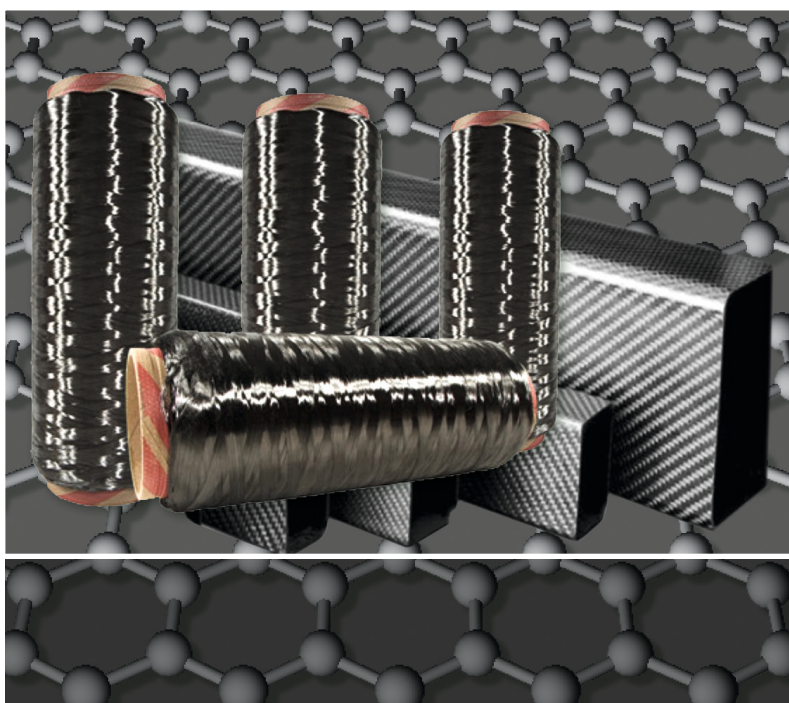


Hauke Lengsfeld
Hendrik Mainka
Volker Altstädt

Carbonfasern

Herstellung, Anwendung, Verarbeitung



HANSER

Lengsfeld/Mainka/Altstätt
Carbonfasern



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen
stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue
Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Hauke Lengsfeld
Hendrik Mainka
Volker Altstädt

Carbonfasern

Herstellung, Anwendung, Verarbeitung

HANSER

Die Autoren:

Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld, Schill + Seilacher „Struktol“ GmbH

Dr.-Ing. Hendrik Mainka, Volkswagen Group of America

Prof. Dr.-Ing. Volker Altstadt, Angewandte Wissenschaften (FAN) an der Universität Bayreuth

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2019 Carl Hanser Verlag München

www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Ulrike Wittmann

Herstellung: Jörg Strohbach

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Coverrealisierung: Stephan Rönigk

Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Druck und Bindung: Druckerei Hubert & Co GmbH und Co KG BuchPartner, Göttingen

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-45407-1

E-Book-ISBN: 978-3-446-46080-5

Die Autoren

■ Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld



Nach seinem Chemiestudium in Kiel und der Promotion am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth (Prof. Dr.-Ing. Altstädt) arbeitete Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld bei Airbus Operations GmbH als Material- und Prozessexperte in der Produktion für CFK-Großbauteile. Als Leiter des technischen Marketings und Vertriebs war er bei der Saertex Stade GmbH an der Entwicklung von CFK-Komponenten der A350XWB beteiligt. Bei der Hexcel Composites GmbH arbeitete er als Technical Support Manager für Zentraleuropa. In enger Zusammenarbeit mit weiteren Autoren entstand während dieser Zeit sein erstes

Buch über die Verarbeitung von Prepregs. Seit 2018 arbeitet er als Bereichsleiter für die Entwicklung von Epoxyprodukten bei der Schill+Seilacher „Struktol“ GmbH. Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld hält Vorlesungen zu Faserverbundwerkstoffen an verschiedenen Hochschulen.

■ Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt



Nach Abschluss seines Physikstudiums 1987 promovierte Volker Altstädt zum Dr.-Ing., zusammen mit Prof. Dr.-Ing. Ehrenstein, in dem Fach Maschinenbau in Kassel. Volker Altstädt arbeitete acht Jahre als Leiter der Abteilung für Polymere Physik in der Abteilung Polymer Entwicklung der BASF AG in Ludwigshafen. Seit 1995 ist er Professor für Kunststoff im Maschinenbau und Leiter der Abteilung für Polymere und Kunststoff-Verbunde an der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Seit Oktober 2000 ist Dr.-Ing. Volker Altstädt Professor in der Abteilung Kunststoff Ingenieurwissenschaften in der Fakultät für angewandte Wissenschaften (FAN) an der Universität Bayreuth.

■ Dr.-Ing. Hendrik Mainka



Nach dem Abschluss seines Studiums des Chemieingenieurwesens mit Vertiefung Molekulare und Strukturelle Produktgestaltung an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg promovierte Dr.-Ing. Hendrik Mainka an der Universität Bremen im Fach Produktionstechnik (Prof. Dr. Prof. Dr. Axel Herrmann – Fasereinstitut Bremen e. V. (FIBRE)).

Ab 2011 arbeitete Dr.-Ing. Hendrik Mainka bei Volkswagen in der Konzernforschung. In der Abteilung Werkstoffe und Fertigungsverfahren lag der Fokus auf alternativen Faserverstärkungen und automobilen Leichtbau. Im Jahr 2015 wechselte er zur Volkswagen Group of America, wo er seit 2016 den Bereich Product Innovation leitet. Hier liegen die Schwerpunkte der Arbeiten im Bereich automobiler Leichtbau in Faserverbundbauweise, Elektromobilität und Additive Manufacturing.

Dr.-Ing. Hendrik Mainka arbeitete zudem für ein Jahr am Oak Ridge National Laboratory, wo er an der Entwicklung von kostengünstigen automobilen Carbonfasern beteiligt war.

Vorwort

Laut des Composites-Marktberichts von CCEV und AVK wurde für das Jahr 2017 ein globaler Kohlenstofffaser Markt von etwa 70,5 Tsd. Tonnen ermittelt [1]. Mordor Intelligence erwartet für den Zeitraum 2018 bis 2023 eine jährliche Wachstumsrate von 13,45 % für Kohlenstofffasern. Im Vergleich zu anderen Fasern, z.B. Glasfasern mit mehreren Mio. Produktionstonnen pro Jahr bei einer Wachstumsrate von ca. 7,4 % [3], ist die Verbrauchsmenge an Kohlenstofffasern weltweit sehr gering aber das Mengenwachstum sehr hoch. Dafür sind die Anwendungen hoch innovativ und meistens getrieben von dem Ziel der Gewichtsreduktion. Dabei ist der Bedarf in der Luft- und Raumfahrt Industrie (36 %) und in der Automobilindustrie (24 %) am größten. Aber auch Windenergie- und Sportindustrie mit je 13 % und die Bauindustrie (5 %) sind wichtige Absatzmärkte [1].

Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel dieses Fachbuchs erstmalig mit dem Fokus auf moderne Kohlenstofffasern ein Fachbuch zur Faserverbundtechnologie zu präsentieren. Dieses konzentriert sich inhaltlich auf die individuellen Eigenheiten der Kohlenstofffaser vom Precursor für die Faser, dem Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozess, über die resultierende atomare Struktur bis zu den Eigenschaften. Die vielfältigen Wege von der Faser über den Roving zum Verbundwerkstoff und dessen Eigenschaften werden an vielen aktuellen Beispielen aus vielfältigen Industriezweigen diskutiert.

Nach einer kurzen Einleitung zur geschichtlichen Entwicklung der Kohlenstofffasern wird nachfolgend im *zweiten Kapitel* des Buchs zunächst das Atommodell für Kohlenstoffverbindungen erklärt, um für den Leser die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen (Diamand, C-Nanofaser, Fullerene etc.) verständlich darzustellen.

Das *dritte Kapitel* beschreibt ausführlich die Prozessschritte Precursor-Herstellung, Oxidative Stabilisierung und Carbonisierung/Graphitisierung. Wichtig für den Leser ist auch die Diskussion der Oberflächenbehandlung und des richtigen Sizing der Fasern. Sehr hilfreich für das Verständnis sind die vielen graphischen Darstellungen, die z.B. C-Fasern mit und ohne Schlichte darstellen, aber auch Vorstellungen zur Interphase anschaulich vermitteln.

An dieses Kapitel schließt sich in logischer Weise *Kapitel vier* an, welches sich mit dem Themengebiet der Analytik von C-Fasern und daraus hergestellten Rovings beschäftigt. Neben einer Darstellung der relevanten Normen werden aktuelle Testverfahren zur Charakterisierung und Klassifizierung des Verarbeitungsverhaltens von Kohlenstofffasergarnen bzw. -filamenten angesprochen. Prüfapparaturen werden anschaulich in Bildern dargestellt und z.B. Drapierfehler durch die Umformung anschaulich anhand von Fotos erklärt.

Eine besondere Stärke des Buches ist die Darstellung der Anwendungen von Kohlenstofffasern im *Kapitel fünf*. Aufgrund der hervorragenden und vielfältigen Eigenschaften von PAN-basierten Fasern werden diese in den unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt. Im Buch werden Anwendungsbeispiele der verschiedenen Fasertypen (PREOX- und Carbon-Faser) gegeben sowie die unterschiedlichen Aufmachungen (endlos, geschnitten, gemahlen) beispielhaft erläutert, diese findet man an anderer Stelle so praxisnah und reich bebildert kaum. Die Darstellung ist untergliedert nach den verschiedenen Fasertypen und umfasst das breite Spektrum der Fertigungsmethoden, dies sind beispielsweise:

- Anwendungen in der Luftfahrt;
- Automobilstrukturen aus CFK, auf Basis von Multiaxialgelegen;
- Anwendungen PrimeTex-Gewebe für Wintersport-Ski;
- Carbon-Kurzfasern für Estrichbeton oder in einem 3D-gedruckten Lüftergehäuse.

Da die C-Faser Herstellung sehr energieintensiv ist, kann man heute nicht mehr über Werkstoffe reden ohne deren Recycling und deren Carbon-Footprint in der Lifecycle-Analyse anzusprechen. Das *Kapitel sechs* widmet sich daher einer aktuellen Bestandsaufnahme zum C-Faser-Recycling und dem Thema Nachhaltigkeit. Auch hier wird wieder nach den unterschiedlichen Aufmachungen (endlos, geschnitten, gemahlen) bei der Beschreibung der verschiedenen Recyclingwege unterschieden. Neben dem eigentlichen Recyclingkreislauf für C-Fasern werden auch die Herausforderungen bei der Abfallaufbereitung angesprochen und Wege aufgezeigt aus einem Materialmix, aus verschiedenen Reststoffen als Eingangsgröße, durch thermische, chemische oder mechanische Verfahren zu einer energetischen oder besser zu Recyclathalbzeugen (Mehl, Kugeln oder Granulat) zu kommen, die in vielfältigen im Buch aufgezeigten Anwendungen zu einer nachhaltigen Sekundärnutzung führen. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das Recycling von kohlenstoffhaltigen Abfällen aller Art sowie die damit verbundene Rückgewinnung von qualitativ hochwertigen Kohlenstofffasern (rCF) im industriellen Maßstab gelöst ist und im zunehmenden Maße angewandt wird.

Trotzdem bleiben noch Herausforderungen um den Einsatz der C-Fasern erweitern zu können. Diese sind hauptsächlich vom hohen Preis der Faser getrieben. Im *Kapitel sieben* werden unterteilt nach Precursorkosten, Energiekosten und Investitionskosten für Anlagen zukünftige Verbesserungspotentiale aufgezeigt.

Zusammenfassend kann das Fachbuch als Handbuch, als Lehrbuch und als Nachschlagewerk für den Praktiker eingesetzt werden. So werden die physikalischen Grundlagen der Kohlenstofffasern die Herstellungsprozesse, deren werkstoffliche und prozesstechnischen Grundlagen, mit starkem Praxisbezug vermittelt. Das Fachbuch will auch an den Schnittstellen der C-Fasertechnologie zu den Halbzeugen und daraus hergestellten Bauteilen einen Beitrag leisten und hier die erforderlichen Brücken zwischen Struktur/Fertigung und Eigenschaften schlagen. In die Zukunft weisend werden wichtige Entwicklungen im Bereich des Recyclings und der Energieeffizienz der modernen C-Faserverbund-Technologie im Buch aufgezeigt.

Volker Altstädt

Bayreuth, im Februar 2019

Literatur zum Vorwort:

- [1] Michael Sauer, Michael Kühne: Der globale CF- und CC-Markt, (CCeV), Der GFK-Markt Europa – Dr. Elmar Witten (AVK)
- [2] Mordor Intelligence, Studie Carbon Global Fiber Market: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-carbon-fiber> (Stichwort: market-industry), Abrufdatum Februar 2019
- [3] Report Linker: <https://www.reportlinker.com/p05176097/Global-Glass-Fiber-Market.html>, Abrufdatum: Februar 2019

Danksagung

Wir bedanken uns sehr herzlich bei allen, die uns bei der Erstellung dieses Buches unterstützt haben.

