorsystem gemacht wurden, welches über diese Angaben definiert wurde.<sup>[157]</sup> Luo et al. berichteten 2011 von Lignin-CF aus einem abgewandelten Kraft-Isolierungsprozess. Doch die Ergebnisse, die Fasern betreffend, waren weitaus schlechter als der Stand der Technik.<sup>[158]</sup> Qin et al. untersucht als Präkursor ein pyrolytisches Lignin, das aus Bioöl extrahiert wurde. Nach Optimierung der Vorbehandlung, des Spinnprozesses und der Thermostabilisierung konnten CF mit mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, die mit 0.37 GPa Zugfestigkeit und 36 GPa E-Modul im Bereich von Lignin-basierten CF aus herkömmlichen Ligninquellen lagen.<sup>[159]</sup> Mit der Inkorporation von weniger als 1 Gew.-% eines organisch modifizierten Tonminerals konnte Qin die Festigkeiten der CF aus pyrolytischem Lignin um 12 % verbessern.<sup>[160]</sup> Sevastyanova et al. untersuchten ebenfalls die Auswirkungen dieses Tonminerals auf Lignin-basierte CF, verwendeten dabei allerdings ein Organosolv Lignin.<sup>[161]</sup> Nordström et al. untersuchten die weichmachende Wirkung von Laubholz-Lignin auf Nadelholz-Lignin und konnten dichte und glatte Fasern aus diesen Blends herstellen.<sup>[162]</sup> Die Festigkeiten der CF lagen bei einer Zugfestigkeit von ca. 0.3 und einem E-Modul von 30 GPa.<sup>[26k,163]</sup> Awal et al. stellten 2012 rheologische Untersuchungen zu Soda-Laubholz-Lignin und dessen Blend mit PEO an. Es gelang ihnen, diesen Präkursor zu Fasern zu verarbeiten.<sup>[164]</sup> Prauchner et al. stellten Biopech als potentiellen CF-Präkursor vor. Der lignin- und pechartige Präkursor in Form eines Eukalyptus-Teers wurde bei der Pyrolyse über Kondensation gewonnen und besteht vorwiegend aus Ligninmonomereinheiten.<sup>[165]</sup> Das pechartige Material wurde nach einer Vorbehandlung schmelzgesponnen, stabilisiert und carbonisiert. Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen CF mit 0.13 GPa Zugfestigkeit und einem E-Modul von 14 GPa waren allerdings nicht sehr gut.<sup>[166]</sup>

Aufgrund fehlender Fortschritte in der CF-Herstellung aus Lignin und der Erkenntnis der Komplexität des Rohstoffs rückten immer wieder Reinigungsverfahren und analytische Untersuchungen in den Vordergrund.<sup>[167]</sup> Einige Untersuchungen machten deutlich, um welch ein komplexes System es sich bei Lignin handelt.<sup>[168]</sup>

Zu Beginn der Forschung an Lignin als CF-Präkursor wurde PAN bereits als potentielles Spinnadditiv erwähnt, der

Fokus lag aber damals auf der Verwendung von PVA.<sup>[126]</sup> Seit 2011 finden sich erneut Lignin/PAN-Blends als Präkursor für die CF-Herstellung in der Literatur. Von Seo et al. wurde nun ebenfalls ein Blend von Lignin und PAN vorgestellt, der über einen Elektrosppinnprozess verarbeitet wurde und somit nicht für eine Anwendung im großen Maßstab geeignet war.<sup>[169]</sup> Es wurden einige Patente auf die Herstellung von CF aus einem solchen Blend angemeldet, der allerdings nass versponnen wurde.<sup>[170]</sup> Von Lehmann et al. wurde die Verwendung von Zellulose und Zellosederivaten als Spinnadditiv als vielversprechend diskutiert.<sup>[171]</sup>

Auch das Elektrosppinnen von Lignin war Bestandteil der Forschung, in den meisten Fällen konnten jedoch ohne Spinnadditive keine Fasern erhalten werden sondern eher perlartige Strukturen.<sup>[169,172]</sup> Hosseinaei et al. gelang es Carbon-Nanofaser-Matten basierend auf Lignin ohne die Verwendung von Additiven herzustellen. Die Fasern wiesen eine glatte Oberfläche ohne Defekte auf. Verarbeitet wurde ein Nadelholz-Kraft-Lignin, das vor dem Elektrosppinnen durch Lösungsmittelextraktion gereinigt wurde.<sup>[173]</sup>

#### 2.4.4. Strukturelle Untersuchung ligninbasierter Carbonfasern

Johnson untersuchte 1974 die Struktur von Lignin- und Pech-basierten CF und fand heraus, dass CF aus Lignin keine Vorzugsorientierung haben.<sup>[174]</sup> Eine Lignin-basierte CF, die bis 1500 °C carbonisiert wurde, wies vergleichbare Eigenschaften mit einer PAN-Faser auf, die bis 400–600 °C erhitzt wurde. Die Lignin-basierte CF zeigte somit wenig Orientierung und Vernetzung im Zusammenspiel mit Heterogenität und Poren. Die Heterogenität in der Faser entstand durch Bereiche, die besser graphitisiert waren und durch katalytische Wirkung von anorganischen Verunreinigungen entstanden. Diese anorganischen Verunreinigungen, die später als Graphitisierungskatalysator wirken, waren schon im Präkursor vorhanden. Das Resultat waren Dichteschwankungen im Material und dadurch geringere Festigkeiten der CF. 1975 untersucht Johnson die Feinstruktur der Lignin-basierten CF nochmals genauer.<sup>[36c]</sup> Es wurden Fasern verwendet, die zunächst mit PVA als Weichmacher trockengesponnen wurden und bis 1500 °C bzw. bis 2000 °C carbonisiert wurden. Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde ersichtlich, dass die stärker graphitierten Bereiche unterschiedliche Formen annehmen. Zudem wurden Röntgendiffraktogramme ausgewertet, wodurch die Orientierung und  $L_c$  bestimmt wurden. Die bis 2000 °C carbonisierte Ligninfaser wies eine schwache Orientierung auf.

1978 untersuchten Tomizuka und Johnson Mikroporen in Lignin- und Pech-basierten CF über Röntgenbeugung.<sup>[175]</sup> Die Poren in der Lignin-basierten CF waren zum Teil vergleichbar mit den Poren die in pechbasierten Fasern gefunden werden, es fanden sich aber auch größere Poren die bezüglich ihrer Form und Größe sehr viel komplizierter zu untersuchen waren.

Dave untersuchte 1993 das Verhalten von Ligninfasern bei der Carbonisierung in Bezug auf flüssigkristallines Verhalten, d.h. das Auftreten von Mesophasen. Er verglich die Ergebnisse mit dem Verhalten von Lignin-Modellverbindungen und Pech.<sup>[176]</sup> Die Schwierigkeiten bei den Untersu-

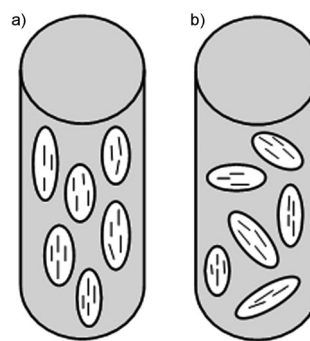


chungen von natürlichem Lignin wurden durch eine nicht gleichmäßige Carbonisierung hervorgerufen. Bei der Temperatur, bei der am besten das flüssigkristalline Verhalten beobachtet werden könnte, bildeten sich bereits carbonisierte Partikel. Es wurde vermutet, dass das unregelmäßige Aufschmelzen von Lignin bessere Festigkeiten der CF verhindert.

Rodriguez-Mirasol untersuchte 1996 carbonisierte Kraft-Lignine in Abhängigkeit ihres Aschegehalts und der Carbonisierungstemperaturen (1400–2800 °C) mittels Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie, REM und Stickstoffadsorption.<sup>[177]</sup> Stickstoffadsorptionsmessungen zeigten, dass die spezifische Oberfläche mit höherer Temperatur sank. Die Röntgendiffraktogramme zeigten eine steigende Intensität mit höherer Temperatur während die Halbwertsbreite sank, was einer zunehmenden Dicke  $L_c$  der graphitartigen Kristalle entspricht. Der Abstand zwischen den einzelnen Graphitschichten nahm mit steigender Temperatur ab. Auch Raman-Messungen bestätigten, dass mit steigender Temperatur zunehmend eine geordnete Graphitisierung eintrat, die strukturell mit carbonisiertem Material aus anderen Präkursoren wie PAN oder Pech vergleichbar war. Die Reaktivität von carbonisiertem Lignin gegenüber Sauerstoff ist bis zu einem Umsatz von 40 % der von Graphit sehr ähnlich, bei höherem Umsatz zeigte sich carbonisiertes Lignin dagegen weniger sauerstoffresistent. Rodriguez-Mirasol et al. vermuteten, dass der Kern des Materials aus turbostratischem Kohlenstoff besteht. Um zu überprüfen ob Verunreinigungen im Lignin-Präkursor als Graphitisierungskatalysator wirken, wie schon von Johnson beobachtet,<sup>[36c]</sup> wurden Lignin-Präkursoren mit unterschiedlichen Aschegehalten über Röntgenbeugung und auf ihre Reaktivität gegenüber Sauerstoff untersucht. Eine zunehmende strukturelle Ordnung mit Zunahme an anorganischen Verunreinigungen wurde über Röntgenbeugung, das Untersuchen der Sauerstoffresistenz und mittels Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten entwickelten sich die strukturellen Unterschiede bereits bei niedrigen Temperaturen.

Baker et al. stellten ebenfalls Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an und verglichen die Ergebnisse mit denen einer kommerziell erhältlichen PAN-basierten T-300-CF. Es zeigt sich, dass das Diffraktogramm von Lignin bei 2100 °C dem der T-300-CF sehr ähnlich sieht.<sup>[149b]</sup> Somit wurde gezeigt, dass nicht die Qualität der Graphitisierung das Problem der ungenügenden mechanischen Eigenschaften von Lignin-basierten CF ist, sondern die Orientierung der Graphit-Kristallite. Die Kristallite haben im Gegensatz zu den Kristalliten in einer PAN-CF kaum eine Vorzugsorientierung entlang der Faserachse (Abbildung 27).<sup>[151]</sup>

Prauchner berichtete über die strukturellen Umwandlungen bei der Carbonisierung von einem Eukalyptus-Teer.<sup>[178]</sup> Das Material wurde durch Kondensation bei der Pyrolyse gewonnen und besteht im Wesentlichen aus Lignin-Monomereinheiten. Es stellte sich bei Röntgenbeugungsmessungen heraus, dass die Vorgänge während der Carbonisierung denen des Lignins ähneln, jedoch hier schon bei niedrigeren Temperaturen (ab 600 °C) eine geordnete Struktur entsteht, was durch die bessere Beweglichkeit der kleineren Moleküle erklärt wurde. Über ein entsprechendes



**Abbildung 27.** Orientierung von Graphit-Kristalliten entlang der Faserachse in a) PAN-basierten und b) Lignin-basierten CF (nach Baker et al.).<sup>[151]</sup>

Verhalten hatte auch schon Dave in Bezug auf flüssigkristalline Phasen bei Ligninmodellsubstanzen berichtet.

Ein generell wichtiger Aspekt der CF-Herstellung ist die Thermostabilisierung, die von Braun et al. 2005 genauer untersucht wurde.<sup>[179]</sup> Die Vorgänge wurden bei Heizraten zwischen 0.11 und 1.0 K min<sup>-1</sup> über Elementaranalyse, TG, XPS, FT-IR, Festkörper-NMR und DSC verfolgt. Es konnte eine Zunahme an Sauerstoff festgestellt und die Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen verfolgt werden, bevor bei höherer Temperatur die Anzahl der aromatischen Protonen abnahm und mehr C-C-Bindungen entstanden. Mithilfe eines kontinuierlichen Wärme-Transformation-Diagramms wurde für das untersuchte Lignin eine optimale Heizrate von 0.06 K min<sup>-1</sup> vorhergesagt um die Glasübergangstemperatur unterhalb der vorliegenden Temperatur zu halten. In praktischen Experimenten zeigte sich, dass die Fasern erst ab einer Heizrate von 0.2 K min<sup>-1</sup> zusammenschmolzen. Foston et al. beschrieben 2012 die Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie bezüglich der Aufklärung des Carbonisierungsmechanismus. Sie konnten bei der Stabilisierung spektroskopisch die Demethoxylierung verfolgen und die Bildung von Carbonyl- und Carboxylstrukturen, die vermutlich durch Ester- und Anhydridbildung bei Vernetzung entstehen. Bei höherer Temperatur konnte man die Abnahme der Carbonyl- und Carboxylstrukturen, dafür eine Zunahme der Signale von Aryl- und kondensierten Aryl-Kohlenstoffatomen beobachten.<sup>[180]</sup> Brodin et al. verfolgten die chemischen Vorgänge bei der Pyrolyse von Lignin zwischen 200 und 700 °C über GC/MS mit Pyrolysator und konnten damit auf stattfindende Reaktionen schließen.<sup>[122a]</sup> Sie verglichen Pyrolyseprodukte des nativen Lignins mit an Luft oder unter Stickstoff thermisch behandeltem Lignin. Sie fanden heraus, dass der Masseverlust bei einer thermischen Stabilisierung an Luft geringer ist als bei einer entsprechenden Behandlung unter Stickstoff. Methylierung der Lignine ergab teilweise die entsprechenden methylierten Abbauprodukte. Das Verhalten in Bezug auf Massenverluste änderte sich durch die Methylierung nicht, lediglich die Glasübergangstemperaturen sanken. Bei einer Untersuchung der oxidativen Stabilisierung von Kraft-Lignin wurden die Zusammenhänge zwischen Heizrate, Endtemperatur der Stabilisierung und Haltezeiten sowie die Massenverluste bei Stabilisierung und Carbonisierung untersucht und der Einfluss der Glasübergangstemperatur disku-

tiert. Es zeigte sich, dass die Anwendung von unterschiedlichen Temperaturprogrammen zu Änderungen des Masseverlustes während der einzelnen thermischen Behandlungen führte. Wenn die Stabilisierung mit niedrigen Heizraten bis zu hohen Endtemperaturen nahe der Zersetzungstemperatur von Lignin und zusätzlicher Haltezeit bei der Endtemperatur durchgeführt wurde, konnte ein erhöhter Masseverlust während der Stabilisierung beobachtet werden. Im Fall von milderen Bedingungen während der Stabilisierung, d.h. höhere Heizraten, niedrigere Endtemperatur und kürzere Haltezeiten bei der Endtemperatur, konnte ein verminderter Masseverlust im Vergleich zur Stabilisierung unter härteren Bedingungen festgestellt werden. Die Kohlenstoffausbeuten nach Carbonisierung waren bei vorheriger Anwendung härterer Stabilisierungsbedingungen höher als nach Stabilisierung unter milderen Bedingungen. Das Verfolgen der Glasübergangstemperaturen während der Stabilisierung lieferte eine Erklärung für die unterschiedlichen benötigten Stabilisierungszeiträume von Laubholz- und Nadelholz-Lignin. Bei der Stabilisierung von Laubholz-Lignin konnte der Anstieg der Glasübergangstemperatur über einen relativ langen Zeitraum verfolgt werden, wohingegen im Fall von Nadelholz-Lignin schon nach kurzer Zeit keine Glasübergangstemperatur mehr messbar war. Nadelholz-Lignin war also schon nach kurzer thermischer Behandlung nicht mehr schmelzbar aufgrund vollständiger Vernetzung während der Stabilisierung.<sup>[181]</sup> Durch weitere Optimierung der Haltezeit gelang es Brodin et al. Nadelholz-Ligninfasern in Abwesenheit von Sauerstoff thermisch zu stabilisieren ohne ein Zusammenschmelzen der Fasern zu beobachten, wodurch die Möglichkeit eines einstufigen thermischen Prozesses bis zur fertigen CF gegeben ist. Bei Zugabe von 5–10 Gew.-% Laubholz-Lignin musste die Haltezeit jedoch von 80 auf 255 min erhöht werden. Bei Stabilisierung an Luft verkürzte sich die Zeit entsprechend auf 45 min bzw. 105 min.<sup>[182]</sup>

