

# **Kompositwerkstoffe auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und Ausschnitten aus Silikaten**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades des

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Mark Klook

Saarbrücken

Tag des Kolloquiums: 17.04.2008

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Berichterstatte: Prof. Dr. M. Veith  
Prof. Dr. H. Vehoff

Akademischer Beirat: Dr. A. Rammo



## Kurzfassung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung und Herstellung eines Kompositwerkstoffes (organisch-anorganisch) auf Basis von Cellulose und Ausschnitten aus Silikaten. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Derivatisierung der Cellulosefasern ohne deren Aktivierung bzw. Auflösung in herkömmlichen Lösungsmitteln, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Cellulosefasern im Kompositwerkstoff erhalten blieben.

Als Derivatisierungsmittel wurden hierbei organofunktionelle Silane eingesetzt, um einen möglichst hohen Vernetzungsgrad sowie eine Temperaturstabilität des Komposits zu erreichen. Dabei wurde zunächst Tetraethoxysilan (TEOS) mit den Cellulosefasern bei Raumtemperatur silyliert und anschließend unter Zugabe einer Natriumhydroxidlösung (20 Gew-%) zum vernetzen gebracht. Durch dynamisch-mechanische Thermoanalysen (DMTA) wurde festgestellt, dass mit TEOS der Komposit einen spröden und mäßig temperaturstabilen Werkstoff ergab. Unter Kombination mit Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) in einem Verhältnis TEOS:GPTES von 8:1 konnten die Schlagzähigkeit sowie das Temperaturverhalten gegenüber Cellulose-Polyester- bzw. Cellulose-Epoxydharz-Systemen deutlich verbessert und übertroffen werden.

## Abstract

Aim of this thesis was the investigation and establishing of a composite (organic-inorganic) on basis of cellulose and cutouts of silicates. The emphasis was thereby on the derivation of the cellulose fibers without their activation and dissolution respectively in conventional solvents whereby the mechanical properties of the cellulose fibers in the composite remained. For the derivation were used organo-functional silanes in order to reach a high cross-linking degree as well as a temperature stability of the composite as possible. At first the cellulose fibers were silylated with Tetraethoxysilan (TEOS) at ambient temperature and brought to the network afterwards under addition of a sodium hydroxide solution (20 % m/m). Through dynamical-mechanical thermal analysis (DMTA) it was stated that the composite yielded a brittle and moderate temperature stable material with TEOS. In combination with Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) in a ratio of TEOS: GPTES of 8:1 the impact strength as well as the temperature behaviour compared to cellulose-polyester and cellulose-epoxy resin systems could considerably be improved and exceeded.

„Soziologie ist die Kunst, eine Sache, die jeder versteht und die jeden interessiert, so auszudrücken, dass sie keiner mehr versteht und sie keinen mehr interessiert.“

(Hans-Joachim Schoeps, 1909-1980)

## **Danksagung**

Prof. Dr. M. Veith danke ich herzlich für die sehr interessante Aufgabenstellung, für die engagierte Betreuung sowie für die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Vehoff danke ich für die Übernahme des Gutachters.

Herrn Prof. Dr. G. Wenz danke ich für seine Diskussionsbereitschaft als wissenschaftlicher Begleiter.

Mein Dank gilt auch Dr. A. Altherr, für den nötigen Freiraum während meiner Arbeit und seiner volle Unterstützung auch in hektischen Zeiten.

Dr. F. Hollmann danke ich für die Bereitstellung der DMTA Messapparatur sowie für die unzähligen Diskussionen und Anregungen nicht nur zu dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Dr. H. Bolz und Frau A. Koch für ihre Geduld in Fragen der Sol-Gel-Chemie. Dr. A. Lauer danke ich für die NMR Festkörper Messungen und Dr. P. Herbeck-Engel für die FTIR-Drift Messungen sowie für ihre Unterstützung zu deren Auswertung. Ich danke Dipl.-Phys. C. Moh sowie Dipl.-Phys. B. Rabung für ihre Gedankenanstöße mit der eigentümlichen Auffassung eines Physikers.

Dem Team der mechanischen Werkstatt möchte ich für ihre volle Unterstützung in Konstruktion und Fertigung der Versuchsapparaturen danken.

Bei allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des INM möchte ich mich für deren Hilfsbereitschaft und das nette Arbeitsklima bedanken.

Bei allen Mitgliedern des AK Veith bedanke ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Meinen Eltern möchte ich ganz herzlich danken, ohne deren Unterstützung die Durchführung der Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meiner Schwester danke ich für unzählige Telefonate, welche immer eine große Bereicherung für mich waren.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Katja und meinem Sohn Tim Benjamin für ihre Geduld sowie den Aufmunterungen in schwierigen Stunden.



*Für meine Frau Katja  
sowie meine Söhne  
Tim Benjamin und Casper David*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b> .....	<b>3</b>
2.1	Cellulosische Naturfasern .....	3
2.1.1	Molekulare Struktur .....	5
2.1.2	Kristalliner Aufbau .....	7
2.1.3	Morphologie .....	14
2.2	Chemisch- physikalische Aktivierung von Cellulosefasern.....	17
2.3	Mechanische Eigenschaften von Fasern .....	22
2.3.1	Grundbegriffe der technischen Mechanik .....	22
2.3.2	Viskoelastizität .....	25
2.3.3	Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse.....	34
2.4	Grundlagen des Sol-Gel Prozesses.....	38
2.4.1	Hydrolyse von Alkoxysilanen .....	38
2.4.2	Kondensation von Alkoxysilanen.....	39
2.4.3	Einflussfaktoren auf Hydrolyse und Kondensation.....	41
2.5	Technische Anwendungen der Naturfasern mittels Organosilanen mit mono- und mehrfachfunktionalisierten Gruppen.....	45
2.5.1	Reine Cellulose und Hölzer .....	46
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>Problematik</b> .....	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>53</b>
5.1	Einsatz schwacher Säuren .....	53
5.2	Optimierung des Sol-Gel-Verfahrens im Hinblick auf die Cellulose .....	55
5.3	Optimierung des Verarbeitungsprozesses .....	58
5.4	Zugversuche mit Zwick Materialprüfung 1446 .....	63
5.4.1	Cellulose und Phosphorsäure.....	63
5.4.2	Vorlage vollständig hydrolysiertes Alkoxysilan.....	65
5.4.3	Aktivierung durch NaOH oder Ammoniumhydroxidlösung.....	67
5.4.4	Teilreaktion des Silans während der Cellulosereaktion.....	69
5.5	Zugversuche an Instron 8501 .....	70
5.5.1	Einwirkzeiten TEOS.....	70
5.5.2	Einwirkzeiten NaOH .....	71
5.5.3	Reaktionstemperatur .....	73

