

# **Untersuchungen zum Löseverhalten und zur Spinnbarkeit von Lignocellulosen in unterschiedlichen Lösungsmittelsystemen**

vorgelegt von  
Dipl.-Chem.  
Robert Protz  
geboren in Hennigsdorf

von der Fakultät III -Prozesswissenschaften-  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl  
Gutachter: Prof. Dr. habil. Hans-Peter Fink  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Wagner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07. Juni 2018

Berlin 2018



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	3
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b> .....	5
3.1	Lignocellulose als Rohstoffquelle.....	5
3.2	Die Herausforderung Lignocellulosen vollständig zu lösen.....	6
3.3	Regeneratfasern aus Lignocellulosen.....	7
3.4	Endlofasern aus Lignin.....	7
3.5	Regeneratfasern aus Modellsystemen.....	8
3.6	Cellulose/Lignin-Wechselwirkungen.....	8
3.7	Der Cellulose-Regenerationsprozess.....	9
3.8	Rheologische Eigenschaften von Spinnlösungen.....	10
<b>4</b>	<b>Methoden und Material</b> .....	12
<b>4.1</b>	<b>Methoden</b> .....	12
4.1.1	Rheologie.....	12
4.1.2	Lichtmikroskopie.....	12
4.1.3	Elementaranalyse.....	13
4.1.4	Löslichkeit von Kraft-Lignin in Lösungsmittel/Wasser-Gemischen.....	13
4.1.5	Löseprozesse.....	13
4.1.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von Cellulose/Lignin-Mischungen in unterschiedlichen Lösungsmittel/Wasser-Mischungen.....	14
4.1.7	Kamlet-Taft-Parameter.....	14
4.1.8	Phasendiagramm von Cellulose/Lignin-Mischungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	15
4.1.9	Ligninbestimmung.....	15
4.1.10	Verarbeitung von Lignocelluloselösungen zu Filamenten.....	16
4.1.11	Mechanische Prüfung an hergestellten Endlofasern.....	16
4.1.12	REM-Untersuchungen an hergestellten Endlofasern.....	17
4.1.13	Röntgenweitwinkelbeugung an hergestellten Endlofasern.....	17
4.1.14	TEM-Untersuchungen an hergestellten Endlofasern.....	17
<b>4.2</b>	<b>Material incl. Charakterisierung</b> .....	18
4.2.1	Zellstoff.....	18
4.2.2	Lignin.....	18
4.2.3	Holz.....	18
4.2.4	Weizenstroh.....	19
4.2.5	NMMO-nH <sub>2</sub> O.....	20
4.2.6	Ionische Flüssigkeiten (EmimAc; BmimChc).....	20
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	22
<b>5.1</b>	<b>Modellsystem Cellulose u. Lignin in NMMO-nH<sub>2</sub>O</b> .....	22
5.1.1	Lignin-NMMO-nH <sub>2</sub> O-System.....	22
5.1.2	DSC-Messungen am ternären Stoffsystem Lignin/NMMO/Wasser.....	25
5.1.3	Cellulose-Lignin-NMMO-MH Phasendiagramm.....	27
5.1.4	Rheologische Untersuchungen am NMMO-Modellsystem.....	29
5.1.4.1	Fließkurven.....	29
5.1.4.2	tan delta-Werte.....	31
5.1.4.3	Relaxationszeiten.....	32
5.1.5	Diskussion.....	33
<b>5.2</b>	<b>Modellsysteme Cellulose u. Lignin in ionischen Flüssigkeiten</b> .....	35
5.2.1	Lignin-EmimAc-nH <sub>2</sub> O-System.....	35
5.2.2	Lignin-BmimChc-nH <sub>2</sub> O-System.....	38
5.2.3	DSC-Untersuchungen am BmimChc-Modellsystem.....	40
5.2.4	Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten IL/Wasser-Systeme.....	41
5.2.5	Cellulose-Lignin-ionische Flüssigkeit Phasendiagramm.....	42

5.2.6	Fällungsverhalten von Cellulose-Lignin-Modellsystemen .....	44
5.2.7	Rheologische Untersuchungen an Modellsystemen in ionischen Flüssigkeiten .....	45
5.2.7.1	Fließkurven .....	46
5.2.7.2	Dämpfungsfaktoren $\tan \delta$ .....	48
5.2.7.3	Relaxationszeiten: Modellsysteme in ionischen Flüssigkeiten und in NMMO-MH .....	50
5.2.7.4	Speichermoduli: Modellsysteme in ionischen Flüssigkeiten und in NMMO-MH .....	52
5.2.8	Diskussion .....	53
<b>5.3</b>	<b>Native Mehrkomponentensysteme in ionischen Flüssigkeiten</b> .....	<b>57</b>
5.3.1	Löslichkeit von Lignocellulosen in EmimAc bzw. BmimChc .....	57
5.3.2	Lichtmikroskopie an Lignocellulosen gelöst in EmimAc bzw. BmimChc .....	57
5.4	Charakterisierung von Lignocellulose-Spinnlösungen .....	60
5.4.1	Rohstoffwahl .....	60
5.4.2	Nullscherviskosität .....	60
5.4.3	Relaxationszeiten .....	62
5.4.4	Dämpfungsfaktoren $\tan \delta$ .....	63
5.4.5	Diskussion .....	65
<b>5.5</b>	<b>Spinnversuche aus NMMO-MH und Fasereigenschaften</b> .....	<b>66</b>
5.5.1	Zusammensetzung der Regeneratfasern .....	66
5.5.2	Mechanische Kennwerte von NMMO-MH Regeneratfasern .....	67
5.5.3	Elektronenmikroskopie an NMMO-MH-Regeneratfasern .....	69
5.5.4	Röntgenuntersuchungen an NMMO-MH-Regeneratfasern .....	72
<b>5.6</b>	<b>Spinnversuche und Fasereigenschaften aus ionischen Flüssigkeiten</b> .....	<b>74</b>
5.6.1	Modellsystem EmimAc .....	74
5.6.1.1	Zusammensetzung der Regeneratfaser .....	74
5.6.1.2	Mechanische Eigenschaften .....	75
5.6.1.3	Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus dem EmimAc-Modellsystem .....	76
5.6.1.4	Elektronenmikroskopie an EmimAc-Regeneratfasern .....	78
5.6.2	Modellsystem BmimChc .....	80
5.6.2.1	Zusammensetzung der Regeneratfasern .....	80
5.6.2.2	Mechanische Eigenschaften .....	81
5.6.3	Spinnstabilität von Modellsystemen .....	82
5.6.3.1	Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus dem BmimChc-Modellsystem .....	84
5.6.3.2	Elektronenmikroskopische Untersuchung an BmimChc-Regeneratfasern .....	85
5.6.4	Diskussion .....	87
<b>5.7</b>	<b>Native Mehrkomponentensysteme in BmimChc</b> .....	<b>89</b>
5.7.1	Zusammensetzung der Regeneratfasern .....	89
5.7.2	Mechanische Eigenschaften von LC-Regeneratfasern .....	89
5.7.3	Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus nativen Mehrkomponentensystemen .....	92
5.7.4	Lichtmikroskopie an initialfeuchten Fasern .....	95
5.7.5	Elektronenmikroskopie an Lignocellulose-Regeneratfasern .....	95
5.7.6	Spinnstabilität von nativen Mehrkomponentensystemen .....	98
5.7.7	Diskussion .....	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Ableitungen</b> .....	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>112</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>113</b>
<b>10</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>117</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>118</b>

# 1 Einleitung

Mit dem globalen Bevölkerungswachstum wächst der Bedarf an Textilien und damit Faserstoffen. Gegenwärtig (2015) werden circa 66,8 mio. t/a Fasern hergestellt, wobei Polyesterfasern bei weitem überwiegen (50,3 mio. t/a) und die früher vorherrschende Baumwollfasern mit einer Jahresproduktion von 20 mio. t/a bereits im Jahre 1986 überholt haben [1]. Mit zunehmendem Wohlstand der Bevölkerung in den früheren Entwicklungsländern wächst auch der Bedarf an qualitativ hochwertigen, insbesondere feuchtigkeitsabsorbierenden Fasern. Hierzu zählen die Baumwolle, aber auch Celluloseregeneratfasern mit einer Jahresproduktion von 6 mio. t/a [1]. Aufgrund der seit einigen Jahren stagnierenden Baumwollproduktion steigt der Bedarf an Celluloseregeneratfasern folgerichtig deutlich an, was verbunden ist mit wissenschaftlichen Anstrengungen zur Verbesserung vorhandener Verfahren (Viskose-, Lyocellverfahren) und zur Entwicklung alternativer Verfahren (z. B. Carbamat-, und Ionocellverfahren). Die Herausforderung, eine zu fossilen Rohstoffen alternative Rohstoffquelle zu finden, besteht auch bei der Chemiefaserproduktion. Neben cellulosischen Fasern wurden weitere biobasierte Fasern aus PLA [2], PTT [3] sowie biobasierte Polyamide [4] zur Marktreife gebracht.

Mit einer jährlich nachwachsenden Menge von etwa  $1,5 \cdot 10^{12}$  Tonnen ist Cellulose, neben Chitin, die am häufigsten auf diesem Planeten vorkommende organische Verbindung [5]. Nur rund 140 mio. t werden davon pro Jahr industriell verwendet. Besonders geschätzt werden Cellulosefasern aufgrund ihrer hohen Feuchtigkeitsaufnahme, dem hohen Feuchtigkeitstransport, der vergleichsweise hohen thermischen Stabilität und den guten mechanischen Kennwerten, die auch den Einsatz als Verstärkungsmaterial in Verbundmaterialien rechtfertigen. Da Cellulose weder schmelzbar ist noch in konventionellen organischen Lösungsmitteln oder gar Wasser löslich ist, wird zur Verarbeitung zumeist ein indirektes Löseverfahren genutzt. Bei dem Viskoseverfahren wird mittels  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  aktivierte Cellulose durch die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff in ein  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$ -lösliches Derivat, dem Cellulosexanthogenat, umgesetzt und durch direktes Extrudieren in ein säurehaltiges Regenerationsbad zu cellulosischen Regeneratfasern umgeformt [6-8]. Die Zukunft einer cellulosischen Regeneratfaser wie der Viskosefaser hängt stark von ökonomischen und ökologischen Aspekten ab, wobei Forschung, Produktentwicklung sowie notwendige Modernisierungen zur Einhaltung von Umweltschutzstandards zu berücksichtigen sind. Rund die Hälfte der Herstellungskosten entfällt auf den Zellstoffpreis. Das Viskoseverfahren erfordert aus Gründen der Zellstoffreaktivität, der Prozessierbarkeit und letztendlich der Endprodukteigenschaften einen hohen Veredlungsgrad des Zellstoffes. Die Hauptaufgaben bei der Zellstoffkochung sind das Einstellen eines niedrigen Asche- und Restligningehaltes sowie ein möglichst geringer Harzgehalt. Das toxikologisch bedenkliche  $\text{CS}_2$  als Reagenz und das Zellstoffaufbereitungsverfahren sind die zwei wichtigsten Nachteile dieses Verfahrens, welches jedoch eine große Variationsbreite an möglich einstellbaren Fasereigenschaften bietet [9].

Seit den 1970iger Jahren besteht ein generelles Interesse an alternativen Verfahren zu dem Viskoseprozess. Der Carbamatprozess [10] ist dem Viskoseprozess sehr ähnlich. Der Unterschied besteht in der Verwendung von Harnstoff anstelle des toxischen  $\text{CS}_2$  im Derivatisierungsschritt. Die Zimmer AG (heute Lurgi-Zimmer GmbH) entwickelte gemeinsam mit Forschungseinrichtungen den CarbaCell®-Prozess [11], welcher die ökonomische Nutzung von bestehenden Viskosefaser-Spinnanlagen und die Herstellung von qualitativ hochwertigen Fasern mit einem breitem Anwendungsbereich ermöglichte. Weiterführende Entwicklungen entstanden durch die Zusammenarbeit von Fraunhofer IAP und der Zimmer AG hinsichtlich der Carbamatsynthese und dem Nassspinnprozess [12, 13].

Direktlöseverfahren von Cellulose sind eine weitere Möglichkeit die bestehenden inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen ohne eine vorherige chemische Modifizierung der Cellulose aufzubrechen [5]. Hierzu wurden in vielen Arbeitsgruppen mögliche Direktlösungsmittel für Cellulose untersucht. Zum Einsatz kamen beispielsweise  $\text{LiCl}$ /Lösungsmittel-Mischungen und DMSO/Paraformaldehyde [14]. Das Celluloselösevermögen von ternären Ammoniumoxidverbindungen wurde bereits 1939 patentiert [15] und fortan weiter untersucht. Von diesen Verbindungen erwies sich N-methylmorpholin-N-oxid (NMMO) als ein vielversprechendes Lösungsmittel für die kommerzielle Herstellung von Celluloseregeneratfasern [16, 17], dem Lyocellverfahren, an dessen industrielle Umsetzung die Firmen Akzo, Courtaulds und Lenzing beteiligt waren sowie umfangreiche wissenschaftliche Untersuchungen erfolgten [18]. Die Lenzing AG produziert heute diese Fasern unter dem Markennamen Tencel® für Anwendungen im Textilbereich, als Vliesstoff (Nonwovens) und für den technischen Bereich. Neben der hohen Lösungsmittelrecyclingrate von mehr als 99,5 % und der deutlich

höheren verarbeitbaren Feststoffkonzentration von 14 % bis 15 % (vgl. Viskoseverfahren von 7 % bis 8 %) ermöglicht dieses Verfahren weniger veredelte Zellstoffe, wie dem sogenannten Peach® pulp mit einem Hemicelluloseanteil von rund 12 % [19], erfolgreich zu prozessieren. Die Lyocell-Faser sollte dabei weniger als langfristiger Ersatz für Viskosefasern gesehen werden sondern viel mehr als wertvolle Erweiterung des Cellulosefaserspektrums, denn aufgrund des prinzipiell unterschiedlichen Herstellungsverfahrens verfügen diese über ein anderes Struktur-/ Eigenschaftsprofil.

Ionische Flüssigkeiten sind Salze organischer Verbindungen, die bei Raumtemperatur zumeist flüssig sind und von denen zahlreiche Vertreter in der Lage sind Cellulose direkt zu lösen. Damit sind sie eine Alternative zum im Lyocellprozess verwendeten NMMO. In einem Reviewpaper von Mäki-Arvela et al. [20] wird das Vermögen von ionischen Flüssigkeiten Lignocellulose zu lösen anhand von messtechnisch bestimmbar Parametern, wie dem Hildebrandt-Löslichkeits-Parameter, und der empirischen Abraham-Gleichungen beschrieben. Als wichtige Einflussfaktoren für eine gute Holzlöslichkeit werden ferner der Schmelzpunkt, die Viskosität, das Dipolmoment und vor allem die H-Brücken-Basizität der verwendeten ionischen Flüssigkeit betont. Ein Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen [20-26] ist die Entwicklung und Anwendung ionischer Flüssigkeiten für neue Aufschluss-, Separations- und Verarbeitungsverfahren für Lignocellulose, um aus komplex zusammengesetzter Biomasse und ihrer Fraktionen nachhaltig hergestellte Produkte herzustellen. Lignocellulose, deren Hauptbestandteile Cellulose, Lignin und Hemicellulosen sind, ist aufgrund ihrer nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit und des geringen Preises von großem Interesse für die Entwicklung biobasierter Materialien. Neue Technologien zur Umwandlung von Lignocellulose in entsprechend nutzbare Endprodukte können zudem dazu beitragen, erdölbasierte Materialien sukzessive durch biogene Materialien zu ersetzen und somit den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu reduzieren. Als Rohstoff für die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Regeneratfasern wird heute generell Chemiezellstoff eingesetzt, der in der Regel aus Holz durch großtechnische Verfahren (Sulfat-/Sulfitverfahren) isoliert. Das bei der Zellstoffherstellung anfallende Lignin wird im Moment vorrangig energetisch genutzt. Kadla et al. [27] gelang es Kraftlignin (geblendet mit Polyethylenoxid) mittels Schmelzspinnentechnologie stabil zu verarbeiten und die erhaltenen Precursorfasern in einem nachgeschalteten Konvertierungsprozess (Stabilisierung, Carbonisierung) in Carbonfasern umzuwandeln. Seit ca. 15 Jahren werden große Anstrengungen unternommen Lignin, in der Regel in Verbindung mit fadenbildenden Molekülen, zu verspinnen. Die Möglichkeit der Verspinnung von Mischungen aus Lignin und Cellulose wurde von Lehmann et al. aufgezeigt und patentiert [28]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Mischungen mittels Nass- und Luftspaltspinnentechnologie stabil zu Precursoren umgeformt werden können. Auch diese wurden im Anschluss zu Carbonfasern konvertiert.

Im Rahmen des Fraunhofer-Verbundprojekts zur marktorientierten strategischen Vorlaufforschung „PROLIGNOCELL“ wurden am Fraunhofer IAP Möglichkeiten mit speziellen, am IAP entwickelten, ionischen Flüssigkeiten aufgezeigt, um das komplexe Stoffsystem Lignocellulose als Gesamtheit, d. h. ohne vorherige Separierung der Einzelbestandteile, in den Lösungszustand zu überführen [29]. Darauf folgende Verarbeitungsschritte wie Umformung, Derivatisierung und Aufschluss sollten somit ermöglicht werden. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit, die als Teilaufgabe des Projektes „PROLIGNOCELL“ durchgeführt wurde, standen Möglichkeiten zur Auflösung und Verspinnung von Lignocellulose in ionischen Flüssigkeiten. Im Fokus der Untersuchungen standen das kommerziell von der BASF AG erhältliche 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EmimAc) [30] und das im Fraunhofer IAP entwickelte 1-Butyl-3-methylimidazoliumcyclohexylcarboxylat (BmimChc) [29, 31].

## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Umformung ausgewählter Lignocellulosen, gelöst in Direktlösungsmitteln (ionische Flüssigkeiten, NMMO-MH), nach dem Luftspaltspinnverfahren. Zum Erreichen der Zielstellung war eine Reihe von Aufgaben zu lösen, wobei zunächst das Löseverhalten von Lignocelluloseeinzelkomponenten und nativen Lignocellulosen zu ermitteln war:

### I. Löseverhalten von Modelllignin (Kraftlignin) in drei verschiedenen Direktlösungsmitteln

Um einen Einblick in das Löseverhalten von Lignin zu erhalten, ist das Ermitteln eines Lösefensters hilfreich. Da Wasser im Spinnprozess als Nichtlösungsmittel verwendet werden soll, ergibt sich ein Dreikomponentensystem aus Lignin, Lösungsmittel und Wasser. In dieser Untersuchungsreihe sollen die Lösungsmittel BmimChc und das kommerziell erhältliche EmimAc sowie das industriell angewendete NMMO verglichen werden.

### II. Löseverhalten von Kraftlignin-Cellulose-Mischungen gelöst in BmimChc, EmimAc bzw. NMMO

Als Modellkomponenten für Lignocellulose sollen physikalische Mischungen aus Kraftlignin und Chemiezellstoff dienen. In einem breiten Konzentrationsspektrum sollen Lösungen beider Komponenten in den drei genannten Lösungsmitteln hinsichtlich ihres Lösungszustandes bzw. ihrer Mischbarkeit untersucht und bewertet werden. Mögliche Spinnlösungszusammensetzungen sollen so für Spinnprozesse ermittelt werden.

### III. Bewertung der Lösungsqualität nativer Rohstoffe gelöst in BmimChc bzw. EmimAc

Die Art und Intensität der Vorbehandlung der nativen Edukte wie auch die Wahl des Lösungsmittels bestimmen stark die Eigenschaften der Spinnlösung. Durch optische Bewertung und gravimetrische Untersuchungen soll zusätzlich der Einfluss der Provenienz der Lignocellulose auf die Lösungsqualität diskutiert werden. Als Vertreter für Mehrjahrespflanzen werden vorbehandeltes Buchen- und Pappelholz verwendet. Unbehandeltes Weizenstroh als Vertreter für Einjahrespflanzen vervollständigt die Reihe.

### IV. Rheologische Charakterisierung von ausgewählten Spinnlösungen

Die Zusammensetzung der Spinnlösung sowie die physikochemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten beeinflussen die rheologische Eigenschaften der Spinnlösung. Untersuchungen an Lösungen von Lignocellulose-Modellen und nativen Lignocelluloseproben sollen den Einfluss der Einzelkomponenten zeigen. Rheologische Kennwerte von Modelllignocellulosen sollen dazu systematisch ermittelt und im nachgeschalteten Spinnprozess mit der Spinnbarkeit korreliert werden.

### V. Spinnversuche von ausgewählten Spinnlösungen

Anhand der direkten Verarbeitung von ausgewählten Lignocellulosen zu Endlosfilamenten gilt es ferner zu prüfen, ob Prozessparameter, gewonnen aus Vorversuchen mit Modell-Lignocellulosen, direkt auf das Umformen komplex zusammengesetzter Biomassen aus Lösung übertragen werden können. Dazu sollen rheologische Kennwerte als Hilfsmittel dienen und durch optimierte Einstellung der Prozessparameter die direkte Verarbeitung von Lignocellulosen zu Endlosfilamenten ermöglicht werden.

### VI. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Regeneratfaser

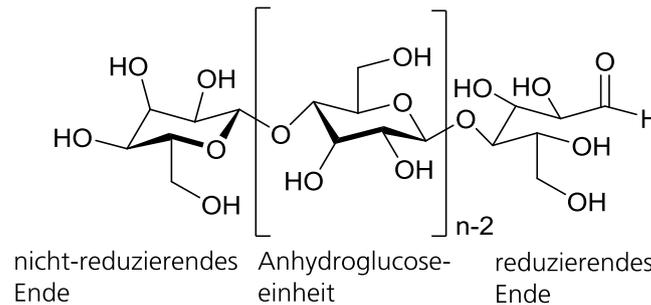
Über die Prozessbedingungen, die in bestimmten Grenzen variiert werden können, können die Querschnittsform und die Morphologie, die übermolekulare Struktur (Kristallinität, Kristallitgröße) sowie die Orientierung der Fasern und damit die textilphysikalischen Eigenschaften beeinflusst und in gewissen Grenzen gesteuert werden. Mittels Röntgenweitwinkeluntersuchungen sollen Aussagen über die Orientierbarkeit und die Orientierung der Cellulosekristallite in Abhängigkeit der gewählten

Prozessparameter getroffen werden. Regeneratfasern ersponnen aus Modellignocellulose und nativer Lignocellulose werden hierbei verglichen. Mit Fokus auf Cellulose-Lignin-Wechselwirkungen werden weitere Charakterisierungsmethoden (mechanische Zugprüfung, Rasterelektronen- und Transmissionsmikroskopie) zur Durchdringung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen genutzt.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Lignocellulose als Rohstoffquelle

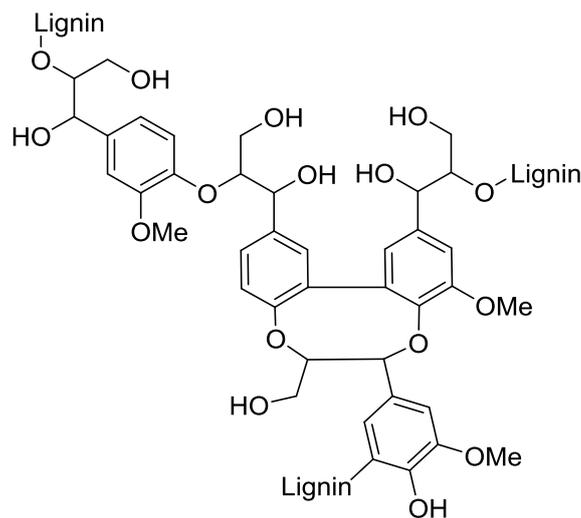
Lignocellulosen wie Holz bestehen aus Cellulose (35 – 50 %), Lignin (5 – 30 %), Hemicellulosen (bis zu 35 %) und wenige Prozent an Extraktstoffen. Die Bestandteile unterscheiden sich stark in physikalischer und chemischer Struktur [32]. Native Cellulose ist semikristallin und wird aus Anhydroglucoseeinheiten gebildet, die über ein terminales Sauerstoffatom durch 1,4-β-D-glucosidische Bindungen miteinander verbunden sind [5].



**Abbildung 3-1 Molekülstruktur der Cellulose (n=DP, Polymerisationsgrad)**

Als unvernetztes lineares Makromolekül bildet Cellulose starke inter- und intramolekulare H-Brückenbindungen aus, die deutlich das Quell-, Löse- und Schmelzverhalten beeinflussen. So ist Cellulose kein Thermoplast, da die Schmelztemperatur über der Zersetzungstemperatur liegt.

Lignin ist ein stark vernetztes amorphes Makromolekül und wird aus Phenylpropanoid-Einheiten (Coniferyl, Sinapyl und p-Coumaryl) gebildet. Die chemische Zusammensetzung und die Struktur sind stark von der Lignocellulose-Quelle abhängig und sogar vom Entnahmeort der Pflanze selbst (Wurzel, Stamm, Ast). Im Softwood-Lignin dominieren Coniferyl Bausteine, während im Hardwood-Lignin Coniferyl und Sinapyl die Basis bilden [33]



**Abbildung 3-2 Schematische Darstellung von Lignin [23]**

Die weltweite Ligninproduktion durch Holzaufschluss liegt bei ca. 26 mio. t/a [27], wovon jedoch nur 1 % bis 2 % für Anwendungen wie Dispergiermittel oder Tenside stofflich genutzt wird [34]. Der Großteil dient als Brennstoff für den energieintensiven Prozess der Zellstoffkochung. Hemicellulosen wie Xylan,

Mannan, Betaglucan, Xyloglucan – Polysaccharide bilden die dritte Komponente der Lignocellulose. Vergleichbar zu der Ligninzusammensetzung variiert die Zusammensetzung und hängt stark von der verwendeten Pflanze ab. So ist Xylan die wichtigste Hemicellulose in Harthölzern. Anwendung finden Hemicellulosen unter anderem als Verdicker, Stabilisatoren von Emulsionen, Süßungsmittel und als Zwischenprodukte der pharmazeutischen Industrie. Durch den alkalischen Kraft-Prozess bei der Zellstoffgewinnung werden diese stark abgebaut und bleiben somit zumeist ungenutzt. Haibo et al. [22] beschreiben in einem „Biorefinery-concept“ die Verarbeitung von Cellulose und Lignin aus Lignocellulosen und deren Umwandlung zu Bio-derivaten und nachhaltigen Chemikalien. Der konventionelle Weg zur Gewinnung der Einzelkomponenten besteht in der Delignifizierung des Holzes durch das Lösen von Lignin unter sauren oder basischen Bedingungen und/oder der Verwendung von organischen Lösungsmitteln. Die Delignifizierung der jährlich produzierten 200 mio. t Holzzellstoff [26] erfolgt überwiegend mittels des basischen Kraft-Prozesses. Für spezielle Zellstoffe wird auch der Sulfit-Prozess eingesetzt. Hierbei erfolgt die Isolierung der Cellulose aus alkalischer bzw. saurer schwefelsalzhaltiger Lösung. Um die Effizienz des Aufschlusses zu erhöhen, werden eine Reihe von Vorbehandlungen genutzt, wie die Dampf-, CO<sub>2</sub>-Explosion, Ozonolyse oder die Heiß-Wasser-Behandlung.

### 3.2 Die Herausforderung Lignocellulosen vollständig zu lösen

Die umweltschonende stoffliche Nutzung durch Umformprozesse erfordert einen Löseprozess und somit das Aufbrechen der inter- und intramolekulare H-Brückenbindungen [35]. Dies ist aktuell Forschungsgegenstand vieler Gruppen, die sich mit ionischen Flüssigkeiten als Direktlösungsmittel und deren Eigenschaften befassen. Lignocellulose als Ausgangsmaterial für den Löseprozess stellt aufgrund der komplexen Holzstruktur höhere Anforderungen als die der Einzelkomponenten dar. Die große Anzahl an Kationen- und Anionenfamilien und unterschiedliche Substituenten ermöglichen eine anwendungsorientierte Einstellung von Eigenschaften, weshalb ionische Flüssigkeiten oft als „designer solvents“ bezeichnet werden. So zeigen Untersuchungen von Zavrel et al. [36] die unterschiedlichen Lösevermögen anhand von kinetischen Untersuchungen an 96 ionischen Flüssigkeiten bei Lösetemperaturen von 90 °C. Als effektives Celluloselösungsmittel wurde EmimAc identifiziert, wohingegen 1-Allyl-3-methylimidazolium Chlorid (AmimCl) Holzchips (Massenanteil in der Lösung 5 %) der vier untersuchten Holzsorten (z. B. Fichte) vollständig lösen konnte. Auf diese Weise lässt sich der Anion-/Kation-Effekt mit der Lösungsqualität korrelieren und so ein besseres Verständnis über den Lösevorgang erlangen. Dies schafft die Grundvoraussetzung für die Entwicklung von funktionellen ionischen Flüssigkeiten [37]. Sun et al. [23] zeigen, dass Hart- und Weichholz wie Fichte bzw. Eiche in EmimAc vollständig gelöst werden können (Massenanteil in der Lösung 5 %). Ferner wurde herausgearbeitet, dass die Löslichkeit und die Geschwindigkeit des Löseprozesses von Parametern wie der Herkunft der Lignocellulose und der Partikelgröße abhängen. Bei einer Lösetemperatur von 110 °C für einen Zeitraum von 16 Stunden konnten so feine Holzspäne gelöst werden. Die Behandlung mit Mikrowellen oder Ultraschall während des Löseprozesses verbesserten die erreichte Löslichkeit. In einem nachgeschalteten Fällprozess konnte cellulosereiches Material mit stark reduziertem Ligningehalt isoliert werden. Dieses zum Kraftprozess alternative Verfahren der Delignifizierung von Lignocellulose wurde zuvor von Fort et al. [26] gezeigt. Unter Verwendung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BmimCl) wurde Eukalyptus (Massenanteil in der Lösung 5 %) bei 100 °C in 24 Stunden gelöst und durch definierte Fällbedingungen lignin- und hemicellulosefreie Cellulose isoliert.

Basierend auf unimolekularen quantenchemischen Berechnungen werden in [38] mit den Modelmolekülen Glucose (für Cellulose) und Pinoresinol (für Lignin) Vorhersagen über deren Löslichkeit in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten und außerdem eine Quantifizierung der unterschiedlichen Wechselwirkungen in der Mischung zwischen den Komponenten gemacht.

Dem Einfluss des Kations auf das Lösevermögen wird jedoch eine eher untergeordnete Rolle zugeschrieben. Die Berechnungen für Acetat- und Chlorid-Anionen ergaben stets eine höhere Affinität zum Lignin-Modell als zu dem Cellulose-Modell.

Der Lösemechanismus wird, wie in [25, 26] beschrieben, dem Aufbau von H-Brückenbindungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Cellulose/Lignin zugeschrieben. Zudem zeigt der Großteil der ionischen Flüssigkeiten (ILs) nur eine hohe Affinität zu H-Brücken Donatoren, was ihnen im Lösemechanismus die Rolle eines H-Brücken-Akzeptor zuschreibt. Für die praktische Verwendung von ILs sind weitere Kriterien wie das Recycling, die Toxizität und die Korrosivität von großem Interesse. So zeigen zwar Chlorid-haltige

ILs mit einem Imidazoliumkation ein hohes Lösevermögen für Lignocellulose (LC), sind jedoch aufgrund ihrer Korrosivität für technische Anwendung nur wenig geeignet. Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben für ionische Flüssigkeiten mit dem 1-Alkyl-3-methylimidazolium Kation ein hohes Lösevermögen für natürliche Polymere. Weingärtner et al. begründet dies mit einer zu aromatischen Verbindungen vergleichbaren Elektronenverteilung, die in diesem Fall einer 3-Zentren-4-Elektronen Verbindung um N1-C2-N3 entspricht. Das große Volumen und die asymmetrische Ladungsverteilung des molekularen Ions schwächen die sonst weitreichenden Coulomb-Kräfte und machen diese stark richtungsabhängig. Das gute Solvationsvermögen ist somit hauptsächlich vom Dipol-Dipol-Beitrag abhängig. Ferner begünstigt der Aufbau starker elektrostatischer Wechselwirkungen von ~400 kJ/mol das LC-Lösevermögen positiv [39]. Die elektrische Ladung der Ionen sowie deren elektronische und molekulare Struktur führen zu einem komplexen Wechselspiel der zwischenmolekularen Kräfte, was die praktische Überprüfung des LC-Lösevermögens stets erfordert.

### 3.3 Regeneratfasern aus Lignocellulosen

Kosan et al. [24] haben die Auflösung und Verspinnung von Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff in unterschiedlichen Direktlösungsmitteln (NMMO, ionischen Flüssigkeiten) vergleichend untersucht. Dabei wurde auf das Celluloselösevermögen, die Spinnlösungseigenschaften, die Spinnbarkeit und die finalen Fasereigenschaften eingegangen. Die Werte der E-Moduli der NMMO-Regeneratfasern waren stets höher als die IL-Regeneratfasern. Unabhängig von der Cellulosekonzentration in der Spinnlösung wurden für die EmimAc-Regeneratfasern stets die geringsten E-Moduli bestimmt. Demnach erlauben ILs immerhin die Umformung von aufgereinigten Zellstoffen aus hochkonzentrierter Lösung in Endlosfasern nach dem Luftspaltspinnverfahren. Die Verarbeitung von geringeren Konzentrationen (< 5 %) Lignocellulose aus einer Lösung zu einem Monofilament wird durch Sun et al. [40] erstmalig beschrieben. Dabei wurde EmimAc als Lösungsmittel verwendet. Ohne alkalische Vorbehandlung der Lignocellulose (Fichte) war es dennoch nicht möglich eine Lösungsqualität zu erreichen, die einen stabilen Spinnprozess nach dem Luftspaltspinnprozess gestattete. Zudem wurden mittels Zentrifugation ungelöste Bestandteile vor der Verarbeitung abgetrennt. Analog zum Holzaufschluss bei der Papiergewinnung führt die alkalische Extraktion zu einer teilweisen Separation der Lignocellulosebestandteile. Die durch Sun et al. beschriebenen Lösungsbedingungen (175°C) führen weiterhin zu einer starken Depolymerisation von Hemicellulose, Lignin sowie der Cellulose, was sich in den erreichten mechanischen Eigenschaften des Monofilaments widerspiegelt (max. Reißfestigkeit von 17 cN/tex). Die dabei verwendete Apparatur (Spritze) ist nicht vergleichbar mit einer Spinnanlage im Technikumsmaßstab, welche nach dem Prinzip des Luftspaltspinnens funktioniert. Lehmann et al. beschreiben in einem Patent [29] ein Verfahren zur Herstellung von Multifilamentregeneratfasern, wobei native Lignocellulosen gelöst in angepassten ionischen Flüssigkeiten vom Imidazolium-Typ zum Einsatz kamen. Die verarbeiteten Spinnlösungen enthielten einen Feststoffgehalt von bis zu 35 % und konnten stabil prozessiert werden.

### 3.4 Endlosfasern aus Lignin

Die lineare und unverzweigte Struktur von Polymeren wie Cellulose ermöglicht den Fadenbildungsprozess durch die Orientierung der Polymerketten in Faserrichtung. Diese Struktureigenschaften fehlen Lignin, dessen amorphe Struktur den Fadenbildungsprozess verhindert [41]. Bereits 1995 zeigten Uraki et al. [42] einen Schmelzspinnprozess mit Organosolv-Lignin, welches durch die Behandlung von Birkenholz mit wässriger Essigsäure gewonnen wurde. Den Autoren zufolge ist die gute Spinnbarkeit der partiellen Acetylierung von Lignin-Hydroxylgruppen und dessen Polydispersität zuzuschreiben. Durch das Mischen von Polyethylenoxid mit Kraftlignin gelang es Kadla et al. [27] ein stabiles Spinnverhalten einzustellen. Die hergestellten Precursoren für Kohlenstofffasern konnten in einem Folgeschritt stabil konvertiert werden. Baker et al. [43] gelang die Stabilisierung des Schmelzspinnprozesses durch eine vorgeschaltete intensive Aufreinigung (Extraktion) des verwendeten Hardwoodlignins. Eine weitere Möglichkeit Lignin zu Fasern umzuformen wird im Patent DE 102014004797 A1 [44] aufgezeigt. Die Herstellung von Precursor-Fasern für ligninbasierte Kohlenstofffasern wird dort durch den Einsatz von Additiven, wie chemisch modifiziertem Lignin, gezeigt. Die chemische Modifizierung führt zu einem Lignin welches in einem

Bereich von 80° C bis 220° C erweicht. Das modifizierte Lignin und andere Hilfspolymere fungieren in Mischungen mit nichtmodifiziertem Lignin als Weichmacher und Vernetzer. Durch Schmelzspinnprozesse können diese Mischungen zu Fasern umgeformt werden konnte.

### 3.5 Regeneratfasern aus Modellsystemen

Modellsysteme ermöglichen den Einfluss der Einzelkomponenten auf den Spinnprozess und die finalen Regeneratfasereigenschaften zu untersuchen. So zeigen Sun et al. [40] die Charakterisierung und Verarbeitung einer Mischung aus Cellulose; Xylan und Indulin AT, die in ihrer Zusammensetzung der von Fichtenholz gleicht. Die Untersuchungen verdeutlichen den direkten Zusammenhang des Cellulosegehaltes in der Spinnlösung bzw. in der Faser und der Festigkeit der Regeneratfaser. Je weniger Begleitkomponenten mit verarbeitet werden, desto höher sind die resultierenden Festigkeitswerte der Faser. So ergab der Zugversuch an einer Faser mit einem Ligningehalt von rund 32 % eine Festigkeit von 126 MPa während die ligninfreie Probe einen signifikant höheren Wert von 220 MPa aufwies. Die Ursachen für die geringeren Festigkeitswerte der Regeneratfasern mit Ligninanteil liegen zum einen an dem partikulär vorliegendem Lignin, welches die Wechselwirkungskräfte der Cellulosemoleküle reduziert bzw. die Orientierung der Celluloseketten in Faserrichtung (Prozess im Luftspalt) verringert. Zum anderen bauen sich aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilien (Cellulose = hydrophil; Lignin = hydrophob) keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Lignin auf. Mit der Methodik des Elektrosplinnens untersuchten Park et al. [45] den Einfluss von Lignin und Xylan auf die Verspinnbarkeit von in EmimAc gelöster Cellulose. Ziel war die Herstellung einer mit Poly-(3-octylthiophen) dotierte Kompositfaser für Spezialanwendungen, wie biopolymer-basierten Solarzellen. Die Zugabe der nichtcellulosischer Komponenten führte zu uneinheitlichen Fasermorphologien. Die Spinnstabilität (Elektrosplinnen) von Cellulose/Lignin-Mischungen und Hanf-Lignocellulose, jeweils gelöst in EmimAc, in Abhängigkeit des Ligningehaltes wird in Literatur [41, 46] beschrieben. Der Ligningehalt des nativen Hanfes betrug 14 % und wurde durch chemische Vorbehandlung systematisch variiert, während der Feststoffgehalt in der Spinnlösung auf einen konstanten Wert von 8,3 % eingestellt wurde. In beiden Fällen (Mischung bzw. Lignocellulose) konnte mit einem Ligningehalt von weniger als 5 % (bezogen auf den Feststoffgehalt) ein stabiler Spinnprozess realisiert werden. Mit steigendem Ligningehalt wurde eine abnehmende Spinnstabilität beobachtet. Die Möglichkeit der Verspinnung von Mischungen aus Lignin und Cellulose wurde von Lehmann et al. aufgezeigt und patentiert [28]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Mischungen mit Nass- und Luftspaltspinn-technologie stabil zu Precursoren umgeformt werden können. Diese können im Anschluss zu Carbonfasern konvertiert werden. Die Herstellung hochfester Cellulose/Lignin-Kompositfasern nach dem Luftspaltspinnverfahren wird von Ma et al. [47] vorgestellt. Mit 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium-acetat als Lösungsmittel wurden unterschiedliche Verhältnisse von einem Eukalyptus-Chemiezellstoff und Organosolv bzw. Kraftlignin eingestellt und versponnen. Als Rohstoff für den Textilmarkt oder als Precursor für die Carbonfaserherstellung wird diesen Fasern ein hohes Potential zugeschrieben.

### 3.6 Cellulose/Lignin-Wechselwirkungen

Regenerierte Lignocellulose unterscheidet sich durch den Löse- und Regenerationsprozess von dem eingesetztem nativen Material [20]. Der Einfluss von Lignin in Celluloselösungen (EmimAc als Lösungsmittel) auf das rheologische Verhalten wird in [41] beschrieben. Werden Lösungen von nativen Cellulose/Lignin-Mischungen (Lignocellulose) und modellhaften Mischungen Scherkräften ausgesetzt, gibt es nach Ahn et al. Hinweise auf ein unterschiedliches Entschlaufungs- und Fließverhalten der Celluloseketten. Das sterisch anspruchsvolle Lignin ist in Lignocellulosen chemisch an die Cellulose gebunden, wodurch deren Kettenmobilität eingeschränkt wird. Je geringer die Kettenmobilität ist, desto höher ist die resultierende Scherviskosität der Probe. In Mischungen aus Cellulose und Lignin fehlen diese Bindungen und es wird eine Cellulose/Lignin-Phasenseparation beobachtet. Die Ligninphase reduziert in diesem Fall die cellulosischen Wechselwirkungen, was die Kettenentschlaufungen verringert und die resultierende Scherviskosität reduziert. Ahn et al. [41] zeigen anhand von FT-IR-Messungen, dass selbst nach intensiver Alkali-Behandlung der Lignocellulose noch Etherbindungen, die auf chemische Bindungen

zwischen Cellulose und Lignin hinweisen, detektiert werden können und nicht vollständig gespalten werden konnten. Entsprechende Bindungen von Lignin und Cellulose konnten an modellhaften Mischungen nicht festgestellt bzw. durch den Regenerationsprozess erzeugt werden. Ferner ergaben WAXD-Untersuchungen an den Regeneratfasern, dass die Kristallinität der Cellulose mit ansteigendem Ligningehalt abnimmt, da das Lignin aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der beiden Komponenten den Aufbau kristalliner Strukturen in der Lösung erschwert bzw. die Kristallisation der Cellulose gestört wird. Auch Sescousse et al. [48] kommen zu dem Schluss, dass Cellulose und Lignin in modellhaften Cellulose/Lignin-NaOH-Wasser-Mischungen keine konstruktiven Wechselwirkungen zueinander aufbauen. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Lignin in der Lösung den Prozess des Gelierens deutlich beschleunigt. Durch definierte Bedingungen bei der Cellulose-Regeneration wurden poröse, aerogelartige Cellulosematerialien erhalten, deren ursprünglicher Ligningehalt durch Auswaschung deutlich reduziert wurde. In der sekundären Zellwand von Naturfasern besteht hingegen eine Koexistenz der beiden Komponenten in Form von Komplexen [49]. Ferner konnten Atalla et al. [50] mittels Ramanmikroskopie die parallele Ausrichtung des aromatischen Ringsystems des Lignin zu Zellwand nachweisen. Pflanzenphysiologisch übernimmt Lignin in verholzenden Pflanzen, welche als ein natürliches Komposit betrachtet werden können, die Funktion eines Druckabsorbers. Das Strukturpolymer Cellulose ermöglicht hingegen die Stabilisierung der Pflanze in Zugrichtung. Dieser komplexe Aufbau von Lignocellulose ist der Grund, dass regeneriertes natives Material nicht die gleichen Eigenschaften aufweist und stark vom gesamten Verarbeitungsprozess und dessen Parameter bis hin zum finalen Produkt abhängt.

### 3.7 Der Cellulose-Regenerationsprozess

Der Übergang von solvatisierten Cellulosemolekülen bei Anwesenheit eines Nichtlösungsmittels zu einem cellulosischen Formkörper wird Fällung (in der Literatur häufig Regeneration) genannt und ist Folge von rein physikalischen Vorgängen. In [51] werden die Diffusionsprozesse von NMMO-Molekülen einer kristallisierten Spinnlösung in das Fällbad bzw. Wassermolekülen aus dem Fällbad in die Spinnlösung beschrieben und die jeweiligen Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmt. Der rund 10-fach höhere Koeffizient des Wassers ist mit dem stark hygroskopischen Charakter von NMMO zu begründen. Ferner wurde gezeigt, dass mit steigender molarer Masse der Cellulose der Koeffizient des NMMO signifikant abnimmt, während der des Wassers nahezu unverändert bleibt. Die Untersuchungen wurden in einem Cellulose-Konzentrationsbereich von 1 % bis 12 % durchgeführt und es wurde eine Abnahme des NMMO-Diffusionskoeffizienten von rund  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  auf  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  festgestellt. Nach [51] handelt es sich bei diesem Phasenseparationsprozess im Anfangsstadium um eine spinodale Entmischung, welche dann zu einer festen Hülle und einem flüssigem Kern führt, dessen Grenze im Fällungsverlauf in das Kerninnere wandert und letztendlich zu vollständig regenerierter Cellulose führt.

Hauru et al. [52] bestimmte die Diffusionskoeffizienten von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten, u.a. EmimAc, und weist auf deren starke Abhängigkeit vom Wassergehalt in der Probe (Spinnlösung) hin. Die Hydratisierung von Ionen ist langsamer als die Diffusion von der Wasser- bzw. Lösungsmittelmolekülen. Dieser Schritt ist somit geschwindigkeitsbestimmend und bestimmt die effektive Diffusionsrate. In Abhängigkeit des Wassergehaltes wurden Diffusionskoeffizienten für NMMO von rund  $7,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $5,38 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  bestimmt. Je höher der Wassergehalt in der Spinnlösung ist, desto geringer ist die Wanderungsgeschwindigkeit von NMMO und den untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von EmimAc. Allgemein gilt, dass die Diffusionskonstanten höher sind als die des Wassers. Wahrscheinlich ändert sich auch die Diffusionskonstante des Wassers mit dem Wassergehalt in der Spinnlösung. Während sich die Diffusionskonstante von NMMO im beträchtlichen Maße ändert, ist die von EmimAc annähernd konstant. Während der Fällung entsteht nur im Fall von EmimAc ein gelartiges Polymernetzwerk, welches weitere Diffusionsprozesse behindert. Da die untersuchten IL-Moleküle annähernd gleich groß sind, scheint der Unterschied der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten durch die cellulosische Netzwerkstruktur zu kommen. Je dichter diese ist, desto langsamer ist die Wanderung von Molekülen. Der konstante Diffusionskoeffizient im Fall von EmimAc legt nahe, dass das Gel-Netzwerk bereits im nicht hydratisierten Zustand (vor dem Fällprozess) vorliegt, welches sich auch durch die Fällung nicht mehr strukturell verändert.

### 3.8 Rheologische Eigenschaften von Spinnlösungen

Rheologische Untersuchungen an Polymerschmelzen oder schmelzeähnlichen Polymerlösungen, wie im Fall von NMMO- oder IL-basierten Spinnlösungen, ermöglichen deren (Fließ-)eigenschaften zu erfassen und mögliche Rückschlüsse auf das Verarbeitungsverhalten zu ziehen. Ziabicki et al. [53] charakterisierte typische Polymerschmelzen für Schmelzspinnprozesse mit rheologischen Methoden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich auf die Spinnlösung im Luftspalt des Luftspaltspinnprozesses übertragen. Die verwendeten Spinnlösungen zeigen viskoelastische Eigenschaften und zählen zu den Nicht-Newtonischen Flüssigkeiten, die im Faserspinnprozess Scherraten von  $10^4 \text{ s}^{-1}$  bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt sind. Rheologische Eigenschaften, wie die Scherviskosität, sind u.a. von der molaren Masse, der Temperatur und der Konzentration des gelösten Polymers abhängig [18, 54]. Zudem darf bei einem Verarbeitungsprozess, wie dem Luftspaltspinnprozess, die rheologische Vorgeschichte der Lösung vom Vorlagegefäß bis zum Düsenkanal nicht vernachlässigt werden. Der Effekt der Strangaufweitung nach dem Passieren des Düsenkanals ist auf den elastischen Eigenschaftsanteil der Lösung zurückzuführen. Prozesse wie die Relaxation von im Düsenkanal vororientierter Polymerketten beeinflussen das Fließverhalten inner- und außerhalb des Düsenkanals, den Grad der Strangaufweitung und auch die Stabilität des Extrusionsprozesses [53]. Zusätzlich zu einer großen Bandbreite möglicher Prozessparameter (Temperatur, Fördermenge, Düsengeometrie etc.) wird das viskoelastische Verhalten einer Spinnlösung maßgeblich durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst. So reduziert sich nach der Theorie von stark verdünnten Polymerlösungen die Scherviskosität einer Polymerlösung mit dem Lösevermögen des Lösungsmittels, weil die Makromoleküle zunehmend die Knäulkonformation einnehmen und Polymer-Polymerwechselwirkungen abnehmen. In konzentrierten Polymerlösungen, wie im Fall von Spinnlösungen, würde ein weniger starkes Lösungsmittel zwar einerseits durch vermehrte Knäuelbildung die Scherviskosität herabsetzen, andererseits aber durch einen geringeren Grad der Solvatisierung die Wechselwirkung erhöhen, was letztendlich die Polymeraggregation fördert [55, 56]. Betrachtet man den Spinnprozess bzw. die notwendigen Anforderungen an eine Spinnlösung für einen im technischen Maßstab stabilen Prozess, so gibt es keine triviale Relation zwischen den rheologischen Eigenschaften einer Spinnlösung und deren Fadenbildungsvermögen und Prozessierbarkeit. Bekannt ist, dass Instabilitäten häufiger bei Polymerschmelzen mit hohen Relaxationszeiten als bei hochkonzentrierten Polymerlösungen auftreten. Ferner erklären Petrie et al. [57] das Entstehen von Instabilitäten durch zu hohe Scherung an der Düsenkanalwandung bei Erreichen einer kritischen Scherrate, deren Wert sich mit der Polymerkonzentration und der Temperatur ändert.

Das rheologische Verhalten von Cellulose, gelöst in unterschiedlichen Direktlösungsmitteln, ist Gegenstand vieler Veröffentlichungen [24, 37, 39]. Aufgrund der Vielfalt möglicher Strukturen und chemischen Eigenschaften werden ionische Flüssigkeiten derzeit intensiv untersucht und Einflussgrößen wie die Anionengröße oder die Seitenketten variiert. Im Vergleich mit NMMO als Lösungsmittel konnten so Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeit mit der Cellulose gezogen werden. Bei einem gleichen Molverhältnis von Lösungsmittel zu Cellulose führt die Verwendung der Imidazoliumion-basierten IL Ethyl-methylimidazolium-Chlorid (EmimCl) zu einer Nullscherviskosität der Lösung, die vergleichbar zur NMMO-Lösung ist. Bei Verwendung des Acetatanions als Gegenion (EmimAc) reduziert sich die Nullscherviskosität deutlich, was zeigt, dass unterschiedliche Anionen unterschiedliche Vermögen aufweisen mit dem Wasserstoffbrücken-bildenden System der Cellulose zu interagieren. Die Folge sind unterschiedliche Kettenmobilitäten der Cellulose in Abhängigkeit des Lösungsmittels und daraus folgend ein anderes rheologisches Verhalten. Das Chloridion als Gegenion hat insofern eine Sonderrolle, als dass vergleichende Untersuchungen zeigten, dass mit Zunahme der Anionengröße die Nullscherviskosität der betreffenden Lösung ansteigt. Im Gegensatz dazu hatte die Variation der Seitenkettenlänge des Kations nur einen geringfügigen Effekt auf die Viskosität der Lösung.

Mischungen von Cellulose und Lignin gelöst in  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  wurden von Sescousse et al. [48] mit dem Ziel untersucht Aerogele herzustellen. Im Vorfeld zeigten Roy et al. [58], Egal et al. [59] und Pinnow et al. [60], dass die Gelierungsneigung der Cellulose- bzw. Carbamatlösung (Pinnow et al.) selbst stark von der Konzentration, der Temperatur und der Untersuchungsdauer abhängt. Wie auch die reinen Ligninlösungen (6-20 %), ist das Fließverhalten weit ab vom Gelpunkt als newtonisch zu beschreiben. Ferner belegen die Untersuchungen von Sescousse et al. die Abwesenheit von Cellulose-Lignin-Wechselwirkungen in der Lösung, da die gemessenen Scherviskositäten unabhängig von der Zusammensetzung sind und den der berechneten theoretischen Werte (logarithmische Mischungsregel) für einfache Mischungen folgte. Außerdem verkürzten sich die Gelierungszeiten signifikant durch die

Zugabe von geringen Mengen (<1 %) Lignin zur Probe, was mit Cellulose-Lignin-Mikrophasenseparationsprozessen erklärt wird.

## 4 Methoden und Material

### 4.1 Methoden

#### 4.1.1 Rheologie

Das rheologische Verhalten aller Lösungen wurde mit einem Haake RheoStress RS150 Rheometer, ausgestattet mit elektrischen Heizelementen für Platte und Kegel, mit einer Kegel- oder Platte-/Plattegeometrie vermessen. Für die Ermittlung der Fließkurve im Rotationsmodus wurden entsprechend der Scherviskositäten  $\eta$  die Durchmesser der Kegel ( $1^\circ$ ) von 20 mm bis 60 mm angepasst. Die Messung der einzelnen Scherviskositäten erfolgte stufenweise in einem Scherratenbereich  $\dot{\gamma}$  von  $0,05 \text{ s}^{-1}$  bis  $3000 \text{ s}^{-1}$ , wobei die Datenpunkte logarithmisch verteilt aufgenommen wurden. Bei Erreichen des quasistationären Zustandes wurde pro Messpunkt über 15 Datenpunkte gemittelt. Pro Messung wurden 55 Messpunkte aufgenommen. Die untersuchten Celluloselösungen zeigen im untersuchten Temperaturbereich ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) deutlich ein viskoelastisches Verhalten. Dies wurde anhand von rheologischen Untersuchungen im Oszillationsmodus weiter untersucht. Der linear-viskoelastische Bereich (LVB) und die rheologischen Kennwerte der Proben wurden durch einen Amplitudensweep in einem Schubspannungsbereich  $\tau$  bestimmt, in dem die entsprechende Fließkurve ein Scherviskositäts-Plateau zeigte. Die Amplitudensweeps wurden bei einer Messfrequenz von 1 Hz durchgeführt, um Trägheitseffekte des Messgerätes (der Messgeometrie) zu limitieren und das messfrequenzabhängige Verhalten der viskoelastischen Proben zu berücksichtigen. Als LVB-Bereich wurde der Schubspannungsbereich festgelegt, indem die Werte mit einer Toleranz von kleiner als 5 % konstant waren. Das arithmetische Mittel der Messwerte in diesem Bereich ergab die jeweilige rheologische Kenngröße. Zur Ermittlung der Relaxationszeit wurden zunächst innerhalb des LVB der Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Messfrequenz (dynamischen Frequenzsweep von 0,01 Hz bis 100 Hz) bestimmt. Als Relaxationszeit wurde der reziproke Wert der Messfrequenz am Schnittpunkt der Moduli  $G'$  und  $G''$  bestimmt. Um über einen weiteren Frequenzbereich zu interpolieren, erfolgte die Berechnung von Masterkurven mit Hilfe der William-Landel-Ferry-(WLF)-Transformation. Dies erfolgte mit Hilfe der RHEOWIN-Software, ausgestattet mit dem Time-Temperature-Superposition (TTS)-Modul. Dazu wurde zunächst eine Masterkurve erstellt und aus dieser der nötige  $G'-G''$ -Schnittpunkt ermittelt. Die Bestimmung weiterer Relaxationszeiten für das EmimAc-System mit einem Cellulose-Massenanteil kleiner als 3,8 % waren mit dieser Methode nicht möglich, weil entsprechende Messungen (Frequenzsweeps) nicht zu probenspezifischen  $G'-G''$ -Schnittpunkten führten, sondern vielmehr durch die Trägheit der Messgeometrie verursacht wurden. Analoges gilt für die Modellsysteme unter Verwendung von NMMO-MH und BmimChc bei einem Cellulose-Gehalt von kleiner als 7,5 %. Aufgrund des hygroskopischen Charakters der untersuchten Proben und um den Wassergehalt der Proben konstant zu halten, wurden die Ränder der Messgeometrie, wie in [61] beschrieben, mit Paraffinöl versiegelt.

#### 4.1.2 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Carl Zeiss JENAPOL Lichtmikroskop, welches mit einer 10 MP CMOS Digitalkamera Modell MOC-1000 der Firma Müller ausgestattet ist, durchgeführt. Die Bestimmung der Filamentdurchmesser erfolgte mit Hilfe der Anwendersoftware TSView 7 der Firma Fuzhou Tucsen Image Technology Co., Ltd. Dafür wurden pro Probe an je 3 unterschiedlichen Abschnitten Bilder mit 10-facher Vergrößerung digitalisiert und 30 Einzelfilamente entlang je einer Bildhorizontalen und -vertikalen mit Hilfe der Tangentenmethode vermessen. Bei der Tangentenmethode werden je eine Parallele an die Filamentaußenkanten gelegt und die Strecke zwischen diesen von der Software berechnet. Im Anschluss wurde von diesen Daten das arithmetische Mittel gebildet.

### 4.1.3 Elementaranalyse

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurde ein FlashEA 1112 CHNS/O Automatic Elemental Analyser mit 2 Autosamplern MAS200R (Thermo Scientific). Die Einwaagen wurden im Bereich von 3 mg getätigt. Die Kalibrierung, für den zu detektierenden niedrigen Schwefelgehalt, erfolgte mit Phenanthren der Fa. Heka als Standard.

### 4.1.4 Löslichkeit von Kraft-Lignin in Lösungsmittel/Wasser-Gemischen

Zur Bestimmung des löslichen Anteils des verwendeten Lignins wurden zunächst Lösungsmittel/Wasser-Mischungen hergestellt, deren Wasseranteil von 100 % bis 0 % variierte. Zu definierten Mengen dieser Mischungen wurde Lignin mit einem Wasseranteil von <2,3 % gegeben, wobei Ligninanteile von 1 % bis maximal 15 % eingestellt wurden. Mit Hilfe eines IKA Ultra-Turrax wurde das Lignin bei Raumtemperatur dispergiert (1000 U/min; 10 Minuten). Dabei erwärmte sich das Gemisch auf circa 40 °C. Das noch warme Gemisch wurde mit einer Zentrifuge für 15 Minuten bei 2300 U/min zentrifugiert und der Überstand im Anschluss dekantiert. Um Lösungsmittelreste im Lignin zu entfernen, wurde der Rückstand jeweils dreimal in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Hierbei ist auffällig das ab einem NMMO-Gehalt von größer als 40 % ein sehr starkes Agglomerieren und Quellen des Zentrifugenrückstandes festzustellen ist. Der unlösliche Ligninanteil lag dann zumeist als kompaktes Gebilde vor und konnte nur durch mechanisches Rühren in Wasser aufgeschlämmt werden. Des Weiteren führte die Zugabe von Wasser zur Fällung von bereits gelöstem Lignin, das sich neben dem ungelösten Lignin im Zentrifugenrückstand befand und durch Dekantieren nicht abgetrennt werden konnte. Der Rückstand nach der Wäsche bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar bis zur Massekonstanz getrocknet und bei Raumtemperatur gewogen. Der Anteil an löslichem Lignin ergab sich aus dem Quotienten der Differenz von eingesetztem und gravimetrisch bestimmten isoliertem Lignin, und der Masse an eingesetztem Lignin.

### 4.1.5 Löseprozesse

#### a) Von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid

In einem 5L-FEMIX-Knetaggregat wurde wässrige NMMO-Lösung mit einem NMMO-Massenanteil von 52 % vorgelegt und zerkleinerte Celluloseplatten portionsweise zugegeben. Zusätzlich diente Propylgallat (0,5 % bezüglich der eingesetzten Cellulosemasse) als Stabilisator. Bei erhöhter Temperatur (95° C) wurde dann das Wasser bei einem Druck von 50 mbar abgetrennt, wobei durch Messung des Brechungsindex der Wassergehalt überwacht wurde. Dieser wurde auf Werte zwischen 87 % bis 94 % eingestellt und der Lösefortschritt mittels Lichtmikroskopie (Leica-JENAPOL-Lichtmikroskop) geprüft.

#### b) Von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten (BmimChc, EmimAc)

In einem 5L-FEMIX-Knetaggregat wurde im Fall von BmimChc eine methanolische Lösung (BmimChc-Massenanteil von 80 %) vorgelegt und zerkleinerte Celluloseplatten portionsweise zugegeben. EmimAc wurde wie geliefert verwendet. Bei erhöhter Temperatur wurde zunächst das Methanol bei einem Druck von 100 mbar vollständig abgetrennt und im Anschluss die Prozesstemperatur für 1-3 h auf 130 °C erhöht. Der Löseprozess mit EmimAc als Lösungsmittel erfolgte unter analogen Prozessbedingungen. Der Lösefortschritt wurde mittels Lichtmikroskopie (Leica-JENAPOL-Lichtmikroskop) verfolgt.

#### c) Von Lignin in Celluloselösung

Die Zugabe des luftgetrockneten, pulverförmigen Lignins erfolgte portionsweise direkt in die Celluloselösung. Das Gemisch wurde im Anschluss bei einer Temperatur von 90 °C für 30 Minuten homogenisiert und direkt verarbeitet.

#### d) Von Lignocellulosen in BmimChc

Der Löseprozess der Lignocellulosen erfolgte in einem 5L-FEMIX-Knetaggregat bei Prozesstemperaturen von 130 °C für die Dauer von 3 h bis 7 h. Die Lignocellulose wurde vorher mit BmimChc (methanolische Lösung mit einem BmimChc-Massenanteil von 80 %) für 24 h gemischt und das Methanol im Anschluss bei erhöhter Temperatur (60° C) und einem Druck von 100 mbar vollständig abgetrennt. Während des Löseprozesses wurde ein Unterdruck von 15 mbar angelegt und die Drehzahl des Kneters konstant bei 23 U/min gelassen. Der Feststoffanteil der 3 kg-Ansätze wurde auf 10 % eingestellt und der Lösefortschritt lichtmikroskopisch verfolgt. Abhängig von der untersuchten Lignocellulose wurde die Dispersion solange geknetet, bis visuell (Leica-JENAPOL-Lichtmikroskop) keine Änderung der Dispersionsstruktur festzustellen war. Als Einschätzung der Lösungsqualität wurde zusätzlich zur Lichtmikroskopie gravimetrisch der ungelöste Anteil der Lignocellulose bestimmt. Dazu wurde ein Aliquot der Dispersion mit Dimethylsulfoxid (DMSO) verdünnt und der ungelöste Feststoff mittels Zentrifugation bei 15.000 U/min für 1 h abgetrennt und nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser und Ethanol trocken gewogen. Die Relation zum eingesetzten LC-Feststoff ergab den (un-)löslichen Anteil.

#### 4.1.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von Cellulose/Lignin-Mischungen in unterschiedlichen Lösungsmittel/Wasser-Mischungen

Sämtliche DSC-Untersuchungen wurden an einem Kalorimeter (DSC 7) der Firma PerkinElmer Instruments durchgeführt und mittels der Software Pyris (Version 3.8) ausgewertet. Die Messung erfolgte isochor in Aluminiumtiegel unter anaeroben Bedingungen (Stickstoffatmosphäre; Flussrate 20 ml/min). Das Temperaturprogramm setzte sich aus folgenden Teilschritten zusammen:

- Abkühlen von Raumtemperatur auf -50 °C mit einer Kühlrate von 5 K/ min
- Halten der Temperatur für 1 min
- Aufheizen auf 90 °C mit einer Heizrate von 5 K/min
- Halten der Temperatur für 1 min
- Abkühlen auf 25 °C mit einer Kühlrate von 40 K/ min

#### 4.1.7 Kamlet-Taft-Parameter

Kamlet-Taft-Parameter bieten die Möglichkeit über lineare Beziehungen von Löseeinflussgrößen, wie der Polarisierbarkeit eines Moleküles, Parameter abzuleiten und so unterschiedliche Lösungsmittel miteinander zu vergleichen. In der von Kamlet et al. [62] verallgemeinerten Form zeigt Gleichung ( 1 ) den Zusammenhang von Wasserstoffbrückendonoreigenschaften  $\alpha$ , Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften  $\beta$  und der Polarisierbarkeit  $\pi^*$  eines Lösungsmittels.

$$(XYZ) = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (1)$$

Mit  $(XYZ)_0$  als Referenzwert (gemessen in farbstoffabhängigen Lösungsmittel) der betrachteten Größe  $(XYZ)$  sind  $a$ ,  $b$  und  $s$  farbstoffspezifischen Konstanten, die ein Maß für die relative Suszeptibilität von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\pi^*$  sind [62-65]. Mit Hilfe der Photospektrometrie werden die entsprechenden Werte aus den Absorptionspeaks von drei Farbstoffen ermittelt. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kamlet-Taft-Parameter wurden nach der von Wu et al. [66] beschriebenen Methode bestimmt. Dazu wurden methanolische Farbstofflösungen von Reichardt-Farbstoff (RF, 518-585 nm), N, N-diethyl-4-nitro-anilin (DNA, 402-414 nm) bzw. 4-Nitroanilin (NA, 406-398 nm) zu der ionischen Flüssigkeit gegeben, das Methanol gänzlich abgetrennt und dann das UV-Absorptionsspektrum aufgenommen. Für die Messungen wurde ein „Cary 50 Scan“-Spektrometer der Firma Varion verwendet (Quarzküvetten mit 10 mm Kantenlänge). Die Kurve des Absorptionsspektrums wurde zunächst mit einer Gauss-Funktion gefittet und im Anschluss das Maximum genau ausgelesen. Die Kamlet-Taft-Parameter wurden mit folgenden Gleichungen ( 2 ) bis ( 5 ) berechnet:

$$E_T(30) = 28591 [kcal * nm * mol^{-1}] / \vartheta_{RF} \quad (2)$$

wobei

$$\vartheta_{Farbstoff} = 1 / \lambda_{\max(Farbstoff)} * 10^{-1} cm^{-1}$$

$$\pi^* = 0,314 * (27,52 - \vartheta_{DENA}) \quad (3)$$

$$\alpha = 0,0649 E_T(30) - 2,03 - 0,72 \pi^* \quad (4)$$

$$\beta = (1,035 \vartheta_{DENA} + 2,64 - \vartheta_{NA}) / 2,80 \quad (5)$$

#### 4.1.8 Phasendiagramm von Cellulose/Lignin-Mischungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln

In einem 0,5L-IKA-Knetaggregat wurden zunächst cellulosische Lösungen mit einem Celluloseanteil von 2,5 % bis maximal 15 % in jeweils NMMO-MH, EmimAc bzw. BmimChc hergestellt. Die Prozessführung bei der Lösungsherstellung entsprach dabei der von Spinnlösungen gemäß Abschnitt 4.1.5. Der Zustand der Lösung wurde vor der folgenden Untersuchung mittels Lichtmikroskopie unter Verwendung von polarisiertem Licht begutachtet. Der Gehalt des Lösungsmittels NMMO wurde über den Brechungsindex bestimmt und während des Löseprozesses auf 89 % bis 94 % eingestellt. Zu der cellulosischen Lösung (90 °C Massetemperatur) wurden portionsweise jeweils 2 Gramm Kraft-Lignin gegeben und das Gemisch für 15 Minuten durch Kneten homogenisiert. Nach jeder Portion wurde der Lösungszustand mittels Lichtmikroskopie untersucht. Für das Phasendiagramm wurde der Punkt ermittelt, an dem die Cellulose durch den eingestellten Ligningehalt zu präzipitieren beginnt. Die Cellulose fällt dabei als sehr fein in der Lösung verteilte Fragmente an und lässt die einst klare Lösung opak erscheinen.