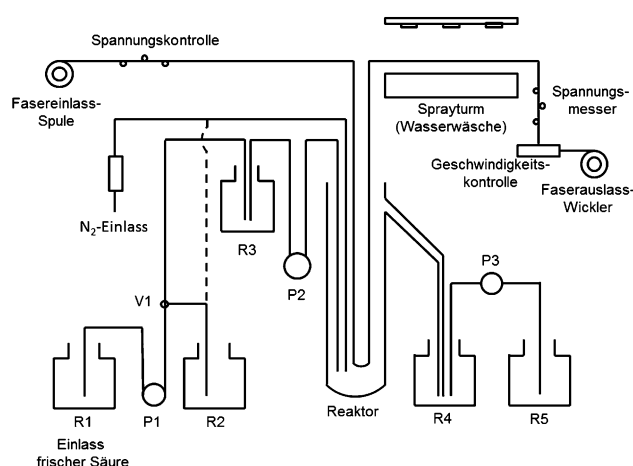
## 2.5. Polyethylen(PE)-basierte Carbonfasern

Im Jahr 1972 wurden die ersten Untersuchungen zur Carbonisierung von PE durchgeführt. Zunächst wurde das PE-Pulver chloriert, anschließend stabilisiert und carbonisiert. Somit konnte gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht PE in aromatische Strukturen umzuwandeln.<sup>[183]</sup> In einem US-Patent wurde erstmals ein Prozess zur Herstellung von CF aus PE offengelegt.<sup>[184]</sup> Um hohe Kohlenstoffausbeuten zu erreichen musste PE chemisch behandelt werden. Durch die Substitution von Wasserstoff durch Heteroatome gelang eine Stabilisierung des Kohlenstoffgerüsts des Polymers während der Carbonisierung. Es stellte sich heraus, dass Schwefel für diese Zwecke ein geeignetes Heteroatom darstellt, dagegen führte die Verwendung von reinem Sauerstoff bei höheren Temperaturen zu einer Zersetzung des Polymers. Aufgrund der hohen Bindungsenergie der C-H-Bindungen müssen für die Abspaltung von Wasserstoff von der Polymerkette und die Addition von Schwefel an die Polymerkette starke Oxidationsmittel eingesetzt werden, z.B. Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Die Sulfonierung wurde durchgeführt indem schmelzgesponnene

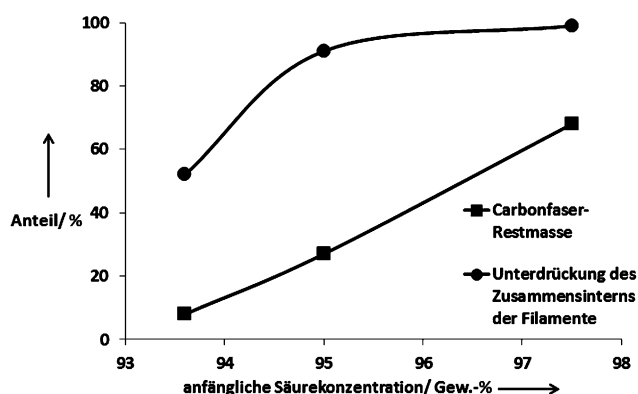
PE-Fasern bei 80°C in Chlorsulfonsäure, Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder in eine Mischung dieser Säuren getaucht wurden. Die auf diese Weise erhaltene Präkursorfaser wurde anschließend bis zu Temperaturen zwischen 600 und 3000°C carbonisiert, wahlweise wurde dies auch unter Spannung der Faser durchgeführt. Die Ausbeute nach Carbonisierung betrug 75 Gew.-% und bei Carbonisierung der Präkursorfaser unter Spannung konnte eine Zugfestigkeit von 2.5 GPa und ein E-Modul von 139 GPa erreicht werden.

Anfang der 1990er Jahre veröffentlichten Dunbar et al.<sup>[185]</sup> eine Methode für die Herstellung von CF aus einem synthetischen PE-Präkursor, mit der sie relativ gute Festigkeiten und einen guten E-Modul erreichen konnten. Dies gelang ihnen durch die Verwendung von hochorientierten und hochkristallinen UHMPE-Fasern. Horikiri et al. verfolgten den gleichen Ansatz.<sup>[184]</sup> Sie stabilisierten die Präkursorfaser jedoch über einen längeren Zeitraum und graphitisierten bis zu höheren Temperaturen zwischen 2000 und 3000°C. Zhang et al.<sup>[186]</sup> verwendeten ebenfalls hochorientierte PE-Fasern und untersuchten den Einfluss von Zeit, Temperatur, Spannung und Sulfonierungsmedium auf die Eigenschaften der resultierenden CF. Beim Vergleich von teil- und hochorientierten PE-Präkursoren konnten sie zeigen, dass sich teilorientiertes PE (LLDPE) vergleichsweise schneller durch Säure im Nassverfahren stabilisieren ließ, allerdings wurden in diesem Fall die Eigenschaften der CF schlechter. Dieser Sachverhalt verdeutlicht erneut, dass sich die Orientierung der Kristallite in der Präkursorfaser auf die Orientierung der Graphitkristallite in der CF überträgt.

Aufgrund des steigenden Preises der PAN-basierten CF gewinnt das Gebiet der PE-basierten CF, trotz der Nachteile, erneut an Aufmerksamkeit. Im Jahr 2004 konnte HEXCEL mit einem PE-Präkursor an einer Pilotanlage gute Ergebnisse erzielen. Sie realisierten eine Pilotanlage in der PE mit Schwefelsäure behandelt werden konnte (Abbildung 28).<sup>[187]</sup> Sie verwendeten LLDPE, das eine bessere Spinnbarkeit im Schmelzspinnprozess und eine höhere Re-



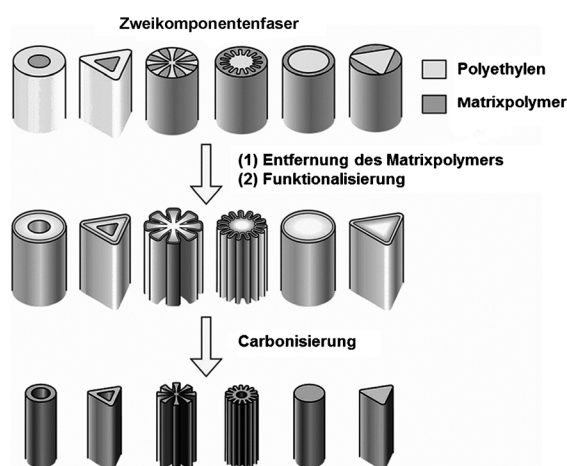
**Abbildung 28.** HEXCEL-Pilotanlage für die Stabilisierung von PE-Präkursoren mit Säure-Behältern R1–R5 und Pumpen P1–P3, die für eine kontinuierliche Zufuhr frischer Säure in den Reaktor sorgen.<sup>[187]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von SAMPE.



**Abbildung 29.** Abhängigkeit der Unterdrückung des Zusammensinterns der Filamente (Zusammenkleben der Fasern) und der Kohlenstoffausbeute von der Schwefelsäurekonzentration.<sup>[187]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von SAMPE.

aktivität bei der Säurebehandlung im Nassverfahren (konzentrierte Schwefelsäure) aufwies. Um hohe Kohlenstoffausbeuten zu erzielen, sind Schwefelsäurekonzentrationen von mindestens 97 Gew.-% notwendig (Abbildung 29). Die besten Kohlenstoffausbeuten betrugen ungefähr 65 Gew.-%. Die CF erreichten Zugfestigkeiten bis 1.54 GPa und E-Moduln bis 134 GPa (jedoch in zwei unterschiedlichen Versuchen). Die Stabilisierung wurde unter Stickstoff durchgeführt, da meist schon kleine Mengen Wasser aus der Luft die Stabilisierungsreaktion störten.

In den letzten Jahren verbesserte ORNL die Methode der Säurebehandlung von PE-Präkursoren im Nassverfahren, wobei sie einen LLDPE-Präkursor verwendeten.<sup>[188]</sup> Die benötigten Faserdurchmesser des Präkursors erreichten sie durch die Anwendung eines komplexen Zweikomponenten-Spinnprozesses. Dabei setzten sie PLA als Matrix ein, die nach dem Verspinnen in THF bei 50 °C wieder herausgelöst wurde, um die reinen PE-Fasern zu erhalten. Diese wurden bei 70 °C in 20 Gew.-% rauchender Schwefelsäure sulfoniert und anschließend carbonisiert (Abbildung 30). Die Autoren

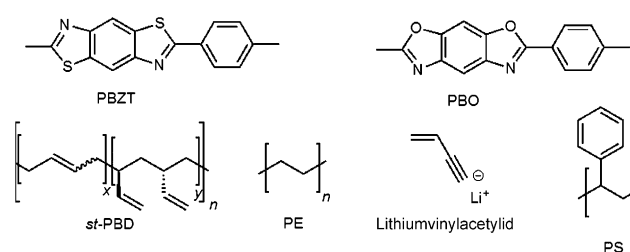


**Abbildung 30.** Prozessablauf für die Herstellung strukturierter CF aus PLA/PE-Präkursoren durch Sulfonierung und Carbonisierung.<sup>[188]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Wiley.

machten keine Angaben zu dem verwendeten PE oder den mechanischen Eigenschaften der CF.

## 2.6. Andere synthetische High-end-Präkursoren

Neben den bisher diskutierten Präkursoren, gilt es zahlreiche andere, weniger geläufige Quellen für CF zu erwähnen. So wurden CF etwa aus Saran hergestellt, einem Poly(vinylidenchlorid)-Poly(vinylchlorid)-basierten Copolymer.<sup>[189]</sup> Zugfestigkeiten bis 0.24 GPa und E-Moduln bis 28 GPa wurden für die resultierende CF berichtet. Die thermische Zersetzung der Ausgangsfaser und die Bildung graphitischer Einheiten wurden durch IR und XRD verfolgt. Ein Patent aus dem Jahr 1972 von Sumitomo Chem. Co. beschreibt die Verwendung von Poly(styrol)- (PS)-, chloriertem PS- und Poly(acenaphthylen)-basierten Fasern als Vorläufer für CF (Abbildung 31). Die oxidative Stabilisierung wurde durch Chlorsulfonierung, Sulfonierung, Nitrierung oder die Be-



**Abbildung 31.** Struktur von CF-Vorläufern.

handlung mit SO<sub>3</sub> erreicht. Kohlenstoffausbeuten bis 82.5 Gew.-% wurden erreicht, jedoch wurden keine Werte für Zugfestigkeit oder den Modul der resultierenden CF angegeben.<sup>[190]</sup> Schmelzgesponnene Polybutadien(PBD)-Fasern (Abbildung 31), hergestellt aus syndiotaktischem (st) PBD mit einem Vinylanteil von mindestens 85 %, wurden mit Hilfe von Lewis-Säuren vernetzt und anschließend mit geschmolzenem Schwefel oder einer schwefelhaltigen Lösung behandelt. Diese Behandlung führte zu einer Dehydrierung von PBD. CF wurden durch die nachfolgende thermische Behandlung bei bis zu 3000 °C gebildet.<sup>[191]</sup> Zugfestigkeiten und E-Moduln von 2 bzw. 400 GPa wurden für diese CF berichtet.<sup>[192]</sup> Dagegen zeigten ataktische BPD-Fasern, die auf ähnliche Weise hergestellt wurden, nur Zugfestigkeiten von 1.2 GPa und ein Modul von etwa 70 GPa.<sup>[191]</sup> Diese Ergebnisse deuten klar auf die Bedeutung der Anordnung der Polymerketten vor jeglicher Vernetzung oder oxidativen Stabilisierung und Carbonisierung hin.

1968 meldeten Coal Ind. Ltd. ein Patent an, in dem die Herstellung von CF aus Phenol/Hexamin oder aus Phenol/Formaldehyd/Ammoniak beschrieben ist.<sup>[193]</sup> Die Zugfestigkeiten und E-Moduln der späteren CF wurden mit 2.1 bzw. 69 GPa angegeben.<sup>[194]</sup> Economy et al. berichteten von aktivierten CF, welche aus stark vernetzten, phenolischen Präkursoren hergestellt wurden und deren Verwendung zur Entfernung von Iod.<sup>[195]</sup> Celanese Inc. erheben Anspruch auf

die Herstellung von CF aus Polyamid-6,6 sowie aus aromatischem Polyamid, welches aus Terephthalsäure und Hexamethylen-1,6-diamin hergestellt wurde.<sup>[196]</sup> Die Zugfestigkeiten und die E-Moduln der CF, die aus dem aromatischen Polyamid hergestellt wurden, betrugen 0,7 bzw. 69 GPa. Es ist offensichtlich, dass die Verwendung aromatischer Vorläufer, wie in diesem Fall Terephthalsäure, für die Bildung von CF mit einem hohen Anteil aromatischer (graphitischer) Einheiten verantwortlich ist, welche hohe E-Moduln begünstigen.

1989 meldete Murakami ein Patent an, in dem die Verwendung polyaromatischer Faservorläufer, d.h. Poly(phenylenoxadiazol), Poly(benzothiazol), Poly(benzobisthiazol), Poly(benzoxazol), Poly(benzobisoxazol) und Poly(thiazol), für die CF-Produktion beschrieben wurde.<sup>[193b]</sup> Bei diesen Vorläufern wurde von einer Graphitisierung von 100 % bei  $T \geq 2800^\circ\text{C}$  berichtet, was darauf hindeutet, dass Präkursoren mit einem hohen Aromatizitätsgrad, wie die in diesem Fall verwendeten, die Bildung graphitischer Strukturen bei erhöhten Temperaturen ermöglichen. Weiterhin ermöglicht die Verwendung polyaromatischer, kettensteifer Präkursoren wie etwa Poly(*p*-phenylenbenzobisthiazol), PBZT (Abbildung 31) die Herstellung von CF mit hohem E-Modul.<sup>[197]</sup> PBZT-Fasern mit einem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  wurden durch Trocken-Nassspinnen erhalten. Oxidative Stabilisierung gefolgt von der Carbonisierung führte zu Elastizitätsmoduln bis 200 GPa. Im Unterschied zu PBZT-Fasern können Poly(*p*-phenylenbenzobisoxazol)-Fasern (PBO, Abbildung 31) ohne oxidative Stabilisierung in CF überführt werden.<sup>[198]</sup> Ähnlich wie bei PAN-basierten Fasern, zeigt die Zugfestigkeit PBO-basierter CF bei der thermischen Behandlung ein Maximum um etwa  $1500^\circ\text{C}$ , während der Zugmodul zumindest bis  $2000^\circ\text{C}$  steigt. XRD-Messungen deuten eine Umwandlung von einem hochorientierten in einen amorphen Zustand um  $600^\circ\text{C}$  an. Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  bildet sich eine turbostratische Kohlenstoffstruktur aus, welche in Übereinstimmung mit dem Maximum der Zugfestigkeit bei dieser Temperatur ist. Newell et al. legten dar, dass die verminderte Zugfestigkeit PBO-basierter CF mit Defekten in der ursprünglichen PBO-Faser zusammenhängt.<sup>[199]</sup> Entsprechend verbessert jede Optimierung im Spinnprozess für PBO-Fasern auch die Zugfestigkeit der resultierenden CF. Interessanterweise führten schnelle Heizraten zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit der späteren Faser. Diese Beobachtung wurde der Tatsache zugeschrieben, dass bei geringen Heizraten Graphitkristallite kleinerer Durchmesser gebildet werden, und der Erkenntnis, dass die Stickstoffentwicklung erst nach der Kristallitbildung auftrat. Die Schädigung der Faser während der Freisetzung von Stickstoff ist für den Fall, dass kleine Kristallite in die CF-Struktur überführt werden, deutlich geringer. Eine eingehende Untersuchung der Kinetik von Carbonisierung und Graphitisierung von PBO-Fasern offenbarte eine Aktivierungsenergie von  $(318 \pm 25) \text{ kJ mol}^{-1}$  für die thermische Initiierung freier Radikale.<sup>[200]</sup> Der Abstand zwischen den einzelnen Graphenebenen verringerte sich bei steigender Temperatur. Die Energie für die Graphitisierung wurde zu  $(502 \pm 71) \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Bemerkenswerterweise wurde bei carbonisierten PBO-Fasern eine stärker ausgeprägte Fernordnung festgestellt als bei CF an-