5.5.4	Molares Verhältnis TEOS:NaOH.....	75
5.5.5	Temperaturzugversuche.....	77
5.6	<sup>29</sup> Si Festkörper NMR Spektroskopie an einem Cellulose-TEOS System.....	81
5.7	Versuche mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermoanalyse (DMTA) .....	84
5.7.1	Vergleich DMTA und temperierte Zugversuche.....	84
5.7.2	Molares Verhältnis TEOS:NaOH.....	86
5.7.3	System Cellulose und organofunktionelle Silane .....	89
5.8	System Cellulose-TEOS-GPTES .....	99
5.8.1	System Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES .....	99
5.8.2	System Cellulose-GPTES(TEOS) mit anschließendem TEOS(GPTES) .....	101
5.8.3	12 h Versuch bei 150°C von Cellulose-TEOS-GPTES System .....	103
5.8.4	Einfluss Pressdruck.....	104
5.8.5	Einsatzverhältnis TEOS:GPTES .....	106
5.8.6	FTIR-Drift Analyse am Cellulose-TEOS-GPTES System 8:1 .....	108
5.8.7	Verweilzeiten TEOS:GPTES.....	111
5.8.8	Einsatz eines Epoxydharzes im Cellulose-TEOS-GPTES System.....	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>122</b>
8.1	Vorversuche Tablettenpresse .....	122
8.2	Vorversuche 400 kN Presse rund Matrix .....	122
8.2.1	Phosphorsäure.....	122
8.3	Versuche Zugstäbe an der Zwick Materialprüfung.....	123
8.3.1	Phosphorsäure.....	123
8.3.2	Vorhydrolyse .....	124
8.3.3	Aktivierung durch Natriumhydroxidlösung .....	124
8.3.4	Aktivierung durch Ammoniumhydroxidlösung.....	124
8.3.5	TEOS Aktivierung der Cellulose.....	125
8.4	Zugversuche mit Instron 8501.....	125
8.4.1	Einwirkzeiten TEOS.....	125
8.4.2	Einwirkzeiten NaOH .....	125
8.4.3	Reaktionstemperatur .....	125
8.4.4	Molares Verhältnis TEOS:NaOH.....	126
8.4.5	Temperaturzugversuche.....	126
8.5	Messungen an der DMTA .....	127
8.5.1	Molares Verhältnis TEOS:NaOH.....	127

8.5.2	System Cellulose-VTMOS .....	127
8.5.3	System Cellulose-MPTS.....	128
8.5.4	System Cellulose-APTMS.....	128
8.5.5	System Cellulose-GPTES.....	128
8.5.6	System Cellulose-HTPS .....	128
8.5.7	System Cellulose-IBTMS.....	129
8.6	Ternäres System Cellulose-TEOS-GPTES .....	129
8.6.1	System Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES .....	129
8.6.2	System Cellulose-TEOS (GPTES) mit anschließendem GPTES (TEOS) .....	129
8.6.3	12 h Versuch bei 150°C von Cellulose-TEOS-GPTES System .....	130
8.6.4	Pressdruck.....	130
8.6.5	Einsatzverhältnis TEOS:GPTES .....	130
8.6.6	Verweilzeiten TEOS:GPTES.....	131
8.6.7	Kombination von Verweilzeit und TEOS:GPTES Verhältnis.....	131
8.6.8	Einsatz Epoxydharz im Cellulose-TEOS-GPTES System .....	131
8.7	Geräte- und Chemikalienliste.....	132
<b>9</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>133</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>136</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>143</b>
<b>12</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>148</b>
12.1	Anhang A .....	148
12.2	Anhang B.....	151
12.3	Anhang C.....	152
12.4	Anhang D .....	154
12.5	Anhang E.....	156
12.6	Anhang F .....	158
12.7	Anhang G .....	161
12.8	Anhang I.....	165

## 1 Einleitung

Die heute üblichen polymeren Rohstoffe bzw. Werkstoffe basieren nahezu vollständig auf Erdöl. Da dieses in Zukunft zuneige gehen wird, werden verstärkt nachwachsende Rohstoffe als Ersatz oder Ergänzung dazu gesucht. Die Natur liefert unzählige nachwachsende polymere Rohstoffe, wie z.B. die Cellulose, wobei diese in fast unbegrenztem Maße, in Gräsern, Büschen oder Bäumen, zur Verfügung steht. Daher liegt das Hauptaugenmerk auf der Gewinnung und Verarbeitung von Chemiezellstoffen aus Nadel- und Laubbäumen, Einjahrespflanzen, wie Sisal, Hanf, Abacca, Jute usw. sowie aus einigen Pflanzenteilen, wie z.B. der Kokosnuss<sup>[1]</sup>.

Chemiezellstoff wird zum größten Teil durch die verschiedensten Verfahren und Reinigungen aus Holz gewonnen und bildet dabei das Ausgangsmaterial für viele weitere Verarbeitungen, wie Derivatisierungen oder Celluloseverformung. Bei der Verformung der Cellulose handelt es sich um einen intermediären Lösungsprozess, wie in der Viskoseproduktion. Hierbei wird die Cellulose mit Natronlauge aufgelöst und im weiteren Verfahren in einem Säurebad durch Spindüsen zu Fäden gesponnen. Die Viskosefäden finden ihre Anwendungen hauptsächlich in der Textilindustrie, aber sie werden auch z.B. als Reifencord eingesetzt<sup>[1]</sup>.

Bei den Cellulosederivaten stellen die Celluloseester, vor allem das partiell acetylierte Cellulose-2.5-acetat, die bedeutendsten Anwendungen dar. Die Einsatzbereiche des Cellulose-2.5-acetats reichen von Zigarettenfiltern, Sprühplastern, Medikamententrägern bis zu Lack- und Kunststoffbereichen<sup>[1]</sup>.