#### 4.1.9 Ligninbestimmung

Die Bestimmung des Ligningehaltes der Holz- und Weizenstrohproben beruht auf der von Hatfield bzw. Dence et al. [67, 68] beschriebenen Methode. Der Ligningehalt der Fasern, ersponnen aus Lösungen modellhafter Cellulose/Lignin-Mischungen wurde mittels Elementaranalyse anhand der Kohlenstoff- und Schwefel-Werte berechnet. Mit Hilfe der Funktion ‚Zielwertsuche‘ der Software EXCEL (Microsoft) wurde der Ligninanteil  $f_{C-Lig}$  bzw.  $f_{S-Lig}$  der Probe errechnet. Die Gleichungen ( 6 ) und ( 7 ) zeigen die Errechnung der jeweiligen Ligninanteile  $f_{C-Lig}$  bzw.  $f_{S-Lig}$ . Die in dieser Arbeit vorgestellten Ligninanteile sind Mittelwerte der beiden Werte  $f_{C-Lig}$  und  $f_{S-Lig}$ . Es wurde angenommen, dass sich die elementare Zusammensetzung des Zellstoffes und des Lignins durch den Löse- und Fällungsprozess nicht ändert und dass die Abweichung des C- bzw. S-Anteils der Probe vom theoretischen Wert allein auf den Verlust von Lignin zurückzuführen ist. Die Gleichungen ( 6 ) und ( 7 ) leiten sich von der Mischungsregel ab, wobei der gemessene C-Anteil der Probe  $x_{C-Probe}$  aus der Summe der C-Anteile von Cellulose und Lignin, jeweils multipliziert mit dem absoluten Anteil  $f_C$ , gebildet wird.

$f_{C-Lig}$  Ligninanteil der Probe (bezogen auf C)

$x_{C-Probe}$  C – Anteil der Probe (Elementaranalyse)

$f_{Cell}$  theoretischer Celluloseanteil der Probe

$x_{C-Cell}$  C – Anteil des verwendeten Zellstoffes (Elementaranalyse)

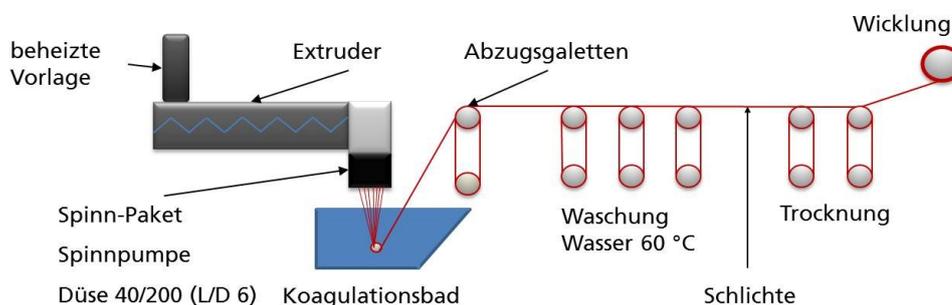
$$f_{C-Lig} = \frac{x_{C-Probe} - (f_{Cell} * x_{C-Cell})}{x_{C-Lig}} \quad (6)$$

$$f_{S-Lig} \quad \text{Ligninanteil der Probe (bezogen auf S)} \quad f_{S-Lig} = \frac{x_{S-Probe}}{x_{S-Lig}} \quad (7)$$

$$x_{S-Probe} \quad S - \text{Anteil der Probe (Elementaranalyse)}$$

#### 4.1.10 Verarbeitung von Lignocelluloselösungen zu Filamenten

Zur Fasergewinnung wurde das Luftspaltspinnverfahren gewählt, da von den untersuchten Spinnlösungen Nullscherviskositäten von >2500 Pas bestimmt wurden und die harte Cellulosefällung im verwendeten Fällmedium Wasser die vorherige Orientierung der Celluloseketten im Luftspalt erfordert. Die Fixierung der Orientierung der Celluloseketten erfolgt im Fällbad. Auf Basis vorangegangener Lösungsversuche wurden Spinnlösungen hergestellt, die ein positives Eigenschaftsprofil hinsichtlich der Lösungsqualität und der Verarbeitbarkeit zeigten. Der Anteil ungelöster Bestandteile in der Lösung, die Lösungsqualität, wurde lichtmikroskopisch und gravimetrisch bestimmt. Als Lösungsmittel für die Lignocellulosen Buche-TMP, Pappel-TMP-AS5 und Weizenstroh wurde 1-Butyl-3-methylimidazoliumcyclohexyl-carboxylat verwendet. Die Spinnversuche mit der temperierten Lösungen wurden mit einem Haake Rheocord 90 Extruder, ausgestattet mit einer FEINPRÜF Spinnpumpe (0,3 cm<sup>3</sup>/U), durchgeführt. Dabei wurde eine 40 Loch Spinndüse verwendet, wobei der Lochdurchmesser 200 µm und das Düsenkanallänge/Düsendurchmesser-Verhältnis (L/D) 6 betrug. Der Luftspalt wurde auf 20 mm eingestellt. Um miteinander vergleichbare rheologische Eigenschaften der Lösungen einzustellen, wurde entsprechend der Voruntersuchungen die Spinnmasstemperatur an der Düse zwischen 60 °C und 120 °C variiert. Die Fördermenge betrug in allen Versuchen 4,5 ml/min und die Geschwindigkeit der Abzugsgaletten wurde zur Einstellung des Düsenverzuges von 7,3 m/min bis 32,8 m/min variiert. Die Abbildung 4-1 zeigt den schematischen Aufbau der Spinnversuche. Als Koagulationsmedium wurde destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 23 °C verwendet.



**Abbildung 4-1 Schematische Darstellung des Spinnprozesses**

Im Verlauf der Spinnprozesse wurde der Druck vor der Düsenplatte permanent gemessen und für jede Faserprobe notiert. Vor der Düse wurden Metallgewebefilter mit Maschenweiten von 100 µm und 50 µm installiert. Die Einstellung des Düsenverzuges (dem Quotienten von Abzugsgeschwindigkeit und Austrittsgeschwindigkeit der Spinnlösung aus den Düsenlöchern) erfolgte durch Anpassung der Geschwindigkeit der Abzugsgaletten und wurde in einem Bereich von 1 bis 12 variiert. Im Anschluss wurden die Faser mit destilliertem Wasser (60° C) intensiv gewaschen und nach dem Trocknen bei 80 °C bis 105 °C aufgespult.

#### 4.1.11 Mechanische Prüfung an hergestellten Endlosfasern

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme wurden durch Zugversuche an Einzelfasern an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick (Typ Z020) in klimakontrollierter Umgebung (Normklima) ermittelt. Die Faser-Einspannlänge betrug 20 mm. Es wurde mit einer Vorkraft von 1 mN (DIN 53816) und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min gearbeitet. Die Faserproben wurden vor der Messung bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % für mindestens 24 h konditioniert.

Die längenbezogene Masse eines Filamentes wird Titer oder Feinheit genannt und in  $\text{tex} = [\text{g}/1000 \text{ m}]$  angegeben. Titerbezogene Modul- und Festigkeitswerte werden in der Einheit  $[\text{cN}/\text{tex}]$  angegeben. Im Hookschen Bereich des Spannungs-Dehnungsdiagramms (Dehnbereich zwischen 0 % bis 1 %) zeigen die Regeneratfasern einen quasi-linearen Spannungsanstieg, aus dem sich der Elastizitätsmodul  $E$  ergibt. Eine zu erfüllende Grundbedingung ist, dass es in diesem geringen Dehnbereich zu keiner plastischen Verformung des Materials kommt.

#### **4.1.12 REM-Untersuchungen an hergestellten Endlosfasern**

Die (initialfeuchten) Fasern wurden in flüssigen Stickstoff getaucht und bei  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  gebrochen. Bei  $-95 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgte die Sublimation der Eismatrix. Um Aufladungen im Elektronenstrahl zu vermeiden, wurden diese Bruchflächen mit Platin besputtert. Die REM-Aufnahmen wurden mit dem JSM6330F (Jeol, Japan) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen und digitalisiert.

#### **4.1.13 Röntgenweitwinkelbeugung an hergestellten Endlosfasern**

Mit einer Planfilmkamera (Universal Röntgenkamera nach Ruscher) wurden Röntgenplanfilmaufnahmen von parallel ausgerichteten Fasern angefertigt. Diese Aufnahmen liefern Aussagen zum Kristallgittertyp und der Kristallorientierung. Die Cellulose in den hergestellten Regeneratfasern, liegt in allen untersuchten Proben in der Cellulose II-Kristallstruktur vor. Die Orientierung der kristallinen Bereiche wurde quantitativ aus der azimutalen Intensitätskurve des (1-10) Reflexes anhand der Halbwertsbreite ermittelt.

#### **4.1.14 TEM-Untersuchungen an hergestellten Endlosfasern**

Zur Charakterisierung der inneren Morphologie wurden Faserproben mit der Ultradünnschnitt-Technik präpariert und mit einem CM 200 (Philips) untersucht. Dazu wurden die noch initialfeuchten Fasern mit Ethanol einem Lösungsmittelaustausch unterzogen und anschließend in Methacrylat eingebettet. Nach der Herstellung von Ultradünnschnitten wurde die Methacrylatmatrix in Toluol aufgelöst und die Probe mit Pt besputtert. In Einzelfällen erfolgte eine Ligninextraktion, wobei die Ultradünnschnitte für eine Stunde bei einer Temperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in 6 Gew.-%iger wässriger NaOH-Lösung gelagert wurden. Die Proben erschienen nach dieser Behandlung farblos.

## 4.2 Material incl. Charakterisierung

### 4.2.1 Zellstoff

Der für die Löseversuche und Spinnlösungen verwendete Chemiezellstoff Buckeye V60 und daraus generierte Regeneratcellulosen wurden nach der Methode von Klemm et al. [69] (DIN 54270, Teil 2) mittels Kapillarviskosimetrie charakterisiert.

In Tabelle 1 sind die Polymerisationsgrade (DP - degree of polymerisation) von cellulosischen Proben aufgelistet. Die Bemerkung in der Klammer verweist auf das im Spinnprozess verwendete Lösungsmittel.

**Tabelle 1 DP<sub>Cuoxam</sub>-Werte des verwendeten Zellstoffes und der aus unterschiedlichen Lösungsmitteln ersponnenen Regeneratfasern**

Probe	DP <sub>Cuoxam</sub> Ausgangsmaterial	DP <sub>Cuoxam</sub> Regeneratfasern
Buckeye-Zellstoff V60	513	
Faser (NMMO-MH)		471
Faser (EmimAc)		329
Faser (BmimChc)		301

### 4.2.2 Lignin

Für alle Untersuchungen wurde ein Kraft-Lignin verwendet, dessen chemische Zusammensetzung in folgender Tabelle 2 gezeigt wird.

**Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des Lignins**

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
64,31 <sub>±0,141</sub>	5,5 <sub>±0,077</sub>	0,08 <sub>±0,0</sub>	2,63 <sub>±0,028</sub>

Die Molmassenverteilung wurde in Anlehnung an DIN 55672-1 mittels GPC mit Pullulan als Standard bestimmt. Als Lösungsmittel wurde DMSO verwendet. Die Untersuchung ergab für das verwendete Lignin eine gewichtsgemittelte molare Masse von  $M_w = 5917$  g/mol und eine Polydispersität von 13,8.

### 4.2.3 Holz

Maßgeblich für die Verwendung von Lignocellulosen zu Chemiefasern ist die Verfügbarkeit und der Preis der Lignocellulose am Markt sowie die chemische Zusammensetzung und Struktur des Materials. Aus umfangreichen Voruntersuchungen am Fraunhofer IAP und WKI wurde der Untersuchungsrahmen für die direkte Verarbeitung möglicher Rohmaterialien zu Endlosfasern auf zwei Holzquellen (verschieden vorbehandelte Buche- und Pappel-Proben) reduziert. Die nötige Vorbehandlung der Holzrohstoffe durch thermomechanischen Aufschluss (TMP) wurde am Fraunhofer WKI im Technikumsmaßstab durchgeführt und für jede Lignocellulose optimiert. Der pflanzenphysiologische Aufbau von Lignocellulosen allgemein ist stark unterschiedlich und erfordert eine angepasste Vorbehandlung, um die Zugänglichkeit von potenziellen Lösungsmitteln, wie ionische Flüssigkeiten (engl. IL), zu verbessern oder gar erst zu ermöglichen. Mit NMMO-MH als Lösungsmittel führte keine Vorbehandlung zu einem progressiven Löseprozess der untersuchten Proben. Ziel der Vorbehandlung von Lignocellulosen ist es immer chemische und physikalische Eigenschaften des Rohmaterials so zu beeinflussen, dass auch sterisch anspruchsvolle

Kationen und Anionen, wie im Fall von ionischen Flüssigkeiten, in die teilkristallinen Bereiche der Cellulose oder in die pflanzenspezifischen Strukturen der Biopolymere Lignin und Hemicellulosen vordringen können. Für den thermomechanischen Holzaufschluss wurden entrindete Hackschnitzel bei einer Temperatur von 180 °C für 7 Minuten unter Druck behandelt und im Anschluss mechanisch mit Malscheiben im Refiner zerkleinert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Siebfraktionen mit Partikelgrößen von 0,2 bis 1 mm verwendet. Während das hier untersuchte Buchenholz nur dem TMP-Verfahren unterzogen wurde, erforderte für das Pappelholz eine zusätzliche oxidative und hydrolytische Nachbehandlung. Dabei wurde das vorbehandelte Material mit wässriger  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (5 Gew-% bzgl. atro TMP) bei 100 °C für eine Dauer von 6 h behandelt. In Tabelle 3 sind die chemischen Zusammensetzungen der nativen und der behandelten Lignocellulosen aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Hemicellulosegehalt durch die Vorbehandlung deutlich reduziert wird, während das Verhältnis von Cellulose und Lignin konstant bleibt.

**Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung nativer und aufbereiteter Holz-Lignocellulosen**

Ligno-cellulose	Lignin (%)	Cellulose (%)	Hemicellulosen (%)	Aschegehalt (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
<b>Buchenholz nativ</b>	21,7	43,4	35,5	0,4				
<b>Buche-TMP (180 °C/ 7 min)</b>	22	49,5	17,1	0,15	46,4	5,8	0,25	0
<b>Pappelholz nativ</b>	21,6	43,8	24,6	0,47				
<b>Pappel-TMP-AS (180 °C/ 7 min 5 % <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8</math>)</b>	22,1	45,1	15,9	0,61	49,1	5,9	0,1	0

Das Lignin der Lignocellulosen wurde mittels GPC untersucht. Die gewichtsgemittelte molare Masse  $M_w$  des Lignins der Buche-TMP-Probe betrug 16.900 g/mol und die der Pappel-TMP-Probe 15.700 g/mol. Der Trockengehalt (atro) des aufbereiteten Materials betrug 90,4 % bzw. 95,46 %.

Die aufbereiteten Proben haben folgende Bezeichnungen:

- Buche-TMP
- Pappel-TMP-AS

#### 4.2.4 Weizenstroh

Für die Untersuchungen wurde Weizen-Lignocellulose (in Folge Weizen-LC genannt) in seiner nativen Form gewählt, da Voruntersuchungen die gute Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten gezeigt haben. Um eine große Partikeloberfläche zu gewährleisten wurde eine mechanische Vorbehandlung genutzt, bei der die Weizen-LC mittels Schlagkreuzmühlen zerkleinert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Partikel der Siebfraktion von 0,2 bis 1 mm verwendet. Der Trockengehalt (atro) dieses Materials betrug 89,5 %. Die in Tabelle 4 gezeigte chemische Zusammensetzung von Weizenstroh unterscheidet sich deutlich von denen der untersuchten Holzlignocellulosen (siehe Tabelle 3).

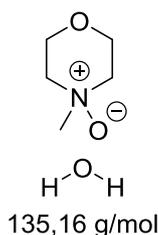
**Tabelle 4 Chemische Zusammensetzung der Siebfraktion von nativem Weizenstroh**

Ligno-cellulose	Lignin (%)	Cellulose (%)	Hemicellulosen (%)	Aschegehalt (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
<b>Weizenstroh</b>	19,4	41,3	34,2	4,3	41,69	6,34	0,55	0,14

Im Vergleich zu den Holzproben ist der Stickstoffgehalt um das 5-fache und der Schwefelgehalt um mehr als das 14-fache höher. Eine mögliche Quelle könnte im Pflanzenmaterial angereicherter Dünger (z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) oder anderer Hilfsstoffe sein. Der signifikant höhere Anteil anorganischer Bestandteile ist auf einen, für Stroh gewöhnlich, höheren Gehalt an Silikaten zurückzuführen. In der unbehandelten Probe wurde ein Silizium-Anteil von etwa 0,9 % bestimmt. Das Weizenstrohlignin wurde mittels GPC untersucht. Die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  hatte einen Wert von 8330 g/mol.

#### 4.2.5 NMMO-nH<sub>2</sub>O

N-Methyl-morpholin-N-oxid wurde von der BASF hergestellt, als wässrige Lösung (NMMO-Massenanteil von 50 %) geliefert und nach Durchlaufen eines Recyclingzyklus am Fraunhofer IAP als wässrige Lösung (NMMO-Massenanteil von 52 %) verwendet.



**Abbildung 4-2 Strukturformel von N-Methyl-morpholin-N-oxid Monohydrat (NMMO-MH)**

#### 4.2.6 Ionische Flüssigkeiten (EmimAc; BmimChc)

Aus Voruntersuchungen am Fraunhofer IAP und einer Literaturrecherche ergaben sich limitierende Faktoren, die einen Großteil potenter ionischer Flüssigkeiten (Celluloselösungsmittel) von den Untersuchungen ausschloss:

- Korrosivität (besonders bei Halogeniden als Gegenion)
- Energetische Aspekte (Schmelzpunkt der IL)
- Ökonomische Aspekte (Verfügbarkeit der Ausgangsprodukte; Recyclingrate)

EmimAc ist bei Raumtemperatur flüssig und als gutes Direktlösungsmittel für Cellulose bekannt [37]. Als Imidazoliumion-basierte, kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeit dient sie im Rahmen dieser Arbeit als Referenz zu Buthyl-methylimidazolium-cyclohexylcarboxylat (BmimChc). EmimAc wird von der BASF hergestellt und wurde mit einer Reinheit von > 95 % ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt betrug 0,11333 %. Das am Fraunhofer IAP von Herrn Bohrisch und seinen Mitarbeitern nach der Methode des BASF-Patentes [30] synthetisierte BmimChc besteht, wie Abbildung 4-3 (rechts) zeigt, aus einem tendenziell hydrophoben Anion und einem planaren, aromatischen Kation. Die BmimChc-Synthese erfolgte durch Umsetzung von 1-Butyl-3-methylimidazolium methylcarbonat (27,8 % in Methanol; BASF) mit Cyclohexylcarbonsäure. Dazu wurde die methanolische Lösung des Carbonates auf 50° C erhitzt, wobei das Spaltprodukt CO<sub>2</sub> entsteht, und die Säure portionsweise zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei 50° C wird das Methanol abgetrennt und man erhält eine gelbliche klare Flüssigkeit. Ab einem Methanolgehalt von kleiner als 15 % beginnt BmimChc bei Raumtemperatur zu kristallisieren. In einem Bereich von 35° C bis 40° C schmilzt das methanolfreie BmimChc. Abgesehen von der Erwähnung im globalen BASF-Patent [30] gab es zu dieser IL keine wissenschaftlichen Untersuchungen. Die bestimmten Kamlet Taft Parameter zeigen, im Vergleich zu EmimAc, deutlich höhere Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften ( $\beta$  (EmimAc) = 0,95;  $\beta$  (BmimChc) = 1,25), was mit einem hohen Aufschlussvermögen korreliert werden kann. Anhand von Löseversuchen und gravimetrischer Bestimmung der dabei nicht aufgeschlossenen Bestandteile wurde ein bis zu 30 % höheres Lignocelluloselösevermögen von BmimChc ermittelt. Der niedrige Schmelzpunkt, der nicht korrosive Charakter, die gute Verfügbarkeit der IL-Edukte am Markt und das gute

Lignocelluloselösevermögen von BmimChc waren die Gründe diese ionische Flüssigkeit näher für die Anwendung in spinntechnischen Prozessen im Technikumsmaßstab zu untersuchen.



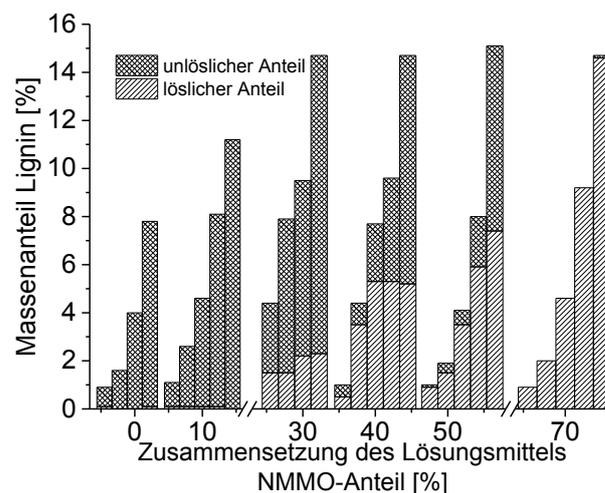
**Abbildung 4-3 Strukturformel von EmimAc (links) und BmimChc (rechts)**

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Modellsystem Cellulose u. Lignin in NMMO-nH<sub>2</sub>O

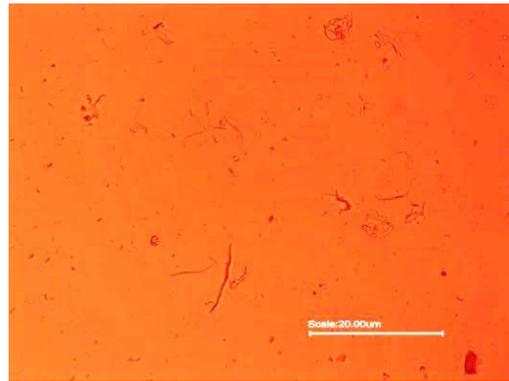
#### 5.1.1 Lignin-NMMO-nH<sub>2</sub>O-System

Für Cellulose stellt nur NMMO<sub>aq</sub> mit einem NMMO-Massenanteil (im folgenden Text NMMO-Anteil genannt) von > 87 % ein Direktlösungsmittel dar [18]. Wird der Wasseranteil einer entsprechenden cellulosischen Lösung über 28 % erhöht, kommt es zur Ausfällung der Cellulose. Für die Erzeugung cellulosischer Formkörper, wie zum Beispiel Endlosfilamente, stellt der Fällungsprozess einen entscheidenden Schritt in der Verarbeitung dar. Durch Änderung der Fällungsbedingungen (Fällbadzusammensetzung, -temperatur) kann starker Einfluss auf die Struktur bzw. Morphologie des finalen Celluloseformkörpers ausgeübt werden [18]. Im folgenden Abschnitt soll das Löseverhalten von Kraftlignin im Lösungsmittelsystem NMMO\*nH<sub>2</sub>O untersucht werden. Anhand von Löseversuchen wurde dazu der gelöste bzw. ungelöste Anteil des eingesetzten Lignins in Abhängigkeit des NMMO- und des eingestellten Wasseranteils untersucht und zu einem Löslichkeitsdiagramm zusammengestellt. Die Abbildung 5-1 zeigt die Anteile an löslichem und unlöslichem Lignin unterschiedlicher Gesamtligninkonzentrationen (1 %-15 %) in Abhängigkeit des NMMO- bzw. Wasseranteils der jeweiligen NMMO/Wasser-Mischungen.



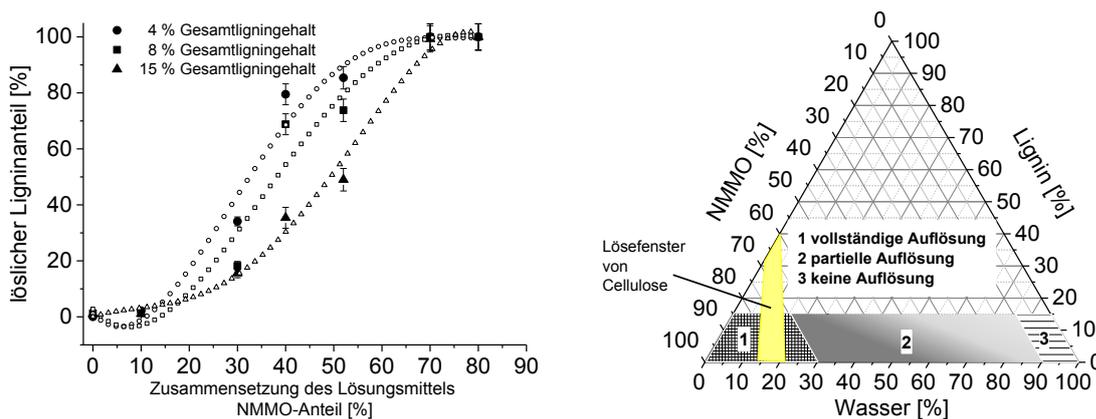
**Abbildung 5-1 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin in NMMO/Wasser-Mischungen bei unterschiedlichen Gesamtligninanteilen bei einer Temperatur von 23° C**

In destilliertem Wasser wurden unabhängig vom eingestellten Ligninanteil annähernd 99 % der eingesetzten Menge an Lignin wiedergefunden. Wie zu erwarten, ist Wasser kein Lösungsmittel für Kraftlignin. Ab einem Lösungsmittelanteil von ca. 30 % NMMO ist ein Anstieg des löslichen Ligninanteils bei allen eingestellten Gesamtligninanteilen zu beobachten. Eine annähernd vollständige Löslichkeit (>99 %) des Lignins ist zu beobachten, wenn der NMMO-Anteil des NMMO/Wasser-Gemisches mindestens 70 % beträgt. Dies gilt für alle untersuchten Gesamtligningehalte. Lichtmikroskopische Untersuchungen an Ligninlösungen (Abbildung 5-2) zeigen eine überwiegend gute Lösungsqualität des Lignins.



**Abbildung 5-2 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ligninlösung mit einem Gesamtmassenanteil von 8 % in einem NMMO/Wasser-Gemisch mit einem NMMO-Gehalt von 70 %; 10-fache Vergrößerung**

Allerdings treten in nahezu allen Fällen noch gewisse partikuläre Strukturen auf, die auf nicht vollständig aufgeschlossene Pflanzenbestandteile zurückzuführen sind. Das heißt, dass das Lignin nicht hinreichend aufgereinigt war und noch sehr wahrscheinlich unlösliche Komplexe von Lignin/Cellulose/Hemicellulose enthielt. Die gefundenen ungelösten Bestandteile erscheinen dünnwandig und weisen Partikellängen von bis zu 20 µm auf. Die Abbildung 5-3 (links) verdeutlicht den Anstieg des löslichen Ligninanteils mit steigendem NMMO-Anteil anhand einer zu Abbildung 5-1 analogen Auftragung von drei beispielhaften Gesamtigninanteilen.

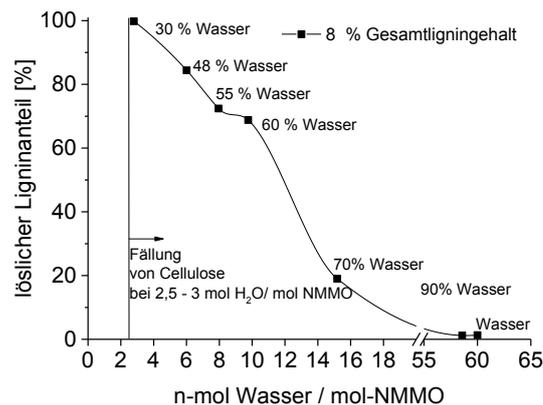


**Abbildung 5-3 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in NMMO/Wasser-Mischungen bei ausgewählten Gesamtigninanteilen (links) und Schnitt durch das Phasendiagramm (rechts) bei einer Temperatur von 23 °C**

Mit der Abnahme des eingestellten Gesamtigninanteils ändert sich der Kurvenverlauf (die ungefüllten Symbole entsprechen einem polynomiellen Fit 4. Ordnung der jeweiligen Messpunkte) von einem annähernd linearen Anstieg hinzu zu einem S-förmigen Verlauf der Löslichkeit. Bei einem NMMO-Anteil zwischen 45 % bis 65 % bildet sich mit abnehmendem Gesamtigninanteil eine Schulter aus. Bei gleicher Zusammensetzung des Lösungsmittels (NMMO/Wassermischung) hängt der Anteil an gelöstem Lignin vom Gesamtigninanteil in der Mischung ab. Beim Lösemechanismus ist davon auszugehen, dass es aufgrund des starken Dipolmomentes im NMMO (N-O-Dipol) zu einer Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen des Lignins kommt und die Solvataion von NMMO mit Wasser ein potenzieller Konkurrenzprozess ist. Die Löslichkeit von Lignin in einem organischem Lösungsmittel ist, wie von Engelmann et al. [70] beschrieben, von der Ligninstruktur (Monomere; Verknüpfung; OH-Zahl; Polarität) abhängig. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass das Lignin fraktioniert gelöst wird, wobei niedermolekulares Lignin zuerst in Lösung geht und die höhermolekulare Ligninfraktion mit Anstieg des Gesamtigninanteils zunehmend ungelöst bleibt. Mit dem Anstieg des Gesamtigningehaltes (bei gleicher NMMO/Wassermischung) reicht die Lösekräft zunehmend nicht mehr aus um das Ligninnetzwerk (besonders der hochmolekularen Ligninfraktion) zu quellen und so

zugänglich zu machen. Dies spricht für intramolekulare Ligninwechselwirkungen, die mit steigendem Anteil an Bedeutung gewinnen. Die Untersuchungen machen deutlich, dass die Löslichkeit des Lignins in NMMO-Wasser-Gemischen deutlich zunimmt bei steigendem NMMO-Gehalt, sinkendem Wasseranteil und sinkendem Ligninanteil. Die Löslichkeit von Kraftlignin in binären NMMO-/Wassermischungen wird zusammenfassend in Abbildung 5-3 (rechts) gezeigt. In diesem Phasendiagramm (Ausschnitt bei 23 °C) sind drei Bereiche markiert, die die unterschiedlichen Lösungsqualitäten einordnen. Dem kleinsten Bereich (3) wird die vollständige Unlöslichkeit von Lignin zugeordnet. Mehr als doppelt so groß ist der Bereich der vollständigen Ligninlöslichkeit in hochkonzentriertem NMMO, während über einen weiten Bereich (2) hinweg das Lignin nur partiell gelöst vorliegt. Der Farbgradient im Bereich (2) der partiellen Auflösung von Kraftlignin berücksichtigt die unterschiedliche Löslichkeit in Abhängigkeit des Gesamtligninanteils, während die Bereiche (1) und (3) davon unbeeinflusst sind.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Kraftlignin vom molaren Wasser-/NMMO-Verhältnis ist in Abbildung 5-4 für einen Gesamtligninanteil von 8 % aufgetragen. Diese Abbildung stellt einen Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm Lignin/NMMO/Wasser dar. Im Bereich von rund 2,8 bis circa 15 Mol Wasser pro Mol NMMO, was einem Wasseranteil von 30 % bis 70 % entspricht, ist die Abnahme des löslichen Ligninanteils als annähernd linear zu betrachten. Wird ein Wasseranteil von 70 % überschritten, nähert sich der Anteil des gelösten Ligninanteils langsam dem des Nichtlösungsmittels Wasser an. Die Anzahl an Wassermolekülen je NMMO-Molekül beeinflussen stark den Anteil an gelöstem Lignin im untersuchten NMMO/Wasser-Gemisch und somit die Lösekraft des jeweiligen Gemisches. Je höher der bestimmte lösliche Ligninanteil ist, desto mehr nähert sich das entsprechende molare Verhältniss (n-mol Wasser pro mol NMMO) einem Wert zwischen 2 und 3 an. Dies verdeutlicht die hohe Affinität von NMMO zu Wasser und die dominierende Solvatisierung (Konkurrenz zum Ligninlöseprozess) sobald ein Wasserüberschuss vorliegt.



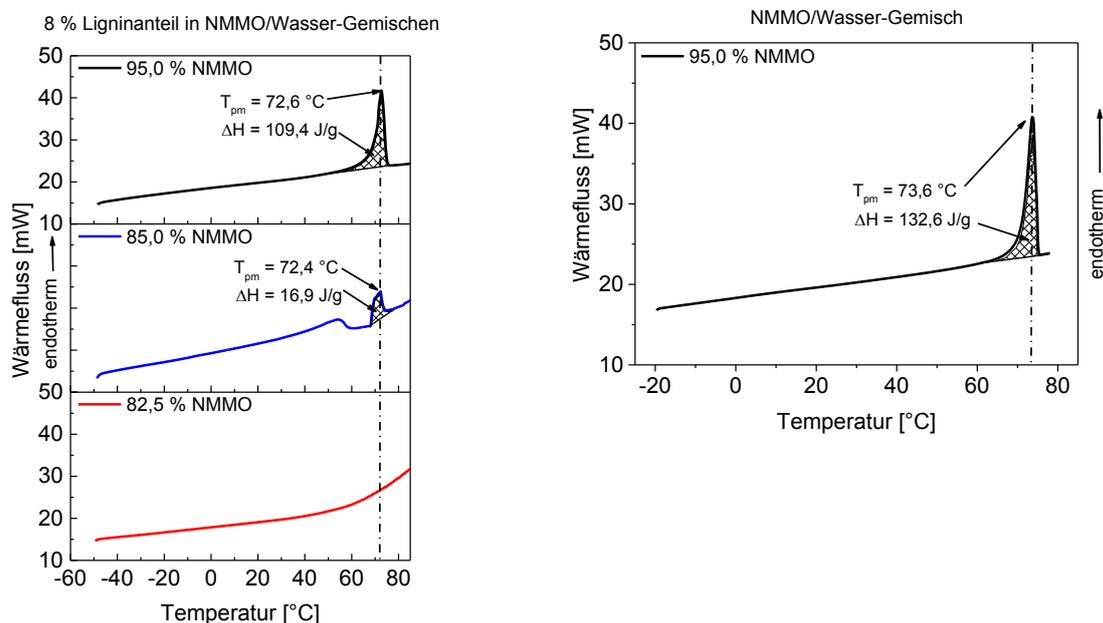
**Abbildung 5-4 Löslichkeit von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in Abhängigkeit des molaren Verhältnis von Wasser zu NMMO und bei einem Gesamtligninanteil von 8 % bei einer Temperatur von 23 °C**

Der Zusammenhang zwischen der Stoffmenge an NMMO-Molekülen und der Stoffmenge an Lignin-Hydroxyl-Gruppen ergibt sich, wenn man die OH-Zahl des Lignins mit einem Wert von 6,89 mmol/g [71] zugrunde legt. Am Scheitelpunkt der Ligninlöslichkeit (NMMO-Anteil 70 %) bei einem eingestellten Gesamtanteil des Lignins von 8 % ergibt sich ein Stoffmengenverhältnis von rund 2,9 mol NMMO je Lignin-Hydroxyl-Gruppe. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen von Löseversuchen am Cellulose/NMMO/Wasser-System, beschrieben in [18, 72, 73]. Die Autoren zeigen, dass im Mittel 3 NMMO-Moleküle mit einer Cellulose-Hydroxyl-Gruppe wechselwirken. Das Löseverhalten von Cellulose unterscheidet sich grundlegend von dem des in dieser Arbeit untersuchten Lignins. Für einen Vergleich wurde das Phasendiagramm des Lignins (siehe Abbildung 5-3 (rechts)) um das der Cellulose (hellgrüne Fläche) ergänzt. Der Bereich der vollständigen Auflösung der Cellulose ist deutlich schmaler als der des Lignins. Aus [18] ist bekannt, dass Cellulose nur vollständig in NMMO-Monohydrat (13,3 %) gelöst werden kann. Ein Überschreiten des Wassergehaltes von 28 % (NMMO-2,5-Hydrat) führt, nach Haura et al. [61] zur Fällung der Cellulose. Kim et al. [74] zeigen die geringe Wassertoleranz von cellulosischen Lösungen in NMMO, wo bereits eine Erhöhung des Wassergehaltes um 0,1 Mol zu ungelösten Mikrofibrillen führt und die Spinnlösung nicht mehr spinnfähig ist. Das unterschiedliche Löseverhalten hängt möglicherweise mit der strukturellen Ungleichmäßigkeit des Lignins im Vergleich zur

strukturell einheitlichen Cellulose zusammen. Während Cellulose aus nur einem Monomergrundbaustein (Glucose) gebildet wird, unverzweigt ist und eine, im Vergleich zu Lignin, engere Verteilung des Polymerisationsgrades zeigt, handelt es sich bei Lignin um ein stark vernetztes amorphes Makromolekül, das unregelmäßig aus mehreren Monomergrundbausteinen (Coniferyl, Sinapyl und p-Coumaryl) aufgebaut ist. Wie Engelmann et al. [70] zeigen, ist die Löslichkeit des Lignins, wie auch die der Cellulose [18], von der molaren Masse (DP) abhängig. Die breite Verteilung des Polymerisationsgrades des Lignins von 13,8 trägt maßgeblich zu dem in Abbildung 5-3 (rechts) gezeigten breiten Bereich der partiellen Ligninlöslichkeit bei. Außerdem wird deutlich, dass NMMO-2,5-Hydrat ein Ligninlösungsmittel ist. Für Cellulose trifft das nicht zu.

### 5.1.2 DSC-Messungen am ternären Stoffsystem Lignin/NMMO/Wasser

Im folgenden Abschnitt soll mit Hilfe dynamischer Differenz-Kalorimetrie das ternäre Stoffsystem Lignin/NMMO/Wasser hinsichtlich der Kristallisationsfähigkeit untersucht werden. Aus den Ligninlöseversuchen im System NMMO/Wasser geht hervor, dass das Verhältnis von NMMO/H<sub>2</sub>O maßgeblich für den Anteil an gelöstem Lignin verantwortlich ist. Im Gegensatz zu Cellulose zeigen die Untersuchungen an Lignin einen deutlich breiteren Bereich der vollständigen Löslichkeit. Zusätzlich zeigt Lignin einen breiten Bereich von partieller Löslichkeit. Bei der Lösungsherstellung konnte nach der Zugabe des Lignins zu der Celluloselösung (NMMO-Anteil  $\geq 87\%$ ) stets ein Anstieg der Massetemperatur um 4 bis 5 K festgestellt werden, was für eine attraktive Wechselwirkung des Lignins mit dem NMMO spricht. Thermodynamische Untersuchungen sollen zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen im ternären Stoffsystem Lignin/NMMO/Wasser/ führen und einen Erklärungsansatz für das Löseverhalten von Lignin liefern. In Anlehnung an die Dissertation von T. Cibik [75], die sich mit Cellulose befasste, soll das Kristallisationsverhalten von Lignin/NMMO/Wasser-Systemen untersucht werden, wobei bei konstantem Ligninanteil von 8 % der Wasseranteil im Bereich von 5 % bis 17,5 % variiert wurde. In Abbildung 5-5 (links) sind DSC-Kurven von Ligninlösungen (Ligninanteil = konstant = 8 %) mit unterschiedlichen NMMO/Wasser-Verhältnissen dargestellt. Die Abbildung 5-5 (rechts) zeigt beispielhaft einen DSC-Kurvenverlauf einer ligninfreien Probe mit einem NMMO-Anteil von 95 %.



**Abbildung 5-5 DSC-Schmelzkurven von verschiedenen Lignin/NMMO/Wasser-Mischungen bei konstantem Ligninanteil von 8 % (links) und eine DSC-Schmelzkurve einer ligninfreien Probe (rechts)**

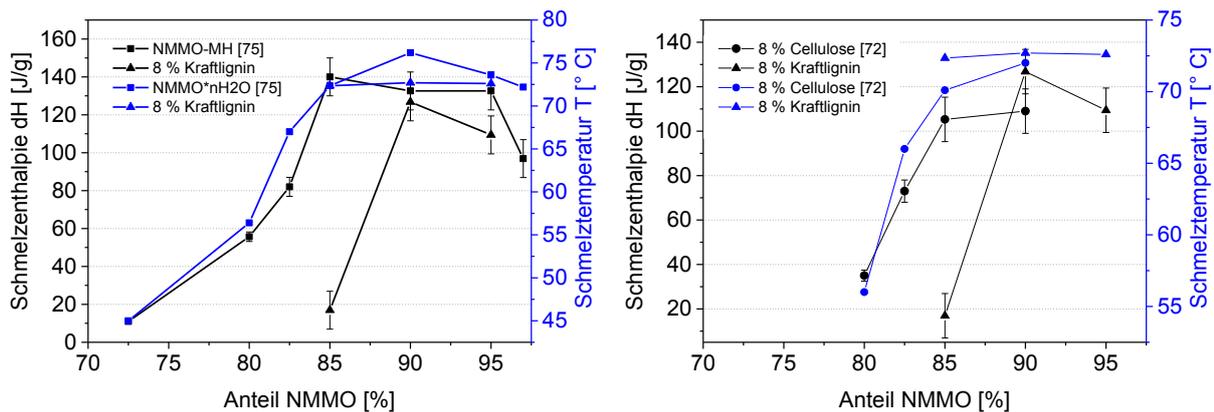
Abhängig vom NMMO-Anteil in der NMMO/Wasser-Mischung unterscheiden sich die Kurvenverläufe der ligninhaltigen Proben deutlich voneinander. Während bis zu einem NMMO-Anteil von 82,5 % bei keiner der untersuchten Proben ein thermisches Ereignis detektiert wurde, zeigt die Probe mit einem NMMO-Anteil von 85 % zwei Schmelzsignale. Das breite Signal mit einem Schmelzbereich von circa 30 °C bis 60 °C, kann dem NMMO-2,5-Hydrat zugeordnet werden. Das zweite Signal ist deutlich schärfer und kann

mit einer Peakschmelztemperatur ( $T_{pm}$ ) dem Schmelzen von NMMO-Monohydrat zugeordnet werden. Die ligninhaltige Probe mit dem höchsten NMMO-Anteil (95 %) zeigt im Kurvenverlauf nur das Schmelzen der Monohydratform des NMMO. In Anwesenheit von Lignin ist mit ansteigendem NMMO-Anteil eine Verschiebung des Anteils der 2,5-Hydratform hin zur Monohydratform festzustellen. Im Vergleich zu der ligninfreien Probe (siehe Abbildung 5-5 (rechts)) ist durch die Zugabe von Lignin bei einem NMMO-Anteil von 95 % eine um 1 K reduzierte Peakschmelztemperatur festzustellen. Dies und die gleichzeitige Reduzierung der Schmelzenthalpie um 23 J/g zeigen, dass Kraftlignin die Kristallisierfähigkeit von NMMO allgemein absenkt, was mit dem Aufbau attraktiver NMMO-Lignin-Wechselwirkungen und der so gestörten NMMO-MH-Kristallstruktur erklärt werden kann. Die in der ligninhaltigen Probe gebildeten NMMO-MH-Kristallite sind kleiner als in der ligninfreien Probe, wodurch weniger Energie für deren Schmelze nötig ist. Übereinstimmend zeigt Cibik [75] mit seinen Untersuchungen am binären System NMMO/Wasser und am ternären System Cellulose/NMMO/Wasser die Abnahme der Schmelztemperaturen mit ansteigendem Wasseranteil. Aus den DSC-Kurven in Abbildung 5-5 wurden Peakschmelztemperaturen ( $T_{pm}$ ) und Schmelzenthalpien  $\Delta H$  (aus den Flächenintegralen) des NMMO-Monohydrates ermittelt und gemeinsam mit Literaturwerten aus [75] in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5 Thermodynamische Kennwerte (der NMMO-Monohydratform) von NMMO/Wasser-Mischungen und Lignin-/ Celluloselösungen (Anteil jeweils 8 %) in Abhängigkeit des eingestellten NMMO-Anteils**

Anteil NMMO [%]		Schmelztemperatur [°C]	Schmelzenthalpie dH [J/g]
85	Lösungsmittel pur [75]	72,4	140
	Lignin	72,4	16,9
	Cellulose [75]	70,1	105,3
90	Lösungsmittel pur [75]	76,2	132,6
	Lignin	72,7	126,8
	Cellulose [75]	72	109
95	Lösungsmittel pur	73,6	132,6
	Lignin	72,6	109,4

Wie bereits diskutiert, bestätigt sich bei jeder untersuchten ligninhaltigen Probe die Herabsetzung der Schmelzenthalpie (und der Schmelztemperatur mit Ausnahme der 85 % NMMO-Probe) gegenüber der entsprechenden NMMO/Wasser-Mischung ohne Lignin. In der Abbildung 5-6 sind die thermodynamischen Kennwerte (Peakschmelztemperatur  $T_{pm}$  und korrespondierende Schmelzenthalpie  $\Delta H$ ) des ternären Systems Lignin/NMMO/Wasser, des ternären Systems Cellulose/NMMO/Wasser (Literaturwerte aus [75]) und des binären Systems NMMO/Wasser (Literaturwerte aus [72]) als Funktion des NMMO-Anteils aufgetragen.

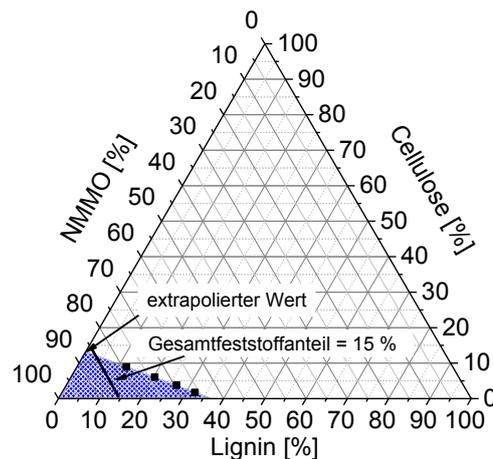


**Abbildung 5-6 Schmelztemperatur  $T_{pm}$  und die Schmelzenthalpie  $\Delta H$  als Funktion des NMMO-Anteils**

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Werte aufgetragen, die dem Schmelzen des NMMO-Monohydrates entsprechen. Der Abbildung 5-6 (links) ist zu entnehmen, dass sich bei einem NMMO-Anteil von 82,5 % bis 95 % die Schmelztemperaturen der ligninhaltigen-Proben nicht signifikant ändern, die Schmelzenthalpie jedoch mit NMMO-Zunahme ansteigt, wobei ein lokales Maximum (90 % NMMO-Anteil) zu erkennen ist. Die niedrige Schmelzenthalpie bei 85 % NMMO kann mit der parallel vorliegenden Kristallmodifikation des NMMO-2,5-Hydrates erklärt werden, die zusätzlich die Anzahl und Größe [76] der NMMO-Kristallite (Monohydratform) zu verringern scheint und so die Schmelzenthalpie rapide absenkt. Cellulose und Kraftlignin haben auf die Kristallisierfähigkeit von NMMO-MH einen unterschiedlichen Effekt. Wie in Abbildung 5-6 (rechts) dargestellt zeigen die Schmelzenthalpien des cellulosehaltigen Systems zunächst eine vergleichbare (zum ligninhaltigen System) Zunahme mit Abnahme des Wasseranteils. Ein deutlicher Unterschied ist der NMMO-Anteil bei dem noch ein NMMO-MH-Schmelzpeak detektiert wurde. Während in den reinen NMMO/Wasser-Mischungen ab einem NMMO-Anteil von 72,5 % dieses Signal auftritt, ist das bei Cellulose und Lignin erst bei einem Anteil von 80 % bzw. 85 % der Fall. Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 diskutiert, ist hier der Grund in den strukturellen Unterschieden von Cellulose und Lignin zu finden. So ist der Anstieg der Schmelzenthalpie des cellulosehaltigen Systems in einem NMMO-Bereich von 80 % bis 87 % mit der Abnahme des Gehaltes von ungelösten Fibrillenbündeln (lokale Inhomogenitäten), die den Effekt auf die NMMO-MH-Kristallisation in der gesamten Probe deutlich verringert, zu erklären. Die unterschiedlichen Lösungsqualitäten spielen hier die Hauptrolle (Cellulose = ungelöst; Lignin = vollständig gelöst). Kim et al. [77] fanden in vergleichbaren Untersuchungen (Variation des NMMO-Anteils) einen direkten Zusammenhang zwischen der Cellulosekonzentration und der entsprechenden Schmelztemperatur des NMMO-MH, nämlich dass diese mit steigender Cellulosekonzentration geringer wird. Im Vergleich zum reinen Lösungsmittel reduzierte sich die NMMO-MH-Schmelztemperatur einer 10 %igen Celluloselösung um rund 2 K auf 72,4 °C. In dem NMMO-Bereich wo beide Komponenten vollständig gelöst sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen, welche der Komponenten die Kristallisation von NMMO-MH stärker beeinflusst. Zwar sind  $T_{pm}$  und  $\Delta H$  im Vergleich zu der reinen NMMO/Wasser-Mischung abgesenkt, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Absolutwert nicht signifikant.

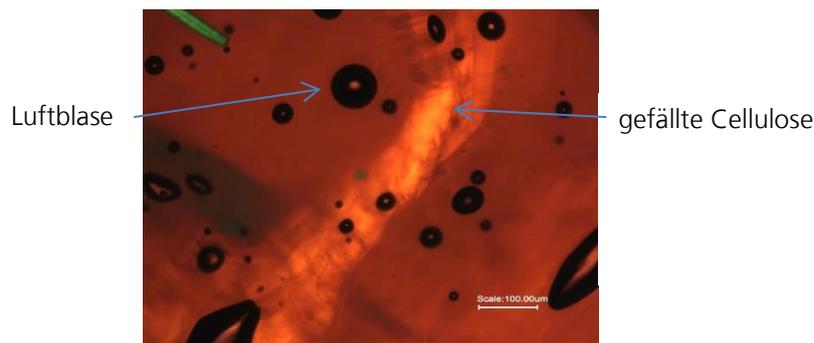
### 5.1.3 Cellulose-Lignin-NMMO-MH Phasendiagramm

Im Abschnitt 5.1.1 wurde ein Lignin-NMMO-Wasser-Phasendiagramm ermittelt und mit dem Cellulose-NMMO-Wasser-Phasendiagramm aus der Literatur [18, 78] verglichen. Für die beabsichtigte Verarbeitung von Lignocellulosen wurde im nächsten Schritt die Mischbarkeit von Cellulose-Lignin-Gemischen in NMMO-MH untersucht. Hierzu wurden Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) und Chemiesellstoff (Buckeye V60,  $DP_{Cuoxam} = 513$ ) als Modellkomponenten eingesetzt. Variiert wurden der Celluloseanteil (2,5 % bis 15 %) und der Ligninanteil bis zu einem Grenzwert bei dem Entmischung festgestellt wurde. In Abbildung 5-7 sind die Ergebnisse in Form eines ternären Phasendiagrammes von Cellulose-Lignin-NMMO-MH dargestellt.



**Abbildung 5-7 Schnitt durch das Phasendiagramm von Cellulose und Lignin in NMMO-MH bei einer Temperatur von 90 °C**

Aus der Auftragung Abbildung 5-7 wird ersichtlich, dass Cellulose und Lignin nur in einem engen Bereich (blaue Fläche) des Phasendiagrammes gemeinsam in Lösung gehen, das heißt andererseits, dass es bei dem Überschreiten bestimmter Konzentrationen der Einzelkomponenten zu Ausfällungen kommt. Hierbei fällt zunächst die Cellulose aus, wie in Abbildung 5-8 anhand einer lichtmikroskopischen Aufnahme sichtbar gemacht. Neben den vorhandenen Luftblasen (schwarze Objekte) liegt die ausgefallene Cellulose in hochgequollener Form vor, deren Identität mittels Doppelbrechung erfolgte.



**Abbildung 5-8 Lichtmikroskopische Aufnahme einer cellulosischen Fällungsstruktur bei 10facher Vergrößerung unter Verwendung von polarisiertem Licht**

Eine entsprechende Fällung des Lignins konnte im Rahmen dieser Untersuchungsreihe nicht festgestellt werden. Der Zusammenhang zwischen kritischem Ligninanteil und beobachteter Cellulose-Ausfällung ist offensichtlich bis zu einem Cellulose-Massenanteil von 10 % linearer Natur, wobei der extrapolierte Wert für den maximal löslichen Cellulosanteil (Lignin-Anteil = 0 % siehe Abbildung 5-7) nur der Übersichtlichkeit dienen soll. Die scheinbare Löslichkeitsgrenze von Lignin in NMMO-MH beträgt demnach rund 37 %, was einem Verhältnis von rund 2 NMMO-Molekülen pro Hydroxylgruppe des Lignins entspricht. Betrachtet man die Cellulose ergibt sich, bezogen auf die scheinbare Löslichkeitsgrenze (13,3 %) in NMMO-MH, ein molares Verhältnis von 5,7 NMMO-Molekülen pro Hydroxylgruppe der Cellulose. Die Fällung der Cellulose wurde nur in dem 3-Komponenten-System Cellulose/Lignin/NMMO beobachtet. Betrachtet man eine beispielhafte Zusammensetzung, bei der Cellulose-Ausfällung beobachtet wurde (3,8 % Cellulose; 26,7 % Lignin; 69,5 % NMMO-MH), so ist festzustellen, dass das Verhältnis von NMMO-Molekülen pro Hydroxylgruppe im gesamten System kleiner als 2,5 ist. Der Prozess der Cellulosefällung in diesem System zeigt keinen klaren Zusammenhang zwischen dem molaren Verhältnis von NMMO und den Hydroxylgruppen im gesamten System. Mit steigendem Celluloseanteil steigt bei den untersuchten Proben dieses Verhältnis von gerundet 2,2 auf 3,8 an. Der Grund hierfür ist das Flottenverhältnis (Gesamtfeststoffanteil zu Lösungsanteil), welches in gleicher Richtung abnimmt. Dass die Cellulose aus dem Lösefenster fällt, könnte eine Kombination aus einem kritischem

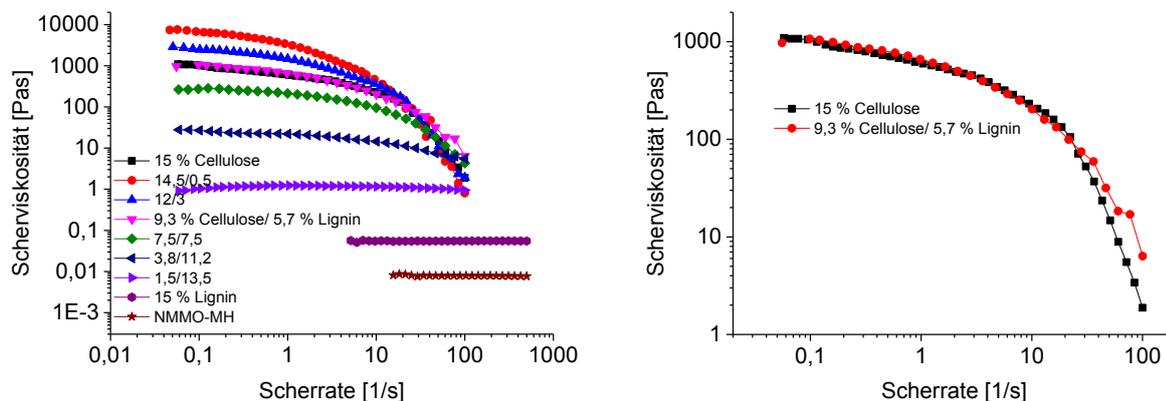
molaren Verhältnis von NMMO und den Hydroxylgruppen im gesamten System und der Scherviskosität der untersuchten Lösungen sein. Die Scherviskositäten von Celluloselösungen sind molekülstrukturbedingt stets höher als die Scherviskositäten von Ligninlösungen mit einer identischen Konzentration. In den untersuchten Cellulose/Lignin/NMMO-MH-Mischungen ist der Beitrag der Cellulose zur Scherviskosität höher als der des Lignins. Es ist anzunehmen, dass durch die Zugabe von Lignin am Punkt der Cellulosefällung eine kritische Scherviskosität erreicht wird, wo die Cellulosemoleküle so gut orientiert werden können, dass diese attraktive Wechselwirkungen aufbauen, die zum Aufbau von Fällungsstrukturen führen.

### 5.1.4 Rheologische Untersuchungen am NMMO-Modellsystem

Im Folgendem sollen die Modellsysteme, bestehend aus den Komponenten Cellulose, Lignin und dem Lösungsmittel NMMO-MH mit Hilfe der Rotations- und Oszillations-Rheologie untersucht werden. Der Gesamtfeststoffanteil der Modelllösungen wurde auf 15 % eingestellt, wobei die Einzelkomponenten vollständig gelöst sind (siehe schwarze Linie in Abbildung 5-7). Variiert wurde das Massenverhältnis von Cellulose zu Lignin. Im verarbeitungsrelevanten Temperaturbereich von 75 °C bis 95 °C wurden rheologische Kennwerte ermittelt.

#### 5.1.4.1 Fließkurven

Für die folgenden rheologischen Untersuchungen wurde das Cellulose/Lignin-Verhältnis so gewählt, dass die Zusammensetzung in jedem Fall innerhalb des Löslichkeitsfensters liegt, das heißt links von der eingezeichneten Linie in Abbildung 5-7. In Abbildung 5-9 (links) sind Fließkurven unterschiedlicher Cellulose-Lignin-Mischungen und die des reinen Lösungsmittels aufgetragen.



**Abbildung 5-9** Fließkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C

Ausgehend von der rein cellulosischen Lösung ist zunächst erkennbar, dass es sich um eine viskoelastische Flüssigkeit handelt, die scherverdünnendes Verhalten zeigt. Aus den Fließkurven wurden die Plateaugrenzen und die, mit Hilfe des Carreau-Modells [79] extrapolierten, Nullscherviskositäten ermittelt und in folgender Tabelle 6 aufgetragen.

**Tabelle 6 Nullscherviskosität  $\eta_0$  und Plateaugrenze in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses in Lösung (NMMO-MH) bei einer Messtemperatur von 95 °C**

Cell/Lig [%]	15/0	14,5/0,5	12/3	9,3/5,7	7,5/7,5	3,8/11,2	1,5/13,5	0/15	NMMO
$\eta_0$ [Pas]	926,3	6853,5	2590	1124	262,2	25,03	1,15	0,05	0,008
Plateaugrenze [ $s^{-1}$ ]	0,09	0,07	0,17	0,22	0,35	1,3	n.d.	n.d.	n.d.

Von der Plateaugrenze, die den newtonischen Verlauf der Messung begrenzt, bis zu einer Scherrate von  $3 s^{-1}$  fällt die Scherviskosität der Celluloselösung annähernd linear und danach exponentiell ab. Außerdem zeigt die Fließkurve kein ausgeprägtes Plateau der Scherviskositäten, was ein Hinweis auf hohe Polydispersität sein könnte. Durch Substitution eines Celluloseanteils von 0,5 % mit Lignin ist gegenüber der rein celluloseischen Lösung ein signifikanter Anstieg der Nullscherviskosität zu verzeichnen und eine exponentielle Abnahme der Scherviskosität mit der Scherrate. Überdies verkleinert sich die Breite des newtonischen Bereiches geringfügig. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg des  $\eta_0$ -Wertes könnte eine fiktive Erhöhung der Cellulosekonzentration sein. Durch die Solvatisierung des Lignins mit noch freien, ungebundenen NMMO-Molekülen erhöht sich für die Cellulose die Wahrscheinlichkeit zur Bildung weiterer Verschlaufungen bzw. von inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen. Eine weitere Erhöhung des Ligninanteils auf Werte von 3 % bis 11,2 % resultiert in einer Verschiebung der Scherverdünnung (Plateaugrenze) nach höheren Scherraten. Im Vergleich zum  $\eta_0$ -Wert der Lösung mit dem geringsten eingestellten Ligninanteil (0,5 %) nehmen die ermittelten  $\eta_0$ -Werte mit der weiteren Erhöhung des Ligninanteils stetig ab. Ab einem Lignin-Massenanteil von 11,2 % verhalten sich die Lösungen nahezu newtonisch und zeigen eine von der Scherrate unabhängige Scherviskosität. Die Abbildung 5-9 (rechts) zeigt vergleichend zwei Fließkurven, die bis zu einer Scherrate von  $10 s^{-1}$  annähernd deckungsgleich sind, die ligninreiche Probe im weiteren Messverlauf jedoch eine geringere Tendenz gegenüber Scherverdünnung zeigt. Trotz der stark unterschiedlichen Zusammensetzung liegen die ermittelten  $\eta_0$ -Werte (vgl. 926 Pas und 1124 Pas) in einem vergleichbaren Wertebereich.

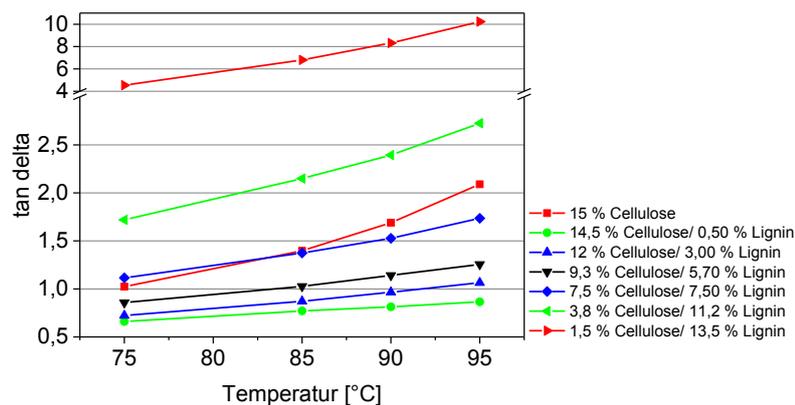
Die beobachtete stete Abnahme der  $\eta_0$ -Werte und die Änderung des Fließverhaltens (viskoelastisch nach newtonisch) ist mit der Substitution von Cellulose durch Lignin und der damit einhergehenden Verdünnung des Cellulose-Systems zu erklären. Der viskoelastische Charakter wird offensichtlich allein durch die Cellulose generiert, da Lignin durch sein 3D-Netzwerk nicht so orientiert werden kann, dass sich daraus höhere intermolekulare Wechselwirkungen aufbauen können. Und da anscheinend keine oder nur geringe attraktiven Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Lignin bestehen und sich damit die Anzahl an Verschlaufung von Polymerknäulen (Cellulose) reduziert, ist eine Abnahme der  $\eta_0$ -Werte zu beobachten. Zusätzlich zum Einfluss des Lignin/Cellulose-Verhältnisses auf das Fließverhalten der Lösungen zeigt Abbildung 5-9 (links) den Einfluss der Wahl des gelösten Polymers auf die Nullscherviskosität in Relation zum reinen Lösungsmittel (LM). Während der Scherviskositäts-Wert einer Ligninlösung (15 %ig) einen rund 6-fach höheren Wert aufweist, erhöht sich der der Celluloselösung (15 %ig) über einen Viskositätsbereich von fünf Dekaden. Das zeigt, dass bei der vorliegenden Konzentration Lignin in Vergleich zur Cellulose deutlich geringere inter- und intramolekulare Wechselwirkungen eingeht. Das rheologische Verhalten (newtonisch) der Ligninlösung ist daher mit dem von verdünnten Polymerlösungen vergleichbar [80], während das Cellulose-NMMO-MH-System sich schmelzeähnlich (viskoelastisch) verhält.

### 5.1.4.2 tan delta-Werte

Das schmelzeähnliche ternäre System Cellulose/Lignin/NMMO-MH wurde durch oszillatorische Messungen im LVE-Bereich hinsichtlich der Dämpfung  $\tan \delta$  in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses und der Temperatur untersucht.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (8)$$

Diese rheologische Kenngröße in Kombination mit dem beobachteten Verarbeitungsverhalten soll helfen ein Arbeitsfenster zu identifizieren, um so anhand von Spinnlösungsparametern Aussagen bezüglich der Spinnstabilität treffen zu können.