derer Vorläufer, z.B. PAN oder Pech. Klein- und weitwinkelröntgendiffraktometrische Untersuchungen (SAXS und WAXS) an PBO-basierten CF ergänzt durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lieferten weitere Einblicke in die Strukturbildung der CF.<sup>[201]</sup> Kaburagi et al. berichteten von der Ausbildung von Kohlenstoffschichten, die sich entlang der Faserachse ausdehnten. Der Netzlinienabstand  $d_{002}$  betrug 0,3355 nm und war damit sehr nahe, wenn nicht identisch, am theoretischen Wert für Graphit ( $d_{002} = 0,335 \text{ nm}$ ). Bezüglich der Kristallitgrößen wurden für  $L_c$  und  $L_a$  Werte  $> 100 \text{ nm}$  berichtet.<sup>[201a]</sup> Die Autoren betonten zudem, dass die PBO-basierten CF hochorientiert und -graphitisiert waren. Lazlo et al. stellten dar, dass die bevorzugte vorherige Anordnung der einzelnen Polymerketten in der PBO-Faser zu einer Multiskalenorientierung führt, welche der lamellaren Nanostruktur graphitisierbarer Kohlenstoffe sehr nahe kommt.<sup>[201b]</sup> Diese vorherige Anordnung ist offenbar entscheidend für die Strukturentwicklung. Bei  $900^\circ\text{C}$  existieren graphenartige Strukturen, deren *c*-Achse senkrecht zur Hauptachse liegt. Zwischen den Domänen liegen Hohlräume, welche durch das Schrumpfen des ursprünglichen PBO-Polymers entlang der Achse hervorgerufen werden. Während der Carbonisierung kommt es nicht zu einem gleichmäßigen Schrumpfen, stattdessen werden voneinander unabhängige, carbonisierte Bereiche gebildet. Nach dem Erhitzen auf  $2000^\circ\text{C}$  hat sich eine kompakte, lamellare Nanostruktur gebildet, welche aber noch immer unvollkommen ist. Dennoch liefert diese Lamellenstruktur ein ausreichend stabiles Templat um der verbleibenden Struktur die Vereinigung und Graphitisierung mit der gleichen Orientierung zu ermöglichen.<sup>[202]</sup> Nach dem Erhitzen auf  $2700^\circ\text{C}$  wird die longitudinale Packung dichter, die Graphitisierung schreitet voran, die Struktur ist beinahe lamellenförmig und die Fibrillen sind bis zu 50 nm dick. Die bevorzugte axiale Orientierung der Graphitschichten ist ein Ergebnis der internen Fibrillenstruktur, welche selbst von der Verstreckungsachse der PBO-Faser abhängig ist. Vázquez-Santos untersuchten zudem den Einfluss zusätzlicher Phosphorsäure in PBO-Fasern auf die Strukturbildung während der Carbonisierung.<sup>[203]</sup> Dass ein vergleichsweise schwacher Einfluss gefunden wurde, ist nicht weiter überraschend im Hinblick auf die Tatsache, dass PBO-Fasern erhebliche Restmengen an Polyphosphorsäure aus dem Nassspinnprozess enthalten. Vázquez-Santos et al. stellten durch chemische Aktivierung mit Phosphorsäure schließlich auch aktivierte CF aus PBO her. Spezifische Oberflächen von  $1250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  konnten erzielt werden.<sup>[204]</sup> Bei einer alternativen Vorgehensweise wurde  $\text{CO}_2$  als Aktivator verwendet, dies führte zu spezifischen Oberflächen bis  $943 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[205]</sup>

Entwickler von General Electric schlugen einen kontinuierlichen Prozess vor, in dem schmelzgesponnenes Polyacetylen-Phenoldipropargylether-Mischungen aus Poly(*m*-diethinylbenzol) oder Poly(*p*-diethinylbenzol) in CF überführt wurden.<sup>[206]</sup> Dichlorbenzol oder Pyridin wurden dabei als Weichmacher verwendet. Die Zugfestigkeiten von verstreckten und carbonisierten Fasern lagen bei etwa 2,3 GPa und ein E-Modul von 390 GPa wurde erhalten.

Pennings et al. stellten Poly(vinylacetylen) aus Lithiumvinylacetylid (Abbildung 31) über anionische Polymerisation

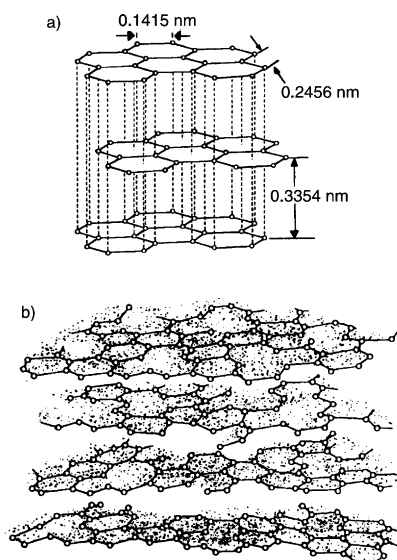


her, das Polymer wurde anschließend schmelzgesponnen.<sup>[207]</sup> Eine oxidative Stabilisierung ermöglichte die Erhöhung der Kohlenstoffausbeute auf 62 Gew.-%. Es konnte gezeigt werden, dass die Cyclisierung der funktionellen Alkineinheiten, ähnlich dem Prozess, der bei PAN-basierten CF stattfindet, bei etwa 230 °C erfolgt. Über die von diesem Vorläufer hergestellten CF wurden keine Auskünfte erteilt.

Zuletzt müssen noch CF aus Polyimiden genannt werden, wobei jedoch leider die Informationen über die Ausgangspolymere relativ gering sind.<sup>[208]</sup>

### 3. Allgemeine und strukturelle Anforderungen an den Präkursor

Die Struktur von CF ist im Vergleich zu anderen allotropen Formen von Kohlenstoff wie Graphit und Diamant ziemlich komplex.<sup>[209]</sup> Ein wichtiger Bestandteil der Struktur von CF ist der so genannte turbostratische Kohlenstoff (Abbildung 32). Die Kristallite bestehen aus Schichten, die mehr oder weniger gekrümmt sind und vorzugsweise aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen.



**Abbildung 32.** Dreidimensionale Graphitstruktur (a) und turbostratische Kohlenstoffstruktur (b).<sup>[210]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Cambridge University Press.

Die Kristallite werden durch ihre Länge  $L_a$ , ihre Dicke  $L_c$  und den Abstand zwischen den einzelnen Schichten  $d_{002}$  charakterisiert. Die durchschnittliche Orientierung der Kristallite in CF wird durch einen Zahlenwert angegeben, wobei 0 für eine absolut nichtorientierte Struktur steht und 1 (100 %) für eine (theoretisch) perfekt orientierte Struktur.

Wie zuvor beschrieben muss ein polymerer Präkursor für die Anwendung in der CF-Herstellung einigen Anforderungen genügen. Diese Anforderungen beinhalten die Spinnbarkeit und die Orientierung. Um ausreichende mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und E-Modul (Steifheit) in der CF zu erreichen, müssen die Polymerketten des Präkursors eine Orientierung von mindestens 70–80 % auf-

weisen. Bei hochmoduligen CF beträgt die Orientierung meist über 80 %. Der resultierende Modul hängt nur von der Orientierung und nicht vom verwendeten Präkursorssystem ab.

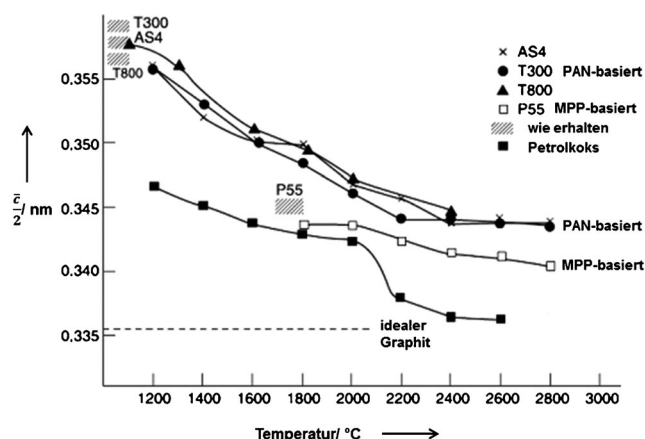
Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Stabilisierung. Die Präkursorfaser darf nicht schmelzbar sein, und ein Zusammenkleben der Einzelfilamente muss unbedingt verhindert werden, ansonsten kann die Carbonisierung nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ein weiterer Effekt ist die Stabilisierung des Kohlenstoffgerüsts des Präkursorpolymers durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff, was zu höheren Kohlenstoffausbeuten und qualitativ besseren CF führt. Letztlich ist auch die Kohlenstoffausbeute ein wichtiger Aspekt. Da der Energiebedarf der thermischen Behandlungen sehr hoch ist sollte der Masseverlust vom Präkursor zur CF minimiert werden.

Es können einige Faustregeln in Bezug auf die Polymerstruktur aufgestellt werden, die auf ein CF-Präkursorpolymer zutreffen sollten:<sup>[211]</sup>

- Lineare oder verzweigte Alkylketten sind während einer Carbonisierung nicht stabil. Eine Vernetzung auf chemischem Wege sowie durch Bestrahlung ändert dieses Verhalten normalerweise nicht. Beispiele dafür sind PE, PP und Polystyrol, die sich nicht ohne chemische Modifizierung carbonisieren lassen.
- Vor der Carbonisierung sollte der Präkursor einen hohen Anteil an Doppelbindungen und/oder aromatischen Einheiten in seiner Hauptkette vorweisen. Wenn der Präkursor selbst keine Doppelbindungen oder aromatische Einheiten enthält, wie sie z.B. in Pech vorhanden sind, muss das Präkursorpolymer am Anfang der Carbonisierung über Cyclisierungsreaktionen oder Vernetzung diese aromatischen Einheiten bilden können.
- In Polymerketten, die aromatische Einheiten enthalten, sollten die aromatischen Ringe nicht durch mehr als ein Kohlenstoffatom voneinander getrennt sein. Beispiel:  $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\dots$
- Heteroatome in Seitengruppen ( $X = \text{O}, \text{N}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$ ) stabilisieren Alkylketten und aromatische Einheiten während der Carbonisierung.
  - Heteroatome in Form von Seitengruppen können längere Alkylketten stabilisieren. Beispiel: Lignin, gilt aber nicht für PVA.
  - Heteroatome innerhalb von aromatischen Ringen erhöhen die Kohlenstoffausbeute. Beispiel: (stabilisiertes) PAN, Polyfurfurylalkohol.
  - Sauerstoff in aromatischen Einheiten, z.B. Phenole, erhöhen die Kohlenstoffausbeute. Beispiel: Lignin, Phenolharze
- Die aromatische Struktur und die bevorzugte Orientierung in der Präkursorfaser müssen beim Eintritt in die Carbonisierungsphase vorliegen. Auch die Behandlung von nichtorientiertem Kohlenstoff bei hohen Temperaturen kann die Orientierung nicht mehr verbessern.

Die fertigen CF weisen eine turbostratische Kohlenstoffstruktur auf, die aus gekrümmten Kohlenstoffschichten mit mehr oder weniger orientierten und geordneten Kohlenstoffkristalliten besteht. Früher wurde für solche Strukturen

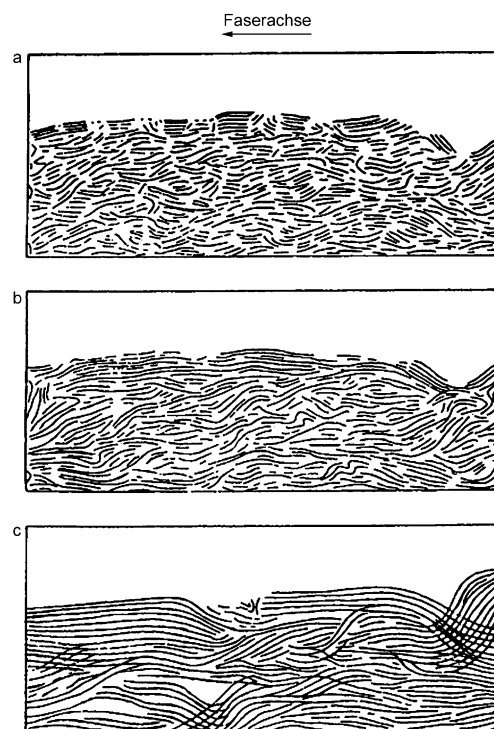
der Begriff „vor-graphitisch“ genutzt.<sup>[212]</sup> Die Krümmung der Kohlenstoffschichten sorgt für eine Erhöhung des Abstandes zwischen den einzelnen Schichten gegenüber dem Abstand von 0,335 nm in perfektem Graphit.<sup>[1]</sup> Die Größe und die Struktur der turbostratischen Kohlenstoffschichten hängen vom Präkursorpolymer und von der Endtemperatur der Carbonisierung oder Graphitisierung ab ( $> 2000^{\circ}\text{C}$ ). Fitzer et al. untersuchten die durchschnittlichen Schichtabstände, die in Abhängigkeit von der Endtemperatur der Carbonisierung bzw. Graphitisierung ausgehend von typischen Präkursorssystemen wie PAN und Pech erreicht werden (Abbildung 33). Aus Abbildung 33 ist ersichtlich, dass PAN-basierte CF keine Schichtabstände  $< 0,344$  nm erreichen können, selbst nicht bei einer Temperatur von  $2800^{\circ}\text{C}$ . Die Kohlenstoffstruktur von PAN-basierten CF verbleibt turbostratisch.<sup>[6]</sup>



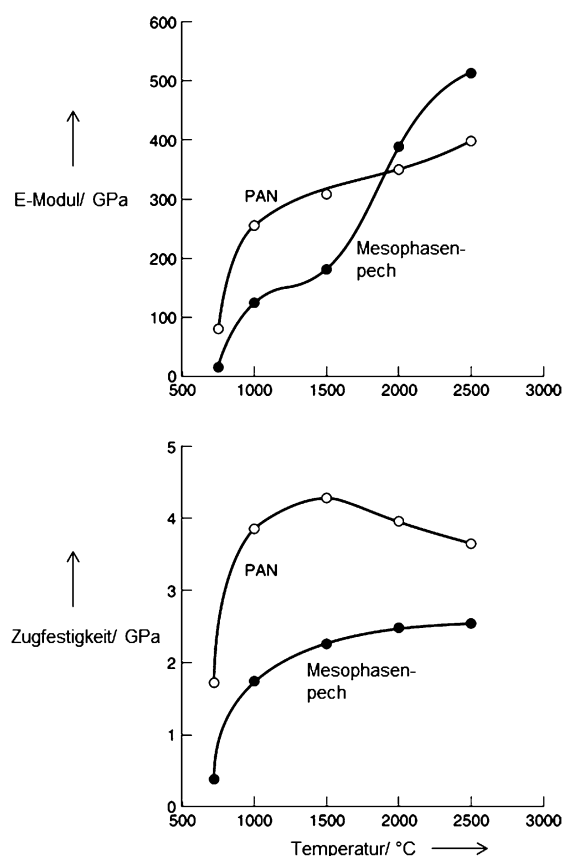
**Abbildung 33.** Durchschnittlicher Schichtabstand von PAN- und Pech-basierten CF abhängig von der Endtemperatur der thermischen Behandlung.<sup>[213]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Die Kristallite wachsen bei Erhöhung der Endtemperatur der thermischen Behandlung (Abbildung 34); dieses Wachstum hängt von der Vororientierung der Kohlenstoffschichten ab. Bei amorphen oder kaum orientierten Präkursoren werden sich auch bei Anwendung von sehr hohen Graphitisierungstemperaturen keine größeren Kohlenstoff-Kristallite bilden. Stattdessen wird Glaskohlenstoff<sup>[214]</sup> mit sehr kleinen Kristalliten entstehen.<sup>[211]</sup>