Beim Carl Hanser Verlag möchten wir uns für die Möglichkeit zur Veröffentlichung dieses Buches bedanken, insbesondere bei Frau Ulrike Wittmann für die Gestaltung und Formatierung der Kapitel.

Wir danken ganz persönlich:

- Roland Bernicke, Tejin Carbon Europe;
- Jörg Heubischl, AFF;
- Thomas Neumeyer, Neue Materialien Bayreuth und
- Daniel Stelzl, MT Aerospace.

Weiter bedanken wir uns bei den Firmen Karl-Meyer AG, Oak Ridge National Laboratory, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, FACC AG, Airbus Operations GmbH, Hexcel Composites GmbH, den National Oak Ridge Labs und vielen anderen für die sachdienlichen Hinweise, die anregenden Diskussionen und das Bildmaterial.

Ein besonderer Dank gilt den Firmen Tejin Carbon Europe GmbH, Textechno GmbH, Audi AG und Brose Fahrzeugteile GmbH & Co, die wichtige Teile des Bildmaterials zur Verfügung gestellt haben.

Danke sagen wollen wir auch unseren Familien für ihre Geduld.

Abkürzungsverzeichnis

AFP	Automated-Fiber-Placement
AM-Faser	Advanced-Modulus-Faser
ATL	Automatic-Tape-Laying
BMC	Bulk-Moulding-Compound
CF	Carbonfaser, Kohlenstofffaser
CFC	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CPT	Cured-Ply-Thickness, Dicke einer ausgehärteten Einzellage
CSiC	Kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid
CVD	Chemical-Vapour-Deposition
DFP	Dry-Fiber-Placement
FAW	Fiber-Aerial-Weight, Faserflächengewicht
Filamente	Feine Einzelfasern in einem Garnbündel
FMA	Faser-Matrix-Haftung
FVC	Fiber-Volume-Content, Faservolumengehalt im Faserverbundbauteil
HT-Faser	High-Tensile-Faser, hochzugfeste Faser
IM-Faser	Intermediate-Modulus-Faser, Zwischenmodul-Faser
K-Zahl	Anzahl Filamente in einem Garnbündel in 1000 Stück
MAG	Multiaxialgelege
MPP	Mesophasenpech
NCF	Non-Crimped-Fabric, siehe auch MAG (Multiaxialgelege)
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PREOX	PPROXidized-Fiber, voroxidierte Faser

Prepreg	Vorimprägniertes Fasermaterial, PREimPREGnated Fibers
rCF	Recycelte Carbonfaser
RTM6	Luftfahrt-qualifiziertes Epoxidharzsystem
SMC	Sheet-Moulding-Compound
Tow	Bündel von Kohlenstoffaser-Filamenten, siehe auch Roving und Filament
UD-	unidirektional-
UHM-Faser	Ultra High Modulus Faser
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Die Autoren	V
Vorwort	VII
Danksagung	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Kohlenstoff und seine Eigenschaften	5
2.1 Struktur des Kohlenstoffatoms und Atommodell des Kohlenstoffs	6
2.1.1 <i>Rutherfordsches</i> und <i>Bohrsches</i> Atommodell	6
2.1.2 Atomorbitale und Hybridisierung	8
2.2 Modifikationen des Kohlenstoffs	10
2.3 Erscheinungsformen des Kohlenstoffs	12
2.3.1 Diamant – die Diamant-Struktur (sp^3)	13
2.3.2 Graphit – die Graphit-Struktur (sp^2)	14
2.3.3 Dreifachbindung (sp^1)	14
2.3.4 Weitere Formen des Kohlenstoffs	14
2.3.4.1 Fullerene	15
2.3.4.2 Carbo-Nano-Tubes	15
2.3.4.3 Carbon-Black	15
2.3.4.4 Aktivkohle	15
2.3.4.5 Kohlenstoff-Fasern	16
3 Kohlenstofffasern	19
3.1 Precursor-Herstellung	20
3.1.1 Nassspinnen (Wet-Spinning)	21
3.1.2 Schmelzspinnen (Melt-Spinning)	23

3.1.3	Precursor	24
3.1.3.1	Polyacrylnitril (PAN)	24
3.1.3.2	Mesophasen-Pech	26
3.1.3.3	Weitere Precursoren	27
3.2	Herstellung von Kohlenstofffasern	28
3.2.1	Precursor-Stabilisierung/Stabilisierungsprozess	29
3.2.2	Carbonisierung und Graphitisierung	33
3.3	Oberflächenbehandlung und Faserschlichte	36
3.3.1	Sizing (Präparation)	38
3.3.2	Sizing-Level und Sizing-Typen	42
3.4	Eigenschaften und Typen	45
3.4.1	Eigenschaften von Kohlenstofffasern	45
3.4.2	Kohlenstofffaser-Typen	54
3.5	Hersteller und Kosten	60
3.5.1	Hersteller von Precursoren & Carbonfasern	60
3.5.2	Herstellkosten	62
3.5.3	Herstellungskapazitäten	65
3.5.4	Anbieter von Prozesstechnologien	69
4	Charakterisierung von Kohlenstofffasern	81
4.1	Prüfverfahren am trockenen Garn	83
4.1.1	Dichte-Bestimmung	83
4.1.2	Bestimmung der linearen Dichte	85
4.1.3	Bestimmung des Filamentdurchmessers	86
4.1.4	Bestimmung des Präparationsmassenanteils	87
4.1.5	Bestimmung mechanischer Kennwerte am trockenen Garn	88
4.1.6	Roving-Test	89
4.1.7	Drape-Test	90
4.1.8	Oberflächenaktivität und Imprägnierfähigkeit	92
4.2	Prüfverfahren am imprägnierten Garn	93
4.2.1	Bestimmung der Zugfestigkeit	93
4.2.2	Faser-Matrix-Anbindung	94
4.2.2.1	Prüfung mittels Pull-Out-Test	95
4.2.2.2	Prüfung mittels Push-Out-Test	98
4.2.2.3	Fragmentierungstest	99
4.2.2.4	Broutman-Test	100
4.2.2.5	Prüfung im Rasterelektronen-Mikroskop	100

4.3	Spektroskopische Prüfverfahren für Kohlenstofffasern	101
4.3.1	Chemische Charakterisierung von Kohlenstofffasern und ihrer Precursoren	102
4.3.1.1	Elementaranalyse	102
4.3.1.2	Massenspektroskopie	103
4.3.1.3	Kernresonanzspektroskopie – NMR	104
4.3.1.4	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie, IR-Spektroskopie	105
4.3.2	Chemische Strukturaufklärung von Kohlenstofffasern	106
4.3.2.1	Raman-Spektroskopie	106
4.3.2.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, XPS	109
5	Anwendungen von Carbonfasern	113
5.1	Einleitung	113
5.2	Trockene Faserhalbzeuge	115
5.2.1	PREOX-Fasern	115
5.2.2	Kohlenstoff-Fasern	117
5.2.2.1	Kohlenstoff-Fasern, endlos	117
5.2.2.2	Kohlenstoff-Fasern, geschnitten oder gemahlen	134
5.3	Vorimprägnierte Faserhalbzeuge	142
5.3.1	Anwendungen UD-Prepreg (Thermoset)	143
5.3.2	Anwendungen Gewebe- und Gelege-Prepreg (Thermoset)	144
5.3.3	Anwendung C-SMC/C-BMC	148
5.3.4	Anwendung Organotapes	150
5.3.5	Anwendung Organoblech	152
6	Recycling & Nachhaltigkeit	155
6.1	Einleitung	155
6.2	Recycling-Kreislauf und Herausforderungen	159
6.2.1	Herausforderungen an Prozess und Anlagen	161
6.2.2	Herausforderung Faserqualität	163
6.3	Herausforderung Abfallaufbereitung	169
6.4	Recyclingverfahren für Kohlenstofffasern und CFK	172
6.4.1	Mechanische Zerkleinerung	172
6.4.2	Pyrolyse-Verfahren	173
6.4.3	Wirbelschicht-Verfahren	175
6.4.4	Solvolyse	177
6.4.5	Chemische Direktnutzung	178
6.4.6	Elektrodynamische Fragmentierung	179

6.4.7	Neue Verfahren	180
6.4.8	Übersicht und Vergleich der Verfahren	181
6.4.9	Gefährdungen und Gesundheitsaspekte	182
6.5	rCF-Produkte und Anwendungen	183
6.6	Anbieter	188
6.7	Herausforderungen und Trend	189
7	Neue Entwicklungen	193
7.1	Alternative Precursoren	195
7.1.1	Polyethylen	195
7.1.2	Zellulose	196
7.1.3	Lignin	198
7.1.4	Textiles PAN	202
7.1.5	Lignin/PAN-Blends	202
7.1.6	Nanofasern und Kohlenstoff-Nanoröhrchen	203
7.2	Alternative Prozesse	203
7.2.1	Plasma-Oxidation	204
7.2.2	Einsatz von Additiven	204
7.2.3	Erdgas-Brenner	205
7.3	Ausblick	205
Index		209

Einzigkeit

Kohlenstofffasern oder Carbonfasern zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften aus. Ihre Festigkeit ist vergleichbar mit Hochleistungsstahl; ihre Steifigkeit ist höher als die von allen bekannten Metallen, Keramiken oder Polymeren. Selbst ihre thermische und elektrische Leitfähigkeit übertrifft die vergleichbarer Materialien (vgl. *Kapitel 3*). Die Einzigartigkeit der Eigenschaften von Carbonfasern wird umso deutlicher, wenn man die Festigkeit oder Steifigkeit durch die Materialdichte dividiert und so die spezifischen Eigenschaften erhält. Kein anderes bekanntes Material kann derzeit mit diesem Ergebnis konkurrieren [1–1].

Geschichte

Carbonfasern sind ein synthetisches Produkt, deren Geschichte im Jahr 1879 mit der Erfindung der ersten Glühfadenlampe durch *Thomas Edison* begann. In der Absicht die bereits bekannte Lichtbogenlampe zu verbessern, hatte Edison mit feinen Baumwoll- und Bambusfasern experimentiert und diese unter hohen Temperaturen pyrolysiert (carbonisiert). Die entstandenen Kohlefäden wiesen eine gute elektrische Leitfähigkeit und Stabilität für die Anwendung in Glühlampen aus, wurden aber aufgrund der einfacheren Herstellbarkeit bald durch Wolframfäden für diese Anwendung abgelöst, so dass das Interesse zunächst wieder sank [1–2].

Die moderne Ära der Carbonfasern begann erst in den 1950iger und 1960iger Jahren, in denen grundlegende Arbeiten zur Entwicklung Charakterisierung erster Kohlenstofffasern auf Polyacrylnitril (PAN)-, Pech-, Viskose- und Rayon-Basis vor allem in den Entwicklungslaboren von Union Carbide und DuPont durchgeführt wurden. Man hatte entdeckt, dass durch die Pyrolyse kohlenstoffreicher Materialien eine orientierte Graphitstruktur entstand, die sehr hohe E-Modul und Festigkeitswerte aufwies, was sich in praktischen Versuchen an sogenannten Graphitwhiskern nachweisen ließ. Unter Whiskern versteht man fadenförmige Einzelkristalle mit anisotropem Gitteraufbau [1–3]. Bald wurde von mehreren Entwicklern voneinander unabhängig die Notwendigkeit der Verstreckung der Faser unter hohen Temperaturen ($> 2800\text{ °C}$) erkannt, um die Eigenschaften, insbesondere das E-Modul, weiter zu

verbessern. Hierdurch ließen sich bis zu 10-fach höhere Steifigkeiten als ohne den Streckprozess erzielen. Eine der ersten kommerziellen Fasern von Union Carbide war die „Thornel-25“. Dieser Handelsname leitet sich von der nordischen Gottheit *Thor* („Stärke“) ab.

Zu Beginn der 1960iger Jahre konnten japanische Wissenschaftler in einer Studie erfolgreich die Herstellung von Hochmodulfasern bzw. hochsteifen Fasern auf Basis von Polyacrylnitril (PAN) als sogenannte Precursoren zeigen. Frühere Versuche US-amerikanischer Wissenschaftler waren hier gescheitert. Das Geheimnis hinter dieser Entwicklung waren verbesserte PAN-Precursoren, deren chemische Struktur (sogenannte Backbone) nach der Carbonisierung Grund für die exzellenten Eigenschaften war. In der gleichen Zeit gelang es englischen Wissenschaftlern ebenfalls hochmodulige Fasern auf PAN-Basis zu entwickeln, die alsbald kommerzialisiert wurden. All diese Entwicklungen sind die Grundlage für die heute verwendeten Carbonfasern. Durch die zunehmende Anwendung und Weiterentwicklung konnten die Herstellungskosten in den vergangenen 35 Jahren durch neue Verfahren und Rohstoffe drastisch reduziert werden [1–4].