**Abbildung 5-10 tan delta-Werte von ligninhaltigen cellulosischen Lösungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % in Abhängigkeit des Ligninanteils bei unterschiedlichen Messtemperaturen**

Die Darstellung der  $\tan \delta$ -Werte (Abbildung 5-10) in Abhängigkeit der Temperatur zeigt allgemein einen Anstieg der Werte mit steigender Temperatur. Dieser Anstieg ist annähernd linear bei Lösungen mit einem Ligninanteil von  $< 6\%$ . Die Celluloselösung stellt mit dem exponentiellen Kurvenverlauf die Ausnahme dar. Übersteigt der Ligninanteil einen Wert von  $6\%$ , so beschreiben die Dämpfungs-Kurven einen exponentiellen Verlauf. Ausgehend von der Lösung mit einem Ligninanteil von  $0,5\%$  kann beobachtet werden, dass die jeweiligen Anstiege (Wertepaar  $75\text{ °C}$  und  $85\text{ °C}$ ) mit Zunahme des Ligninanteils größer werden. Die aus Abbildung 5-10 ermittelten Anstiege sind in Tabelle 7 aufgetragen.

**Tabelle 7 Anstiege der tan delta-Werte ausgewählter Cellulose/Lignin-Verhältnisse**

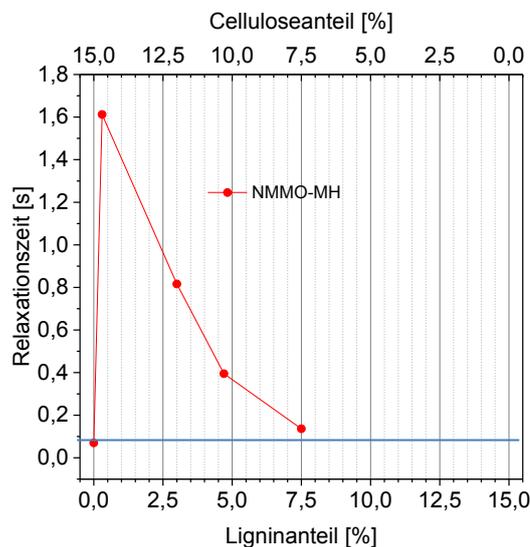
Cell/Lig [%]	15/0	14,5/0,5	12/3	7,5/7,5	1,5/13,5
Anstieg	0,037	0,01	0,015	0,026	0,23

Im Vergleich zu der Lösung mit dem geringsten Ligninanteil ( $0,5\%$ ) ergibt sich bei der rein cellulosischen Lösung ein rund 4-fach höherer Anstieg. Die ligninfreie Lösung ist demnach hinsichtlich der Dämpfung deutlich sensibler gegenüber Temperaturänderungen. Damit wird die Annahme aus den Rotationsversuchen (siehe 5.1.4.1) bestätigt, wonach der elastische Anteil infolge der Zunahme der effektiven Cellulosekonzentration durch inter- und intramolekulare Cellulose-Wechselwirkungen ansteigt. Die Anzahl der miteinander verschlaufte Cellulosemoleküle nimmt zu. Mit der Zugabe von Lignin (bei einem Ligninanteil von  $0,5\%$  bis  $7,5\%$ ) ist die Stabilität einer rein cellulosischen Lösung bezüglich der Änderung von Fließeigenschaften mit Temperaturerhöhung geringer. Die stete Zunahme des  $\tan \delta$ -Anstieges mit fortschreitender Cellulosesubstitution durch Lignin ist analog der gleichzeitigen Abnahme der Nullscherviskositäten (siehe Abschnitt 5.1.4.1) zu erklären. So ist die größte

Temperaturabhängigkeit bei der Lösung mit dem höchsten eingestellten Ligninanteil (13,5 %) zu beobachten. Lignin mit seinem 3D-Netzwerk führt dazu, dass sich das Verhalten der Lösungen mit steigendem Ligninanteil bzw. steigender Temperatur tendenziell dem einer ideal viskosen Flüssigkeit annähert. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der  $\tan \delta$  Wert einer ideal viskosen Flüssigkeit unendlich beträgt. Der höchste  $\tan \delta$ -Wert, der in der Abbildung 5-10 aufgetragenen Werte, beträgt 10,2 und damit kann diese Lignin-/ Celluloselösung theoretisch nicht als ideal viskose Flüssigkeit zu bezeichnen werden. Der Trend hin zu diesem Verhalten ist in der gezeigten Abbildung jedoch eindeutig zu erkennen. Durch Variation des Cellulose/Lignin-Verhältnisses oder/und der Messtemperatur kann ein definierter Dämpfungswert  $\tan \delta$  über einen breiten Wertebereich eingestellt werden.

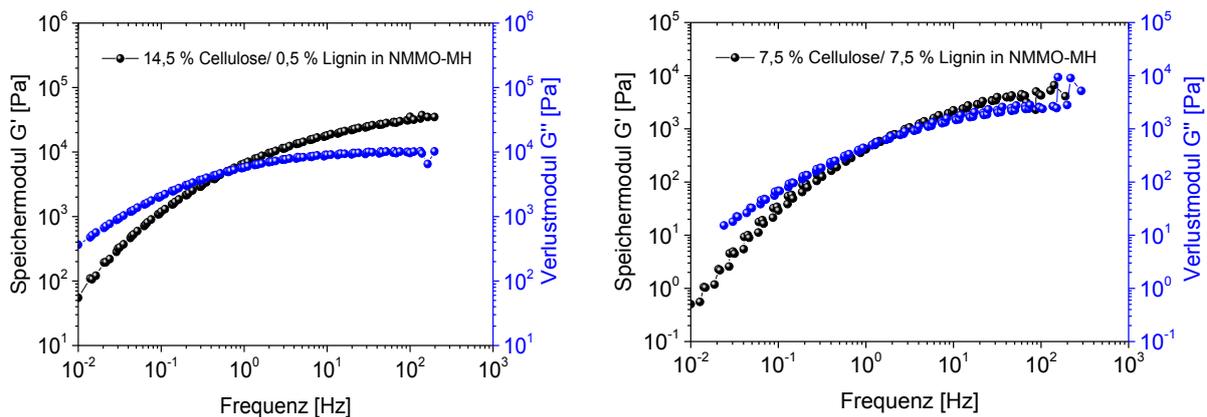
### 5.1.4.3 Relaxationszeiten

Relaxationsprozesse in Spinnlösungen beeinflussen deren Verarbeitungsverhalten und die finalen Produkteigenschaften. Der Einfluss des Cellulose/Lignin-Verhältnisses auf das Relaxationsverhalten der Lösungen wurde untersucht. Die in Abbildung 5-11 aufgetragenen Relaxationszeiten wurden aus den Messkurven von rheologischen Messungen im Oszillationsmodus (Frequenzsweep bei 1 Hz im LVE-Bereich) ausgelesen. Dazu wurde der reziproke Wert der Messfrequenz am Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul als Relaxationszeit des Systems bestimmt.



**Abbildung 5-11 Relaxationszeiten von ligninhaltigen cellulosischen Lösungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % in Abhängigkeit des Ligninanteils bei einer Messtemperatur von 95 °C**

Bei der rein cellulosischen Lösung wurde eine Relaxationszeit von 0,07 Sekunden bestimmt. Durch Substitution von Cellulose mit nur 0,5 % Lignin ist ein schlagartiger Anstieg der Relaxationszeit auf einen Wert von 1,6 s zu beobachten. Dieser Wert verringert sich annähernd linear bis zu einem Cellulose/Lignin-Verhältnis von etwa 1:1. Darüber hinaus wurden aufgrund steigender Ungenauigkeit der Masterkurven keine weiteren Relaxationszeiten bestimmt. Zwei beispielhafte Masterkurven für Cellulose-Lignin-Mischungen in NMMO-MH zeigt die Abbildung 5-12. Mit zunehmender Substitution von Cellulose durch Lignin ist deutlich die Verschiebung des Schnittpunktes der Speichermodul- und Verlustmodulkurve zu einer höheren Frequenz zu erkennen. Zudem verringern sich die Absolutwerte von Speicher- und Verlustmodul im Schnittpunkt deutlich, was auf wesentlich geringere Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen (störender Lignineinfluss nimmt zu) zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 5-12 Masterkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C**

Abbildung 5-11 zeigt weiterhin, dass sich die Relaxationszeit nach Durchlaufen des Maximums dem Ausgangswert der rein cellulosischen Lösung annähert. Beträgt der Anteil der Cellulose in der Lösung nur noch 7,5 % verringert sich dieser Wert auf 0,14 s. Bei Konstanz des Gesamtfeststoffgehaltes und Variation des Cellulose/Lignin-Verhältnisses ein sehr breites Relaxationszeitfenster (0,07 s bis 1,6 s) einstellbar. Geringe Anteile an Lignin in der Lösung führen, wie gezeigt, zunächst zu einer Erhöhung der Relaxationszeiten um etwa den Faktor 23. Aufgrund der großen strukturellen Unterschiede von Cellulose und Lignin ist es überraschend, dass scheinbar die Relaxationszeiten der jeweils reinen Polymerlösungen in einem vergleichbarem Wertebereich ( $\leq 0,07$  s) zu liegen scheinen. Die beschriebenen Beobachtungen ergänzen und bestätigen die Rotationsmessungen ( $\eta_0$ -Werte) und die Erkenntnisse aus den ermittelten  $\tan \delta$ -Werten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die ermittelten Relaxationszeiten des vermessenen Mehrkomponentensystems werden hauptsächlich von der Relaxation von deformierten Polymer-(Cellulose)-knäulen in die Ruheposition bestimmt. Mit der als Folge der Lignin-Cellulose-Substitution einhergehenden fiktiv höheren Cellulosekonzentration steigt die Zahl von miteinander verschlauften Cellulosemoleküle, was deren Mobilität einschränkt. Die ligninhaltigen Lösungen (Ligninanteil  $< 7,5$  %) relaxieren im Vergleich zur Celluloselösung langsamer. Mit weiterer Erhöhung des Ligninanteils dominiert dessen verdünnende Wirkung und die Zahl an miteinander verschlauften Molekülen sinkt, was deren Relaxationsvermögen deutlich erhöht. Kim et al. [74] liefern einen Erklärungsansatz für die, wie auch in Absatz 5.1.4.1, beobachtete Abwesenheit eines newtonischen Bereiches bei kleinen Scherraten bei einer rein cellulosischen Lösung (15 %ig). Dies wird mit der Heterogenität der Lösung in Folge von örtlich gebildeten flüssig-kristallinen Phasen von Cellulose begründet. Geht man also von hochgeordneten Molekülen aus, ist deren Relaxation/Neuordnung nach der Deformation ein spontaner/ schneller Prozess. In eigenen Laborversuchen konnte beobachtet werden, dass flüssig-kristallinen Phasen von Cellulose nach Zugabe von Lignin diese Eigenschaft verlieren, was die These unterstützt, dass Lignin die inter- und intramolekulare Wechselwirkung der Cellulose inhibiert und Kristallisationsprozesse so einschränkt. Weitere rheologische Kennwerte des NMMO-Modellsystems werden im Abschnitt 5.2.7.4 dargestellt und darüber hinaus mit denen von zwei Modellsystemen verglichen, wo die ionischen Flüssigkeiten EmimAc bzw. BmimChc verwendet wurden.

### 5.1.5 Diskussion

Gegenstand des Abschnittes 5.1 ist die Untersuchung des Löseverhaltens sowie der Rheologie von Cellulose/Lignin-Mischungen in NMMO-Monohydrat. Mit Hilfe von Löseversuchen konnte der deutliche Einfluss des NMMO-Anteiles von NMMO/Wasser-Mischung auf das Ligninlösevermögen gezeigt werden. Abhängig von diesem Mischungsverhältnis zeigt der Schnitt durch das Phasendiagramm von Kraftlignin (Abbildung 5-3 rechts) Bereiche mit vollständiger, keiner und partieller Löslichkeit. Während Wasser und NMMO/Wasser-Mischungen bis zu einem NMMO-Anteil von circa 10 % kein Lösungsmittel für Lignin sind, ist ab einem NMMO-Anteil von  $\geq 30$  % ein signifikanter Anstieg der Löslichkeit und ab einem Anteil von  $\geq 70$  % die vollständige Löslichkeit des Lignins zu beobachten. Unter der Annahme, dass der

Ligninlösemechanismus primär mit der Solvatisierung von Lignin-Hydroxylgruppen mit NMMO-Molekülen zu erklären ist, ergeben die Löseversuche beim Vorliegen vollständiger Ligninlöslichkeit eine Solvatisierung mit durchschnittlich 2,9 NMMO-Molekülen pro Lignin-Hydroxylgruppe. Die Untersuchungen dieser Arbeit sind in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen am Cellulose/NMMO-System [72-74]. Ein deutlicher Unterschied von Lignin zu Cellulose ist die Löslichkeit in NMMO-Monohydrat und NMMO-2,5-Hydrat. Cellulose ist nur in der Monohydratform löslich. Es ist anzunehmen, dass die großen strukturellen Unterschiede beider Polymere hierfür die Ursache sind. Das hohe Dipolmoment des NMMO-Moleküls, was die Wasserstoffbrückenbindungen der strukturell einheitlichen Cellulose nur in der Monohydratform brechen kann, wird mit steigendem Wasseranteil zunehmend abgeschirmt. Das System von Wasserstoffbrückenbindungen im strukturell uneinheitlichen Kraftlignin ist offensichtlich schwächer als das der Cellulose, wodurch auch das NMMO-2,5-Hydrat Löseeigenschaften zeigt. Die unterschiedlichen Lösefenster beider Polymere können so erklärt werden.

Mit Hilfe der thermodynamischen Kenndaten in Abhängigkeit des Wassergehaltes konnte der Einfluss des Lignins auf das Kristallisations- und Schmelzverhalten der beiden NMMO-Modifikationen gezeigt werden. Die DSC-Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die Kristallisationsfähigkeit durch Ligninzugabe (8 % Ligninanteil; NMMO-Anteil in der Mischung 95 %) deutlich reduziert wird, was sich in der Verringerung der Schmelzenthalpie (132 J/g auf 109 J/g) des NMMO-MH zeigt. Außerdem führt die Ligninzugabe zu einer Verschiebung der Kristallisierbarkeit (Mono- und 2,5-Hydratform) zu höheren NMMO-Anteilen. Im Vergleich zu ligninfreien NMMO/Wasser-Mischungen zeigen die vorgestellten Untersuchungen bei einem NMMO-Anteil von kleiner als 82,5 % keine thermodynamischen Ereignisse mehr. Außerdem wurden nur bei einem NMMO-Anteil von 85 % zwei Schmelzsignale beobachtet, die den beiden NMMO-Hydratformen zugeordnet wurden. Die Breite und die geringe Intensität des Schmelzsignals (der 2,5-Hydratform) sprechen für eine starke Reduzierung der Kristallisierbarkeit durch das Lignin. Erhöht sich der NMMO-Anteil weiter, so ist anzunehmen, dass solvatisiertes Lignin die Kristallisation von NMMO-Monohydrat stört. Dass es sich um attraktive Wechselwirkungen (Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen) von Lignin mit den diskutierten NMMO-Hydratformen handelt, bestätigen die Ligninlöseversuche, da das Lignin bei Raumtemperatur vollständig gelöst vorliegt. An den ligninhaltigen Proben ist auch zu beobachten, dass diese bei einem NMMO-Gehalt von 72,5 % bis 82,5 % bei -60° C für unterschiedlich lange Temperzeiten als Flüssigkeit vorliegen. Die unterschiedlichen Temperzeiten von bis zu 60 Minuten zeigen, dass die Kristallisation nicht kinetisch gehemmt ist, sondern beispielsweise durch sterische Effekte des Lignins verhindert wird.

Das erstellte Cellulose/Lignin/NMMO-Monohydrat-Phasendiagramm (Abbildung 5-7) zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Cellulose/Lignin-Verhältnis und der beobachteten Fällung der Cellulose. Für jeden Gesamtfeststoffanteil gibt es ein Cellulose/Lignin-Verhältnis, bei dem Cellulosefällung einsetzt, wohingegen das Lignin gelöst bleibt. Die Vermutung, dass dieser Effekt auf die Konkurrenz der Polymere um das enthaltene Lösungsmittel NMMO zurückgeht, galt es zu prüfen. Unter der Voraussetzung einer berechneten Hydroxyl-Gruppen-Stoffmenge der Cellulose und einer Lignin-OH-Zahl von 387 mg/g wurden diese in Relation zur NMMO-Stoffmenge gebracht. Es konnte jedoch kein plausibler Zusammenhang zwischen der Stoffmenge an Hydroxylgruppen im gesamten System und der NMMO-Stoffmenge oder dem Verhältnis von OH-Lignin und OH-Cellulose ermittelt werden. Mit steigendem Celluloseanteil steigt bei den untersuchten Proben dieses Verhältnis von gerundet 2,2 auf 3,8 an. Der Mechanismus der Cellulosefällung ist wahrscheinlich primär mit der Konkurrenz von Cellulose und Lignin um das Lösungsmittel zu erklären. Die DSC-Untersuchungen zeigen die Abnahme der Kristallisierbarkeit von NMMO-MH in Anwesenheit von Lignin. Mit steigendem Ligninanteil in der Cellulose/Lignin/NMMO-MH-Mischung könnte die Lösekraft von NMMO-MH so reduziert sein, dass die Cellulose aus ihrem Lösefenster kommt und ausfällt. Es ist außerdem vorstellbar, dass infolge der Ligninzugabe eine kritische Scherviskosität erreicht wird, die zu einer scherinduzierten Cellulosefällung führt. Das dieses Phänomen häufig bei viskoelastischen Lösungen auftritt und zudem eine Funktion der molaren Masse des Polymers, dessen Konzentration und der Scherrate ist, zeigen die Untersuchungen von Pönitsch [81]. Es wird beschrieben, dass der durch die Polymere aufgenommene elastische Energieanteil die energetisch-thermodynamische Ursache der Aggregation ist. Mit steigenden Relaxationszeiten infolge von steigenden Polymerkonzentrationen steigt die Wahrscheinlichkeit der parallelen Ausrichtung von Polymerketten und den Aufbau attraktiver Wechselwirkungen. Bei der Ermittlung des Cellulose/Lignin/NMMO-Monohydrat-Phasendiagramm es (Abbildung 5-7) war die Scherrate während der Versuche stets konstant (Drehzahl der Sigma-Schaukeln = 34 U/min), unterdessen änderte sich durch die Ligninzugabe permanent die

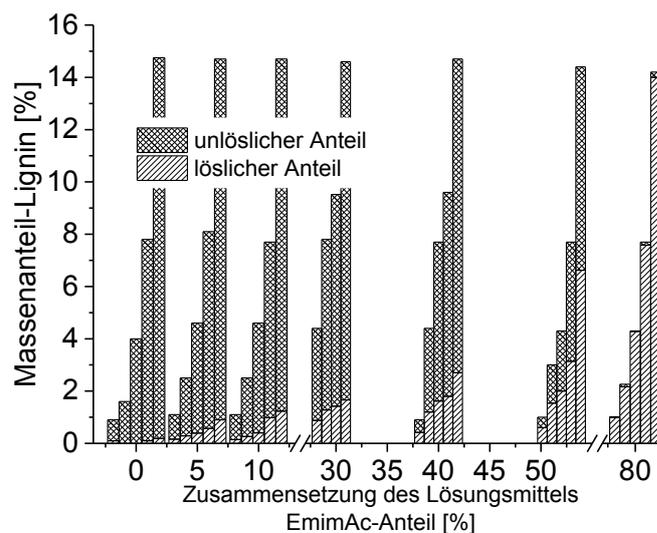
Gesamtfeststoffkonzentration und damit auch die Scherviskosität. Das rheologische Phänomen der scherinduzierten Fällung begünstigt wahrscheinlich die Fällung der Cellulose.

Die Charakterisierung der Fließeigenschaften von Cellulose/Ligninlösungen ergab eine signifikante Abhängigkeit vom eingestellten Cellulose/Lignin-Verhältnis bei einem konstanten Gesamtfeststoffgehalt von 15 %. Bezogen auf die reine Celluloselösung führt die Substitution von Cellulose mit Lignin bis zu einem Ligninanteil von 5,7 % zu deutlich höheren Nullscherviskositätswerten. Das korreliert mit der Annahme, dass das Lignin den Anteil an freiem NMMO so reduziert, dass sich die effektive Konzentration der Cellulose erhöht. Infolge der Konzentrationserhöhung verstärken sich die Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen, was sich in den gemessenen höheren Nullscherviskositätswerten widerspiegelt. Bis zu diesem Ligninanteil (5,7 %) dominiert die Cellulose die rheologischen Eigenschaften der Lösung. Mit fortschreitendem Austausch von Cellulose mit Lignin ändert sich das Fließverhalten der Lösung von einer viskoelastischen hin zu einer newtonischen Flüssigkeit und die Nullscherviskositätswerte nähern sich dem des Lösungsmittels an. Das solvatisierte, sterisch anspruchsvolle Lignin reduziert die Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen und wirkt so als eine Art Weichmacher in der Lösung, was wiederum die Beweglichkeit der Cellulosemoleküle bzw. der Polymerknäule erhöht. Zusätzlich zu oszillatorischen Messungen bei konstanter Messtemperatur, die diesen Trend bestätigen, zeigen T-abhängige Messungen die unterschiedliche Empfindlichkeit der Proben gegenüber Temperaturänderungen, was besonders für den Faserspinnprozess ein wichtiger Einflussfaktor ist.

## 5.2 Modellsysteme Cellulose u. Lignin in ionischen Flüssigkeiten

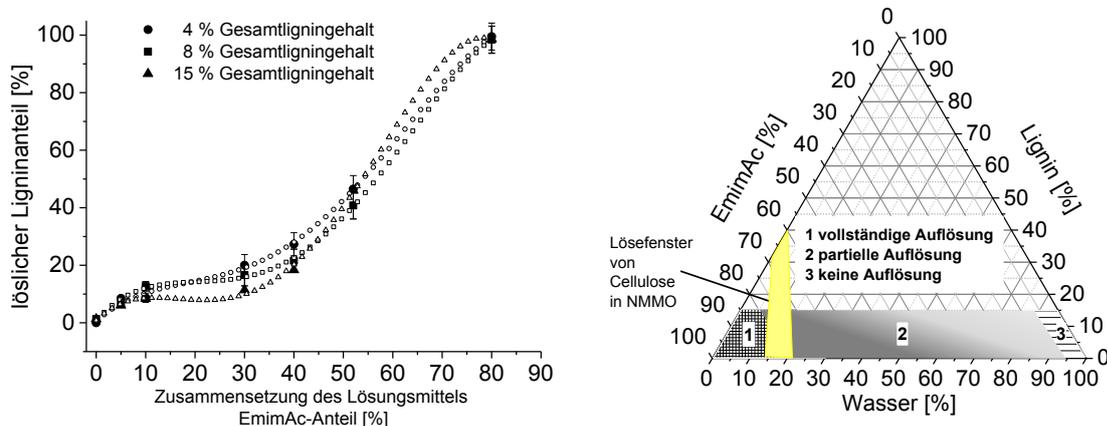
### 5.2.1 Lignin-EmimAc-nH<sub>2</sub>O-System

Für Cellulose stellt nur die wasserfreie Form von EmimAc ein Direktlösungsmittel dar. Wird der Wasseranteil einer cellulosischen Lösung auf größer als 18,2 % bis 22,8 % erhöht, kommt es zur Ausfällung der Cellulose [61]. Im folgenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit soll das Löseverhalten von Kraftlignin im Lösungsmittelsystem EmimAc\*nH<sub>2</sub>O untersucht werden. Dazu wurde der ungelöste Massenanteil des eingesetzten Lignins in Abhängigkeit des EmimAc- und Wasseranteils gravimetrisch ermittelt. Abbildung 5-13 zeigt den Anteil an löslichem bzw. unlöslichem Lignin bei unterschiedlichen Gesamtligninanteilen (1 %-15 %) in Abhängigkeit des EmimAc- bzw. Wasseranteils des untersuchten ternären Systems Lignin/EmimAc/Wasser.



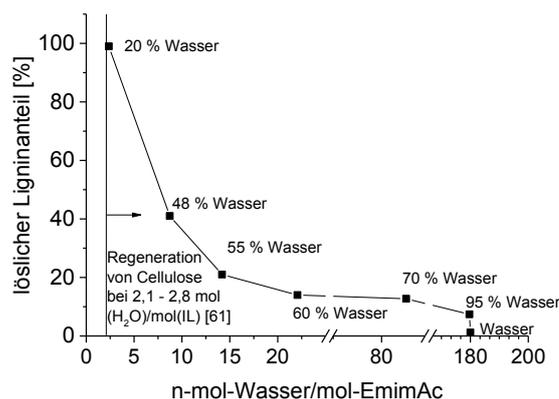
**Abbildung 5-13 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin in EmimAc/Wasser-Mischungen bei unterschiedlichen Gesamtligninanteilen bei einer Temperatur von 23° C**

In destilliertem Wasser wurden unabhängig vom eingestellten Ligningehalt annähernd 99 % der eingesetzten Menge an Lignin ungelöst wiedergefunden. Wasser ist somit kein Lösungsmittel für Kraft-Lignin. Bereits bei einem Lösungsanteil von 5 % EmimAc ist ein Anstieg des löslichen Ligninanteils auf 7 % zu verzeichnen. Dieser Anstieg setzt sich fort bis zu einem EmimAc-Anteil von 30 %, wo der lösliche Ligninanteil, abhängig vom Gesamtligninanteil, zwischen 11,4 % und 20 % liegt. Abbildung 5-14 (links) zeigt die Auftragung des gelösten Anteils bei ausgewählten Ligningesamtstoffanteilen (4 %, 8 % und 15 %) in Abhängigkeit vom EmimAc-Anteil in der EmimAc/Wasser-Mischung.



**Abbildung 5-14 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in EmimAc/Wasser-Mischungen bei ausgewählten Gesamtligninanteilen (links) und Schnitt durch das Phasendiagramm (rechts) bei einer Temperatur von 23 °C**

Hierbei wird deutlich, dass mit zunehmendem EmimAc-Anteil (abnehmenden Wasseranteil) die Löslichkeit generell zunimmt, wobei der Anstieg der Lignin-Löslichkeit bis etwa 40 % EmimAc-Anteil gering ist und oberhalb 40 % EmimAc-Anteil deutlich zunimmt. Ab etwa 80 % EmimAc-Anteil (20 % Wasseranteil) liegt im Rahmen der Messgenauigkeit vollständige Löslichkeit des Lignins vor. Damit kann EmimAc mit einem Wasseranteil von  $\leq 20$  % als Lösungsmittel für das eingesetzte Kraft-Lignin angesehen werden. Lichtmikroskopische Untersuchungen an diesen Ligninlösungen zeigen gleiche Befunde wie unter Verwendung von NMMO als Lösungsmittel (Abbildung 5-2). Ähnlich zu den Untersuchungen am Lignin/NMMO/Wasser-System im Abschnitt 5.1.1 zeigt sich, dass der lösliche Ligninanteil mit steigendem Ligningesamtanteil tendenziell abnimmt. Dieser Einfluss des Gesamtanteils ist im Lignin/EmimAc/Wasser-System jedoch deutlich geringer ausgeprägt und ist im Rahmen der Messgenauigkeit (5 %) nicht signifikant. Der aromatische Charakter des Imidazoliumions ermöglicht wahrscheinlich die gute Lignin zugänglichkeit sodass die EmimAc-Lösekraft bei diesen Gesamtligninanteilen (1 % bis 15 %) unbeeinflusst ist. Schon bei einem EmimAc-Anteil von 5 % gehen circa 6 % bis 8 % des eingesetzten Lignins in Lösung. Vergleicht man die Ligninlöslichkeit der beiden Lösungsmittel (EmimAc und NMMO) bei einem Gesamtligningehalt von 8 % ist festzustellen, dass das Lignin im Bereich von circa 40 % bis 70 % EmimAc- bzw. NMMO-Anteil besser in den NMMO/Wasser-Mischungen löslich ist. Der Grund hierfür ist die bessere Lösekraft des NMMO-2,5-Hydrates, was in Abschnitt 5.1.1 als Ligninlösungsmittel identifiziert wurde, während Hydrathüllen das EmimAc zu stark für Löseprozesse abschirmen. Die Abhängigkeit der Ligninlöslichkeit vom molaren Verhältnis von Wasser zu EmimAc ist in Abbildung 5-15 für den Fall eines 8 %igen Lignineinsatzes dargestellt.



**Abbildung 5-15 Löslichkeit von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in Abhängigkeit des molaren Verhältnis von Wasser zu EmimAc und bei einem Gesamtigninanteil von 8 % bei einer Temperatur von 23 °C**

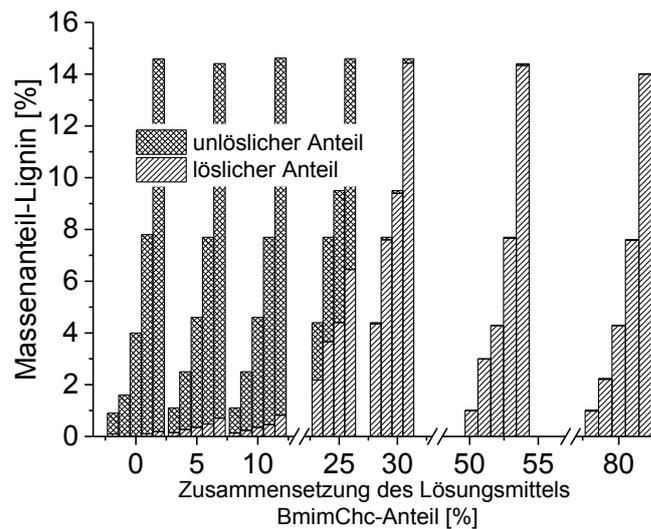
Analog zum System Lignin/NMMO/Wasser (Abschnitt 5.1.1) zeigt sich die starke Abhängigkeit der Ligninlöslichkeit vom molaren Verhältnis von Wasser zum Lösungsmittel. Beide Systeme zeigen einen steilen Abfall der Löslichkeit des Lignins im Bereich von 2,4 Mol Wasser bis etwa 15 Mol Wasser pro Mol EmimAc bzw. NMMO gefolgt von einem verringerten Abfall bis zur Unlöslichkeit des Lignins bei reinem Wassereinsatz. Im EmimAc-System verläuft dieser Abfall viel flacher sodass noch bei einem molaren Wasser zu EmimAc-Verhältnis von 180 Ligninlöslichkeit festzustellen ist. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich der aromatische Charakter des Imidazoliumions, welches auch bei hohem molarem Wasserüberschuss die aromatische Ligninstruktur teilweise lösen kann, während der dominierende Lösemechanismus im Bereich von 2,4 Mol Wasser bis etwa 15 Mol Wasser pro Mol EmimAc der Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lignin und EmimAc bzw. NMMO ist. Die Konkurrenz der stark hydrophilen Lösungsmittelmoleküle um den Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser oder den Hydroxylgruppen des Lignins bestimmt in diesem Bereich die Ligninlöslichkeit.

Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Stoffmenge an EmimAc und der Stoffmenge an Hydroxyl-Gruppen des Lignins, basierend auf der OH-Zahl des Lignins mit einem Wert von 6,89 mmol/g [71], besteht bei vollständiger Ligninlöslichkeit (Wasseranteil <20 %) nicht. Im Unterschied zum Lignin/NMMO/Wasser-System schwanken die errechneten Stoffmengenverhältnisse, abhängig von der eingestellten Ligningesamtkonzentration, zwischen rund 7 bis 19 Mol EmimAc pro Lignin-Hydroxyl-Gruppe. So beträgt dieses Verhältnis bei einem EmimAc-Anteil von 80 % in der IL/Wasser-Mischung bei einem eingestellten Gesamtigninanteil von 8 % rund 8,4 mol EmimAc pro Mol Lignin-OH-Gruppe.

Die Abbildung 5-14 (rechts) zeigt einen Schnitt durch das Phasendiagramm des ternären Systems Lignin/EmimAc/Wasser. In Übereinstimmung mit den diskutierten Ergebnissen ergibt sich, im Vergleich zum NMMO-System, ein breiterer Bereich (2) in dem partielle Ligninauflösung vorliegt. In Folge dessen halbiert sich der Bereich in dem keine Auflösung stattfindet und der Bereich der vollständigen Auflösung reduziert sich um rund ein Drittel. Aus [18] ist das enge Lösefenster von Cellulose in NMMO bekannt. Wie die Abbildung 5-14 (rechts) dargestellt, zeigt Lignin hinsichtlich der Löslichkeit ein etwas anderes Verhalten als Cellulose. Außerhalb des engen Lösefensters der Cellulose ändert sich der Lösungszustand umgehend während Lignin einen sehr weiten Lösebereich zeigt. So liegen beispielsweise noch annähernd 40 % Lignin gelöst vor, wenn der Wasseranteil im System 48 % beträgt. Im Gegensatz zu Cellulose weist Lignin, gelöst in EmimAc\* $n$ H<sub>2</sub>O, eine signifikant höhere Toleranz gegenüber Wasser auf. Für eine vollständige Ligninlöslichkeit in EmimAc ist jedoch, vergleichbar mit der Celluloselöslichkeit in NMMO-MH, zwingend ein geringerer Wasseranteil von < 20 % einzustellen. Bereits im Abschnitt 5.1.1 wurde der große strukturelle Unterschied von Cellulose und Lignin für das unterschiedliche Löseverhalten als wahrscheinliche Ursache diskutiert.

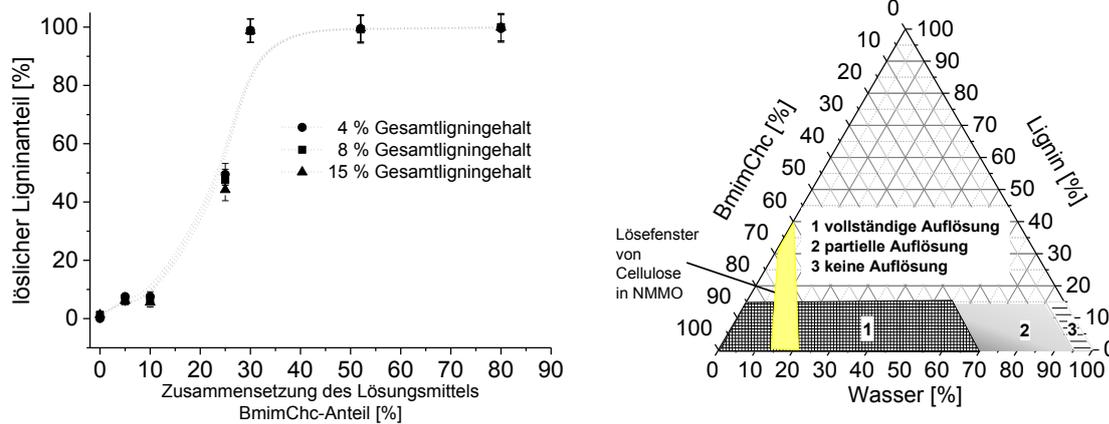
## 5.2.2 Lignin-BmimChc-nH<sub>2</sub>O-System

Im folgenden Abschnitt soll analog zu den Lignin-Löseversuchen mit NMMO und EmimAc im Abschnitt 5.1.1 bzw. 5.2.1 das Löseverhalten von Kraftlignin im Lösungsmittelsystem BmimChc\*nH<sub>2</sub>O untersucht werden. Dazu wurde der ungelöste Massenanteil des eingesetzten Lignins in Abhängigkeit des BmimChc- und Wasseranteils gravimetrisch ermittelt. Abbildung 5-16 zeigt analog zu Abbildung 5-13 den Anteil an löslichem bzw. unlöslichem Lignin bei unterschiedlichen Gesamtigninanteilen (1 %-15 %) in Abhängigkeit des BmimChc- bzw. Wasseranteils des untersuchten ternären Systems Lignin/BmimChc/Wasser.



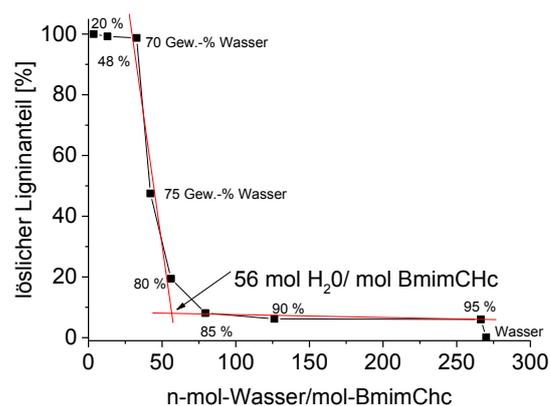
**Abbildung 5-16 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin in BmimChc/Wasser-Mischungen bei unterschiedlichen Gesamtigninanteilen bei einer Temperatur von 23° C**

Bis zu einem Lösungsmittelanteil von 10 % im BmimChc/Wasser-Gemisch ist die Ligninlösekraft sehr gering und steigt bei einem Anteil von 25 % deutlich an. Bereits ab einem BmimChc-Anteil von nur 30 % ist eine Ligninlöslichkeit von > 99 % festzustellen. Das Lignin-Lösevermögen von BmimChc ist, im Vergleich zu NMMO bzw. EmimAc, derart ausgeprägt, dass zum Erreichen einer vollständigen Löslichkeit bereits geringe Mengen ausreichen und eine weitere Konzentrationserhöhung keinen Effekt auf die Lösungsqualität hat. Lichtmikroskopische Untersuchungen an Ligninlösungen zeigen ähnliche Befunde wie unter Verwendung von NMMO (Abbildung 5-2) bzw. EmimAc als Lösungsmittel. In Abbildung 5-17 (links) ist der lösliche Ligninanteil bei unterschiedlichen Gesamtigninanteilen (1 %-15 %) in Abhängigkeit des BmimChc- bzw. Wasseranteils des untersuchten ternären Systems Lignin/BmimChc/Wasser aufgetragen. Im untersuchten Bereich des Gesamtigninanteils (1 %-15 %) ist der Anteil an gelöstem Lignin davon gänzlich unabhängig. Im Vergleich zu EmimAc (Abbildung 5-14 (links)), wo der lösliche Ligninanteil mit ansteigendem Gesamtigninanteil geringer wird, ist das im Fall von BmimChc nicht zu beobachten. Die Ligninlösekraft ist wesentlich größer als von EmimAc. Das zeigt auch der Vergleich der Kurvenverläufe von Abbildung 5-17 (links) und Abbildung 5-14 (links). Der Anstieg bis zur vollständigen Ligninlöslichkeit mit ansteigendem IL-Anteil im EmimAc-System verläuft flach, während im BmimChc-System nach einem steilen Anstieg der Löslichkeit bereits vollständige Löslichkeit ab einem IL-Anteil von > 30 % (vgl. EmimAc > 80 %) vorliegt.



**Abbildung 5-17 Löslichkeitsdiagramm von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in BmimChc/Wasser-Mischungen bei ausgewählten Gesamtigninanteilen (links) und Schnitt durch das Phasendiagramm (rechts) bei einer Temperatur von 23 °C**

Wie das Löslichkeitsdiagramm (Abbildung 5-17 (links)) zeigt, beeinflusst der eingestellte IL-Gehalt das Vermögen von BmimChc das Lignin zu lösen. Das bedeutet aber auch, dass man die Löslichkeit des Lignins in Abhängigkeit vom Wassergehalt des BmimChc/Wasser-Gemisches betrachten kann. Abbildung 5-18 zeigt den gelösten Ligninanteil als Funktion des molaren Verhältnisses von Wasser zu BmimChc.



**Abbildung 5-18 Löslichkeit von Kraftlignin ( $M_w = 5917$  g/mol; Polydispersität = 13,8) in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Wasser zu BmimChc und bei einem Gesamtigninanteil von 8 % bei einer Temperatur von 23 °C**

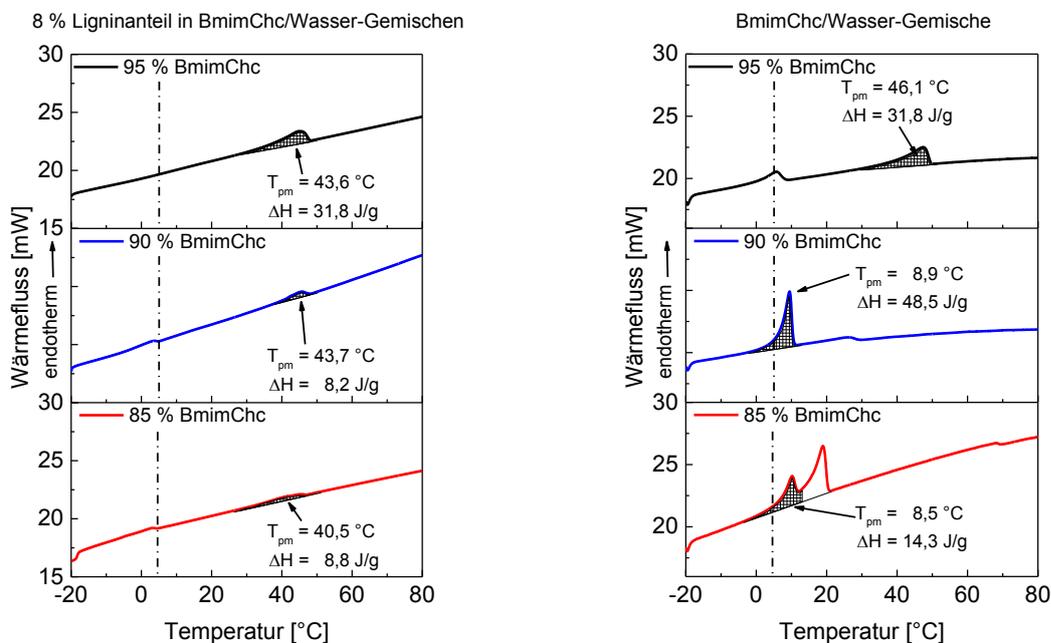
Es zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der Ligninlöslichkeit vom molaren Verhältnis von Wasser zu BmimChc. Im Bereich von rund 3,5 bis 33 mol Wasser pro mol BmimChc, was einem Wasseranteil von 20 % bis 70 % entspricht, werden nahezu 100 % des eingesetzten Lignins gelöst. Zwei annähernd lineare Bereiche mit unterschiedlichem Anstieg ergeben sich zum einen von etwa 33 bis 50 mol Wasser pro mol IL (großer Anstieg) und zum anderen oberhalb von etwa 70 mol Wasser pro mol IL (sehr geringer Anstieg, nahezu Plateau). Extrapoliert man mit Hilfe der Tangentenmethode das BmimChc/Wasser-Verhältnis, bei dem die Lignin-Löslichkeit ansteigt, so ergibt sich ein Wert von 56 mol Wasser pro mol IL. Dies stellt einen deutlichen Überschuss an Wasser dar, womit sich das Ligninlöseverhalten von BmimChc deutlich von dem von EmimAc und NMMO unterscheidet. Diese zeigen erst bei einem deutlich geringeren Wasseranteil von circa 15 mol pro mol EmimAc bzw. NMMO einen Anstieg der Ligninlöslichkeit. Eine mögliche Ursache für diese Ergebnisse kann der hydrophobe Charakter des Cyclohexylrestes am Carboxylatanion sein, der die Ligninzugänglichkeit durch hydrophob/hydrophob-Wechselwirkungen mit dem Lignin erleichtert. Diese Moleküleigenschaften fehlen EmimAc und NMMO.

Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Stoffmenge an BmimChc und der Stoffmenge an Lignin-Hydroxyl-Gruppen ergibt sich, wenn man die OH-Zahl des Kraftlignins mit einem Wert von

6,89 mmol/g [71] zugrunde legt. Am Scheitelpunkt der vollständigen Ligninlöslichkeit (BmimChc-Anteil 30 %) ergibt sich ein Stoffmengenverhältnis von rund 2,2 mol BmimChc pro Lignin-Hydroxyl-Gruppe. Anhand der Ligninlöseversuche konnte festgestellt werden, dass BmimChc im Vergleich zu EmimAc und auch zu NMMO die höchste Ligninlösekraft zeigt und darüber hinaus dieses Lösevermögen, selbst in Gegenwart eines hohen molaren Wasserüberschusses, nicht verliert.

### 5.2.3 DSC-Untersuchungen am BmimChc-Modellsystem

Mit Hilfe von DSC-Messungen wird im folgenden Abschnitt der Einfluss des Wassers auf die Kristallisation des BmimChc-Systems mit und ohne Ligninanteil untersucht. Für die Untersuchungsreihe wurde ein Ligninanteil von 8 % eingestellt und der Wasseranteil des BmimChc/Wasser-Gemisches von 0 % bis 15 % variiert. Abbildung 5-19 zeigt die DSC-Kurven von jeweils drei Proben mit (links) und ohne (rechts) Lignin mit unterschiedlichen Wasseranteilen. Bei den ligninhaltigen Proben ist in einem Temperaturbereich von circa 30 °C bis 45 °C ein endothermer Prozess zu erkennen, der dem Schmelzen von BmimChc zuzuordnen ist. Das konnte durch Aufschmelzversuche mittels Heitzisch unter dem Lichtmikroskop bestätigt werden. Mit dem Anstieg des Wasseranteils von 5 % auf 10 % verbreitert sich das Signal und gleichzeitig verringert sich die Schmelzenthalpie  $\Delta H$ , während die Peakschmelztemperatur  $T_{pm}$  konstant bleibt.



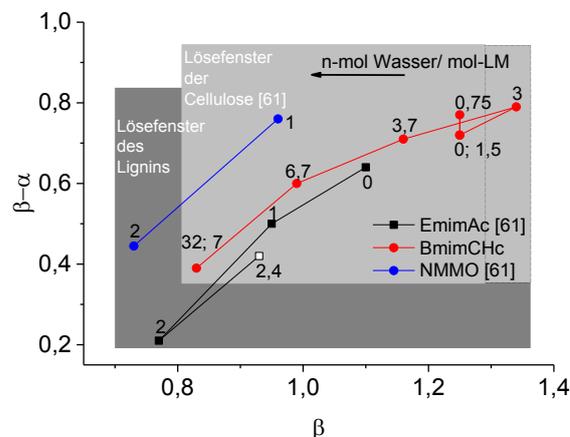
**Abbildung 5-19 DSC-Schmelzkurven von verschiedenen Lignin/BmimChc/Wasser-Mischungen bei konstantem Ligninanteil von 8 % (links) und DSC-Schmelzkurven ligninfreier Proben (rechts)**

Erst bei weiterer Wasserzugabe (auf einen Wasseranteil von 15 %) verringert sich die Schmelztemperatur und das Schmelzsignal ist sehr flach. Zusätzlich zu dem Schmelzsignal bei rund 44 °C sind ab einem Wasseranteil von 10 % flache und wenig intensive Schmelzsignale im Temperaturbereich von circa 0 °C bis 4 °C in der Abbildung 5-19 (links) zu erkennen, die dem Schmelzen von ungebundenem Wasser zuzuordnen sind. Allgemein ist festzustellen, dass mit zunehmendem Wasseranteil im Lignin/BmimChc/Wasser-Gemisch die Kristallisation von BmimChc vermehrt gestört wird. Die Verbreiterung der Schmelzsignale und die Abnahme der Schmelzenthalpien sind Hinweise auf die Abnahme der Kristallitmenge und deren Größe. Die DSC-Kurven der ligninfreien Proben in Abbildung 5-19 (rechts) unterscheiden sich stark von den der ligninhaltigen Proben. Zum einen ist die BmimChc-Schmelztemperatur um 2,5 K höher und zum anderen sind in einem Temperaturbereich von 0 °C bis circa 25 °C mehrere endotherme Prozesse zu erkennen, die nicht dem Schmelzen des wasserfreien BmimChc

(vgl. Abbildung 5-19 links) zuzuordnen sind. Ab einem Wasseranteil von 10 % ist der Schmelzprozess von wasserfreiem BmimChc nicht mehr detektierbar und im Temperaturbereich von 0 °C bis circa 25 °C werden zwei sich überschneidende Signale intensiver. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Schmelzprozesse unterschiedlicher BmimChc-Hydratformen (vgl. NMMO-Monohydrat und 2,5-Hydratform [75]) handelt. Durch das untersuchte Lignin wird die Kristallisation der vermuteten Hydratformen gänzlich verhindert, was für eine intermolekulare Wechselwirkung mit dem Lignin spricht. Im Unterschied zum Schmelzprozess der BmimChc-Hydratformen in den ligninfreien Proben ist der Schmelzprozess des wasserfreien BmimChc in den ligninhaltigen Proben noch bis zu einem Wasseranteil von 15 % detektierbar. Es ist anzunehmen, dass dessen Kristallisierbarkeit durch das Lignin weniger gestört wird. Wie die Löseversuche im Abschnitt 5.2.2 zeigen, liegt das Lignin bei einem Wasseranteil von 0 % bis 15 % vollständig gelöst vor. Die diskutierten BmimChc-Hydratformen sind somit ein Lösungsmittel für das verwendete Kraftlignin. Diese Befunde sind ähnlich zu den Löse- und DSC-Untersuchungen am Lignin/NMMO/Wasser-System, wo zusätzlich zum Monohydrat das NMMO-2,5-Hydrat ein Ligninlösungsmittel ist.

#### 5.2.4 Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten IL/Wasser-Systeme

Wässrige BmimChc-Lösungen zeigen bereits ab einem BmimChc-Anteil von 30 % eine annähernd vollständige Ligninlöslichkeit. Im Vergleich dazu muss der Anteil im Lösungsmittel/Wasser-Gemisch EmimAc 80 % und bei NMMO 70 % betragen, um die gleiche Lösungsqualität zu erreichen. Die Bestimmung der Kamlet-Taft-Parameter (KT-Parameter) stellt ein probates Mittel dar, die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel zu charakterisieren und so miteinander zu vergleichen. In Abbildung 5-20 sind die Netzbasizität  $\beta-\alpha$  gegen den Term der H-Brücken-Basizität  $\beta$  von EmimAc, BmimChc und NMMO als Funktion des molaren Verhältnis von Wasser pro Lösungsmittelmolekül aufgetragen.



**Abbildung 5-20** Lösungsmittelparameter von EmimAc, NMMO [61] und BmimChc als Funktion der Stöchiometrie von n-mol H<sub>2</sub>O je mol Lösungsmittelmoleküle

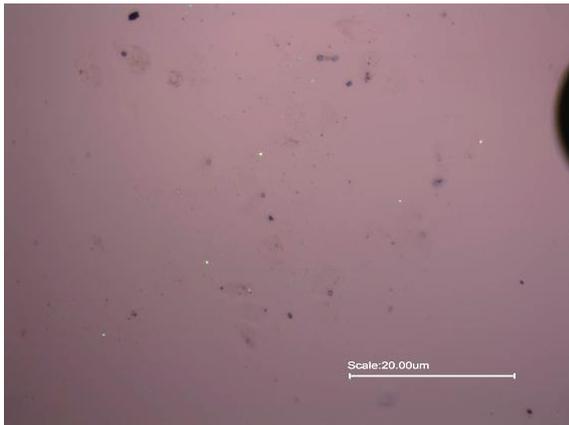
Die Werte über den Symbolen entsprechen dabei jeweils der Stöchiometrie von der Stoffmenge Wasser je Mol Lösungsmittelmoleküle. Diese Auftragung ist einer Veröffentlichung von Hauru et al. [61] entnommen und mit eigenen Ergebnissen (BmimChc/Wasser-Mischungen und einer EmimAc/Wasser-Mischung mit einem molaren Verhältnis von Wasser pro Lösungsmittelmolekül von 2,4) ergänzt. Hauru et al. untersuchte die wasserinduzierte Fällung von Cellulose gelöst in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Ein Vergleich der KT-Parameter der wasserfreien ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc bzw. das als Referenzlösungsmittel gewählte NMMO-MH in Abbildung 5-20 zeigt signifikante Unterschiede zwischen den  $\beta$ -Werten. Diese fallen in der Reihenfolge BmimChc > EmimAc > NMMO-MH. Die dazugehörigen  $\beta-\alpha$ -Werte schwanken in einem engen Wertebereich von 0,64 bis 0,76. Dies ändert sich charakteristisch für jedes der untersuchten Lösungsmittel mit der Zunahme des Wasseranteils im System. Es ist allgemein festzustellen, dass sowohl die  $\beta$ - als auch die  $\beta-\alpha$ -Werte mit größer werdenden Wasseranteil annähernd parallel kleiner werden. Bei dem BmimChc-System erfolgt die Abnahme der H-Brücken-Basizität und der Netzbasizität, im Vergleich zu den beiden anderen Lösungsmitteln, erst bei

einem deutlich höheren Überschuss an Wasser. So liegen die KT-Parameter von BmimChc/Wasser-Mischungen bis zu einem dreifachen Wasserüberschuss in einem annähernd gleichen Wertebereich, während die der EmimAc bzw. NMMO/Wasser-Mischungen unter diesen Bedingungen signifikant geringer sind. Dieser Befund begründet das hohe Ligninlösevermögen von BmimChc/Wasser-Mischungen mit einem hohen Wasseranteil. Ein mehr als 33-facher molarer Wasserüberschuss muss vorliegen, um annähernd die H-Brücken-Basizität von 0,8 zu erreichen, die EmimAc bereits bei einem doppelten Wasserüberschuss hat. Die markierten Flächen in Abbildung 5-20 repräsentieren den Bereich in dem vollständige Löslichkeit von Cellulose (Ergebnisse aus [61]) beziehungsweise Lignin beobachtet wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies erstmals für das untersuchte Kraftlignin ermittelt. Um den Bereich des Lösefensters für Lignin einzugrenzen, wurden die Kamlet-Taft-Parameter (KT-Parameter) der Lösungsmittel/Wasser-Gemische bestimmt, deren Zusammensetzung zu einer vollständigen Lignin-Löslichkeit (siehe Abschnitt 5.1.1; 5.2.1 und 5.2.2) führte. Je höher die H-Brücken-Basizität und die Netzbasizität desto höher ist das Lösevermögen des untersuchten Lösungsmittels. Aus der Abbildung 5-20 geht hervor, dass Lignin in Lösungsmitteln mit einem  $\beta$ -Wert-Bereich von  $0,7 < \beta < 1,35$  und einem  $\beta$ - $\alpha$ -Bereich von  $0,2 < \beta - \alpha < 0,85$  löslich ist und damit in einem deutlich größeren Bereich als die von Hauru et al. untersuchte Cellulose. Das Parameterfenster der Cellulose ist eine Teilmenge des Ligninfensters, wobei das der Cellulose zu höheren Werten verschoben ist. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen mit den für die Bestimmung der KT-Parameter verwendeten Farbstoffen in den stark verdünnten wässrigen IL-Lösungen konnte kein verlässlicher KT-Parameter für EmimAc (siehe ungefülltes Symbol) ermittelt werden. Vermutlich kann das Lösefenster des Lignins noch zu geringeren  $\beta$ - bzw.  $\beta$ - $\alpha$ -Werten verschoben werden.

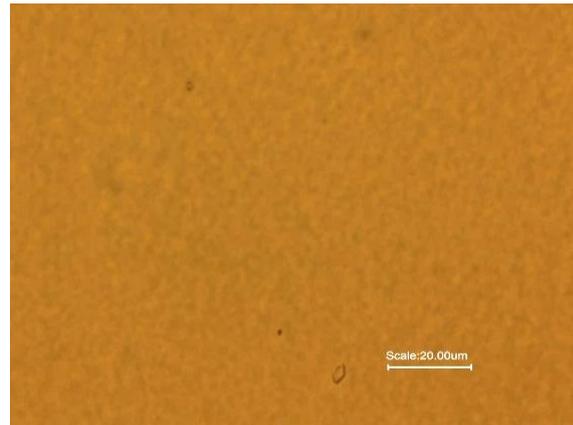
Casas et al. [38] bestätigt anhand von quantenchemischen Berechnungen die höhere Affinität von EmimAc zum Lignin, da sich im Vergleich zur Cellulose signifikant höhere Excess-Enthalpien ergeben. Aufgrund der in Abschnitt 5.2.3 gezeigten deutlichen Absenkung der BmimChc-Schmelztemperatur durch Ligninzugabe, der hohen Wassertoleranz bei der Ligninlöslichkeit und der höchsten H-Brücken-Basizität  $\beta$  ist im Fall von BmimChc von der höchsten Ligninaffinität unter den untersuchten Lösungsmitteln auszugehen.

### 5.2.5 Cellulose-Lignin-ionische Flüssigkeit Phasendiagramm

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen bezüglich der Mischbarkeit von Cellulose und Kraftlignin in den wasserfreien ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc vorgestellt. Basierend auf Mischversuchen, bei denen zu einer bestehenden cellulosischen Lösung bekannter Zusammensetzung portionsweise Lignin addiert und der Lösungszustand fortwährend untersucht wurde, wurden ternäre Phasendiagramme ermittelt. Mit Hilfe dieser Diagramme sollen Lösefenster identifiziert werden, wo Cellulose und Lignin gleichzeitig gelöst vorliegen. Für die Verarbeitung dieser Lösungen stellt dies ein wichtiges Mittel dar, um eine für den Faserspinnprozess nötige prozessierbare Spinnlösung zu gewährleisten. Im Verlauf der Mischversuche konnte mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen Entmischung in Form von Cellulosefällung beobachtet werden. Diese Entmischung von Cellulose und Lignin in EmimAc bei Erreichen eines definierten Massenverhältnisses ist in Abbildung 5-22 in Form einer lichtmikroskopischen Aufnahme dargestellt. Während die rein cellulosische Lösung in Abbildung 5-21 praktisch frei von ungelösten Bestandteilen ist, zeigt die Abbildung 5-22 sehr fein verteilte disperse Phase in der Probe. Analog zu den Versuchen mit BmimChc und NMMO-MH konnte dieser Lösungszustand weder durch höheren und/oder längeren Schereintrag noch durch Variation der Prozesstemperatur signifikant verändert werden.

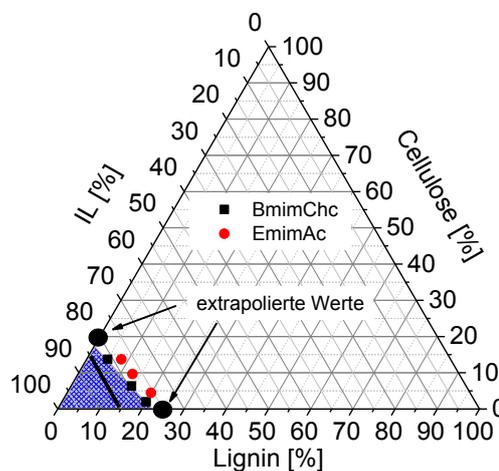


**Abbildung 5-21** mikroskopische Aufnahmen einer 5 %igen Cellusolösung in EmimAc; polarisiertes Licht



**Abbildung 5-22** mikroskopische Aufnahmen einer Dispersion aus 4,5% Cellulose und 19,6% Lignin in EmimAc

Die Abbildung 5-21 erscheint dunkel, da mit Hilfe der Doppelbrechung (Polarisationsfilter am Lichtmikroskop) geprüft wurde, ob die Cellulose (zeigt Doppelbrechung) vollständig gelöst vorliegt. Die Abwesenheit von hell leuchtenden Fragmenten bestätigt dies. Auf diese Weise kann bestätigt werden, dass es sich bei den in Abbildung 5-22 gezeigten Strukturen um Cellulose handelt. Bei der gezeigten Aufnahme wurde zugunsten der Darstellbarkeit (Polarisationsfilter verringert stark die Lichtintensität) auf einen Polarisationsfilter verzichtet. Eine entsprechende Fällung oder Phasenseparation des Lignins konnte im Rahmen dieser Untersuchungsreihe nicht festgestellt werden. Die Messpunkte wurden in einem Phasendiagramm (siehe Abbildung 5-23) zusammengestellt. Das Phasendiagramm verdeutlicht den relativ kleinen Bereich (blaue Markierung), in dem Mischungen von Cellulose und Lignin rückstandslos in den wasserfreien ionischen Flüssigkeiten (EmimAc-Wasseranteil  $<0,15\%$ ) löslich und mischbar sind. Ausgangspunkt für diese Untersuchung waren cellulosehaltige Lösungen mit einem Celluloseanteil von 2,5 %; 5 %; 10 % und 15 %. Die eingezeichneten Punkte stellen jeweils die Zusammensetzung dar, bei der die Regeneration der Cellulose einsetzte.



**Abbildung 5-23** Phasendiagramm von Cellulose-Lignin-Mischungen in den wasserfreien ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc

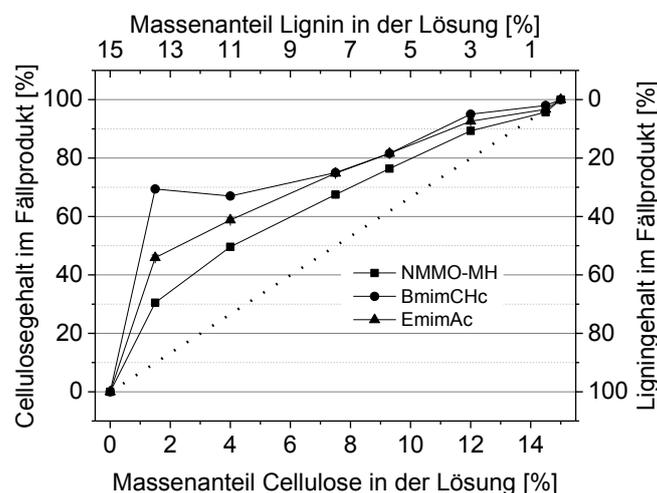
Der Zusammenhang zwischen kritischem Ligninanteil und beobachteter Cellulosefällung ist bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten bis zu einem Celluloseanteil von 13,7 % linear. Die extrapolierten Werte (schwarz gefüllte Kreis-Symbole auf den Achsen) für einen Cellulose- bzw. Ligninanteil von 0 % dienen der Übersichtlichkeit. Die scheinbare Löslichkeitsgrenze von Lignin in EmimAc beträgt demnach rund 25,4 %, was einem Verhältnis von IL-Molekülen pro Ligninhydroxylgruppe von rund 2,5 entspricht. Das gleiche molare Verhältnis ergibt sich bezogen auf die scheinbare Löslichkeitsgrenze von Cellulose (20,3 %) in EmimAc.

Die scheinbare Löslichkeitsgrenze von Lignin und Cellulose in BmimChc wurde auf einen Wert von rund 22,6 % bzw. 17,4 % extrapoliert, was einem Verhältnis von IL-Molekülen pro Hydroxylgruppe von rund 2,0 entspricht. Aus den Zusammensetzungen der Lösungen, bei denen Cellulosefällung beobachtet wurde, konnte ein kritisches Verhältnis von IL-Molekülen pro Hydroxylgruppe im gesamten System (Summe der Cellulose- und Ligninhydroxylgruppen) ermittelt werden. Wird dieses Verhältnis unterschritten setzt die Cellulosefällung bei den Cellulose/Lignin/IL-Mischungen ein. Betrachtet man beispielhaft für alle kritischen Zusammensetzungen die folgende Zusammensetzung: 2 % Cellulose; 20 % Lignin und 78 % BmimChc, ist festzustellen, dass das molare Verhältnis von BmimChc- zu Polymermolekülen kleiner als 2 ist. Das kritische Verhältnis im EmimAc-System liegt bei einem Wert von 2,5.

## 5.2.6 Fällungsverhalten von Cellulose-Lignin-Modellsystemen

Zielstellung dieser Arbeit ist die Verarbeitung (Verspinnung) von realen Lignocellulosen. Als Modellsystem für reale natürliche Lignocellulosen wurden zunächst Mischungen von separierten und gut charakterisierten Cellulose- und Ligninkomponenten hergestellt. Von Interesse war dabei insbesondere die Frage, inwieweit bei der Ausfällung der Mischungen der Cellulose- und der Ligninanteil im Fällungsprodukt (Faser, Folie) wiedergefunden wird. Oder anders betrachtet, mit welchem Feststoffverlust in einem Spinnprozess zu rechnen ist.

Als Lösungsmittel wurden die Systeme NMMO-MH und die wasserfreien ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc untersucht. Mit diesen Lösungsmitteln wurden Lösungen von Modellmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei gleicher Gesamtpolymerkonzentration von 15 % hergestellt und in Wasser als Faser und als Film ausgefällt. Die getrockneten Fällprodukte wurden mittels Elementaranalyse untersucht und auf Basis des Schwefel- und Kohlenstoffgehaltes der Ligninanteil errechnet. Im Ergebnis dieser Untersuchungen (Abbildung 5-24) zeigt sich, dass das Cellulose/Lignin-Verhältnis des finalen Fällproduktes sehr stark vom ursprünglichen eingestellten Verhältnis in der Lösung abweicht. Bei den Untersuchungen wurde die Annahme getroffen, dass bei der Fällung und den Waschprozessen keine Cellulose verloren geht und der Masseverlust allein dem Ligninverlust zuzuschreiben ist. Blindversuche an ligninfreien Proben zeigen eine Cellulosewiederfindungsrate von 99,9 % bei den untersuchten Lösungsmitteln.



**Abbildung 5-24 Mittels Elementaranalyse bestimmter Ligningehalt von Cellulose-Lignin-Fällprodukten hergestellt durch Fällung in Wasser von Cellulose-Lignin-Mischungen gelöst in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Gesamtfeststoffanteil der Lösungen jeweils 15 %**

Die eingezeichnete gepunktete Linie in Abbildung 5-24 entspricht der theoretischen Zusammensetzung des Fällproduktes ohne Massenverlust. Die aufgetragenen Werte wurden teils an Fasern und teils an Folien bestimmt. Bei einem Celluloseanteil in der Lösung von 7,5 % bis 15 % wurden die aufgetragenen Werte an Fasern ermittelt. Aufgrund von sehr geringen Nassfestigkeiten (instabiler Spinnprozess) erfolgten die restlichen Bestimmungen (Celluloseanteil < 7,5 %) an gerakelten Folien (100 µm).