Die mechanischen Eigenschaften verbessern sich mit der Erhöhung der Carbonisierungstemperatur. Allerdings ist auch der Präkursortyp von höchster Wichtigkeit. Mesophasenpech-basierte CF zeigen im Vergleich zu PAN-basierten CF ein sehr unterschiedliches Verhalten in Bezug auf das Ansteigen von Zugfestigkeit und E-Modul in Abhängigkeit der thermischen Behandlung (Abbildung 35). PAN-basierte CF erreichen ihre maximale Zugfestigkeit bei ca.  $1500^{\circ}\text{C}$ , während pechbasierte CF schon unterhalb  $1500^{\circ}\text{C}$  einen starken Anstieg der Zugfestigkeit zeigen. Der Anstieg der Zugfestigkeit der pechbasierten CF ist insgesamt, verglichen mit der Zugfestigkeit PAN-basierter CF weniger stark. Mit steigender Graphitisierungstemperatur wird hier aber keine Abnahme der Zugfestigkeit beobachtet. Der E-Modul von PAN-basierten CF steigt linear und langsam mit steigender



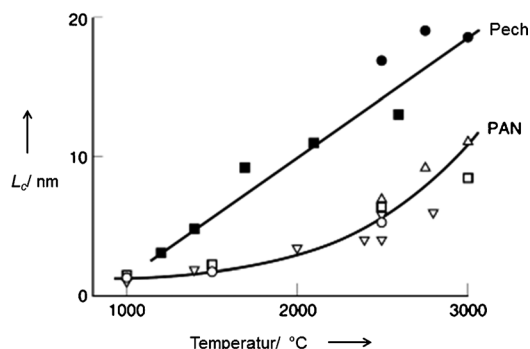
**Abbildung 34.** Mithilfe von TEM-Studien erstellte Modelle für Kohlenstoff-Schichtstrukturen. a)  $1000^{\circ}\text{C}$ , b)  $1500^{\circ}\text{C}$ , c)  $2500^{\circ}\text{C}$ .<sup>[215]</sup>



**Abbildung 35.** Korrelation des E-Moduls (oben) und der Zugfestigkeit (unten) von PAN- und pechbasierten CF mit der Temperatur.<sup>[51]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von IUPAC.

Temperatur an. Pech-basierte CF benötigen für eine Steigerung des E-Moduls mindestens 2000 °C, können aber bei hohen Graphitisierungstemperaturen weitaus höhere E-Moduln erreichen als PAN-basierte CF.

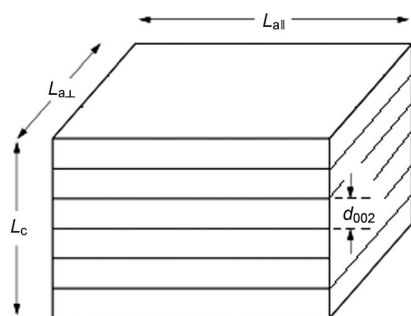
Das unterschiedliche Verhalten hängt mit der Größe, Struktur und Orientierung der Kohlenstoffkristallite zusammen. Die Abhängigkeit der Kristallitlänge  $L_c$  von der maximal angewandten Prozesstemperatur ist in Abbildung 36 gezeigt.  $L_c$  ist bei pechbasierten CF im Allgemeinen größer und steigt mit Erhöhung der Temperatur linear an.



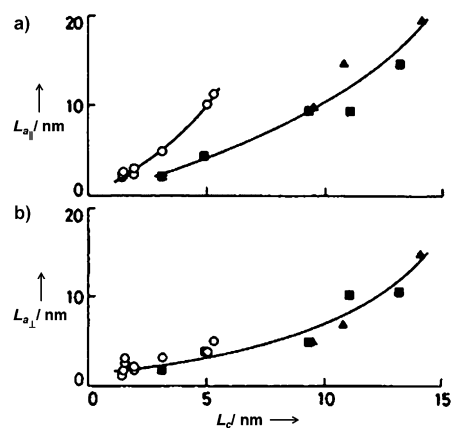
**Abbildung 36.**  $L_c$  von pechbasierten CF (gefüllte Symbole) und PAN-basierten CF (offene Symbole) in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur.<sup>[216]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer.

In Abbildung 37 sind die verschiedenen Längen dargestellt mit denen ein Kristallit beschrieben werden kann:  $L_{a||}$  (parallel zur Faserachse),  $L_{a\perp}$  (senkrecht zur Faserachse),  $L_c$  und  $d_{002}$ . In Abbildung 38 sind die Kristallitgrößen  $L_{a||}$  (parallel zur Faserachse) und  $L_{a\perp}$  (senkrecht zur Faserachse) von pech- und PAN-basierten CF jeweils gegen  $L_c$  aufgetragen. Die Kristallit-„Länge“  $L_a$  senkrecht zur Faserachse ist für beide Präkursorsysteme ähnlich. Die Kristallit-„Länge“  $L_a$  parallel zur Faserachse verhält sich bei PAN- und pechbasierten CF unterschiedlich. Bei Pechsystemen ist sie aufgrund einer höheren Vororientierung der polycyclischen Arene des Mesophasenpech größer.

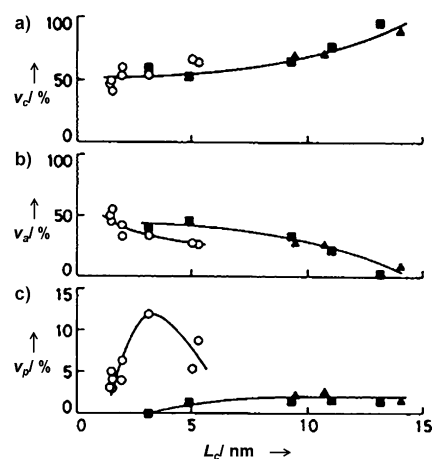
In Abbildung 39 sind die Volumenanteile von Kohlenstoffkristalliten  $v_c$ , von nichtkristallinem Kohlenstoff  $v_a$  und



**Abbildung 37.** Darstellung eines Kohlenstoffkristallits in einer CF.  $L_a$  (parallel zur Faserachse=„Länge“ der Kristallite),  $L_a$  (senkrecht zur Faserachse=„Breite“),  $L_c$  („Tiefe“ der Kristallite) und  $d_{002}$  (durchschnittlicher Abstand zwischen Kohlenstoffschichten) nach Bennett et al.<sup>[217]</sup>

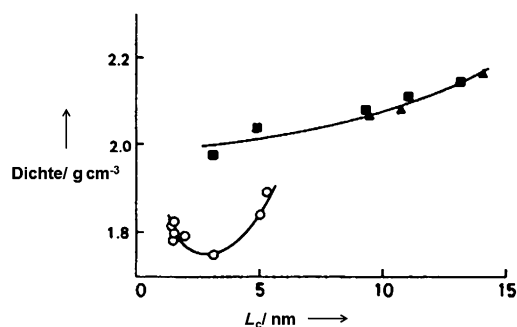


**Abbildung 38.** Auftragung von a)  $L_{a||}$  (parallel zur Faserachse) und b)  $L_{a\perp}$  (senkrecht zur Faserachse) von pech- (gefüllte Symbole) und PAN-basierten (offene Symbole) CF jeweils gegen  $L_c$  bei der maximalen Prozesstemperatur. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer.

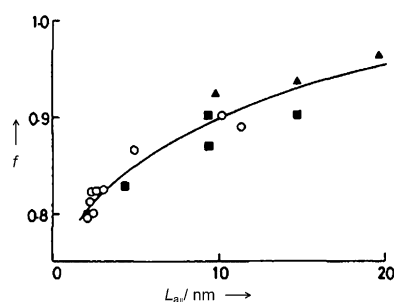


**Abbildung 39.** Auftragung von a)  $v_c$ , b)  $v_a$ , und c)  $v_p$  gegen  $L_c$  von pech- (gefüllte Symbole) und PAN-basierten CF (offene Symbole). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer.

von der Mikroporosität  $v_p$  gegen  $L_c$  von pech- und PAN-basierten CF aufgetragen. Offensichtlich ist der Anteil der Kristallinität  $v_c$  unabhängig vom Präkursorsystem. Eine Addition der Volumenanteile  $v_c$ ,  $v_a$  und  $v_p$  ergibt 100 Vol.-%. Bei PAN-basierten CF ist der Anteil an Mikroporosität sehr viel höher als im Fall der pechbasierten CF. Aus Abbildung 36 und 37 ist ersichtlich, dass für PAN-basierte CF eine Carbonisierungstemperatur von ca. 1500 °C optimal ist um höchste Festigkeiten zu erreichen,  $L_c$  liegt dabei in einem Bereich zwischen 3 und 5 nm. Abbildung 39c zeigt, dass diese hochfesten Fasern 5–10 Vol.-% Mikroporosität aufweisen. Bei niedrigeren Temperaturen im Carbonisierungsprozess ist der Anteil an Mikroporosität entsprechend höher und beträgt 10–15 Vol.-%. Aufgrund der weniger geordneten Struktur des turbostratischen Kohlenstoffs und der Mikroporosität weisen PAN-basierte CF meist nur eine Dichte von 1.8 g cm<sup>-3</sup> auf (Abbildung 40). Die Dichte von pechbasierten CF liegt, abhängig von der maximalen Prozesstemperatur, meist in einem Bereich zwischen 2.0 und 2.15 g cm<sup>-3</sup>.



**Abbildung 40.** CF-Dichte gegen  $L_c$  von pechbasierten CF (gefüllte Symbole) und PAN-basierten CF (offene Symbole). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer.



**Abbildung 41.** Orientierungsfaktor  $f$  gegen  $L_a$  (parallel zur Faserachse) von pech- (gefüllte Symbole) und PAN-basierten CF (offene Symbole). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer.

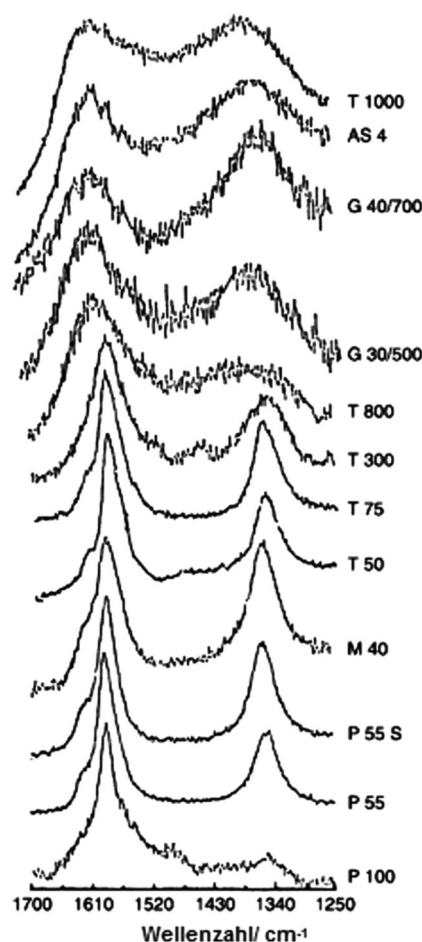
Der Orientierungsfaktor  $f$  bezüglich der Kristallit-„Länge“ parallel zur Faserachse (Abbildung 41) ist dagegen unabhängig vom verwendeten Präkursorssystem. Dies passt zu dem bereits gefundenen Zusammenhang, dass der E-Modul nur von der Orientierung der Kristallite und ebenfalls nicht vom verwendeten Präkursorssystem abhängt.

#### 4. Modelle für die CF-Struktur und -Morphologie

Verglichen mit der Struktur von Graphen,<sup>[218]</sup> der zweidimensionalen Form des Kohlenstoffs und Substruktur von CF, ist die Struktur und Morphologie von CF sehr komplex. Die Kristallitabmessungen  $L_a$ ,  $L_c$  und  $d_{002}$  hängen von der Messmethode ab und haben auch bei hochorientierten Kohlenstoffphasen keine definierten Werte. Die Kristallitgrößen können mittels WAXS, Raman-Spektroskopie (Abbildung 42) und TEM bestimmt werden.

In Abbildung 43 ist eine einzelne Graphenebene aus einer CF gezeigt. Es sind einige Gitterdefekte in Form von Leerstellen zu sehen, die die maximale Zugfestigkeit der CF beschränken. Wie zuvor bereits erwähnt, sind die turbostratischen Kohlenstoffschichten mehr oder weniger gekrümmt, was essentiell für die Übertragung von mechanischer Belastung auf und in die Faser ist um hohe Zugfestigkeiten zu erreichen.<sup>[1,220]</sup>

Ein anderes Modell (Abbildung 44) definiert die Kristallite über ihre Länge  $L_a$  und ihre Tiefe  $L_c$  in Bezug auf Überschneidungen von endlos ausgedehnten Fibrillen von



**Abbildung 42.** Raman-Spektren von kommerziell erhältlichen pech- und PAN-basierten CF.<sup>[219]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

gestapelten Kohlenstoffschichten mit Poren zwischen den Fibrillen.<sup>[221]</sup> In Abbildung 45 ist ein Modell zu sehen, das die durchschnittliche Orientierung  $\phi$  (0–100 %) und die Kristalltiefe  $L_c$  innerhalb einer unendlichen Kohlenstofffibrille von gestapelten Kohlenstoffschichten beschreibt. Beide Werte sind hier statistische Durchschnittswerte der Überschneidungen der Kohlenstofffibrillen. Ein ähnliches Modell wurde von Johnson diskutiert (Abbildung 46), das die sich durchdringenden Kohlenstoffstrukturen detaillierter beschreibt.<sup>[222]</sup>

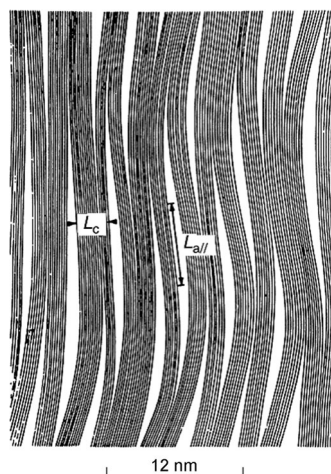
Ein Modell, das von Diefendorf et al. entwickelt wurde (Abbildung 47), zeigt Kohlenstofffibrillen, die nicht miteinander verbunden sind sondern unabhängig voneinander als Bänder vorliegen und keine Porosität ausbilden.

Hochmodulige CF, die oberhalb 2000 °C thermisch behandelt wurden, zeigen eine höher geordnete Struktur, die 3D-Kohlenstoff genannt wird. Diese Struktureinheit kann mittels Raman-Spektroskopie deut-

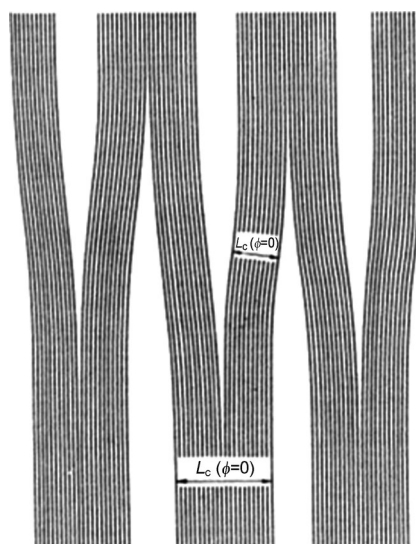


**Abbildung 43.** Zeichnung einer Modell-Graphenschicht in einer CF mit Fehlstellen.<sup>[221]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Maney Publishing.