Seit etwa dem Jahre 2010 fokussieren sich Forschung und auch anschließende Kommerzialisierung auf neue Precursoren wie z.B. Lignin und textiles PAN auf der einen Seite, wie auch Maßnahmen zur Energieeffizienz auf der anderen Seite (Plasma-Oxidation, Mikrowellen-Ofen) [1–5]. Die Kommerzialisierung dieser neuen Technologien treiben innovative Startups voran, wie z.B. *LeMond Composites*, *RMX* und *4M* [1–6] [1–7] [1–8].

Aktuelle Anwendungen

Carbonfasern werden aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften in verschiedensten Industriebereichen eingesetzt. Die Beispiele reichen hier von Siliziumcarbid-Bremsscheiben für Flugzeuge und Sportwagen, über Tanks für Feststoffraketen für die Raumfahrt, Wasserstoff-Tanks und strukturelle Bauteile für Automobile, bis hin zu Anwendungen in der Bauindustrie und Sportartikeln. Ausführlich werden diese und weitere Beispiele in Kapitel 5 behandelt.

Recycling

Kohlenstofffaserhaltige Abfälle fallen entlang der Produktion, Verarbeitung und Nutzung von Carbonfasern und daraus hergestellten CFK-Bauteilen in unterschiedlichen Stadien und Erscheinungsformen an. Verfahren für das Recycling sind z.B. die Pyrolyse, das Wirbelschichtverfahren sowie die Solvolyse und die chemische Direktnutzung. Die dabei auftretenden Herausforderungen und der erzielbare Nutzen sind in Kapitel 6 ausführlich beschrieben.

Zukünftige Trends

Zukünftige Anwendungen von Carbonfasern liegen im Bereich der additiven Fertigung (z. B. Big-Area-Additive-Manufacturing) aber auch breitere Anwendungen im Automobilbau und in konsumentennahen Bereichen erscheinen denkbar, wenn die Preise für Carbonfasern wie prognostiziert weiter fallen. Voraussetzung dafür wird aber die erfolgreiche Kommerzialisierung von neuen Precursoren und Konversions-technologies für die Herstellung von Carbonfasern sein.

Literatur zu Kapitel 1

- [1-1] *Handbook of Composites*, 2. Auflage, edited by S.T. Peters, Chapman&Hall 1998, ISBN 0-412-54020-7
- [1-2] T. Edison; US 470925 1880-03-15
- [1-3] *Faserverbundbauweisen*, M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Springer Verlag 1995, ISBN3-540-58645-8
- [1-4] *High Performance Carbon Fibers*, National Historic Chemical Landmarks of American Chemical society, September 2003, <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>
- [1-5] H. Mainka, O. Täger, E. Körner, L. Hilfert, S. Busse, F.T. Edelman, A.S. Herrmann, *Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber*; Journal of Materials Research and Technology; Volume 4, Issue 3, July-September 2015, Pages 283-296
- [1-6] Le Mond: <http://lemond.cc/>, Abrufdatum Februar 2019
- [1-7] RMX Technologies: <http://www.rmstechnologies.net/>, Abrufdatum Februar 2019
- [1-8] 4M: <http://4mio.com/>, Abrufdatum Februar 2019

2

Kohlenstoff und seine Eigenschaften

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoff. Dazu werden die Struktur des Kohlenstoffatoms und sein Atommodell erläutert, sowie die drei möglichen Modifikationen des Kohlenstoffs erklärt. Eine kurze Übersicht der Erscheinungsformen des Kohlenstoffs verknüpft die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoff auf molekularer Ebene mit den makroskopischen Eigenschaften der jeweiligen Erscheinungsform.

Im Periodensystem steht Kohlenstoff mit einer molaren Masse von 12,011 g/mol an sechster Stelle. Kohlenstoff hat 7 Isotope, von denen ^{12}C mit 98,89 % und ^{13}C mit 1,108 % die beiden häufigsten und einzig stabilen Isotope sind. Die Isotope ^{10}C , ^{11}C , ^{14}C , ^{15}C und ^{16}C sind radioaktiv, d. h. sie zerfallen unter Emission von β -Strahlung, welche entweder negativ (Elektron) oder positiv (Positron) sein kann [2-1].

Kohlenstoff kommt in der Natur sowohl in gediegener (reiner) Form (z. B. Diamant, Graphit, Fullerene) als auch chemisch gebunden (z. B. in Form von Carbiden, Carbonaten, Kohlenstoffdioxid, Erdöl, Erdgas und Kohle) vor. Aufgrund seiner besonderen Elektronenkonfiguration (Abschnitt 2.1.2) besitzt Kohlenstoff die Fähigkeit zur Bildung komplexer Moleküle und weist von allen chemischen Elementen die größte Vielfalt an chemischen Verbindungen auf. Diese Komplexität zeigt sich auch in der Allotropie des Kohlenstoffs mit seiner Vielzahl an Verbindungen und ihren spezifischen Eigenschaften (Abschnitt 2.3). So ist zum Beispiel Diamant das härteste bekannte Material, während Graphit relativ weich ist.

Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff bilden mit einer Variantenvielfalt von über sechs Millionen bekannten Verbindungen die Grundlage der organischen Chemie [2-2].

■ 2.1 Struktur des Kohlenstoffatoms und Atommodell des Kohlenstoffs

Im Laufe der Geschichte wurde das Atommodell des Kohlenstoffs ständig verbessert und erweitert. Die Bandbreite reicht angefangen vom *Thomsonschen* Atommodell, nach dem das Atom aus gleichmäßig verteilter Masse und positiver Ladung besteht, in denen sich die Elektronen bewegen, bis hin zum Hybridorbitalmodell, welches rechnerisch aus einer Linearkombination der Wellenfunktionen der grundlegenden Atomorbitale abgeleitet wurde.

In diesem Kapitel werden daher das *Rutherfordsche* sowie *Bohrsche* Atommodell und das Hybridorbitalmodell kurz betrachtet, um die möglichen Modifikationen des Kohlenstoffs verständlicher zu machen.

Das *Rutherfordsche* Atommodell ist ein Atommodell, das 1911 von *Ernest Rutherford* aufgestellt wurde. Es korrigiert das bis dahin gültige *Thomsonsche* Atommodell.

Das *Bohrsche* Atommodell wiederum baut auf dem *Rutherfordschen* auf und bildet damit die Grundlage für die Atomorbitale und Hybridisierung des Kohlenstoffs, welche in Abschnitt 2.1.2 erläutert werden.

2.1.1 *Rutherfordsches* und *Bohrsches* Atommodell

Unter Verwendung der nach ihm benannten Streuformel leitete *Rutherford* aus Experimenten Werte für die Größe und Ladungsverteilung verschiedener Elemente ab. Dabei kam er zu dem Schluss, dass die enorme elektrische Feldstärke, die für die gemessene starke Ablenkung von Alpha-Teilchen erforderlich ist, nur unter der Annahme erklärbar ist, dass die positive Ladung des Atoms vollständig in einem kompakten Atomkern konzentriert ist, dessen Radius um ca. einen Faktor 3000 kleiner als der Atomradius ist.

Zur Erklärung der elektrischen Neutralität von Atomen ging *Rutherford* davon aus, dass der Atomkern von Elektronen umgeben wird, wobei die Gesamtanzahl der Elektronen pro Atom genau der Kernladungszahl entspricht. Über die räumliche Verteilung der Elektronen ließen sich allerdings aus den Experimenten keine Informationen ableiten, da die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse nicht in nachweisbarem Umfang zur Ablenkung der Alphastrahlen beitragen [2–3].

Rutherford entwickelte kein eigenes Modell der elektronischen Struktur von Atomen, er zitierte lediglich *Nagaokas* „Saturnmodell des Atoms“, um seine Abschätzung der Kernladungszahl zu plausibilisieren [2–4].

Die physikalischen Eigenschaften der subatomaren Partikel sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Physikalische Eigenschaften subatomarer Partikel [2–5]

Name	Masse in kg	Relative Ladung	Ladung in C
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0	0
Elektron	$0,911 \cdot 10^{-31}$	-1	$-1,6 \cdot 10^{-19}$

Ein Problem des *Rutherford'schen* Atommodells besteht in der Erklärung von Emission und Absorption von Energiequanten: Mit dem Modell von *Rutherford* kann keine Erklärung für die so genannten Spektrallinien diverser Gase gegeben werden. Es wird daher durch das *Bohr'sche* Atommodell abgelöst, das den Elektronen unterschiedliche Energieniveaus zuordnet.

Bohr formulierte ein neues Modell, indem er das *Rutherford'sche* Modell um drei Postulate erweiterte. Sie lauten [2–6] [2–7]:

- Elektronen bewegen sich auf stabilen Kreisbahnen um den Atomkern. Anders als es die Theorie der Elektrodynamik vorhersagt, strahlen die Elektronen beim Umlauf keine Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab.
- Der Radius der Elektronenbahn ändert sich nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. Bei diesem Quantensprung wird elektromagnetische Strahlung abgegeben (oder aufgenommen), deren Frequenz sich aus dem von *Max Planck* entdeckten Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz von Licht ergibt.
- Elektronenbahnen sind nur stabil, wenn der Bahndrehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches des *Planck'schen* Wirkungsquantums ist.

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht das *Bohr'sche* Atommodell des Kohlenstoffs:

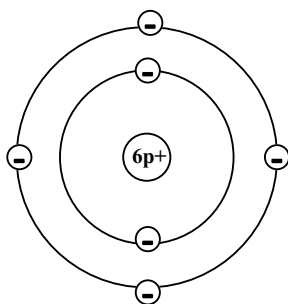


Bild 2.1 Das *Bohr'sche* Atommodell des Kohlenstoffs

2.1.2 Atomorbitale und Hybridisierung

Orbitale sind Einzelelektronen-Wellenfunktionen (meist mit ϕ oder ψ (kleines Psi) abgekürzt) in der Quantenmechanik. Das Betragsquadrat einer Wellenfunktion wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons interpretiert. Im Orbitalmodell existieren keine Kreisbahnen wie im Atommodell von *Niels Bohr*. Vielmehr brachten Entwicklungen der Quantenmechanik die Erkenntnis, dass der genaue Aufenthaltsort der Elektronen aufgrund der Unschärferelation von *Werner Heisenberg* nicht exakt, sondern nur ihre Verteilung stochastisch beschrieben werden kann.

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen mit dem Abstand vom Atomkern asymptotisch gegen null geht und sich bis ins Unendliche erstreckt, wählt man als Orbital den Aufenthaltsraum, in dem sich das betrachtete Elektron mit ca. 90% Wahrscheinlichkeit aufhält. Man erhält damit Räume, die ungefähr der Größe der Atome entsprechen. Die Abstände der größten Wahrscheinlichkeiten innerhalb der Orbitale, ein Elektron anzutreffen, entsprechen den von *Niels Bohr* errechneten Bahnabständen.

Orbitale werden anhand der vier Quantenzahlen n , l , m_l und s klassifiziert, wobei gilt [2–8]:

- n (*Hauptquantenzahl*, Wertebereich: $n = 1, 2, 3, \dots$) beschreibt das Hauptenergieniveau, welches ein Elektron besitzt. Es entspricht gewissermaßen der Schale bzw. Kreisbahnen n des *Bohrschen* Atommodells.
- l (*Nebenquantenzahl*, *Bahndrehimpulsquantenzahl*, Wertebereich: $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$) beschreibt den Bahndrehimpuls des Elektrons.
- m_l (*Magnetquantenzahl*, Wertebereich: $m_l = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, +(l - 1), +l$) beschreibt die räumliche Ausrichtung, die das Orbital bezüglich eines äußeren Magnetfeldes einnimmt.
- s (*Spin(Magnet)quantenzahl*, $s = +1/2$ oder $s = -1/2$) Ihre Existenz deutet man als Betrachtungswinkel (Spin) ($1/2$: 720-Grad-Symmetrie) der Elektronen.

Die Orbitale zu den verschiedenen Nebenquantenzahlen haben charakteristische (grobe) Formen, die auch bei höheren n -Werten qualitativ erhalten bleiben. Jeder Nebenquantenzahl wird aus historischen Gründen ein bestimmter Buchstabe zugeteilt:

Tabelle 2.2 Charakteristische Form der Atomorbitale

Name	Ausgeschrieben	Nebenquantenzahl	Aussehen
s-Orbital	sharp	$l = 0$	radialsymmetrisch
p-Orbital	principal	$l = 1$	hantelförmig in den drei Raumachsen
d-Orbital	diffuse	$l = 2$	gekreuzte Doppelhantel
f-Orbital	fundamental	$l = 3$	rosettenförmig

Die Orbitale charakterisieren streng genommen nur die möglichen Eigenzustände der Elektronen-Wellen, wie sie in Ein-Elektronensystemen, wie z. B. Wasserstoffatom H oder Heliumionen He^+ usw. vorkommen. Die zu den Orbitalen gehörigen Wellenfunktionen ergeben sich aus der stationären *Schrödinger* Gleichung eines Ein-Elektronensystems. Trotz dieser Einschränkung reicht allerdings die Kenntnis der groben Form der Orbitale, die auch in Mehrelektronensystemen erhalten bleibt, um viele qualitative Fragen zum Aufbau von Stoffen zu beantworten [2–9].

