

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit schließt mit der Entwicklung eines Schmelzspinnprozesses für ein Islands-in-the-Sea Lignin-Precursor-Garn mit 888 Lignin-Filamenten die Lücke zwischen Labor- und Industriemaßstab für schmelzgesponnene Lignin-Precursoren als Basis für die Kohlenstofffaser-Herstellung. Dabei wird auf die Besonderheiten im Verarbeitungsverhalten von Lignin eingegangen und diese in der Entwicklung des Spinnprozesses berücksichtigt.

Mittels einer Lignin-Bewertung unter verarbeitungstechnischen Gesichtspunkten werden Unterschiede zwischen Lignin-Arten (Hardwood oder Softwood) und Lignin-Fractionen zu industriell eingesetzten amorphen Thermoplasten aufgezeigt und Rückschlüsse auf die minimalen Anforderungen an das Lignin gezogen. Zum Erreichen dieser Anforderungen werden anschließend die steuerbare Lösungsmittelfraktionierung mit Wasser als Antilösungsmittel und die Prozesseinflüsse bei der thermischen Vorbehandlung von Lignin zur Anpassung / Verbesserung des Spinnverhaltens betrachtet.

Bei der Lösungsmittelfraktionierung wird ein Ansatz mit Isopropanol-Wasser-Gemischen verfolgt, um Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten nehmen zu können und damit eine bewusst steuerbare Fraktionierung umsetzen zu können. Es wird nachgewiesen, dass durch eine Anpassung des Mischungsverhältnisses aus unterschiedlichen Lignin-Arten Lignin-Fractionen mit vergleichbaren Spinnereigenschaften gewonnen werden können, die eine spätere Rohstoffauswahl erleichtert.

Der Fokus bei der thermischen Vorbehandlung liegt auf dem Prozesseinfluss der Vorbehandlungsatmosphäre und der Aufheizrate. Diese werden sonst vernachlässigt, obwohl unterschiedliche Reaktionskinetiken bei einzelnen Lignin-Arten bekannt sind. Es wird aufgezeigt, dass der Einfluss der Vorbehandlungsatmosphäre und der Aufheizrate berücksichtigt werden muss, da stark auf den anwendungstechnisch relevanten Glasübergang Einfluss genommen werden kann. Darüber hinaus wird gezeigt, dass unterschiedliche Aufheizstrategien zu einem vergleichbaren thermischen Verhalten des Lignins führen können und somit innerhalb der thermischen Vorbehandlung weiterführende Lignin-Optimierungen möglich sind.

Die abschließende Schmelzspinnprozessentwicklung greift die verarbeitungstechnischen Erkenntnisse aus der Materialbewertung, der Lösungsmittelfraktionierung und der thermischen Vorbehandlung auf und definiert Mindestanforderungen an das Lignin sowie kritisches Lignin-Verhalten, das der Spinnprozess kompensieren muss. Durch den Einsatz eines Spin-Carrier-Systems mit wasserlöslichem Polyvinylalkohol als unterstützende Polymerkomponente gelingt es, ein Islands-in-the-Sea Garn prozesssicher herzustellen. Durch das Auswaschen des Polyvinylalkohols führt dieses zu einem reinen Lignin-Precursor-Garn und ermöglicht eine kontinuierliche Weiterverarbeitung in der Konvertierung zur Kohlenstofffaser.

Abstract

With the development of a melt spinning process for a lignin precursor yarn with 888 lignin filaments, the present work closes the gap between laboratory and industrial scale for melt-spun lignin precursors as basis for carbon fibre production. Here, the special processing behaviour of lignin is shown and taken into account in development of the spinning process.

By means of a characterisation from a processing point of view, differences between lignin types (hardwood or softwood), lignin fractions and industrially used amorphous thermoplastics are shown and conclusions are drawn about the minimal requirements for lignin. To achieve these requirements, controllable solvent fractionation with water as antisolvent and processing conditions of thermal pre-treatment of lignin are considered to adapt / improve the spinning behaviour.

In solvent fractionation, an approach with isopropanol/water mixtures is pursued in order to be able to influence the solubility behaviour and thus to implement a consciously controllable fractionation. It is proven that by adjusting the mixing ratio lignin fractions with comparable spinning properties can be obtained from different types of lignin, which facilitates the raw materials selection.

The focus of the thermal pre-treatment is on the influence of pre-treatment atmosphere and heating rate, which are otherwise neglected, although different reaction kinetics are known for individual types of lignin. It is shown that the influence of the pre-treatment atmosphere and heating rate must be taken into account, as the glass transition temperature as relevant material property can be strongly influenced. In addition, it is demonstrated that different heating strategies can lead to a comparable thermal behaviour of lignin and thus further lignin optimisations are possible within the thermal pre-treatment.