Die Auftragung zeigt sehr deutlich, dass der finale Ligningehalt im Regenerat sowohl von dem initialen Cellulose/Lignin-Verhältnis als auch vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. So ist allgemein festzustellen, dass mit zunehmender Substitution von Cellulose durch Lignin der bestimmte Ligningehalt immer stärker vom theoretischen Wert abweicht. Beispielsweise ist bei einem eingestellten Cellulose/Lignin-Verhältnis im NMMO-MH-System von 80/20 ein Ligningehalt von 10,7 % bestimmt worden, während bei einem Verhältnis 26/74 in der Lösung ein Ligningehalt im Regenerat von rund 50 % bestimmt wurde. Je geringer der Cellulosegehalt in der Lösung ist, desto höher ist der resultierende Ligninverlust bzw. die Abweichung zum theoretischen Wert. Demnach ist der Feststoffverlust bei der Fällung und Wäsche allein der Ligninkomponente zuzuschreiben. Bei der Cellulosefällung wird Lignin vermutlich vorrangig in den amorphen Bereichen der Cellulose eingeschlossen und mitgefällt. Dies macht sich insbesondere ab einem Celluloseanteil in der Lösung von kleiner als 7,5 % bemerkbar, wenn die Cellulose offensichtlich mit Lignin gesättigt ist. Hinsichtlich des finalen Ligningehaltes im Fällprodukt unterscheiden sich die drei untersuchten Lösungsmittel bei gleichem Cellulose/Lignin-Verhältnis signifikant voneinander. In der Untersuchungsreihe zeigt das NMMO-MH-System im Vergleich zu den wasserfreien ionischen Flüssigkeiten stets die höchsten Ligningehalte. Bis zu einem Celluloseanteil in der Lösung von 7,5 % gleichen sich die ermittelten Ligningehalte der IL-Fällprodukte. Wird dieser Wert unterschritten, ist explizit im BmimChc-System, ein deutlicher Anstieg des Ligninverlustes zu beobachten. Die entsprechenden Ligningehalte der EmimAc-Fällprodukte verlaufen annähernd parallel zu denen des NMMO-Systems. Die Fällung von Cellulose und Lignin erfolgt zeitlich nicht parallel. Wie die Phasendiagramme von Cellulose und Lignin in den Abschnitten 5.2.1, 5.2.2 und 5.1.1 zeigen, ist das Lösefenster von Cellulose im Vergleich zum Ligninlösefenster sehr schmal. Während durch die Zugabe des Nichtlösungsmittels Wasser die Cellulose schnell ausfällt, liegt Lignin noch (partiell) gelöst vor. Durch Diffusion von Lösungsmittelmolekülen aus der gefällten Cellulose wird gelöstes Lignin nach außen transportiert. Zudem erhöht sich durch die Cellulosefällung die Konzentration an freien Lösungsmittelmolekülen, die nun für Ligninlöseprozesse zur Verfügung stehen. Der besonders hohe Ligninverlust mit BmimChc als Lösungsmittel ist mit der hohen Ligninlösekraft von BmimChc/Wasser-Mischungen (Abschnitt 5.2.2) zu begründen. Dass die NMMO-Fällprodukte im Rahmen dieser Untersuchung stets die höchsten Ligninanteile zeigen, ist auf unterschiedliche Diffusionskonstanten (Wasser- und Lösungsmitteldiffusion) zurückzuführen. Anhand von Fällversuchen mit cellulosischen Lösungen (NMMO-MH, EmimAc und andere ionische Flüssigkeiten) konnten Hauru et al. [52] zeigen, dass im Fall von NMMO sowohl das Wasser deutlich schneller nach innen diffundiert als auch die NMMO-Moleküle schneller nach außen diffundieren als bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Die Diffusion des Wassers ist dabei schneller als die der IL-Moleküle. Dieser Befund passt gut zu den gezeigten Ergebnissen (Abbildung 5-24), da höhere Wanderungsgeschwindigkeiten mit dem schnelleren Erreichen der vollständigen Ligninunlöslichkeit einhergehen und damit mehr Lignin im Fällprodukt verbleibt. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Löslichkeiten von Lignin in den untersuchten Lösungsmitteln spielt bei der Ligninauswaschung während der Fällung die mögliche Phasenseparation aufgrund unterschiedlicher Polaritäten (Cellulose = hydrophil; Lignin = hydrophob) bei modellhaften Cellulose/Lignin-Mischung eine entscheidende Rolle [41]. Die Auswaschung von Lignin wird so noch begünstigt.

### 5.2.7 Rheologische Untersuchungen an Modellsystemen in ionischen Flüssigkeiten

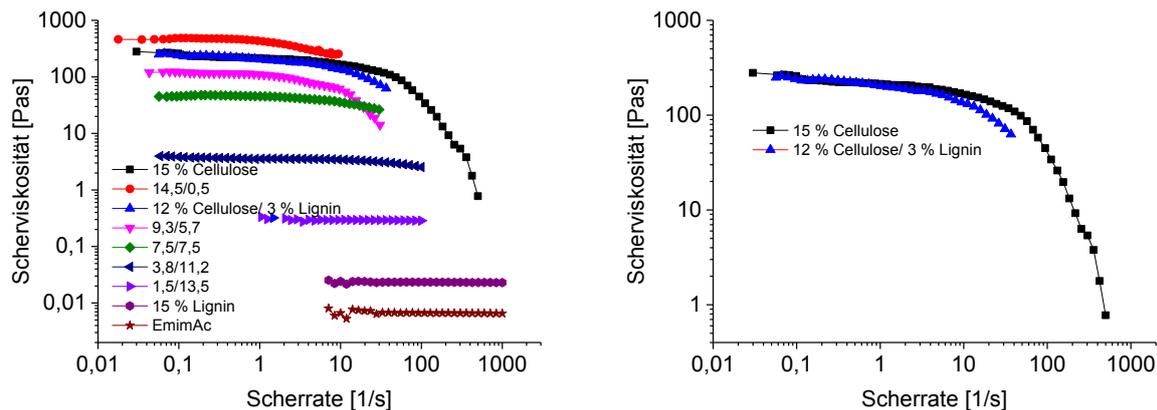
In den vorhergehenden Abschnitten wurden zum einem die Einzelkomponenten der vorgestellten Modellsysteme untersucht. Dabei wurde die Löslichkeit von Kraftlignin in den Lösungsmitteln NMMO-nH<sub>2</sub>O, EmimAc und BmimChc untersucht und deren lösungsmittelcharakteristische Abhängigkeit vom Wassergehalt festgestellt. Zum anderem wurden diese Systeme (Lignin/Lösungsmittel/Wasser) um eine weitere Komponente, nämlich dem Biopolymer Cellulose, erweitert und die Grenzen der Mischbarkeit dieser 4-Komponenten-Systeme bestimmt und in Phasendiagrammen zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass abhängig von einem bestimmten Gesamtfeststoffgehalt sich nur definierte Cellulose/Lignin-Massenverhältnisse einstellen lassen, ohne dass eine Ausfällung der Cellulose einsetzt. Mit diesen Voruntersuchungen war es nun möglich, bei allen in Folge hergestellten Modellmischungen von einer Lösung zu sprechen.

Im folgenden Abschnitt sollen diese Modellsysteme mit Hilfe der Rheologie im Rotations- bzw. Oszillationsmodus untersucht werden. Der Gesamtfeststoffanteil der hergestellten Lösungen wurde auf

stets 15 % eingestellt. Variiert wurden das Verhältnis von Cellulose zu Lignin sowie das Lösungsmittel(system).

### 5.2.7.1 Fließkurven

In Abbildung 5-25 sind die Fließkurven von Lösungen (EmimAc) mit unterschiedlichen Cellulose/Lignin-Verhältnissen und wasserfreiem EmimAc bei einer Temperatur von 95 °C aufgetragen. Die Gesamtfeststoffkonzentration wurde auf jeweils 15 % eingestellt. Ausgehend von der rein cellulosischen Lösung ist erkennbar, dass es sich um eine viskoelastische Flüssigkeit handelt, da die Probe scherverdünnendes Verhalten zeigt. Bis zu einer Scherrate von rund 10 1/s ist ein ausgeprägtes Plateau der Scherviskosität erkennbar.



**Abbildung 5-25 Fließkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in EmimAc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C**

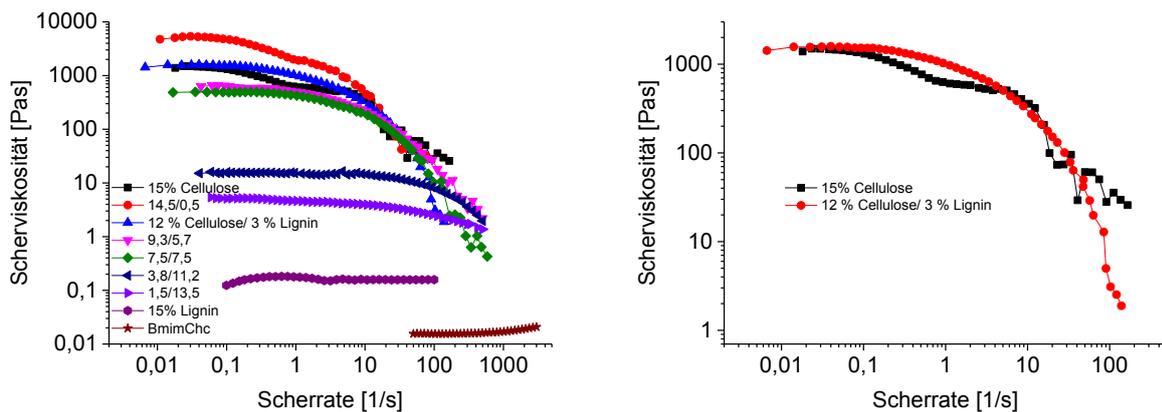
Die mit Hilfe des Carreau-Modells extrapolierten Nullscherviskositäten der untersuchten EmimAc-Modelllösungen sind in Tabelle 8 aufgetragen. Mit der Substitution eines Celluloseanteils von 0,5 % durch Lignin ist ein signifikanter Anstieg der Nullscherviskosität zu verzeichnen. Außerdem verschiebt sich der Punkt der Scherverdünnung deutlich zu einer geringeren Scherrate (0,95 1/s). Dieser deutliche Einfluss des Lignins auf die Fließeigenschaften konnten auch am NMMO-MH-System im Abschnitt 5.1.4.1 beobachtet werden. Während die Verschiebung der Plateaugrenze bei NMMO-MH als Lösungsmittel nur geringfügig ist, verschiebt sich diese Grenze im EmimAc-System deutlich stärker (vgl. Tabelle 6 und Tabelle 8). Durch Zugabe von Lignin wird der Übergang von einem laminaren Strömungsverhalten zu einem turbulenten Strömungsverhalten der Probe im EmimAc-System signifikant zu kleineren Scherraten verschoben.

**Tabelle 8 Nullscherviskositäten  $\eta_0$  und Plateaugrenzen bei 95 °C in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses in Lösung (EmimAc)**

Cell/Lig [%]	15/0	14,5/0,5	12/3	9,3/5,7	7,5/7,5	3,8/11,2	1,5/13,5	0/15	EmimAc
$\eta_0$ [Pas]	227	431	228,3	114	44,2	3,68	0,27	0,023	0,006
Plateaugrenze [ $s^{-1}$ ]	10,7	0,95	1,02	1,13	2,36	36,36	n.d.	n.d.	n.d.

Eine weitere Erhöhung des Ligninanteils auf Werte von 3 % bis 11,2 % resultiert dann in einer steten Verschiebung der Scherverdünnung nach höheren Scherraten und ist dann nicht mehr feststellbar. Im Vergleich zum NMMO-MH-System ist die Breite des newtonischen Plateaus, bei gleichem Cellulose/Lignin-Verhältnis, deutlich größer. Auch ist die Verschiebung der Plateaugrenzen durch die Zugabe von Lignin bei dem EmimAc-Modellsystem viel deutlicher und intensiver ausgeprägt. Der Effekt der Reduzierung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Cellulosemoleküle durch das Lignin ist demnach bei EmimAc als geringer einzuschätzen. Ab einem Ligninanteil von 0,5 % nehmen die  $\eta_0$ -Werte mit ansteigendem Ligninanteil fortlaufend ab. Wird ein Ligninanteil von 11,2 % überschritten, verhalten sich

die Lösungen newtonisch und zeigen daher eine von der Scherrate unabhängige Scherviskosität. Die Abbildung 5-25 (rechts) zeigt zwei Fließkurven, die bis zu einer Scherrate von 1 1/s annähernd deckungsgleich sind. Trotz der stark unterschiedlichen Zusammensetzung stimmen die  $\eta_0$ -Werte (vgl. 227 Pas und 228 Pas) überein. Der Effekt der Verschiebung des Bereiches der Scherverdünnung wird hier erneut aufgezeigt. Zusätzlich zum Einfluss des Lignin/Cellulose-Verhältnisses auf das Fließverhalten der Lösungen zeigt Abbildung 5-25 (links) den Einfluss der Wahl des gelösten Polymers auf die Nullscherviskosität in Relation zum reinen Lösungsmittel. Während die Nullscherviskosität der Ligninlösung einen rund vierfach höheren Wert zeigt, erhöht sich der der Celluloselösung über einen Viskositätsbereich von fünf Dekaden. Analog zum NMMO-MH-System sind Ligninlösungen in EmimAc newtonische Flüssigkeiten. Vergleicht man den Anstieg der Nullscherviskositäten der reinen Lösungsmitteln EmimAc und NMMO durch die Ligninzugabe ist der Anstieg im NMMO-System etwas höher (vgl. Faktor 4 und Faktor 6) was ein Hinweis auf intensivere Wechselwirkungen von Lignin und NMMO-MH sein kann.



**Abbildung 5-26 Fließkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C**

Wie Abbildung 5-26 zeigt, ergibt sich unter Verwendung von BmimChc der gleiche Fließkurvenverlauf (Reihenfolge) wie der der bei dem NMMO-MH- und EmimAc-System gefunden wurde. Durch Substitution eines Celluloseanteils von 0,5 % durch Lignin erhöht sich die Nullscherviskosität im BmimChc-System um einen Faktor von rund 3,5. Bezüglich der  $\eta_0$ -Werte sind die NMMO-MH- und BmimChc-Modellsysteme in Abhängigkeit des Verhältnisses von Cellulose und Lignin (Tabelle 6 und Tabelle 9) miteinander vergleichbar, während die Viskositäten der entsprechenden EmimAc-Lösungen signifikant geringer sind. Eine weitere Substitution von Cellulose durch Lignin führt zu einer Abnahme der  $\eta_0$ -Werte. Rheologische Untersuchungen von Ahn et al. [41], die Lösungen mit unterschiedlichen Cellulose/Lignin-Verhältnissen untersuchten, zeigen den gleichen Befund. Die hier diskutierten Messungen erfolgten jedoch ohne die Zugabe von DMF, welches zu verminderten inter- und intramolekularen Wechselwirkungskräften führt. Ahn et al. begründen die Abnahme der Nullscherviskosität mit steigendem Ligninanteil mit größer werdenden ligninreichen Phasen, die die Kettenmobilität der Cellulosemoleküle erhöht. Im Unterschied zur Literatur [41] führt ein Ligningehalt von bis zu 3 % (EmimAc und BmimChc) bzw. 6 % (NMMO-MH) zu einer Erhöhung der Nullscherviskositäten im Vergleich zu der reinen Celluloselösung. Anhand von Ligninlöseversuchen (Absatz 5.1.1 bzw. 5.2.2) konnte gezeigt werden, dass eine Lignin-OH-Gruppe von rund 2 BmimChc-Molekülen bzw. 3 NMMO-Molekülen solvatisiert wird. Die Solvatisierung des Lignins führt scheinbar zu einer höheren effektiven Cellulosekonzentration in allen untersuchten Lösungsmitteln und so zu einem intensiveren Anstieg der Viskosität. Abbildung 5-26 (rechts) illustriert, dass im BmimChc-System (analog zu EmimAc und NMMO-MH) die Lösungszusammensetzung (12 % Massenanteil Cellulose und 3 % Massenanteil Lignin) zu dem identischen  $\eta_0$ -Wert wie die rein cellulose Lösung (Cellulose-Massenanteil 15 %) führt.

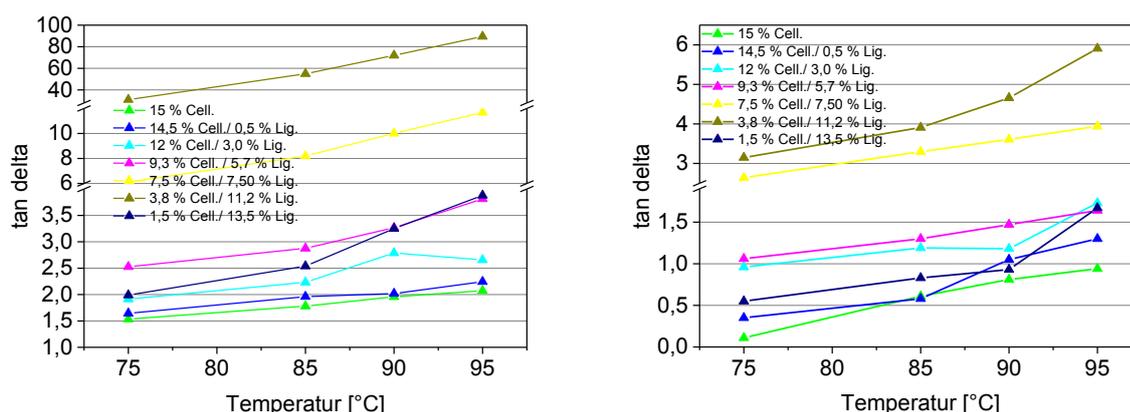
**Tabelle 9 Nullscherviskositäten und Plateaugrenzen  $\eta_0$  bei 95 °C in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses in Lösung (BmimChc)**

Cell/Lig [%]	15/0	14,5/0,5	12/3	9,3/5,7	7,5/7,5	3,8/11,2	1,5/13,5	0/15	BmimChc
$\eta_0$ [Pas]	1488	5195	1516	483,8	603,7	16,4	4,9	0,164	0,015
Plateaugrenze [ $s^{-1}$ ]	0,1	0,07	0,22	0,5	1,03	17,7	n.d.	n.d.	n.d.

Auffällig ist der unterschiedliche Verlauf dieser beider Fließkurven. Die Fließkurve der rein cellulosischen Lösung zeigt einen ungleichmäßigen (stufenähnlichen) Verlauf, was auf zunehmende Turbulenzen in der Probe im Messverlauf oder die Zerstörung von (evtl. Gel-) Strukturen hindeutet. So ist bei der rein cellulosischen Lösung im Scherratenbereich von 0,1 1/s bis 1 1/s eine Schulter zu beobachten. Diese Ungleichmäßigkeit ist in den ligninhaltigen Lösungen mit einem Ligninanteil von > 0,5 % nicht mehr vorhanden. Das Fließverhalten der Lösungen scheint mit steigendem Ligningehalt gleichmäßiger zu werden. Ferner verdeutlicht die Abbildung, dass Lignin offensichtlich das Fließen der Probe, bis hin zu höheren Scherraten, homogenisiert. Die Verdünnung der cellulosischen Komponente durch Substitution durch Lignin könnte sich somit positiv auf die Verarbeitung hinsichtlich der Orientierbarkeit der Cellulose auswirken. Schließlich zeigt Tabelle 9 den Einfluss der Wahl des gelösten Polymers auf die Nullscherviskosität im Lösungsmittel BmimChc. In Relation zum reinen Lösungsmittel ist die Nullscherviskosität der Ligninlösung im BmimChc-System um den Faktor 11 höher. Im Vergleich dazu erhöht sich der  $\eta_0$ -Wert der Celluloselösung über einen Viskositätsbereich von fünf Dekaden in Relation zum reinen Lösungsmittel. Die Modelllösungen der ionischen Flüssigkeiten EmimAc, BmimChc und dem Lösungsmittel NMMO-MH zeigen hinsichtlich des Einflusses des Verhältnisses von Cellulose und Lignin ein identisches Verhalten. Die resultierenden  $\eta_0$ -Werte der BmimChc-Lösungen sind im Mittel um einen Faktor von 11 größer als die der entsprechenden Lösungen aus EmimAc und in einem vergleichbaren Wertebereich der NMMO-MH-Lösungen. Für die Verarbeitung bei einer Prozesstemperatur von 95 °C liegen das NMMO-MH- und das BmimChc-Modellsystem somit bis zu einem Ligninanteil von rund 40 % bzw. 20 % in einem für das Luftspaltspinnen üblichen Wertebereich von 500 Pas bis 2500 Pas.

### 5.2.7.2 Dämpfungsfaktoren $\tan \delta$

Analog zu den Untersuchungen am NMMO-MH-Modellsystem (siehe Abschnitt 5.1.4.2) wurden die ternären Systeme Cellulose/Lignin/EmimAc bzw. Cellulose/Lignin/BmimChc durch rheologische Messungen im Oszillationsmodus (Messungen jeweils im LVE-Bereich) hinsichtlich der Dämpfung  $\tan \delta$  in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses und der Temperatur untersucht. Diese rheologische Kenngröße in Kombination mit dem in Spinnversuchen beobachteten Verarbeitungsverhalten soll helfen ein Arbeitsfenster zu identifizieren, um Aussagen zur Stabilität des Spinnprozesses treffen zu können. Die Dämpfungsfaktoren  $\tan \delta$  (siehe Abbildung 5-27) zeigen allgemein und unabhängig von der untersuchten ionischen Flüssigkeit einen Anstieg mit steigender Temperatur.



**Abbildung 5-27 tan delta-Werte von ligninhaltigen cellulosischen Lösungen in EmimAc (links) und BmimChc (rechts) mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 15 % in Abhängigkeit des Ligninanteils bei unterschiedlichen Messtemperaturen**

Dieser Anstieg ist im EmimAc-System annähernd linear bei Lösungen mit einem Ligninanteil von kleiner als 6 %. Im Vergleich dazu ist dieser lineare Zusammenhang im BmimChc-System bis zu einem Ligninanteil von rund 11 % zu beobachten. Übersteigt der Ligninanteil diesen jeweiligen Wert, so beschreiben die tan  $\delta$ -Kurven einen exponentiellen Verlauf. Auf Basis der Messpunkte bei 75 °C und 85 °C (Abbildung 5-27) wurden die Anstiege errechnet und in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10 tan  $\delta$ -Anstiege (Wertepaar 75 °C und 85 °C) in Abhängigkeit des Cellulose/Lignin-Verhältnisses**

Cell./Lign. [%]	15/0	14,5/0,5	12/3	7,5/7,5	1,5/13,5	Lösungsmittel
	0,055	0,025	0,032	0,035	2,41	<b>EmimAc</b>
	0,028	0,05	0,023	0,023	0,076	<b>BmimChc</b>

Ausgehend von den Lösungen mit einem Ligninanteil von 0,5 % kann beobachtet werden, dass die jeweiligen Anstiege mit Zunahme des Ligninanteils größer werden. Im Vergleich dazu ergibt sich bei der rein cellulosischen Lösung ein deutlich höherer Anstieg. Erwartungsgemäß ist der Anstieg der Dämpfung bei der Lösung mit dem höchsten eingestellten Ligninanteil (13,5 %) am intensivsten. Die ermittelten Steigungen unterscheiden sich, abhängig von der untersuchten ionischen Flüssigkeit, jedoch signifikant. Die Anstiege im BmimChc-System in der Reihenfolge 0,5 %; 3,0 % und 7,5 % Lignin sind tendenziell geringer als die des EmimAc-Systems. Im Vergleich zu der cellulosische Lösung in EmimAc zeigt die BmimChc-Lösung einen wesentlich geringeren Anstieg. Der tan  $\delta$ -Anstieg der Lösung mit dem höchsten eingestellten Ligninanteil (13,5 %) ist auch in dieser IL am intensivsten. Der höchste tan  $\delta$ -Wert, der in der Abbildung 5-27 (rechts) aufgetragenen Werte, beträgt 5,9. Das Verhalten dieser Lignin-/Celluloselösung kann theoretisch nicht als das einer ideal viskose Flüssigkeit beschrieben werden, während das rheologische Verhalten der entsprechenden Lösung aus EmimAc diesem Verhalten deutlich näher kommt (höchster tan  $\delta$ -Wert: 89,5). Der Dämpfungsfaktor tan  $\delta$  ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Verlustmodul  $G''$  (Imaginäranteil) und Speichermodul  $G'$  (Realanteil). Korreliert man den Speichermodul  $G'$  mit inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen der Cellulose in den untersuchten Systemen, wird deutlich, dass der elastische Anteil und somit die genannten Wechselwirkungen im EmimAc-System signifikant geringer sind als im BmimChc-System. Und dass die Substitution der Cellulose durch Lignin diesen Effekt im EmimAc-System am meisten verstärkt. Diese Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Abschnitt 5.2.7.1, wonach zum einen ein geringer Ligninanteil (0,5 %), im Vergleich zur reinen Celluloselösung, zu einer Erhöhung der effektiven Cellulosekonzentration und zum anderen eine weitere Erhöhung (> 0,5 %) zu abnehmenden Cellulose/Cellulose-Wechselwirkungen führt. Während eine Erhöhung der (effektiven) Cellulosekonzentration den elastischen Anteil (Speichermodul)

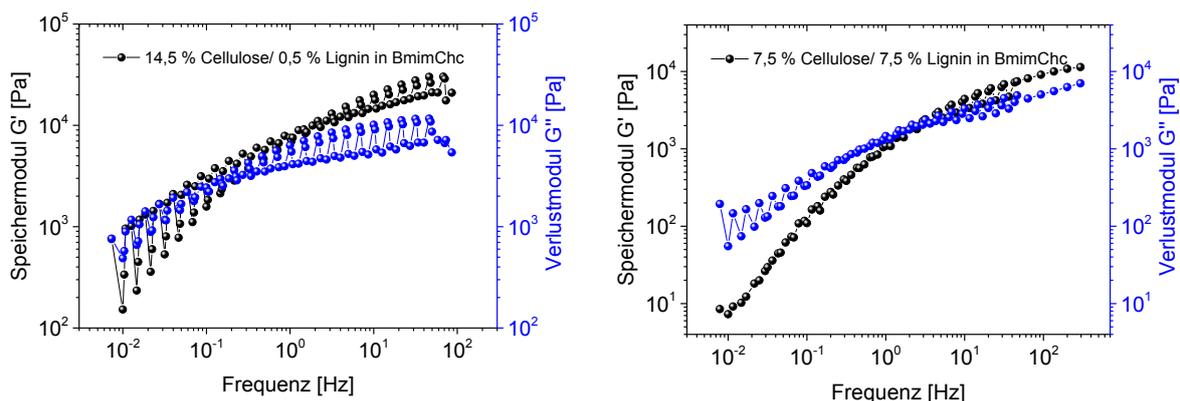
erhöht, dominiert mit der Zunahme des Ligninanteils der Verlustmodul die rheologischen Eigenschaften der Probe und der resultierende Dämpfungsfaktor steigt an.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Variation des Cellulose/Lignin-Verhältnisses unter Berücksichtigung der Lösungstemperatur über einen breiten Wertebereich ein definierter Dämpfungswert  $\tan \delta$  eingestellt werden kann. Des Weiteren konnte mit diesen rheologischen Messungen gezeigt werden, dass ligninhaltige cellulosische Lösungen mit Ligninanteilen von bis zu 6 % bzw. 11 %, unabhängig von der verwendeten IL, verglichen mit der entsprechenden rein cellulosischen Lösung, hinsichtlich der Dämpfung deutlich weniger sensitiv gegenüber Temperaturänderungen sind. Außerdem zeigt sich, dass sich das rheologische Verhalten einer cellulosischen Lösungen mit steigendem Ligninanteil (Gesamtfeststoffanteil konstant 15 %) bzw. steigender Temperatur tendenziell dem einer ideal viskosen Flüssigkeit annähert. Dieser Einfluss ist im besonderen Maße unter Verwendung von EmimAc zu beobachten, während vergleichbare Lösungen aus BmimChc eher das rheologische Verhalten eines elastischen Festkörpers aufweisen.

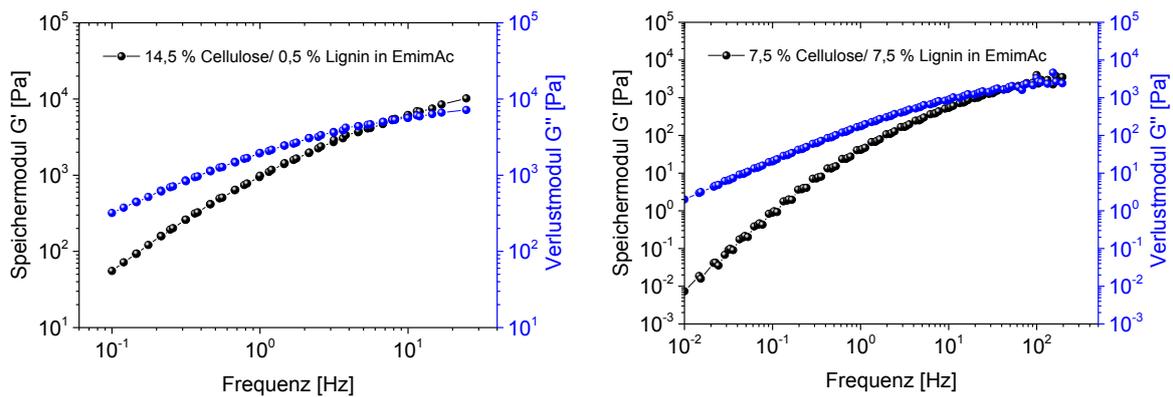
Für einen stabilen Verlauf des dry jet-wet Spinnerfahrens müssen die Cellulosemolekülen im Luftspalt orientiert werden und diese Orientierung für die Verweildauer im Luftspalt beibehalten. Durch ein Nichtlösungsmittel wird diese Orientierung durch Ausfällung der Cellulose fixiert. Je geringer der viskose Charakter der Spinnlösung ist desto geringer ist das Maß an Relaxationsprozessen (Verlust der Orientierung). Für das prinzipielle Prozessieren muss die Spinnlösung Fließeigenschaften zeigen. Voraussagen über die Spinnstabilität von Lösungen anhand von rheologischen Kennwerten sind nur in Kombination mit Spinnversuchen und deren Resultat möglich. Ein  $\tan \delta$ -Bereich von 0,5 bis 1,5 erscheint als guter Arbeitsbereich für einen Spinnprozess, da der Speichermodul  $G'$  hier hohe Werte annimmt. Für das EmimAc-Modellsystem bedeutet das, dass die Spinnlösungsempertur auf  $< 75 \text{ }^\circ\text{C}$  abgesenkt werden muss. Im Fall des BmimChc-Modellsystems können Cellulose/Lignin-Mischungen mit einem Ligninanteil von  $> 7,5 \text{ } \%$  im Temperaturbereich von  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht stabil versponnen werden.

### 5.2.7.3 Relaxationszeiten: Modellsysteme in ionischen Flüssigkeiten und in NMMO-MH

Analog zu den Untersuchungen am Modellsystem in NMMO-MH im Abschnitt 5.1.4.3 wurden die Relaxationszeiten aus den Masterkurven ermittelt und in Abbildung 5-30 aufgetragen. Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29 zeigen exemplarisch Masterkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen gelöst in EmimAc bzw. BmimChc. Die temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren sind der Abbildung 11-2 und Abbildung 11-3 im Anhang zu entnehmen.

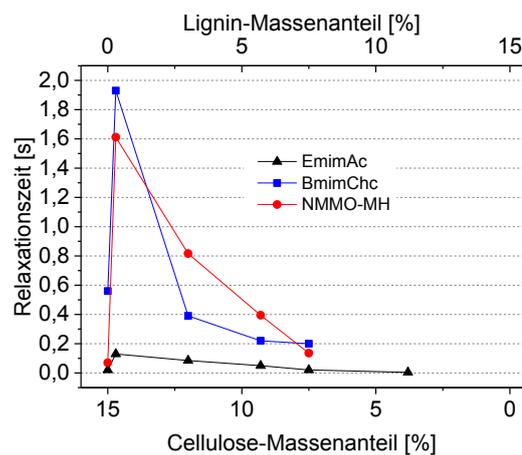


**Abbildung 5-28** Masterkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von  $95 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abbildung 5-29** Masterkurven von Cellulose-Lignin-Mischungen in EmimAc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C

Wie bereits im Abschnitt 5.1.4.3 beschrieben, verschieben sich die  $G'/G''$ -Schnittpunkte mit Zunahme des Ligninanteiles in der Lösung zu höheren Frequenzen und geringeren Absolutwerten der Moduli. Dieser Effekt ist also allein auf verringerte Cellulose-Cellulose-Wechselwirkung durch nicht-attraktive Wechselwirkungen mit dem Lignin zurückzuführen.



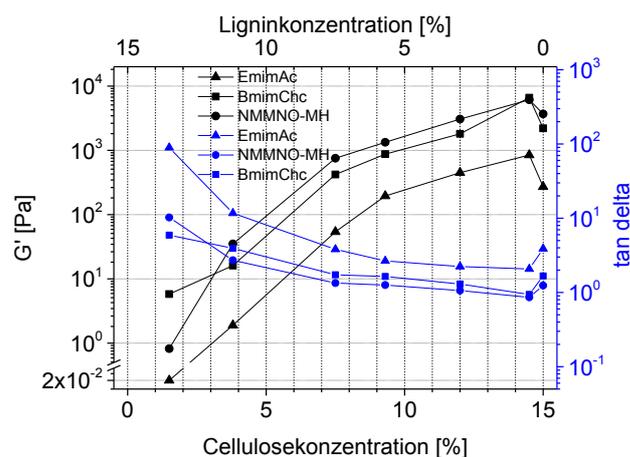
**Abbildung 5-30** Relaxationszeiten von ligninhaltigen cellulosischen Lösungen mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % in Abhängigkeit der Ligninkonzentration und des Lösungsmittels bei einer Messtemperatur von 95 °C

Cellulose gelöst in NMMO-MH bzw. BmimChc zeigen bei einer Messtemperatur von 95 °C deutlich unterschiedliche Relaxationszeiten von rund 0,07 bzw. 0,6 Sekunden. Die kürzeste Relaxationszeit von nur rund 0,02 Sekunden wurde bei der Lösung in EmimAc ermittelt. Die im Vergleich zu BmimChc geringe Relaxationszeit ist Folge von geringeren inter- und intramolekularen Wechselwirkungskräften und somit einer schwächeren Ruhestuktur in EmimAc bzw. NMMO-MH. Cellulose gelöst in EmimAc bzw. NMMO-MH verfügen zudem über ein hohes Maß an Mobilität, was zu einer schnellen Relaxation des im LVE-Bereich der Messung deformierten Knäuls in den Ausgangszustand führt, während die sogenannte Ruhestuktur der (ligninhaltigen) cellulosischen BmimChc-Lösung stabiler und die Knäuelmobilität geringer ist. Durch Substitution eines Cellulosanteils von nur 0,5 % durch Lignin ist ein signifikanter Anstieg der Relaxationszeit bei allen drei untersuchten Lösungsmitteln zu beobachten. Den größten Anstieg verzeichnet das NMMO-MH-Modellsystem mit einer Erhöhung der Relaxationszeit auf den 23-fachen Wert, bezogen auf die Relaxationszeit der reinen Cellusolösung (vgl. BmimChc 3,4-fache und EmimAc 6-fache Wert). Wie die Abbildung 5-30 zeigt, verringern sich die Relaxationszeiten nach Durchlaufen eines Maximums annähernd linear bis zu einem Cellulose/Lignin-Massenverhältnis von 1:1. Darüber hinaus nähert sich die Relaxationszeit vermutlich langsam einem, je nach verwendetem Lösungsmittel, spezifischem Plateau-Wert. Mit der Zunahme des Ligninanteils in der Lösung ist ein unterschiedlich starker

Einfluss auf die Relaxationszeiten festzustellen. So ist im Besonderen eine intensive Abnahme der Werte im BmimChc-Modellsystem zu verzeichnen, während im Gegensatz dazu das NMMO-MH-System eine deutlich geringere Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Ligninanteil aufweist. Die Relaxationszeiten bei einem 1:1-Verhältnis von Lignin zu Cellulose bei 95 °C im NMMO-MH- und BmimChc-System stimmen annähernd überein (vgl. 0,14 s bzw. 0,2 s). Beträgt der Celluloseanteil im EmimAc-Modellsystem nur noch 3,8 %, so verringert sich die Relaxationszeit auf einen Wert im Bereich von 0,004 s bis 0,005 s. Anhand dieser Untersuchung kann gezeigt werden, dass bei den diskutierten Messbedingungen ein sehr breites Relaxationszeitfenster (0,004 s bis 1,9 s) realisiert/eingestellt werden kann. Die Wahl des verwendeten Lösungsmittels spielt bezüglich der absoluten Relaxationszeit und deren Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsänderungen eine entscheidende Rolle. Die geringen Relaxationszeiten des EmimAc-Modellsystems bei 95 °C lassen vermuten, dass kein stabiler Spinnprozess (dry-jet wet Verfahren) möglich ist, da die Orientierung der Cellulosemoleküle noch im Luftspalt verloren geht. Aufgrund der deutlich höheren Relaxationszeiten der NMMO-MH- und BmimChc-Modellsysteme können diese Lösungen vermutlich bei einer Temperatur von 95 °C stabil versponnen werden.

#### 5.2.7.4 Speichermoduli: Modellsysteme in ionischen Flüssigkeiten und in NMMO-MH

Zielstellung ist die Untersuchung von rheologischen Konstanten bei einer angenommenen Verarbeitungstemperatur von 95 °C. Die Temperatur von 95 °C wurde ausgewählt um vergleichbare Spinnmassentemperaturen zum NMMO-MH-System zu realisieren. Ermittelt wurden die Konstanten Speichermodul  $G'$  und der Dämpfungsfaktor  $\tan \delta$  aus dem Mittelwert im LVE-Bereich. Dazu wurden die Proben einem Amplitudensweep unterzogen. Abbildung 5-31 zeigt die Ergebnisse als Funktion des Cellulose- und Ligningehaltes der Lösungen. Von links nach rechts nimmt der Celluloseanteil zu bzw. sinkt



**Abbildung 5-31 Speichermoduli und Dämpfungsfaktoren in Abhängigkeit des Cellulose- bzw. Ligninanteils (Gesamtfeststoffanteil = konst. =15 %) bei einer Messtemperatur von 95 °C**

gleichermaßen der Ligninanteil in der untersuchten Lösung. Mit ansteigendem Celluloseanteil fällt allgemein der  $\tan \delta$ -Wert bis zu einem Minimum (0,5 % Ligninanteil) und steigt dann bei Erreichen der ligninfreien Zusammensetzung wieder deutlich an. Dieser Effekt ist in vergleichbarer Intensität unabhängig vom gewählten Lösungsmittel zu beobachten. Alle Kurven durchlaufen das Minimum jeweils bei einer Lösungszusammensetzung mit einem Celluloseanteil von 14,5 % und einem Ligninanteil von 0,5 %. Während die entsprechenden  $\tan \delta$ -Werte der NMMO-MH- und BmimChc-Lösung bei dieser Zusammensetzung vergleichbar sind, unterscheidet sich der der EmimAc-Lösung signifikant. Bei einer Temperatur von 95 °C und einem Ligninanteil von 0,5 % ist das rheologische Verhalten der EmimAc-Modelllösung im Vergleich zu den entsprechenden NMMO-MH- und BmimChc-Modellsystemen mehr mit dem einer ideal viskosen Flüssigkeit zu vergleichen. Die Kurvenverläufe der Speichermoduli  $G'$  in Abbildung 5-31 verlaufen annähernd spiegelbildlich zu den Kurven der  $\tan \delta$ -Werte. Unter den untersuchten Lösungsmitteln, zeigt das BmimChc-Modellsystem mit einem Ligninanteil von 0,5 % den höchsten Speichermodul und ist damit in der Lage, den größten Anteil an eingetragener Energie reversibel zu speichern. Dieser hohe Speichermodul ist die Ursache für die im Abschnitt 5.2.7.3 bestimmte hohe

Relaxationszeit. In Tabelle 11 sind Speichermoduli und  $\tan \delta$ -Werte von ausgewählten Cellulose/Lignin-Mischungen in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels dargestellt.

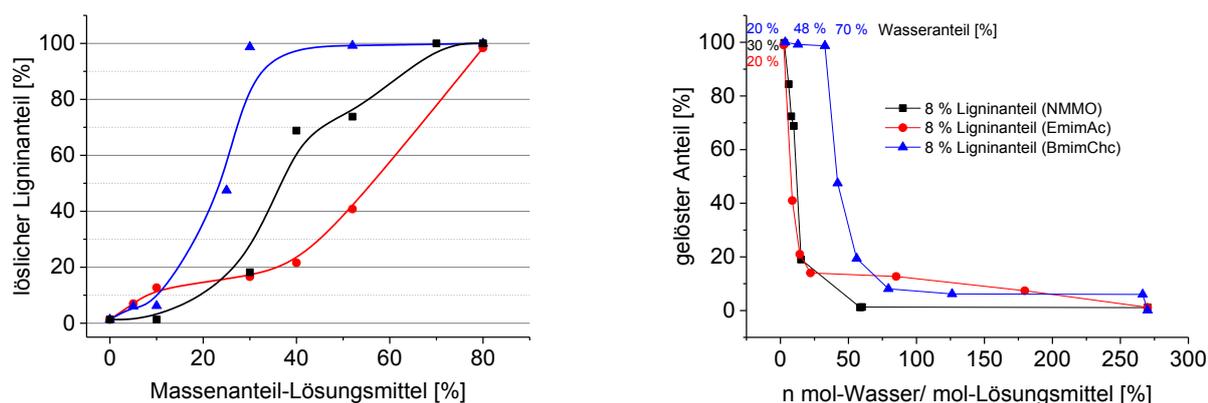
**Tabelle 11 Rheologische Kennwerte in Abhängigkeit des Cellulose- bzw. Ligninanteils bei einer Messtemperatur von 95 °C.**

Cellulose/Lignin [%]	15/0	14,5/0,5	7,5/7,5	1,5/13,5	Lösungsmittel
	3677/ 1,24	6110/ 0,86	753/ 1,34	0,82/ 10,2	<b>NMMO-MH</b>
<b>G'/ <math>\tan \delta</math></b>	270,8/ 3,88	846/ 2,07	54/ 3,81	0,02/ 89,5	<b>EmimAc</b>
	2202/ 1,67	6580/ 0,94	420/ 1,73	5,8/ 5,9	<b>BmimChc</b>

Die Speichermoduli der rein cellulosischen Lösungen in Abhängigkeit des Lösungsmittels fallen in der Lösungsmittelreihenfolge NMMO-MH > BmimChc > EmimAc ab. Celluloselösungen aus NMMO-MH und BmimChc zeigen jedoch Speichermoduli  $G'$ , die um eine Dekade größer sind als die der entsprechenden Lösung aus EmimAc. Mit dem Anstieg des Ligninanteils ist der Anstieg der  $\tan \delta$ -Werte respektive die Abnahme der Speichermoduli in den Modelllösungen von NMMO-MH und BmimChc miteinander vergleichbar, da beide Kurven annähernd parallel verlaufen. Im großen Unterschied dazu steht der Lignineinfluss auf die rheologischen Kennwerte der EmimAc-Lösungen. Während die Speichermoduli der BmimChc-Lösungen einen Wertebereich von drei Dekaden umfassen, ist der der EmimAc-Lösungen um eine Dekade größer. Mit der Cellulosesubstitution durch Lignin werden die Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen offensichtlich deutlich mehr gestört. Modelllösungen aus EmimAc zeigen, basierend auf den  $\tan \delta$ -Werten, dass der größte Anteil an eingetragener Energie verloren geht. Das entspricht tendenziell dem rheologischen Lösungsverhalten einer ideal-viskosen Flüssigkeit. Im Gegensatz dazu ist das rheologische Verhalten der Lösungen aus BmimChc bzw. NMMO-MH eher mit dem von ideal-elastischen Festkörpern zu vergleichen. Im Abschnitt 5.2.7.2 wurde als Notwendigkeit für einen stabilen Spinnprozess (dry-jet wet Verfahren) ein  $\tan \delta$ -Bereich von 0,5 bis 1,5 angenommen, um einen hinreichend großen Speichermodul zu erhalten. Aus den hier gezeigten Untersuchungen ergibt sich daraus ein Speichermodulbereich von rund 750 Pa bis 6600 Pa. Durch Variation der Temperatur oder dem Verhältnis von Cellulose zu Lignin (bei konstantem Feststoffgehalt) können die Speichermoduli eingestellt und so an Verarbeitungsprozesse angepasst werden.

## 5.2.8 Diskussion

Der Einfluss des Wassergehaltes auf das Ligninlösevermögen von NMMO, EmimAc und BmimChc wurde eingehend untersucht und ergab signifikante Unterschiede hinsichtlich der Toleranz gegenüber Wasser. Dieser Zusammenhang ist vergleichbar zu Erkenntnissen von Hauru et. al [61], die Untersuchungen an cellulosischen Lösungen in unterschiedlichen Lösungsmittel/Wasser-Mischungen durchführten. Durch Trübungsmessungen und rheologischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es bei einem molaren Verhältnis (Wasser/EmimAc) von 2,1 bis 2,8 zur Regeneration von Cellulose kommt, was mit der starken Abhängigkeit der Löseparameter vom Wassergehalt begründet wird.



**Abbildung 5-32 Löslichkeit von Lignin in Lösungsmittel/Wasser-Mischungen bei einem Gesamtigninanteil von 8 %**

Die Abbildung 5-32 (rechts) lässt erkennen, dass eine vollständige Ligninlöslichkeit ab einem molaren Verhältnis (Wasser/Lösungsmittel) von <math>< 2,4</math> (EmimAc) bzw. <math>< 2,8</math> (NMMO) eintritt. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur [61] gefundenen Bereich für Cellulose. Ein gänzlich unterschiedliches Ligninlöseverhalten zeigt BmimChc, welches vollständige Ligninlöslichkeit bis zu einem molaren Verhältnis (Wasser/Lösungsmittel) von <math>< 33</math> zeigt und dessen Ligninlösevermögen somit selbst bei einem hohen Wasserüberschuss bestehen bleibt. Die im Abschnitt 5.2.4 ermittelten Kamlet-Taft-Parameter bestätigen dies durch die hohe Netzbasizität  $\beta\text{-}\alpha$  und H-Brücken-Basizität  $\beta$ , auch bei Anwesenheit eines hohen Wasserüberschusses. Das Solvationsmodell, wie es Fink et al. [18] anhand von Cellulose gelöst in NMMO-MH zeigen, wonach durchschnittlich drei NMMO Moleküle eine Hydroxyl-Gruppe pro AGU der Cellulose solvatisieren, lässt sich in etwa auch auf die Löslichkeit des Lignins in NMMO übertragen (2,9 Moleküle pro OH-Gruppe). Der Grundgedanke hierbei ist, dass das stark hygroskopische NMMO bei Wasserverknappung OH-Gruppen der Cellulose oder des Lignins in die Wechselwirkung einbezieht und diese dadurch auflöst. Im Vergleich zu NMMO ergaben die Ligninlöseversuche mit BmimChc, dass eine Lignin-OH-Gruppe mit rund 3 Lösungsmittelmolekülen solvatisiert wird. Mit EmimAc als Lösungsmittel konnte kein klarer Zusammenhang ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Phasendiagramme von Lignin/Lösungsmittel/Wasser-Mischungen der drei untersuchten Lösungsmittel erstellt, die alle einen breiten Bereich partieller Ligninlöslichkeit zeigen. Das Lösefenster der Cellulose in NMMO-MH ist dazu im Vergleich sehr eng. Ein signifikanter Unterschied zwischen Lignin und Cellulose besteht in der stark unterschiedlichen Löslichkeit bei Anwesenheit von Wasser. So lösen sich in EmimAc bei einem Wasseranteil von 48 % noch rund 40 % Lignin während Cellulose in einer solchen EmimAc/Wasser-Mischung, aufgrund von dominierenden H-Brückenbindungen von Wasser mit Cellulose [82] und dominierenden intramolekularen WW, hier ungelöst vorliegt. Der Grund für dieses Verhalten ist in der chemischen Struktur des Lignins zu finden, welches durch sein ausgedehntes aromatisches System überwiegend hydrophob ist und offensichtlich eine höhere chemische Affinität zu den ionischen Flüssigkeiten hat als zur Cellulose. In [25] wird die gute Löslichkeit von nativem Fichtenholz-Lignin mit zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen des  $\pi$ -Elektronen Systems des Lignins mit dem  $\pi$ -Elektronen System des Imidazolium-Kations begründet. Das legt nahe, dass Lignin im Vergleich zu Cellulose kein guter H-Brücken-Donator ist und dessen geringere intramolekulare Wechselwirkungen (vorrangig  $\pi\text{-}\pi$ -stacking) die Zugänglichkeit der ionischen Flüssigkeit erleichtern. Der Lösemechanismus der ionischen Flüssigkeiten unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Natur von dem von NMMO. In Abbildung 5-32 (links) ist die Ligninlöslichkeit als Funktion des Lösungsmittelanteils im Lösungsmittel/Wasser-Gemisch für NMMO, EmimAc und BmimChc aufgetragen. Aus dieser Auftragung geht hervor, dass das NMMO-2,5-Hydrat auch ein Ligninlösungsmittel ist, da im Bereich von 30 % bis 40 % NMMO-Anteil eine deutliche Zunahme der Ligninlöslichkeit zu beobachten ist. Aufgrund der unterschiedlichen Kurvenverläufe ist zu vermuten, dass bei IL/Wasser-Mischungen mit einem IL-Anteil von <math>< 20\%</math> zunächst die Wechselwirkungen der aromatische Systeme von Lignin und Imidazolium-Kation dominieren und das Lignin partiell auflösen. DSC-Untersuchungen an BmimChc/Wassermischungen im

Abschnitt 5.2.3 deuten bei einem IL-Anteil von < 90 % auf BmimChc-Hydratformen hin. Vergleichbar mit den Befunden des NMMO-Systems, sind diese BmimChc-Hydrate Ligninlösemittel.

Bei der Herstellung von Faser und Filmen aus ligninhaltigen cellulosischen Lösungen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des finalen Ligningehaltes vom verwendeten Lösungsmittel. So waren die Ligninverluste bei BmimChc stets am größten. Die Zusammensetzung der finalen Fällungsprodukte im Allgemeinen und des Ligningehaltes im Speziellen hat scheinbar mehrere Ursachen. Soll die Frage geklärt werden, warum die Fasern und Filme hergestellt aus NMMO-MH-Lösungen, im Vergleich zu denen aus EmimAc bzw. BmimChc, stets einen höheren Ligningehalt aufweisen, muss der Fällungsprozess betrachtet werden. In [52] werden Diffusionsprozesse bei der Fällung von Cellulose aus NMMO und EmimAc, in Abhängigkeit von der Hydratisierung untersucht. Die von Hauru et al. [52] ermittelten Diffusionskonstanten sind in der Tabelle 12 aufgetragen.

**Tabelle 12 Diffusionskonstanten von Wasser und Lösungsmittelmolekülen aus [52]**

	$D_{\text{Wasser}}$ [ $10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$D_{\text{LM},i}$ [ $10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$D_{\text{IL,scheinbar}}$ [ $10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]
EmimAc	5,61	44,1	5,68
NMMO	27,1	70,9	5,38

Für den Wassertransport des Nichtlösungsmittels Wasser in die Faser ist die Diffusionskonstante  $D_W$  im NMMO-System deutlich größer als im EmimAc-System. Wie Tabelle 12 verdeutlicht, ist die Diffusion von NMMO bzw. EmimAc aus dem gebildeten Polymernetzwerk  $D_{\text{LM},i}$  im Vergleich zur Wasser-Diffusion deutlich schneller. Laut der Literatur [52] werden abhängig von der Natur des Lösungsmittels unterschiedlich dichte Polymernetzwerke ausgebildet, was in Abhängigkeit des Hydratisierungsfortschrittes zu unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten führt. So verringern sich die initialen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{LM},i}$  in Abhängigkeit des Wassergehaltes auf einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{IL,scheinbar}}$  von  $5,38 \cdot 10^{-11} \text{m}^2\text{s}^{-1}$  (NMMO) bzw.  $5,68 \cdot 10^{-11} \text{m}^2\text{s}^{-1}$  (EmimAc). Die Autoren [52] konnten so zeigen, dass der annähernd identische Diffusionskoeffizient von EmimAc und Wasser, mit dem Vorliegen eines gelartigen Polymernetzwerkes, noch vor der Solvatation von EmimAc mit Wasser, zu erklären ist. Dieser Zustand verändert sich auch durch die Fällung nicht mehr weiter. Großen Einfluss auf die Cellulose-Netzwerkdichte des Fällproduktes hat auch die Feststoffkonzentration der Lösung. So zeigen Biganska et al. [51] eine signifikante Abnahme der Diffusionskoeffizienten von Wasser und NMMO mit ansteigender Cellulosekonzentration.

Bei Betrachtung des Cellulose-Lignin-Systems ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass das kritische Verhältnis von Wasser- zu Lösungsmittelmolekülen im NMMO-Modellsystem (siehe Abbildung 5-32) im Kern der Probe demnach schneller als in den IL-Systemen erreicht ist, das Lignin aus dem Lösungsfenster fällt und somit besser im Fällungsprodukt verbleibt. Der verbleibende Ligninanteil (lösungsmittelabhängig) in Lösung (= fehlend im Fällungsprodukt) ist auf die höhere Ligninlöslichkeit im Vergleich zur Cellulose und die damit erfolgten härteren Fällbedingungen zurückzuführen. Das zeigen die Untersuchungen an den Einzelkomponenten in den Abschnitten 5.1.1, 5.2.1 und 5.2.2. Durch frühere Ausfällung der Cellulose ändert sich die Zusammensetzung des Gesamtsystems Lösungsmittel-Wasser-Cellulose-Lignin derart, dass Lignin noch besser in Lösung bleibt. Die durch die Cellulosefällung frei werdenden Lösungsmittelmoleküle erhöhen temporär das Ligninlösevermögen des Systems. An cellulosischen Fällungsprodukten (Fasern und Folien) aus den Lösungsmitteln NMMO-MH, EmimAc und BmimChc wurden die Kettenlängen (Cellulose-DP) bestimmt. Dabei konnte im Fall beider ionischen Flüssigkeiten der starke Abbau des Cellulose-DP (siehe Tabelle 1) auf rund die Hälfte des initialen Wertes festgestellt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sich die cellulosische Fällungsstruktur, gebildet aus den IL-Modellsystemen, hinsichtlich der Größe und Anzahl von nichtkristallinen Bereichen der Cellulose von der Fällungsstruktur aus NMMO unterscheidet. Vorstellbar ist, dass das gelöste Lignin besser durch das Fällungsprodukt diffundiert, wenn der Anteil an nichtkristallinen Bereichen der Cellulose groß ist. Die Kombination aus diesen Beobachtungen und der in Abbildung 5-32 dargestellten höchsten Wassertoleranz der Ligninlöslichkeit im BmimChc-Modellsystem sind Grund für den geringsten Ligninrückhalt in den Fällungsprodukten. Bei der Verarbeitung von Cellulose/Lignin-Mischungen, gelöst in EmimAc oder BmimChc, ist daher mit hohen Ligninverlusten zu rechnen.

*Cellulose-Lignin-Lösungsmittel Phasendiagramm*

Gibt man zu einer Celluloselösung eine bestimmte Menge Lignin, ist bei einem definierten Verhältnis von Cellulose zu Lignin ein irreversibler Prozess der Cellulosefällung zu beobachten. Wie die ermittelten Phasendiagramme in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-23 verdeutlichen, ist der Zusammenhang zwischen kritischem Ligninanteil und beobachteter Cellulosefällung bis zu einem Celluloseanteil von 10 % (NMMO-MH-System) bzw. 13,7 % (EmimAc-, BmimChc-System) linearer Natur. Bei den untersuchten Modellsystemen konnte jeweils ein kleiner Bereich ermittelt werden, in dem beide Komponenten vollständig gelöst vorliegen. Extrapoliert man den Kurvenverlauf auf die jeweiligen Achsenschnittpunkte ergibt sich die jeweilige (scheinbaren) Löslichkeitsgrenzen von Cellulose bzw. Lignin. Die Grenzwerte sind in Tabelle 13 aufgetragen.

**Tabelle 13 aus Phasendiagrammen extrapolierte Löslichkeitsgrenzen von Lignin bzw. Cellulose als Funktion des Lösungsmittels**

Cellulose [%]	Lignin [%]	n-mol Lösungsmittel/ Mol OH-Gruppe	Lösungsmittel
13,3	37	2,3	<b>NMMO-MH</b>
20,3	25,4	2,5	<b>EmimAc</b>
17,4	22,6	2	<b>BmimChc</b>

In [18] wird für Cellulose gelöst in NMMO-MH eine maximale Löslichkeit von mehr als 20 % erwähnt, wohingegen der aus Abbildung 5-7 extrapolierte Wert von 13,3 % deutlich geringer ist. In der Literatur [83] werden für Cellulose gelöst in EmimAc Löslichkeitsgrenzen von 25-27 % diskutiert. Analog zum Modellsystem in NMMO-MH sind die hier extrapolierten Celluloselöslichkeitsgrenzen deutlich geringer. Einen vergleichbaren Befund zeigt die Ligninlöslichkeitsgrenze. In Löseversuchen mit dem Ziel von möglichst hoher Löslichkeit wurden Ligninanteile von mehr 30 % eingestellt, ohne dass eine Lignin-Fällung beobachtet wurde. Die optisch klaren Ligninlösungen (Lichtmikroskopie) lassen vermuten, dass EmimAc als ein Weichmacher fungiert und somit deutlich höhere Feststoffkonzentrationen möglich sind. Eine streng asymptotische Annäherung an die jeweilige Sättigungskonzentration, wie sie Le et al. [83] vorschlagen, erscheint in diesem Kontext sinnvoll. Die Betrachtung des molaren Verhältnisses von Lösungsmittelmolekülen pro Hydroxylgruppe im gesamten System (Cellulose und Lignin) gibt einen möglichen Hinweis für den Grund der Cellulosefällung. Vermutlich ist das Unterschreiten eines bestimmten (lösungsmittelabhängigen) Wertes die Ursache der Fällung. Betrachtet man eine beispielhafte Zusammensetzung (BmimChc-System), bei der Cellulosefällung beobachtet wurde (2 % Cellulose; 20 % Lignin; 78 % BmimChc), so ist festzustellen, dass das Verhältnis von BmimChc-Moleküle pro Hydroxylgruppe im gesamten System stets kleiner als 2 ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem im Absatz 5.2.2 ermittelten Verhältnis für die Ligninlöslichkeit von 2,2 Lösungsmittelmolekülen pro Lignin-Hydroxylgruppe. Unter der Annahme, dass die Hydroxylgruppen von Cellulose und Lignin im BmimChc-Modellsystem (Cellulose und Lignin vollständig gelöst) jeweils mit durchschnittlich 2,2 BmimChc-Molekülen solvatisiert sind, verschiebt sich dieses Gleichgewicht bei dem Erreichen eines kritischen Ligninanteils zugunsten des Lignins und die Cellulose fällt aus. Diese angenommene bevorzugte Solvatisierung von Ligninhydroxylgruppen kann im Fall von EmimAc und BmimChc mit zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen des  $\pi$ -Elektronen Systems des Lignins mit dem  $\pi$ -Elektronen System des Imidazolium-Kations begründet werden. Kilpeläinen et al. [25] begründen so die gute Löslichkeit von nativem Fichtenholz-Lignin in imidazoliumionbasierten ionischen Flüssigkeiten.

### 5.3 Native Mehrkomponentensysteme in ionischen Flüssigkeiten

Während in den vorausgegangenen Abschnitten 5.1 und 5.2 das Verhalten von isolierten und definierten Cellulose- und Ligninproben sowie deren mechanischen Mischungen in den unterschiedlichen Lösungsmittelsystemen untersucht wurden, sollen im vorliegenden Abschnitt 5.3 nicht oder wenig aufgeschlossene reale Lignocellulosen unterschiedlicher Zusammensetzung in den gleichen Lösungsmittelsystemen untersucht werden. Als Probenmaterial wurden dazu 1.) Buche-TMP, 2.) Pappel-TMP-APS und 3.) Weizenstroh herangezogen.

#### 5.3.1 Löslichkeit von Lignocellulosen in EmimAc bzw. BmimChc

Wie bereits im Abschnitt 4.2.3 methodisch beschrieben, war zur Verbesserung der Zugänglichkeit der ionischen Flüssigkeiten in die Rohfaserstruktur der Hölzer eine Vorbehandlung nötig. Grundsätzlich erfolgte für beide Hölzer (Buche, Pappel) ein thermomechanischer Aufschluss wie er üblich ist bei der Herstellung für thermomechanischen Zellstoff (TMP). Darüber hinaus war bei dem dann immer noch schwer löslichen Pappel-TMP zusätzlich eine oxidative Hydrolyse mittels Ammoniumpersulfat (APS) als Vorbehandlung erforderlich. Das Weizenstroh konnte hingegen ohne weitere Vorbehandlung verarbeitet werden. In Tabelle 14 sind die Löslichkeiten der untersuchten Lignocellulosen dargestellt und es zeigt sich, dass die große Bandbreite der erreichten Löslichkeiten abhängig vom gewählten Lösungsmittel bzw. des Rohmaterials ist. BmimChc stellt mit dem tendenziell hydrophoben Anion ein potentes Direktlösungsmittel für Holz und Einjahrespflanzen dar und wurde aus diesem Grund im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Spinnlösungen genutzt und eingehend untersucht.

**Tabelle 14 Löslichkeit unterschiedlicher Lignocellulosen in Abhängigkeit der verwendeten ionischen Flüssigkeit**

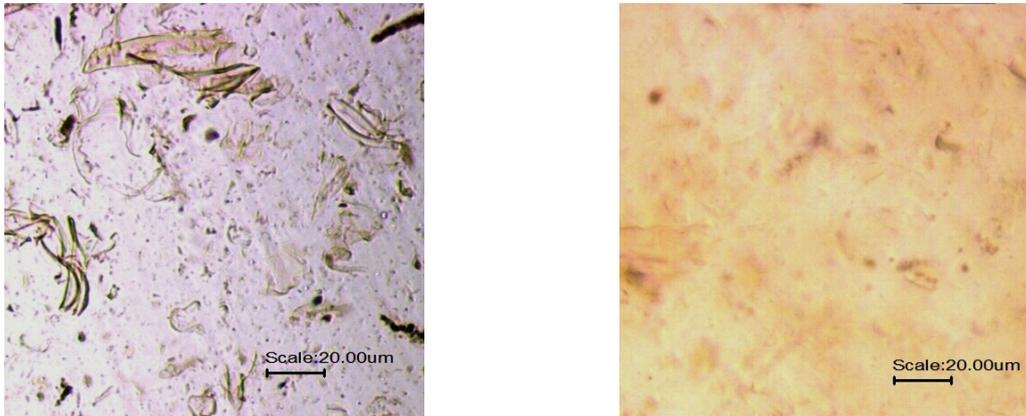
Rohmaterial	Löslichkeit		Differenz
	in EmimAc [%]	in BmimChc [%]	[%]
Chemiezellstoff	94,8	94	-1
Buche-TMP, 180 °C 7min	58	67	+9
Pappel-TMP, 180 °C, 7 min, 5 % APS	55	65	+10
Natives Weizenstroh	68	89	+21

Die vorbehandelten Buche- und Pappelhölzer als auch das native Weizenstroh wurden aufgrund ihrer guten Löslichkeitswerte als geeignete Ausgangsmaterialien für die Verspinnung bewertet und hinsichtlich der Verarbeitbarkeit zu Endlosfilamenten untersucht. Im Vergleich mit dem zusätzlich herangezogenen Chemiezellstoff wird allerdings das grundsätzlich verminderte Löseverhalten der Lignocellulosen deutlich.

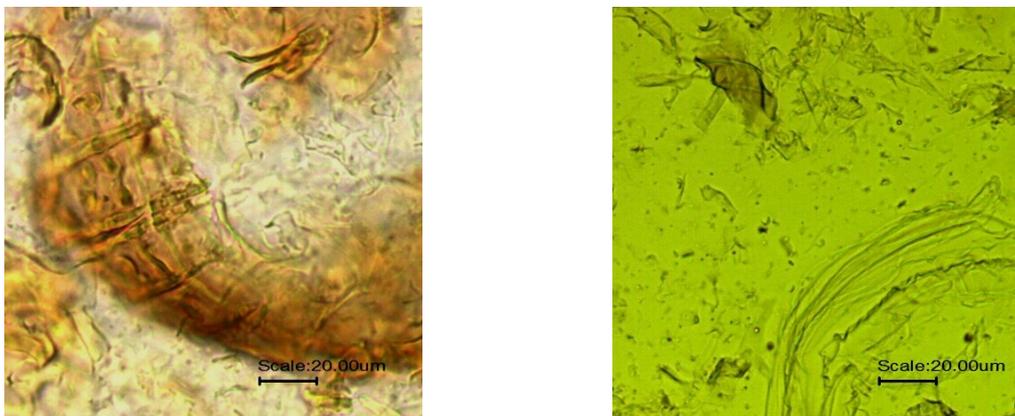
#### 5.3.2 Lichtmikroskopie an Lignocellulosen gelöst in EmimAc bzw. BmimChc

Anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen soll der Einfluss der Rohstoffquelle und der verwendeten IL auf die Qualität der finalen Lösung eingeschätzt werden. Eine Grundanforderung an die Lösung für die stabile Filamentherstellung im Spinnprozess ist die Abwesenheit von Inhomogenitäten z. B. in Form von ungelösten Bestandteilen. Die Vorbehandlung von Buche und Pappel erfolgte zur Maximierung des gelösten Anteils in unterschiedlicher Intensität (siehe 4.2.3). Die Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34 zeigen den Einfluss der Holzquelle auf die Lösungsqualität. Optisch erscheinen die Buchenholzlösungen homogener und dazu noch besser gelöst zu sein als die entsprechenden Lösungen des Pappelholzes. In der aus nur thermomechanisch vorbehandelter Buche hergestellten Lösung (mit EmimAc als Lösungsmittel) sind noch ungelöste Bestandteile mit Partikelgrößen von bis zu 50 µm zu sehen. Im

Vergleich dazu zeigt die Abbildung 5-34 der Pappellösung ungelöste Bestandteile mit Partikelgrößen von mehr als 150  $\mu\text{m}$ . Lichtmikroskopisch betrachtet scheint die Löslichkeit von Pappel-TMP-5APS trotz des zusätzlichen oxidativen Aufschlussverfahrens geringer als die von Buche-TMP zu sein.