Einige Symmetrien von chemischen Bindungen scheinen den charakteristischen Formen der Orbitale zu widersprechen. Diese Bindungssymmetrien werden erst durch die Bildung von Hybrid-Orbitalen verständlich. Dabei handelt es sich um Orbitale, die in Mehrteilchenwellenfunktionen auftreten.

Ein Hybrid-Orbital ist ein Orbital, das rechnerisch aus einer Linearkombination der Wellenfunktionen der grundlegenden Atomorbitale entsteht. Diesen Modellierungsvorgang nennt man Hybridisierung der Orbitale. Das Konzept wurde von *Linus Pauling* um 1931 entwickelt [2–10].

Die durch die Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der jeweiligen Elektronen erzeugten Orbitale stimmen nicht immer mit den aufgrund chemischer Eigenschaften zu vermutenden Formen überein. So stellt man fest, dass das Kohlenstoffatom in der äußeren Elektronenschale zwei s- und zwei p-Elektronen besitzt. Dementsprechend müssten diese Orbitale bei den C-H-Bindungen im Methan (CH_4) zu unterschiedlichen Bindungen führen. Tatsächlich stellt man aber fest, dass die vier Bindungen gleichartig und nicht unterscheidbar sind. Dies kann man durch sp^3 -Hybridisierung erklären: Das doppelt besetzte, kugelförmige s-Orbital wird mit den hantelförmigen p-Orbitalen (zwei einfach besetzt, eins unbesetzt) zu vier gleichen, keulenförmigen sp^3 -Hybridorbitalen kombiniert, die mit je einem Elektron besetzt sind. Diese richten sich tetraedisch im Raum aus und bilden mit den s-Elektronen des Wasserstoffs gleichartige Atombindungen. Das so entstandene Modell entspricht den beobachteten Eigenschaften des Methans [2–11].

■ 2.2 Modifikationen des Kohlenstoffs

Das Modell der Atom- und Molekülorbitale veranschaulicht, wie es zu der unterschiedlichen Ausprägung der Erscheinungsformen des Kohlenstoffs kommt.

Kohlenstoff besitzt sechs Elektronen. Nach dem Schalenmodell (vgl. *Bohrsches Atommodell* siehe Abschnitt 2.1.1) besetzen zwei Elektronen die innere 1s-Schale. Das 2s-Niveau der zweiten Schale nimmt ebenfalls zwei Elektronen auf, zwei weitere das $2p_x$ - und $2p_y$ -Niveau. Nur die vier äußeren Elektronen der zweiten Schale treten chemisch in Erscheinung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einem s-Niveau ist kugelförmig. In einem p-Niveau ist sie anisotrop oder wird oft als hantelförmig bezeichnet. Die Elektronen besetzen einen hantelförmigen Raum, jeweils eine Hantelhälfte links und rechts vom Zentrum entlang der x-Achse, wenn man sich das Atom im Zentrum eines kartesischen Koordinatensystems platziert vorstellt. Senkrecht dazu stehen das p_y - und p_z -Orbital (gemäß y- und z-Achse). Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht die s und p Orbitale des Kohlenstoffs schematisch.

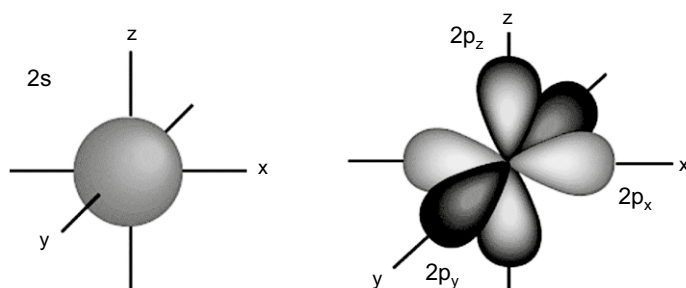


Bild 2.2 Atomorbitale – Räumliche Darstellung von 2s- und 2p-Orbitalen [2–2]

Das Kohlenstoffatom hat wie gesagt sechs Elektronen. Die ersten beiden Elektronen besetzen mit entgegengesetztem Spin das 1s-Orbital (Energie-Prinzip, *Pauli-Prinzip*), die nächsten beiden genauso das 2s-Orbital. Die restlichen zwei Elektronen besetzen die p-Orbitale. Nach der *Hundschen* Regel werden damit zwei p-Orbitale einfach besetzt.

Elektronen in s-Orbitalen einer Schale haben hierbei niedrigere Energien als Elektronen in p-Orbitalen:

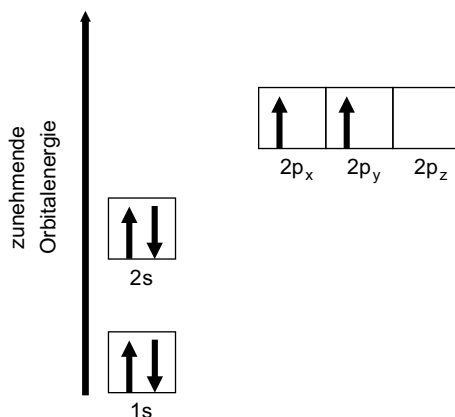


Bild 2.3 Elektronenbesetzung des Kohlenstoffatoms im Grundzustand [2–2]

Im Kohlenstoffatom des Grundzustandes würden also nur die zwei ungepaarten Elektronen des p-Orbitals als Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Kohlenstoff tritt in seinen Verbindungen jedoch immer vierbindig auf, was man am Beispiel des Methans CH_4 gut erkennen kann (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Damit könnte man annehmen, dass unter Berücksichtigung der *Hundschen* Regel ein Elektron des s-Orbitals auf das Niveau eines p-Orbital-Elektrons gehoben wird, was jedoch zwei verschiedene „Arten“ von Valenzelektronen zur Bindung bereitstellen würde. Dieses hypothetische Gedankenmodell zeigt die folgende Darstellung:

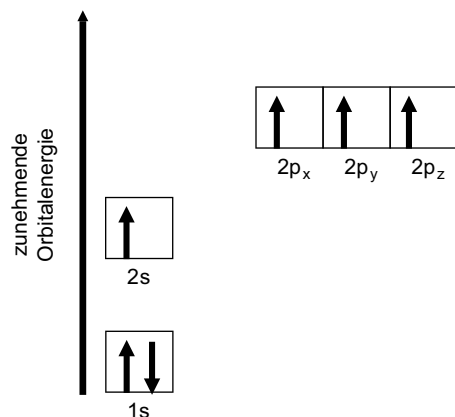


Bild 2.4 Angeregter Zustand des Kohlenstoffatoms [2–2]

Da für die Anhebung eines Elektrons aus dem s- in das p-Orbital eine Energie von etwa 400 kJ/mol benötigt wird, das Atom also eine höhere Energie als in seinem Grundzustand besitzt, spricht man von dem „angeregten Zustand“ des Kohlenstoffatoms.

Jetzt würden dem Kohlenstoffatom zwar vier Bindungselektronen zur Verfügung stehen. Diese Bindungen würden sich jedoch energetisch und in ihrem Überlappungsgrad der Orbitale, also ihrer Bindungslänge zu anderen Atomen in Molekülen, unterscheiden.

Bei der Molekülbildung zum Beispiel des Methans aus seinen Elementen wird eines der beiden 2s-Elektronen durch Energiezufuhr in das unbesetzte 2p-Orbital-Niveau gehoben, wodurch sich nun vier Einzelelektronen ungepaart in vier einzelnen Orbitalen befinden. Die für diesen Vorgang benötigte Energie von etwa 400 kJ/mol wird durch die bei der Bindung mit vier Wasserstoffatomen frei werdende Energie überkompensiert. Nun kommt es zu einer Mischung des einzelnen s-Orbitals mit allen drei p-Orbitalen, was zu vier gleichwertigen Mischorbitalen führt.

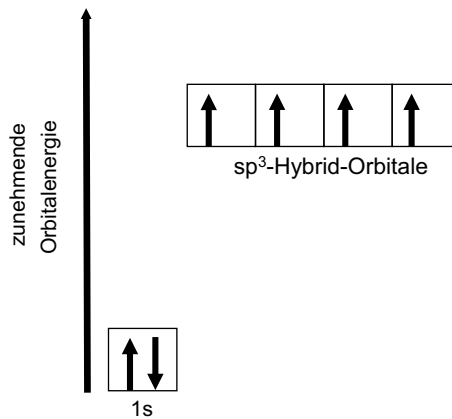


Bild 2.5 sp^3 -Hybrid-Orbitale des Kohlenstoffatoms [2–2]

Diese Orbitale werden Hybridorbitale genannt und für die unterschiedlichen Modifikationen und Erscheinungsformen des Kohlenstoffs verantwortlich gemacht, welche im Folgenden erläutert werden.

■ 2.3 Erscheinungsformen des Kohlenstoffs

Diamant und Graphit sind die beiden wichtigsten Erscheinungsformen des Kohlenstoffs in infiniten festen Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Diamanten ist jedes Kohlenstoffatom sp^3 hybridisiert und von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. Alle Bindungen im Diamanten sind kovalente Bindungen und haben eine Bindungslänge von 0,154 nm. Auf Grund der sp^3 -Hybridi-

sierung ergibt sich im Diamanten die Grundform als Tetraeder in dem die Kohlenstoffatome angeordnet sind.

Im Graphit ist der Kohlenstoff sp^2 hybridisiert, was zu einer planaren (ebenen) Struktur führt, in dem jedes Kohlenstoffatom mit drei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist. Die drei kovalenten Bindungen haben eine Bindungslänge von 0,1415 nm. Die einzelnen Schichten des Graphits sind untereinander nur relativ schwach gebunden. Diese Bindung wird als *Van-der-Waals*-Bindung bezeichnet.

1985 wurde mit den Fullerenen eine neue Form des Kohlenstoffs entdeckt, welche sowohl sp^2 - als sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff enthält.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs ist in der nachfolgenden Abbildung zusammengefasst [2–14].

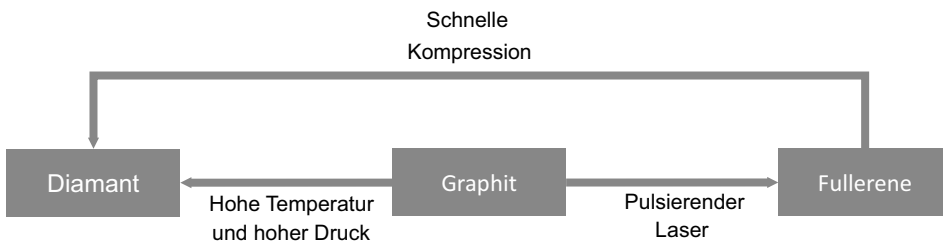


Bild 2.6 Die Erscheinungsformen des Kohlenstoffs

2.3.1 Diamant – die Diamant-Struktur (sp^3)

Im Diamanten sind die Kohlenstoffatome durch kovalente Bindungen dreidimensional verknüpft. Jedes Kohlenstoffatom ist tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Es wird durch vier σ -Bindungen an seine Nachbaratome gebunden. Die C-C-Einfachbindungen (Länge: 1,5445 Å) kommen durch Überlappung tetraedrisch ausgerichteter sp^3 -Hybridorbitale zustande, siehe Bild 2.7.

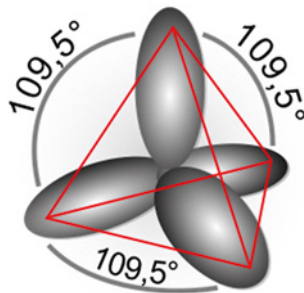


Bild 2.7 Vier sp^3 -Orbitale – tetraedrisch in gleichem Winkel [2–12]

2.3.2 Graphit – die Graphit-Struktur (sp^2)

Graphit setzt sich aus übereinander gelagerten ebenen Kohlenstoffschichten zusammen.

Innerhalb der Schichten ist jedes Kohlenstoffatom von drei Nachbarn in Form eines Dreiecks umgeben. Jedes Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte σ -Bindungen zu seinen drei Atomnachbarn aus. Die vierten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sind in delokalisierten π -Molekülorbitalen untergebracht, die aus einer Kombination der an der Hybridisierung nicht beteiligten, zu den sp^2 -Hybridorbitalen senkrecht orientierten p-Atomorbitalen der Kohlenstoffatome resultieren. Somit sind die Kohlenstoffatome des Graphits, sowohl durch σ -Bindungen als auch π -Bindungen miteinander verknüpft. Im Graphit sind alle C-C-Bindungen gleich lang.