Bedingt durch die natürliche thermische Zersetzung der Cellulose ab etwa 200°C sind Cellulosederivate nicht für einen Hochtemperatureinsatz, womit der dauernde Einsatzbereich von etwa 140°C gemeint ist<sup>[2]</sup>, zu verwenden. Im Allgemeinen neigen diese und viele Kunststoffe schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur zu Zustandsänderungen, z.B. Celluloseacetat bei etwa 80-100°C, welche ihre Anwendungen stark einschränken. Daher ist es von großem Interesse die Cellulose thermisch zu stabilisieren.

Die Temperaturstabilität wird insbesondere durch Siliciumverbindungen verbessert, wobei die Silylderivatfasern erst bei über 300°C beginnen sich zu zersetzen<sup>[3, 4]</sup>. Jedoch müssen dazu die Cellulosefasern wiederum gelöst und nach der Derivatisierung versponnen werden, wodurch die native mechanische Festigkeit der Fasern zum größten Teil verloren geht.

In dieser Arbeit soll die Modifikation von Cellulose mittels modifizierten Silanen, u.a. Organofunktionelle Silane, als thermische Schutzgruppen untersucht werden. Dabei liegt der Schwerpunkt in der Modifizierung der Fasern unter lösemittelfreien Reaktionsbedingungen, die eine Verwendung der Naturfaserderivaten mit ihrer nativen mechanischen Festigkeit ermöglichen.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Cellulosische Naturfasern

Naturfasern werden in pflanzliche, tierische und mineralische Fasern eingeteilt (s. Abbildung 1). Die pflanzlichen werden wiederum in Pflanzen(Samen)-haare sowie in Bast- und Hart (Blatt)-fasern eingeteilt<sup>[5, 6]</sup>.

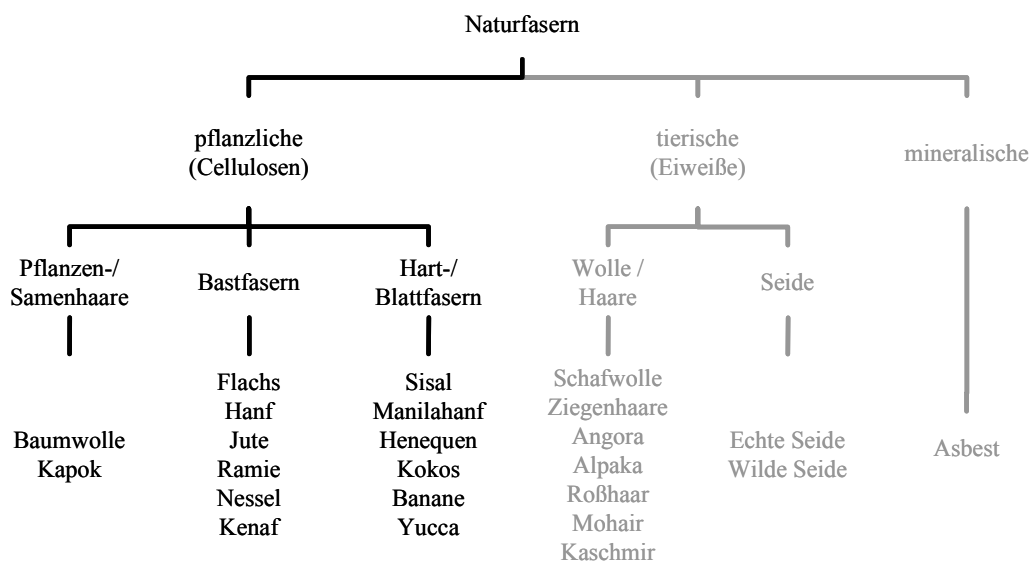


Abbildung 1: Einteilung verschiedener Naturfasern

Aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit, ihrer guten mechanischen Kennwerte und ihres vergleichsweise geringen Preises eignen sich insbesondere pflanzliche Bast- und Hartfasern, für neuartige Werkstoffe oder für Verstärkungen in Kunststoffen. Zu den Anwendungen der Hartfasern werden auch Holzfasern, welche aus Cellulosefasern bestehen eingegliedert. Somit wurden für diese Arbeit drei Faserarten ausgewählt:

- **Holz(Hart)-fasern:** Cellulosefasern
- **Bastfasern:** Jutefasern
- **Hartfasern:** Manilahanf

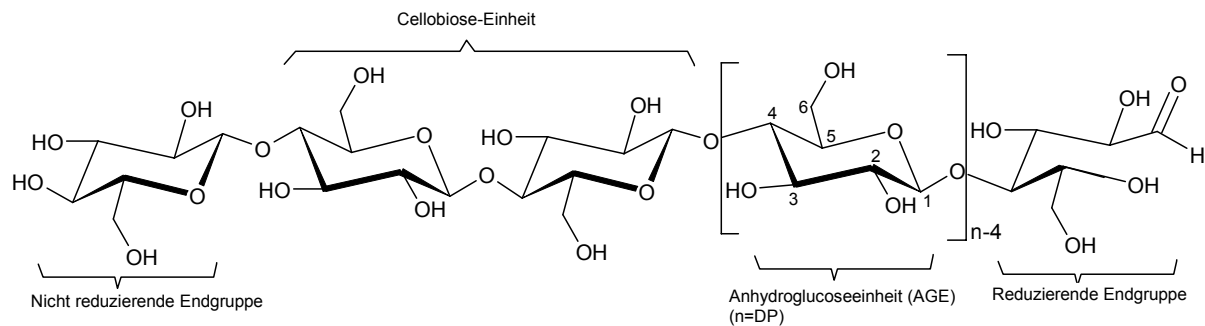
Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde und mit einer Bildungsrate von  $10^{11}$ - $10^{12}$  Tonnen pro Jahr<sup>[7]</sup> der bedeutendste nachwachsende Rohstoff.

Im Holz der Laub- und Nadelbäume beträgt der Anteil der Cellulose in etwa 40-50 %, während die Cellulose in Baumwolle und einigen Bastfasern (Ramie, Flachs, Hanf)<sup>[8]</sup> in relativ reiner Form enthalten ist. Da bis heute die physikalische Struktur von Cellulose noch nicht eindeutig geklärt ist, werden im Folgenden zuerst ihre makroskopischen Eigenschaften und später die chemische und physikalische Struktur erläutert.