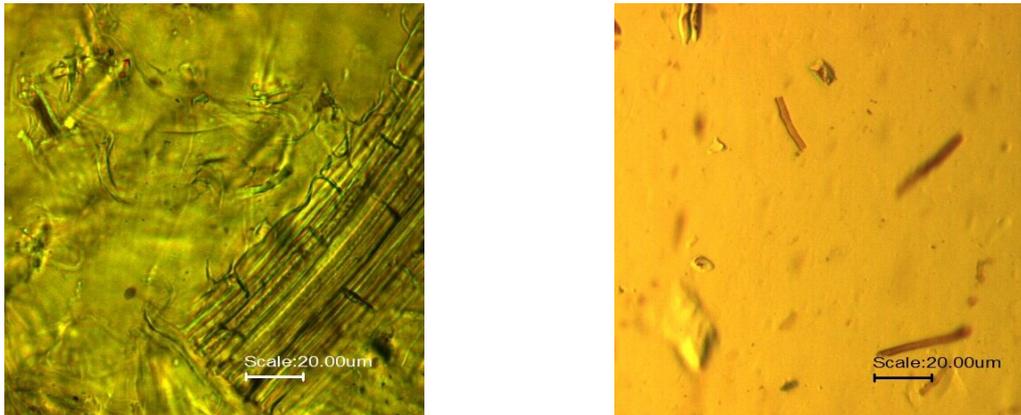
**Abbildung 5-33 Mikroskopische Aufnahmen von Buchenholzlösungen: Buche-TMP in IL hergestellt bei 130 °C, 25 mbar, 7 h Lösezeit; links in EmimAc, rechts in BmimChc**



**Abbildung 5-34 Mikroskopische Aufnahmen von Pappelholzlösungen: Pappel-TMP-5APS in IL hergestellt bei 130 °C, 25 mbar, 5 h Lösezeit; links in EmimAc, rechts in BmimChc**

Dieser Befund war nicht zu erwarten, vergleicht man allein die detektierten Werte des gelösten Lignocelluloseanteils (siehe Tabelle 14) der hergestellten Lösungen. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass nur mit Buche-TMP eine hinreichend gute Lösungsqualität erreicht werden konnte. In Hinblick auf eine Verbesserung der Lösungsqualität wurden Prozessparameter variiert. So wurde beispielsweise die Lösedauer von 3 bis 11 Stunden variiert. Es wurde allgemein festgestellt, dass sich die Qualität der Lösung ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr ändert, jedoch aufgrund eines fortschreitenden Abbaus des Cellulose-DP die Viskosität der Dispersion stetig abnimmt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde für Pappel-TMP-5APS in BmimChc eine Lösezeit von 5 h bestimmt, eine im Vergleich zu Buche-TMP 2 h geringere Lösedauer. Zusätzlich zur verwendeten Holzquelle zeigen besonders die verwendeten ionischen Flüssigkeiten (EmimAc, BmimChc) im direkten Vergleich der Lösungsqualitäten (jeweils linkes und rechtes Bild in Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34) einen deutlichen Unterschied. So zeigt die Lösung von Buche-TMP in EmimAc einen großen Anteil nicht aufgeschlossener Holzstrukturen mit Partikelgrößen  $> 40 \mu\text{m}$ , die entsprechende Dispersion in BmimChc hingegen nur noch dünnwandige, unstrukturierte Fragmente, die feinverteilt vorliegen. Der entsprechende Vergleich bei den Pappelholzlösungen kommt zu einem vergleichbaren Ergebnis. BmimChc kann die pflanzenphysiologischen Strukturen besser aufschließen und ist damit das bessere Lösungsmittel. Zum einen sind die ermittelten Löslichkeitswerte um rund 10 % höher als die von EmimAc und zum anderen spiegelt sich das bessere Lösevermögen in einer besseren Lösungsqualität wider. Als weitere Quelle für Lignocellulose wurde Weizenstroh in seiner nativen Form untersucht. Es galt zu prüfen, ob die im Vergleich zu Buche und Pappel geringe Verholzung (geringerer Ligninanteil) die Zugänglichkeit der ionischen Flüssigkeiten begünstigt und so eine mögliche Verarbeitung zu Endlosfilamenten vereinfacht.

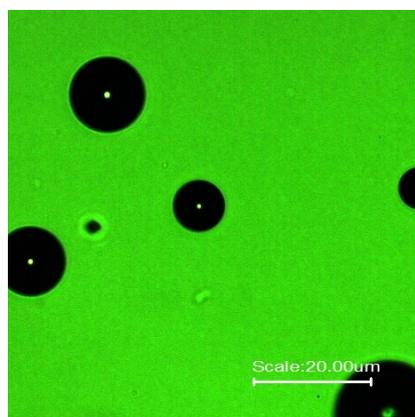
Um die Lösungsqualität zu beurteilen, wurden analog zu den Versuchen an Mehrjahrespflanzen die finalen Weizenstrohlösungen lichtmikroskopisch untersucht.



**Abbildung 5-35 Mikroskopische Aufnahmen von Weizenstrohlösungen: Weizen-Lignocellulose in ionischer Flüssigkeit hergestellt bei 130 °C, 25 mbar, 5 h Lösezeit; links in EmimAc, rechts in BmimChc**

Die Abbildung 5-35 zeigt vergleichend den Einfluss der verwendeten ionischen Flüssigkeit auf die Lösungsqualität. Während die Holzlösungen allgemein noch einen hohen Anteil ungelöster Bestandteile aufweisen, ist im Falle des Weizenstrohs der Effekt der verwendeten IL auf die Löslichkeit und die Lösungsqualität am stärksten ausgeprägt. Während die Lösung aus EmimAc zu einem Großteil aus gänzlich ungelösten Pflanzenbestandteilen mit Partikelgrößen  $> 150 \mu\text{m}$  besteht, konnte durch die Verwendung von BmimChc das verwendete Weizenstroh unter gleichen Versuchsbedingungen annähernd vollständig in Lösung gebracht werden. Die zu sehenden faserförmigen Strukturen zeigen den Effekt der Kugelbauchquellung (ballooning) [84], der ein Hinweis auf einen fortschreitenden Löseprozess ist. Die dargestellten, stark unterschiedlichen Lösungsqualitäten bestätigen zudem die ermittelten Unterschiede der Löslichkeitswerte in Tabelle 14.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine wenig verholzte Einjahrespflanze wie Weizenstroh als LC-Quelle aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit in BmimChc ein hohes Potential für ein ganzheitliche Verwertung/Verarbeitung zu Endosfilamenten hat. Da dies gänzlich ohne Vorbehandlung des Materials möglich ist, ergeben sich daraus, im Gegensatz zu den untersuchten Hölzern und Chemiezellstoff allgemein [85-88], deutliche ökonomische und ökologische Vorteile. Die in Abbildung 5-36 dargestellte Lösung eines Chemiezellstoffes gelöst in BmimChc stellt für den Spinnprozess hinsichtlich der Lösungsqualität ein Optimum dar. Mögliche ungelöste Bestandteile werden im Vorfeld durch Filtration abgetrennt, was die Prozessstabilität deutlich verbessert. Eine entsprechende Filtration ist natürlich auch bei dem vergleichsweise gut löslichen Weizenstroh eine notwendige Bedingung für eine gute Verspinnbarkeit. Im Falle der Weizen-LC Lösung stellt das natürlich ebenfalls eine Notwendigkeit dar den Anteil ungelöster Bestandteile weiter zu verringern.



**Abbildung 5-36 Mikroskopische Aufnahmen einer Chemiezellstofflösung: TCF-Zellstoff gelöst in BmimChc hergestellt bei 95 °C; 25 mbar; 1,5 h Lösezeit**

Der Einfluss der Anionengröße auf das Lösevermögen wird in der Literatur [20, 89] diskutiert. Ergänzend dazu dienen Lösungsparameter (Kamlet-Taft) zur Einschätzung des Lösevermögens eines Lösungsmittels. Die Lösungsparameter von NMMO-MH, EmimAc und BmimChc wurden im Abschnitt 5.2.4 eingehend untersucht. In Korrelation des Lösungsparameters mit der erhaltenen Lignocelluloselöslichkeit respektive Lösungsqualität zeigt NMMO-MH mit einem  $\beta$ -Wert von 0,96 den geringsten Wert und die geringste Lösungsqualität. Aus Nebenversuchen mit NMMO-MH als Lösungsmittel zeigte sich, dass unabhängig von der Lignocellulosequelle kein Löseprozess beobachtet werden konnte und der Großteil der verwendeten Lignocellulosen nach Versuchsende annähernd ungelöst vorliegt. Deutlich höhere  $\beta$ -Werte weisen EmimAc (1,1) bzw. BmimChc (1,25) auf. Die Kombination aus dem hohem  $\beta$ -Wert und dem größten Anion, was durch seinen sterischen Anspruch für einen besseren Aufschluss der Lignocellulose verantwortlich ist, macht BmimChc in dieser Vergleichsreihe zum potentesten Lösungsmittel für Lignocellulosen. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Löseverhalten.

## 5.4 Charakterisierung von Lignocellulose-Spinnlösungen

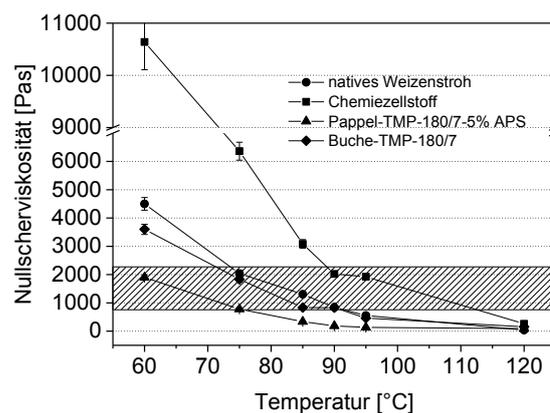
### 5.4.1 Rohstoffwahl

Im Abschnitt 5.3 wurden Untersuchungen zu Löslichkeit und Lösungsqualität unterschiedlicher Lignocellulosen in den ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc vorgestellt und diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass Buche-TMP, Pappel-TMP-5APS und Weizenstroh bei der Verwendung von BmimChc ein gewisses Potential besteht, eine spinnfähige Masse zu bilden. Hinsichtlich der Grundvoraussetzungen an eine Spinnlösung von gut gelösten Bestandteilen und Homogenität zeigte unbehandeltes Weizenstroh die besten Eigenschaften.

Das Vermögen der Lösung Fäden zu bilden ist eine notwendige Voraussetzung für den Spinnprozess. Einfache Handversuche, wobei die Lösung zwischen zwei Glasstäben händisch schnell bis zum Kapillarbruch gedehnt wird, erlauben einen ersten Eindruck von der möglichen Spinnbarkeit. Die im Abschnitt 5.3 beschriebenen Lösungen wurden getestet und alle Lösungen hergestellt mit EmimAc zeigen eine deutlich kürzere Dauer bis zum Kapillarbruch als die entsprechenden Lösungen hergestellt mit BmimChc. Während Weizen-Lignocellulose in EmimAc nur Fäden bis zu einer Länge von rund 5 cm bildete, konnten unter Verwendung von BmimChc Fadenlängen von > 35 cm erreicht werden. Aus diesem Grund wurde nur BmimChc für die Herstellung von Spinnlösungen aus den Lignocellulosen Buche-TMP, Pappel-TMP-5APS und natives Weizenstroh verwendet.

### 5.4.2 Nullscherviskosität

Zur rheologische Charakterisierung der Lösungen wurden Fließkurven in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 120 °C ermittelt. Spinnlösungen für das Luftspaltspinnen weisen üblicherweise bei der Verarbeitungstemperatur gemessene Nullscherviskositäten  $\eta_0$  von 500 Pas bis 2500 Pas auf. Wie im Fall von NMMO-MH werden die Lösungen aus EmimAc und BmimChc über einen Luftspalt gesponnen, weil vorher (und nicht nach der extrem harten Fällung in Wasser) der Spinnstrahl noch verformbar ist, das heißt verzugfähig und orientierbar. Abbildung 5-37 zeigt die Nullscherviskosität von Lignocelluloselösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Vergleichend wurden entsprechende Messwerte für einen in BmimChc gelösten Chemiezellstoff (Buckeye V60) aufgetragen.



**Abbildung 5-37 Nullscherviskositäten verschiedener Lignocellulosen und eines Chemiezellstoffes in BmimChc bei unterschiedlichen Temperaturen; der Feststoffanteil der Lösungen beträgt 10 %**

In Tabelle 15 sind die Nullscherviskositäten  $\eta_0$  der unterschiedlichen Proben für 3 Messtemperaturen gegenübergestellt. Erwartungsgemäß nehmen die  $\eta_0$ -Werte mit steigender Temperatur ab. Zudem nähern sich die bei 60 °C noch stark differierenden  $\eta_0$ -Werte der unterschiedlichen Lignocelluloselösungen bei einer Messtemperatur von 120 °C sehr stark aneinander an. Betrachtet man die Reihenfolge (von hohen nach geringeren Nullscherviskositätswerten) der untersuchten Lignocelluloselösungen bei konstanter Messtemperatur ergibt sich stets die gleiche Reihenfolge. Die Weizenstrohlösung zeigt gefolgt von

**Tabelle 15 Zusammensetzung und Nullscherviskositäten verschiedener Lignocellulosen und eines Chemiezellstoffes; Lösungsmittel BmimChc; 10 % Feststoffgehalt**

	Cellulose [%]	Lignin [%]	Messtemperatur	60 °C	95 °C	120 °C
<b>Natives Weizenstroh</b>	41	19,4	<b><math>\eta_0</math> [Pas]</b>	4500	554,6	36,6
<b>Chemiezellstoff</b>	96	n.d.		10640	1923	257,4
<b>Pappel-TMP-180/7-5%APS</b>	45,1	22,1		1900	135,7	86,2
<b>Buche-TMP-180/7</b>	49,5	22		3600	460	153,3

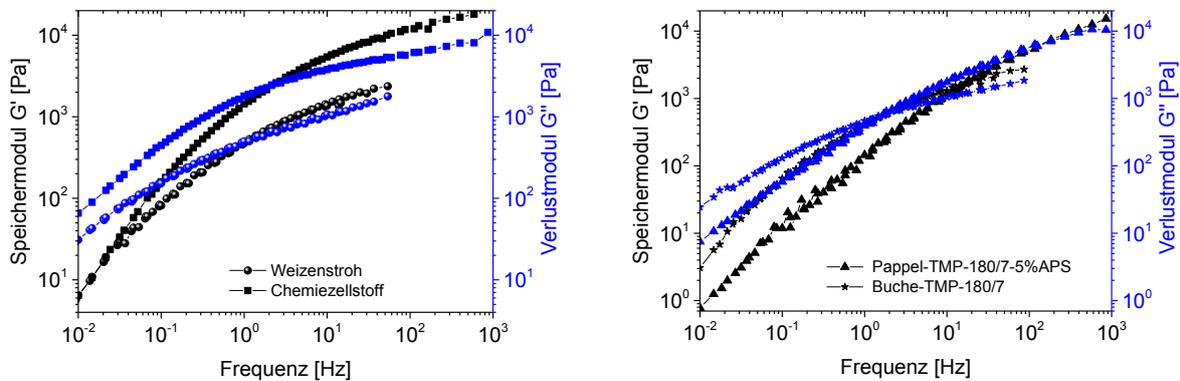
Buche-TMP und Pappel-TMP-5APS die höchsten  $\eta_0$ -Werte. Während mit Weizenstroh und Buche-TMP vergleichbar hohe Viskositäten bestimmt wurden, ist der  $\eta_0$ -Werte von der entsprechenden Pappel-TMP-5%APS Probe signifikant geringer. Auch ist der Temperatureinfluss auf die Viskosität dieser Probe am geringsten. Aufgrund der im Zellstoff-Koch-Prozess entfernten Pflanzenbestandteile Lignin und Hemicellulose unterscheiden sich die ermittelten Viskositätswerte des Chemiezellstoffes gelöst in BmimChc generell von denen der Lignocelluloselösungen. So ist der effektive Celluloseanteil in den untersuchten Lignocelluloselösungen deutlich geringer als in der Zellstofflösung mit einem Feststoffanteil von 10 %, was zu geringeren Viskositätswerten führt. Im Vergleich zu der Weizenstroh-Lösung bei 95 °C wurde ein um rund das 3,5-fach höherer  $\eta_0$ -Wert für Zellstoff bestimmt. Zusätzlich dazu zeigt diese Lösung den größten Einfluss der Temperatur auf die Viskosität. So beträgt die Differenz rund 10380 Pas für den Temperaturunterschied von 60 K. Im gleichen Temperaturfenster beträgt die Differenz der Pappel-Probe nur rund 1810 Pas und die des Weizenstrohs rund 4460 Pas.

Entsprechende Messungen an Hanf-Lignocellulose, gelöst in EmimAc, wurden in [41] untersucht. Mit der Reduzierung des Ligningehaltes wurden abnehmende Nullscherviskositätswerte bestimmt und mit der Zunahme der Mobilität der Celluloseketten korreliert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Ergebnissen. Geht man bei Lignocellulosen von einem chemisch [90, 91] an die Cellulose gebundenen Lignin aus, führt jeder Schritt, der diese Ester- und Etherbrücken spaltet, zu einer reduzierten

Nullscherviskosität. Einen großen Einfluss hat der DP-Wert der Cellulosekomponente auf die Nullscherviskosität. Aufgrund der nach dem Löseprozess weiter bestehenden kovalenten Bindungen von Cellulose und Lignin wurden die DP-Werte nicht ermittelt. Anhand der Messergebnisse kann angenommen werden, dass jede Art des Aufschlusses (TMP, oxidative Hydrolyse) zu einem DP-Abbau führt.

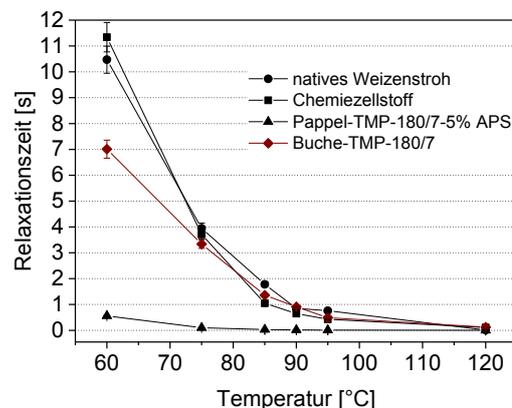
### 5.4.3 Relaxationszeiten

Ergänzend zu den ermittelten Fließkurven wurden die Relaxationszeiten unterschiedlicher Lignocellulosen und eines Chemiezellstoffes jeweils gelöst in BmimChc in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 120 °C ermittelt. Analog zu den Untersuchungen im Abschnitt 5.1.4.3 wurden Masterkurven ausgewertet und die ermittelten Relaxationszeiten in Abbildung 5-39 aufgetragen. In Abbildung 5-38 sind beispielhafte Masterkurven (temperaturabhängige Verschiebungsfaktoren siehe Abbildung 11-4 im Anhang) von drei Lignocelluloselösungen und einem Chemiezellstoff aufgetragen. Im Vergleich zu den Lignocellulosen zeigt der Chemiezellstoff eine längere Relaxationszeit und deutlich höhere Absolutwerte der Moduli im  $G'$ / $G''$ -Schnittpunkt. Das ist mit dem deutlich höheren Celluloseanteil und der Abwesenheit von Lignin zu erklären, wodurch sich intensivere Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen ausbilden können.



**Abbildung 5-38 Masterkurven von Lignocelluloselösungen im Vergleich zu einem Chemiezellstoff gelöst in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 10 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C**

Die Auftragung (Abbildung 5-39) verdeutlicht die Abhängigkeit der Relaxationszeit der untersuchten Lösungen von der Messtemperatur, wobei eine deutliche Abnahme der Werte mit ansteigender Temperatur zu verzeichnen ist, die in dem Temperaturbereich von 60 °C bis 90 °C besonders deutlich ist.



**Abbildung 5-39 Relaxationszeiten von Lignocelluloselösungen im Vergleich zu einem Chemiezellstoff gelöst in BmimChc als Funktion der Temperatur; Feststoffanteil 10 %**

Bei 120 °C haben sich die Relaxationszeiten der Proben weitgehend aneinander angeglichen. Abhängig von der untersuchten Lösung ist die Intensität der Temperaturabhängigkeit unterschiedlich stark

ausgeprägt. In der Reihenfolge Chemiezellstoff > Weizenstroh > Buche-TMP > Pappel-TMP-5APS nimmt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ab. Interessanterweise steigt in der gleichen Reihenfolge das Maß der mechanischen und chemischen Vorbehandlung der untersuchten Lignocellulosen an, was ein weiteres Indiz für die stark degradierende Wirkung dieser Vorbehandlungen auf den Cellulose-DP ist. Außerdem zeigt die Auftragung in Abbildung 5-39, dass sich die Werte der Weizenstroh- und der Chemiezellstoffprobe über den gesamten Messbereich nicht signifikant unterscheiden. Der geringe Ligninanteil des Weizenstrohs und der während des Löseprozesses weitgehend erhalten gebliebenen Cellulose-DP führen zu vergleichbaren Messwerten wie bei der Zellstofflösung, die einem deutlich höheren Celluloseanteil hat. Die längste Relaxationszeit bei einer Temperatur von 120 °C wurde bei der Buche-TMP-Lösung bestimmt, die stimmt annähernd mit der der Zellstofflösung übereinstimmt. Aus der Literatur [80] ist der Zusammenhang bekannt, dass mit steigender molarer Masse bzw. ansteigender Polymerkonzentration die Relaxation eines deformierten Knäuels in die Ursprungslage länger dauert. Da Lignin kein lineares Molekül ist, welches in Knäulkonformation vorliegt, ist dessen Beitrag zur Relaxationszeit deutlich geringer als der der Cellulose. Vielmehr muss der Einfluss des (chemisch gebundenen) Lignins auf die Kettenmobilität berücksichtigt werden. Die geringere Temperaturabhängigkeit der Lignocellulosen kann mit der geringeren Kettenmobilität der Cellulose durch das daran gebundene Lignin begründet werden. Die Relaxationszeiten der Lösungen bei ausgewählten Temperaturen sind in Tabelle 16 gegen die Zusammensetzung der Lignocellulosen und des Zellstoffes aufgetragen. Allgemein ist zu berücksichtigen, dass die effektive Cellulosekonzentration der Lignocelluloselösungen deutlich geringer ist.

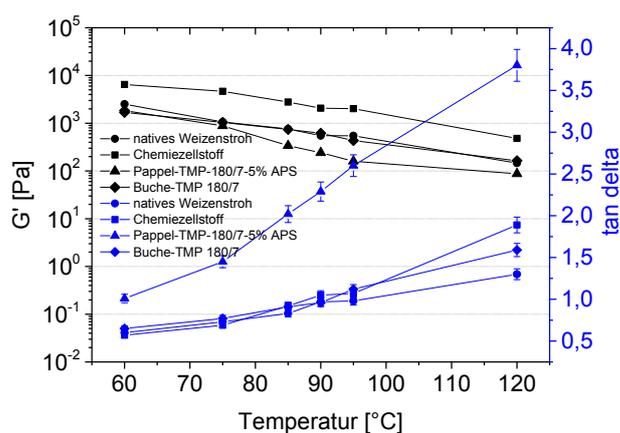
**Tabelle 16 Zusammensetzung und Relaxationszeiten verschiedener Lignocellulosen und eines Chemiezellstoffes**

	Cellulose [%]	Lignin [%]	Messtemperatur	60 °C	95 °C	120 °C
<b>Natives Weizenstroh</b>	41,0	19,4	$t_{\text{relax}}$ [s]	10,5	0,76	0,014
<b>Chemiezellstoff</b>	96,0	-		11,34	0,43	0,11
<b>Pappel-TMP-180/7-5%APS</b>	45,1	22,1		0,56	0,008	0,0008
<b>Buche-TMP-180/7</b>	49,5	22,0		7,01	0,49	0,125

Anhand dieser Untersuchung wird deutlich, dass bei diskutierten Bedingungen ein sehr breites Relaxationszeitfenster (0,0008 s bis 10,47 s) realisiert/eingestellt werden kann. Die Art und Intensität der Vorbehandlung der cellulosischen Ausgangsmaterialien, der Cellulosegehalt, der Cellulose-DP aber auch das Verhältnis von Cellulose zu Lignin spielt eine entscheidende Rolle bei der absoluten Relaxationszeit und deren Empfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen.

#### 5.4.4 Dämpfungsfaktoren $\tan \delta$

Von Lösungen (BmimChc als Lösungsmittel) unterschiedlicher Lignocellulosen und einem Chemiezellstoff wurden die rheologischen Kennwerte Speichermodul  $G'$  und  $\tan \delta$  in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 120 °C ermittelt und in Abbildung 5-40 aufgetragen. Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem Mittelwert der Messwerte im LVE-Bereich. Dieser Temperaturbereich wurde gewählt, um zum einen die Vergleichbarkeit mit den Untersuchungen an entsprechenden Modelllösungen (Absatz 5.2.7.4) zu gewährleisten, und zum anderen auf Basis dieser Daten Verarbeitungstemperaturen für das Luftspaltspinnen zu ermitteln.



**Abbildung 5-40 Speichermodul und Verlustfaktor von Lignocelluloselösungen aus Buche-TMP; Pappel-TMP-5%APS; Weizenstroh und Chemiezellstoff gelöst in BmimChc in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 120 °C; Gesamtfeststoffanteil 10 %**

Die  $\tan \delta$ -Werte steigen mit zunehmender Messtemperatur und unabhängig von der untersuchten Lösung annähernd linear. Das Maß der jeweiligen Temperaturabhängigkeit ist jedoch probenspezifisch und zeigt im Fall von Pappel-TMP-5%APS den höchsten Anstieg (siehe Tabelle 17). Abgesehen davon zeigen die anderen Proben bis circa 95 °C ein vergleichbares Verhalten und unterscheiden sich erst bei 120 °C signifikant. Aufgrund der deutlich höheren  $\tan \delta$ -Werte der Pappelholz-Probe tritt hier der viskose Charakter der Lösung am deutlichsten zu Tage.

**Tabelle 17 Rheologische Kennwerte und  $\tan \delta$ -Anstiege von (Ligno-) Celluloselösungen bei unterschiedlichen Temperaturen**

Temperatur	Weizenstroh	Chemiezellstoff	Pappel	Buche	
60 °C	2513 / 0,6	6476 / 0,57	1834 / 1,01	1686 / 0,65	
95 °C	547 / 0,98	2017 / 1,07	161 / 2,6	433 / 1,12	<b>G' / tan <math>\delta</math></b>
120 °C	147 / 1,30	480 / 1,89	87 / 3,8	164 / 1,59	
	0,0115	0,0176	0,0442	0,0139	<b>Anstieg</b>

Es konnte gezeigt werden, dass unter den hier diskutierten Bedingungen ein breiter  $\tan \delta$ -Wertebereich (0,57 bis 3,8) eingestellt werden kann. Ferner ist festzustellen, dass mit Intensitätszunahme (mechanischer und chemischer Aufschluss) der jeweiligen Vorbehandlung die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen zunimmt.

Die Kurvenverläufe der Speichermoduli (Abbildung 5-40) ergeben ein weitaus differenzierteres Bild hinsichtlich der Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial. So ist deutlich zu erkennen, dass die entsprechenden Moduli der Chemiezellstofflösung mit Abstand die höchsten und die Pappelösung die geringsten Werte aufweist. Vergleichbar hohe Werte wurden bei der Buche- bzw. Weizenstrohlösung bestimmt. Über den gesamten Messbereich unterscheiden sich die  $G'$ -Werte dieser beiden Proben nur geringfügig voneinander. Zusätzlich zum Ausgangsmaterial und dessen Vorbehandlung hat auch die Wahl der Temperatur einen großen Einfluss auf den Speichermodul  $G'$ , der mit steigender Temperatur geringer wird. Die Celluloselösung vermag im untersuchten Temperaturbereich den höchsten Anteil an eingebrachter Energie wieder reversibel abzugeben. Der Betrag des elastischen Anteils der reinen Celluloselösung ist, über den gesamten Temperaturbereich betrachtet, am größten. Durch den degradierenden Charakter der mechanisch/ chemischen Vorbehandlung (TMP, oxidative Hydrolyse) ist zu vermuten, dass die Lösungen aus Buchen- und Pappelholz ohne diese Vorbehandlung höhere Speichermoduli bzw. geringere  $\tan \delta$ -Werte aufweisen würden, als die des geringfügig verholzten

Weizenstrohs. Der Einfluss des Lignins, als eines der Bestandteile von Lignocellulosen, auf die rheologischen Kennwerte wurde im Abschnitt 5.2.7.4 anhand von Modelllösungen untersucht. Der Unterschied des nativen Lignins zu dem Lignin der untersuchten Modelllösungen besteht im Bestehen von ko- und nevalenten Bindungen von Cellulose und Lignin. Das gebundene Lignin verringert die Beweglichkeit der Celluloseketten, was letztendlich bei den Lignocelluloselösungen zu höheren elastischen Anteilen führt. Das für die Modelllösungen (Abschnitt 5.2.7.4) verwendete Kraftlignin führt bei einem zum Buchenholz vergleichbaren Ligninanteil (im Feststoff) von > 30 % zu reduzierten Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen und somit zu verringerten Speichermoduli. Die gesamte Zusammensetzung der Lösungen ist bei der Interpretation der gezeigten Speichermoduli zu berücksichtigen. Während der Chemiezellstoff (aus Fichtenholz) gelöst in BmimChc nahezu keine Begleitstoffe beinhaltet, die effektive Cellulosekonzentration somit am höchsten ist, enthalten die Lignocellulosen neben Lignin und Hemicellulosen noch Bestandteile wie Silicate und anorganische Salze. Auch diese unterschiedlichen Bestandteile haben einen Einfluss auf die Materialfunktion der entsprechenden Lösungen.

#### 5.4.5 Diskussion

Zur Charakterisierung wurden unterschiedliche Messungen an Spinnlösungen durchgeführt:

- Lichtmikroskopie
- Nullscherviskosität
- rheologische Kennwerte durch Oszillationsversuche
- Fadenbildungsvermögen

Der Einfluss des Ligninanteils in den untersuchten Modelllösungen und den Lignocelluloselösungen auf die Nullscherviskosität unterscheidet sich signifikant voneinander. Während eine geringe Substitution von Cellulose durch Lignin in allen untersuchten Modellsystemen zunächst zu einem deutlichen Anstieg der  $\eta_0$ -Werte führt, die im weiteren Verlauf dann stark abnimmt, gibt es bei den Lignocelluloselösungen hierzu keinen eindeutigen Zusammenhang. Den größten Einfluss auf die rheologischen Kennwerte ist der Cellulosekonzentration, den Cellulose-Kettenlängen und der Kettenlängeverteilung zuzuschreiben. Je höher der Anteil der Cellulose und deren DP, desto höher ist der Wert Nullscherviskosität und die resultierende Relaxationszeit [80]. Der beschriebene  $\eta_0$ -Anstieg ist vor allem auf die Solvation des Lignins mit freien Lösungsmittelmolekülen zu begründen. Mit der Abnahme von freien Lösungsmittelmolekülen reduziert sich der mittlere Abstand der Celluloseketten, was die Wahrscheinlichkeit für den Aufbau von H-Brückenbindungen erhöht und so zu höheren  $\eta_0$ -Werten führt. Die Abnahme der Nullscherviskositäten bei Überschreiten eines Ligninanteils von 3 % (12 % Cellulose) ist ab diesem Punkt mit der dominierenden Separation von Celluloseketten zu verstehen. Da es in physikalischen Cellulose/Lignin-Mischungen zu keinem Aufbau von kovalenten Bindungen kommt und sich zudem die Polaritäten beider Komponenten unterscheidet (vgl. hydrophil vs. hydrophob), ist, wie in [41] beschrieben, von einer Phasenseparation auszugehen. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Modelllösungen können dies nicht eindeutig bestätigen.

Die Spinnlösungen aus Lignocellulose stellen im Vergleich zu den Modelllösungen Dispersionen dar, deren Einzelkomponenten Cellulose und Lignin nicht separat vorliegen. Die rheologischen Untersuchungen an in BmimChc gelösten Lignocellulosen zeigen auch einen deutlichen Einfluss der Vorbehandlung der Rohmaterialien auf die erhaltenen rheologischen Kennwerte bzw. auf die ermittelten Relaxationszeiten. Die Voruntersuchungen an Pappelholz im Absatz 5.3.1 haben gezeigt, dass die Löslichkeit durch eine oxidative Behandlung vergleichbare Werte zur Buche-TMP-Probe aufweisen, die rheologischen Eigenschaften dieser Proben jedoch signifikant voneinander abweichen. Bei einer Temperatur von 95 °C zeigt die Buche-TMP-Probe einen  $\tan \delta$ -Wert von 1,12 und die Pappel-TMP-5%APS-Probe einen Wert von 2,6. Die mehr als Verdopplung des Dämpfungsfaktors und die rund 60-fach geringere Relaxationszeit spricht für einen starken Strukturabbau von Cellulose, Hemicellulose und Lignin zu niedermolekularen Verbindungen in Folge der oxidativen Nachbehandlung. Im Vergleich dazu dürfte das TMP-Verfahren selbst die enthaltenen Biopolymere nur wenig abbauen sondern vor allem die Oberflächen der zu lösenden Strukturen vergrößern und somit deren Zugänglichkeit für die Lösungsmittel erhöhen [32].

## 5.5 Spinnversuche aus NMMO-MH und Fasereigenschaften

Anhand von Spinnversuchen auf Basis des NMMO-MH-Systems sollte geprüft werden, ob und wie Cellulose-Lignin-Modelllösungen verarbeitbar sind und ob sich die Ergebnisse auf die Verarbeitbarkeit von nativen (vorbehandelten) Lignocelluloselösungen übertragen lassen. Im Zusammenhang mit der Herstellung von ligninhaltigen Precursorfasern für Carbonfasern konnte die gemeinsame Verarbeitung von Lignin und Cellulose bereits grundsätzlich nachgewiesen werden [28].

Im nun folgenden Abschnitt soll anhand des NMMO-MH-Modellsystems gezeigt werden welchen Einfluss das anteilmäßige Verhältnis von Cellulose zu Lignin in der Spinnlösung auf das Spinnverhalten und die Eigenschaften der daraus prozessierten Fasern haben. Das Direktlösungsmittel für Cellulose und Lignin (siehe 5.1.1) NMMO-MH dient in dieser Arbeit als Referenz zu den in der Folge untersuchten ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc. Für die Spinnversuche gemäß Abschnitt 4.1.10 wurden mit dem jeweiligen Lösungsmittel Spinnlösungen mit einem Feststoffanteil von 15 % hergestellt. Des Weiteren wurden die Parameter Temperaturführung oder Düsenverzug für jede untersuchte Lösung konstant gehalten. In einigen Fällen war es dennoch nötig, Anpassungen bezüglich der Parameter vorzunehmen, um einen stabilen Spinnversuch zu realisieren, worauf dann im Einzelnen eingegangen wird.

### 5.5.1 Zusammensetzung der Regeneratfasern

Im Rahmen der Spinnversuche bei denen der Gesamtfeststoffanteil stets 15 % betrug, konnte mit dem NMMO-MH-Modellsystem bei einem in der Spinnlösung eingestellten Ligninanteil von 50 % bezüglich des Gesamtfeststoffanteils ein Ligningehalt von 32,5 % in der Faser festgestellt werden. In Tabelle 18 sind die Zusammensetzungen der Regeneratfasern aufgetragen. Dabei korreliert der ansteigende Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalt mit dem Anstieg des Ligninanteils. Mit ansteigendem Ligninanteil in der Spinnlösung ist festzustellen, dass der Ligninanteil in der Faser zunehmend von der Zusammensetzung in der Spinnlösung abweicht. Dieser Ligninverlust beim Spinnversuch bestätigt die Befunde aus dem Abschnitt 5.2.6. Auffällig ist der, im Vergleich zum reinen Lignin (0,08 % N-Gehalt), erhöhte Stickstoffgehalt mit ansteigendem Ligninanteil in der Faser. Dies spricht, trotz intensiver Wäsche, für den Verbleib von Lösungsmittels Spuren in der finalen Faser.

**Tabelle 18 Zusammensetzung von Spinnlösung und daraus resultierende Zusammensetzung der Regeneratfaser**

Zusammensetzung der Lösung (C/L)	Zusammensetzung der Faser (C/L)	Elementaranalyse Faser			
		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
<b>15 % Cellulose</b>	100 % Cellulose 0 % Lignin	42,56 $\pm$ 0,014	6,38 $\pm$ 0,007	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0
<b>14,5 % Cellulose 0,5 % Lignin</b>	95,6 % Cellulose 4,4 % Lignin	43,64 $\pm$ 0,021	6,67 $\pm$ 0,007	0,11 $\pm$ 0,007	0,0 $\pm$ 0,0
<b>13,5 % Cellulose 1,5 % Lignin</b>	91,6 % Cellulose 8,4 % Lignin	43,02 $\pm$ 0,118	6,23 $\pm$ 0,028	0,23 $\pm$ 0,034	0,08 $\pm$ 0,043
<b>12 % Cellulose 3 % Lignin</b>	89,3 % Cellulose 10,7 % Lignin	45,69 $\pm$ 0,489	6,57 $\pm$ 0,077	0,1 $\pm$ 0,014	0,1 $\pm$ 0,014
<b>9,3 % Cellulose 5,7 % Lignin</b>	76,4 % Cellulose 22,6 % Lignin	49,71 $\pm$ 0,480	6,58 $\pm$ 0,063	0,21 $\pm$ 0,014	0,31 $\pm$ 0,007
<b>7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin</b>	67,5 % Cellulose 32,5 % Lignin	51,51 $\pm$ 0,021	5,93 $\pm$ 0,049	0,17 $\pm$ 0,0	0,58 $\pm$ 0,0

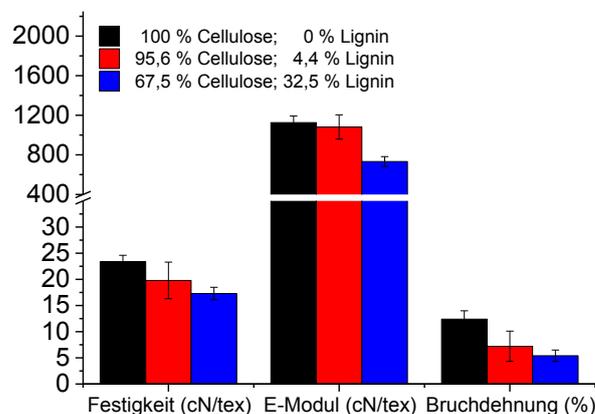
### 5.5.2 Mechanische Kennwerte von NMMO-MH Regeneratfasern

Tabelle 19 zeigt die mechanischen Kennwerte von (ligninhaltigen) Endlosfilamenten hergestellt mit dem Lösungsmittel NMMO-MH in Abhängigkeit des Cellulosegehaltes. Bei einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % konnten Spinnlösungen mit einem Ligninanteil von bis zu 7,5 % erfolgreich mit dem Luftspaltspinnverfahren zu Endlosfilamenten umgeformt werden. Höhere Ligninanteile in der Spinnlösung zeigten keine ausreichende Spinnstabilität. Ausgehend von einer reinen Cellulosefaser führte die schrittweise Substitution von Cellulose durch Lignin zu einer stark reduzierten Nassfestigkeit des Faserbündels, was das Prozessieren bis hin zum Aufspulen zunehmend erschwerte. Die zum Vergleich ersponnenen reinen Cellulose regeneratfilamente wurden bei einer Spinnmasstemperatur von 120 °C ersponnen. Die restlichen (ligninhaltigen) Lösungen wurden mit einer Temperatur von 85 °C extrudiert und zeigten im Luftspalt keine Strukturierung des Filamentstranges. Der Düsenverzug konnte von 2 bis 6 variiert werden, ohne dass Instabilitäten auftraten. Analoge Düsenverzüge konnten mit einem Ligninanteil von 1,5 % in der Spinnlösung eingestellt werden. Die Temperatur dieser Spinnlösung betrug konstant 85 °C. Abweichungen von mehr als 2,5 K führten zu einer vermehrten Bildung von Fehlstellen. Im Rahmen dieser Versuchsreihe betrug das Maximum an prozessierbarem Ligninanteil in der Spinnlösung 50 % des Feststoffes, bei deren Verarbeitung sich ein konstanter Düsendruckes von 0,3 bar einstellte. Ein stabiler Spinnprozess konnte hier nur bei einem Düsenverzug im Bereich von 1 bis 2 realisiert werden. Die nachstehende Tabelle 19 gibt einen Überblick über die mechanischen Kennwerte von NMMO-Regeneratfasern als Funktion des Düsenverzuges und des Cellulosegehaltes in der finalen getrockneten und konditionierten Faser. Die Differenz zu Hundert entspricht dabei dem Ligningehalt. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Temperatur der Spinnlösung starken Einfluss auf den Viskositätsgradienten des Filamentstranges im Luftspalt hat und dadurch letztlich auch auf die finalen mechanischen Eigenschaften der Fasern [92, 93]. Primärer Untersuchungsgegenstand bei den unterschiedlichen Lösungsmittel- bzw. Modellsystemen ist jedoch der Einfluss des Lignins auf die Fasereigenschaften, weshalb eine Temperaturvariation im Spinnprozess zugelassen wurde.

**Tabelle 19 Übersicht der mechanischen Kennwerte der aus dem NMMO-MH-Modellsystem hergestellten Regeneratfasern**

Zusammen- setzung der Lösung (Cell./Lign.)	Zusammen- setzung der Faser (Cell./Lign.)	Feinheit [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	Bruchdehnung [%]	Düsenverzug
15 % Cellulose 0 % Lignin	100 % Cellulose 0 % Lignin	14,4 ± 1,3	23,4 ± 1,2	1126 ± 66	12,4 ± 1,6	2
		10,8 ± 1,2	24,3 ± 2,7	1196 ± 68	11,7 ± 2,4	3
		6,8 ± 0,8	21,3 ± 2,8	1008 ± 168	10,0 ± 1,5	6
13,5 % Cellulose 1,5 % Lignin	95,6 % Cellulose 4,4 % Lignin	12,1 ± 1,2	19,8 ± 3,5	1082 ± 123	7,2 ± 2,9	2
		11,4 ± 1,4	17,2 ± 1,5	880 ± 34	18,8 ± 3,6	3
		6,8 ± 0,7	21,2 ± 2,4	1241 ± 165	8,1 ± 2,4	5
		6,1 ± 0,7	20,7 ± 2,1	1183 ± 95	10,2 ± 1,5	6
7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin	67,5 % Cellulose 32,5 % Lignin	23,5 ± 0,8	15,1 ± 2,2	733 ± 50	6,6 ± 2,9	1
		12,2 ± 0,7	17,3 ± 1,2	875 ± 59	5,4 ± 1,1	2

Wie Tabelle 19 zeigt, konnten analoge Düsenverzüge mit der rein cellulosischen und der gering ligninhaltigen Spinnlösung (13,5 % Cellulose und 1,5 % Lignin) realisiert werden. Im Gegensatz dazu war es mit der Spinnlösung mit dem höchsten Ligningehalt (7,5 %) nicht möglich einen Düsenverzug größer als 2 stabil einzustellen. Dieser kritische Ligningehalt scheint die Grenze für einen stabilen Luftspalt-Spinnprozess im NMMO-MH-System darzustellen.



**Abbildung 5-41 Mechanischen Kennwerte von NMMO-Regeneratfasern als Funktion des Ligninanteils; Düsenverzug 2**

Aus der Abbildung 5-41 geht deutlich hervor, dass mit der Zunahme des Ligninanteils im Filament bei einem konstanten Düsenverzug die mechanischen Kennwerte signifikant geringer werden. Die rein cellulosische Regeneratfaser besitzt im Vergleich den höchsten Elastizitätsmodul und die höchste Bruchdehnung. Bereits ein Ligninanteil von 4,4 % im Filament führt zu einer Reduzierung der Bruchdehnung um rund 42 %, während der Elastizitätsmodul annähernd konstant bleibt. Die Filamente mit dem höchsten Ligninanteil (32,5 %) zeichnen sich durch den geringsten Elastizitätsmodul und die geringste Bruchdehnung aus. Im Vergleich zu der ligninfreien Faser ist der Wert der Bruchdehnung um mehr als 56 % reduziert. Diese Wirkung des Lignins spiegelt sich zudem auch deutlich in einer

zunehmenden Fibrillierungsneigung der Fasern wider. Wie generell bei Faserspinnprozessen gilt auch für die Cellulose-Lignin-Fasern, dass mit zunehmendem Düsenverzug die Orientierung der Moleküle (amorph und kristallin geordnet) zunimmt und damit die Festigkeit und der E-Modul bei abnehmender Bruchdehnung ansteigt. Wegen der verzweigten, uneinheitlichen Form von Ligninmolekülen kann im vorliegenden System davon ausgegangen werden, dass es vor allem die zunehmend orientierten linearen Cellulosemoleküle sind, die die Eigenschaften der Faser bestimmen.

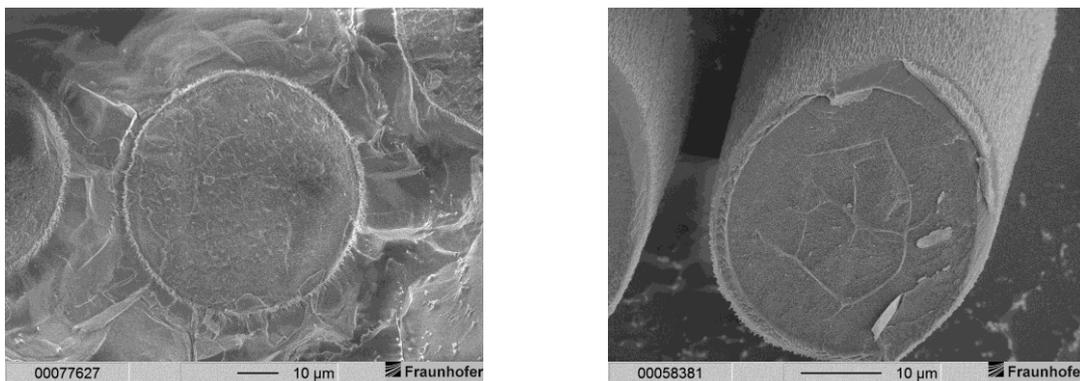
Des Weiteren gibt die Tabelle 19 Hinweise auf das Überschreiten eines kritischen Düsenverzuges, bei dem die Celluloseketten in den amorphen Regionen bereits im Orientierungsprozess voneinander abgleiten und somit effektiv tragende Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen geringer werden. Im Fall der Regeneratfaser mit einem Ligningehalt von 4,4 % scheint der kritische Düsenverzug bei einem Wert zwischen 5 und 6 zu liegen, während im Grenzfall der hoch-ligninhaltigen Faser (32,5 % Lignin in der Faser) ein Düsenverzug von 2 gar nicht erst überschritten werden konnte, ohne dass es zum Totalabriss der Filamente bzw. dem vollständigen Abgleiten der Celluloseketten voneinander kam. Auch die rein cellulosische Faser zeigt reduzierte Festigkeits- und E-Moduli-Werte bei Erreichen eines Düsenverzuges von 6. Dieser Trend bestätigt, dass Lignin die Orientierung von Kettensegmenten in Abhängigkeit des Anteils stark beeinflusst und zusätzliche dazu die Cellulose-Cellulose-Wechselwirkungen, wie zum Beispiel H-Brückenbindungen reduziert.

Hieraus kann abgeleitet werden, dass Lignin im Faserverbund eher einen Füllstoff darstellt, der nicht in Wechselwirkung mit der Cellulose tritt und die Cellulosekomponente die umgebende Matrix des Systems bildet. Der Einfluss des Lignins auf die Orientierbarkeit der Cellulosekristallite der Faser wird im Abschnitt 5.5.4 anhand von Röntgenuntersuchungen untersucht.

Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von (ligninhaltigen) Regeneratfasern wird im folgenden Abschnitt der Einfluss des Lignins auf die Morphologie der Cellulose aufgezeigt. Weiterhin wird auf die Form und Verteilung des Lignins im Materialblend eingegangen, womit Annahmen über Ligninregeneration und -diffusion getätigt werden können.

### 5.5.3 Elektronenmikroskopie an NMMO-MH-Regeneratfasern

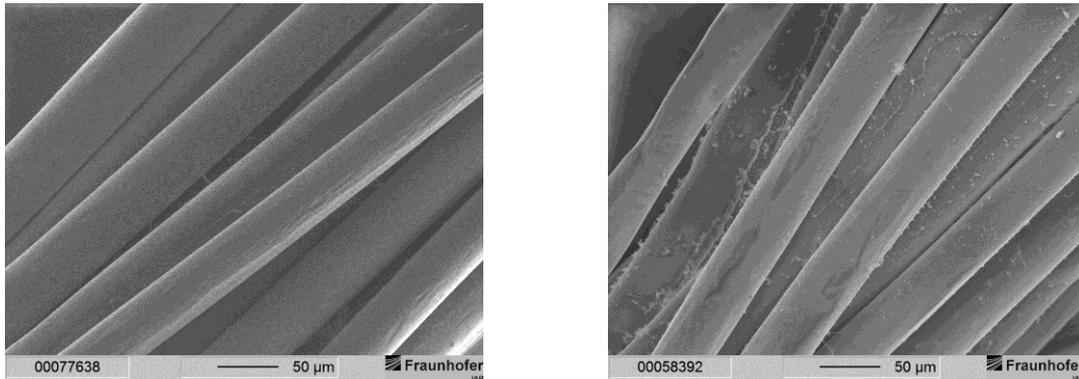
Die in Abbildung 5-42 gezeigten Bruchflächen von ungetrockneten Faserproben zeigen in Abhängigkeit des Ligningehaltes in der Faser keinen deutlichen Unterschied im Bruchverhalten.



**Abbildung 5-42 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern (nervendried) ersponnen aus NMMO-MH; links: 0 % und rechts: 32,5 % Lignin im Filament**

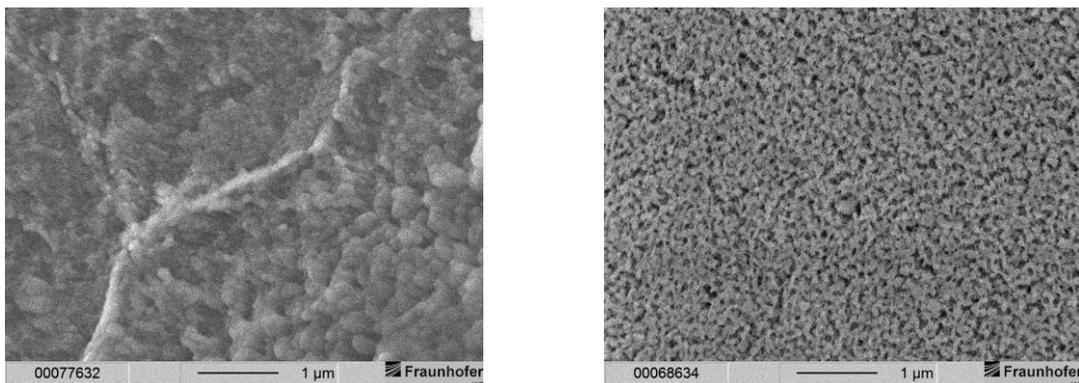
In beiden Fällen ist eine glatte Bruchfläche als Folge des spröden Bruchverhaltens zu erkennen. Die Querschnittsform der Fasern ist rund und beide Proben zeigen eine gleichmäßig mit fransenähnlichen Strukturen besetzte Außenhaut. Die Länge dieser Strukturen beträgt circa 800 nm. Einen erkennbaren Einfluss des Lignins zeigt sich in der rechten Aufnahme. Hier ist ein circa 1,5  $\mu\text{m}$  starker Mantel zu erkennen dessen Materialdichte scheinbar höher als die des Faserkernes ist. Im Vergleich zu dem kompakten, umgebenden Mantel ist die Struktur des Kernes ein gleichmäßiges, poröses Netzwerk. Der Übergang zwischen beiden Strukturen ist abrupt, wenn auch eine geringe Abnahme der Porendurchmesser hin zu dieser Grenzfläche zu verzeichnen ist. Die Abbildung 5-43 zeigt darüber hinaus,

dass unabhängig vom Ligningehalt im Filament, zum einen ein gleichmäßiger Durchmesser und zum anderen eine defektfreie Filamentoberfläche realisiert werden konnte.



**Abbildung 5-43 REM-Aufnahmen der Filamentoberflächen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern (never-dried) ersponnen aus NMMO-MH; links: 0 % und rechts 32,5 % Lignin im Filament**

Die Abbildung 5-44 zeigt die Bruchflächen (Kryo-Bruch) einer initialfeuchten, reinen Cellulose regeneratfaser und einer Regeneratfaser mit einem Ligningehalt von 32,5 %. Während die gezeigte Cellulosefaser (links) eine netzwerkähnliche Struktur aufweist, kann die der ligninhaltigen Faser (rechts) als ein poröses Netzwerk gebildet aus Partikeln beschrieben werden. Die hellen Bereiche sind der Cellulose-Lignin-Mischung und die dunklen Bereiche sind Hohlräume zuzuordnen.

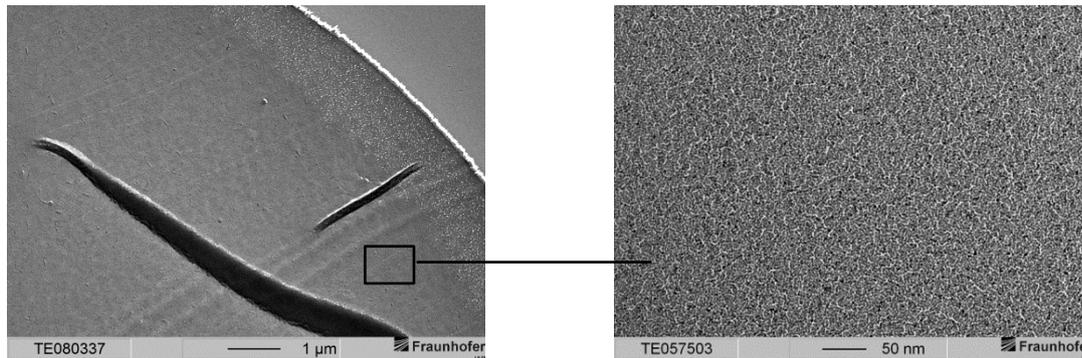


**Abbildung 5-44 REM-Querschnitt-Aufnahmen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern ersponnen aus NMMO-MH; links: 0 % und rechts 32,5 % Lignin im Filament**

Die im linken Bild abgebildete Struktur zeichnet sich durch eine hohe Materialdichte und Kompaktheit aus. Die erwartete netzwerkartige Struktur der Cellulose ist nicht leicht zu erkennen. Dagegen sind runde, partikelartige Gebilde auf der Oberfläche zu sehen, die Fibrillen(-Bündel) zugeordnet werden können. Diese wurden mechanisch während des Bruches bei der Probenpräparation aus dem Celluloseverbund herausgezogen und relaxierten im Anschluss entropiebedingt aus dem gestreckten Zustand. Im Gegensatz dazu ist die Materialdichte in der rechten Abbildung signifikant geringer. Das regelmäßige Netzwerk gebildet aus Partikeln ist nicht gefüllt und zeigt keine Phasenseparation in Form von Cellulose- bzw. Lignin-Partikel oder Agglomeraten.

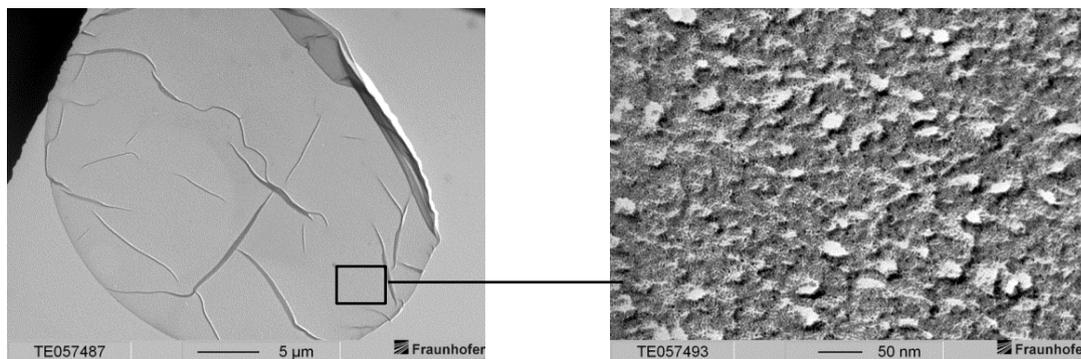
Um den Prozess der Fadenbildung bzw. die Verteilung vom im Materialverbund von Cellulose und Kraftlignin besser zu verstehen, wurden TEM-Aufnahmen von dafür hergestellten Faserdünnanschnitten angefertigt. Die in Abbildung 5-45 in unterschiedlicher Vergrößerung dargestellte Faserprobe hat einen Ligninanteil von 32,5 %. Auch die hohe Vergrößerung der Struktur im rechten Bild 5-41 zeigt keine erkennbare Separation von Cellulose und Lignin. Erkennbar im linken Bild ist ein circa 1,2 µm breiter Mantel der porös erscheint und deutlich geringere Dichte aufweist. Dies spricht für ein örtlich erhöhtes Maß an Diffusion von Lignin aus dem Filament während des Regenerations- bzw. Waschprozesses. Analog zu den REM-Aufnahmen (Abbildung 5-44) bestätigt sich die Bildung einer homogenen Netzwerkstruktur durch Regenerationsprozesse der physikalisch gemischten Komponenten. Um die

Cellulose-Lignin-Verteilung in der Netzwerkstruktur zu lokalisieren, wurde das Lignin aus einer initialfeuchten Faserprobe extrahiert und diese erneut mittels TEM (Abbildung 5-46) untersucht.



**Abbildung 5-45 TEM-Aufnahmen einer Cellulose-Lignin-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus NMMO-MH**

Zur Ligninextraktion wurde die Probe für eine Stunde bei einer Temperatur von 60 °C in wässriger NaOH-Lösung (6 % Massenanteil) gelagert. Die Fasern erschienen nach dieser Zeit farblos. Die folgenden TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5-46) zeigen im Vergleich zur ligninhaltigen Probe signifikante Unterschiede bezüglich der Strukturhomogenität. Die ligninfreie Probe (Fällungsstruktur initialfeucht) zeigt im TEM-Bild (rechts) zahlreiche Bereiche mit sehr geringer Dichte. Es scheint sich hier um gebildete Hohlräume zu handeln. Die umgebende Struktur ist mit der der ligninhaltigen Probe vergleichbar. Durch das Herauslösen des Lignins ist ferner die feinporöse Struktur der cellulosischen Komponente besser zu erkennen. Diese scheint Ligninpartikel oder Lignin-/Cellulose-Agglomerate mit einem Durchmesser von circa 50 nm zu umschließen.



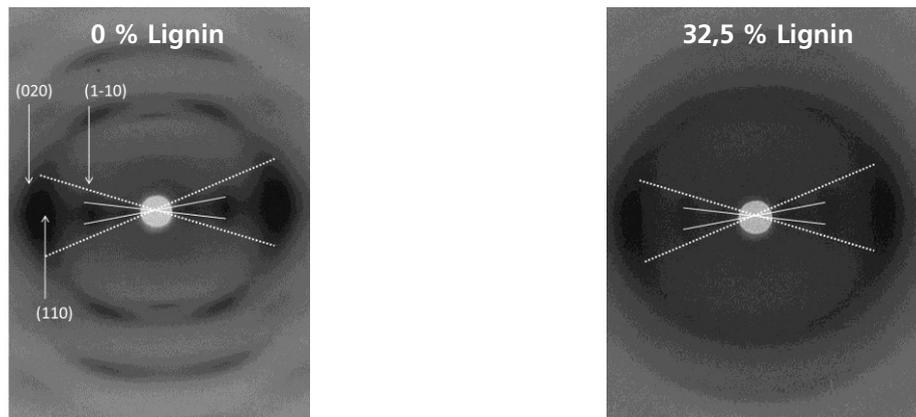
**Abbildung 5-46 TEM-Aufnahmen einer initialfeuchten Cellulose-Lignin-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus NMMO-MH; extrahiert mit NaOH<sub>aq</sub>**

Die gezeigte Struktur der Matrixphase erscheint großflächig einheitlich bezüglich der Grauwerte und es liegt nahe, dass es sich bei der gezeigten Materialkomponente nur um Cellulose handelt. Die erzeugten Hohlräume im Material sind gleichmäßig verteilt und weisen vergleichbar große Durchmesser auf. Die Behandlung mit NaOH<sub>aq</sub> konnte scheinbar qualitativ und quantitativ Lignin aus dem Materialverbund herauslösen, ganz unabhängig vom Durchmesser der Probe. Auch direkt im Kern der Probe konnten keine Orte mit punktuell hoher Elektronendichte nachgewiesen werden.

Zusammenfassend erscheint die Ligninverteilung im Kern der Faser weitgehend homogen und feindispers im Cellulosenetzwerk vorliegend.

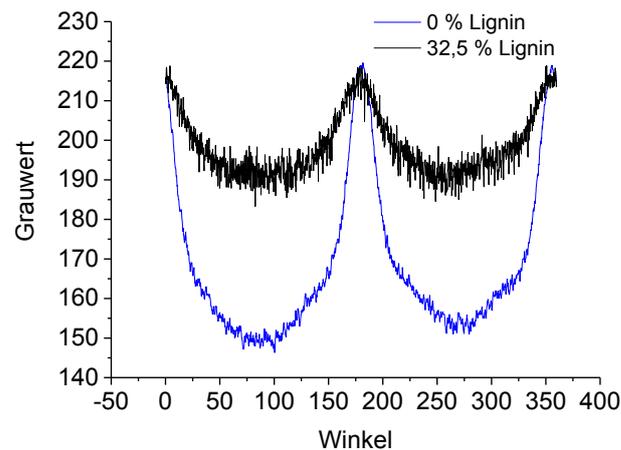
### 5.5.4 Röntgenuntersuchungen an NMMO-MH-Regeneratfasern

In den vorhergehenden Punkten konnte anhand von morphologischen Untersuchungen und mechanischer Zugprüfung gezeigt werden, dass Cellulose die faden- bzw. strukturbildende Komponente in der ligninhaltigen cellulosischen Regeneratfaser ist. Vor allem Lignin scheint während des Fadenbildungsprozesses einen Einfluss auf die Morphologie der Cellulose zu haben. So zeigen beispielsweise die morphologischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.5.3), dass mit Zunahme des Ligningehaltes die netzwerkartige Struktur der Cellulose zunehmend partikulär wird. Ob dieser Effekt Einfluss auf die Orientierbarkeit der Cellulose hat, soll nachfolgend untersucht werden. Für die qualitative Beurteilung der Orientierung der Cellulosekristallite in den NMMO-Regeneratfasern wurden WAXS-Planfilmaufnahmen angefertigt. Die Regeneratfasern wurden vor der Messung sorgsam lotrecht ausgerichtet. Die Röntgenreflexe lassen sich den in Abbildung 5-47 (links) gekennzeichneten Netzebenen zuordnen [5]. Die Cellulose in den hergestellten Regeneratfasern liegt in allen untersuchten Proben in der Cellulose II-Kristallstruktur vor.



**Abbildung 5-47 WAXS-Röntgenplanfilmaufnahmen von Regeneratfasern (NMMO-MH-System) mit einem Ligningehalt von: 0 % (links) bzw. 32,5 % (rechts); der Düsenverzug betrug DV=2**

Bezüglich der Kristallitorientierung kann kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden. Die eingestellten Düsenverzüge beider Proben waren identisch. Die Planfilmaufnahme der ligninhaltigen Probe zeigt die höchste Untergrundintensität, was die Identifikation der Reflexe und die Ermittlung der azimutalen Breiten erschwert. Diese Regeneratfaser besitzt im Vergleich die geringere Kristallinität. Mit einem identischen Düsenverzug von 2 sind die azimutalen Breiten der Röntgenreflexe der rein cellulosischen Faser und der ligninhaltigen Faser annähernd gleich groß. Durch das enthaltene Lignin sind die Reflexe jedoch deutlich schwächer. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Lignin amorph und unorientiert vorliegt. Dieser amorphe Anteil überlagert sich mit dem amorphen Celluloseanteil und ist schwierig von diesem zu unterscheiden. Die in den Planfilmaufnahmen eingezeichneten Hilfslinien deuten auf eine identische Kristallitorientierung hin, da die Öffnungswinkel der (020) bzw. (110)- und (1-10)-Reflexe vergleichbar groß sind. Im Fall der ligninhaltigen Probe konnte der (1-10)-Reflex nur durch Steigerung des Bildkontrastes und starker Vergrößerung von der amorphen Untergrundintensität unterschieden werden. Des Weiteren ist zu bemerken, dass der Öffnungswinkel des (1-10)-Reflexes deutlich geringer ist als die der (020)- bzw. (110)-Reflexe. Diese Beugungsebene konnte damit besser orientiert werden. Die Aufnahmen konnten zeigen, dass Cellulosekristallite auch mit einem hohen Ligningehalt im Filament in erster Näherung analog zur rein cellulosischen Faser durch den Spinnprozess in Faserrichtung orientiert werden konnten.