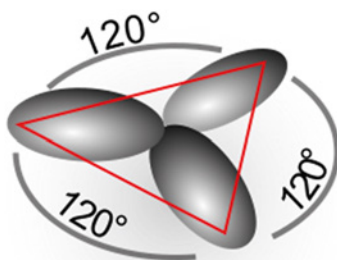


Bild 2.8 Drei sp^2 -Orbitale sind in einer Ebene symmetrisch (trigonal) [2-13]

2.3.3 Dreifachbindung (sp^1)

Wenn nur ein p-Orbital mit dem s-Orbital hybridisiert, ergeben sich zwei linear angeordnete π -Bindungskeulen. Orientieren wir sie entlang der x-Achse, liegen die verbliebenen p-Orbitale auf den y- und z-Achsen. Zwei sp^1 -hybridisierte Atome können eine Kohlenstoff-Dreifachbindung formen. Ein Beispiel ist das Gas Ethin (Acetylen) $HC\equiv CH$. Während sp^3 -Bindungen dreidimensionale Strukturen formen und sp^2 zweidimensionale, bilden sp^1 -Bindungen höchstens eindimensionale (lineare) Ketten, wie zum Beispiel beim Acetylen $H-C\equiv C-H$.

2.3.4 Weitere Formen des Kohlenstoffs

Elementarer Kohlenstoff existiert in den drei vorgestellten Modifikationen, basierend auf den Bindungsstrukturen sp^3 und sp^2 : Diamant, Graphit sowie sp^1 Dreifach-

bindungen. Neben diesen drei reinen Modifikationen gibt es Kombinationen dieser Modifikationen und weitere unterschiedliche Formen elementaren Kohlenstoffs.

2.3.4.1 Fullerene

Ein regulärer Kohlenstoff-Sechsring, wie es die Kohlenstoffatome in den Ebenen des Graphits ausbilden, ist planar (eben). Ersetzt man einige Sechsecke durch Fünfecke, entstehen gekrümmte Flächen, die sich bei bestimmten relativen Anordnungen der Fünf- und Sechsringe zu geschlossenen Körpern aufbauen. In den Fullerenen sind derartige Strukturen realisiert. Die sp^2 -Bindungen liegen dabei nicht mehr in einer Ebene, sondern bilden ein räumlich geschlossenes Gebilde. Die kleinste mögliche Struktur besteht nur noch aus Fünfecken und erfordert 20 Kohlenstoffatome. Einer der stabilsten Fullerene besteht aus 60 Kohlenstoffatomen und enthält neben Sechsecken nur Fünfecke, die mit keinem anderen Fünfeck eine gemeinsame Kante besitzen. Das so entstehende Muster gleicht dem Muster auf einem (altmodischen) Fußball. Es wird zu Ehren von *Richard Buckminster* als *Buckminster-Fulleren* bezeichnet [2–15].

2.3.4.2 Carbo-Nano-Tubes

Eine weitere Form von Kohlenstoff sind zylindrisch angeordnete, sp^2 -gebundene Kohlenstoffatome. Ihre Geometrie entsteht aus einer ebenen Schicht Graphit, die zu einem Zylinder aufgerollt wird. Die entstandene Röhre kann zusätzlich noch verdreht sein. Es können mehrere einwandige Röhren konzentrisch ineinander liegen, so dass man von Multiwalled-Carbon-Nanotubes (MWCNT) spricht, im Gegensatz zu Single-Walled-Carbon-Nanotubes (SWCNT) [2–16].

2.3.4.3 Carbon-Black

Industrieruß (englisch: carbon black) ist ein schwarzer, zu 80 bis 99,5 % aus Kohlenstoff bestehender pulverförmiger Feststoff. Ruß ist ein wichtiges technisches Produkt, das durch unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in großen Mengen hergestellt wird.

Industrieruß wird zu über 90 % als Füllstoff in der Gummiindustrie verwendet, davon etwa 70 % für Autoreifen und etwa 20 % für technische Gummiartikel wie Förderbänder, Keilriemen, Schläuche, Dämpfungselemente. Die spezifische Oberfläche von Rußpartikeln beträgt etwa 10 bis 1000 m²/g. Durch die Nanostrukturierung ist es zum Beispiel gelungen, die drei wichtigsten Kenngrößen von Autoreifen (Rollwiderstand, Nassrutschfestigkeit und Abrieb) gezielt zu optimieren [2–17].

2.3.4.4 Aktivkohle

Aktivkohle ist eine feinkörnige Kohle mit großer innerer Oberfläche, die als Adsorptionsmittel unter anderem in Chemie, Medizin, Wasser- und Abwasserbehandlung eingesetzt wird.

Aktivkohle besteht überwiegend aus Kohlenstoff (meist $> 90\%$) mit hochporöser Struktur. Die Poren sind wie bei einem Schwamm untereinander verbunden (offenporig). Die innere Oberfläche beträgt zwischen 300 und $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohle. Die Dichte von Aktivkohle liegt im Bereich von $0,2$ bis $0,6 \text{ g/cm}^3$ [2–1].

2.3.4.5 Kohlenstoff-Fasern

Kohlenstofffasern können aus polymerbasiertem Precursor-Material hergestellt werden. Beispiel dafür sind Polyacrylnitril, Cellulose, Pech oder auch Lignin. Diese speziellen Fasern und deren genaue Herstellung werden in Kapitel 3 diskutiert.

Kohlenstoff-Fasern bestehen vorwiegend aus graphitartig sp^2 -gebundenem Kohlenstoff mit geringen Anteilen von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff. Durch Strecken bei der Herstellung ist es möglich, die den graphitischen Kohlenstoff entlang der Faserachse auszurichten. So können extrem hochfeste Fasern mit Eigenschaften, die den theoretischen Werten von Graphit entlang der Graphitebene nahekomen, erhalten werden. Die hervorragende Festigkeitseigenschaften und Elastizitätsmodul machen Kohlenstofffasern für viele Anwendungen zum Material der Wahl.

Ausblick

Eigenschaften und Typen von Kohlenstofffasern werden in Kapitel 3 genauer erklärt; Testmethoden und Anwendungen folgen in Kapitel 4 und 5.

Literatur zu Kapitel 2

- [2–1] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin 2007, ISBN 978–3-11-017770-1
- [2–2] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore: *Organische Chemie*, 5. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim 2011, ISBN 978–3-527-32754-6
- [2–3] E. Rutherford, *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Phil. Mag. 6, vol. 21, 669–688 (1911)
- [2–4] E. Nagaoka, *Kinetics of a system of particles illustrating the line and the band spectrum and the phenomena of radioactivity*, Phil. Mag. 7, 445–455 (1904)
- [2–5] J.C. Polkinghorne: *The Particle Play: An Account of the Ultimate Constituents of Matter*, 4. Auflage, W.H. Freeman, 1979, ISBN 9780716711773
- [2–6] N. Bohr: *On the Constitution of Atoms and Molecules*, Philosophical Magazine. 26, 1–4 (1913)
- [2–7] N. Bohr: *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau*, Zeitschr. f. Physik, 13, S. 117–165 (1923)
- [2–8] W. Heisenberg, *Physikalische Prinzipien der Quantentheorie*. 1. Auflage. S. Hirzel, Leipzig 1930 ISBN 978–3-41-100001-2
- [2–9] E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. In: Annalen der Physik. Band 79, 1926, S. 361, 489, 734, und Band 81, 1926, S. 109
- [2–10] L. Pauling: *General Chemistry*. W.H. Freeman, San Francisco 1949, ISBN 0–486-65622-5
- [2–11] Erwin Riedel: *Anorganische Chemie*. 9. Auflage. Walter de Gruyter, New York 2015, ISBN: 978–3110355260

- [2-12] Wikimedia Commons: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3-Orbital.svg#/media/File:Sp3-Orbital.svg>, Abrufdatum Februar 2019
- [2-13] Wikimedia Commons: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp2-Orbital.svg#/media/File:Sp2-Orbital.svg>, Abrufdatum Februar 2019
- [2-14] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Fullerenes*, Scientific American 265, 54–63, 1991
- [2-15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*; Nature volume 318, pages 162–163 (14 November 1985)
- [2-16] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff: *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. In: Science 28 Jan 2000: Vol. 287, Issue 5453, pp. 637–640
- [2-17] F. Röthemeyer, F. Sommer: *Kautschuktechnologie*. 2. Auflage. Carl Hanser Verlag, München/Wien 2006, ISBN 3-446-40480-5, S. 246–247

Eine Kohlenstofffaser, auch Carbonfaser genannt, ist ein endlos langer, sehr dünner Materialstrang mit einem Durchmesser von ca. 5 bis 10 μm , im Wesentlichen bestehend aus reinem Kohlenstoff. Die Kohlenstoffatome sind in einer Graphitstruktur weitgehend parallel zur Faserachse angeordnet, was die hohe Stabilität der Faser ausmacht. Viele tausend dieser Kohlenstofffilamente zusammengenommen, formen ein Faserbündel, das auch als Roving oder Tow bezeichnet wird.

Die Basis und damit der Ausgangsstoff einer jeden Kohlenstofffaser ist ihr Precursor. Seit den frühen Arbeiten von *Thomas Edison* und der Verwendung von Zellulose-basierten Kohlenstofffasern in Glühlampen, wurde eine Vielzahl von Precursoren für die Herstellung von Kohlenstofffasern getestet [3–1]. Heute gibt es zwei kommerziell verfügbare Precursoren: *Polyacrylnitril (PAN)* und *Pech*.

- PAN-basierte Kohlenstofffasern dominieren den Markt und stellen mehr als 90 % des Weltmarktes dar. Dieses lässt sich vor allem mit der guten Verfügbarkeit des Precursors PAN und dessen konstanter Qualität begründen.
- Die verbleibenden etwa 10 % des Weltmarktes werden von pechbasierten Kohlenstofffasern besetzt. Neben den klassischen PAN- und Pech-basierten Precursor gibt es einige vielversprechende neue Ansätze auf anderer chemischer Basis geeignete Ausgangsverbindungen zu erhalten (siehe Kapitel 7).

Wärmebehandlung ist der konventionelle Prozess, mit dem Kohlenstofffasern heute hergestellt werden. Bild 3.1 zeigt schematisch den mehrstufigen Herstellungsprozess für Kohlenstofffasern auf Basis von Polyacrylnitril – ein Prozess, der sowohl chemische wie auch mechanische (Verstrecken der Fasern) Anteile enthält. Dabei werden drei charakteristische Prozessschritte durchlaufen:

1. Precursor-Herstellung
2. Oxidative Stabilisierung
3. Carbonisierung/Graphitisierung

Das Schema lässt erahnen wie aufwendig und kostenintensiv die Produktion von Kohlenstofffasern, insbesondere durch die energieintensive Wärmebehandlung

ist. Es handelt sich dabei um ein quasi-kontinuierliches Verfahren mit mehreren Wochen Produktionsdauer für ein Fertigungslos.

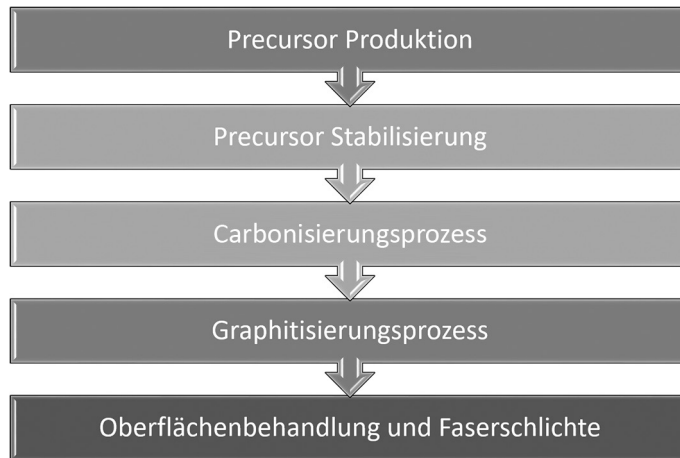


Bild 3.1 Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für Kohlenstofffasern

Nach der ersten Carbonisierung erhält man sogenannte Standardfasern oder hochfeste Fasern (HS- und HT-Typen). Für Hochmodul-Fasern (IM, HM, UHM-Typen) folgt noch ein weiterer Schritt, die Graphitisierung. Am Ende des Produktionsprozesses besteht die erhaltene Kohlenstofffaser aus > 95 % reinem Kohlenstoff.

■ 3.1 Precursor-Herstellung

Fundamentale Voraussetzung zur Herstellung von Kohlenstofffasern sind geeignete Precursoren. Bei diesen handelt es sich um langkettige, organische Polymere mit charakteristischen Eigenschaften, die die späteren Eigenschaften der daraus erhaltenen Kohlenstofffaser wesentlich bestimmen. Die exakte chemische Zusammensetzung der Precursor variiert von Hersteller zu Hersteller und ist i. d. R. ein streng gehütetes Geheimnis, da die Entwicklung einer neuen Fasertypen 10 Jahre und mehr Entwicklungsarbeit bedeuten kann. Die meisten Hersteller von Kohlenstofffasern produzieren auch ihren eigenen Precursor oder mehrere verschiedene, je nach Angebotspalette. Typische variable Einflussparameter bei der Precursor-Herstellung sind die verwendeten Lösungsmittel, Typen und Mengen von verwendeten Co-Monomeren, Grad des Precursor-Garnschrumpfs und Verstreckung des Garns im Prozess. Ein Precursor sollte so ökonomisch und ökologisch wie möglich sein, da auf dem Weg zur Kohlenstofffaser rund 50 % der Ausgangsmasse des Precursors in Folge

der chemischen Umwandlungsprozesse als gasförmige Nebenprodukte verloren gehen. Ein idealer Precursor für Kohlenstofffasern weist bereits einen hohen Kohlenstoffgehalt auf und kann zu einem dünnen Precursor-Garn versponnen, mechanisch verstreckt und anschließend in eine Kohlenstofffaser konvertiert werden. Durch die mechanische Verstreckung wird die Feinheit des Garns weiter erhöht, also der Faserdurchmesser reduziert. Die Verstreckung sorgt zudem für eine vorteilhafte Ausrichtung der Molekülketten entlang der Faserachse, was für die mechanischen Eigenschaften der späteren Kohlenstofffaser wichtig ist.