Cellulose ist ein farbloses, geruchloses, nicht toxisches Faserpolymer, welches in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Dabei ist die Cellulose in vielen polar-protischen und aprotischen Flüssigkeiten quellbar, in verschiedenen Säuren<sup>[7, 9, 10]</sup> aber auch in einigen starken Laugen<sup>[11]</sup> findet eine Zersetzung statt. Weiterhin wird die Cellulose durch mechanische<sup>[12]</sup> Behandlungen, wie z.B. Mahlung, Zug, Dehnung usw., sowie durch thermische<sup>[7, 13, 14, 15]</sup> Behandlungen zersetzt bzw. zerstört. Bei einer Temperatur bis etwa 150°C verdampft sämtlich enthaltenes Wasser aus den Fasern. In dem Temperaturbereich von 150°C bis 240°C beginnt meist der thermische Abbau der Cellulosemoleküle durch die Abspaltung von Protonen einzelner OH-Gruppen und anschließender Ringöffnung, so dass sich als Zersetzungsprodukt Wasser bildet und verdampft wird. Oberhalb der Temperatur von 240°C spalten sich die Cellulose Bindungen auf und es bilden sich Monomere (z.B. Levoglucosan) und kurzkettige Polymere, welche bei weiterer Temperaturerhöhung bis zu graphitähnlichen Strukturen ab- bzw. umgebaut werden.

### 2.1.1 Molekulare Struktur

Die in der Natur vorkommende Cellulose zählt zu den unverzweigten Polysacchariden. Wie in Abbildung 2 dargestellt ist, besteht die Cellulose aus einer  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Poly(anhydroglycopyranose) mit den Wiederholungseinheiten der Cellobiose. Die Monomereinheiten (Anhydroglucoseeinheit AGE) nehmen die energieärmere  ${}^4C_1$ -Konformation<sup>(I)</sup> (Sesselkonformation) ein, in der alle Ring-Substituenten und glykosidischen Bindungen äquatorial vorliegen.



**Abbildung 2:** Ausschnitt Cellulose Molekülstruktur nach Klemm et. al<sup>[7]</sup>

Diese molekulare Struktur bedingt eine eindimensionale Anordnung eines einzelnen Polymerstranges, wobei sich die Endgruppen hinsichtlich ihrer Eigenschaften unterscheiden. So verfügt das Kettenende mit der Hydroxylgruppe am C-1 Kohlenstoffatom nach Umlagerung in eine Aldehydgruppe über reduzierende Eigenschaften, während die Endgruppe mit alkoholischer Hydroxylgruppe an der C-4 Position keine reduzierenden Eigenschaften aufweist<sup>[6, 7]</sup>.

Der Polymerisationsgrad ( $DP^{II}$ ) gibt die Größe des gesamten Moleküls an, wobei dieser von der Herkunft und Vorbehandlung der Cellulose abhängt. Der Polymerisationsgrad reicht dabei von  $DP = 600$  für Acetobacter Cellulose bis hin zu  $DP = 14000$  für reine Baumwollcellulose<sup>[6, 7, 10]</sup>.

Es ist zu berücksichtigen, dass native Cellulose polydispers vorliegt, also aus einer Mischung von Makromolekülen mit mehr oder weniger breiten Molekulargewichtsverteilungen. Weiterhin von Bedeutung sind die Hydroxylgruppen, welche in der Lage sind inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Deren räumliche Position, besonders im

<sup>I</sup>  ${}^4C_1$  bedeutet, dass das Atom C-4 oberhalb und das Atom C-1 unterhalb der Ringebene steht

<sup>II</sup> Degree of Polymerization



Bezug auf benachbarte Moleküle, hat einen großen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose sowie cellulosischer Materialien.

Neben der in der Natur vorkommenden nativen Cellulose (Cellulose I) ist das Polymorph der Cellulose II, aus technischer und wirtschaftlicher Sicht, das bekannteste. Diese ist auch unter dem Namen Rayon, Viskose oder als Regeneratcellulose geführt. Die Cellulose II kann aus der Cellulose I durch zwei Prozesse hergestellt werden:

- I. *Regeneration*: Auflösen der Cellulose I durch Hydrolyse und anschließende Fällung aus der wässrigen Lösung im Säurebad.
- II. *Mercerisierung*: Aufquellen der Cellulose I mit Natronlauge, wobei die Cellulose nicht aufgelöst wird, und anschließender Neutralisation bzw. Auswaschen der Natronlauge (s. Abbildung 3).

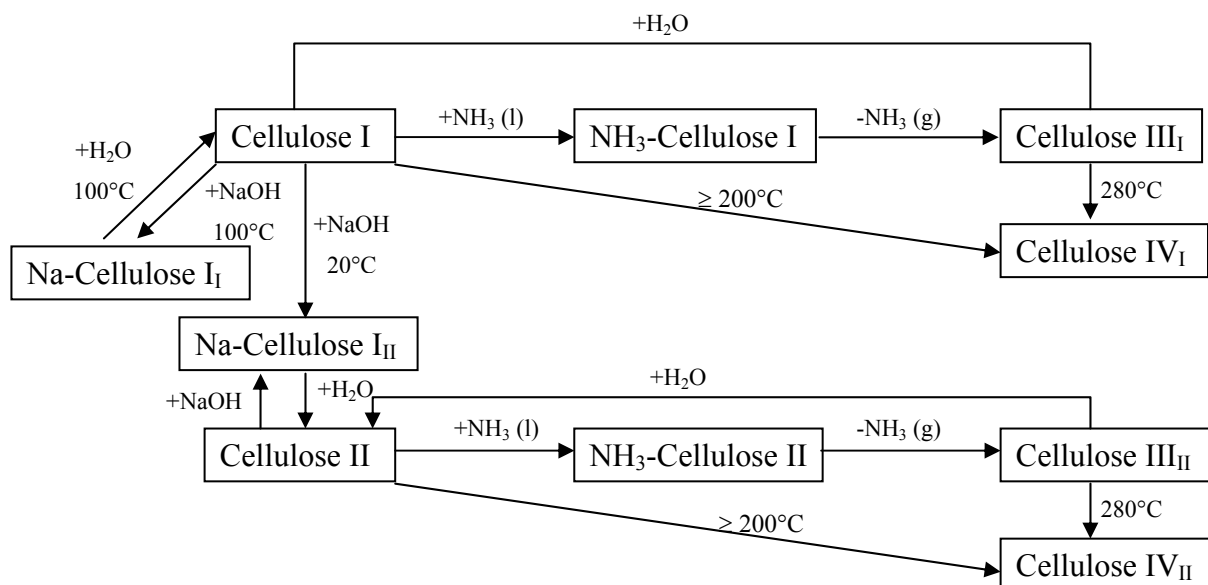


Abbildung 3: Modifikationsumwandlungen von Cellulose nach D. Fengel<sup>[16]</sup>