**Abbildung 5-48** Azimutale Scans der (1-10)-Reflexe der Röntgenplanfilm-Aufnahmen von Regeneratfasern (NMMO-MH-System) mit unterschiedlichen Ligningehalten; der Düsenverzug betrug DV=2

Mit Blick auf die Orientierung der Cellulosekristallite zeigt die Abbildung 5-48 die azimutalen Scans der jeweiligen (1-10)-Reflexe. Der geringe Einfluss des Lignins auf die Orientierung der Kristallite wird verdeutlicht durch die unwesentlichen Unterschiede der Halbwertsbreiten dieser Kurven. Während der Orientierungsgrad OG der Cellulosefaser 0,77 beträgt, reduziert sich dieser auf 0,73 wenn der

$$OG = \frac{180^\circ - HWB [^\circ]}{180^\circ} \quad (9)$$

Ligningehalt auf 32,5 % steigt. Bei identischem Düsenverzug verringert das sterisch anspruchsvolle Lignin nur wenig die Orientierbarkeit der Kristallite, was zu der beobachteten geringfügigen Reduzierung des E-Moduls führt.

## 5.6 Spinnversuche und Fasereigenschaften aus ionischen Flüssigkeiten

Die Löseversuche von Cellulose-Lignin-Mischungen in den ionischen Flüssigkeiten EmimAc und BmimChc (siehe Abschnitt 5.2) bestätigen deren gutes Lösevermögen. Im nun folgenden Abschnitt soll anhand von IL-Modellsystemen gezeigt werden welchen Einfluss das anteilmäßige Verhältnis von Cellulose zu Lignin in der Spinnlösung auf das Spinnverhalten und die Eigenschaften der daraus prozessierten Fasern haben. Für die Spinnversuche gemäß Abschnitt 4.1.10 wurden mit dem jeweiligen Lösungsmittel Spinnlösungen mit einem Feststoffanteil von 15 % hergestellt. Des Weiteren wurden Parameter Temperaturführung oder Düsenverzug für jede untersuchte Lösung konstant gehalten. In einigen Fällen war es dennoch nötig, Anpassungen bezüglich der Parameter vorzunehmen, um einen stabilen Spinnversuch zu realisieren, worauf dann im Einzelnen eingegangen wird.

### 5.6.1 Modellsystem EmimAc

#### 5.6.1.1 Zusammensetzung der Regeneratfaser

Die Spinnversuche gemäß Abschnitt 4.1.10 mit den mechanischen Mischungen von Cellulose und Lignin (Modellsysteme) erfolgten mit einem konstanten Feststoffgehalt von 15 %, wobei die Zusammensetzung der Cellulose-Lignin-Mischung von 0 % Lignin/ 15 % Cellulose bis zu einem Maximum von 7,5 % Lignin/ 7,5 % Cellulose variiert wurde. Eine Gegenüberstellung der Zusammensetzung (Feststoffanteile) in der Lösung und der Zusammensetzung der ersponnenen Fasern als Ergebnis einer Elementaranalyse ist in Tabelle 20 gegeben. Deutlich wird, dass ein beträchtlicher Ligninanteil nicht ausfällt, sondern im Fällbad verbleibt. So führt eine Zusammensetzung von 50 % Lignin und 50 % Cellulose als Feststoff in der Spinnlösung zu einem Faden, der circa 75 % Cellulose und 25 % Lignin enthält. Dabei korreliert der ansteigende Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalt mit dem Anstieg des Ligninanteils. Auffällig ist der, im Vergleich zum reinen Lignin (0,08 % N-Gehalt), erhöhte Stickstoffgehalt mit ansteigendem Ligninanteil in der Faser. Dies spricht, trotz intensiver Wäsche, für den Verbleib von Lösungsmittelsuren in der finalen Faser.

**Tabelle 20 Zusammensetzung der Spinnlösung und daraus resultierende Zusammensetzung der Regeneratfaser**

Zusammensetzung der Lösung (Cell/Lig)	Zusammensetzung der Faser (Cell/Lig)	Elementaranalyse Faser			
		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
<b>15 % Cellulose</b>	100 % Cellulose 0 % Lignin	39,75 $\pm$ 0,071	6,39 $\pm$ 0,028	0,11 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0
<b>14,5 % Cellulose 0,5 % Lignin</b>	96,7 % Cellulose 3,3 % Lignin	41,28 $\pm$ 0,021	6,36 $\pm$ 0,056	0,13 $\pm$ 0,007	0,0 $\pm$ 0,0
<b>12 % Cellulose 3 % Lignin</b>	92,6 % Cellulose 7,4 % Lignin	45,88 $\pm$ 0,042	6,22 $\pm$ 0,056	2,49 $\pm$ 0,021	0,16 $\pm$ 0,0
<b>9,3 % Cellulose 5,7 % Lignin</b>	81,6 % Cellulose 18,6 % Lignin	48,31 $\pm$ 0,042	6,23 $\pm$ 0,042	0,53 $\pm$ 0,042	0,2 $\pm$ 0,014
<b>7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin</b>	74,8 % Cellulose 25,2 % Lignin	50,5 $\pm$ 0,318	6,08 $\pm$ 0,049	0,61 $\pm$ 0,007	0,3 $\pm$ 0,007

### 5.6.1.2 Mechanische Eigenschaften

Tabelle 21 listet die mechanischen Kennwerte von ligninhaltigen aus EmimAc ersponnenen Endlosfilamenten in Abhängigkeit des Cellulosegehaltes und des eingestellten Düsenverzuges auf. Die verarbeiteten Lösungen enthielten 0 %; 0,5 %; 3 % und 7,5 % Kraftlignin. Bei guter Prozessstabilität war es möglich, Spinnlösungen mit einem Ligninanteil von bis zu 7,5 % mit dem Luftspaltspinnverfahren zu Endlosfilamenten umzuformen.

**Tabelle 21 Mechanische Kennwerte ligninhaltiger cellulosischer Fasern ersponnen aus EmimAc und einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % in der Spinnlösung**

Zusammen- setzung der Lösung (Cell/Lig)	Zusammen- setzung der Faser (Cell/Lig)	Feinheit [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	Bruchdehnung [%]	Düsenverzug
<b>15 % Cellulose</b>	100 % Cellulose 0 % Lignin	60,9 ± 7,4	13,9 ± 0,9	662 ± 44	19,5 ± 3,2	0,4
<b>14,5 % Cellulose 0,5 % Lignin</b>	96,7 % Cellulose	24,8 ± 3,5	17,2 ± 2,0	858 ± 100	17,1 ± 5	1
	3,3 % Lignin	11,8 ± 3,7	16,9 ± 3,0	1058 ± 188	6,7 ± 2	2
		9,2 ± 2,3	21,7 ± 7,1	1311 ± 372	6,6 ± 1,9	3
<b>12 % Cellulose 3 % Lignin</b>	87,7 % Cellulose	18 ± 0,3	13,7 ± 0,8	640 ± 22	32,3 ± 4	2
	22,3 % Lignin	10,7 ± 0,2	18,4 ± 0,9	878 ± 36	17,4 ± 3,1	3
<b>7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin</b>	74,8 % Cellulose 25,2 % Lignin	14,8 ± 1,6	16,9 ± 1,2	827 ± 41	6,5 ± 1,0	2

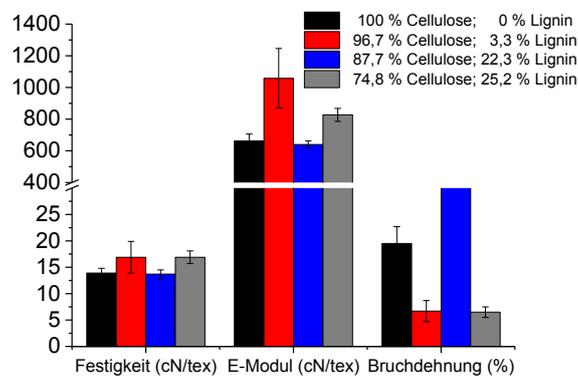
Das Spinnverhalten der rein cellulosischen Lösung stellte in dieser Untersuchungsreihe eine Besonderheit dar, als dass ein stabiler Spinnprozess kaum erreichbar war. Dabei konnte die reine Celluloselösung durch direktes Extrudieren in das Koagulationsbad mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 m/min stabil prozessiert werden. Dies entspricht einem Düsenverzug von 0,4. Das schrittweise Erhöhen der Spinnlösungstemperatur von 35 °C auf 95 °C ergab eine stete Intensivierung der Kapillarbrüche bis hin zum Totalabriss des Filamentstranges. Die Temperaturerhöhung auf 95 °C führte gleichzeitig zu einer Reduzierung der „Beads-on-a-string“-Morphologie [94] der Filamente im Luftspalt auf ein mit dem bloßem Auge nicht mehr wahrnehmbares Maß. Mit eingetauchter Düse (kein Luftspalt) konnten keine höheren Düsenverzüge als 0,4 eingestellt werden und führten zum totalen Abriss der Filamente. Die Literatur [52] zeigt eine Faser, hergestellt aus einer vergleichbaren Spinnlösung, die den gleichen Festigkeitswert zeigt. Es sei jedoch erwähnt, dass diese mit dem Luftspaltspinnverfahren bei dem (maximalen) Düsenverzug von rund 3 hergestellt wurde und ein Titer von 44,4 dtex bestimmt wurde.

Ein bereits geringer Ligninanteil von 0,5 % in der Spinnlösung ermöglicht das Prozessieren der Spinnlösung nach dem Luftspaltspinnverfahren, wobei ein maximaler Düsenverzug von 3 realisiert werden konnte. Die gleichen Düsenverzüge konnten auch mit einem Ligninanteil von 3 % in der Spinnlösung eingestellt werden. Beide Lösungen zeichneten sich bei den rheologischen Untersuchungen als deutlich höher viskos aus als die reine cellulosische Lösung und zeigen auch signifikant höhere Speichermoduli. Auch reduziert sich die Temperaturabhängigkeit des Dämpfungsfaktors  $\tan \delta$  von dieser Lösungen beträchtlich gegenüber der ligninfreien Lösung. Der durch das Lignin erhöhte elastische Anteil der Spinnlösungen ist demnach essenziell für die Stabilität der Spinnprozesse.

Tabelle 22 Versuchsbedingungen beim Spinnversuch

Anteil (Cellulose/Lignin) in der Spinnlösung [%]	Düsen-Temperatur [°C]
15 % Cellulose	95
14,5 % Cellulose/ 0,5 % Lignin	95
12,0 % Cellulose/ 3,0 % Lignin	50
7,5 % Cellulose/ 7,5 % Lignin	45

Mit zunehmender Substitution von Cellulose durch Lignin in der Spinnlösung verringerte sich die Spinnstabilität (Anzahl der Filamentbrüche steigt), als auch die Nassfestigkeit des Garns, was eine weitere Erhöhung des Ligninanteils auf Werte über 7,5 % in der Spinnlösung ausschloss. Dieses Verhalten entspricht den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen, als dass der elastische Anteil dieser Lösung (7,5 % Cellulose/ 7,5 % Lignin) so gering ist, dass der überwiegend viskose Charakter der Spinnlösung eine nur geringe Orientierung der Cellulosemoleküle im Luftspalt ermöglicht. Die aufgebrachte Orientierung verringert sich durch die kurze Relaxationszeit der Lösung noch im Luftspalt.



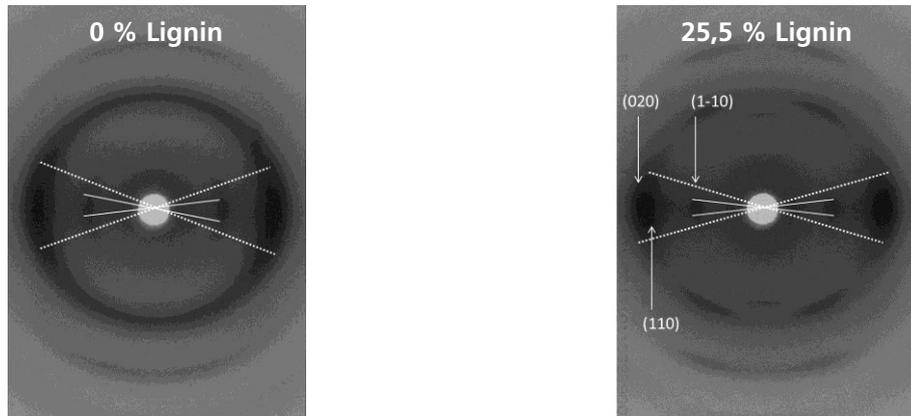
**Abbildung 5-49 Mechanischen Kennwerte von EmimAc-Regeneratfasern als Funktion des Ligninanteils; Düsenverzug: 0,4 bzw. 2 (ligninhaltige Lösungen)**

Tabelle 21 und Abbildung 5-49 ermöglichen die Interpretation der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von Düsenverzug und Ligninanteil. Je höher der realisierte Düsenverzug desto geringer ist die ermittelte Bruchdehnung. Bemerkenswert ist der Anstieg der Bruchdehnung bei konstantem Düsenverzug mit der Erhöhung des Ligninanteils von 3 % auf 22 % im Filament. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Düsenverzug die Werte der Festigkeit und des E-Moduls ansteigen. Der Einfluss des Lignins zeigt sich beim Vergleich der Faserkennwerte bei konstantem Düsenverzug. Mit dem Anstieg des Ligningehaltes nehmen diese Werte ab. Während das Verspinnen der reinen Celluloselösung, aufgrund fehlender oder unzureichender Orientierung der Polymerketten im Luftspalt zu einem instabilen Spinnprozess führt, scheint das Lignin die Kettenmobilität der Cellulose zu erhöhen und so eine Orientierung in Faserrichtung zu ermöglichen. Was sich positiv auf den Prozess auswirkt, ist nachteilig für die finalen mechanischen Kennwerte. Geht man davon aus, dass sich das Lignin in den amorphen Bereichen der Cellulose befindet, können diese aus sterischen Gründen im Zugversuch ab einem Ligninanteil von 22 % immer weniger verstreckt werden, was ab diesem Wert zu einer Abnahme der Bruchdehnung führt.

### 5.6.1.3 Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus dem EmimAc-Modellsystem

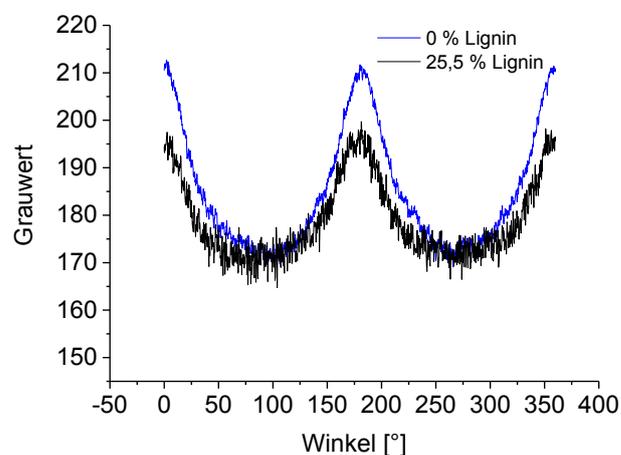
Analog zu dem untersuchten Lösungsmittel-System NMMO-MH soll im Folgenden anhand von Röntgenplanfilmaufnahmen untersucht werden, ob durch die Anwesenheit von Lignin im Filament zusätzlich ein Einfluss auf die Kristallorientierung festzustellen ist. Die Röntgenreflexe lassen sich den in

Abbildung 5-50 (rechts) gekennzeichneten Netzebenen der Cellulose II zuordnen. Die Cellulose in den hergestellten Regeneratfasern liegt in allen untersuchten Proben in der Cellulose II-Kristallstruktur vor.



**Abbildung 5-50 WAXS-Planfilm-Aufnahmen von Regeneratfasern (EmimAc-System); 100 % Cellulose DV=0,4 (links) und 74,5 % Cellulose/25,5 % Lignin DV=2 (rechts)**

Mit dem Spinnprozess geht die Umwandlung von Cellulose I in die Cellulose II-Modifikation einher. Die Aufnahme der ligninhaltigen Probe zeigt eine uniaxiale Textur, was eine Folge der Orientierung der kristallinen Celluloseanteile in Verzugsrichtung durch den Spinnprozess ist. Die Orientierung der Celluloseanteile der beiden Proben kann in grober Näherung anhand des (eingezeichneten) azimutalen Öffnungswinkels der äquatorialen Hauptinterferenzen der kristallinen Cellulose II beurteilt werden. Die sehr ähnlichen Öffnungswinkel sprechen dafür, dass die Celluloseanteile in beiden Proben ähnlich orientiert sind. Das heißt die mit geringem Düsenverzug ersponnene Celluloseprobe ist ähnlich orientiert wie die bei höherem Abzug ersponnene ligninhaltige Faserprobe. Die Auswertung von azimutalen Scans der (1-10)-Interferenzen (Abbildung 5-51) bestätigen diese Vorstellung.



**Abbildung 5-51 Azimutale Scans der (1-10)-Reflexe der Röntgenplanfilm-Aufnahmen von Regeneratfasern (EmimAc-System) mit unterschiedlichen Ligningehalten und Düsenverzügen; DV=0,4 (0 % Lignin); DV=2 (25,5 % Lignin)**

Die aus den Halbwertsbreiten dieser Scans gewonnenen Orientierungsgrade sind mit 0,681 (0 % Lignin) und 0,691 (25,5 % Lignin) in erster Näherung gleich. Das insgesamt niedrige Orientierungsniveau im Vergleich zum NMMO-System ist durch die geringeren Relaxationszeiten der Polymere im EmimAc-System erklärbar. Insgesamt lassen die Röntgenuntersuchungen (Abbildung 5-51) den Schluss zu, dass die orientierungsvermindernde Wirkung des Lignins durch einen höheren Düsenabzug ausgeglichen werden kann.

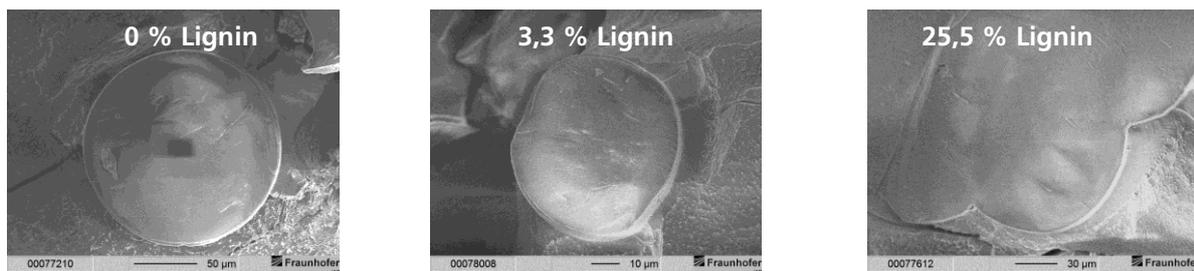
### 5.6.1.4 Elektronenmikroskopie an EmimAc-Regeneratfasern

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM und TEM siehe 5.5.3) an Cellulose-Regeneratfasern aus dem NMMO-MH-Modellsystem mit unterschiedlichem Ligningehalt in der finalen Faser zeigen einen deutlichen Effekt des Lignins auf die Morphologie der fadenbildenden Komponente Cellulose. Im folgenden Abschnitt soll analog der Einfluss des Lignins auf die Strukturbildung hinsichtlich der Fällungsstruktur/ Morphologie im Lösungsmittel EmimAc untersucht werden. Dazu wurden REM-Aufnahmen von initialfeuchten Regeneratfasern angefertigt. Die in

Abbildung 5-52, Abbildung 5-53 und

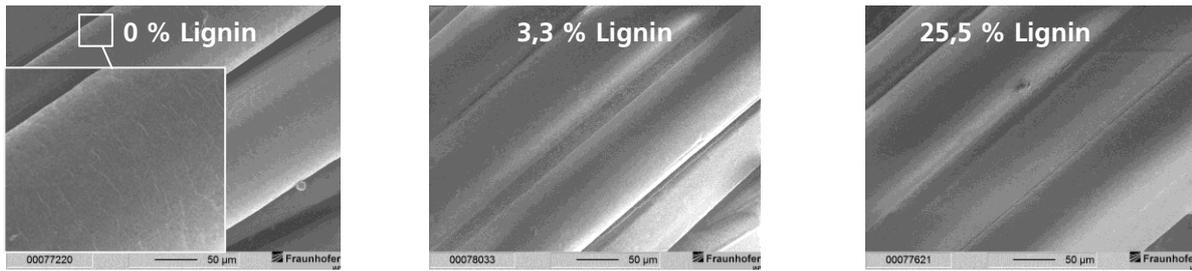
Abbildung 5-54 gezeigten Fasern haben einen Ligningehalt von 0 %; 3,3 % bzw. 25,5 %. Bei den ligninhaltigen Proben wurde der Düsenverzug konstant bei einem Wert von 2 gehalten. Die reine Cellulosefaser wurde mit einem Düsenverzug von 0,4 ersponnen. Die reine Cellulose-Spinnlösung wurde direkt in das Koagulationsbad extrudiert, während die ligninhaltigen Spinnlösungen nach dem Luftspaltspinnverfahren prozessiert wurden. REM-Aufnahmen der initialfeuchten Fasern mit unterschiedlichem Ligningehalt sind in

Abbildung 5-52 gegenübergestellt. Die Aufnahme der Bruchmorphologie der rein cellulosischen Faser (links) zeigt einen kreisrunden Faserquerschnitt und eine homogene Bruchfläche. Dies deutet auf ein sprödes Bruchverhalten hin. Die Faserquerschnitte der Fasern mit 3,3 % bzw. 25,5 % Lignin im Filament weichen zunehmend von der runden Form ab. Die Filamente mit dem höchsten Ligningehalt konnten aufgrund der starken Verklebung nicht vereinzelt werden. Die ligninhaltigen Proben sind allerdings hinsichtlich der Homogenität der Bruchfläche und dem Bruchverhalten mit dem der rein cellulosischen Probe vergleichbar.



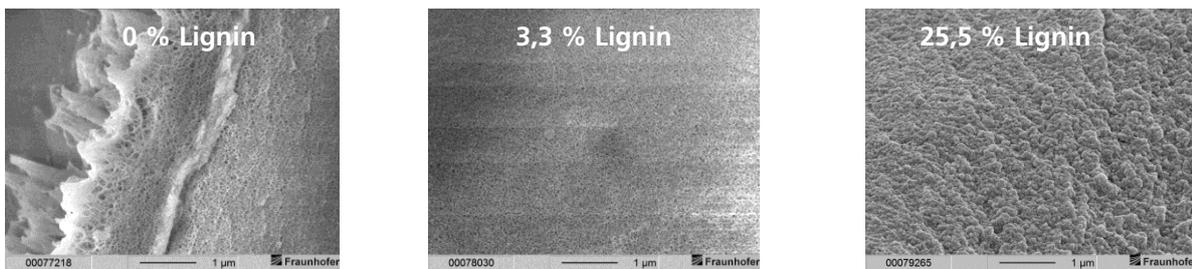
**Abbildung 5-52 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern (initialfeucht) ersponnen aus EmimAc**

Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch bei der Betrachtung der Faseroberflächen (Abbildung 5-53). Während die Oberflächen der ligninhaltigen Fasern glatt und homogen sind, erscheint die Oberfläche der rein cellulosischen Faser rau und schuppig. In der Literatur [52] wird EmimAc als ein Celluloselösungsmittel mit schlechten Verarbeitungsmerkmalen beschrieben. So wird bei dem direkten Extrudieren in ein Fällbad durch die harte Cellulosefällung eine verfestigte Filamenthülle (flüssiger Kern) gebildet, die infolge von Dehnung teleskopartig bricht. Im hier gezeigten Fall ist das wahrscheinlich die Ursache für die schuppige Oberflächenmorphologie. Die gezeigten Fasern in Abbildung 5-53 (mittig) haben einen Durchmesser von rund 105 µm (initialfeuchte Faser mit 3,3 % Lignin). Aufgrund der unregelmäßigen Geometrie ist der Durchmesser der Faser mit einem Ligningehalt von 25,5 % (rechte Abbildung) schwer bestimmbar, liegt jedoch im Mittel bei einem Wert von 427 µm. Die Struktur legt nahe, dass es sich um mehrere intensiv miteinander verklebte Einzelfilamente handelt, deren Einzeldurchmesserbestimmung aufgrund der hohen Deformation nicht aussagekräftig ist. Der signifikant geringere Düsenverzug bei der Verspinnung der reinen Celluloselösung resultierte in einem Faserdurchmesser von rund 154 µm. Die unterschiedlichen Faserdurchmesser sind natürlich vom Quellungsgrad der initialfeuchten Faser abhängig. Als Funktion des Cellulose- bzw. Ligningehaltes ist zu vermuten, dass bei konstantem Düsenverzug mit ansteigendem Ligningehalt in der Faser der Quellungsgrad zunimmt.



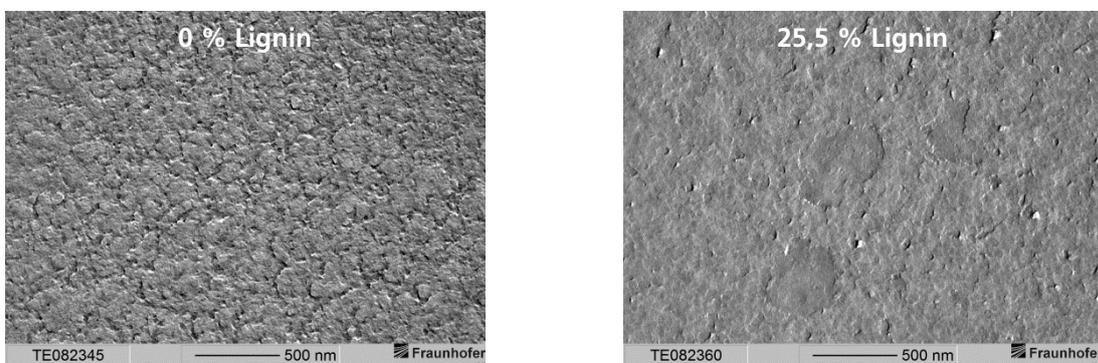
**Abbildung 5-53 REM-Aufnahmen der Faseroberflächen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern ersponnen aus EmimAc**

In Abhängigkeit des Ligningehaltes im Filament wurden unterschiedliche Oberflächenmorphologien realisiert. Einen Einblick in die Morphologie der Cellulose in Abhängigkeit des Ligningehaltes zeigt die Abbildung 5-54. Analog zu der cellulosischen NMMO-MH-Regeneratfaser (vgl. Abbildung 5-42) zeigt die linke Aufnahme eine grobporöse, fransenartige Strukturierung des Faserrandes. Dessen Dicke beträgt circa 0,8 µm bis 1 µm. Die Porendurchmesser nehmen mit dem Abstand zum Rand ab und bleiben dann ab einer Schichtdicke von rund 3 µm annähernd konstant. Das gleiche Phänomen konnte auch bei den ligninhaltigen Regeneratfasern beobachtet werden. Mit Zunahme des Lignins ist zudem eine Änderung von der netzwerkähnlichen Cellulosestruktur hin zu einem Netzwerk gebildet aus Partikeln zu beobachten.



**Abbildung 5-54 REM-Aufnahmen der Querschnittsfläche von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern ersponnen aus EmimAc**

Die vollständige Ausfällung des Lignins im Filament ist erst mit der vollständigen Abwesenheit von EmimAc vollendet. Anders als bei der Cellulose kann noch gelöstes Lignin durch die (partikelförmige) Netzwerkstruktur der Cellulose diffundieren und ausgewaschen werden. Durch die Variation des Ligningehaltes in der Faser bzw. in der Spinnlösung (konstanter Gesamtfeststoffgehalt) kann das Eigenschaftsprofil der resultierenden Faser im EmimAc-Modellsystem eingestellt werden. Mit Ausnahme der beobachteten Verklebungen mit hohem Ligningehalt sind die morphologischen Strukturänderungen mit denen des NMMO-Lösungsmittelsystems vergleichbar.



**Abbildung 5-55 TEM-Aufnahmen einer Cellulose-(Lignin)-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus EmimAc**

Die TEM-Aufnahmen von initialfeuchten Dünnschnittproben in Abbildung 5-55 zeigen sowohl in der Cellulosefaser als auch in der ligninhaltigen Faser Bereiche mit hoher Materialdichte. Beide Proben sind sehr inhomogen hinsichtlich der Materialdichteverteilung. Ein möglicher Grund könnte der schlechten Lösungszustand (gelartige Cellulose) der Spinnlösungen sein. Wie von Hauru et al. [52] vermutet, sind die Kerne der Filamente (in beiden Fällen) während der Fällung noch als gelartig zu beschreiben und zeichnen sich durch einen geringe Gelstärke aus. Durch Scherprozesse in der Spinnpumpe, im Düsenkanal und beim Verstrecken des Filamentes wird das Gel in unterschiedlich große Gelpartikel geteilt. Die Aufnahmen sprechen für einen Regenerationsprozess, bei dem diese Gelpartikel regenerieren und die finale Faser aus einem Gemenge von Cellulosepartikeln gebildet wird. In den Netzwerkbereichen der Cellulose ist das Lignin fein dispergiert eingelagert.

## 5.6.2 Modellsystem BmimChc

### 5.6.2.1 Zusammensetzung der Regeneratfasern

Im Rahmen der Spinnversuche bei denen der Gesamtfeststoffanteil stets 15 % betrug, konnte mit dem BmimChc-Modellsystem bei einem in der Spinnlösung eingestellten Ligninanteil von 50 % bezüglich des Gesamtfeststoffanteils ein Ligningehalt von 25,5 % in der Faser festgestellt werden. In Tabelle 23 sind die Zusammensetzungen der Regeneratfasern aufgetragen. Dabei korreliert der ansteigende Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalt mit dem Anstieg des Ligninanteils. Mit ansteigendem Ligninanteil in der Spinnlösung ist festzustellen, dass der Ligninanteil in der Faser zunehmend von der Zusammensetzung in der Spinnlösung abweicht. Dieser Ligninverlust beim Spinnversuch bestätigt die Befunde aus dem Abschnitt 5.2.6. Auffällig ist der, im Vergleich zum reinen Lignin (0,08 % N-Gehalt), erhöhte Stickstoffgehalt mit ansteigendem Ligninanteil in der Faser. Dies spricht, trotz intensiver Wäsche, für den Verbleib von Lösungsmittels Spuren in der finalen Faser. Im Vergleich zum NMMO-Modellsystem (Tabelle 18) ist der durchschnittliche Stickstoffgehalt bei gleichem Cellulose/Lignin-Verhältnis annähernd doppelt so hoch. Da in BmimChc zwei Stickstoffatome gebunden sind, ist der Verbleib an Lösungsmittel in der Faser vergleichbar hoch.

**Tabelle 23 Zusammensetzung von Spinnlösung und daraus resultierende (chemische) Zusammensetzung der Regeneratfaser**

Zusammensetzung der Lösung (Cell./Lig.)	Zusammensetzung der Faser (Cell./Lig.)	Elementaranalyse Faser			
		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
<b>15 % Cellulose</b>	100 % Cellulose 0 % Lignin	42,45 $\pm$ 0,084	6,52 $\pm$ 0,014	0,08 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0
<b>14,5 % Cellulose 0,5 % Lignin</b>	95,6 % Cellulose 4,4 % Lignin	43,5 $\pm$ 0,007	6,07 $\pm$ 0,028	0,28 $\pm$ 0,007	0,06 $\pm$ 0,007
<b>12,0 % Cellulose 3,0 % Lignin</b>	91,6 % Cellulose 8,4 % Lignin	43,0 $\pm$ 0,162	6,06 $\pm$ 0,028	0,26 $\pm$ 0,0	0,04 $\pm$ 0,0
<b>9,3 % Cellulose 5,7 % Lignin</b>	81,6 % Cellulose 18,6 % Lignin	48,18 $\pm$ 0,028	6,34 $\pm$ 0,028	0,35 $\pm$ 0,014	0,21 $\pm$ 0,04
<b>7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin</b>	74,5 % Cellulose 25,5 % Lignin	49,75 $\pm$ 0,035	6,13 $\pm$ 0,014	0,39 $\pm$ 0,014	0,38 $\pm$ 0,007

### 5.6.2.2 Mechanische Eigenschaften

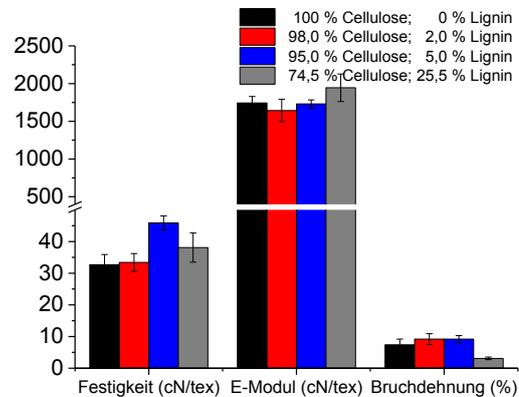
Im vorliegenden Abschnitt soll anhand von physikalischen Mischungen von Cellulose und Lignin gelöst in BmimChc (Modellsystem BmimChc), die als Modellignocellulose dienen sollen, der Einfluss des Lignins auf die Fasereigenschaften untersucht werden. Die Spinnversuche erfolgten gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.1.10. In diesem Abschnitt wird auf Aspekte wie Spinnstabilität und Fasereigenschaften in Abhängigkeit vom Ligningehalt in der Spinnlösung und den Spinnprozessparametern eingegangen.

**Tabelle 24 Mechanische Kennwerte ligninhaltiger cellulosischer Fasern ersponnen aus BmimChc**

Zusammen- setzung der Lösung (Cell./Lig.)	Zusammen- setzung der Faser (Cell./Lig.)	Feinheit [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	Bruchdehnung [%]	Düsenverzug
15 % Cellulose	<b>100 % Cellulose 0 % Lignin</b>	12,9 ± 0,8	32,7 ± 3,2	1743 ± 86	7,4 ± 1,8	2
		8,5 ± 1,1	33,5 ± 4,2	1811 ± 130	5,7 ± 1,4	3
		4,6 ± 0,6	40,3 ± 7,5	2032 ± 314	4,7 ± 1,1	6
		3,6 ± 0,6	41,8 ± 9,4	2145 ± 396	4,6 ± 1,1	7,7
14,5 % Cellulose 0,5 % Lignin	<b>98,0 % Cellulose 2,0 % Lignin</b>	3,1 ± 0,5	40,0 ± 7,3	2127 ± 506	4,1 ± 1,1	9,6
		7,7 ± 0,2	24,7 ± 1,5	1295 ± 72	10,6 ± 2,2	1,4
		5,3 ± 0,2	33,4 ± 2,8	1643 ± 148	9,2 ± 1,7	2,1
12 % Cellulose 3 % Lignin	<b>95,0 % Cellulose 5,0 % Lignin</b>	3,4 ± 0,7	27,0 ± 4,8	1076 ± 246	10,2 ± 1,9	4,2
		6,3 ± 0,2	40,5 ± 2,4	1485 ± 102	11,1 ± 1,3	1,4
		4,5 ± 0,3	45,9 ± 2,2	1731 ± 53	9,2 ± 1,1	2,1
7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin	<b>74,5 % Cellulose 25,5 % Lignin</b>	2,5 ± 0,3	46,2 ± 4,8	1669 ± 158	8,1 ± 0,6	3,5
		3,0 ± 0,3	38,8 ± 5,6	1550 ± 221	7,7 ± 1,8	4,2
		4,4 ± 0,4	38,1 ± 4,6	1945 ± 182	3,1 ± 0,4	2

Tabelle 24 zeigt die mechanischen Kennwerte von (ligninhaltigen) Endlosfilamenten hergestellt mit BmimChc als Lösungsmittel in Abhängigkeit des Cellulosegehaltes und des eingestellten Düsenverzuges. Bezüglich der Prozessstabilität war es möglich, Spinnlösungen mit einem Ligninanteil von 0 % bis zu 7,5 % mit dem Luftspaltspinnverfahren zu Endlosfilamenten umzuformen. Eine weitere Erhöhung des Ligninanteils in der Spinnlösung wurde aufgrund zunehmender Instabilitäten während des gesamten Spinnprozesses für das Prozessieren ausgeschlossen. Eine geringere Verstreckbarkeit im Luftspalt wurde vermehrt ab einem Ligninanteil von über 3 % in der Spinnlösung beobachtet. Bemerkenswert ist das durchgängig hohe Niveau von Festigkeit (30-40 cN/tex) und Modul (1000-2000 cN/tex) bei Bruchdehnungen bis zu circa 10 %. Das Spinnverhalten der Celluloselösung bei einer Massetemperatur von 110 °C (1,6 bar Düsendruck) kann als stabil beurteilt werden. Bei dieser Temperatur reduzierte sich die „Beads-on-a-string“ [94] Morphologie der Filamente im Luftspalt auf ein Minimum. Der Düsenverzug konnte bis auf einen Wert von 9,6 stabil eingestellt werden. Mit der Erhöhung des Ligninanteils in der Spinnlösung auf 0,5 % bzw. 3 % reduzierte sich der maximal mögliche Düsenverzug auf einen Wert von 4,2. Die Spinnlösung mit 7,5 % Ligninanteil konnte bei einem konstanten Düsendruck von 23 bar bei einer Spinnlösungstemperatur von 57 °C prozessiert werden und zeichnete sich durch vermehrte Kapillarbrüche an der Düse aus. Der höchste stabil einstellbare Düsenverzug betrug 2. Tabelle 24 erlaubt die Interpretation der mechanischen Kennwerte unterschiedlich verstreckter, ligninhaltiger Cellulosefasern in Abhängigkeit der ermittelten Bruchdehnungen. Erwartungsgemäß sinkt die Bruchdehnung mit Zunahme des Düsenverzuges. Die Abbildung 5-56 zeigt Festigkeit, E-Modul und Bruchdehnung der Fasern mit unterschiedlichem Ligningehalt als Balkendiagramm. Der Vergleich der rein cellulosischen Faser mit den ligninhaltigen Proben (2 % bzw. 5 % Lignin in der Faser) zeigt einen tendenziellen Anstieg der

Bruchdehnung bei einem konstanten Düsenverzug von 2. Eine Ausnahme bildet die Faserprobe mit einem Ligningehalt von 25,5 %. Die ermittelte Bruchdehnung (3,1 %) ist nur annähernd halb so groß wie die der entsprechenden Cellulosefaser. Ab einem Ligningehalt in der Faser von 5 % ist ein Trend zu geringeren Bruchdehnungswerten und höheren E-Moduli zu verzeichnen.



**Abbildung 5-56 Mechanischen Kennwerte von BmimChc-Regeneratfasern als Funktion des Ligninanteils; Düsenverzug 2**

Betrachtet man die hergestellten Fasern mit jeweils gleicher Zusammensetzung, ist allgemein festzustellen, dass mit zunehmendem Düsenverzug die Werte der Festigkeit und des E-Moduls ansteigen. Ferner ist mit ansteigendem Ligningehalt bei konstantem Düsenverzug ein tendenzieller Anstieg der Festigkeitswerte zu erkennen. Bei dem Vergleich von der rein cellulosischen Faser mit einer ligninhaltigen Faser (5 % Lignin im Filament) ist ein um rund 30 % höherer Festigkeitswert und ein vergleichbar hoher E-Modul festzustellen. Eine weitere Erhöhung des Ligninanteils in der Faser auf 25,5 % resultiert in einem um rund 17 % reduzierten Festigkeitswert. Des Weiteren ist zu bemerken, dass der Anstieg der Kennwerte mit dem Düsenverzug nicht permanent verläuft, sondern offensichtlich je nach Spinnlösungszusammensetzung unterschiedliche Grenzwerte zeigt, bei denen die Faserkennwerte wieder abnehmen. Mit der Zunahme des Ligningehaltes in der Spinnlösung ist eine Verschiebung des maximal einstellbaren Düsenverzuges hin zu kleineren Werten verbunden, was mit der gleichzeitigen Erhöhung des effektiven Düsenverzuges bezogen auf den Celluloseanteil zu erklären ist. Während sich die Werte der Festigkeit der reinen Cellulosefasern erst im Bereich der Düsenverzüge von 7,7 bis 9,6 reduzieren, ist dieser Effekt der Überreckung bei der ligninhaltigen Faser (5 % Lignin im Filament) bereits in einem DV-Bereich von 3,5 bis 4,4 zu beobachten. Wie eingangs erwähnt konnte im Fall von 7,5 % Ligninanteil als Grenzigninkonzentration in der Spinnlösung kein DV größer als 2 realisiert werden. Mit den Erkenntnissen aus den rheologischen Untersuchungen an Modelllösungen (Abschnitt 5.2.7) mit einem Ligninanteil von 7,5 % war eine geringe Verstreckbarkeit zu erwarten. Zum einen ist die Relaxationszeit der BmimChc-Modelllösung sehr gering und zum anderen resultiert der geringe elastische Anteil (Speichermodul) dieser Lösung in einem Fließverhalten, welches als eher (ideal)-viskos beschrieben werden kann. Analog zum NMMO- und EmimAc-System ist (durch Lignin- oder/und Temperaturvariation) ein  $\tan \delta$ - und Speichermodul-bereich einzustellen, der einen stabilen Luftspaltspinnprozess ermöglicht.

### 5.6.3 Spinnstabilität von Modellsystemen

Im folgenden Abschnitt soll die Spinnstabilität von Modelllösungen (NMMO, EmimAc, BmimChc) mit rheologischen Kennwerten korreliert werden und daraus ein Arbeitsfenster für das Luftspaltspinnverfahren abgeleitet werden. Dazu wurde in Abhängigkeit der Spinnmasstemperatur in der Düse die Spinnstabilität visuell bewertet und die entsprechenden rheologischen Kennwerte ermittelt. Als stabil wurde ein Prozess bewertet wenn die Filamentschar ohne Abrisse an der Düse verstreckt werden konnte und es innerhalb von 10 Minuten zu keiner Bildung von Fehlern an der Düse kam. Unabhängig

vom verwendeten Lösungsmittel konnten Lösungen aus physikalischen Cellulose-/ Ligninmischungen mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % erfolgreich mit dem Luftspaltspinnverfahren verarbeitet werden. Der höchste Ligninanteil betrug dabei jeweils 7,5 %. Tabelle 25 zeigt die rheologischen Kennwerte und die Bewertung der Spinnstabilität in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung.

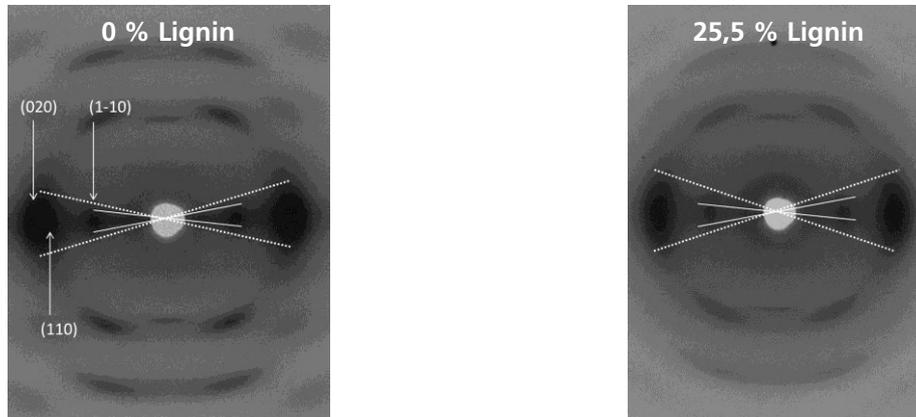
**Tabelle 25 Rheologische Kennwerte der Spinnlösungen bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen**

Spinnlösung	Speichermodul $G'$ [Pa]	Dämpfungs- faktor $\tan \delta$ [ ]	Verarbeitungs- temperatur [°C]	Spinn- stabilität
15 % Cellulose in NMMO	999,7	2,12	110	stabil
7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin in NMMO	745	1,37	85	stabil
15 % Cellulose in EmimAc	271	3,88	95	instabil
7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin in EmimAc	750,6	1,46	45	wenig stabil
15 % Cellulose in BmimChc	1641	1,99	110	stabil
7,5 % Cellulose 7,5 % Lignin in BmimChc	2605	1,18	57	stabil

Aus der Auftragung ergibt sich ein  $\tan \delta$ -Spektrum von 1,18 bis 2,12 und ein  $G'$ -Spektrum von rund 745 bis 2605 Pa in deren Grenzen ein stabiles Luftspaltspinnen mit den untersuchten Lösungen möglich ist. Ein Feststoffanteil von 15 % Cellulose in EmimAc war bei 95 °C nur durch direktes Extrudieren in das Fällbad zu Fasern umzuformen. Das sowohl der  $G'$ - als auch der  $\tan \delta$ -Wert dieser Lösung nicht in den festgelegten Spektren liegen und kein stabiler Spinnprozess möglich war, bestätigt die Annahme, dass für einen stabilen Luftspaltspinnprozess definierte rheologische Kennwerte einzustellen sind. Die ligninhaltigen Lösungen des EmimAc- und NMMO-Systems zeigen bei den jeweiligen Verarbeitungstemperaturen vergleichbare rheologische Kennwerte, während das BmimChc-System einen annähernd 3-fach höheren Speichermodul aufweist. Die BmimChc-Modelllösung mit einem Ligninanteil von 7,5 % befindet sich am nächsten am sogenannten Gelpunkt ( $G' = G''$ ). Die Untersuchungen konnten zeigen, dass Modelllösungen bei Einstellung eines Dämpfungsfaktors nahe dem Gelpunkt und einem hohen Speichermodul ( $>1000$  Pa) stabil versponnen werden können.

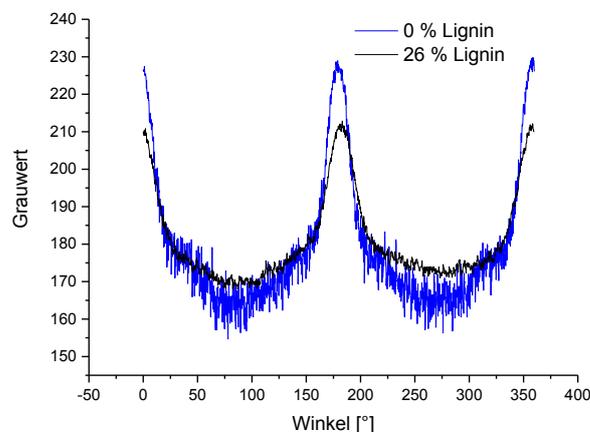
### 5.6.3.1 Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus dem BmimChc-Modellsystem

Für die qualitative Beurteilung der Orientierung der Cellulosekristallite in den BmimChc-Regeneratfasern wurden WAXS-Planfilmaufnahmen angefertigt und wie in den vorausgehenden Kapiteln ausgewertet. Die Interferenzen in Abbildung 5-57 lassen sich den gekennzeichneten Netzebenen der Cellulose II zuordnen.



**Abbildung 5-57 WAXS-Röntgenplanfilmaufnahmen von Regeneratfasern (BmimChc-System) als Funktion des Ligningehaltes; der Düsenverzug betrug DV=2**

Der eingestellte Düsenverzug der in Abbildung 5-57 untersuchten Proben betrug 2. Die Planfilmaufnahmen der Proben zeigen eine vergleichbar hohe Untergrundintensität. Die Cellulose-Regeneratfaser besitzt im Vergleich zur ligninhaltigen Faser eine vergleichbare Kristallitorientierung, zeichnet sich jedoch durch schärfere Interferenzen aus. Die Celluloseinterferenzen der Lignin als Cokomponente enthaltenden Faser in Abbildung 5-57 (rechts) erscheinen durch die Überlagerung des nichtkristallinen Lignins schwächer und unschärfer. Hinsichtlich der Orientierung der Fasern ist generell festzustellen, dass die Orientierung der (1-10) Netzebenen etwas höher ist als die der (110)/(020) Netzebenen. Dieser Befund entspricht dem früher bei Viskosefasern festgestellten Orientierungsverhalten (Blättcheneffekt) [18]. Die Aufnahmen zeigen, dass Cellulosekristallite auch mit einem Ligningehalt von mehr als 25 % im Filament analog zur rein cellulosischen Faser durch den Spinnprozess in Faserrichtung orientiert werden konnten. Die Auswertung der azimutalen Intensitätsverteilung der equatorialen (1-10)-Interferenz ist in Abbildung 5-58 gezeigt, wobei eine reine Cellulosefaser mit einer 25 % Lignin/ 75 % Cellulose enthaltenden Faser verglichen wird.



**Abbildung 5-58 Azimutale Scans der (1-10)-Reflexe der WAXS-Röntgenplanfilmaufnahmen von BmimChc-Regeneratfasern als Funktion des Ligningehaltes; der Düsenverzug betrug DV=2**

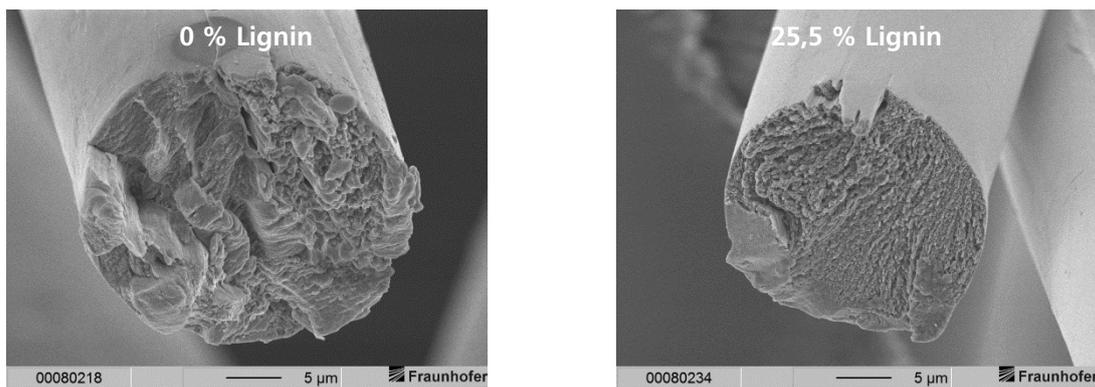
Ähnlich wie bei der ionischen Flüssigkeit EmimAc unterscheidet sich die Orientierung von der reinen Cellulosefaser und der ligninhaltigen Faser kaum. Allerdings konnten mit dem BmimChc-System relativ hohe Orientierungsgrade erhalten werden (0,82 bis 0,84), die mit denen aus dem NMMO-System vergleichbar sind. Während der Orientierungsgrad der Cellulosefaser 0,848 beträgt, reduziert sich dieser auf einen leicht geringeren Wert von 0,82 wenn der Ligningehalt auf einen Wert von 25,5 % steigt. Die Orientierung der Cellulosefaser aus NMMO (0,809) ist im Vergleich etwas geringer.

### 5.6.3.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung an BmimChc-Regeneratfasern

Anhand von REM- und TEM- Untersuchungen an (ligninhaltigen) Regeneratfasern wird im folgenden Abschnitt der Einfluss des Lignins auf die Morphologie der Cellulose aufgezeigt. Weiterhin wird auf die Form und Verteilung des Lignins im Materialblend eingegangen, womit Annahmen über Ligninregeneration und -diffusion getätigt werden können. Die Aufnahme der Bruchfläche der rein

cellulosischen Faser (linke

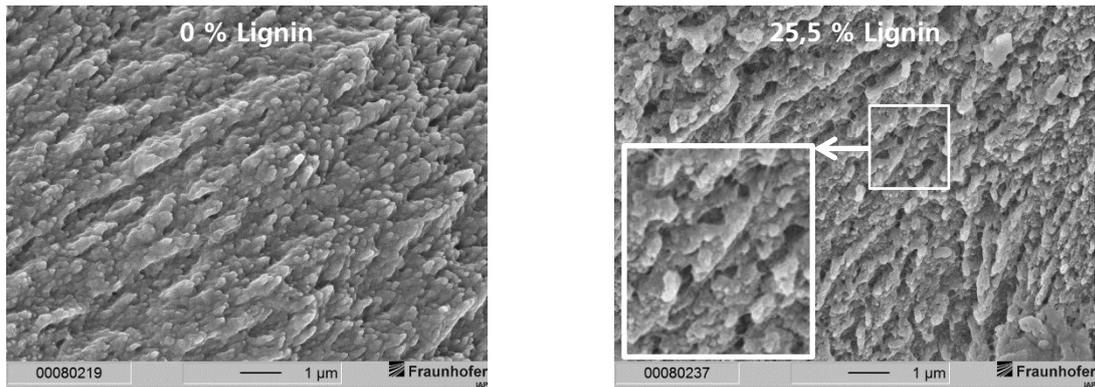
Abbildung 5-59) als auch die der ligninhaltigen Faser (rechte Abbildung) zeigt einen kreisrunden Faserquerschnitt und eine vergleichbare Bruchmorphologie. Die Rauheit der Bruchflächen unterscheidet sich jedoch signifikant. Während die Bruchfläche der Cellulosefaser grob strukturiert ist, ist die der ligninhaltigen Probe im Vergleich fein strukturiert und zeigt keine größeren Bruchfragmente. Dies deutet auf einen feineren fibrillaren Aufbau der ligninhaltigen Faser hin, der zu einer spröden Faser führt.



**Abbildung 5-59 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern (trocken) ersponnen aus BmimChc**

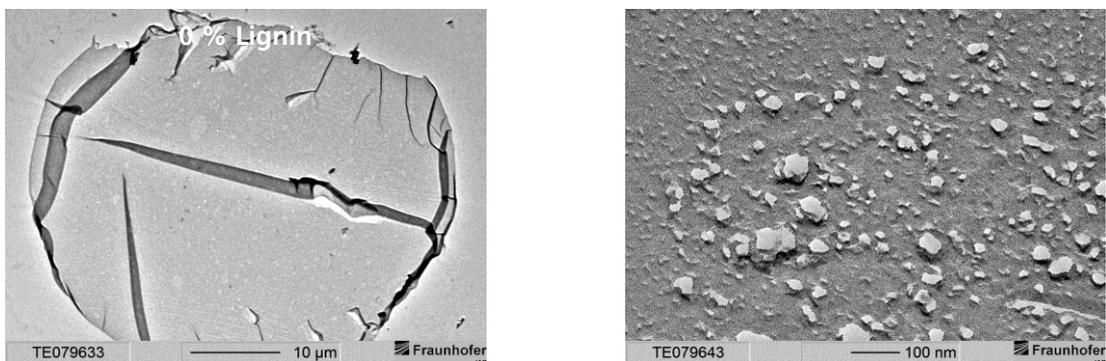
Nur geringe Unterschiede zeigen sich bei der Betrachtung der Faseroberflächen. Während die Oberflächen der ligninhaltigen Fasern glatt und homogen sind, erscheint die Oberfläche der Cellulosefaser strukturiert. Die in

Abbildung 5-59 gezeigten Fasern haben einen Durchmesser von rund 28,1 µm bzw. 21,9 µm, was eine Abnahme des Faserdurchmessers mit zunehmender Substitution von Cellulose durch Lignin bei konstantem Gesamtfeststoffgehalt in der Spinnlösung nahelegt. Einen detaillierten Einblick in die Morphologie der Faserbruchfläche in Abhängigkeit des Ligningehaltes zeigt die Abbildung 5-60.



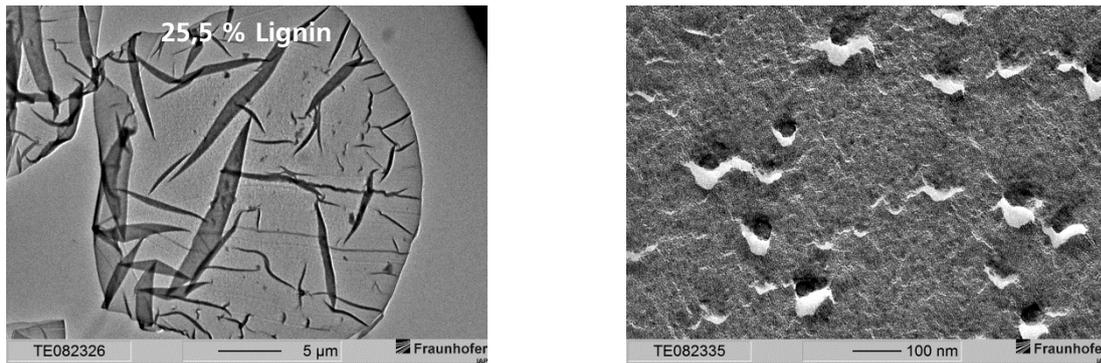
**Abbildung 5-60 REM-Aufnahmen der Materialstruktur von Cellulose-Lignin-Regeneratfasern ersponnen aus BmimChc**

In der rechten Aufnahme sind Poren mit einem Durchmesser von etwa  $0,4\ \mu\text{m}$  zu erkennen, welche gleichmäßig verteilt vorliegen. Wie bereits in Abbildung 5-59 ansatzweise erkennbar, weisen sowohl die Cellulosefaser als auch die Lignin enthaltende Faser eine fibrilläre Morphologie von relativ großer Homogenität und annähernd reihenförmiger Anordnung der Fibrillen auf. Dabei erscheint die Fibrillenstruktur der ligninhaltigen Probe etwas feiner, was die trotz des Ligninanteils von 25 % leicht höheren mechanischen Kennwerte (Festigkeit, Modul) erklären könnte. Zur weiteren Charakterisierung der ligninfreien Referenzfaser wurden TEM-Aufnahmen von dünnen Querschnitten (Abbildung 5-61) angefertigt, die die Porosität des Fasermaterials belegen. Die gezeigte Struktur der cellulosischen Fasermatrix erscheint einheitlich bezüglich der Grauwerte. Die Probe zeigt dennoch zahlreiche Bereiche mit sehr geringer Dichte. Es scheint sich hier um Hohlräume zu handeln. Die erzeugten Hohlräume sind im Material ungleichmäßig verteilt und weisen Durchmesser von bis zu  $100\ \text{nm}$  auf. Während im Kern die großen Poren dominieren, verringert sich der Porendurchmesser fließend zum Rand der Probe hin.



**Abbildung 5-61 TEM-Aufnahmen einer Cellulose-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus BmimChc**

Die Detailaufnahme (Abbildung 5-61 rechts) zeigt ein Areal, in den statistisch gehäuft Hohlräume zu finden sind. Dahingegen ist die umgebende Matrix annähernd frei von Hohlräumen. Die Bildung von Hohlräumen ist generell bekannt von anderen Spinnprozessen wie dem Viskose- und Lyocellprozess. Sie hängt generell mit der Art der Fällung (hart/weich) und dem entsprechenden Diffusions- und Regenerationsbedingungen zusammen und kann auch genutzt werden für die gezielte Einstellung von zum Beispiel Membran- und Aerogeleigenschaften [60]. Ein vergleichbares Resultat liefern die TEM-Aufnahmen der ligninhaltigen Faserprobe.

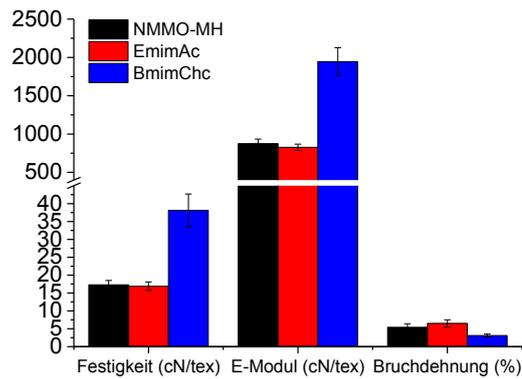


**Abbildung 5-62 TEM-Aufnahmen einer Cellulose-Lignin-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus BmimChc**

Im Unterschied zu den Cellulosefasern sind die hier gefundenen Hohlräume noch teilweise gefüllt und zeigen eine sehr hohe Dichte. Es liegt nahe, dass es sich um Lignin handelt, welches sich hier angereichert hat.

#### 5.6.4 Diskussion

Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (NMMO-MH, EmimAc, BmimChc) konnten Modelllösungen mit einem Gesamtfestanteil von 15 % erfolgreich mit dem Luftspaltspinnverfahren verarbeitet werden. Der höchste Ligninanteil in der Spinnlösung betrug dabei jeweils 7,5 % und zeigte im Fall von NMMO-MH und BmimChc ein stabiles Spinnverhalten. Bei konstantem Spinnmassendurchsatz und Düsenverzug hat die Spinnmasstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Spinnstabilität. In Korrelation mit der Spinnmasstemperatur und den rheologischen Kennwerten Dämpfungsfaktor und Speichermodul wurde ein Prozessfenster erarbeitet, in dem stabiles Luftspaltspinnen zu erwarten ist. Die Untersuchungen ergaben ein  $\tan \delta$ -Spektrum von 1,18 bis 2,12 und ein  $G'$ -Spektrum von rund 745 bis 2605 Pa. Die höchste Spinnstabilität zeigt generell das BmimChc-Modellsystem, was  $\tan \delta$ -Werte nahe dem sogenannten Gelpunkt und hohe Speichermoduli ( $>2000$  Pa) zeigt. Ein hoher Speichermodul resultiert in hohen Relaxationszeiten wodurch die im Luftspalt orientierten Celluloseketten nur geringfügig relaxieren und deren Orientierung im Koagulationsbad fixiert wird. Im Vergleich der Regeneratfasern mit den höchsten Ligninanteilen (IL- und NMMO-Modellsysteme) zeigt die BmimChc-Faser (25,5 % Lignin) bei einem eingestellten Düsenverzug von 2 die höchste Celluloseorientierung ( $OG = 0,82$ ). Erwartungsgemäß sind die mechanischen Kennwerte (Abbildung 5-63) dieser Faser am besten. Der  $G'$ -Werteverlauf der Spinnlösungen ist auf die mechanischen Kennwerte der Regeneratfasern übertragbar. So beträgt der Speichermodul der EmimAc- und NMMO-Modelllösung rund 750 Pa, während der Speichermodul der BmimChc-Modelllösung 2600 Pa betrug. Mit Blick auf die Speichermoduli  $G'$  der verarbeiteten Spinnlösungen zeigt sich vermeintlich ein direkter Zusammenhang mit den resultierenden E-Moduli der Regeneratfasern. Die mechanischen Kennwerte der EmimAc- und der NMMO-Regeneratfaser sind trotz der unterschiedlichen Prozessstabilität vergleichbar. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich der unterschiedliche Ligningehalt der Fasern.



**Abbildung 5-63 Mechanischen Kennwerte von Regeneratfasern als Funktion des verwendeten Lösungsmittels; jeweils 7,5 % Cellulose und 7,5 % Lignin in der Spinnlösung; Düsenverzug von 2**

Dem Ligninlösevermögen der Lösungsmittel (abhängig vom Wasseranteil) entsprechend, unterscheidet sich die Zusammensetzung der NMMO-MH-Regeneratfasern deutlich von denen der IL-Regeneratfasern. Den höchsten Ligningehalt von 32,5 % zeigt die NMMO-MH-Regeneratfaser während die IL-Regeneratfasern 25,5 % Lignin enthalten. Kompensiert wird der störende Einfluss des Lignins auf die Mechanik vermutlich durch die generell hohe Orientierbarkeit (amorphe Bereiche) von NMMO-Fasern infolge der harten Cellulosefällung [18]. Ein weiteres Merkmal was die BmimChc-Regeneratfasern herausstellt ist die gleichmäßige Morphologie der Bruchflächen. Unabhängig vom Ligningehalt ist die Cellulosestruktur, vergleichbar mit einer NMMO-Faser, feibrillär. Ableitend aus diesen Ergebnissen soll die ionische Flüssigkeit BmimChc im Rahmen dieser Arbeit auch für die Verarbeitung von realen Lignocellulosen zu Endlosfilamenten genutzt werden. Es gilt in Folge zu prüfen, ob die vorgestellten Ergebnisse (Arbeitsfenster) des BmimChc-Modellsystems auf die eines nativen Mehrkomponentensystems übertragen werden können und zu stabilen Spinnprozessen führen.

## 5.7 Native Mehrkomponentensysteme in BmimChc

### 5.7.1 Zusammensetzung der Regeneratfasern

Wie im vorausgegangenen Kapitel ermittelt wurde, eignet sich das Lösungsmittel BmimChc am besten für Spinnversuche mit realen Lignocellulosen. Entsprechende Spinnversuche wurden wie im Abschnitt 4.1.10 beschrieben durchgeführt. Die Zusammensetzung der so erzeugten Filamente ist in Tabelle 26 als Ergebnis der Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie zusammengestellt. Analog zu den Modellregeneratfasern enthalten die Fasern Stickstoff was mit dem Verbleib von BmimChc trotz intensiver Wäsche im Filament erklärt werden kann. Auch die realen Lignocellulosen enthalten Stickstoff (Weizenstroh: 0,55 %) und das erschwert die Bestimmung des genauen Lösungsmittelgehaltes im Filament. Für die ökonomisch und ökologische Betrachtung eines technisch relevanten Lösungsspinnprozesses ist stets die Frage nach dem Verbleib und dem Recycling des verwendeten Lösungsmittels von großer Bedeutung. Ferner könnten eventuell verbleibende Lösungsmittelrückstände das Eigenschaftsprofil der Faser, zum Beispiel die mechanischen Eigenschaften, nachhaltig beeinflussen.