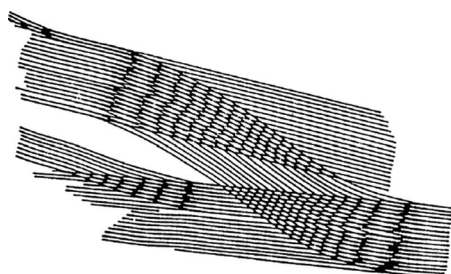




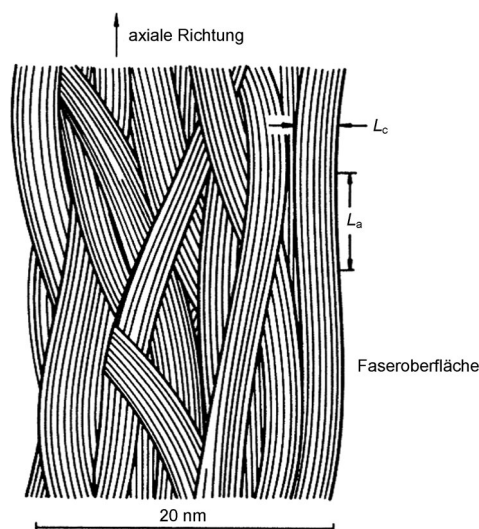
**Abbildung 44.** Darstellung eines Querschnitts von PAN-basierten CF mit  $L_a$  und  $L_c$  mit Überschneidungen von endlosen Kohlenstofffibrillen.<sup>[221, 223]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Maney Publishing.



**Abbildung 45.** Detaillierte Darstellung des Querschnitts von PAN-basierten CF mit  $L_c$  und der Orientierung  $\phi$  bezüglich der Überschneidungen von endlosen Kohlenstofffibrillen.<sup>[221]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Maney Publishing.



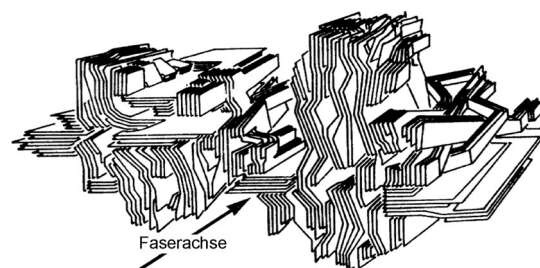
**Abbildung 46.** Miteinander verbundene Kohlenstoffstrukturen und Poren in einer CF.<sup>[222]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von IOPScience.



**Abbildung 47.** Bandstruktur-Modell für CF.<sup>[55b]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Society of Plastic Engineers.

lich sichtbar gemacht werden, da sie als neue Bande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  erscheint.<sup>[224]</sup>

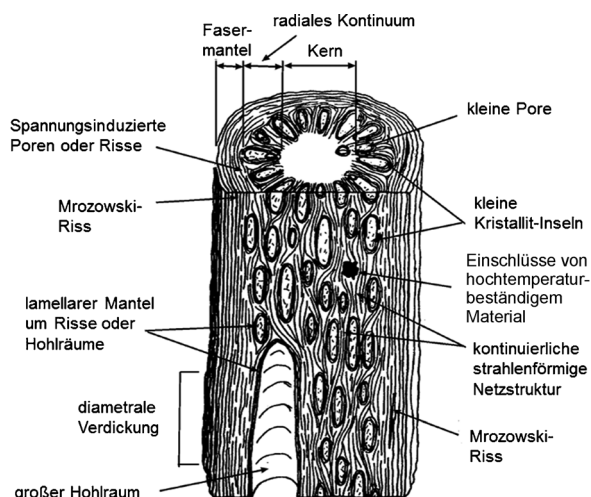
Johnson et al. präsentierten auch für solch eine 3D-Struktur ein Modell (Abbildung 48), das sich überschneidende kristalline Bereiche enthält.



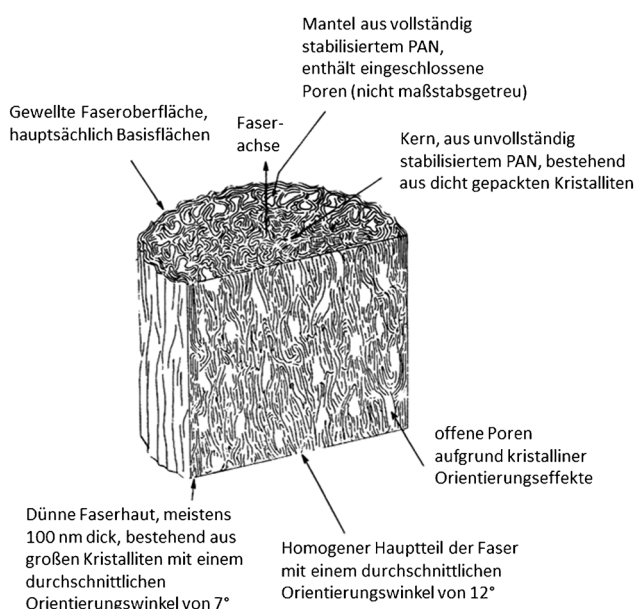
**Abbildung 48.** Modell einer 3D-Kohlenstoffstruktur von hochmoduligen CF mit sich überschneidender Kristallinität.<sup>[225]</sup>

Über die Länge der gesamten CF müssen zusätzliche Merkmale diskutiert werden. Die Entstehung von größeren Poren durch den Spinnprozess und der Masseverlust während der Carbonisierung müssen ebenfalls miteinbezogen werden. Außerdem weisen CF meistens eine Kern-Mantel-Struktur auf, mit besser graphitisiertem Kohlenstoff an der Faseroberfläche und sich überschneidenden Kohlenstoffstrukturen im Innern der Faser. Barnett et al. präsentierten ein Modell (Abbildung 49), das alle wichtigen Merkmale von CF auf makroskopischer Ebene vereint.

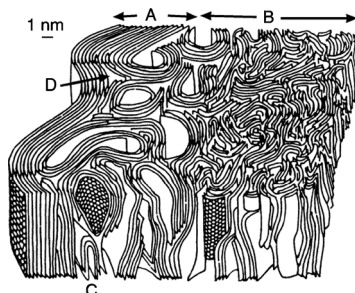
Zwei weitere Modelle zeigen eine detailliertere Darstellung von CF-Merkmalen. In Abbildung 50 sind typische Merkmale einer PAN-basierten CF dargestellt. Die Poren in den gezeigten Fasermodeilen sind ein wichtiges Detail, da sie für die typische Dichte von hochfesten CF zwischen  $1.75$  und  $1.8\text{ g cm}^{-3}$  verantwortlich sind (oder auch für eine höhere Dichte in hochmoduligen Fasern, die der Struktur von perfektem Graphit mit einer Dichte von  $2.26\text{ g cm}^{-3}$  näher kommen).



**Abbildung 49.** Modell für hochmodulige PAN-basierte CF mit strukturellen Merkmalen auf makroskopischer Ebene.<sup>[226]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Maney Publishing.



**Abbildung 50.** Darstellung von einigen Merkmalen einer hochmoduligen PAN-basierten CF.<sup>[215]</sup>



**Abbildung 51.** Mikrostruktur von PAN-basierten CF. A: Oberflächenbereich, B: Kern, C: Spitzkehrendefekt, D: Keildisklation.<sup>[227]</sup> Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Society of Chemical Industry/London.

Derselbe Autor erstellte ein Modell (Abbildung 51), das detaillierter die Kern-Mantel-Struktur von PAN-basierten CF darstellt. Diese Kern-Mantel-Struktur ist typisch für PAN-basierte CF und Folge des Koagulationsprozesses, in dem eine Separation der „Polymerhaut“ bevorzugt stattfindet. Diese Haut wird gebildet wenn ein starker Konzentrationsgradient zwischen Lösungsmittel und Koagulationsbad besteht.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Ungeachtet der langen Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der CF ist es immer noch schwer möglich deren Zugfestigkeit bzw. E-Modul gezielt zu beeinflussen, unabhängig davon welche Art Präkursor verwendet wird. Grund dafür ist hauptsächlich ein nach wie vor mangelndes Verständnis darüber, wie sich die Struktur des Präkursors, d.h. Kristallinität, Kristallitgröße und Orientierung des jeweiligen Polymers in die Struktur der resultierenden CF umwandelt. Des Weiteren ist ebenso der Einfluss der CF-Struktur bezüglich der Kristallinität, der Größe der Kristallite, der Orientierung, der Art und dem Ausmaß an Defekten, dem Gehalt an  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Struktur usw., auf Zugfestigkeit, E-Modul und Leitfähigkeit weit davon entfernt vollständig verstanden zu sein. Doch nur wenn die Struktur selbst und die Strukturumwandlungen zu CF auf molekularer Ebene nachvollzogen werden können, werden maßgeschneiderte Fasern zugänglich und die momentan hohen Produktionskosten könnten minimiert werden. Während die Produktion von CF in den letzten Jahren kontinuierlich wuchs, wurde ihr Einsatz in breiten Anwendungsbereichen, z. B. in der Automobilindustrie, durch eben diese hohen Kosten und den Einschränkungen bei schnellen Verbundwerkstoffherstellungsverfahren begrenzt. Daher könnten derzeitige Untersuchungen und zukünftige Entwicklungen einen Umschwung dahingehend bewirken, CF wie andere synthetische Fasern oder sogar Metalle als Massenprodukt auf dem Markt zu etablieren. Tabelle 5 fasst den aktuellen und prognostizierten zukünftigen weltweiten Bedarf an CF zusammen.

**Tabelle 5:** Weltweiter jährlicher Bedarf an CF (in Tonnen) und zukünftige Tendenzen.<sup>[5b,d]</sup>

Sektor	2006	2008	2010	2011	2016	2020
Luft- und Raumfahrt	6500	7500	9800	7000	13100	19700
Industrie	12800	15600	17500	29800	68500	120000
Konsumgüter	5900	6700	7000	9000	10800	13300
Gesamt	25200	29800	34200	45800	92400	153000

Mit der Verwendung von CF in der Windenergie und dem Automobilbereich wird sich die Nachfrage nach CF in den nächsten fünf Jahren voraussichtlich mindestens verdoppeln. Mittelfristig müssen daher alternative Rohstoffe für die CF-Herstellung gefunden und deren Verarbeitung umgesetzt werden. Nicht nur die Automobilindustrie sondern auch die Baubranche, der Energiesektor und der Maschinenbau werden neue, preisgünstige Fasern benötigen mit einem



Trend hin zur Verwendung von neuen Materialien bei preisempfindlichen Produkten und erneuerbaren Energien.

Vor allem nachwachsende Rohstoffe wie Biopolymere oder Polymere aus biogenen Quellen sind sehr interessante Alternativen für die Herstellung von CF. Aus diesem Grund finden sich inzwischen weltweit Forschungsprojekte, die sich mit dem Thema der CF aus natürlichen Rohstoffen beschäftigen. Diese Fasern stehen bisher nicht in Konkurrenz mit PAN-basierten CF, könnten aber aufgrund ihrer Verfügbarkeit und kostengünstigen Herstellung neue Märkte erschließen. Allerdings erfordert die vollständige Entwicklung von CF aus diesen alternativen Präkursoren zu brauchbaren CF in Bezug auf Zugfestigkeit und E-Modul (Steifheit) immense Kenntnisse über die zugrundeliegende Chemie. Die heutigen, modernen analytischen Möglichkeiten und Methoden der Modellierung bieten dazu eine gute Voraussetzung um solche Entwicklungen im Faserbereich zum Erfolg zu führen.