Der Prozess zur Umwandlung der Cellulose I in Cellulose II ist durch die thermodynamisch stabilere Kristallform der Cellulose II irreversibel<sup>[17]</sup>.

Wie aus der Abbildung 3 erkenntlich existieren neben den technisch relevanten Cellulosen I (native Cellulose) und II (Viskose, Regeneratcellulose) noch die wirtschaftlich unbedeuteten Cellulosen III<sub>I</sub>, IV<sub>I</sub>, III<sub>II</sub> und IV<sub>II</sub>, welche durch die Reaktion mit flüssigem Ammoniak aus den jeweiligen Cellulosen I und II gebildet werden können. Diese sind jedoch durch die Behandlung mit Wasser reversibel in die Form der Cellulose I bzw. II überführbar.

### 2.1.2 Kristalliner Aufbau

In diesem Abschnitt soll der kristalline Aufbau der Cellulose im Hinblick auf eine spätere Verarbeitung erläutert werden. Dabei werden die jeweiligen Einheitszellen sowie die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen aufgezeigt, ohne z.B. auf die überlagerten Strukturen der Cellulose einzugehen.

Eins der ersten Modelle einer Elementarzelle für native Cellulose (Cellulose I) schlugen Meyer, Mark und Misch 1929 bzw. 1937 vor<sup>[18, 19]</sup>. Dieses Modell geht von einem monoklinen Kristallgitter, mit der Raumgruppe  $P2_1^{(III)}$ , bei durchgehender 1,4- $\beta$ -glykosidischer Verknüpfung aus, in dem die so genannten Einheitszelle zwei antiparallele<sup>[19]</sup> oder parallele<sup>[20]</sup> Cellulosekettenabschnitte enthält. Abbildung 4 zeigt die Einheitszelle nach Meyer und Misch<sup>[19]</sup> mit folgenden Dimensionen:  $a = 8.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.34 \text{ \AA}$  (Faserachse),  $c = 7.9 \text{ \AA}$  sowie ein Bindungswinkel  $\beta \approx 84^\circ$ .

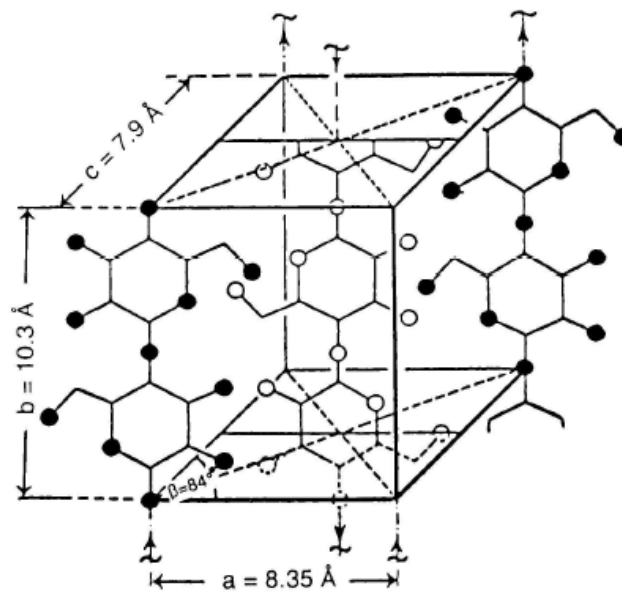


Abbildung 4: Elementarzelle von nativer Cellulose (Cellulose I) nach dem Meyer-Misch-Modell<sup>[19]</sup>

Sarko und Mugli (1974)<sup>[21]</sup> schlugen durch weiterführenden Analysen an *Valonia*<sup>(IV)</sup> Cellulose ein triklines Kristallgitter mit ebenfalls zwei Cellulosekettenabschnitte parallel zur Faserachse vor. Die gefunden Parameter beschreiben die daraus resultierende Einheitszelle wie folgt:  $a = 8.15 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.34 \text{ \AA}$  (Faserachse),  $c = 9.41 \text{ \AA}$  sowie die Bindungswinkel  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 83,8^\circ$  und  $\gamma = 122,5^\circ$  (bezogen auf Meyer-Misch Modell). 1984 wurde durch VanderHart

<sup>III</sup> Einheitszelle:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$

<sup>IV</sup> Cellulose der Walloneneiche

und Atalla<sup>[22]</sup>, 1991 durch Sugiyama et al.<sup>[23]</sup> und besonders 2002 bzw. 2003 durch Nishiyama et al.<sup>[24, 25]</sup> ein neuer Ansatz zur Aufklärung der Kristallstruktur entwickelt. Es wurde erkannt, dass die Cellulose sich aus zwei Kristallstrukturen, Cellulose I<sub>α</sub> und Cellulose I<sub>β</sub> in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zusammensetzen kann. So bestehen Bakterien<sup>(V)</sup>- und Valonia Cellulose zum größten Teil (60-70%) aus Cellulose I<sub>α</sub><sup>[7, 26]</sup>, aber Baumwolle, Ramie<sup>(VI)</sup> sowie Holzstoff Cellulose zu etwa 60-70%<sup>[26]</sup> aus Cellulose I<sub>β</sub>. Dabei werden die Cellulosen I<sub>α</sub> und I<sub>β</sub> nicht nur bezüglich ihrer Konformation der Anhydroglucoseeinheit (AGE), sondern auch der glykosidischen Bindung und resultierend daraus bezüglich verschiedene Einheitszellen<sup>[19, 21, 24, 25]</sup> unterschieden.