**Tabelle 26 Zusammensetzung von Spinnlösung und daraus resultierende (chemische) Zusammensetzung der Regeneratfaser; \*bestimmt aus  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Fasern**

Zusammensetzung der Lösung	Zusammensetzung der Faser				
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	(Cellulose/Lignin) molar*
<b>Zellstoff</b> <b>10 % Cellulose</b>	40,0 $\pm$ 0,014	6,24 $\pm$ 0,091	0,11 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0	100 % Cellulose 0 % Lignin
<b>Buche</b> <b>4,95 % Cellulose</b> <b>2,2 % Lignin</b>	44,29 $\pm$ 0,141	6,14 $\pm$ 0,028	0,41 $\pm$ 0,007	0,0 $\pm$ 0,0	94,3 % Cellulose 5,7 % Lignin
<b>Pappel</b> <b>4,51 % Cellulose</b> <b>2,21 % Lignin</b>	47,86 $\pm$ 0,063	6,11 $\pm$ 0,282	0,5 $\pm$ 0,007	0,0 $\pm$ 0,0	87,7 % Cellulose 12,3 % Lignin
<b>Weizenstroh</b> <b>4,13 % Cellulose</b> <b>1,94 % Lignin</b>	42,04 $\pm$ 0,063	6,31 $\pm$ 0,466	0,44 $\pm$ 0,007	0,02 $\pm$ 0,0	98 % Cellulose 2 % Lignin

Die Ligninanteile im Filament unterscheiden sich deutlich in Abhängigkeit von der Lignocellulose und steigen in der Reihenfolge Weizenstroh > Buche-TMP > Pappel-TMP-APS an. Wie anhand von Spinnversuchen mit Modellsystemen bereits gezeigt wurde, reduziert sich auch bei den realen Lignocellulosen der Ligninanteil infolge des Spinnprozesses. Das gelöste Lignin und andere Pflanzenbestandteile (Hemicellulose, Salze) reichern sich im Koagulationsbad an und müssen für die Wiedergewinnung des Lösungsmittels abgetrennt werden. Mittels Membrantechnologie konnte BmimChc recycled werden und zeigte mit reinem BmimChc vergleichbare Löseeigenschaften.

### 5.7.2 Mechanische Eigenschaften von LC-Regeneratfasern

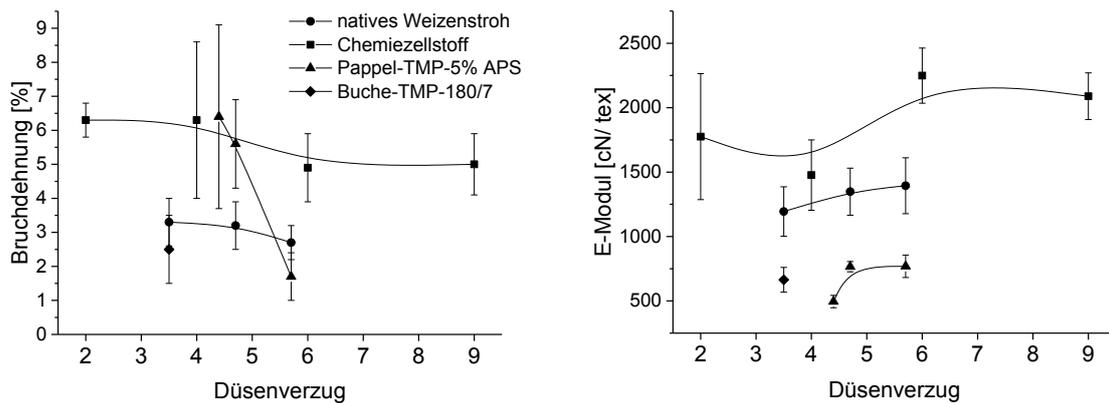
Mit dem Lösungsmittel BmimChc konnte prinzipiell gezeigt werden, dass Cellulose-Lignin-Mischungen (Abschnitt 5.6.2) zu Endlosfilamenten umgeformt werden können. Diese Beobachtung konnte auf reale Lignocellulosen (Zellstoff, Weizenstroh, Buche-TMP, Pappel-TMP-APS) übertragen werden. Eine besonders stabile Fadenbildung wurde mit dem Rohstoff Weizenstroh erhalten. Die hinreichend stabile Gelfaser erlaubte einen kontinuierlichen Spinnprozess. Im Vergleich dazu kam es bei der Buche-TMP- und der

Pappel-TMP-Spinnlösung vermehrt zu Faserabbrissen an der Düse. In den folgenden Abschnitten wird auf Aspekte wie Spinnstabilität und Fasereigenschaften in Abhängigkeit der Spinnlösungszusammensetzung, der Vorbehandlung der eingesetzten Komponenten und den Verarbeitungsparametern eingegangen.

**Tabelle 27 Mechanische Kennwerte von Fasern ersponnen aus BmimChc und einem Gesamtfeststoffanteil von 10 % in der Spinnlösung**

Probe	Feinheit [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	Bruchdehnung [%]	Düsenverzug [%]
Buche-TMP	9,6 ± 1,7	7,5±2,0	664 ± 96	2,5 ± 1,0	3,5
Pappel-TMP-5APS	7,9 ± 0,1	8,7±0,4	495 ± 48	6,4 ± 2,7	4,4
	6,3 ± 0,2	13,7±1,0	766 ± 40	5,6 ± 1,3	4,7
	5,5 ± 0,5	8,6±1,7	769 ±87	1,7 ± 0,7	5,7
Weizenstroh	8,3 ±1,6	17,5±4,0	1194 ± 192	3,3 ± 0,7	3,5
	7,9 ±1,4	20,5±4,0	1348 ± 183	3,2 ± 0,7	4,7
	7,0 ± 0,7	19,5±3,2	1394 ± 217	2,7 ± 0,5	5,7
Chemiezellstoff	7,4 ± 2,1	33,5±10,5	1775 ± 489	6,3 ± 0,5	2
	5,6 ± 0,3	27,6±6,2	1477 ± 273	6,3 ± 2,3	4
	3,4 ± 0,5	40,4±5,1	2249 ± 214	4,9 ± 1,0	6
	2,3 ± 0,3	39,5±3,9	2089 ± 181	5,0 ± 0,9	9

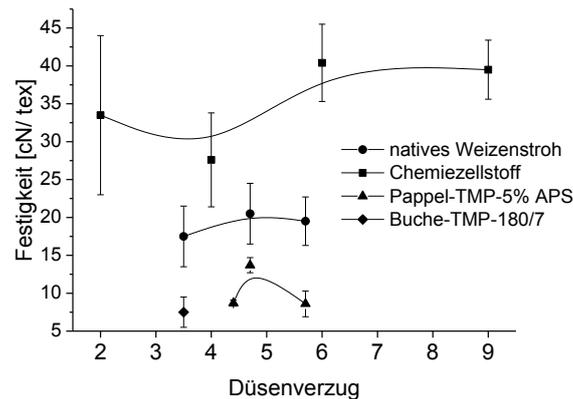
Tabelle 27 zeigt die mechanischen Kennwerte der Regeneratfasern aus den drei unterschiedlichen Lignocellulosen und einem Chemiezellstoff in Abhängigkeit des eingestellten Düsenverzuges. Der Feststoffanteil wurde im Gegensatz zu den Modelllösungen (15 %) zur Reduzierung der Nullscherviskosität auf einen Wert von 10 % reduziert. Grundsätzlich war es möglich in BmimChc gelöste Ein- und Mehrjahrespflanzen mit dem Luftspaltspinnverfahren zu Endlosfilamenten umzuformen. In Hinblick auf die Prozessstabilität war es erforderlich, die Temperatur der Schmelze an die Rohstoffe anzupassen. Während Pappel-TMP-5APS mit einer Spinnmasse-temperatur von 60 °C, das Weizenstroh und der Chemiezellstoff bei 95 °C verarbeitet wurden, war für die Buche-TMP-Spinnlösung eine Verarbeitungstemperatur von 120 °C für einen stabilen Spinnprozess notwendig. Nicht unerwartet war die Prozessstabilität von Chemiezellstoff am höchsten, gefolgt vom Weizenstroh. Bei der rein cellulosischen Spinnlösung war nach dem Düsenaustritt bei den Filamenten im Luftspalt eine „Beads-on-a-string“ [94] Morphologie festzustellen. Trotz dieser vermeintlichen Störstellen konnte der Düsenverzug bis auf einen Wert von 9 stabil eingestellt werden. Bezüglich des Verarbeitungsfensters zeichnen sich die Lignocellulosen Buche-TMP und Pappel-TMP-5APS durch eine geringe Variabilität der einstellbaren Düsenverzüge aus. So führte das Unterschreiten des Düsenverzuges unter 3,5 bzw. 4,4 zu einer so geringen Nassfestigkeit der Fasern, dass diese durch ihr Eigengewicht rissen. Ferner führte das Überschreiten des Düsenverzuges von 3,5 bzw. 5,7 zu einer deutlichen Zunahme der Kapillarbrüche direkt an der Düse. Unter den untersuchten Lignocellulosen zeigte die Weizen-LC-Spinnlösung den höchstmöglichen stabil einstellbaren Düsenverzug von 5,7. Abbildung 5-64 zeigt die ermittelten Bruchdehnungen und E-Moduli in Abhängigkeit vom Düsenverzug. Bis zu einem Abzugsverhältnis von etwa 6 nimmt erwartungsgemäß der E-Modul zu und die Bruchdehnung ab. Die bei Chemiezellstoff weitere Verstreckung bis DV~9 führt zu keiner wesentlichen Veränderung, möglicherweise in der Tendenz zu einer E-Modul-Abnahme infolge Überreckung.



**Abbildung 5-64 Mechanische Kennwerte von Fasern ersponnen aus BmimChc als Funktion des Düsenverzuges**

In der Reihenfolge Chemiezellstoff > Pappel-TMP-5APS > Weizen > Buche-TMP ist eine tendenzielle Abnahme der Bruchdehnung bei konstantem Düsenverzug festzustellen. Vergleicht man die lignocellulosehaltigen Proben untereinander so sind die Bruchdehnungswerte von Buche-TMP und der Weizen-Probe miteinander vergleichbar. Der ermittelte Bruchdehnungswert der Pappel-Regeneratfaser ist bei einem Düsenverzug von 4,7 annähernde doppelt so hoch ( $5,6 \pm 1,3$  %) wie der der Weizenstroh-Regeneratfaser ( $3,2 \pm 0,7$  %). Im Kontrast dazu zeigen die aus Chemiezellstoff ersponnenen Cellulosefasern über den gesamten Bereich der untersuchten Düsenverzüge stets die höchsten Bruchdehnungswerte. Ursache hierfür ist womöglich der fehlende Ligninanteil und der Cellulose-DP. Außerdem muss bemerkt werden, dass die Cellulose- und Ligninanteile der Lignocelluloselösungen (siehe Punkt 5.7.1) gleich sind, die Bruchdehnung jedoch in Abhängigkeit des Ausgangsmaterials unterschiedlich stark mit Erhöhung des Düsenverzuges abnimmt. Die Cellulosekettenlänge der Lignocellulosen muss demnach stark unterschiedlich sein, da kurze Polymerketten bei der Orientierung im Luftspalt schneller dazu neigen aneinander abzugleiten. Durch die intensive physikalische und chemische Vorbehandlung des Pappelholzes ist von einer stark degradierten Cellulose auszugehen, was zur intensiven Abnahme der Bruchdehnung um rund 5 % bei einer Erhöhung des Düsenverzuges von nur 1,3 führt. Die Faser tendiert schnell dazu überreckt zu werden. Ein anders Bild zeigt die Faser aus unbehandeltem Weizenstroh mit einem anzunehmenden höheren DP der Cellulose. Die Abnahme der Bruchdehnung erfolgt hier in einer vergleichbaren Intensität wie bei der Cellulosefaser. Die im Vergleich zur Pappel-LC bessere Orientierbarkeit der Weizen-Celluloseketten spiegelt sich in den stets höheren E-Moduli-Werten (siehe Abbildung 5-64) bei identischen Düsenverzügen wider.

Betrachtet man die hergestellten Fasern einzeln, ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Düsenverzug die Werte der Festigkeit und des E-Moduls zunächst ansteigen. Bei konstantem Düsenverzug ergibt sich ein Anstieg dieser Werte von Buche-TMP < Pappel-TMP-5APS < Weizen-LC < Chemiezellstoff. Im Vergleich der rein cellulosischen Faser mit der Buche-TMP-Faser zeigt sich ein um rund 78 % höherer Festigkeitswert (siehe Abbildung 5-65) und ein um rund 63 % höherer E-Modul. Im Vergleich mit der Weizen-Faser zeigen sich ein um rund 37 % höherer Festigkeitswert und ein um weniger als 20 % höherer E-Modul.

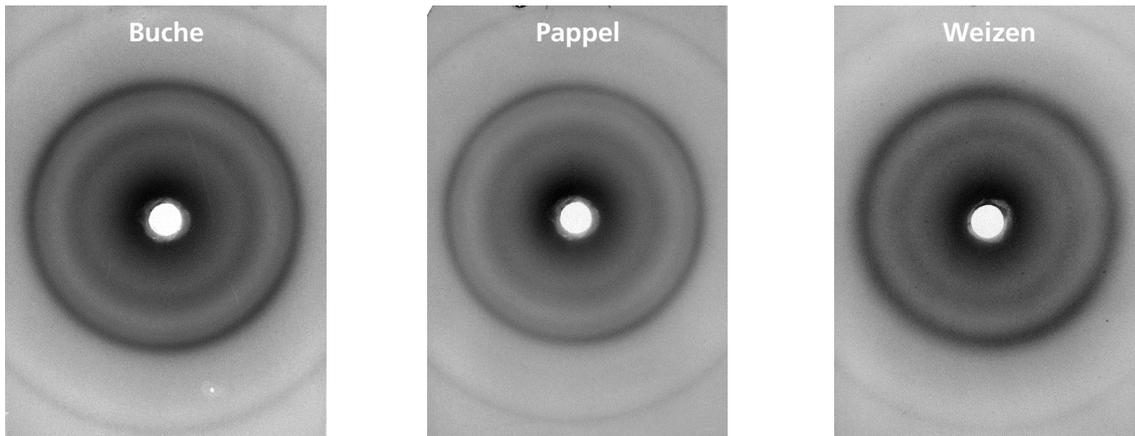


**Abbildung 5-65 Festigkeitswerte von Fasern ersponnen aus BmimChc als Funktion des Düsenverzuges**

Des Weiteren ist zu bemerken, dass der Anstieg der Kennwerte mit dem Düsenverzug nicht permanent verläuft, sondern offensichtlich je nach Rohstoffquelle unterschiedliche Grenzwerte zeigt, bei denen die Faserkennwerte wieder abnehmen. Mit der Reduzierung der Vorbehandlung der Lignocellulose ist eine Verschiebung der maximal einstellbaren Düsenverzüge hin zu größeren Werten verbunden. Es ist wahrscheinlich, dass die unterschiedliche Zusammensetzung der LC-Regeneratfasern (Tabelle 26) und die unterschiedlichen Spinnlösungsqualitäten die Ursachen für die verschiedenen DV-Bereiche sind. In der Reihenfolge Pappel > Buche > Weizen steigt der Ligninanteil in der Regeneratfaser. Tendenziell steigt die Festigkeit und der mögliche einstellbare DV-Bereich mit der Abnahme des Ligninanteils. Der breiteste DV-Bereich bei den nativen Lignocellulosen konnte mit Weizenstroh realisiert werden. Das ist in Übereinstimmung mit der besten festgestellten Lösungsqualität (Abschnitt 5.3.1) unter den untersuchten Lignocellulosen.

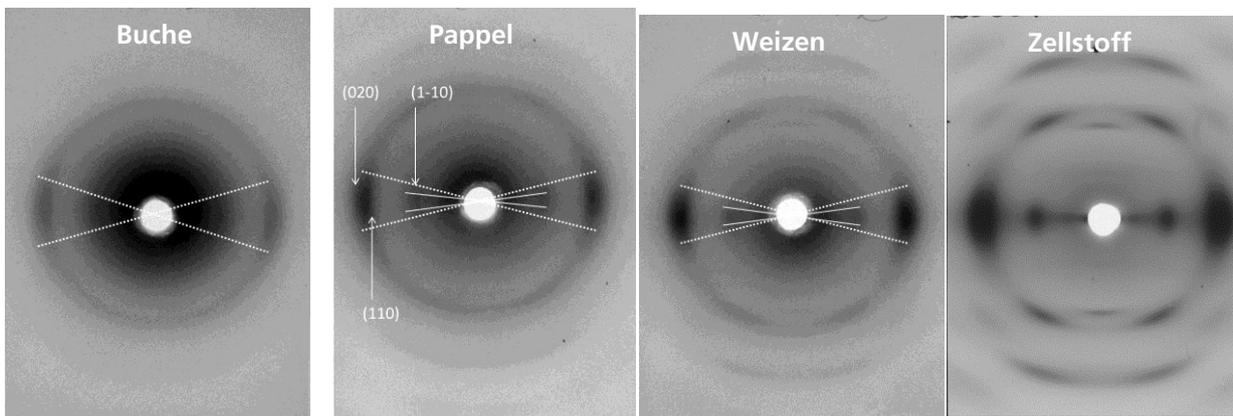
### 5.7.3 Röntgenuntersuchungen an Regeneratfasern aus nativen Mehrkomponentensystemen

In den vorhergehenden Absätzen konnte anhand von morphologischen Betrachtungen gezeigt werden, dass Cellulose die faden- bzw. strukturbildende Komponente der Modelllignocellulosen ist. Das Lignin scheint während des Fadenbildungsprozesses einen Einfluss auf die Morphologie der Cellulose zu haben. So zeigen beispielsweise die Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.6.1.4) an den Modellsystemen, dass mit Zunahme des Ligningehaltes die netzwerkartige Struktur der Cellulose auch partikulär werden kann. Ob dieser Effekt Einfluss auf die Orientierbarkeit der Cellulose in realen Lignocellulosesystemen hat, soll in Folge anhand von Röntgenuntersuchungen gezeigt werden. Für die qualitative Beurteilung der Strukturen im Ausgangsmaterial bzw. in der Regeneratfaser wurden Planfilmaufnahmen angefertigt. Die eingesetzte Lignocellulose wurde durch Mahlung isotropisiert. Die Röntgenplanfilmaufnahmen in Abbildung 5-66 zeigen wie zu erwarten konzentrische Ringe der Interferenzen von kristalliner Cellulose I.



**Abbildung 5-66 WAXS-Röntgenplanfilmaufnahmen von verschiedenen isotropisierten Lignocellulosen**

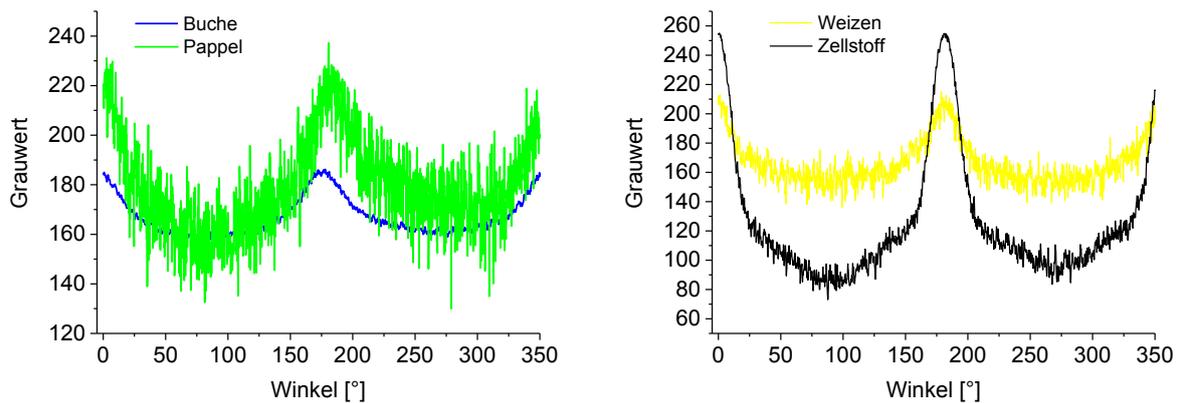
Die Planfilmaufnahmen der isotropen Proben (Abbildung 5-66) deuten auf einen unterschiedlichen Ordnungsgrad der Cellulose hin. Die Reflexe der Holz-LCs sind deutlich schärfer als die der Weizen-LC. Die auffallend geringe Untergrundintensität der Pappel-TMP-5APS-Probe erlaubt ein besseres Separieren der Interferenzringe in dieser Aufnahme. Die Grauwerte der Untergrundintensitäten der vorbehandelten Buche- bzw. der nativen Weizen-LC sind zwar annähernd identisch, lassen aber auch wegen der unterschiedlichen Probenzusammensetzung keine verbindliche Aussage zu Unterschieden der Probenkristallinität zu. Abbildung 5-67 zeigt die Planfilmaufnahmen der aus unterschiedlichen Rohstoffen ersponnenen Regeneratfasern. Die Interferenzen der Regeneratfasern lassen sich den gekennzeichneten Netzebenen zuordnen. Die Cellulose in den aus Lignocellulose hergestellten Regeneratfasern liegt in allen untersuchten Proben in der Cellulose II-Kristallstruktur vor. Diese Kristallstrukturänderung der Cellulose konnte mit  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Der Übergang der Cellulose-I-Modifikation (native Lignocellulose) in die Cellulose-II-Modifikation (Regeneratfaser) bestätigt die übliche Strukturumwandlung bei der Herstellung einer Regeneratfaser. Deutlich zu erkennen ist eine uniaxiale Textur der Reflexe, was eine Folge der Orientierung der kristallinen Celluloseanteile in Verzugsrichtung infolge des Spinnprozesses ist.



**Abbildung 5-67 WAXS-Röntgenplanfilmaufnahmen von unterschiedlichen LC-Regeneratfasern aus: Buche-TMP DV=3,5; Pappel-TMP-5APS, DV=4,5; nativem Weizenstroh, DV=3,5 und einem Chemiezellstoff DV=2,0**

Bezüglich der Orientierung ist eine Zunahme mit Anstieg des eingestellten Düsenverzuges zu erkennen. Die Buche-Regeneratfaser ist am wenigsten orientiert und besitzt im Vergleich zu den anderen Faserproben den geringsten Ordnungsgrad. Diese Probe zeigt gleichzeitig die höchste Untergrundintensität. Trotz eines identischen Düsenverzuges sind die azimutalen Breiten der Pappel-Regeneratfaser etwas größer ( $30^\circ$  Öffnungswinkel) als die der entsprechenden Weizen-LC-Probe ( $29^\circ$  Öffnungswinkel). Ferner sind die Reflexe der Weizen-LC-Faser im Vergleich zu den holzbasierten Regeneratfasern deutlich schärfer und die äquatorialen Breiten geringer. Die in den Planfilmaufnahmen eingezeichneten Hilfslinien belegen diese Zunahme der Kristallorientierung mit Zunahme des

Düsenverzuges durch die Abnahme des Öffnungswinkels der (020)- bzw. (110)- und (1-10)-Reflexe. Im Fall der Buche-Regeneratfaser kann der (1-10)-Reflex kaum von der amorphen Untergrundintensität unterschieden werden. Des Weiteren ist zu bemerken, dass der Öffnungswinkel des (1-10)-Reflexes deutlich geringer ist als die der (020)- bzw. (110)-Reflexe. Diese Beugungsebene konnte somit scheinbar besser orientiert werden, was auf den bereits erwähnten Blättcheneffekt [18] hinweist. Es ist bekannt, dass regenerierte Cellulose in der Regel eine geringere resultierende Kristallinität als die entsprechende native Cellulose aufweist [5, 14]. Dies bestätigt sich im Fall der Fasern aus Holz-LC sehr gut, wohingegen die Fasern aus Weizenstroh einen höheren Ordnungsgrad als das Ausgangsmaterial aufweisen.

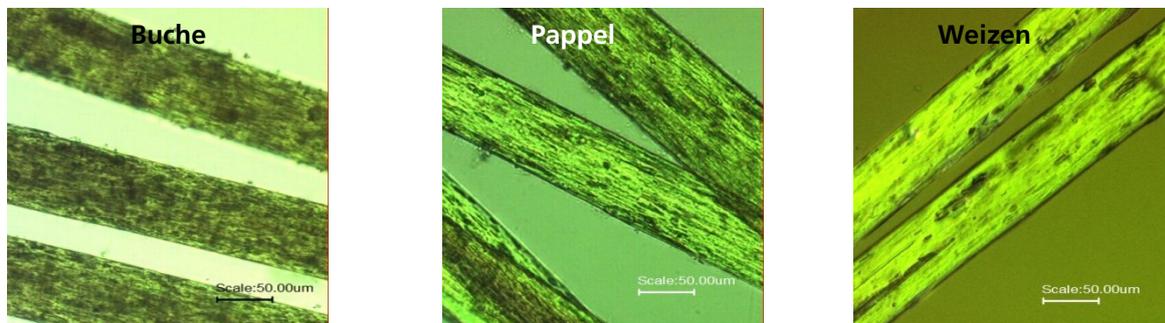


**Abbildung 5-68** Azimutale Scans der (1-10)-Reflexe der Röntgenplanfilmaufnahmen von LC-Regeneratfasern (BmimChc-System; Gesamtfeststoffanteil von 10 % in der Spinnlösung)

Die azimutalen Scans der (1-10)-Reflexe der Regeneratfasern sind in Abbildung 5-68 aufgetragen und verdeutlichen die unterschiedliche Orientierung. Der Einfluss des Lignins (Faserzusammensetzung siehe Abschnitt 5.7.1) auf die Orientierung bzw. Orientierbarkeit der Kristallite wird gut deutlich, da der Unterschied der Halbwertsbreiten zwischen den Regeneratfasern aus Holz-LC mit vergleichsweise viel Lignin (6 % bis 12 %) und der Weizen-LC-Faser (2 % Lignin) signifikant ist. Während der Orientierungsgrad der reinen Cellulosefaser 0,862 beträgt, reduziert sich dieser bei der Weizen-Regeneratfaser, trotz eines höheren Düsenverzuges bei der Herstellung, auf einen nur leicht geringeren Wert von 0,809. Die im Weizenstroh enthaltenen Pflanzenbestandteile (Hemicellulose, Lignin) haben offenbar nur wenig Einfluss auf die Kristallitorientierung. Deutlich geringer orientiert sind die Cellulosekristallite der Holz-Regeneratfasern, wobei die Pappel-Probe eine besonders starke Wertestreuung aufweist. Die ermittelten Orientierungsgrade betragen 0,743 (Buche-Probe) und 0,710 (Pappel-Probe). Trotz Vorbehandlung der Holzproben konnte somit nicht ganz die Orientierung der reinen Cellulose regeneratfaser erreicht werden. Allgemein ist bei den (LC-) Regeneratfasern ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Orientierung und dem Zugmodul der Faser (siehe Absatz 5.7.2) gegeben. Mit steigender Orientierung wurden höhere Zugmoduli bestimmt. Trotz Lignin und anderer Weizen-LC-Bestandteile im Filament konnte bei vergleichbaren Prozessbedingungen bei der Faserherstellung aus Weizenstroh ein zur Cellulosefaser aus einem aufgereinigtem Chemiezellstoff vergleichbares Eigenschaftsprofil erreicht werden.

#### 5.7.4 Lichtmikroskopie an initialfeuchten Fasern

Abbildung 5-69 zeigt beispielhaft Vertreter von hochgequollenen Einzelfilamenten, die nach dem Luftspaltspinnverfahren aus Lösungen unterschiedlicher Lignocellulosen hergestellt wurden.

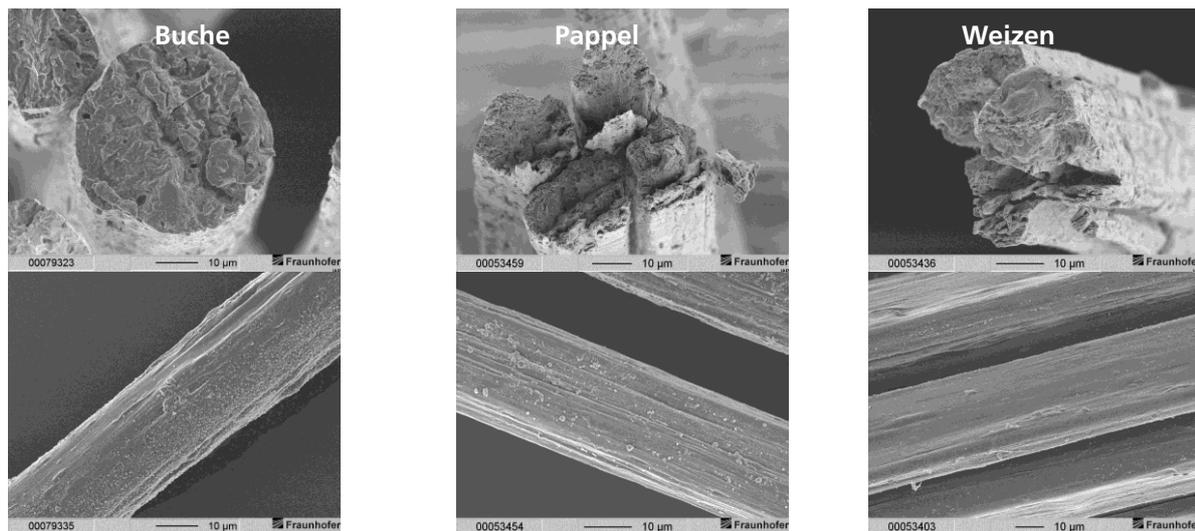


**Abbildung 5-69 Lichtmikroskopische Aufnahmen von initialfeuchten LC-Regeneratfasern mit 10-facher Vergrößerung**

Im Spinnprozess erfolgte die Filtration der Spinnlösung direkt vor der Düsenplatte mit einem Metallgewebefilter mit einer Maschenweite von 100 µm bzw. 50 µm. Die gezeigten Filamente zeigen unabhängig von der Art der verwendeten Lignocellulose (wenn auch in unterscheidbarer Intensität) zahlreiche Inhomogenitäten in Form von ungelösten Lignocellulosebestandteilen. Mit Partikelgrößen von bis zu 70 µm zeigen die Regeneratfasern aus Buche-TMP die größten ungelösten Bestandteile. Deutlich kleinere Bestandteile mit Durchmessern von rund 40 µm bis 50 µm zeigen die Filamente (mittleres Bild) hergestellt aus Pappel-TMP-5APS. Der Großteil der hier zu sehenden, feinverteilten, ungelösten Bestandteile sind kleiner als 10 µm und im Unterschied zu den anderen beiden Fasertypen von flächiger Gestalt. Optisch betrachtet sind die Regeneratfasern aus nativen Weizenstroh bezüglich des Gehaltes an ungelösten Bestandteilen am geringsten verunreinigt. Die Art der ungelösten Bestandteile lässt sich nur bei den Fasern aus Weizen-LC klar auf faserförmige Bestandteile eingrenzen. Diese sind zudem mit einer Länge von rund 30 µm und einem Durchmesser von circa 5 µm vergleichsweise klein. Interessanterweise wurde bei allen untersuchten Regeneratfasern eine Vorzugsorientierung der faserförmigen ungelösten Bestandteile in Faserrichtung beobachtet.

#### 5.7.5 Elektronenmikroskopie an Lignocellulose-Regeneratfasern

Nach dem Verstrecken der cellulosehaltigen Spinnlösung im Luftspalt, Regeneration und Strukturfixierung im Fällbad durch Koagulation im Wasser und anschließender intensiver Wäsche wurde das Filamentgarn auf Trockenwalzen bei 80 °C isometrisch getrocknet und aufgespult. Die folgenden REM-Aufnahmen (Abbildung 5-70) zeigen getrocknete Regeneratfasern, die aus vorbehandeltem Buchen- bzw. Pappelholz sowie aus nativem Weizenstroh hergestellt wurden. Die oberen Aufnahmen zeigen jeweils die Bruchmorphologie und die unteren die Oberflächenstruktur der Lignocellulose-Regeneratfasern.



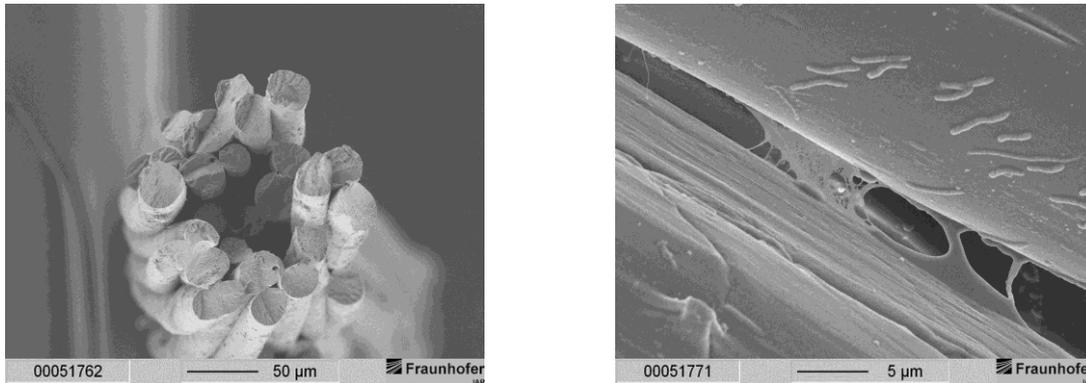
**Abbildung 5-70** REM-Aufnahme der Bruchflächen (oben) und der Oberfläche (unten) von Lignocellulose-Regeneratfasern ersponnen aus BmimChc und bei 80 °C isometrisch getrocknet

Die Aufnahmen der Bruchmorphologien zeigen keine deutlichen Unterschiede im Bruchverhalten der Filamente in Abhängigkeit der untersuchten Lignocellulosen. Sowohl die Fasern aus den vorbehandelten Hölzern als auch die aus nativer Weizenstroh weisen eine inhomogene, stark zerklüftete Bruchfläche mit einer hohen Dichte an Störstellen auf. In der dargestellten Reihenfolge (Buche-Pappel-Weizen) kann ein Trend der Deformation des Faserquerschnittsgeometrie von rund nach abgeflacht festgestellt werden und folgt somit dem Cellulosegehalt der verarbeiteten Spinnlösung. In einer Veröffentlichung von Sun et al. wurde gezeigt, dass mit abnehmenden Celluloseanteile bezüglich des Gesamtfeststoffanteils in der Spinnlösung die Deformation der getrockneten Filamente zunimmt [40]. Die gezeigte Bruchfläche der Buche-Regeneratfaser kann als rund beschrieben werden, wenn auch die Konturen nicht denen eines idealen Zylinders entsprechen. Besonders im Fall der Pappel-Regeneratfaser fällt eine seitliche Abflachung auf, die in ihrer extremsten Form zu einer rechteckigen Faserform führte. Der Faserquerschnitt der Weizenstrohfaser ist am intensivsten deformiert. Die drei miteinander verklebten Filamente (rechtes Bild) sind annähernd als tropfenförmig zu beschreiben. Bezüglich des Bruchverhaltens ist die Pappel- mit der Weizen-Regeneratfaser zu vergleichen. Beide zeigen eine inhomogene, stark zerklüftete Bruchfläche, mit Filamentbereichen, die auf einen Stufenbruch hinweisen. Die Bruchstruktur mit der höchsten Homogenität zeigt die Buche-Regeneratfaser, wenn auch aus der Fläche herausragende Fragmente mit einer Größe von >10 µm Hinweise auf Inhomogenitäten im Filament sind.

Mit dem Ziel die Filamentverklebungen zu verhindern wurden die Trocknungsbedingungen (Temperatur, Dauer, Methode) variiert. Das führte zu dem Schluss, dass mit steigender Trocknungstemperatur und -dauer die Intensität der Filamentverformung und der Verklebung der Einzelfilamente bis hin zu einem gänzlich verklebten Faserstrang deutlich ansteigt. Mit einer Trocknungstemperatur von 80 °C (Oberflächentemperatur der Trocknungsgaletten) für eine Zeit von rund 4 Minuten wurde ein Trocknungsregime gewählt, dass sowohl eine trockene Faser liefert als auch den geringsten Grad an Deformation und Verklebungen zeigte. In Nebenversuchen an initialfechten Weizenstroh-Regeneratfasern konnte ein Minimum bezüglich der Faserquerschnittsdeformation erreicht werden. Durch spannungsfreie Trocknung der Fasern in einem Mikrowellenofen blieb der runde Querschnitt erhalten.

Die unteren Aufnahmen in

Abbildung 5-70 zeigen jeweils die Filamentoberflächen der hergestellten, trockenen Regeneratfasern. Im Gegensatz zum vorgestellten Bruchverhalten unterscheidet sich die Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von der Lignocellulose-Quelle nicht deutlich. Die Oberfläche aller hergestellten Regeneratfasern zeigt eine in Faserrichtung orientierte Faltenstruktur. Darüber hinaus sind an der Oberfläche Partikeleinschlüsse/ Inhomogenitäten zu erkennen, die örtlich zu einer Erhöhung des Titers führen. Auf allen untersuchten Regeneratfasern sind gleichmäßig verteilte Ablagerungen zu erkennen, die einen Partikeldurchmesser von  $<1\ \mu\text{m}$  haben. Versuche diese durch intensivere Wäsche zu reduzieren



**Abbildung 5-71 REM-Aufnahme der Bruchflächen (links) und der Oberfläche (rechts) von Weizenstroh-Regeneratfasern ersponnen aus BmimChc und in der Mikrowelle getrocknet**

führten zu keiner Änderung.

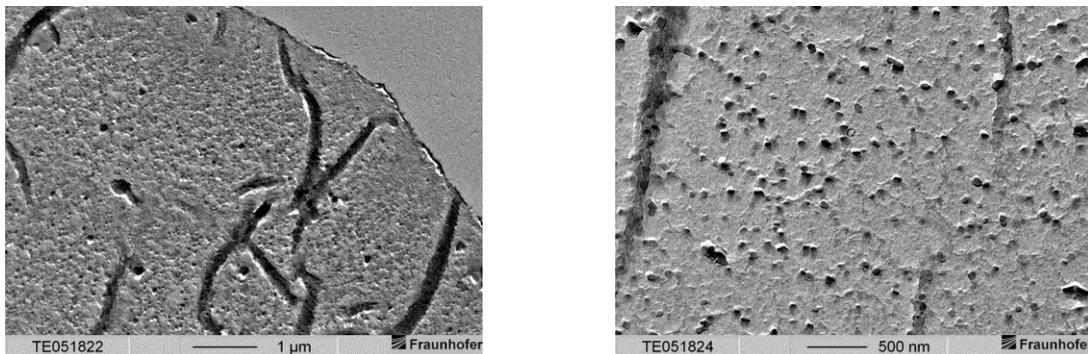
Eine glatte und unstrukturierte Filamentoberfläche konnte durch Trocknung in der Mikrowelle eingestellt werden. Wie die rechte

Abbildung 5-71 zusätzlich verdeutlicht, sind die Filamente an ihren Kontaktstellen durch eine filmartige Substanz miteinander verklebt. Bei dieser Substanz scheint es sich um einen ausgehärteten Feststoff zu handeln, da Versuche die Filamente mechanisch zu trennen zu einer starken Beschädigung der Oberflächen führte. Es scheint wahrscheinlich, dass dies auf gelöstes und dann ausgefälltes Lignin zurückzuführen ist. Das Thema der Verklebung der Einzelfilamente scheint allgemein bei der Trocknung von Fasern ersponnen aus Lignocellulose und ionischer Flüssigkeit ein charakteristischer Punkt zu sein. Dieses Phänomen konnte in allen Spinnversuchen unter der Verwendung von Lignocellulosen beobachtet werden. Anhand der Weizen-Regeneratfasern konnte ein Verklebungspunkt visualisiert werden. Die Aufnahme (

Abbildung 5-71) zeigt die Oberflächen zweier Filamente, die durch eine scheinbar erstarrte Flüssigkeit verklebt sind. Die am Beispiel einer Weizenstroh-Faser gezeigten Verklebungen treten in noch stärkerem Maße bei den aus Holz-Lignocellulosen ersponnenen Fasern auf. Ein Grund könnten die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung (Abschnitt 4.2) und der molaren Masse  $M_w$  des jeweilig enthaltenen Lignins der Lignocellulosen sein. Zum einen ist der Ligningehalt der Holz-Lignocellulosen mit einem Wert von rund 22 % um rund 3 % höher als die des nativen Weizenstrohs und zum anderen ist die molare Masse des Weizenstrohlignins mit einem Wert von 8.800 g/mol verglichen mit den Holzlignin nur etwa halb so groß. Es ist bekannt das der Glasübergangspunkt von Lignin in Gegenwart von Wasser verschoben wird und in Gegenwart von Temperatur und Druck ein plastisches Regime zeigt. Beide Faktoren treffen bei der Trocknung der initialfeuchten Faser zu. Es ist anzunehmen das der höhere Ligningehalt und die höhere molare Masse der Holzlignine die Wahrscheinlichkeit der Lignin-Lignin-Wechselwirkung erhöht hat und letztendlich die intensiven Verklebungen der Filamentoberflächen verursachen. In [95-97] wird Lignin als natürliches Bindemittel genutzt um beispielsweise Holzpellets durch das Verpressen von Holzspänen bei einem eingestellten Wassergehalt herzustellen. Bei 80 °C kann davon ausgegangen werden, dass das enthaltene Lignin in Gegenwart des Wassers plastifiziert und der Druck durch den Schrumpf während der Trocknung ausreicht das Filamentgarn zu deformieren.

Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen soll im Folgenden gezeigt werden, in welcher Form Lignin im Materialgemisch vorliegt und wie das Lignin über den Faserquerschnitt verteilt ist. Dazu wurden mittels Mikrowellenherd getrocknete Weizenstroh-Regeneratfasern exemplarisch untersucht. Abbildung 5-72 (links) zeigt eine Übersichtsaufnahme der Probe. Die Verteilung der Grauwerte ist auch in der

Detailaufnahme (rechts) vergleichbar homogen. Bei genauer Betrachtung fällt eine statistische Verteilung von annähernd kugelförmigen Einschlüssen mit hoher Elektronendichte auf. Deren Durchmesser beträgt circa 40 nm bis 60 nm.

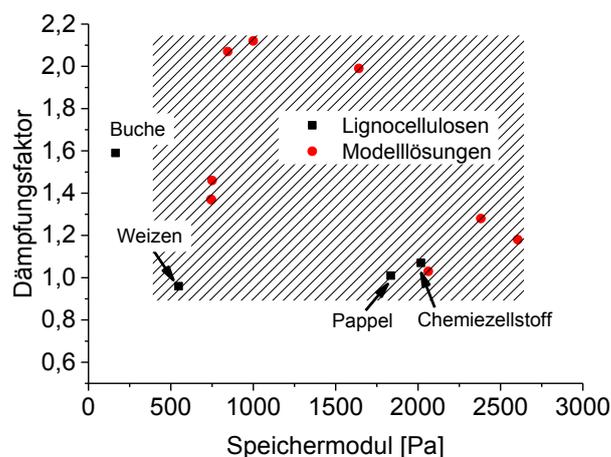


**Abbildung 5-72 TEM-Aufnahmen Weizenstroh-Regeneratfaser (Ultradünnschnitt) ersponnen aus BmimChc und mittels Mikrowelle getrocknet**

Zur Kontrastanhebung wurde der Ultradünnschnitt mit 4 nm Platin in einem Winkel von 45 ° bedampft, so konnte durch den fehlenden Schattenwurf an den dunklen Flächen ausgeschlossen werden, dass es sich um Hohlräume handelte. Die linke Aufnahme zeigt deutlich einen Randbereich mit einer Stärke von 660 nm bis 880 nm in der die Dichte an Einschlüssen signifikant geringer ist. Die Struktur des Materials scheint in diesem Bereich im Vergleich zum Kern kompakter zu sein. Zusätzlich zu diesen Einschlüssen sind auf den TEM-Aufnahmen flächige schwarze Bereiche zu sehen. Diese sind jedoch nicht die Folge des Fadenbildungsprozesses sondern Artefakte der Dünnschnittpräparation. Beim Legen des Dünnschnittpräparates auf das Grit kommt es häufig zur Faltenbildung, die in der finalen Aufnahme Strukturen vortäuschen, die nicht Folge des Fadenbildungsprozesses waren.

### 5.7.6 Spinnstabilität von nativen Mehrkomponentensystemen

Im Abschnitt 5.6.3 wurde die Spinnstabilität von Modellsystemen mit rheologischen Kennwerten korreliert und daraus ein Arbeitsfenster (Abbildung 5-73) für stabiles Luftspaltspinnen ermittelt. Die Verarbeitung dieser Lösungen zu Endlosfilamenten zeigt die Abhängigkeit der Prozessstabilität von Parametern wie der Zusammensetzung und der Temperatur der Spinnlösung.



**Abbildung 5-73 Rheologische Kennwerte der Modell- und Lignocelluloselösungen bei den jeweiligen stabilen Prozessbedingungen**

Basierend auf den Befunden mit den Modellsystemen wurde die Spinnmasstemperatur der Lignocelluloselösung (60° C bis 120° C) so gewählt, dass die resultierenden rheologischen Kennwerte im Arbeitsfenster der Modellsysteme (vorrangig nahe dem sogenannten Gelpunkt) lagen. In Tabelle 28 sind die rheologischen Kennwerte der Lignocellulosespinnlösungen und die beobachtete Spinnstabilität bei den Verarbeitungstemperaturen aufgetragen. Im Fall der Buche-TMP-Spinnlösung war kein stabiler Spinnprozess möglich, so dass die Spinnmasstemperatur auf 120° erhöht wurde. Das hatte zur Folge, dass der ansteigende Düsendruck kompensiert wurde.

**Tabelle 28 Rheologische Kennwerte der Spinnlösungen bei der entsprechenden Verarbeitungstemperatur; Lignocellulosezusammensetzung nach Halse bestimmt [98]**

Spinnlösung	Speichermodul G' [Pa]	Dämpfungsfaktor tan $\delta$ [ ]	Verarbeitungstemperatur [°C]	Spinnstabilität
<b>10 % Buche</b> <b>(4,95 % Cellulose</b> <b>2,2 % Lignin)</b>	164	1,59	120	wenig stabil
<b>10 % Pappel</b> <b>(4,51 % Cellulose</b> <b>2,21 % Lignin)</b>	1834	1,01	60	stabil
<b>10 % Weizenstroh</b> <b>(4,13 % Cellulose</b> <b>1,94 % Lignin)</b>	547	0,96	95	stabil
<b>10 % Zellstoff</b> <b>(10 % Cellulose)</b>	2017	1,07	95	stabil

Durch gezielte Vorgabe der Spinnmasstemperatur konnte in drei Fällen (Weizen, Pappel und Chemiezellstoff) ein stabiles Spinnverhalten beobachtet werden, bei gleichzeitiger Übereinstimmung der rheologischen Kennwerte mit dem ermittelten Arbeitsbereich der Modellsysteme (Abbildung 5-73). Es ist also festzustellen, dass die optimalen Verarbeitungsbedingungen für die Lösungen in der Nähe ihres Gelpunktes liegen (mit einer gewissen Abweichung bei der Buche-BmimChc-Lösung). Mit dem Einsatz von nativer Lignocellulose als Cellulosequelle erhöht sich die Komplexität einer stabilen Prozessführung, da die Vielzahl von (teils unlöslichen) Bestandteilen die Lösungsqualität und die Eigenschaften der Lösungen stark beeinflusst. Während die Komponenten der Modelllösungen in Menge und Gestalt definiert sind, stellt Lignocellulose allgemein ein komplexes Verbundsystem dar. Bei der Umformung der hergestellten Spinnlösungen aus den unterschiedlichen Lignocellulosen fiel außerdem auf, dass der Düsendruck bei konstanter Spinnpumpendrehzahl mit der Versuchszeit unterschiedlich anstieg (Tabelle 29). Während der vollständig gelöste Chemiezellstoff und die Pappel-Lösung vergleichsweise geringe Druckerhöhungen zeigten, kam es bei der Buche-TMP-Spinnlösung zu einer Verzehnfachung des gemessenen Düsendrucks. Bei gleicher Versuchsdauer verdoppelte sich der Düsendruck bei der Weizenstroh-Spinnlösung.

**Tabelle 29 Druckentwicklung vor der Spinndüse nach 15 Minuten Versuchsdauer bei einer Spinnpumpendrehzahl (0,3 cm<sup>3</sup>/U) von 10 U/min**

LC-Quelle der Spinnlösung	Druckentwicklung (von – bis) [bar]
<b>Buche-TMP</b>	5,5 - 50
<b>Pappel-TMP-5APS</b>	20 - 23
<b>Weizen</b>	5,1 - 10
<b>Chemiezellstoff</b>	1,5 - 2

Nach Beendigung der Versuche zeigten die Filter (100  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ ) in jedem Fall eine deutliche Belegung mit ungelöster Lignocellulose. Es muss davon ausgegangen werden, dass besonders im Fall der Buche-TMP-Lösung, die rheologische Vorgeschichte der Lösung einen großen Einfluss auf die Spinnstabilität hat. Ein Druckaufbau vor dem Filter ist immer mit einer ansteigenden Scherbelastung der passierenden Lösung verbunden, was zu einem instabilen Spinnverhalten führt. Um diese Problematik zu umgehen, ist eine Filtration der Spinnlösung erforderlich.

### 5.7.7 Diskussion

Von den drei untersuchten Lösungsmitteln wurde BmimChc wegen der überragenden Löseeigenschaften für die Verspinnung von nativen Lignocellulosen ausgewählt. Für die Umformung zu Endlosfilamenten wurden aus Gründen der besseren Löslichkeit in BmimChc die Holzarten Buche und Pappel mechanisch und chemisch vorbehandelt, während das Weizenstroh direkt verarbeitet werden konnte. Hinsichtlich der Spinnprozessstabilität unterschieden sich die Lösungen deutlich voneinander. Ein stabiles Verspinnen von Buche-TMP war kaum möglich. Für die Modellsysteme wurde ein Arbeitsfenster rheologischer Kennwerte (Abbildung 5-73) erarbeitet in dem ein stabiler Luftspaltspinnprozess beobachtet wurde. Für die Lignocellulose-Spinnlösungen ist festzustellen, dass die optimalen Verarbeitungsbedingungen in der Nähe des Gelpunktes liegen. Im Fall der Weizenstroh-Spinnlösung liegt der ermittelte Speichermodul  $G'$  nur wenig außerhalb des ermittelten Arbeitsfensters für Modellsysteme und zeigte ein stabiles Spinnverhalten nahe dem sogenannten Gelpunkt ( $\tan \delta=1$ ). Wie von Ziabicki [53] beschrieben, führt die Bildung eines losen Netzwerkes in der Spinnlösung vor der Strukturfixierung im Koagulationsbad zu besseren mechanischen Eigenschaften der Regeneratfasern. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Prozessstabilitäten sein. Die unterschiedliche Lösungsqualität ist ein weiterer Grund für mögliche Instabilitäten an der Düse. Die Buche-Spinnlösung enthielt einen mit der Pappel-Lösung vergleichbaren Anteil ungelöster Bestandteile (~35 %), diese unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Größe. Die großen ungelösten Bestandteile in der Buche-Spinnlösung (Pappel kleine Bestandteile) führen zur Bildung von Fehlstellen an der Düse (Filamentabrisse) und belegen den Filter vor der Düse (Druckanstieg). Das erstellte Arbeitsfenster (Abbildung 5-73) ist als ein Hilfsmittel zu sehen, um stabiles Luftspaltspinnen zu realisieren. Eine hohe Lösungsqualität und Homogenität wie es die Modelllösungen zeigen, ist eine Grundvoraussetzung für ein stabiles Spinnverhalten. Bei den Spinnversuchen zeigte sich, dass sich mit der Intensivierung der Vorbehandlung der Bereich an möglich einstellbaren Düsenverzügen bei den Lösungen aus Holz-LC erhöhte. Tendenziell steigen die Filamentfestigkeit und der mögliche einstellbare DV-Bereich mit der Abnahme des Ligninanteils an. Der breiteste DV-Bereich bei den nativen Lignocellulosen konnte mit Weizenstroh realisiert werden. Das ist in Übereinstimmung mit der besten festgestellten Lösungsqualität (Abschnitt 5.3.1) unter den untersuchten Lignocellulosen. Abbildung 5-74 zeigt die mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit der versponnenen nativen Lignocellulose. Mit der Intensivierung der Lignocellulosevorbehandlung eine tendenzielle Verringerung der E-Moduli festzustellen, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass sich die molaren Massen der Cellulose stark unterscheiden und damit das Orientierungsvermögen im Luftspalt beeinflussen.

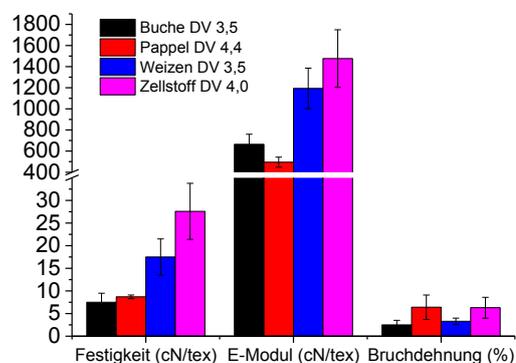


Abbildung 5-74 Mechanischen Kennwerte von Regeneratfasern als Funktion der verwendeten

### Lignocellulose

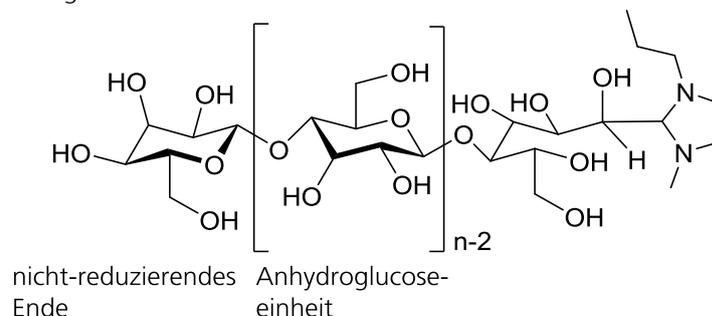
Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abschnitt 5.7.4) zeigen, dass das Maß an ungelösten Bestandteilen in der Weizenstrohfaser am geringsten ist. Erwartungsgemäß stieg die Anzahl der Kapillarbrüche bei den LC-Spinnversuchen mit dem Gehalt an ungelösten Bestandteilen, welche mit einer Größe von teils 50 µm rund 1/3 des Düsenlochdurchmessers einnahmen, was die Wahrscheinlichkeit der Fehlstellenbildung stark erhöhte. Ein analoger Trend ist bei den Festigkeitswerten festzustellen, die stark von der Fehlstellenhäufigkeit abhängen.

WAXS-Untersuchungen konnten zeigen, dass die Orientierungsgrade der Cellulosekristallite in gleicher Weise wie die ermittelten E-Moduli ansteigen. Die Fasern aus Chemiezellstoff zeigen die höchsten Werte für Festigkeit, Modul und Orientierung. Diesen am nächsten kommen die Fasern aus Weizenstroh, während die holzbasierten Fasern deutlich abfallen. Das in den Lignocellulosen kovalent gebundene Lignin verringert nicht nur die Orientierbarkeit der Celluloseketten im Luftspalt sondern beschränkt zusätzlich die Kettenbeweglichkeit in den finalen LC-Regeneratfasern, was sich in einer verminderten Bruchdehnung bemerkbar macht.

Die Frage der Delignifizierung bzw. der Verteilung des Lignins in der Faser wurde u.a. mittels TEM-Aufnahmen untersucht. Bei genauer Betrachtung der Weizenstroh-Regeneratfasern fällt eine statistische Verteilung von annähernd kreisförmigen Einschlüssen mit hoher Elektronendichte auf. Deren Durchmesser beträgt circa 40 nm bis 60 nm. Die in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5-72) gezeigten Bereiche mit hoher Elektronendichte können unterschiedliche Ursachen haben:

1. Domänenbildung der an die reduzierenden Endgruppen der Cellulosemoleküle (Abschnitt 3.1) kovalent gebundenen Imidazolium-Gruppen (Abbildung 5-75)
2. Domänenbildung der an die reduzierenden Endgruppen der Cellulosemoleküle kovalent gebundenen Imidazolium-Gruppen bei gleichzeitigen Ligninanreicherung in diesen Bereichen
3. Separation des gelösten Lignins bei der Celluloseregeneration.

Du et al. [99] postulieren die Bildung einer kovalenten Bindungen der reduzierenden Celluloseendgruppe mit dem intermediär gebildeten Imidazolium-Carben der ionischen Flüssigkeit. Die so erreichte Aufweitung der kristallinen Bereiche der Cellulose sind so vom Gegenion durch Diffusionsprozesse erreichbar und ermöglichen das für den Löseprozess notwendige Aufspalten der Cellulose-Cellulose-Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abbildung 5-75 Strukturformel des gebildeten Produktes aus intermediär gebildeten Imidazolium-Carben und der reduzierenden Endgruppe der Cellulose**

Folgt man der ersten Annahme müsste es aufgrund des lipophilen Charakters der Imidazolium-Endgruppe in der LC-Lösung zu einer Ausbildung von attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen (z. B.  $\pi$ - $\pi$ -stacking) kommen, welche zur Ausbildung von Bereichen mit hoher Elektronendichte führen. Die genannten Endgruppen würden sich dann zu kugelförmigen Domänen vereinen, deren Größe allein durch die sterische Hinderung der gebundenen Cellulosekette eingestellt wird. Für die Annahme von Du et al. [99] spricht zunächst das Ergebnis der Elementaranalyse der rein cellulosischen Regeneratfaser, die aus BmimChc ersponnen wurde. Im Vergleich zum stickstofffreien Ausgangsmaterial (Chemiezellstoff) enthält die Regeneratfaser trotz intensiver Wäsche 0,11 % Stickstoff. Versuche den Stickstoffgehalt durch eine längere Verweilzeit in 80 °C warmen Waschwasser zu reduzieren, führten zu keiner signifikanten Änderung der chemischen Zusammensetzung der finalen trockenen Faser. Die Nebenreaktion des reduzierenden Endes der Cellulose mit den ionischen Flüssigkeiten (Imidazolium-Carben) führt zu einer

permanenten Erhöhung des Stickstoffgehaltes. Das Lignin würde in dieser Annahme molekular und statistisch verteilt in der Faser vorliegen.

Die zweite Annahme geht noch darüber hinaus und ergänzt die Bildung von Domänen der cellulosegebundenen Imidazolium-Gruppen (Abbildung 5-75) mit der Möglichkeit, dass die lipophilen Bereiche des Lignins mit diesen Enden attraktive Wechselwirkungen aufbauen können und sich das Lignin in diesen Bereichen konzentriert. Das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensystem des Lignins würden bei einer örtlichen Konzentrierung zu einer signifikanten Elektronendichte in den gezeigten Domänen führen. Einen Hinweis auf diese Vermutung zeigt die deutliche Reduzierung dieser elektronenreichen Domänen in den Randbereichen des Filamentes (

Abbildung 5-72). Der 660 nm bis 880 nm breite Randbereich scheint zudem eine dichtere cellulose Struktur zu haben. Durch die initiale Diffusion des (in BmimChc gelösten) Lignins im Randbereich in das Koagulations- bzw. Waschmedium erhöht sich die Dichte der Cellulosestruktur und es kommt zur Bildung einer Diffusionsbarriere. Eine intensivere Wäsche ist aus diesem Grund nur wenig wirksam.

Die dritte zu diskutierende Annahme umfasst die Separation von Cellulose und Lignin während des Koagulationsprozesses. Der Koagulationsprozess besteht aus dem Wiederaufbau von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung der cellulose Hydroxylgruppen und dem Ringsauerstoff [5]. Das hat zur Folge, dass sowohl die ionische Flüssigkeit als auch das Lignin aus den aufzubauenden (kristallinen) Bereichen der Cellulose verdrängt werden und sich separieren (Fest-Flüssig-Phasentrennung). Die Ligninseparation wie auch die Delignifizierung hängen von der Lignocellulosequelle bzw. dem Grad der Verholzung ab, da die Anzahl von kovalenten Cellulose-Lignin-Bindungen und der Ligningehalt bei Holz-Lignocellulosen größer als bei Weizenstroh ist. Die im Abschnitt 5.2.2 untersuchten Systeme von Lignin in BmimChc mit jeweils unterschiedlichen Wassergehalten konnte das hohe Ligninlösevermögen auch in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses verdeutlichen. Die regenerierte Cellulose liegt in diesem Fall neben in BmimChc gelöstem Lignin vor und bildet die feste Phase. Die im Fällungsprozess gebildete Netzwerk- und Porenstruktur der Cellulose ermöglicht den Transport von gelöstem Lignin in das Medium des Koagulations- und Waschbades. In Verbindung mit der beschriebenen Randzone ergibt sich ein diffusionslimitierter Prozess, welcher zu den beobachteten elektronenreichen Domänen, gefüllt mit (gelöstem) Lignin und BmimChc führt.

## 6 Zusammenfassende Diskussion und Ableitungen

Ligninhaltige cellulose Regeneratfasern wurden aus zwei unterschiedlichen Arten von Lösungen hergestellt. Als Modellsystem für Lignocellulose wurden mechanische Mischungen von reinem Kraftlignin und Chemiezellstoff herangezogen, die in den Lösungsmitteln NMMO-MH, wasserfreiem EmimAc bzw. BmimChc aufgelöst und zu Fasern versponnen wurden. Unterschiedliche Lignocellulose-Realsysteme (Buche, Pappel, Weizenstroh) konnten in BmimChc aufgelöst und versponnen werden.

### *Phasendiagramme von Lignin in unterschiedlichen Lösungsmitteln*

Es erfolgten Löslichkeitsuntersuchungen von Lignin in den unterschiedlichen Systemen, aus denen ein Schnitt durch die entsprechenden Phasendiagramme bei 23 °C konstruiert werden konnte. Abhängig vom eingestellten Wasseranteil im Lösungsmittel/Wasser-Gemisch ist Kraftlignin bis zu einem Anteil von 99 % in jedem der untersuchten Lösungsmittel löslich, während Wasser selbst kein Lösungsmittel für dieses Lignin ist. Allerdings sind signifikante Unterschiede bei der Wassertoleranz zum Erreichen einer vollständigen Ligninlöslichkeit zu beobachten. So ist BmimChc selbst bei einem Wasseranteil von 70 % ein sehr gutes Lösungsmittel für Kraftlignin, während EmimAc und NMMO schon bei Überschreiten eines Wasseranteils von 20 % bzw. 30 % nicht mehr in der Lage sind, Kraftlignin vollständig zu lösen. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigen die Phasendiagramme damit unterschiedlich große Bereiche wo vollständige, partielle bzw. keine Ligninlöslichkeit vorliegt. In den Fällen NMMO und EmimAc ist der Bereich partieller Löslichkeit vergleichbar groß (NMMO: 30 % bis 90 % Wasseranteil; EmimAc: 20 % bis 95 % Wasseranteil), wohingegen bei BmimChc dieser Bereich (70 % bis 95 % Wasseranteil) deutlich kleiner ist. Aus dem Lignin/NMMO/Wasser-Phasendiagramm kann abgeleitet werden, dass NMMO-2,5-Hydrat ein Ligninlösungsmittel ist. DSC-Untersuchungen dieses Modellsystems in Abhängigkeit des Wassergehaltes zeigen, dass diese Hydratform im Bereich partieller Löslichkeit dominiert. Analoge Untersuchungen am Lignin/BmimChc/Wasser-System zeigen im Bereich partieller Ligninlöslichkeit zusätzliche Schmelzsignale, die wahrscheinlich Hydratformen von BmimChc zuzuordnen sind. Vergleichbar zum NMMO-2,5-Hydrat sind BmimChc-Hydrate Ligninlösungsmittel. Es ist naheliegend, dass die gezeigten weiten Bereiche partieller Ligninlöslichkeit Folge der uneinheitlichen Ligninstruktur und Molmassenverteilung sind. Das untersuchte Kraftlignin hat eine Polydispersität von 13,8, was bedeutet, dass die breite Streuung von unterschiedlichen Ligninmolekülgrößen zu einem uneinheitlichen Löslichkeitsprofil führt.

### *Kamlet-Taft-Parameter*

Mit Hilfe von Kamlet-Taft-Lösungsparametern wurde erstmals ein Wertebereich der H-Brücken-Basizität von  $0,7 < \beta < 1,35$  bestimmt, in dem Lignin vollständige Löslichkeit zeigt. Die bemerkenswerte Lignin-Löse-eigenschaft von BmimChc besteht bis zu einem 33-fachen molaren Wasserüberschuss, wohingegen sich NMMO und EmimAc mit einer Solvatisierung von größer 2,4 Wassermolekülen je Lösungsmittelmolekül an der Grenze des Ligninlösefensters ( $\beta$ -Wert) befinden. Die für eine vollständige Celluloselöslichkeit notwendigen Kamlet-Taft-Lösungsparameter eines Lösungsmittels wurden von Hauru et al. ermittelt [61]. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen zeigt sich, dass das Lösefenster der Cellulose eine Teilmenge des Ligninlösefensters ist und dass eine vollständige Lignin-Löslichkeit bereits bei deutlich geringerer H-Brücken-Basizität  $\beta$  des Lösungsmittels vorliegt als bei der Cellulose. Unabhängig vom untersuchten Lösungsmittel ist es somit prinzipiell möglich Cellulose und Lignin vollständig gemeinsam zu lösen, wobei der Wassergehalt in der entsprechenden (Spinn-)Lösung so gering wie möglich zu halten ist (NMMO-Monohydrat) und im Fall der ionischen Flüssigkeiten am besten ausgeschlossen werden sollte.