Es existieren zwei wesentliche Prozesse zur Herstellung eines Precursor-Filaments: der *Nassspinn- und Schmelzspinn-Prozess*. Nassspinnen ist der am häufigsten genutzte, kommerzielle Prozess zur Herstellung PAN-Precursor [3–2]. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Zersetzungstemperatur von PAN unterhalb dessen Schmelztemperatur liegt. Der Schmelzspinnprozess wurde für PAN zwar auch entwickelt, aber bisher nicht großtechnisch umgesetzt [3–3].

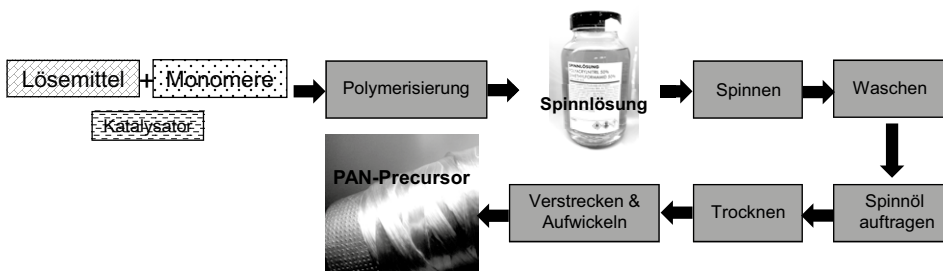


Bild 3.2 Schematischer Ablauf Precursor-Herstellung

3.1.1 Nassspinnen (Wet-Spinning)

Bild 3.3 zeigt den typischen Prozessablauf einer kontinuierlichen Lösungsmittelpolymerisation mit anschließendem Nassspinnen. Dieser umfasst die zwei wesentlichen Schritte der sogenannten DOPE-Präparation (Polymerisation zum Polyacrylnitril) und der Koagulation (Verspinnen des PAN).

DOPE-Präparation

Zur Herstellung des *DOPE* wird pulverförmiges Acrylnitril mit weiteren Co-Monomeren, wie z. B. Methylacrylat und Methylmethacrylat, unter Verwendung eines Katalysators in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst zu Polyacrylnitril umgesetzt. Statt einer lösemittelunterstützten Reaktion ist auch eine Umsetzung der Ausgangsstoffe in Suspension möglich. Um eine Verfestigung des Gemisches in Folge der Polymerisationsreaktion zu verhindern, wird bei Temperaturen zwischen 25 bis 120 °C gearbeitet. Die Dope-

Konzentration beträgt etwa 15 bis 20% Ausbeute und wird direkt in das Spinnbad (Koagulation) gepumpt [3–4].

Koagulation

Das im organischen Lösungsmittel als Träger gelöste PAN wird in der Koagulationsstufe durch feine Düsen in ein chemisches Spinnbad gepresst, wo das Polymer koagulierte und sich zu dünnen Filamenten verfestigt. Das Spinnbad besitzt je nach Ausführung zwischen 50 000 bis 500 000 Düsenlöcher (Spinneret) mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,25 mm und wird mit Liniengeschwindigkeiten von ca. 3 bis 16 m/min betrieben [3–5]. Der Spinnprozess als solches ist wesentlich für die Formierung der inneren atomaren Struktur der Faser verantwortlich.

Der aus dem Spinnprozess erhaltene Faserdurchmesser ist für die Verwendung als Carbonfaser-Precursor meist noch zu groß und die Filamente können zudem im Inneren porös sein. Daher werden die Fasern im weiteren Verlauf mehrfach mechanisch verstreckt sowie gewaschen, um Lösungsmittelreste und Inhomogenitäten zu entfernen und den gewünschten Faserdurchmesser zu erreichen. Das kontinuierliche Verstrecken sorgt für eine vorteilhafte Ausrichtung der Molekülketten entlang der Faserachse, als Basis für die Formierung der graphitischen Molekülstruktur des Kohlenstoffs während des Carbonisierungsprozesses. Abschließend wird häufig ein Spinnöl zur besseren textilen Weiterverarbeitung aufgetragen und die Faser aufgespult.

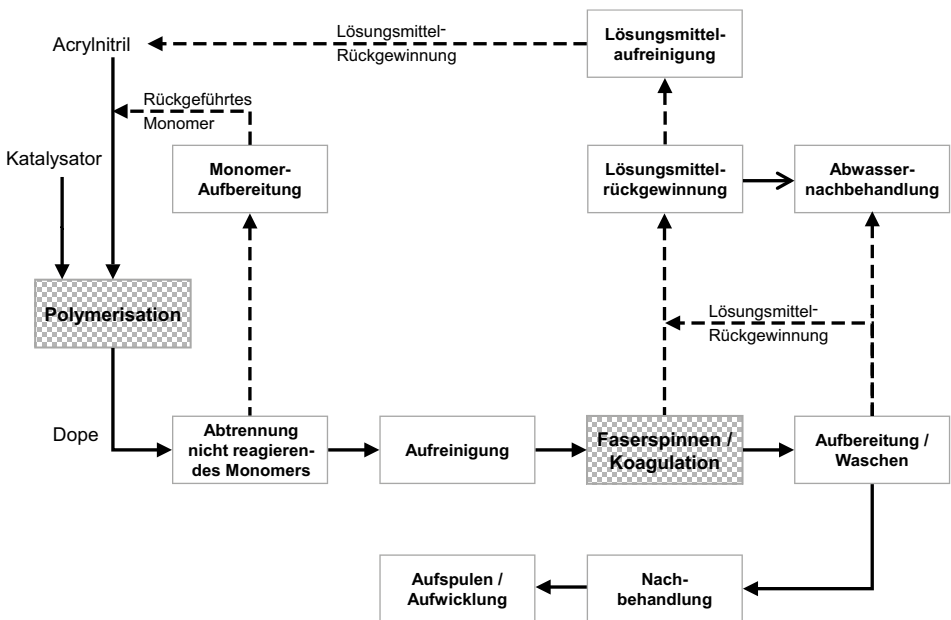


Bild 3.3 Schematischer Ablauf Nassspinnen [3–6]

3.1.2 Schmelzspinnen (Melt-Spinning)

Bild 3.4 zeigt den typischen Prozessablauf des Schmelzspinnens. Der Prozess eignet sich vor allem für Precursoren wie z. B. Lignin oder Polyethylen, dessen Schmelzpunkt – anders als beim PAN – unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Die Schmelztemperatur von PAN liegt bei rund 350 °C. Um PAN auch im Schmelze-Prozess verspinnen zu können, wird PAN mit chemischen Zusätzen und Wasser zu einer homogenen Schmelze verarbeitet, die in eine mit Heißdampf druckbeaufschlagte Erstarrungszone durch Spinndüsen ($\varnothing$ 60 bis 160 μ m) bei 30 bis 70 bar extrudiert wird. Diese Prozessführung verhindert die thermische Degradation des PAN, da der Schmelzpunkt auf ca. 135 bis 185 °C abgesenkt werden kann.

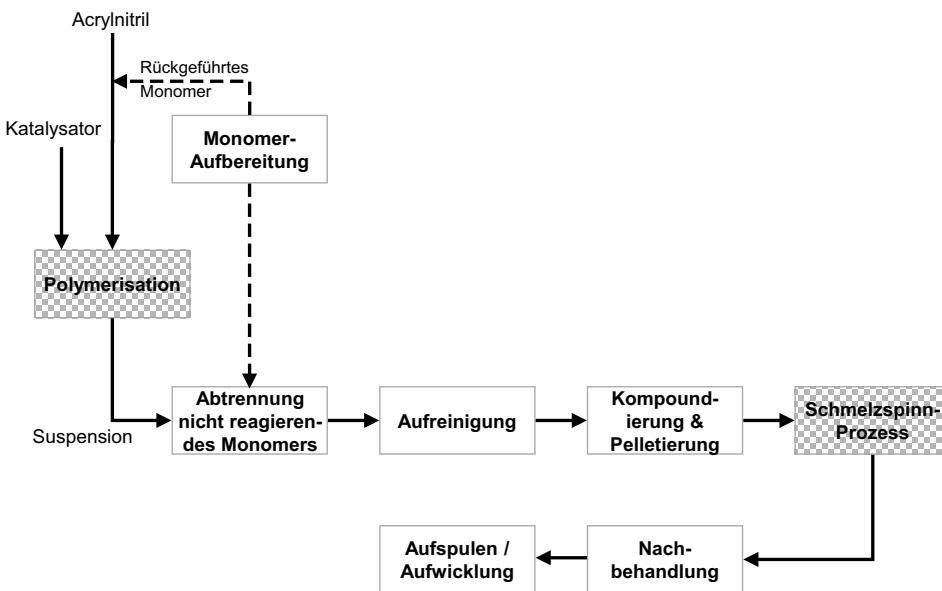


Bild 3.4 Schematischer Ablauf Schmelzspinnen [3–7]

Trotz der gegebenen Verarbeitbarkeit von PAN im o. g. Prozess weisen diese Precursor-Fasern gegenüber den im Lösemittelverfahren hergestellten mehr Defekte im Inneren und an der Oberfläche auf, so dass es zu einer Absenkung bzw. Schwankungen der Fasereigenschaften kommen kann. Dies ist der wesentliche Grund für die Bevorzugung des Lösemittelverfahrens zur Herstellung von Precursor für Hochleistungsfasern [3–8].

Ein Vergleich der beiden Technologien Nass- und Schmelzspinnen in Bild 3.3 und Bild 3.4 zeigt klar die deutlich größere Komplexität des Nassverfahrens. Insbesondere die Nachbehandlung des Abwassers, die Lösemittelabtrennung (Verdampfungsprozess) sowie die Lösemittel-Rückgewinnung sind Energie- und damit kos-

tenintensive Prozesse. Daher wird zur Herstellung von „low-cost“-Carbonfasern das Schmelzspinnverfahren bevorzugt eingesetzt. Neben dem eingesetzten Verfahren, der Precursor-Qualität und der Garnfeinheit beeinflusst auch die Anzahl der Filamente (K-Zahl) im Garnbündel (Roving/Tow) nachhaltig den Preis des Endproduktes.

Während für Luft- und Raumfahrtanwendungen i.d.R. niedrige K-Zahlen (3 bis 24 K) eingesetzt werden, kommen für Windkraft und Industrieanwendungen Fasern von 50 bis 480 K zur Anwendung. Der Automotivebereich nutzt je nach Anforderung sowohl Fasern mit kleinen wie auch hohen K-Zahlen. Ganz wesentlich für die Eigenschaften der späteren Kohlenstofffaser, insbesondere für einen späteren Einsatz in der Luftfahrtindustrie, ist ein gleichmäßiger, runder Querschnitt des PAN-Precursor. Dies stellt bei der Herstellung gegenüber textilem PAN, das in der Bekleidungsindustrie eingesetzt wird, eine besondere Herausforderung im Spinnprozess dar und setzt ein hohes Maß an technischem Know-how voraus.

3.1.3 Precursor

Im Folgenden werden verschiedene Precursoren und deren Herstellungsweise vorgestellt. Grundsätzliche Rohstoffquellen (Precursoren) zur Herstellung von Kohlenstofffasern sind in Tabelle 3.1 dargestellt:

Tabelle 3.1 Rohstoffquellen (Precursoren) zur Herstellung von Kohlenstofffasern

Rohstoff	C in %	H in %	N in %	O in %	S in %	Ausbeute CF in %
Rayon	45	6	–	49	–	20
PAN	68	6	24	–	–	45
Pech (MPP)	94	4	1	0,6	0,4	85
Polyethylene	86	14	–	–	–	75
Lignin	62	6	–	32	–	40

3.1.3.1 Polyacrylnitril (PAN)

Polyacrylnitril (PAN) ist ein thermoplastischer, teilkristalliner Kunststoff mit planarer chemischer Struktur (Bild 3.6). Ausgangsstoff für PAN ist Acrylnitril, das im Sohio-Verfahren, einer katalytisch gesteuerten Umsetzung von Propen mit Ammoniak und reinem Sauerstoff, hergestellt wird (Bild 3.5) [3–31]. Die Reaktion wird auch als Ammonoxidation von Propen bezeichnet. Unter Abspaltung von Wasser entsteht Acrylnitril mit Acetonitril und Blausäure als Nebenprodukten, die abgetrennt werden müssen.