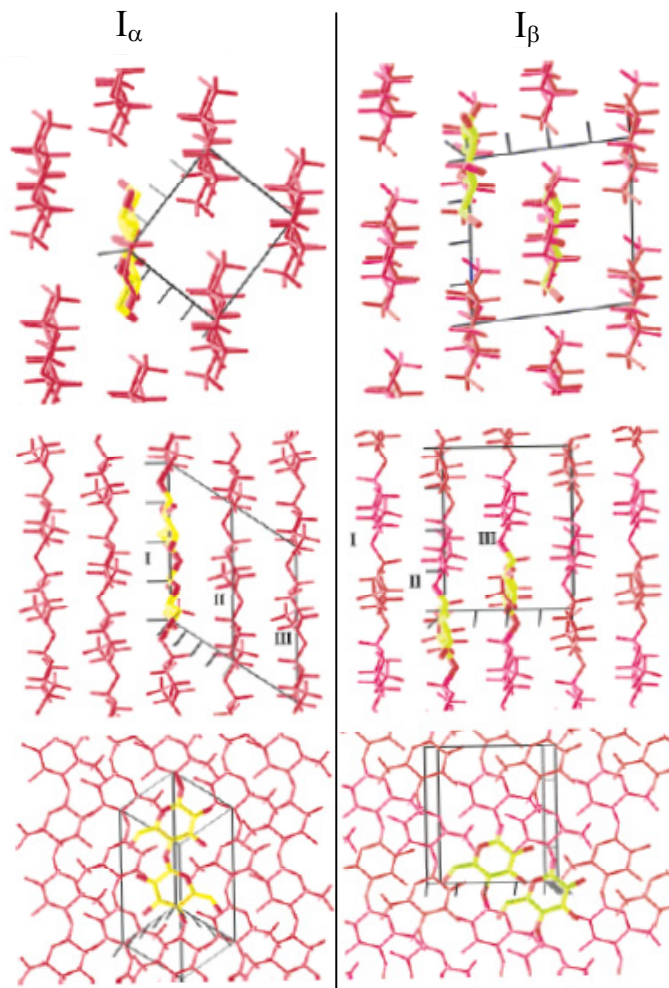
Nach Nishiyama et. al.<sup>[25]</sup> besitzt die Cellulose I<sub>α</sub> eine trikline Einheitszelle mit nur einem Cellulosekettenabschnitt (im weiteren Polymerkette genannt) und nicht wie von Sarko und Mugli<sup>[21]</sup> beschrieben zwei Polymerketten (s. Abbildung 5), wobei die Cellulose I<sub>β</sub> weiterhin dem Meyer-Misch Modell entspricht und eine monokline Einheitszelle mit zwei Polymerketten aufweist (s. Abbildung 5).

Durch die verbesserte Modellanwendung bei der Strukturbeschreibung infolge erneuerter Messungen von Nishiyama et al.<sup>[24, 25]</sup> wurden die Parameter der triklinen und monoklinen Einheitszellen gegenüber den alten Modellen von Sarko und Mugli<sup>[21]</sup> sowie Meyer-Misch<sup>[19]</sup> angepasst (s. Tabelle 1). Die zum Teil großen Abweichungen der Parameter für Cellulose I<sub>α</sub> führen auf die verschiedenen Interpretationen der Polymerkettenlängen in den Einheitszellen zurück.

---

<sup>V</sup> Acetobacter xylinum

<sup>VI</sup> Chinagrass (Boehmeria nivea)



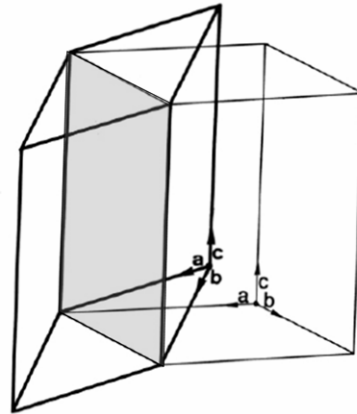
**Abbildung 5:** Projektionen der Kristallstrukturen von Cellulose  $I_\alpha$  (links) und  $I_\beta$  (rechts). Blickrichtung senkrecht der Kettenachse (oben), entlang (mitte) sowie senkrecht (unten) der durch Wasserstoffbrückenbindung verbundenen Ringebenen. Die Einheitszellen sind in schwarz eingekreist. Die zueinander asymmetrischen Einheiten sind gelb gekennzeichnet<sup>[25]</sup>.

**Tabelle 1:** Parameter der Einheitszellen der Cellulosepolymorphe  $I_\alpha$  und  $I_\beta$ .

Die Ziffern in den Klammern geben die Unsicherheit in der letzten signifikanten Stelle an.

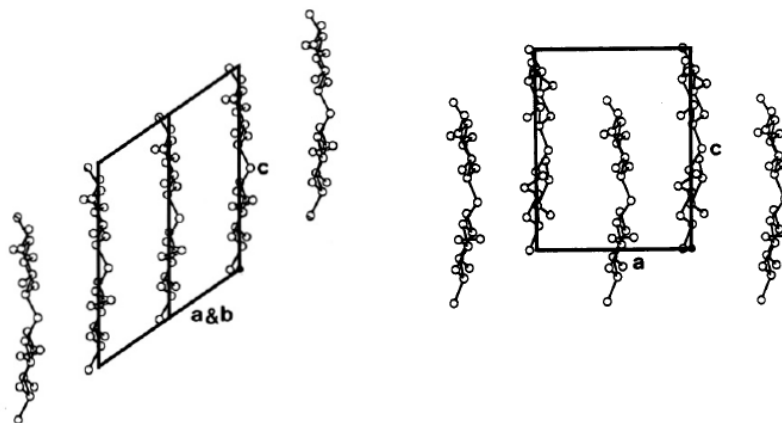
Quelle	Cellulose $I_\alpha$		Cellulose $I_\beta$	
	[18]	[14]	[17]	[11,12]
Raumgruppe	triklin $P1$	triklin $P1$	monoklin $P2_1$	monoklin $P2_1$
$a / \text{Å}$	6,717(7)	9,41	7,784(8)	7,85
$b / \text{Å}$	5,962(6)	8,15	8,201(8)	8,14
$c / \text{Å}$	10,400(6)	10,34	10,380(10)	10,34
$\alpha / ^\circ$	118,08(5)	90,0	90,0	90,0
$\beta / ^\circ$	114,80(5)	57,5	90,0	90,0
$\gamma / ^\circ$	80,37(6)	96,2	96,5	96,6

Ein weiterer Unterschied der beiden Strukturen besteht in der unterschiedlichen Verschiebung der durch die Pyranoseringe vorgegebenen Ebenen entlang der Kettenachse. Bei der monoklinen Cellulose  $I_\beta$  kommt diese parallel der 100 Ebene und bei der triklinen Cellulose  $I_\alpha$  parallel der 110 Ebene gleich (s. Abbildung 6 grau markiert).