Eingegangen am 15. Juli 2013

Online veröffentlicht am 25. März 2014

- [1] P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites*, CRC, Boca Raton, **2005**.
- [2] S. Horikiri, J. Iseki, M. Minobe, (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), DE2404962A1, **1974**.
- [3] Z. Xu, H. Sun, X. Zhao, C. Gao, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 188–193.
- [4] a) H.-W. Liang, J.-W. Liu, H.-S. Qian, S.-H. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1450–1461; b) Z.-Y. Wu, C. Li, H.-W. Liang, J.-F. Chen, S.-H. Yu, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2997–3001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2925–2929; c) L.-F. Chen, Z.-H. Huang, H.-W. Liang, Q.-F. Guan, S.-H. Yu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4746–4752; d) H.-S. Qian, S.-H. Yu, L. Luo, J. Gong, L. Fei, X. Liu, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2102–2108; e) H.-W. Liang, L. Wang, P.-Y. Chen, H.-T. Lin, L.-F. Chen, D. He, S.-H. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4691–4695; f) H.-W. Liang, W.-J. Zhang, Y.-N. Ma, X. Cao, Q.-F. Guan, W.-P. Xu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2011**, 5, 8148–8161; g) P. Chen, H.-W. Liang, X.-H. Lv, H.-Z. Zhu, H.-B. Yao, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2011**, 5, 5928–5935; h) H.-W. Liang, X. Cao, W.-J. Zhang, H.-T. Lin, F. Zhou, L.-F. Chen, S.-H. Yu, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3851–3858; i) L.-F. Chen, X.-D. Zhang, H.-W. Liang, M. Kong, Q.-F. Guan, P. Chen, Z.-Y. Wu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2012**, 6, 7092–7102; j) H.-W. Liang, Q.-F. Guan, Z. Zhu, L.-T. Song, H.-B. Yao, X. Lei, S.-H. Yu, *NPG Asia Mater.* **2012**, 4, e19; k) L.-F. Chen, Z.-H. Huang, H.-W. Liang, W.-T. Yao, Z.-Y. Yu, S.-H. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3331–3338; l) H.-W. Liang, Q.-F. Guan, L.-F. Chen, Z. Zhu, W.-J. Zhang, S.-H. Yu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5191–5195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5101–5105.
- [5] a) J. B. Donnet, R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker, New York, **1990**, S. 1–145; b) in *Lucintel Report: Growth Opportunities in Carbon Fibre Market 2010–2015*, **2010**; c) in *Composites World's Annual Carbon Fibre 2011 Conference*, Washington, DC, **2011**; d) R. J. Diefendorf, E. Fitzer, M. Heym, *Chem. Ing. Tech.* **1976**, 48, 765–774; e) K. J. Hüttinger, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 349–355.
- [6] M. K. Jain, A. S. Abhiraman, *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 278–300.
- [7] A. Shindo in *Report of the Government Industrial Research Institute*, Osaka, Japan, **1961**.
- [8] a) S. R. Sandler, *Polymer Synthesis*, Academic Press, New York/London, **1974**; b) Y. Ashina, I. Oshima, K. Sekine, (Nitto Chemical Industry Co., Mitsubishi Rayon Co.), US3701761, **1972**; c) R. Bacon, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42, 140–155; d) M. Bero, T. Rosner, *Makromol. Chem.* **1970**, 136, 1–10; e) B. von Falkai, R. Bonart, *Synthesefasern – Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung*, Chemie, Weinheim, **1981**; f) P. Fritzsche, J. Ulbricht, *Faserforsch. Textiltech.* **1963**, 14, 320; g) P. Fritzsche, J. Ulbricht, *Faserforsch. Textiltech.* **1964**, 15, 93; h) G. A. Gabrielyan, Z. A. Rogovin, *J. Text. Inst.* **1964**, 55, 26; i) J. M. Grim, *Chem. Abstr.* **1952**, 46, 7822; j) M. Lewin, *Handbook of Fiber Chemistry*, CRC, Boca Raton, **2007**; k) L. H. Peebles, *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, 17, 113; l) J. A. Price, W. M. Thomas, J. J. Padbury, *Chem. Abstr.* **1953**, 47, 670; m) V. E. Shashoua in *Preparative Methods of Polymeric Chemistry*, Bd. 2 (Hrsg.: W. R. Sorenson, T. W. Campbell), Wiley Interscience, New York, **1968**, S. 235; n) W. K. Wilkinson, *Macromol. Symp.* **1966**, 2, 78; o) R. B. Parker, B. V. Mokler, (Kalvar Corporation), US3161511, **1964**; p) D. W. Chaney (American Viscose Corporation), US2537031, **1951**; q) W. G. Schmidt, (Courtaulds, Ltd.), GB796294, **1958**; r) J. Czajlik, T. Földes-Berezsnic, F. Tüldös, S. Szasacs, *Eur. Polym. J.* **1978**, 14, 1059–1066; s) D. Feldman, *Mater. Plast.* **1966**, 3, 25; t) H. Kiuchi, *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 7107; u) H. Blades (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff), DE2219703A1, **1962**; v) E. L. Kropa (Old Greenwich Con.), US2356767, **1944**; w) H. Miyama, N. Harumiya, A. Takeda, *J. Polym. Sci. Part A* **1972**, 10, 943; x) I. G. Murgulescu, T. Oncescu, I. I. Vlagiu, *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 75804; y) L. H. Peebles, *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 341; z) C. E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers: Their Preparations, Properties, and Applications in Rubbers, Plastics, Fibers, and in Medical and Industrial arts*, Wiley, New York, **1952**; aa) J. Szafko, E. Turska, *Makromol. Chem.* **1972**, 156, 297–310; ab) W. M. Thomas, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **1961**, 2, 401; ac) W. K. Wilkinson, (E. I. du Pont, Del. Wilmington), US3087919, **1963**; ad) J. Szafko, E. Turska, *Makromol. Chem.* **1972**, 156, 311–320.
- [9] A. Ziabicki, *Fundamentals of Fibre Formation: The Science of Fibre Spinning and Drawing*, Wiley, London, **1976**.
- [10] E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 493–501.
- [11] D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Newton, **1994**.
- [12] J.-S. Tsai, C.-H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 679.
- [13] a) M. Kibayashi, Y. Matsuhisa, A. Okuda, K. Yamasaki, (Toray Industries, Inc.), US20020009588A1, **2002**; b) R. J. Anders, W. Sweeny, (E. I. du Pont), US2837500, **1958**; c) T. Otani, T. Set-suie, K. Yoshida (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), US4695415A, **1987**; d) Y. Nishihara, Y. Furuya, M. Toramaru (Mitsubishi Rayon Co.), JP63275714 A, **1987**; e) Y. Kai, M. Kuboyama, (Asahi Chemical), JP02139425 A, **1990**; f) A. Hajikano, T. Yamamoto, T. Kubota, (Mitsubishi Rayon Co.), JP04240220 A, **1992**; g) A. Hajikano, S. Hayashi, T. Yamamoto, K. Aoki, (Mitsubishi Rayon Co.), JP05132813A, **1993**; h) D. E. Stuetz, K. H. Gump, (Celanese Corporation), GB1264026, **1969**; i) E. Fitzer, D. J. Müller, *Makromol. Chem.* **1971**, 144, 117; j) N. Grassie, R. McGuchan, *Eur. Polym. J.* **1972**, 8, 257; k) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 51, 36; l) T. Yoshinori, O. Hiroshi (Mitsubishi Toasty Chemical Inc.), JP6215329 A, **1987**; m) K. Morita, T. Mizushima, H. Kitagawa, H. Sakai, (Toray Industries Inc.), GB1254166, **1969**; n) T. Hiramatsu, T. Higuchi, S. Mitsui, (Toray Industries Inc.), JP58214534A, **1983**; o) S. Takeda, A. Tsunoda (Toray Industries Inc.), JP58214521 A, **1983**; p) O. Haruo, O. Masahi, T. Hiroyoshi, (Toray Industries Inc.), JP59168128A, **1984**; q) S. Yamane, T. Higuchi, K. Yamasaki, (Toray Industries Inc.), EP 223199, **1987**; r) Y. Matsuhisa, K. Ono, T. Hiramatsu (Toray Industries Inc.), JP 0214012 A, **1990**; s) J. Yamazaki, M. Shirakata, Y. Adachi (Toray Industries Inc.), JP0364514 A, **1991**; t) M. Kobayashi, N. Takada (Toray Industries Inc.), JP 04333620 A, **1993**; u) T. Hiramatsu, T. Higuchi, S. Mitsui, (Toray Industries Inc.), JP58214526 A, **1983**; v) T. Iharaki, S.

- Yoshino, (Asahi Chemical Industry), JP61119712 A, **1986**; w) T. Ogawa, E. Wakita, T. Kobayashi, (Asahi Kasei Kogyo KK), GB1435447, **1974**; x) L. Y. Park, D. Ofer, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1388; y) K. Imai, H. Senchi, (Nikkiso Co Ltd.), JP61289132A, **1982**; z) G. Moutaud, J.-P. Loiseau, D. Desmicht, (Le Carbone Lorraine), GB1280850, **1969**; aa) S. Kishimoto, S. Okazaki, (Japan Exlan Co Ltd.), US4009248 A, **1977**; ab) K. Tominari, T. Ishimoto, (Mitsui Petrochemicals Ind. Ltd.), JP 58191704 A, **1984**; ac) O. Takeji, F. Takashi, K. Tadao, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), JP59125912, **1984**; ad) Y. Imai, Y. Tasaka, S. Nakatani, N. Fukahori, (Mitsubishi Rayon Co Ltd.), JP60151317 A, **1985**; ae) Y. Imai, Y. Tasaka, S. Nakatani, N. Fukahori, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), JP60151317, **1985**; af) S. Sasaki, Y. Imai, S. Nakatani, T. Kobayashi, (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.), JP 62231027 A, **1987**; ag) Y. Imai, M. Nakatani, Y. Tanuku, H. Yoneyama, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), US5051216A, **1991**; ah) H. D. Mackenzie, F. Reeder, (Courtauld Ltd.), GB944217, **1963**; ai) R. Moreton, McLoughlin, H. P., (Hrsg.: R. A. Establishment); aj) N. V. Platonova, I. B. Klimenko, V. I. Grachev, G. A. Kiselev, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **1988**, 30, 1056; ak) G. A. Kiselev, I. S. Rabinovich, A. A. Lysenko, O. I. Sorokina, M. L. Syrkina, E. S. Roskin, G. S. Makarevich, (Leningrad Institute of Textile and Light Industry, USSR; All-Union Scientific-Research Institute of Synthetic Fibers), SU1065509A1, **1984**.
- [14] a) S. Hirota, K. Hiroaki, (Teijin Ltd.), JP2006016482, **2006**; b) H. Kuwahara, H. Suzuki, S. Matsumura, (Teijin Limited), US7338997 B2, **2008**; c) C. D. Warren, F. L. Paulauskas, F. S. Baker, C. C. Eberle, A. Naskar in *Proceedings of the SAMPE Fall Technical Conference*, Memphis, TN, USA, **2008**; d) H. Dasarathay, W. C. Schimpf, T. Bursleson, S. B. Smith, C. W. Herren, A. C. Frame, P. W. Heatherly in *Proceedings of the International SAMPE Technical Conference*, Baltimore, MD, USA, **2002**; e) P. Bajaj, D. K. Paliwal, A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 67, 1647–1659.
- [15] a) G. P. Daumit, Y. S. Ko, C. R. Slater, J. G. Venner, C. C. Young, M. M. Zwick, (Basf Aktiengesellschaft), US4933128 A, **1990**; b) G. P. Daumit, Y. S. Ko, C. R. Slater, J. G. Venner, C. C. Young, (BASF Aktiengesellschaft), US4921656A, **1990**; c) G. P. Daumit, Y. S. Ko, C. R. Slater, J. G. Venner, C. C. Young, (BASF Aktiengesellschaft), US4935180A, **1990**.
- [16] D. Ingildeev, F. Hermanutz, K. Brederick, F. Effenberger, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 585–594.
- [17] H. Blades, (Du Pont), US3767756, **1972**.
- [18] S. Yamane, T. Higuchi, K. Yamazaki, (Toray Industries Inc.), JP 621178818, **1986**.
- [19] a) V. Gröbe, K. Meyer, *Faserforsch. Textiltech.* **1969**, 467; b) J. P. Craig, J. P. Knudsen, V. F. Holland, *Text. Res. J.* **1962**, 32, 435–448.
- [20] S. Hartig, E. Peter, W. Dohrn, *Lenzinger Ber.* **1973**, 35, 17.
- [21] a) J. P. Knudsen, *Text. Res. J.* **1963**, 33, 13; b) G. Duwe, G. Mann, A. Gröbe, *Faserforsch. Textiltech.* **1966**, 17, 142; c) H. Takeda, Y. Nukushima, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1964**, 67, 626; d) A. Gröbe, G. Mann, *Faserforsch. Textiltech.* **1966**, 17, 315.
- [22] M. Takahashi, M. Watanabe, *Sen-I Gakkaishi* **1960**, 16, 7.
- [23] a) S. Uchida, (Japan Exlan Co Ltd.), JP62299509 A, **1987**; b) Y. Nishihara, Y. Furuya, M. Toramaru, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), JP 63275713 A, **1988**; c) D. Zenke, D. Geiß, J. Beckmann, P. Weigel, (Akademie der Wissenschaften der DDR), DD 279275, **1990**; d) R. Kashani-Shirazi, (Hoechst Aktiengesellschaft), EP0645479A1, **1987**; e) M. Cerf, D. Colombie, T. D. N'Zudie, (Hunton & Williams LLP), US2004/0068069A1, **1988**; f) Y. Nishihara, K. Nishimura, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), JP 05239712 A, **1993**.
- [24] a) Y. Funakoshi, Y. Maeda, (Matsushita Electric Ind. Co. Ltd.), JP60018334, **1985**; b) Y. Shiromoto, A. Okuda, S. Mitsui, (Toray Ind. Inc.), JP 58214520 A, **1983**.
- [25] W. Watt, W. Johnson, *Nature* **1975**, 257, 210–212.
- [26] a) X. Huang, *Materials* **2009**, 2, 2369–2403; b) R. C. Houtz, *J. Text. Res.* **1950**, 20, 786–801; c) J. Schurz, *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 438–439; d) A. Standage, R. Matkowski, *Eur. Polym. J.* **1971**, 7, 775–783; e) H. N. Friedlander, L. H. Peebles, J. Brandrup, J. R. Kirby, *Macromolecules* **1968**, 1, 79–86; f) P. J. Goodhew, A. J. Clarke, J. E. Bailey, *Mater. Sci. Eng.* **1975**, 17, 3–30; g) A. J. Clarke, J. E. Bailey, *Nature* **1973**, 243, 146–150; h) J. E. Bailey, A. J. Clarke, *Chem. Ber.* **1970**, 6, 484–489; i) J. Lora in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, S. 225–241; j) D. A. Baker, T. G. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 713–728; k) Y. Nordström, R. Joffe, E. Sjöholm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 3689–3697; l) F. S. Baker, N. C. Gallego, D. A. Baker, in DOE FY 2009 Progress Report for Lightweighting Materials, Part 7.A., **2009**; m) J. Sundquist in *Papermaking Science and Technology, Book 6B*, Chemical Pulping, Bd. 6B (Hrsg.: J. Gullichsen, C.-J. Fogelholm), Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Helsinki, **1999**, S. 411–427; n) X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabey, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, 90, 473–481.
- [27] a) M. M. Coleman, G. T. Sivy, *Carbon* **1981**, 19, 133–135; b) G. T. Sivy, M. M. Coleman, *Carbon* **1981**, 19, 127–131.
- [28] a) V. Raskovic, S. Marinkovic, *Carbon* **1975**, 13, 535–538; b) J. B. Donnet, P. Ehrburger, *Carbon* **1977**, 15, 143–152.
- [29] a) N. Grassie, J. N. Hay, *J. Polym. Sci. Part A* **1962**, 56, 189; b) E. Fitzer, M. Heine, G. Jacobsen, *International Symposium on Carbon*, Toyohashi, **1982**.
- [30] S. M. White, J. E. Spruiell, F. L. Paulauskas in *Proceedings of the International SAMPE Technical Conference*, **2006**.
- [31] J. Dietrich, P. Hirt, H. Herlinger, *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 617.
- [32] F. L. Paulauskas, T. L. White, J. E. Spruiell in *Proceedings of the International SAMPE Technical Conference*, **2006**.
- [33] J. S. Tsai, *Text. Res. J.* **1994**, 64, 772–774.
- [34] V. Raskovic, S. Marinkovic, *Carbon* **1978**, 16, 351–357.
- [35] a) J. Bromley in *International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications*, London, **1971**; b) A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, *Biomass* **1987**, 13, 45–65.
- [36] a) Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, *Carbon* **2003**, 41, 2805–2812; b) D. O'Neil, *Int. J. Polym. Mater.* **1979**, 7, 203–218; c) D. J. Johnson, I. Tomizuka, O. Watanabe, *Carbon* **1975**, 13, 321–325.
- [37] K. Morita, Y. Murata, A. Ishitani, K. Murayama, T. Ono, A. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 455–468.
- [38] a) I. Shimada, T. Takahagi, M. Fukuhara, K. Morita, A. Ishitani, *J. Polym. Sci. A* **1986**, 24, 1989–1995; b) G. T. Sivy, B. Gordon, M. M. Coleman, *Carbon* **1983**, 21, 573–578; c) S. P. Varma, B. B. Lal, N. K. Srivastava, *Carbon* **1976**, 14, 207–209.
- [39] T. Takahagi, I. Shimada, M. Fukuhara, K. Morita, A. Ishitani, *J. Polym. Sci. A* **1986**, 24, 3101–3107.
- [40] D. M. Riggs, R. J. Shuford, R. W. Lewis, *Graphite fibers and composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1982**.
- [41] J. D. Brooks, G. H. Taylor, *Chem. Phys. Carbon*, Bd. 4 (Hrsg.: P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [42] L. H. Peebles, *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*, CRC, Boca Raton, **1995**, S. 29–30.
- [43] K. Okuda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1990**, 119–139.
- [44] S. Otani, A. Oya, *Progress of pitch based carbon fiber in Japan*, American Chemical Society, Washington, DC, **1986**.
- [45] D. D. Eddie, R. J. Diefendorf, *Carbon fibre manufacturing*, William Andrew, Park Ridge, **1993**.
- [46] I. Mochida, Y. Sone, Y. Korai, *Carbon* **1985**, 23, 175–178.
- [47] S. Otani, A. Oya, in Proc Japan-US CCM III Jpn Soc Compos Mater, **1986**.