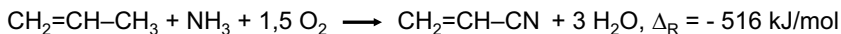


Bild 3.5 Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von PAN

Trotz des thermoplastischen Charakters von PAN schmilzt dieses nicht, sondern zersetzt sich vor Einreichen des Schmelzbereiches ab 300 °C. Der Schmelzbereich lässt sich ohne vorherige Zersetzung nur durch extreme Heizraten von $\geq 50 \text{ °C/min}$ erreichen. Bei fast allen PAN-Precursoren handelt es sich um Copolymere aus Acrylnitril mit weiteren Monomeren, wie z.B. Methylacrylat und Methylmethacrylat. Drei wesentliche Eigenschaften machen PAN zu einem idealen Precursor in der Carbonfaserherstellung:

- PAN besitzt eine kontinuierliche Kohlenstoffkette,
- die chemische Struktur ist optimal für eine Ringbildung (Zyklisierungsreaktion).
- Der Kohlenstoffanteil im Acrylnitril ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) beträgt bereits rund 68 %.

Der hohe Anteil an Kohlenstoff ist wichtig, da während der nachfolgenden Prozesse rund 50 % der Molekülmasse verloren gehen.

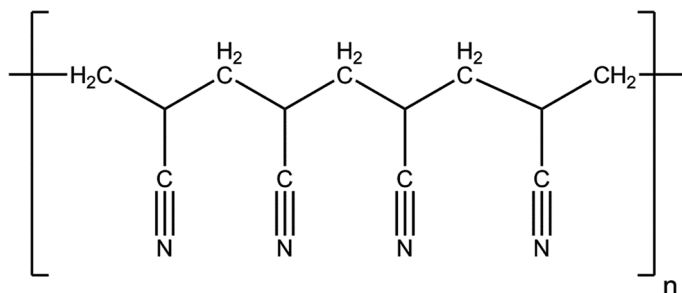


Bild 3.6 Chemische Struktur von Polyacrylnitril (PAN) [3–9]

Die Cyanogruppe (CN-Gruppe) im Molekül weist aufgrund der Unterschiede in der Elektronegativität des Stickstoffatoms (N) und des Kohlenstoffatoms (C) ein deutliches Dipolmoment auf. Dieses Dipolmoment führt zu einer elektromagnetischen Interaktion zwischen den CN-Gruppen der langkettigen PAN-Moleküle, was die chemische Struktur der PAN-Faser und deren besonderen Eigenschaften (Festigkeit etc.) ausmacht.

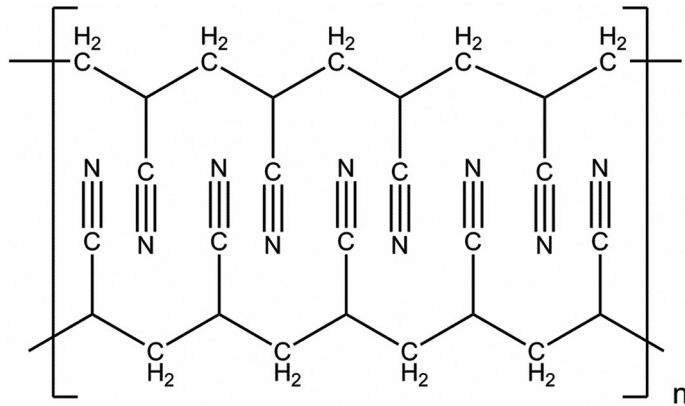


Bild 3.7 Chemische Struktur PAN-Faser [3–10]

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang nochmals, dass sich der PAN-Precursor für Kohlenstofffasern von textilem Polyacrylnitril, das zur Herstellung von Bekleidung hergestellt wird, chemisch unterscheidet.

3.1.3.2 Mesophasen-Pech

Kohlenstofffasern aus Mesophasen-Pech haben im Vergleich zu PAN-basierenden Carbonfasern einen höheren E-Modul und geringere Zugfestigkeiten. Beim Herstellprozess werden flüssigkristalline Polyaromaten während des Spinnprozesses in Faserrichtung ausgerichtet. Diese Polyaromaten entstehen durch Wärmebehandlung von schmelzbaren Pechen. Durch diese Wärmebehandlung kommt es durch Kondensation zu einem Aufbau von Polyaromaten mit einer Molmasse zwischen 1000 und 2000. Diese Polyaromaten haben bei einer Temperatur von etwa 400 °C die Fähigkeit, sphärolytische Charakteristik der Kohlenstofffaser Flüssigkristalle zu bilden. Die Oberflächenspannung dieser Sphärolyte bewirkt, dass berührende Flüssigkristalle koaleszieren, d.h. sich zu einem größeren Flüssigkristall vereinigen. Während des sich anschließenden Spinnprozesses entstehen Fasern mit hohem Orientierungsgrad in axialer Richtung. Analog zu dem PAN-Herstellungspfad wird durch Oxidation die Faser unschmelzbar. Erst dadurch kann sie in der darauffolgenden Carbonisierung zu einer Kohlenstofffaser thermisch abgebaut werden.

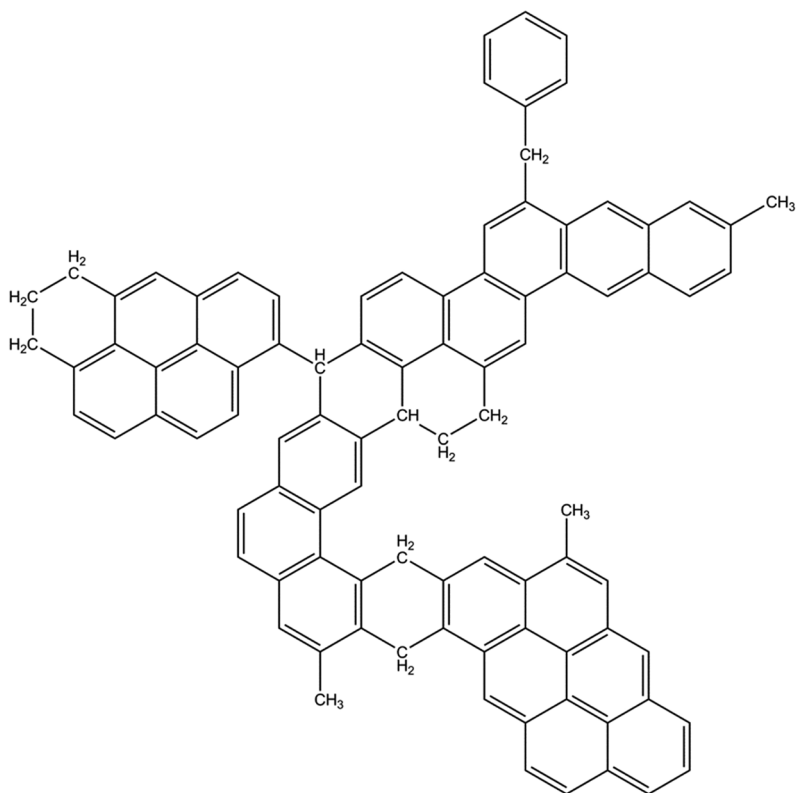


Bild 3.8 Chemische Struktur Pech-basierter Precursoren [3–11]

Für Hochleistungsfasern werden i. d. R. viele Filamente zu Bündeln, sogenannten Rovings oder Tows, von 1000 bis 400 000 Einzelfilamenten zusammengefasst und zu Spulen mit 50 kg Gewicht aufgewickelt. Diese Spulen werden dann dem nächsten Schritt, der Carbonisierung, zugeführt.

3.1.3.3 Weitere Precursoren

Der ideale Precursor für eine Kohlenstofffaser sollte einen möglichst hohen Kohlenstoffanteil haben, da auf dem Weg zur Kohlenstofffaser rund 50 % der Ausgangsmasse des Precursors als Folge der chemischen Umwandlungsprozesse als gasförmige Nebenprodukte verloren gehen. Der Precursor muss leicht zu einer Faser versponnen werden können sowie in eine Kohlenstofffaser konvertierbar sein. Zudem sollte dieser Precursor so ökonomisch und ökologisch wie möglich sein.

Neben den klassischen PAN- und Pech-basierten Precursoren gibt es einige vielversprechende neue Ansätze für geeignete Ausgangsstoffe auf anderer chemischer Basis, wie z. B. Polyethylene, Zellulose und Lignin. Diese Ansätze werden in Kapitel 7 genauer erläutert.

■ 3.2 Herstellung von Kohlenstofffasern

Nach der Herstellung des Precursor erfolgt dessen Umwandlung zur Kohlenstofffaser unter weiterer Temperatureinwirkung in drei wesentlichen Schritten:

1. *Oxidative Stabilisierung* (200 bis 300 °C – Ausbildung einer stabilen Grundstruktur, welche Voraussetzung für die Prozessierbarkeit bei hohen Temperaturen ist)
2. *Carbonisierung* (< 1600 °C – Entfernung aller Fremdatome und Bildung turbo-statischen Struktur aus Kohlenstoffatomen)
3. *Graphitisierung* (> 2000 °C – Verbesserung der Orientierung der Kohlenstoffatome in der Faser führt zu höheren Eigenschaften der Kohlenstofffaser)

Die Graphitisierung ist ein optionaler Schritt zur Herstellung bestimmter Carbonfasertypen. Nach der Carbonisierung/Graphitisierung schließt sich eine Oberflächenbehandlung der Faser an.

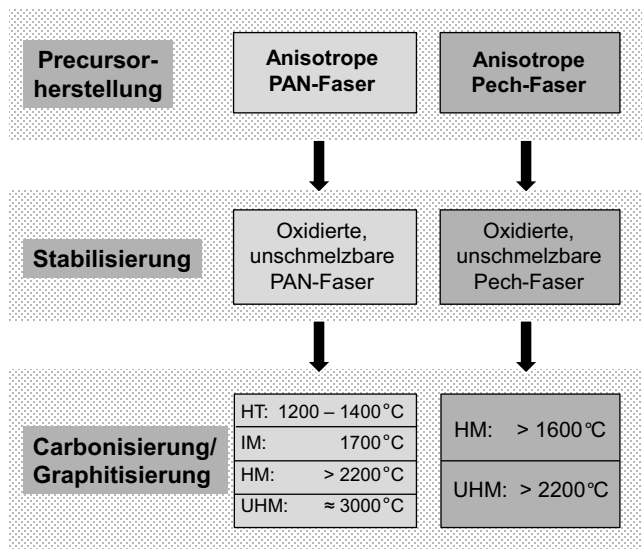


Bild 3.9 Herstellung von Kohlenstofffasern

Der gesamte Prozessdurchlauf zur Kohlenstofffaserherstellung ist im folgenden Bild 3.10 schematisch dargestellt.

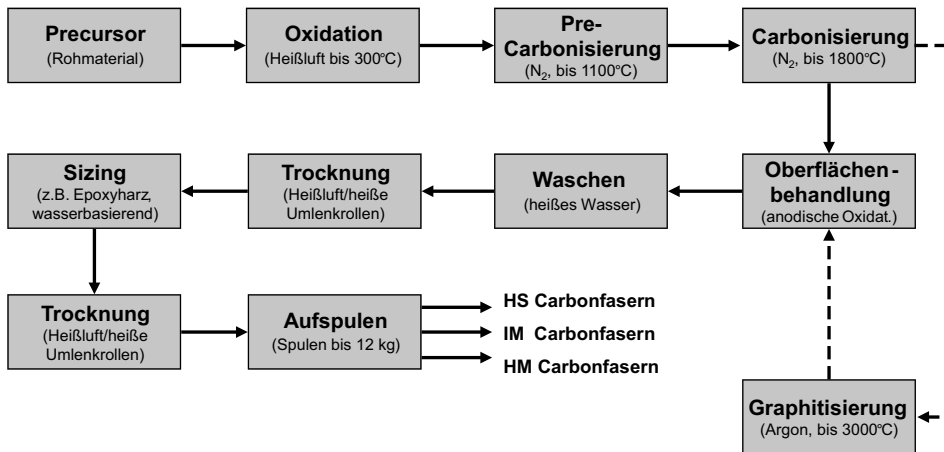
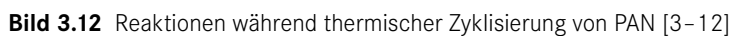
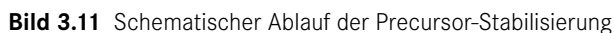


Bild 3.10 Schematischer Ablauf des gesamten Carbonfaser-Herstellprozesses

Wichtige Hersteller derartiger Prozesstechnologie, die nicht nur die Ofentechnik, sondern auch die gesamte Abgasaufbereitung und Wärmerückgewinnung umfasst, sind z. B. die Firmen *Eisenmann Thermal Solutions GmbH* und *Harper International Inc.*. Weitere Anbieter von Prozesstechnologien und Precursoren sind in Tabelle 3.10 und Tabelle 3.12, Abschnitt 3.5.1 und Abschnitt 3.5.4 aufgelistet.