**Abbildung 6:** Relative Lagebestimmung der triklinen Zelle (dick) im Bezug auf die monokline Zelle (dünn)<sup>[23]</sup>.

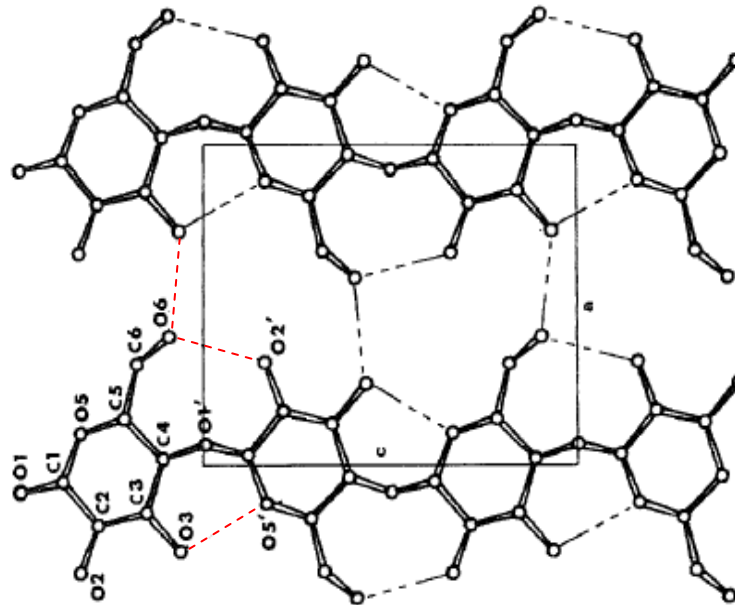
Bei der Cellulose  $I_\alpha$  sind die aufeinander folgenden Kettenebenen (I und II) jeweils um  $\sim c/4$  nach oben bzw. unten verschoben (s. Abbildung 5, links) und die darauf folgende Kette (III) um  $\sim c/2$  zu der Kette I (s. Abbildung 5, mitte links). Die weiteren Ketten bilden eine Reihenfolge mit der Serie von 0,  $c/4$ ,  $c/2$ ,  $c3/4$  usw. Bei der Cellulose  $I_\beta$  ist nur jede zweite Kette um  $\sim c/4$  gegeneinander verschoben, welches eine Abfolge von 0 und  $\sim c/4$  ergibt (s. Abbildung 5 (mitte rechts) und Abbildung 5, rechts).



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung von fünf Celluloseketten der triklinen Cellulose  $I_\alpha$  (links, parallel 110 Ebene) und der monokline Cellulose  $I_\beta$  (rechts, parallel 100 Ebene)<sup>[23]</sup>.

Beide Modifikationen der Elementarzellen von den Cellulosen  $I_\alpha$  und  $I_\beta$  bilden jeweils zwei intramolekulare und eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus.

Die intramolekularen Bindungen sind zwischen den  $O3-H \cdots O5^{(VII)}$  sowie  $O2'-H \cdots O6$  und die intermolekulare Bindung zwischen den  $O6-H \cdots O3^{(VIII)}$  Hydroxylgruppen<sup>[20, 27, 28]</sup> (rote gestr. Linien Abbildung 8). Dabei richten sich die Bindungen zwischen den Molekülketten nur entlang der a-Achse<sup>[27, 29]</sup> aus.



**Abbildung 8:** Modell der Cellulose I. Die gestrichelten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar<sup>[28]</sup>.

Das Cellulose II Gitter entspricht, wie dem Cellulose I Gitter, der monoklinen  $P2_1$  Raumgruppe<sup>[17, 27]</sup> mit den folgenden Parametern der Einheitszelle von (s. Tabelle 2).

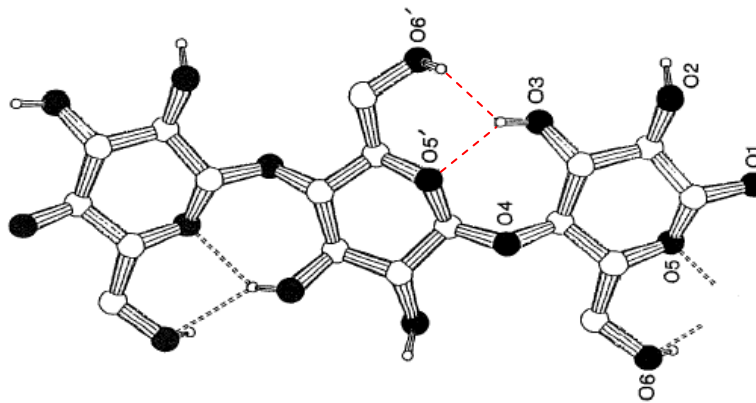
**Tabelle 2:** Parameter Einheitszelle Cellulose II. In Klammern Unsicherheitsfaktor letzte Stelle.

a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	Raumgruppe	Quelle
8,01(5)	9,04(5)	10,36(3)	90	90	117,1(1)	monoklin $P2_1$	[17]
8,14	9,06	8,14	90,0	90	114	monoklin $P2_1$	[30]
8,10(3)	9,03(3)	10,31(5)	90,0	90,0	117,10(5)	monoklin $P2_1$	[31]