The final melt spinning process development is based on processing knowledge from material characterisation, solvent fractionation and thermal pre-treatment and defines minimum requirements for lignin, as well as critical lignin behaviour, which has to be compensated during melt spinning. By using a spin-carrier system with water-soluble polyvinyl alcohol as supporting polymer, it is possible to realise a islands-in-the-sea yarn, which leads to a pure lignin precursor yarn by washing out the polyvinyl alcohol and makes further continuous processing for conversion to carbon fibre feasible.

1 Einleitung

Lignin ist weltweit das am häufigsten auftretende aromatische Biopolymer [1], [2]. Durch seine aromatische Struktur, die der von zyklisiertem Polyacrylnitril (PAN) ähnelt, und dessen Kohlenstoffgehalt, bietet sich Lignin als nachwachsender Rohstoff für die Kohlenstofffaser-Precursor-Entwicklung an.

Mit einer zurzeit jährlichen Verfügbarkeit von ca. 100 Mio. t [3] könnte Lignin den Kohlenstofffasermarkt mit einer aktuellen Produktionskapazität von 150 Tsd. t pro Jahr [4] revolutionieren, sofern die Überführung der bisher erreichten Kennwerte von ligninbasierten Kohlenstofffasern vom Labormaßstab in den Industriemaßstab gelingt. Mit abgeschätzten Kosteneinsparungen für das eingesetzte Lignin von 60 % – 90 % im Vergleich zu PAN könnten neue Märkte, wie die Bauindustrie, für die Kohlenstofffasern heute zu teuer sind, erschlossen werden [5]. Hierbei scheitert es trotz intensiver Forschungen in der letzten Dekade an den produzierten Lignin-Precursor-Garmengen, die jedoch für eine Überführung in die kontinuierliche Konvertierung zur Kohlenstofffaser erforderlich sind.

An diesem Punkt soll die vorliegende Arbeit anknüpfen. Über standardisierte Prüfmethode, die in der kunststoffverarbeitenden Industrie zum Tagesgeschäft gehören, wird zunächst großtechnisch zur Verfügung stehendes Lignin unter schmelzspinntechnischen Gesichtspunkten charakterisiert und bezüglich einer Eignung zur Precursor-Herstellung bewertet. Bei der möglicherweise erforderlichen Lignin-Modifizierung zur Verbesserung der Spinneneigenschaften wird insbesondere auf die Überführung in den Industriemaßstab Rücksicht genommen, um die benötigten Materialmengen gewährleisten zu können. Abschließend wird ein Schmelzspinnprozess zur Herstellung 100 %-iger Lignin-Precursoren entwickelt, der die Bereitstellung kontinuierlicher Lignin-Precursor-Garne für die Konvertierung ermöglicht.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der industriellen Nutzung von Lignin zur Herstellung von Kohlenstofffaser-Precursoren. Hierbei müssen insbesondere die Eigenarten vom Lignin und mögliche industriell realisierbare Modifikationen betrachtet werden, um eine realistische großtechnische Umsetzung zu ermöglichen. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel ausschließlich auf die für die Zielsetzung relevanten Punkte eingegangen. Dies sind die Besonderheiten in der chemischen Struktur und in der Varianz des molekularen Aufbaus des Lignins in Kapitel 2.1, die Herangehensweise bei der Umsetzung zu industriellen Anwendungen in Kapitel 2.2 und im Speziellen die Entwicklungen auf dem Gebiet der ligninbasierten Precursoren in Kapitel 2.3.

2.1 Lignin

Lignin wurde erstmals 1838 als verkrustende Substanz im Holz erwähnt [6] und wurde bei der Entdeckung der Zellulose durch Herauslösen mit Salpetersäure gewonnen [7]. Der Name Lignin wurde anschließend im Jahre 1857 etabliert [8] und hat bis heute Bestand.

Seit seiner Entdeckung ist Lignin Bestandteil der Forschung und erlebt insbesondere seit 2000 ein steigendes Interesse. Gab es bis 1999 schätzungsweise 10.000 – 12.000 wissenschaftliche Artikel [9], stieg diese Zahl bis 2014 auf 69.500 Artikel an [10]. Trotz dieser intensiven Auseinandersetzung mit der Materie ist der genaue molekulare Aufbau einzelner Lignin-Sorten bis heute unbekannt und in der Wissenschaft wird sich mit Model-Ligninen beholfen. Sowohl für Hardwood-Lignine [11]–[14] als auch Softwood-Lignine [15]–[18] gibt es unterschiedliche Modellansätze, so dass nachfolgend exemplarisch das Hardwood-Modell nach Boerjan et al. [19] und das Softwood-Modell nach Crestini et al. [20] dargestellt sind.

Hierbei können die Lignin-Moleküle quervernetzt, verzweigt oder linear auftreten [21]. Basierend auf der hohen Anzahl von möglichen Chiralitätszentren deuten Ralph et al. zudem an, dass über 17 Milliarden (Softwood) bzw. über 8,5 Milliarden (Hardwood) physikalisch getrennte Isomere existieren können [14]. Dies verdeutlicht die Komplexität dieses Makromoleküls.