- [48] T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto, M. Endo, *J. Mater. Res.* **1987**, 2, 850–857.
- [49] J. E. Zimmer, J. L. White, *Adv. Liq. Cryst.* **1982**, 5, 157–213.
- [50] J. D. Buckley, D. D. Edie, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, William Andrew, Park Ridge, **1993**.
- [51] T. Matsumoto, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1553–1562.
- [52] T. A. Edison, (Edison, Thomas A.), US223898, **1880**.
- [53] a) C. E. Ford, C. V. Mitchell, (Union Carbide Corp.), DE1130419, **1962**; b) C. E. Ford, C. V. Mitchell, (Union Carbide Corp.), US3107152, **1963**.
- [54] a) R. Bacon, W. A. Schalamon, *Carbon* **1968**, 6, 211; b) R. Bacon, W. A. Schalamon, *High Temperature Resistant Fibers from Organic Polymers*, Bd. 9 (Hrsg.: J. Preston), Interscience, New York, **1969**, S. 285–292; c) R. Bacon, W. A. Schalamon, (Union Carbide Corp.), US3716331, **1973**; d) R. Bacon, G. E. Cranch, (Union Carbide Corp.), US3305315, **1967**.
- [55] a) R. Bacon in *Chem. Phys. Carbon*, Bd. 9 (Hrsg.: P. L. Walker, P. A. Thrower), Marcel Dekker, New York, **1973**, S. 1–102; b) R. J. Diefendorf, E. Tokarsky, *Polym. Eng. Sci.* **1975**, 15, 150–159; c) J. B. Donnet, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker, New York, **1984**; d) A. A. Konkin in *Handbook of Composites*, Bd. 1 von *Strong Fibres* (Hrsg.: W. Watt, B. V. Perov), Elsevier Science, Amsterdam, **1985**, S. 275–325; e) S. Chand, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 1303–1313; f) X. Huang, *Materials* **2009**, 2, 2369–2403; g) A. Dumanli, A. Windle, *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 4236–4250.
- [56] J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 432–435.
- [57] a) K. Bredereck, F. Hermanutz, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **2005**, 35, 59–75; b) M. G. Northolt, H. Boerstol, H. Maatman, R. Huisman, J. Veurink, H. Elzerman, *Polymer* **2001**, 42, 8249–8264.
- [58] J. Dyer, G. C. Daul, *Fiber Chemistry*, Bd. 4 (Hrsg.: M. Lewin, E. M. Pearce), Marcel Dekker, New York, **1985**, S. 910–1000.
- [59] L. M. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon, M. G. Northolt, *Polym. Commun.* **1986**, 290–292.
- [60] T. Röder, J. Moosbauer, G. Kliba, S. Schlader, G. Zuckerstätter, H. Sixta, *Lenzinger Ber.* **2009**, 87, 98–105.
- [61] W. A. Sisson, *Text. Res. J.* **1960**, 30, 153–170.
- [62] D. Ingildeev, F. Effenberger, K. Bredereck, F. Hermanutz, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 4141–4150.
- [63] F. R. Barnet, M. K. Norr, *Composites* **1976**, 7, 93–99.
- [64] a) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974–4975; b) R. P. Swatloski, R. D. Rogers, J. D. Holbrey, (University of Alabama; PG Res. Foundation Inc), WO03029329, **2003**; c) F. Hermanutz, F. Gähr, E. Uerdingen, F. Meister, B. Kosan, *Macromol. Symp.* **2008**, 262, 23–27.
- [65] R. J. Sammons, J. R. Collier, T. G. Rials, J. E. Spruiell, S. Petrovan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 951–957.
- [66] B. K. Kandola, A. R. Horrocks, D. Price, G. V. Coleman, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **1996**, 36, 721–794.
- [67] D. Shen, R. Xiao, S. Gu, K. Luo, *RSC Adv.* **2011**, 1, 1641–1660.
- [68] M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon* **1964**, 2, 211–214.
- [69] F. J. Kilzer, A. Broido, *Pyroclynamics* **1965**, 151–163.
- [70] A. Broido in *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins* (Hrsg.: F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, D. A. Tillman), Academic Press, New York, **1976**, S. 19–36.
- [71] C. Fairbridge, R. A. Ross, S. P. Sood, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 497–510.
- [72] P. H. Brunner, P. V. Roberts, *Carbon* **1980**, 18, 217–224.
- [73] F. Shafizadeh in *Wood Chemicals, a Future Challenge*, Bd. 28–1 (Hrsg.: T. E. Timell), Wiley, New York, **1975**, S. 153–174.
- [74] a) A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3271–3280; b) F. Shafizadeh, A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 1431–1442.
- [75] a) J. L. Banyasz, S. Li, J. L. Lyons-Hart, K. H. Shafer, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 57, 223–248; b) V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 80, 151–165.
- [76] F. Shafizadeh, Y. Z. Lai, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 278–284.
- [77] a) F. Shafizadeh, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1982**, 3, 283–305; b) F. Shafizadeh, W. F. DeGroot, *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins* (Hrsg.: F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, D. A. Tillman), Academic Press, New York, **1976**, S. 1–18.
- [78] a) P. Zhu, S. Sui, B. Wang, K. Sun, G. Sun, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71, 645–655; b) Y.-C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett, P. R. Westmoreland, G. W. Huber, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20097–20107; c) I. Pastorova, R. E. Botto, P. W. Arisz, J. J. Boon, *Carbohydr. Res.* **1994**, 262, 27–47; d) D. Fabbri, G. Chiavari, S. Prati, I. Vassura, M. Vangelista, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, 16, 2349–2355; e) D. Fabbri, S. Prati, I. Vassura, G. Chiavari, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 68–9, 163–171; f) A. E. S. Green, M. Zanardi, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 66, 219–227; g) Q. Liu, C. Lv, Y. Yang, F. He, L. Ling, *Thermochim. Acta* **2004**, 419, 205–209; h) P. M. Molton, T. F. Demmitt, „Reaction Mechanisms in Cellulose Pyrolysis: A Literature Review“: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7298596/>, **1977**; i) A. D. Pouwels, G. B. Eijkel, J. J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989**, 14, 237–280.
- [79] C. B. Cross, D. R. Ecker, O. L. Stein, (Union Carbide Corp.), US3116975, **1964**.
- [80] R. Bacon, M. M. Tang, *Carbon* **1964**, 2, 221–225.
- [81] a) I. Karacan, T. Soy, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 2009–2021; b) S. E. Ross, *Text. Res. J.* **1968**, 38, 906–913; c) R. F. Schwenker, E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50, 91–96.
- [82] J. Rychlý, M. Strlič, L. Matisová-Rychlá, J. Kolar, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 78, 357–367.
- [83] A. Shindo, Y. Nakanishi, I. Soma, *Applied Polymer Symposia*, Bd. 9 (Hrsg.: J. Preston), Interscience, New York, **1969**, S. 271–284.
- [84] G. A. Byrne, D. Gardiner, F. H. Holmes, *J. Appl. Chem.* **1966**, 16, 81–88.
- [85] a) W. K. Tang, W. K. Neill, *J. Polym. Sci. Part C* **1964**, 6, 65–81; b) A. Basch, M. Lewin, *Text. Res. J.* **1975**, 45, 246–250; c) J. B. Tomlinson, C. R. Theocharis, *Carbon* **1992**, 30, 907–911.
- [86] E. D. Weil, S. V. Levchik, *J. Fire Sci.* **2008**, 26, 243–281.
- [87] a) F. Zeng, D. Pan, N. Pan, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, 261–267; b) D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Cellulose* **2001**, 8, 29–33.
- [88] A. A. Morozova, Y. V. Brezhneva, *Fibre Chem.* **1997**, 29, 31–35.
- [89] a) G. Bhat, K. Akato, W. Hoffman in *Proceedings of the Fiber Society Spring Conference*, St. Gallen, **2012**; b) K. Akato, Master thesis, University of Tennessee Knoxville (US-TN), **2012**.
- [90] H. Li, Y. Yang, Y. Wen, L. Liu, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2675–2682.
- [91] a) Q. Wu, N. Pan, K. Deng, D. Pan, *Carbohydr. Polym.* **2008**, 72, 222–228; b) Q. Liu, C. Lv, Y. Yang, F. He, L. Ling, *J. Mol. Struct.* **2005**, 733, 193–202.
- [92] M. Statheropoulos, S. A. Kyriakou, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 409, 203–214.
- [93] A. Pappa, K. Mikedi, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 67, 221–235.
- [94] a) P. Olry, H. Plaisantin, S. Loison, R. Pailier, (Sneema Propulsion Solide), US2002182139, **2002**; b) H. Plaisantin, R. Pailier, A. Guette, M. Birot, J.-P. Pillot, G. Daude, P. Olry, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 1959–1964.
- [95] P. Villaine, C. Janin, (Michelin Recherche et Technique S.A.), US4839113, **1985**.
- [96] A. A. Lysenko, I. A. Piskunova, O. V. Astashkina, *Fibre Chem.* **2003**, 35, 189–192.

- [97] P. Olry, C. Soumailles, R. Pailler, S. Loison, R. Konig, A. Guette, (Snecma Propulsion Solide), WO 2006/061386, **2006**.
- [98] a) J. Blackwell, P. D. Vasko, J. L. Koenig, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 4375–4379; b) J. Mann, H. J. Marrinan, *J. Polym. Sci.* **1958**, *32*, 357–370; c) C. Y. Liang, R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci.* **1959**, *37*, 385–395; d) R. H. Marchessault, *Pure Appl. Chem.* **1962**, *5*, 107–130; e) A. J. Michell, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 47–54; f) T. Kondo, *Cellulose* **1997**, *4*, 281–292.
- [99] a) J. Široký, R. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, *Cellulose* **2010**, *17*, 103–115; b) F. Carrillo, X. Colom, J. J. Suñol, J. Saurina, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2229–2234.
- [100] a) R. H. Atalla, R. E. Whitmore, C. J. Heimbach, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1717–1719; b) K. Schenzel, S. Fischer, *Cellulose* **2001**, *8*, 49–57.
- [101] J. H. Wiley, R. H. Atalla, *Carbohydr. Res.* **1987**, *160*, 113–129.
- [102] K. Kong, L. Deng, I. Kinloch, R. Young, S. Eichhorn, *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5402–5410.
- [103] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276–1290.
- [104] a) A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57; b) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [105] a) R. H. Atalla, D. L. Vanderhart, *Science* **1984**, *223*, 283–285; b) R. H. Atalla, J. C. Gast, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3249–3251; c) C. A. Fyfe, R. L. Dudley, P. J. Stephenson, Y. Deslandes, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **1983**, *23*, 187–216.
- [106] H. Plaisantin, R. Pailler, A. Guette, G. Daudé, M. Pétraud, B. Barbe, M. Birot, J. P. Pillot, P. Olry, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 2063–2068.
- [107] a) Q. Wu, D. Pan, *Text. Res. J.* **2002**, *72*, 405–410; b) Q.-L. Wu, S.-Y. Gu, J.-H. Gong, D. Pan, *Synth. Met.* **2006**, *156*, 792–795.
- [108] H. Zhang, L. Guo, H. Shao, X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 65–74.
- [109] S. Peng, H. Shao, X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1941–1947.
- [110] J. K. Park, J. Y. Lee, Y. G. Won, D. H. Cho, (Agency for Defence Development), US2010/0285223A1, **2010**.
- [111] Sohim, „Rayon Based Carbon Fibers“: <http://www.sohim.by/en/catalog/carbon>, **2013**.
- [112] L. P. Kobets, I. S. Deev, *Compos. Sci. Technol.* **1998**, *57*, 1571–1580.
- [113] T. Fukuda, N. Ishizaki, S. Iwahori, M. Shimada, (Toyobo Co. Ltd.), JP3969268, **1976**.
- [114] M. Zhang, S. Zhu, H. Zeng, Y. Lu, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *222*, 147–163.
- [115] N. Shiraishi in *Lignin*, Bd. 397, (Hrsg.: W. G. Glasser, S. Sarkanen), American Chemical Society, Washington, D.C., **1989**, S. 488–495.
- [116] T. Aso, K. Koda, S. Kubo, T. Yamada, I. Nakajima, Y. Uraki, *J. Wood Chem. Technol.* **2013**, *33*, 286–298.
- [117] a) H. Naegel, J. Pfitzer, E. Naegel, E. R. Inone, N. Eisenreich, W. Eckl, P. Eyerer, *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, Kluwer Academic/Plenum, **2002**, S. 101–119; b) Y. Li, J. Mlynar, S. Sarkanen, *J. Polym. Sci. Part B* **1997**, *35*, 1899–1910; c) H. Naegel, N. Eisenreich, J. Pfitzer, P. Elsner, E. Inone, W. Eckl, P. Eyerer, (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., Germany), DE19852029A1, **2000**; d) H. Naegel, P. Elsner, J. Pfitzer, W. Eckl, P. Eyerer, N. Eisenreich, (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., Germany), DE19852033A1, **2000**.
- [118] P. M. Cook, T. Sellers, *Lignin*, Bd. 397, (Hrsg.: W. G. Glasser, S. Sarkanen), American Chemical Society, Washington, D.C., **1989**, S. 324–333.
- [119] W. Thielemans, E. Can, S. S. Morye, R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 323–331.
- [120] P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, D. A. King, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 506–523.
- [121] J. H. Lora, W. G. Glasser, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 39–48.
- [122] a) G. Gellerstedt, E. Sjöholm, I. Brodin, *Open Agric. J.* **2010**, *4*, 119–124; b) D. A. Baker, N. C. Gallego, F. S. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 227–234.
- [123] a) C. D. Warren, „Future Lower Cost Carbon Fiber for Autos: International Scale-up & What is needed“: [http://www.speautomotive.com/SPEA\\_CD/SPEA2008/pdf/k/K2.pdf](http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2008/pdf/k/K2.pdf), **2008**; b) C. D. Warren, F. L. Paulauskas, F. S. Baker, C. C. Eberle, A. Naskar, *SAMPE J.* **2009**, *45*, 24–36.
- [124] S. Das, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2011**, *16*, 268–282.
- [125] a) F. S. Baker, (UT-Battelle, LLC), US20070142225A1, **2007**; b) S. Kubo, T. Yoshida, J. F. Kadla, *J. Wood Chem. Technol.* **2007**, *27*, 257–271; c) Q. Shen, T. Zhang, W.-X. Zhang, S. Chen, M. Mezgebe, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 989–994; d) K. Babel, K. Jurewicz, *Carbon* **2008**, *46*, 1948–1956.
- [126] S. Otani, Y. Fukuoka, K. Sasaki, (Nippon Kayaku Co., Ltd.), US3461082, **1969**.
- [127] Y. Fukuoka, *Jpn. Chem. Q.* **1969**, *5*, 63–66.
- [128] S. Mikawa, *Chem. Econ. Eng. Rev.* **1970**, *2*, 43–46.
- [129] A. M. Gould, (G.B. Tools and Components Exports Ltd.), GB1358164A, **1974**.
- [130] a) M. Mansmann, (Farbenfabriken Bayer AG), DE2118488A, **1972**; b) M. Mansmann, (Bayer AG), US 3723609, **1973**.
- [131] a) K. Sudo, K. Shimizu, (Forestry Experiment Station), JP62110922A, **1987**; b) K. Sudo, K. Shimizu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 127–134.
- [132] a) K. Sudo, K. Shimizu, N. Nakashima, A. Yokoyama, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *48*, 1485–1491; b) K. Sudo, K. Shimizu, (Forestry and Forest Products Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries), US5344921, **1993**.
- [133] Y. Uraki, S. Kubo, N. Nigo, Y. Sano, T. Sasaya, *Holzforchung* **1995**, *49*, 343–350.
- [134] a) Y. Uraki, S. Kubo, H. Kurakami, Y. Sano, *Holzforchung* **1997**, *51*, 188–192; b) Y. Uraki, A. Nakatani, S. Kubo, Y. Sano, *J. Wood Sci.* **2001**, *47*, 465–469.
- [135] S. Kubo, Y. Uraki, Y. Sano, *Carbon* **1998**, *36*, 1119–1124.
- [136] A. L. Compere, W. L. Griffith, C. F. Leitten, Jr., J. T. Shaffer, in *Int. SAMPE Tech. Conf.* **2001**, 1306–1314.
- [137] a) J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, W. Griffith, *Carbon* **2002**, *40*, 2913–2920; b) J. F. Kadla, S. Kubo, R. D. Gilbert, R. A. Venditti, *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, Kluwer Academic/Plenum, **2002**, S. 121.
- [138] J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1353–1355.
- [139] J. F. Kadla, R. D. Gilbert, R. A. Venditti, S. Kubo, (North Carolina State University), US20030212157A1, **2003**.
- [140] S. Kubo, J. F. Kadla, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 561–567.
- [141] T. Tanigami, L.-H. Zhu, K. Yamaura, S. Matsuzawa, *Sen'i Gakkaishi* **1994**, *50*, 53–61.
- [142] a) S. Kubo, R. D. Gilbert, J. F. Kadla, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* (Hrsg.: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal), CRC, Boca Raton, **2005**, S. 671–697; b) J. F. Kadla, S. Kubo, *Compos. Part A* **2004**, *35*, 395–400.
- [143] a) S. Kubo, J. F. Kadla, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6904–6911; b) S. Kubo, J. F. Kadla, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1437–1444.
- [144] S. Kubo, J. F. Kadla, *J. Polym. Environ.* **2005**, *13*, 97–105.
- [145] A. L. Compere, W. L. Griffith, C. F. Leitten, Jr., S. Petrovan, *SAMPE Conf. Proc.* **2004**, 2246–2254.
- [146] A. L. Compere, „Evaluation of Lignin from Alkaline-Pulped Hardwood Black Liquor“: <http://www.ornl.gov/info/reports/2005/3445605475900.pdf>, **2005**.