### *Phasendiagramme von Cellulose-Lignin-Mischungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln*

Mit Blick auf die Verarbeitbarkeit zu Regeneratfasern sind Lösungszustand und -qualität besonders im Fall von Mehrkomponentensystemen wie den untersuchten Modellsystemen für Lignocellulose ein wichtiges Kriterium. Zur Untersuchung der Mischbarkeit wurde Lignin portionsweise zu einer Celluloselösung gegeben und die Lösungsqualität bewertet (Lichtmikroskop). Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes erfolgten die Untersuchungen im Lösefenster der Cellulose (NMMO-System: Wasseranteil < 13 %). Das Lösefenster für Modellzusammensetzungen von Cellulose und Lignin in den verschiedenen Lösungsmittelsystemen wird in den erstmals ermittelten Phasendiagrammen (Schnitt bei 90 °C)

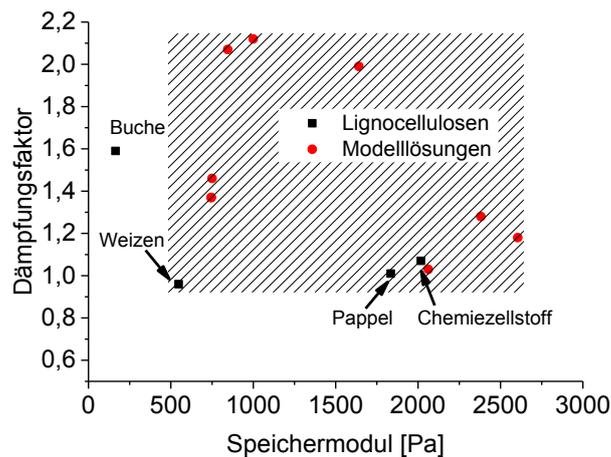
aufgezeigt. Die Diagramme zeigen einen nur kleinen Bereich, in dem Cellulose und Lignin gleichzeitig gelöst vorliegen. Es zeigt sich in allen Fällen eine irreversible Cellulosefällung, die linear mit dem Cellulose/Lignin-Verhältnis und der Gesamtfeststoffkonzentration zusammenhängt. Im Fall des NMMO-Modellsystems ist anzunehmen, dass durch die Zugabe von Lignin am Punkt der Cellulosefällung eine kritische Scherviskosität erreicht wird, wo die Cellulosemoleküle so gut orientiert werden können, dass diese attraktive Wechselwirkungen aufbauen, die zum Aufbau von Fällungsstrukturen führen. Entsprechende Abschätzungen konnten zeigen, dass bei der Verwendung von EmimAc bzw. BmimChc ein kritisches Verhältnis von IL-Molekülen pro Hydroxylgruppe im gesamten System (Summe der Hydroxylgruppen von Cellulose und Lignin) besteht, welches bei Unterschreitung zur Cellulosefällung führt. Für BmimChc beträgt dieser Wert 2 und für EmimAc 2,5.

#### *Rheologische Eigenschaften von Modelllösungen*

Für die praktische Spinnlösungsherstellung ist zum einen das Lösefenster des Phasendiagramms zu berücksichtigen, zum anderen aber auch ein Mindestfeststoffgehalt von 10 % bis 15 % aus rheologischen und aus ökonomischen Gründen. Aus diesen Gründen wurden unter systematischer Variation des Cellulose/Lignin-Verhältnisses bei konstantem Feststoffgehalt von 15 % Modelllösungen unter Verwendung der Lösungsmittel NMMO, EmimAc und BmimChc untersucht. In der vorliegenden Arbeit konnte unabhängig vom Lösungsmittel und der Messtemperatur bis zu einem Ligninanteil von 3 % (IL-Modelllösungen) bzw. 6 % (NMMO-MH-System) ein Anstieg der Nullscherviskosität festgestellt werden. Mit zunehmender Substitution von Cellulose durch Lignin führt die Ligninsolvatation bis zu den genannten Konzentrationen zu einer scheinbaren Erhöhung der Cellulosekonzentration, da die Zahl ungebundener Lösungsmittelmoleküle abnimmt. Bei dem Überschreiten dieser kritischen Ligningehalte nimmt offensichtlich die Wahrscheinlichkeit möglicher Cellulose/Cellulose-Wechselwirkungen aufgrund der Verdünnung ab, wodurch sich das Fließverhalten der Lösungen zunehmend dem einer ideal-viskosen Flüssigkeit nähert. Im Vergleich zu Cellulose bringt Lignin aufgrund seiner amorphen und verzweigten Struktur sowie der Nichtorientierbarkeit keinen zusätzlichen elastischen Anteil in das System. Vielmehr reduziert es die Cellulose/Cellulose-Wechselwirkungen und hat vielmehr den Effekt eines Weichmachers. Die beobachteten Fließigenschaften werden vorrangig durch die Cellulosekonzentration und deren Kettenlängen(-verteilung) generiert. Die verdünnende Wirkung des Lignins auf eine Celluloselösung decken sich mit Erkenntnissen von Ahn et al. [41]. Sie konnten anhand von Hanf gelöst in EmimAc und Modelllösungen zeigen, dass die Bindungsverhältnisse des Lignins zur Cellulose und der Ligningehalt einen signifikanten Effekt auf die Scherviskosität, die Spinnbarkeit und die Morphologie der ersponnenen Fasern haben. In beiden Fällen nimmt die Spinnbarkeit mit steigendem Ligningehalt ab. In den Modelllösungen bildet Lignin eine eigene Phase aus wohingegen das Lignin im Hanf kovalent an die Cellulose gebunden ist.

#### *Spinnstabilität von Modellsystemen in unterschiedlichen Lösungsmitteln*

Der Einfluss des Ligningehaltes, der Spinnmasstemperatur und des verwendeten Lösungsmittel auf die Verspinnbarkeit wurde anhand der erwähnten Modellsysteme untersucht. Bis zu einem Ligninanteil von 7,5 % in der Modelllösung konnten lösungsmittelunabhängig stabile Spinnversuche durchgeführt werden. Hierbei wurde jeweils die Temperatur der Spinnmasse so variiert, dass die Spinnmasse ohne Tropfenbildung, Filamentabrisse oder anderer Fehler an der Düse bis hin zum Aufwickeln der Regeneratfaser prozessiert werden konnte. Die entsprechenden rheologischen Kennwerte Dämpfungsfaktor  $\tan \delta$  und Speichermodul  $G'$  ergeben einen Kennwertbereich (siehe Abbildung 6-1) in dem stabiles Luftspaltspinnen mit diesen Komponenten und Prozessparametern möglich ist. Aus der Auftragung der Modelllösungskennwerte ergibt sich ein  $\tan \delta$ -Spektrum von 1,18 bis 2,12 und ein  $G'$ -Spektrum von rund 745 bis 2605 Pa in deren Grenzen ein stabiles Luftspaltspinnen beobachtet wurde.



**Abbildung 6-1 Rheologische Kennwerte der Modell- und Lignocelluloselösungen bei den jeweiligen stabilen Prozessbedingungen**

Ein besonderes Augenmerk muss auf die Verarbeitungsparameter während des Spinnprozesses gelegt werden. Die Spinnstabilitäten von Modelllösungen hergestellt mit EmimAc unterscheiden sich signifikant von denen entsprechender NMMO- bzw. BmimChc-Modelllösungen. So zeigten die EmimAc-Modelllösungen generell eine geringe bzw. keine (reine Celluloselösung) Spinnstabilität. Wie im Absatz 5.2.7.4 gezeigt wird, unterscheiden sich die rheologischen Kennwerte der Lösungen sehr stark in Abhängigkeit des untersuchten Lösungsmittels. Im Vergleich zu NMMO- und BmimChc- zeigen die EmimAc-Lösungen generell geringere Nullscherviskositäten, geringere Speichermoduli und deutlich höhere Dämpfungsfaktoren bei gleichen Messtemperaturen. Um die Spinnstabilität zu verbessern, wurde die Temperatur der Spinnlösung während des Fadenbildungsprozesses durch Variation der Düsenstock- und Düsentemperatur eingestellt. So ergab sich für das EmimAc-Modellsystem ein Spinnbereich zwischen 30 °C und 50 °C. Die reine Celluloselösung konnte mit dem Luftspaltspinnverfahren nicht prozessiert werden. Durch die Substitution von 0,5 % Cellulose durch Lignin stabilisierte sich der Prozess deutlich. Die NMMO- und BmimChc-Modelllösungen konnten in einem vergleichbaren Temperaturfenster von rund 85 °C (NMMO) bzw. 60 °C (BmimChc) bis 110 °C stabil prozessiert werden. Eine weitere Temperaturabsenkung, um den Speichermodul zu erhöhen, führt zur Kristallisation der Lösungsmittel. Die Schmelztemperatur von NMMO-MH beträgt rund 73 °C und von BmimChc 46 °C. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das gewählte Modellsystem (Chemiezellstoff und Kraftlignin), welches in den drei untersuchten Lösungsmitteln eine hohe Lösungsqualität zeigt, durch Einstellung definierter rheologischer Kennwerte (Dämpfungsfaktor und Speichermodul) stabil mit dem Luftspaltspinnverfahren prozessiert werden kann. Besonders stabile Spinnprozesse zeigten die Modelllösungen, deren Dämpfungsfaktor durch Temperatureinstellung auf einen Wert nahe dem Gelpunkt ( $\tan \delta=1$ ) eingestellt wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte die von Ziabicki [53] beschriebene Bildung eines losen Netzwerkes in der Spinnlösung vor der Strukturfixierung im Koagulationsbad sein, die zu besseren mechanischen Eigenschaften der Regeneratfasern führt.

#### *Zusammensetzung der Regenerate*

Bei konstantem Gesamtfeststoffgehalt (15 %) in der Lösung weicht die Zusammensetzung der Regenerate mit Abnahme des Cellulosegehaltes immer weiter vom eingestellten Cellulose/Lignin-Verhältnis ab. Das zeigt, dass durch die Ausbildung des physikalischen Cellulosenetzwerkes bei der Fällung das Lignin immobilisiert wird und mit in die Netzwerkstruktur eingeschlossen wird. Es liegt nahe, dass während des Fällungsprozesses und mit Abnahme des Celluloseanteils in der Lösung sich noch in Lösung befindliches Lignin vermehrt in das Regenerationsbad (Wasser) diffundiert oder erst gar nicht innerhalb der Cellulosenetzwerkstruktur ausgefällt wird. Während der Cellulosefällung erhöht sich der Anteil an freien Lösungsmittelmolekülen, welche wieder für Ligninlöseprozesse zur Verfügung stehen. Im Fall von BmimChc als Lösungsmittel ist die Delignifizierung der Faser aufgrund der besonders hohen Wassertoleranz des Ligninlösevermögens besonders hoch. Sie kann durch die Verwendung der Lösungsmittel EmimAc bzw. NMMO deutlich reduziert werden.

Die während des Fällungsprozesses ablaufenden gegenläufigen Diffusionsprozesse von Wasser und EmimAc bzw. NMMO werden von Biganska und Navard [51] beschrieben und sind in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Zusammenhängen von Modelllösungszusammensetzung und der finalen Zusammensetzung im Regenerat. Dass die NMMO-Fällprodukte im Rahmen dieser Untersuchung stets die höchsten Ligninanteile zeigen, ist auf unterschiedliche Diffusionskonstanten (Wasser- und Lösungsmitteldiffusion) zurückzuführen. Anhand von Fällversuchen mit cellulosischen Lösungen (NMMO-MH, EmimAc und andere ionische Flüssigkeiten) konnten Hauru et al. [52] zeigen, dass im Fall von NMMO sowohl das Wasser deutlich schneller nach innen diffundiert als auch die NMMO-Moleküle schneller nach außen diffundieren als bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Die Diffusion des Wassers ist dabei schneller als die der IL-Moleküle. Dieser Befund passt gut zu den gezeigten Ergebnissen (Abbildung 5-24), da höhere Wanderungsgeschwindigkeiten mit dem schnelleren Erreichen der vollständigen Ligninunlöslichkeit einhergehen und damit mehr Lignin im Fällprodukt verbleibt. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Löslichkeiten von Lignin in den untersuchten Lösungsmitteln spielt bei der Ligninauswaschung während der Fällung die mögliche Phasenseparation aufgrund unterschiedlicher Polaritäten (Cellulose = hydrophil; Lignin = hydrophob) bei modellhaften Cellulose/Lignin-Mischung eine entscheidende Rolle [41]. Die Auswaschung von Lignin wird so noch begünstigt.

#### *Charakterisierung von Regeneratfasern aus Modellsystemen*

Der Vergleich der Verarbeitungs-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Regeneratfasern zeigt einen Einfluss des Ligningehaltes und des verwendeten Lösungsmittels. Aufgrund des unterschiedlichen Ligninlösungsvermögens der Lösungsmittel konnte bei EmimAc und BmimChc (Feststoffgehalt und Cellulose/Lignin-Verhältnis in der Spinnlösung identisch) jeweils ein gleicher Ligningehalt von 25,5 % in der Regeneratfaser bestimmt werden. Mit NMMO-MH wurde bei gleicher Lösungszusammensetzung ein Ligningehalt von 32,5 % ermittelt. Da der eingestellte Düsenverzug von zwei bei allen (Ausnahme: reine Cellulose in EmimAc; Luftspaltspinnprozess nicht stabil; Zeile grau unterlegt) verarbeiteten Lösungen realisiert werden konnte, soll dieser infolge als Vergleichsbasis dienen. Tabelle 30 zeigt die Orientierungsgrade beispielhafter Regeneratfasern. Tendenziell zeigt sich mit ansteigendem Ligningehalt eine Verringerung der Celluloseorientierung. Trotz des hohen Ligningehaltes in der Spinnlösung (7,5 %) werden Orientierungsprozesse der Cellulosekristallite im Luftspalt nur geringfügig eingeschränkt. In Abhängigkeit des untersuchten Lösungsmittels ist festzustellen, dass in der Reihenfolge BmimChc > NMMO-MH > EmimAc die Celluloseorientierung abnimmt. Hier spielen Relaxationsprozesse im Luftspalt eine entscheidende Rolle, da die Nullscherviskosität der Spinnlösungen in der genannten Reihenfolge (auch mit ansteigendem Ligninanteil in der Lösung) abnimmt. Je höher die Nullscherviskosität desto höher ist die Relaxationszeit der Spinnlösung. Im Düsenkanal bzw. im Luftspalt erzeugte Cellulosemolekülorientierung bleibt bei den untersuchten BmimChc-Modelllösungen am besten erhalten.

**Tabelle 30 Charakteristika von Regeneratfasern und Nullscherviskositäten der prozessierten Spinnlösungen**

Lösungsmittel	Ligningehalt (Reg.-Faser) [%]	E-Modul (cN/tex)	Orientierungsgrad [%]	Nullscherviskosität [Pas]
NMMO-MH	0	1126	77,0	1121 (110 °C)
	32,5	875	73,0	530 (85 °C)
EmimAc	0	662	68,1	504 (95 °C)
	25,5	827	69,1	215 (45 °C)
BmimChc	0	1743	84,8	1488 (110 °C)
	25,5	1945	82,0	641 (57 °C)

Der Vergleich mechanischer Kennwerte von ligninhaltigen cellulosischen Fasern in Abhängigkeit des Ligningehaltes ist nur innerhalb eines Lösungsmittelsystems und bei Konstanz des Gesamtfeststoffgehaltes in der verwendeten Spinnlösung sinnvoll. Aus diesem Grund wurden nur die Fasern direkt verglichen, deren finale Zusammensetzung und Spinnlösungszusammensetzung sich bei Variation des Lösungsmittels

glichen. In guter Korrelation mit der Celluloseorientierung wurde der höchste E-Modul von 1945 cN/tex bei der aus BmimChc ersponnenen ligninhaltigen (25,5 %) Regeneratfaser bestimmt. Trotz des hohen Ligningehaltes ist der E-Modul annähernd mit dem der reinen cellulosischen Faser (1743 cN/tex) vergleichbar.

Zusätzlich zu den Spinnprozessparametern entscheidet die Zusammensetzung der Spinnlösung über die Morphologie der finalen Faser. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von ligninfreien Faserproben zeigen unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel die netzwerkartige Struktur der Cellulose. Wird der Ligningehalt erhöht, ändert sich dies hin zu einem Netzwerk gebildet aus Partikeln. Erklärt werden kann dies mit dem unterschiedlichen Regenerationsverhalten von Lignin und Cellulose. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 5-3 zeigt, setzt die Regeneration von Cellulose umgehend bei Kontakt mit dem Nichtlösungsmittel (Wasser) ein, während noch ein Großteil des Lignins gelöst vorliegt. Dieser Vorgang der Phasenseparation bildet die beobachteten cellulose- und ligninreichen Bereiche. Begünstigt wird dies durch die repulsiven Wechselwirkungen beider Polymere. Die finalen Ligningehalte belegen eine intensive Delignifizierung der gebildeten Faser durch die Diffusion von gelöstem Lignin durch das Cellulosenetzwerk bis zum Erreichen der Lösungsmittelkonzentration bei der das Lignin ausfällt. Die von Ahn et al. [41] erwähnten repulsiven Wechselwirkungen von Lignin und Cellulose bestätigten sich durch TEM-Aufnahmen, die statistisch verteilte Bereiche hoher Elektronendichte zeigen, die dem Lignin zugeordnet werden können. Die cellulosische Fasermatrix umschließt Ligninlösung im Moment der Regeneration. Die Matrix ist jedoch nicht rein cellulosisch. Dies belegen die WAXS-Untersuchungen an den Faserproben, deren Orientierungsgrad durch das Lignin geringfügig abnimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass (niedermolekulares) Lignin in die amorphen Bereiche der Cellulose eingeschlossen wird. Ein weiterer Hinweis hierfür sind die mit steigendem Ligninanteil abnehmenden Bruchdehnungswerte der Regeneratfasern, die für eine Immobilisierung der amorphen Bereiche der Cellulose sprechen.

#### *Auswahl von Lignocellulosen für die Verarbeitung zu Endlosfaser nach dem Luftspaltspinnverfahren*

Beim Übergang von Modellmischungen von hochreiner Cellulose (Chemiezellstoff) und isoliertem Kraft-Lignin zu realen Lignocellulosen rückt die Qualität der Spinnlösungen in den Mittelpunkt. Native Lignocellulosen stellen ein in der Biosynthese erzeugtes, komplex verbundenes System von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Begleitstoffen dar, dessen Auflösung offensichtlich schwieriger als die der Hauptkomponenten ist. Von daher sind im Vergleich zum Modellsystem von vornherein eine geringere Löslichkeit, ungelöste Partikel und eine geringere Lösungsqualität zu erwarten. Eine Vorbehandlung von realen Lignocellulosen, die zumindest die Zugänglichkeit für das Lösungsmittel erhöht, erscheint dabei für Holzproben unabdingbar. Vor diesem Hintergrund erfolgte die Vorbehandlung des eingesetzten Buche- und Pappelholzes durch das TMP-Verfahren, zusätzlich bei Pappel auch durch einen oxidativen Aufschluss mit Ammoniumpersulfat-Lösung. Das weniger dichte, leichter zugängliche Weizenstroh als dritte reale Lignocellulose erfolgte ohne Vorbehandlung.

#### *Auswahl des Lösungsmittels für die Verspinnung von Lignocellulosen nach dem Luftspaltspinnverfahren*

Die Löseuntersuchungen an nativen Lignocellulosen in Abhängigkeit des Lösungsmittels zeigten stark unterschiedliche Ergebnisse. So konnte bei der Verwendung von NMMO-MH ( $\beta$ -Wert von 0,96), unabhängig von der Lignocellulosequelle, keinerlei Lösefortschritt festgestellt werden. In Korrelation zu den ermittelten Kamlet-Taft-Lösungsparametern ( $\beta$ -Werte: EmimAc 1,1 bzw. BmimChc 1,25) waren die erreichten Löslichkeitswerte mit BmimChc als Lösungsmittel im Vergleich zu EmimAc stets deutlich höher. Die Holz-Lignocellulosen lagen im Durchschnitt 10 % und das native Weizenstroh sogar zu 22 % mehr gelöst vor. Die erreichte Löslichkeit des Weizenstrohs in BmimChc von 89 % ist in einem vergleichbarem Wertebereich (94 %) wie er mit einem Chemiezellstoff erreicht werden konnte. Hinsichtlich der Lösungsqualität ist BmimChc als Lignocelluloselösungsmittel gegenüber EmimAc zu bevorzugen, da dessen hohe H-Brücken-Basizität offensichtlich den Aufschluss der komplexen Pflanzenphysiologie begünstigt und die Einzelkomponenten besser solvatisiert. Unabhängig von der verwendeten ionischen Flüssigkeit belegt die optische Untersuchung die schlechtere Lösungsqualität der Holz-Lignocellulosen. Die Lösung hergestellt aus Weizenstroh gelöst in BmimChc zeigte die beste Lösungsqualität mit gefundenen Partikeldurchmessern von  $\leq 20 \mu\text{m}$ , was sich positiv auf die Spinnstabilität auswirkte. Ökonomisch hat diese Lösung hohes Potential, da gänzlich unbehandeltes Weizenstroh durch direktes Auflösen und

anschließender Verarbeitung zu Formkörpern umgeformt werden kann. Aufgrund der geringen erzielten Lösungsqualitäten und der geringen Spinnstabilität der Modelllösungen wurde EmimAc für Spinnversuche nicht verwendet.

#### *Rheologische Eigenschaften von Lösungen realer Lignocellulosen*

Die Lösungen der drei Lignocellulosen (Feststoffanteil von 10 %), gelöst in BmimChc, zeigen untereinander trotz vergleichbarer Ligninanteile von 1,9 % bis 2,2 % bei identischer Messtemperatur Nullscherviskositäten in einem weiten Wertebereich. Anders als bei den diskutierten Modelllignocellulosen sind die detektierten Werte vorrangig eine Funktion des Cellulosegehaltes und dem aus der LC-Vorbehandlung resultierenden DP der Cellulose. Folgerichtig ist die Nullscherviskosität der Chemiezellstofflösung am höchsten (höchster Cellulosegehalt), während die intensiv vorbehandelte Pappel-Holz-Probe stets die geringste Nullscherviskosität zeigt.

#### *Spinnstabilität von realen Lignocellulosen in BmimChc*

Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse der Modellsysteme auf das Prozessieren von in BmimChc gelöster Lignocellulose galt es zu prüfen. So wurde durch gezielte Temperaturvorgabe (Massetemperatur in der Düse) versucht die realen Lignocellulosen im Arbeitsfenster (Abbildung 6-1) der Modellsysteme zu prozessieren. Analog zu den Modellsystemen wurde nahe dem Gelpunkt gearbeitet und die Spinnstabilität bewertet. In drei Fällen (Pappel, Chemiezellstoff, Weizen) konnte ein stabiles Spinnverhalten beobachtet werden. Die Spinnstabilität der Weizenstroh-Lösung liegt, trotz eines stabilen Spinnprozesses, nicht im Speichermodulbereich der stabil versponnenen Modelllösungen (Abbildung 6-1), sondern zeigt einen deutlich geringeren Speichermodul (550 Pa). Die geringe Lösungsqualität der Buche-Lösung erforderte eine Temperaturerhöhung um den Düsendruck zu reduzieren. Die erwartungsgemäß geänderten rheologischen Kennwerte befanden sich außerhalb des festgelegten Arbeitsfensters, was in Kombination mit der geringen Lösungsqualität zu einem wenig stabilen Spinnprozess führte. Düsenverzüge von kleiner als 3,5 führten bei der Buche-Lösung zu permanenten Abrissen, da die resultierende Dehnviskosität offensichtlich zu gering war um die Cellulosemoleküle während des Orientierungsprozesses im Luftspalt hinreichend und dauerhaft in Faserrichtung zu orientieren. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für das gewählte Modellsystem (Chemiezellstoff und Kraftlignin), welches in den drei untersuchten Lösungsmitteln eine hohe Lösungsqualität zeigt, durch Einstellung definierter rheologischer Kennwerte (Dämpfungsfaktor und Speichermodul) stabil mit dem Luftspaltspinnverfahren prozessiert werden kann. Eine verlässliche Vorhersage über die Spinnstabilität von nativen Mehrkomponentensystemen gelöst in BmimChc lässt sich nicht machen, da sowohl die erreichten Lösungsqualitäten als auch die Cellulose/Lignin-Bindungsverhältnisse nicht mit denen der Modelle übereinstimmen. In nativer Lignocellulose bestehen kovalente Bindungen zwischen Lignin und Cellulose wodurch sich wahrscheinlich die Orientierbarkeit der Cellulosemoleküle im Luftspalt verringert und so zu den beobachteten geringeren Spinnstabilitäten der Holz-Lignocellulosen führt. Nicht überraschend zeigte die Weizenstroh-Lösung mit einem etwas geringeren Ligningehalt von 1,9 % im Vergleich zu den untersuchten Hölzern (2,2 %) die bessere Spinnstabilität.

#### *Charakterisierung von Regeneratfasern ersponnen aus nativen Lignocellulosen*

Durch das bemerkenswerte Lösevermögen von BmimChc war es erstmals möglich die nativen Mehrkomponentensysteme Buchen- und Pappelholz (beide mechanisch/chemisch vorbehandelt) und natives Weizenstroh (unbehandelt) direkt zu lösen und mittels dem Luftspaltspinnverfahren zu Regeneratfasern umzuformen. Tabelle 31 zeigt die ermittelten Orientierungsgrade, E-Moduli und Ligningehalte der ersponnenen Regeneratfasern. Zusätzlich sind die Nullscherviskositäten der Lignocellulosespinnlösungen bei der jeweiligen Verarbeitungstemperatur aufgetragen.

**Tabelle 31 Charakteristika von Lignocellulose-Regeneratfasern und Nullscherviskositäten der prozessierten Spinnlösungen mit den eingestellten Düsenverzügen (Werte in Klammern)**

Material	Ligningehalt (Reg.-Faser) [%]	E-Modul [cN/tex]	Orientierungsgrad [%]	Nullscherviskosität [Pas]
Chemiezellstoff	0	1477 ± 273	86,2 (4)	1923 (95 °C)
Buche	5,7	664 ± 96	74,3 (3,5)	153,3 (120 C)
Pappel	12,3	495 ± 48	71,0 (4,5)	1900 (60 °C)
Weizen	2	1348 ± 183	80,9 (4,7)	554,6 (95 °C)

Anders als bei den Modellsystemen ist zwischen der Orientierbarkeit und der Nullscherviskosität kein Zusammenhang feststellbar. Trotz des zum Weizenstroh vergleichbar hohen Düsenverzuges von 4,5 und eines hohen  $\eta_0$ -Wertes der Spinnlösung zeigen die Cellulosekristallite der Pappel-Regeneratfaser die geringste Orientierung. Im Gegensatz zu den Modellholz-Regeneratfasern unterscheiden sich die LC-Regeneratfasern vorrangig im DP und dem Cellulosegehalt. Während der verwendete Zellstoff und das Lignin der Modellsysteme identisch waren, ist bei den untersuchten Lignocellulosen durch deren unterschiedliche Vorbehandlung von großen Unterschieden bezüglich der molaren Massen und Molmassenverteilungen der Cellulose und des Lignins auszugehen. In Übereinstimmung mit den Modellen zeigt sich auch bei den nativen Mehrkomponentensystemen der direkte Zusammenhang von Kristallorientierung und dem Zug-E-Modul der Regeneratfaser. Damit konnten Weizen-Regeneratfasern mit einem E-Modul von 1348 cN/tex erzeugt werden. Mit einer entsprechenden Zugfestigkeit von 19,5 cN/tex entspricht dies den textil-physikalischen Eigenschaften einer Standard-Viskoseregeneratfaser, wobei die ermittelten Bruchdehnungen (2 % bis 6 %) für die textile Verarbeitung noch zu gering sind [100].

#### *Faserstruktur der Regeneratfasern aus Lignocellulose*

Mit Blick auf die Fasermorphologie unterscheiden sich die Lignocellulose-Regeneratfasern von den Modellfasern hinsichtlich Homogenität und Oberflächenstruktur. Lichtmikroskopische Aufnahmen von noch ungetrockneten, hoch gequollenen LC-Regeneratfasern zeigen Verunreinigungen in Form von ungelösten Pflanzenbestandteilen mit Partikeldurchmessern von mehr als 50  $\mu\text{m}$ . Die hohe Flexibilität ermöglichte es diesen Partikeln offensichtlich, das Metallfiltergewebe zu passieren, was eine der Ursachen für die beobachteten Einzelfilamentabriss an der Düse ist. Für einen kommerziellen Erfolg dieses Verfahrens wäre ein kontinuierlicher Filtrationsprozess zur Aufrechterhaltung der Spinnstabilität erforderlich. Die ungleichmäßige Faseroberfläche nach der Trocknung mittels Trockenwalzen konnte mit dem geringen Cellulosegehalt in der Spinnlösung (kleiner 5 %) korreliert werden, was zum Strukturkollaps führt. Mit Hilfe von spannungsfreier Trocknung in der Mikrowelle konnte der kreisrunde Faserquerschnitt der initialfeuchten Fasern und nur noch gering verklebte Filamente erhalten werden. Vergleichbare Oberflächenmorphologien bzw. Filamentverklebungen wurden bei den Modellholzsystemen nicht beobachtet, zumal die Lösungen mit einem Celluloseanteil von <7,5 % nicht prozessiert werden konnten. Die Querschnittmorphologie der LC-Regeneratfasern zeigt die bekannte netzwerkartige Struktur wie sie erhalten wird, wenn ein Chemiezellstoff verarbeitet wird. Der Ligninanteil in der Weizen-BmimChc-Lösung von rund 2 % ist offensichtlich nicht ausreichend eine solche poröse Cellulosestruktur auszubilden wie sie in den Modellregeneratfasern mit einem Ligningehalt von 25,5 % erhalten wurde.

Die mittels TEM untersuchten Ultradünnschnitte zeigen Bereiche mit hoher Elektronendichte, mit Durchmessern von 50-100 nm, welche Einschlüssen von Lignin oder BmimChc zugeordnet werden können. Letzteres bestätigen ausschließende Untersuchungen an ligninfreien BmimChc-Regeneratfasern die auch dieses Phänomen zeigen. Der N-Gehalt von 0,08 % spricht, trotz intensiver Wäsche der Regeneratfasern, für einen dauerhaften Verbleib von BmimChc in der Faser. Bereiche mit geringer Elektronendichte, mit Durchmessern von 50-100 nm, deuten für die Bildung von BmimChc-reichen Bereichen neben der cellulosischen Matrix. Im Faserrandbereich werden diese aufgrund abgeschlossener Lösungsmitteldiffusion in das Koagulationsbad vor der Strukturfixierung nicht ausgebildet. Analog zu den LC-Regeneratfasern erklärt dies die beschriebene Randzone im Einzelfilament, die als diffusionlimitierende

Hülle den Transport von Lösungsmittel sowie Ligninlösung einschränkt. Die Folge dieser Prozesse sind die beobachteten elektronenreichen Domänen, gefüllt mit (gelöstem) Lignin und ionischer Flüssigkeit. Mit einem Stickstoff-Gehalt der Weizenstroh-Regeneratfaser von 0,44 %, trotz intensiver Wäsche, bestätigt sich die hohe Affinität des Lignins zum BmimChc, was auch bei dem Modellsystem zu einer intensiven Delignifizierung der sich bildenden Faser und einem vermehrten Verbleib von BmimChc in der Faser führte. Der Gehalt von ionischer Flüssigkeit in der Faser konnte durch intensive Wäsche auf kleiner als 2 % reduziert, jedoch nicht vollständig beseitigt werden. Das Recycling von eingesetzten Lösungsmitteln spielt eine zentrale Rolle in der wirtschaftlichen Betrachtung eines Produktionsprozesses. BmimChc konnte aus Prozesswässern der Faserherstellung wiedergewonnen werden. Das Lösevermögen war nahezu unverändert. Durch weitere Optimierungsmaßnahmen bei der Wiedergewinnung könnte 1-Butyl-3-methylimidazolium-Cyclohexylcarboxylat zukünftig Anwendung in kommerziellen Einsatzbereichen finden. [101]

#### *Weiterführende Schritte*

Die guten Löseeigenschaften der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Cyclohexylcarboxylat ermöglichen grundsätzlich die Auflösung von (vorbehandelten) Lignocellulosen und Umformung dieser Lösungen zu Fasern, Folien und Vliesstoffen. Für die Kommerzialisierung dieses Verfahrens mit vorgeschalteter Maßstabsvergrößerung ist erforderlich, dass weiterführende Untersuchungen zur Lösungsmittelrückgewinnung durchgeführt werden. Das beinhaltet die Fragestellung nach der Beseitigung von Abbau- und Nebenprodukten aus Prozesswässern im Recyclingschritt, die thermische Stabilität von BmimChc sowie die Entfernung von Lösungsmittelrückständen aus den Regeneraten. Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Regeneratfasern haben für textile Anwendungen noch zu geringe Bruchdehnungen und zu hohe Zug-Moduli was in einer hohen Spädigkeit resultiert. Durch Variation der Prozessparameter, exemplarisch seien hier genannt die Düsengeometrie zur Herabsetzung des Düsenverzuges, Koagulationsbedingungen hinsichtlich der Fällbadzusammensetzung und deren Einfluss auf die Strukturbildung als auch das Trocknungsregime, könnten anwendungsorientierte Fasereigenschaften besser eingestellt werden.

## 7 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen die Verarbeitung von nativen Mehrkomponentensystemen zu Regeneratfasern und der Einfluss der Einzelkomponenten auf deren Verarbeitungs-Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Verglichen wurden die Lignocellulosen Buche, Pappel und Weizenstroh sowie Modellsysteme bestehend aus physikalischen Mischungen von Kraftlignin und einem Chemiezellstoff. Über Löslichkeitsuntersuchungen von Kraftlignin mit den Direktlösungsmitteln NMMO, EmimAc bzw. BmimChc wurden Ligninlösefenster in Abhängigkeit des Wassergehaltes erarbeitet, die das stark unterschiedliche Ligninlösevermögen der Lösungsmittel unterstreichen und eine Erklärungsgrundlage für die Delignifizierung der Regeneratfasern während des Regenerationsprozesses liefern.

Ternäre Phasendiagramme von Modellsystemen auf Basis der genannten Lösungsmittel wurden erstellt. Abhängig vom Gesamtfeststoffanteil ergab sich ein bestimmtes Verhältnis von Cellulose und Lignin bei dem eine Phasenseparation einsetzte. Innerhalb dieses Mischungsfensters wurden Lösungen mit einem konstanten Gesamtfeststoffanteil von 15 % hergestellt und das Cellulose-Lignin-Verhältnis über einen weiten Bereich variiert. Die erhaltenen Lösungen wurden hauptsächlich rheologisch charakterisiert, wobei erhaltene Kennwerte wie die Nullscherviskosität oder Speichermoduli über einen weiten Bereich variierten und unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel stark von der Solvatation des Lignins und dem Ligninanteil in der Lösung abhängen. Bis zu einem Ligninanteil von 7,5 % konnten Modelllösungen aller Lösungsmittelsysteme stabil mit dem Luftspaltspinnverfahren prozessiert werden, wobei sich durch Anpassung der Spinnlösungstemperatur ein Arbeitsfenster aus den rheologischen Kennwerten Dämpfungsfaktor  $\tan \delta$  und dem Speichermodul  $G'$  ergab bei dem Spinnstabilität beobachtet wurde. Es galt zu prüfen, ob durch gezielte Einstellung dieser Kennwerte bei nativen Mehrkomponentensystem-Lösungen ein stabiler Spinnprozess beobachtet wird.

Das am Fraunhofer IAP entwickelte 1-Butyl-3-methylimidazolium-Cyclohexylcarboxylat (BmimChc) erwies sich als besonders geeignet, um native Lignocellulosen ganzheitlich zu lösen und bei stabilem Spinnprozess die Fadenbildung zu ermöglichen. Diese konnte bislang mit kommerziellen ionischen Flüssigkeiten wie 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat nicht erreicht werden, da zum einen die Lösungsqualität und zum anderen die elastischen Eigenschaften der Lösungen nicht ausreichend waren. Bei einer Löslichkeit von Weizenstroh in BmimChc von ca. 90 % waren noch ungelöste Bestandteile in den Spinnlösungen nachweisbar, die durch Filtration nicht vollständig entfernt werden konnten und daher auch in den Einzelfilamenten enthalten waren.

Die Verarbeitbarkeit mittels dry-jet wet Technologie im Technikumsmaßstab wurde anhand von drei unterschiedlich vorbehandelten Lignocellulosen (Buche, Pappel, Weizenstroh) untersucht. Dazu wurden die Lignocellulosen unter Standardbedingungen bei 130 °C direkt in BmimChc gelöst und mittels des Luftspaltspinnverfahrens verarbeitet. Regeneratfasern aus nativem Weizenstroh ergaben die besten mechanischen Kennwerte mit einer Zugfestigkeit von 19,5 cN/tex und einem Zug-Modul von 1394 cN/tex. Die Faser ist damit hinsichtlich der Festigkeit mit kommerziellen textilen Viskosefasern vergleichbar, während der Modul deutlich höher und die Bruchdehnung geringer ist.

## 8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
DV	Düsenverzug	[-]
$f_{C-Lig}$	anhand des Kohlenstoffgehaltes der Probe errechneter Ligninanteil	[%]
$f_{C-Cell}$	anhand des Kohlenstoffgehaltes der Probe errechneter Celluloseanteil	[%]
$G'$	Speichermodul	[Pa]
$G''$	Verlustmodul	[Pa]
$\eta$	Scherviskosität	[Pas]
$\eta_0$	Nullscherviskosität	[Pas]
T	Temperatur	[°C] oder [K]
$T_{pm}$	Peakschmelztemperatur	[°C]
tex	Längenbezogene Masse	[tex]
U	Umdrehung	[-]
$X_{C-Cell}$	Kohlenstoffgehalt der verwendeten Cellulose	[%]
$X_{C-Lig}$	Kohlenstoffgehalt des verwendeten Lignins	[%]
$X_{C-Probe}$	Kohlenstoffgehalt der Probe	[%]

### Abkürzungen

Abkürzungen	Bezeichnung
AmimCl	1-Allyl-3-methylimidazolium Chlorid
BmimChc	Buthylmethylimidazolium Cyclohexylcarboxylat
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
DSC	Differentielle Thermoanalyse (differential scanning calorimetry)
DMF	Dimethylformamid
EmimAc	Ethylmethylimidazolium-acetat
IL	Ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
KT	Kamlet-Taft
LC	Lignocellulose
LVE	Linear-viskoelastisch
NMMO-MH	N-Methyl-morpholin-N-oxid-Monohydrat
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PTT	Polytrimethylenterephthalat
PLA	Polymilchsäure (Polylactid acid)
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
TEM	Transmission-Elektronenmikroskopie
TMP	Thermo-mechanisches Pulpen (Holzaufschlussverfahren)
WLF	Williams, Landel, Ferry
WAXS	Röntgenweitwinkelbeugung (wide-angle-X-ray diffraction)

## 9 Literatur

1. Year Book 2016. Man-Made Fiber, 2016. **67**.
2. Vink, E.T.H., et al., *The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update of the Future*. Macromolecular Bioscience, 2004. **4**(6): p. 551-564.
3. Kurian, J.V., *A New Polymer Platform for the Future — Sorona® from Corn Derived 1,3-Propanediol*. Journal of Polymers and the Environment, 2005. **13**(2): p. 159-167.
4. Feldmann, M., H.P. Heim, and J.C. Zarges, *Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin-screw extruder*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **83**: p. 113-119.
5. Klemm, D., et al., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
6. Götze, K., *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren*. 1967.
7. Berestnev, V.A., K.K. Razikov, and V.A. Kargin, *Study of the supermolecular structure of superstrong viscose cord fibre*. Polymer Science U.S.S.R., 1964. **6**(7): p. 1282-1290.
8. Beadle, C., *Viscose and viscoïd*. Journal of the Franklin Institute, 1897. **143**(1): p. 1-12.
9. Fink, H.-P., J. Ganster, and A. Lehmann, *Progress in cellulose shaping: 20 years industrial case studies at Fraunhofer IAP*. Cellulose, 2014. **21**(1): p. 31-51.
10. Ekman, K., et al., *Modification and Hydrolysis in Cellulose Structure*. (Hrsg. R. A. Young, R. M. Rowell) John Wiley & Sons, New York, 1986: p. 131-148.
11. Voges, M., et al., *The carbacell process – an environmentally friendly alternative for cellulose man-made fibre production*. Proc. of 5th Akzo-Nobel Cellulosic Man-made Fibre Seminar, Stenungsund, 2000.
12. Loth, F., et al., *Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbammat*, 2003, DE2002123171.
13. Fink, H.P., R. Rihm, and P. Weigel, *Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern aus Cellulosecarbammat und/oder regenerierter Cellulose A process for the production of fibers and other molded articles made of cellulose carbamate and / or regenerated cellulose*, 2005, DE102004007616 B4.
14. Heinze, T. and T. Liebert, *Unconventional methods in cellulose functionalization*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(9): p. 1689-1762.
15. Graenacher, C. and R. Sallmann, *Cellulose solutions and process of making same*, 1939, US2179181 A.
16. Franks, N.E. and J.K. Varga, *Process for making precipitated cellulose*, 1979, Patent US4145532 A.
17. Woodings, C., *Fibers, Regenerated Cellulose*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*2000, John Wiley & Sons, Inc.
18. Fink, H.P., et al., *Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(9): p. 1473-1524.
19. Luo, M., et al., *Lyocell fibers having high hemicellulose content*, 2004, Google Patents.
20. Mäki-Arvela, P., et al., *Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review*. Industrial Crops and Products, 2010. **32**(3): p. 175-201.
21. Schrems, M., et al., *Ionic liquids as media for biomass processing: opportunities and restrictions*. Holzforschung, 2011. **65**(4): p. 527-533.
22. Haibo, X., et al., *Opportunities with Wood Dissolved in Ionic Liquids*, in *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*2010, American Chemical Society. p. 343-363.
23. Sun, N., et al., *Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*. Green Chemistry, 2009. **11**(5): p. 646-655.
24. Kosan, B., C. Michels, and F. Meister, *Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids*. Cellulose, 2008. **15**(1): p. 59-66.
25. Kilpeläinen, I., et al., *Dissolution of Wood in Ionic Liquids*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(22): p. 9142-9148.
26. Fort, D.A., et al., *Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride*. Green Chemistry, 2007. **9**(1): p. 63-69.
27. Kadla, J.F., et al., *Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications*. Carbon, 2002. **40**(15): p. 2913-2920.

28. Lehmann, A., H. Ebeling, and H.-P. Fink, *Method for the production of lignin-containing precursor fibres and also carbon fibres*. Patent WO 2012/ 156441, 2012.
29. Lehmann, A., et al., *Lignocellulose-Spinnlösung, Lignocellulose-Regeneratfaser sowie Verfahren zu deren Herstellung*, 2013, Patent DE 102012006501 A1.
30. Degen, G. and C. Stock, *Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen*, 2009, BASF-Patent WO 2009040242 A1.
31. Vorwerg, W., et al., *Neue nachhaltige Prozesse zur ganzheitlichen Verwertung und Materialentwicklung aus Lignocellulose*. Abschlussbericht MAVO Prolignocell, 2013.
32. Fengel, D., *The ultrastructure of cellulose from wood*. Wood Science and Technology, 1969. **3**(3): p. 203-217.
33. Adler, E., *Lignin chemistry—past, present and future*. Wood Science and Technology, 1977. **11**(3): p. 169-218.
34. Mansouri, N.-E.E. and J. Salvadó, *Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins*. Industrial Crops and Products, 2006. **24**(1): p. 8-16.
35. Zhang, J., et al., *NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(8): p. 1941-1947.
36. Zavrel, M., et al., *High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose*. Bioresource Technology, 2009. **100**(9): p. 2580-2587.
37. Kosan, B., K. Schwikal, and F. Meister, *Solution states of cellulose in selected direct dissolution agents*. Cellulose, 2010. **17**(3): p. 495-506.
38. Casas, A., et al., *Comparison of lignin and cellulose solubilities in ionic liquids by COSMO-RS analysis and experimental validation*. Industrial Crops and Products, 2012. **37**(1): p. 155-163.
39. Weingärtner, H., *Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen*. Angewandte Chemie, 2008. **120**(4): p. 664-682.
40. Sun, N., et al., *Composite fibers spun directly from solutions of raw lignocellulosic biomass dissolved in ionic liquids*. Green Chemistry, 2011. **13**(5): p. 1158-1161.
41. Ahn, Y., et al., *Influence of lignin on rheological behaviors and electrospinning of polysaccharide solution*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(7): p. n/a-n/a.
42. Uraki, Y., et al., *Preparation of Carbon Fibers from Organosolv Lignin Obtained by Aqueous Acetic Acid Pulping*, in *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* 1995. p. 343.
43. Baker, D.A., N.C. Gallego, and F.S. Baker, *On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(1): p. 227-234.
44. Steudle, L., E. Frank, and M.R. Buchmeiser, *Precursor-Fasern von Lignin-basierten Carbonfasern, deren Herstellung und Verwendung*, 2014, Patent.
45. Park, T.-J., et al., *Photoluminescent synthetic wood fibers from an ionic liquid via electrospinning*. Macromolecular Research, 2011. **19**(4): p. 317-321.
46. Ahn, Y., et al., *Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid*. Carbohydrate Polymers, 2012. **88**(1): p. 395-398.
47. Ma, Y., et al., *High-Strength Composite Fibers from Cellulose-Lignin Blends Regenerated from Ionic Liquid Solution*. ChemSusChem, 2015: p. n/a-n/a.
48. Sescousse, R., A. Smacchia, and T. Budtova, *Influence of lignin on cellulose-NaOH-water mixtures properties and on Aerocellulose morphology*. Cellulose, 2010. **17**(6): p. 1137-1146.
49. Chesson, A., *Mechanistic models of forage cell wall degradation*. Forage cell wall structure and digestibility, 1993(foragecellwalls): p. 347-376.
50. ATALLA, R.H. and U.P. AGARWAL, *Raman Microprobe Evidence for Lignin Orientation in the Cell Walls of Native Woody Tissue*. Science, 1985. **227**(4687): p. 636-638.
51. Biganska, O. and P. Navard, *Kinetics of Precipitation of Cellulose from Cellulose-NMMO-Water Solutions*. Biomacromolecules, 2005. **6**(4): p. 1948-1953.
52. Hauru, L.K.J., et al., *Cellulose regeneration and spinnability from ionic liquids*. Soft Matter, 2016. **12**(5): p. 1487-1495.
53. Ziabicki, A., *Fundamentals of fibre formation*. John Wiley & Sons, Ltd., 1976.

54. A. J. Rosenthal, B.B.W., *Viscosity of 25% Solutions of Cellulose Acetate versus Intrinsic Viscosity Distribution*. J. Polym. Sci, 1954. **14**(159).
55. Pintarić, B., M. Rogošić, and H. Jasna Mencer, *Dilute solution properties of cellulose diacetate in mixed solvents*. Journal of Molecular Liquids, 2000. **85**(3): p. 331-350.
56. Dreval, V.E., A.Y. Malkin, and G.O. Botvinnik, *Approach to generalization of concentration dependence of zero-shear viscosity in polymer solutions*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1973. **11**(6): p. 1055-1076.
57. Petrie, C.J.S. and M.M. Denn, *Instabilities in polymer processing*. AIChE Journal, 1976. **22**(2): p. 209-236.
58. Roy, C., T. Budtova, and P. Navard, *Rheological Properties and Gelation of Aqueous Cellulose–NaOH Solutions*. Biomacromolecules, 2003. **4**(2): p. 259-264.
59. Egal, M., T. Budtova, and P. Navard, *Structure of Aqueous Solutions of Microcrystalline Cellulose/Sodium Hydroxide below 0 °C and the Limit of Cellulose Dissolution*. Biomacromolecules, 2007. **8**(7): p. 2282-2287.
60. Pinnow, M., et al., *Characterization of Highly Porous Materials from Cellulose Carbamate*. Macromolecular Symposia, 2008. **262**(1): p. 129-139.
61. Hauru, et al., *Role of solvent parameters in the regeneration of cellulose from ionic liquid solutions*. Biomacromolecules, 2012. **13**(9): p. 2896-905.
62. Kamlet, M.J., et al., *Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, .pi.\*, .alpha., and .beta., and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation*. The Journal of Organic Chemistry, 1983. **48**(17): p. 2877-2887.
63. Kamlet, M.J., J.L. Abboud, and R.W. Taft, *The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.\* scale of solvent polarities*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(18): p. 6027-6038.
64. Taft, R.W. and M.J. Kamlet, *The solvatochromic comparison method. 2. The .alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities*. Journal of the American Chemical Society, 1976. **98**(10): p. 2886-2894.
65. Kamlet, M.J. and R.W. Taft, *The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities*. Journal of the American Chemical Society, 1976. **98**(2): p. 377-383.
66. Wu, Y., et al., *Interactions between Spiropyrans and Room-Temperature Ionic Liquids: Photochromism and Solvatochromism*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(25): p. 7530-7536.
67. Hatfield, R.D., et al., *A comparison of the insoluble residues produced by the Klason lignin and acid detergent lignin procedures*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1994. **65**(1): p. 51-58.
68. Dence, C.W., *The Determination of Lignin*, in *Methods in Lignin Chemistry*, S.Y. Lin and C.W. Dence, Editors. 1992, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 33-61.
69. Klemm D, P.B., Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W, *Determination of the DP of cellulose in cuam solution*. Comprehensive cellulose chemistry, 1998. **1**: p. 234–235.
70. Engelmann, G., A. Ebert, and H.-P. Fink, *Stoffliche Nutzung von Lignin*. Gölzower Fachgespräche, 2009. **31**: p. 127-148.
71. Li, Y. and A.J. Ragauskas, *Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2012. **32**(3): p. 210-224.
72. Weigel, P., Gensrich, J., Fink, H.-P, *Strukturbildung von Cellulosefasern aus Aminoxidlösungen*. Lenzinger Berichte, 1994. **74**: p. 31-36.
73. Chanzy, H., et al., *Phase behavior of the quasiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water, and cellulose*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982. **20**(10): p. 1909-1924.
74. Kim, D.B., et al., *Physical properties of lyocell fibers spun from different solution-dope phases*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(5): p. 981-989.
75. Cibik, T., *Untersuchungen am System MMNO/H<sub>2</sub>O/Cellulose*, in *Fakultät III - Prozesswissenschaften -2003*, Technische Universität Berlin: Berlin. p. 108.
76. G.W. Ehrenstein, G.R., P. Trawiel, *Grundlagen und Prüfpraxis der Thermischen Analyse*. München, Carl Hanser Verlag, 2003. **2**.
77. Kim, S.O., et al., *Rheological investigation on the anisotropic phase of cellulose–MMNO/H<sub>2</sub>O solution system*. Polymer, 1999. **40**(23): p. 6443-6450.

78. WACHSMANN, et al., *Potential des NMMO-Verfahrens für Fasern und Membranen*1997, Heidelberg, ALLEMAGNE: Haefner.
79. Carreau, P.J., D.D. Kee, and M. Daroux, *An analysis of the viscous behaviour of polymeric solutions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1979. **57**(2): p. 135-140.
80. Mezger, T., *The Rheology Handbook*. Coatings Compendia, 2006. **2**.
81. Pönitsch, M., *Rheo-optische Experimente zur Hydro- und Thermodynamik von Polymeren in verdünnten Lösungen*. 1999(18-Jan-1999).
82. Liu, C., et al., *Dissolution of Cellulose in Ionic Liquids and Its Application for Cellulose Processing and Modification, in Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*2010, American Chemical Society. p. 287-297.
83. Le, K.A., C. Rudaz, and T. Budtova, *Phase diagram, solubility limit and hydrodynamic properties of cellulose in binary solvents with ionic liquid*. Carbohydrate Polymers, 2014. **105**: p. 237-243.
84. Reif, W., *Einleitung. Chemie und Physik der Zellulose*, in *Spezial- und Hochveredlungsverfahren der Textilien aus Zellulose*1951, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-21.
85. Mansouri, S., et al., *Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems*. Industrial Crops and Products, 2012. **36**(1): p. 22-27.
86. Chakar, F.S. and A.J. Ragauskas, *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*. Industrial Crops and Products, 2004. **20**(2): p. 131-141.
87. Patt, R., E. Gause, and Zimmermann, *Environmentally friendly production of high quality dissolving pulps by the ASAM-process*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1994. **52**(4): p. 267-271.
88. Gustafson, R.R., et al., *Theoretical model of the kraft pulping process*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1983. **22**(1): p. 87-96.
89. Jürgen, V., E. Tina, and S.S. Ulrich, *Imidazolium Based Ionic Liquids as Solvents for Cellulose Chemistry, in Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*2010, American Chemical Society. p. 299-317.
90. Ross W. Whetten, John J. MacKay, and R.R. Sederoff, *RECENT ADVANCES IN UNDERSTANDING LIGNIN BIOSYNTHESIS*. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 1998. **49**(1): p. 585-609.
91. Zhou, Y., et al., *The use of natural abundance stable isotopic ratios to indicate the presence of oxygen-containing chemical linkages between cellulose and lignin in plant cell walls*. Phytochemistry, 2010. **71**(8-9): p. 982-993.
92. Hauru, L.K.J., et al., *Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution*. Cellulose, 2014. **21**(6): p. 4471-4481.
93. Mortimer, S.A. and A.A. Peguy, *The influence of air-gap conditions on the structure formation of lyocell fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **60**(10): p. 1747-1756.
94. Bhat, P.P., et al., *Formation of beads-on-a-string structures during break-up of viscoelastic filaments*. Nat Phys, 2010. **6**(8): p. 625-631.
95. Moreno, A.I., R. Font, and J.A. Conesa, *Physical and chemical evaluation of furniture waste briquettes*. Waste Management, 2016. **49**: p. 245-252.
96. Kaliyan, N. and R.V. Morey, *Strategies to improve durability of switchgrass briquettes*. Transactions of the ASABE, 2009. **52**(6): p. 1943-1953.
97. Kaliyan, N. and R.V. Morey, *Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass*. Bioresource Technology, 2010. **101**(3): p. 1082-1090.
98. Wulf, K. and B. Philipp, *Rheologische Untersuchungen an Spinnlösungen*. Rheologica Acta, 1965. **4**(2): p. 113-119.
99. Du, H. and X. Qian, *The effects of acetate anion on cellulose dissolution and reaction in imidazolium ionic liquids*. Carbohydrate Research, 2011. **346**(13): p. 1985-1990.
100. Götze, K., *Eigenschaften der Chemiefasern*, in *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren (Reyon und Zellwolle)*1951, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 691-710.
101. Protz, R., *Regeneratfasern aus Lignocellulose*. Fraunhofer IAP Jahresbericht, 2012: p. 36-37.

## 10 Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H.-P. Fink für die interessante Aufgabenstellung und die intensive Betreuung während der gesamten Bearbeitungsphase meiner Dissertation. Unsere Gespräche waren für mich stets lehrreich.

Bei Herrn Prof. Dr. Wagner und seinen Kollegen möchte ich mich für die wissenschaftlichen Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Herrn Dr. Lehmann danke ich für die zahlreichen und zielführenden fachlichen Gespräche, die immer zu neuen Lösungsansätzen führten und mich so immer motiviert haben.

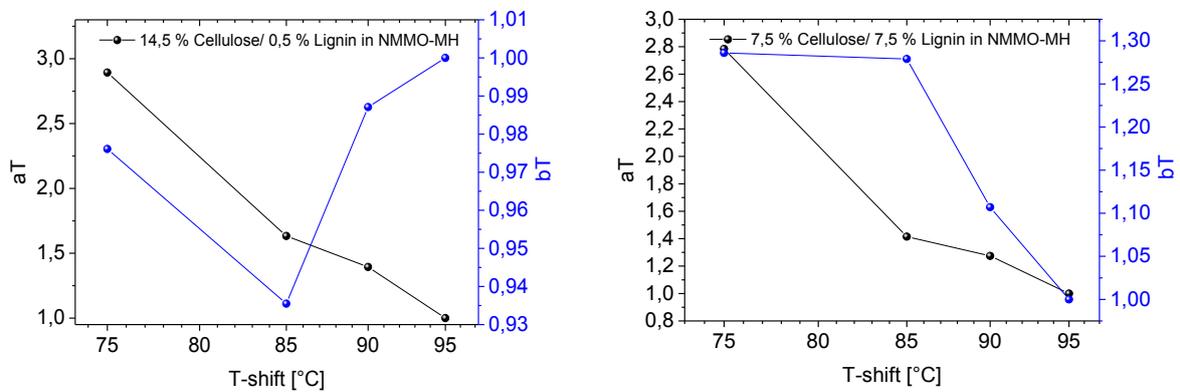
Meinen Kollegen Dr. A. Bohn, M. Doss, Dr. Pinnow, Dr. R. Rihm, G. Weidel sowie Dr. H. Wetzel danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung. Herrn Dr. J. Bohrisch danke ich für die Bereitstellung und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeit BmimChc.

Allen Mitarbeitern des Forschungsbereiches Biopolymere möchte ich innig für die gute Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima danken.

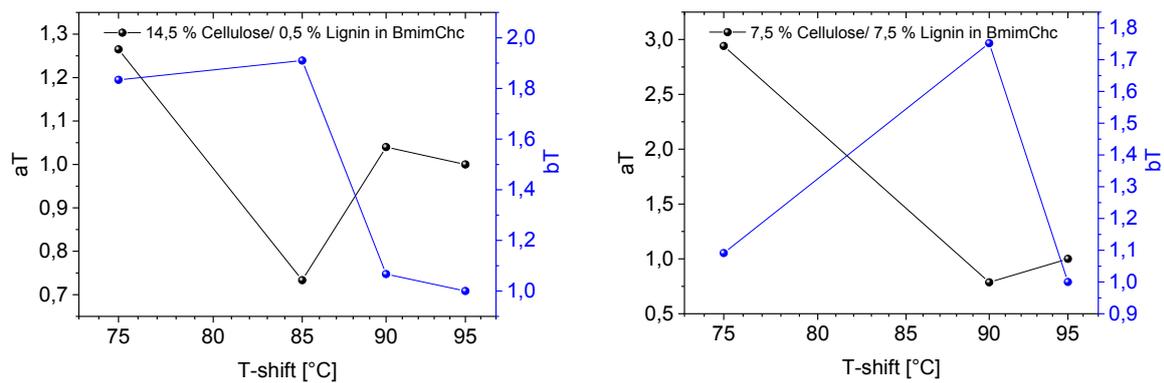
Besonders möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die Erdung, den Fürspruch und die Motivierung während der Bearbeitungszeit meiner Dissertation herzlich danken.

## 11 Anhang

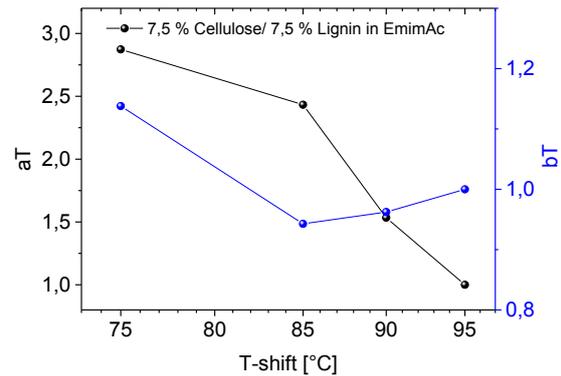
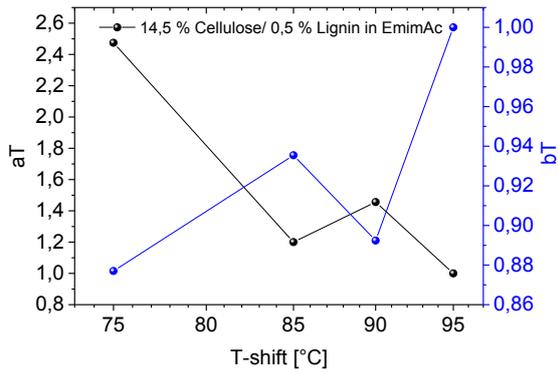
Verschiebungsfaktoren von Modellsystemen extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C



**Abbildung 11-1** Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur von Cellulose-Lignin-Mischungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C

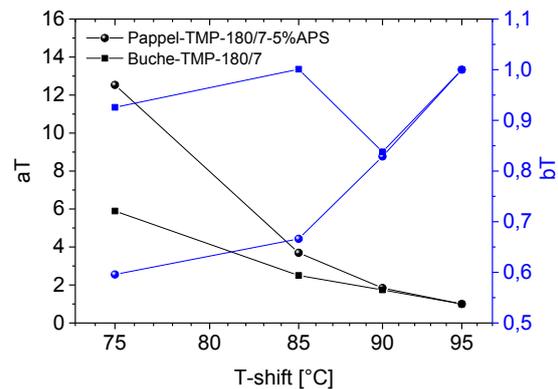
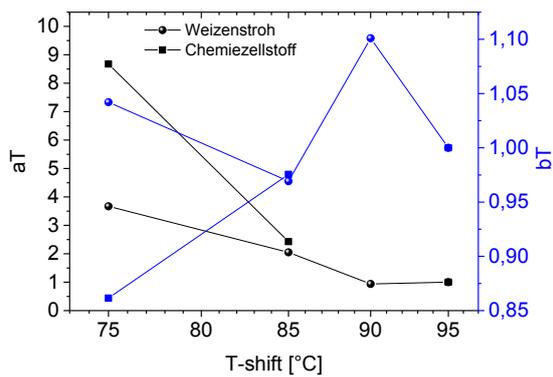


**Abbildung 11-2** Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur von Cellulose-Lignin-Mischungen in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C



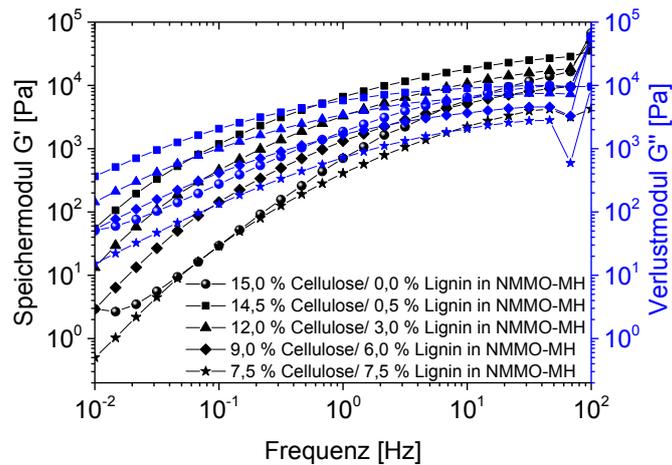
**Abbildung 11-3** Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur von Cellulose-Lignin-Mischungen in EmimAc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C

*Verschiebungsfaktoren von realen Mehrkomponentensystemen extrapoliert auf eine Temp. von 95 °C*

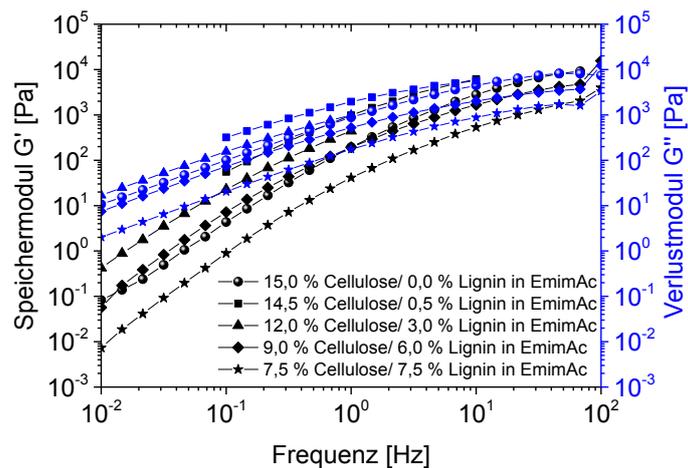


**Abbildung 11-4** Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur von Lignocellulosen im Vergleich zu einem Chemiezellstoff gelöst in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 10 % extrapoliert auf eine Temperatur von 95 °C

*Frequenzsweeps von Modellsystemen bei einer Temperatur von 95 °C*



**Abbildung 11-5** Verlauf von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Messfrequenz von Cellulose-Lignin-Mischungen in NMMO-MH mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C



**Abbildung 11-6** Verlauf von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Messfrequenz von Cellulose-Lignin-Mischungen in EmimAc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C

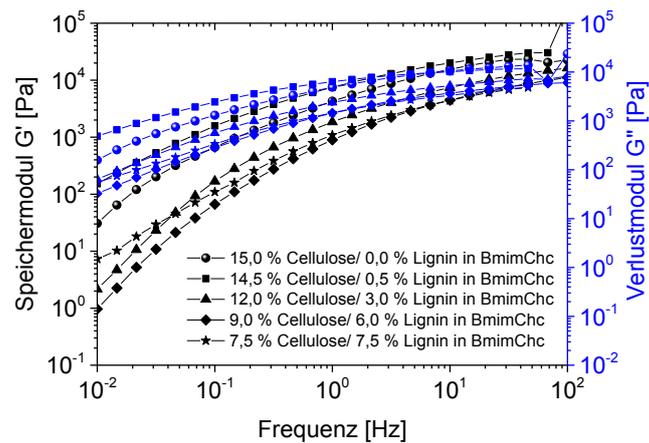


Abbildung 11-7 Verlauf von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Messfrequenz von Cellulose-Lignin-Mischungen in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 15 % bei einer Messtemperatur von 95 °C

*Frequenzweep von realen Mehrkomponentensystemen bei einer Temperatur von 95 °C*

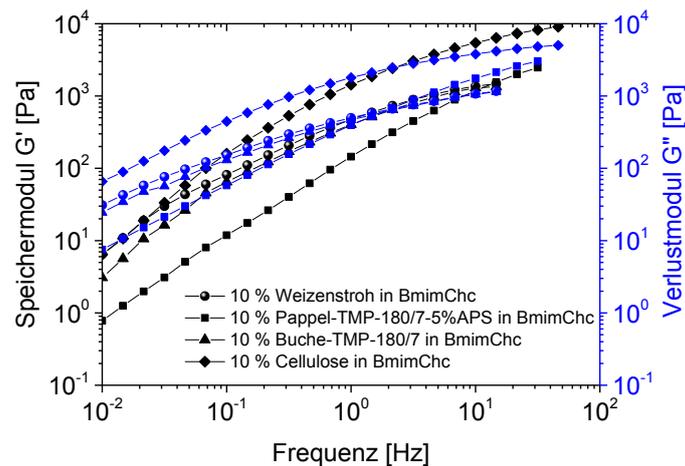


Abbildung 11-8 Verlauf von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Messfrequenz von unterschiedlichen Lignocellulosen gelöst in BmimChc mit einem Gesamtfeststoffanteil von 10 % bei einer Messtemperatur von 95 °C