3.2.1 Precursor-Stabilisierung/Stabilisierungsprozess

Bevor der thermoplastische PAN-Precursor unter hohen Temperaturen zur Kohlenstofffaser umgewandelt werden kann, muss dieser zunächst unter oxidierenden Bedingungen und mäßiger Hitze (200 bis 300 °C) thermisch stabilisiert werden. Der schematische Ablauf ist in Bild 3.11 dargestellt. In Bild 3.12 und Bild 3.13 werden die prinzipiell ablaufenden Reaktionen gezeigt. In dieser ca. 30 bis 120 min. andauernden Stabilisierungsstufe erfolgt zunächst eine Zyklisierung und Dehydrierung des Moleküls. Diese kritische, weil stark exotherme Reaktion, erfordert dabei eine exakte Temperatur- und Luftführung innerhalb der Oxidationsöfen. Dies ist ausschlaggebend für die spätere Qualität der Kohlenstofffaser.



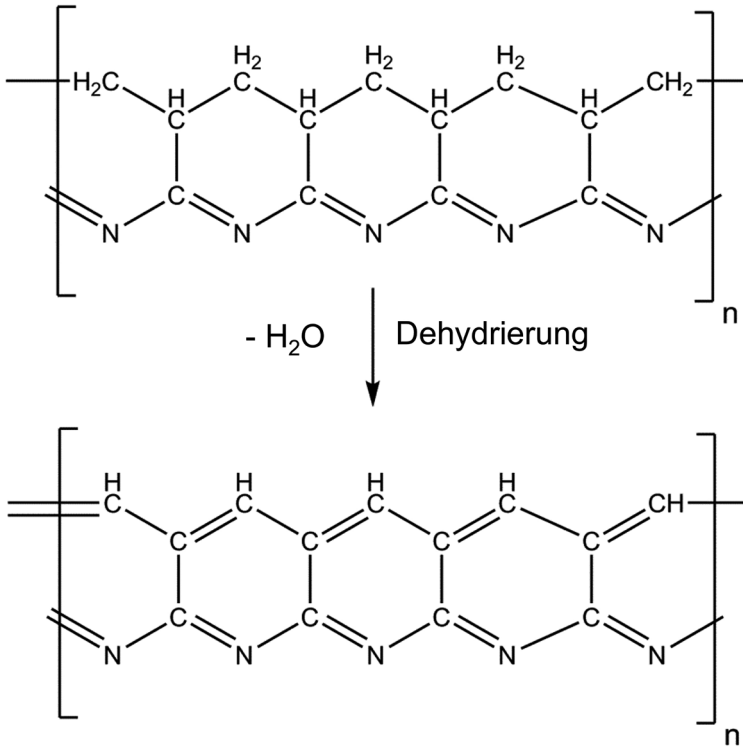


Bild 3.13 Dehydrierung von PAN [3–13]

Durch die Aufnahme Luftsauerstoff und Abspaltung von Wasser erfolgt eine weitere chemische Umorientierung des Moleküls zu einem sogenannten Leiterpolymer, aus dem durch oxidative Zyklisierung Pyridin-Sechsringe entstehen (Bild 3.14). Gleichzeitig wird die Faser während des Prozesses weiter verstreckt, um die molekulare und strukturelle Ausrichtung zu optimieren.

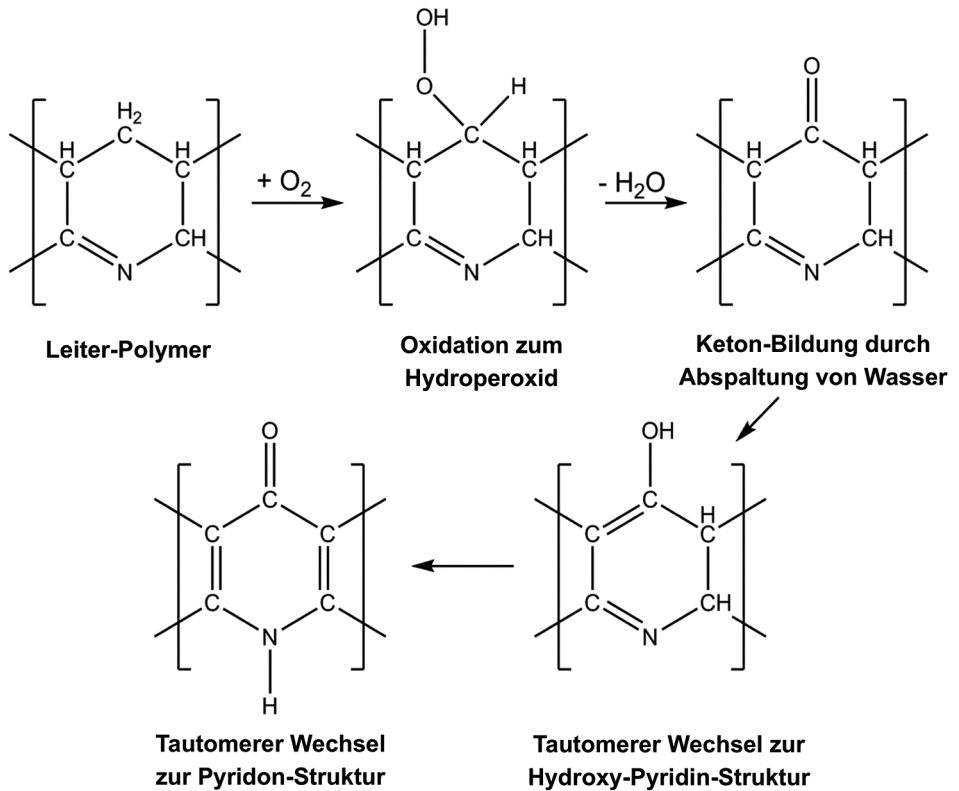


Bild 3.14 Oxidative Stabilisierung von Polyacrylnitril (PAN) [3–14]

Die stabilisierenden chemischen Reaktionen sind sehr komplex, umfassen mehrere Stufen und erfolgen teilweise sogar simultan. Die dabei entstehende Reaktionswärme muss so gesteuert werden, dass eine Überhitzung und mögliche Zerstörung der Faser verhindert wird. Kommerziell werden unterschiedlichste Anlagen und Techniken eingesetzt. In einigen Prozessen werden die Fasern durch mehrere in Reihe geschaltete Heizkammern geführt, in anderen über beheizte Rollen oder durch Heizbäder. Zusätzlich können der umgebenden Heißluft zur Beschleunigung des chemischen Prozesses noch weitere Gase hinzugesetzt werden. Während des Prozesses ändert sich die Farbe des PAN-Precursor von weiß über mehrere Stufen von braun/rot-braun bis hin zu schwarz (Bild 3.15).

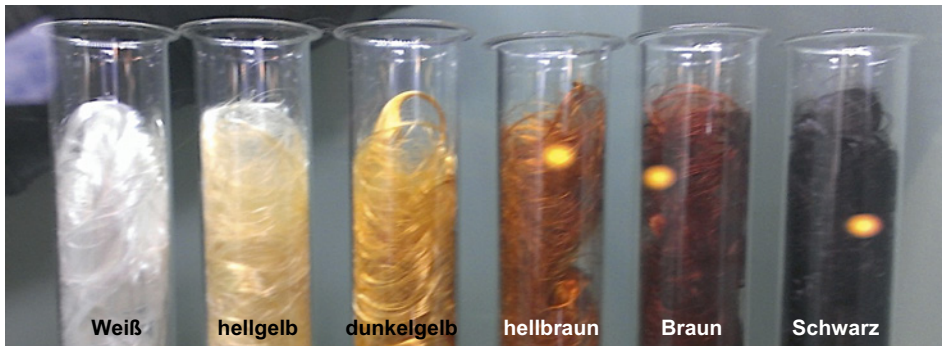


Bild 3.15 Farbveränderung von Polyacrylnitril während der Stabilisierung

Die erhaltene PREOX-Faser ist jetzt unschmelzbar, was die Voraussetzung für den nachfolgenden Carbonisierungsprozess ist.

Diese Textilfaser zeichnet sich durch einen Kohlenstoffgehalt von rund 60 % aus und weist bereits eine Vielzahl an interessanten Eigenschaften auf:

- Ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit und sehr gute elektrische Isolierung
- Nicht brennbar, Sauerstoffindex LOI 50 bis 60 (LOI = Limiting Oxygen Index), wesentlich höher als der anderer organischer, flammhemmender Fasern
- Nicht schmelzbar

Die erhaltenen PREOX-Fasern können entweder direkt im Prozess zur Kohlenstofffaser weiterverarbeitet werden oder als Endlofaser sowie als gekräuselte Stapelfaser verwendet werden. Im Markt verbreitete PREOX-Fasertypen sind die PYROMEX™-Faser (Tejin Carbon), PANOX™-Faser (SGL Carbon) und Zoltek OX™-Faser (Zoltek).

3.2.2 Carbonisierung und Graphitisierung

Die thermisch stabilisierte PREOX-Faser wird nun für mehrere Minuten in einem Durchlaufofen unter Schutzgasatmosphäre (Sauerstoffausschluss) auf Temperaturen von 1000 bis 3000 °C (1830 bis 5500 °F) aufgeheizt. Der Sauerstoffausschluss verhindert ein Verbrennen der Fasern unter den extremen Temperaturen. Zusätzlich wird der Ofen je nach Ausführung unter leichtem Überdruck von Schutzgas betrieben, um das Eindringen von Sauerstoff den offenen Enden des Ofens zu vermeiden.

Während des Carbonisierungsprozesses lagern sich die zuvor erhaltenen Pyridin-Ketten unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Stickstoff zu molekularen Bändern (graphitische Strukturen) zusammen. Hierbei erfolgt gleichzeitig eine Orientierung in der dritten Dimension, so dass eine graphitartige Struktur entsteht.

Je nach Behandlungstemperatur unterscheidet man drei Faserklassen mit unterschiedlichen Eigenschaften:

- Hochfeste Fasern (HT/HS-Type) ca. 1200 bis 1500 °C
- Zwischenmodulfasern (IM-Type) ca. 1500 bis 1800 °C
- Hochmodulfaser (HM, UHM-Typen) bis ca. 3000 °C.

In manchen Prozessen werden auch zwei hintereinander geschaltete Öfen mit unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt, um die Heizrate und die auf die Fasern wirkenden Temperaturen während der Carbonisierung besser kontrollieren zu können.

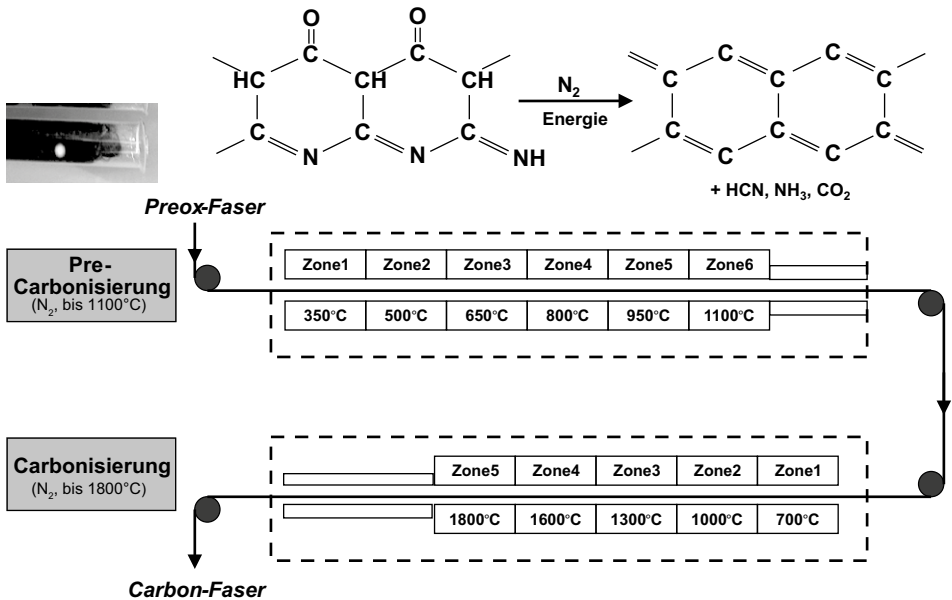


Bild 3.16 Schematischer Ablauf der Carbonisierung

Die Ausprägung der o.g. graphitischen Bandstruktur nimmt mit steigender Behandlungstemperatur im Carbonisierungsprozess zu (s. o.). Diese Ausrichtung der Bänder entlang der Faserlängsachse ist die Voraussetzung für die Ausnutzung der kovalenten und außerordentlich stabilen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (C-C-Bindung) zur Erreichung einer hohen Faserfestigkeit und hohen Elastizitätsmoduls. Dennoch dürfen diese Bänder nicht endlos parallel zur Faserachse verlaufen und eine perfekte Graphitstruktur aufweisen. Dieses hätte zur Folge, dass die Schichten der Graphitstruktur (siehe Kapitel 2) aneinander abgleiten würden und sich die hohe Bindungsenergie der kovalenten C-C-Bindungen nicht ausnutzen ließe, d. h. die Fehlstellen in der Gitterstruktur, die vornehmlich an der Faser-