- [147] R. C. Eckert, (Weyerhaeuser Company), WO 2009/002784 A1, **2008**.
- [148] T. L. White, F. L. Paulauskas, T. S. Bigelow, (UT-Battelle, LLC), US7824495B1, **2010**.
- [149] a) N. C. Gallego, D. A. Baker, F. S. Baker, *SAMPE Conf. Proc.* **2009**, 1–6; b) F. S. Baker, „Low Cost Carbon Fiber from Renewable Resources“: [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2010/lightweight\\_materials/lm005\\_baker\\_2010\\_o.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2010/lightweight_materials/lm005_baker_2010_o.pdf), **2010**.
- [150] a) D. A. Baker, N. C. Gallego, F. S. Baker, „Carbon Fiber Production from a Kraft Hardwood Lignin“: [http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past\\_Meetings/BooksOfAbstracts/2008\\_Fall\\_Abstracts.pdf](http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past_Meetings/BooksOfAbstracts/2008_Fall_Abstracts.pdf), **2008**; b) D. A. Baker, D. P. Harper, J. J. Bozell, „Rapid Manufacture of Carbon Fiber from Organosolv Lignins“: [http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past\\_Meetings/BooksOfAbstracts/2011\\_Fall\\_Abstracts.pdf](http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past_Meetings/BooksOfAbstracts/2011_Fall_Abstracts.pdf), **2011**.
- [151] F. S. Baker, N. C. Gallego, D. A. Baker, *SAMPE Conf. Proc.* **2010**, 1–16.
- [152] D. A. Baker, F. S. Baker, N. C. Gallego, „Thermal Engineering of Lignin for Low-cost Production of Carbon Fiber“: [http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past\\_Meetings/BooksOfAbstracts/2009\\_Fall\\_Abstracts.pdf](http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past_Meetings/BooksOfAbstracts/2009_Fall_Abstracts.pdf), **2009**.
- [153] F. S. Baker, D. A. Baker, P. A. Menchhofer (UT-Battelle, LLC), US20110285049A1, **2011**.
- [154] C. Eberle, „Carbon Fiber From Lignin“: [http://www.cfcomposites.org/PDF/Breakout\\_Cliff.pdf](http://www.cfcomposites.org/PDF/Breakout_Cliff.pdf), **2012**.
- [155] D. A. Baker, D. P. Harper, T. G. Rials, „Carbon Fiber from Extracted Commercial Softwood Lignin“: [http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past\\_Meetings/BooksOfAbstracts/2012\\_Fall\\_Abstracts.pdf](http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past_Meetings/BooksOfAbstracts/2012_Fall_Abstracts.pdf), **2012**.
- [156] a) B. Wohlmann, M. Woelki, A. Ebert, G. Engelmann, H.-P. Fink, (Toho Tenax Europe GmbH; Fraunhofer-Gesellschaft zur Foerderung der Angewandten Forschung e.V.), WO2010081775A1, **2010**; b) A. Berlin, (Lignol Innovations Ltd.), WO2011097721A1, **2011**.
- [157] B. Wohlmann, M. Woelki, S. Stuesgen, (Toho Tenax Europe GmbH), WO2012038259A1, **2012**.
- [158] J. Luo, J. Genco, B. Cole, R. Fort, *BioResources* **2011**, 6, 4566–4593.
- [159] W. Qin, J. F. Kadla, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 126, 203–212.
- [160] W. Qin, J. F. Kadla, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 12548–12555.
- [161] O. Sevastyanova, W. Qin, J. F. Kadla, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 2877–2881.
- [162] a) E. Sjoeholm, G. Gellerstedt, R. Drougge, I. Brodin, (Innventia AB; Nordstroem, Ylva), WO2012112108A1, **2012**; b) Y. Nordström, I. Norberg, E. Sjoeholm, R. Drougge, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 1274–1279.
- [163] Y. Nordström, Ph.D. thesis, Luleå University of Technology (SE), **2012**.
- [164] A. Awal, M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 2765–2771.
- [165] M. J. Prauchner, V. M. D. Pasa, C. Otani, S. Otani, S. M. C. de Menezes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 1604–1611.
- [166] M. J. Prauchner, V. M. D. Pasa, S. Otani, C. Otani, *Carbon* **2005**, 43, 591–597.
- [167] a) I. Brodin, E. Sjoeholm, G. Gellerstedt, *Holzforchung* **2009**, 63, 290–297; b) A. L. Compere, W. L. Griffith, *Biofuels*, Bd. 581 (Hrsg.: J. R. Mielenz), Humana Press, New York, **2009**, S. 185–212.
- [168] a) S. E. Harton, S. V. Pingali, G. A. Nunnery, D. A. Baker, S. H. Walker, D. C. Muddiman, T. Koga, T. G. Rials, V. S. Urban, P. Langan, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 568–573; b) Y. Uraki, Y. Sugiyama, K. Koda, S. Kubo, T. Kishimoto, J. F. Kadla, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 867–872; *Biomacromolecules*; c) A. K. Sangha, L. Petridis, J. C. Smith, A. Ziebell, J. M. Parks, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2012**, 31, 47–54; d) L. Petridis, R. Schulz, J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20277–20287.
- [169] D. K. Seo, J. P. Jeun, H. B. Kim, P. H. Kang, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2011**, 28, 31–34.
- [170] a) P. J. Bissett, C. W. Herriott, (Weyerhaeuser NR Company), US20120003471A1, **2012**; b) S. P. Maradur, C. H. Kim, S. Y. Kim, B.-H. Kim, W. C. Kim, K. S. Yang, *Synth. Met.* **2012**, 162, 453–459; c) M. O. Seydibeyoglu, *J. Biomed. Biotechnol.* **2012**, 1–8; d) G. Husman, „Development and Commercialization of a Novel Low-Cost Carbon Fiber“: [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2012/lightweight\\_materials/lm048\\_husman\\_2012\\_o.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2012/lightweight_materials/lm048_husman_2012_o.pdf), **2012**.
- [171] A. Lehmann, H. Ebeling, H.-P. H. Fink, (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.), EP2524980A1, **2012**.
- [172] a) M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I. G. Loscertales, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4292–4296; b) R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, M. Lallave, I. G. Loscertales, A. Barrero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* **2010**, 48, 696–705; c) I. Dallmeyer, F. Ko, J. F. Kadla, *J. Wood Chem. Technol.* **2010**, 30, 315–329.
- [173] O. Hosseinaei, D. A. Baker, „Electrospun Carbon Nanofibers from Kraft Lignin“: [http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past\\_Meetings/BooksOfAbstracts/2012\\_Fall\\_Abstracts.pdf](http://www.thefibersociety.org/httpdocs/Assets/Past_Meetings/BooksOfAbstracts/2012_Fall_Abstracts.pdf), **2012**.
- [174] D. J. Johnson, I. Tomizuka, *Plast. Polym. Conf. Suppl.* **1974**, 6, 20–24.
- [175] I. Tomizuka, D. J. Johnson, *Yogyo Kyokai Shi* **1978**, 86, 186–192.
- [176] V. Davé, A. Prasad, H. Marand, W. G. Glasser, *Polymer* **1993**, 34, 3144–3154.
- [177] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. J. Rodríguez, *Carbon* **1996**, 34, 43–52.
- [178] M. J. Prauchner, V. M. D. Pasa, N. D. S. Molhallem, C. Otani, S. Otani, L. C. Pardini, *Biomass Bioenergy* **2005**, 28, 53–61.
- [179] J. L. Braun, K. M. Holtman, J. F. Kadla, *Carbon* **2005**, 43, 385–394.
- [180] M. Foston, G. A. Nunnery, X. Meng, Q. Sun, F. S. Baker, A. Ragauskas, *Carbon* **2013**, 52, 65–73.
- [181] I. Brodin, M. Ernstsson, G. Gellerstedt, E. Sjoeholm, *Holzforchung* **2012**, 66, 141–147.
- [182] I. Norberg, Y. Nordstroem, R. Drougge, G. Gellerstedt, E. Sjoeholm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 3824–3830.
- [183] F. Villeurbanne, *J. Polym. Sci.* **1972**, 16, 2991–3002.
- [184] S. Horiki, J. Iseki, M. Minobe, (Sumitomo Chemical Co.), US4070446, **1978**.
- [185] J. J. Dunbar, G. C. Weedon, T. Y. T. Tam, (Allied-Signal, Inc.), WO9203601A2, **1992**.
- [186] a) D. Zhang, *Proc. Am. Soc. Compos. Tech. Conf.* **1992**, 7, 249–257; b) S. G. Bhat, D. Zhang, *Miner. Met. Mater. Soc.* **1993**, 475–485; c) D. Zhang, S. G. Bhat, *Mater. Manuf. Processes* **1994**, 9, 221–235; d) D. Zhang, Q. Sun, *Proc. Am. Soc. Compos. Tech. Conf.* **1999**, 995–1003.
- [187] C. A. Leon y Leon, W. C. Schimpf, B. C. Hansen, C. W. Herren, A. Frame, P. W. Heatherley in *International SAMPE Technical Conference*, **2002**.
- [188] M. A. Hunt, T. Saito, R. H. Brown, A. S. Kumbhar, A. K. Naskar, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2386–2389.
- [189] E. A. Boucher, R. N. Cooper, D. H. Everett, *Carbon* **1970**, 8, 597–605.
- [190] H. Yokota, A. Kobayashi, J. Horikawa, A. Miyashita, (Sumitomo Chem. Co.), GB1406378, **1975**.
- [191] A. Nagasaka, H. Ashitaka, Y. Kusuki, D. Oda, T. Yoshinaga, (UBE Industries), US4131644, **1978**.
- [192] a) H. Ashitaka, Y. Kusuki, S. Yamamoto, Y. Ogata, A. Nagasaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 2763–2776; b) H. Ashitaka,



- H. Ishikawa, H. Ueno, A. Nagasaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 1853–1860.
- [193] a) A. Shindo, R. Fujii, I. Souma, (Agency of Industrial Science and Technologie, Tokyo), US 3427120, **1969**; b) M. Murakami, (Research development Cooperation of Japan, Mitsushita Elec. Ind.), US 4876077, **1989**.
- [194] a) K. Kawamura, G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.* **1970**, 5, 262–267; b) K. Kawamura, G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.* **1972**, 7, 1099–1112.
- [195] J. Economy, R. Y. Lin, *Appl. Polym. Symp.* **1976**, 29, 199–211.
- [196] J. G. Santangelo, (Celanese Corp.), US 3547584, **1970**.
- [197] H. Jiang, P. Desai, S. Kumar, A. S. Abhiraman, *Carbon* **1991**, 29, 635–644.
- [198] a) J. A. Newell, D. K. Rogers, D. D. Edie, C. C. Fain, *Carbon* **1994**, 32, 651–658; b) S. Purkayashita, P. Pandian, K. B. Dinesh, R. Shinde, N. R. Yelle, N. B. Timble, *Man-Made Fiber Year Book* **2010**, 25–27.
- [199] J. A. Newell, D. D. Edie, *Carbon* **1996**, 34, 551–560.
- [200] J. A. Newell, D. D. Edie, E. L. Fuller, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 825–832.
- [201] a) Y. Kaburagi, K. Yokoi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, *Tanso* **2005**, 217, 111–114; b) M. B. Vázquez-Santos, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J.-N. Rouzaud, E. Geissler, K. László, *Carbon* **2011**, 49, 2960–2970.
- [202] M. B. Vázquez-Santos, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J.-N. Rouzaud, C. rochas, E. Geissler, K. László, *J. Alloys Compd.* **2012**, 536, S464–S468.
- [203] M. B. Vázquez-Santos, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 95, 68–74.
- [204] M. B. Vázquez-Santos, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir* **2012**, 28, 5850–5860.
- [205] a) M. B. Vázquez-Santos, M. Beatriz, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Carbon* **2008**, 46, 825–828; b) M. B. Vázquez-Santos, A. Castro-Muñiz, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 116, 622–626.
- [206] a) D. E. Sliva, Q. G. Selley, (General Electric Co.), US3928516, **1975**; b) C. Krutchen, (General Electric Co.), US3852235, **1974**.
- [207] A. Mavinkurve, S. Visser, A. J. Pennings, *Carbon* **1995**, 33, 757–761.
- [208] H. M. Ezekiel, R. G. Spain, *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 19, 249–265.
- [209] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1988**.
- [210] W. P. Hoffman, W. C. Hurley, P. M. Liu, T. W. Owens, *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 1685–1694.
- [211] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and Char*, Cambridge University Press, New York, **1976**.
- [212] E. Fitzer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 357–364.
- [213] E. Fitzer, *Carbon* **1989**, 27, 621–645.
- [214] a) E. Fitzer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 375–386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 375–385; b) H. Böder, E. Fitzer, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 29–36.
- [215] S. C. Bennett, Ph.D. thesis, University of Leeds (UK), [http://etheses.whiterose.ac.uk/1034/1/uk\\_bl\\_ethos\\_518543.pdf](http://etheses.whiterose.ac.uk/1034/1/uk_bl_ethos_518543.pdf), **1976**.
- [216] A. Takaku, M. Shioya, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 4873–4879.
- [217] S. C. Bennett, D. J. Johnson, *Carbon* **1979**, 17, 25–39.
- [218] a) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7758–7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7640–7654; b) K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5546–5548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5436–5438; c) A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109; d) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Rith, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401; e) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183; f) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718–747; g) S. Yang, R. E. Bachman, X. Feng, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 116–128; h) S. B. Yang, X. L. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4905–4909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4795–4799; i) L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1472; j) Y. Zhu, D. K. James, J. M. Tour, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4924–4955.
- [219] E. Fitzer, F. Rozploch, *Carbon* **1988**, 26, 594–595.
- [220] W. Ruland, *J. Polym. Sci. Part C* **1969**, 28, 143–151.
- [221] A. Fourdeaux, R. Perret, W. Ruland in Proceedings of the International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications: Plastics and Polymer Conf. Supplement, **1971**, 57–67.
- [222] D. J. Johnson, *J. Phys. D* **1987**, 20, 286–291.
- [223] L. Fischer, W. Ruland, *Colloid Polym. Sci.* **1980**, 258, 917–922.
- [224] a) F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126; b) R. J. Nemanich, S. A. Solin, *Solid State Commun.* **1977**, 23, 417–420; c) R. Tsu, H. J. Gonzalez, C. I. Hernandez, *Solid State Commun.* **1978**, 27, 507–510.
- [225] D. Crawford, D. J. Johnson, *J. Microsc.* **1971**, 94, 51–62. 1.
- [226] F. R. Barnett, M. K. Norr in International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, **1974**.
- [227] S. C. Bennett, D. J. Johnson in 5th London International Carbon and Graphite Conference, London, **1978**.