<sup>VII</sup> (') bedeutet Atom der nächsten AGE

<sup>VIII</sup> nächste Cellulose Kette rechts / links

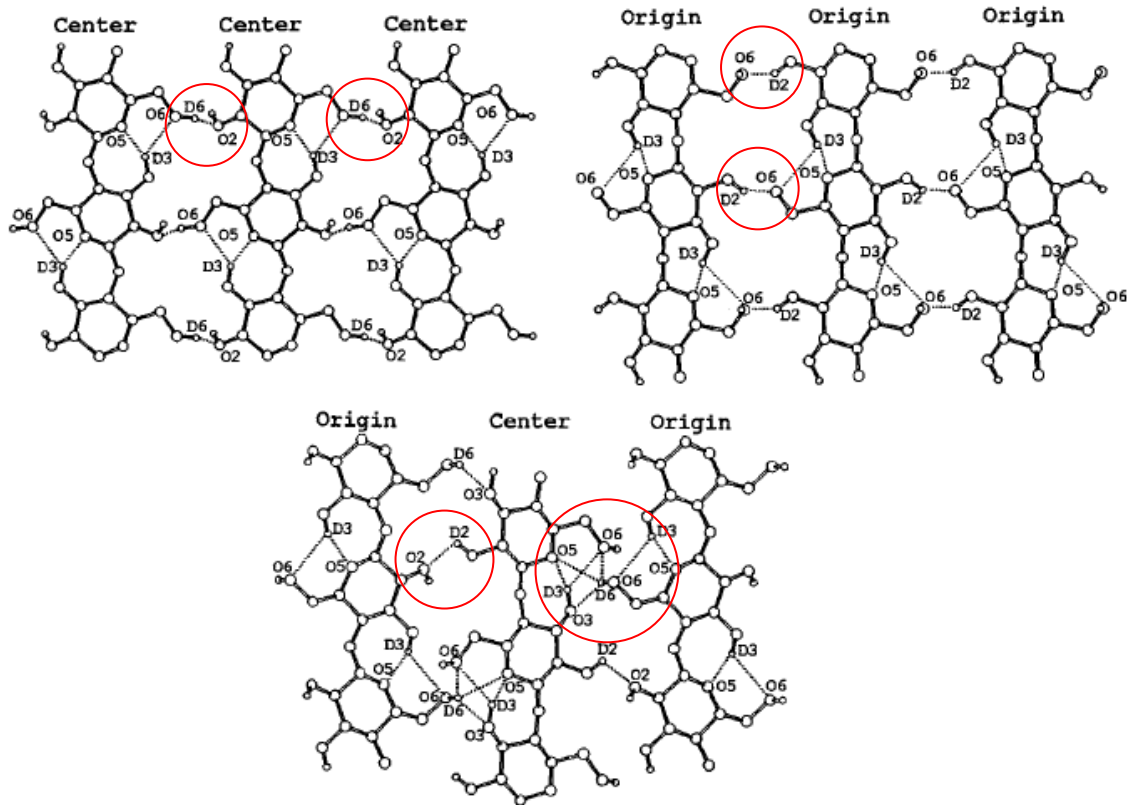
Man erkennt in der Tabelle 2 die Vergrößerung der Abstände in Richtung der a- und b-Achse gegenüber der monoklinen Zelle der Cellulose I (s. Tabelle 1). Diese Vergrößerung wird durch das Aufbrechen und Umlagern der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen infolge der Einlagerung der Natrium- und/oder Hydroxidionen erzeugt. Aus den beiden einzelnen intramolekularen H-Brückenbindungen der Cellulose I ist nun eine einzige gegabelte Bindung geworden. So kann die Hydroxylgruppe O3-H sowohl mit dem Ringsauerstoff der nächsten AGE O5' als auch mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe am O6' eine Bindung eingehen (O3-H···O5', O6') (s. Abbildung 9 rote gestr. Linien).



**Abbildung 9:** Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in einer Cellulosekte<sup>[32]</sup>

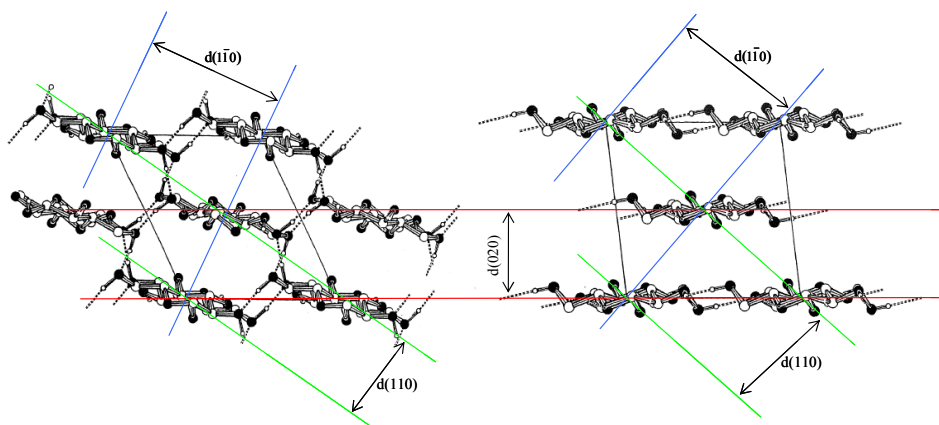
Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Cellulose II komplexer als in der Cellulose I. So können die Atome der O2, O3 und O6 eine Vielzahl von Bindungen eingehen, die sowohl zwischen den Eckketten bzw. den Ketten im Mittelpunkt der Einheitszelle, als auch zwischen diesen beiden Kettenarten verlaufen<sup>[33, 34]</sup>.

Nach Langan et. al.<sup>[34]</sup> wurden die Hydroxylgruppen mit Hilfe von NaOD/D<sub>2</sub>O deuteriert, weshalb einige Atome in Abbildung 10 mit einem vorangestellten D beginnen. Die Bindungen in einer Zelle mit nur Anfangsketten bilden sich zwischen O2-D···O6, mit nur Mittelketten O6-D···O2 und in gemischten Zellen zwischen O6-D···O6 sowie O2-D···O2 aus. Wobei in den gemischten Zellen auch kleine Anteile der Bindungen die O5 und O3 Atome mit einbeziehen können.



**Abbildung 10:** Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in der Cellulose II zwischen Anfangs (Eck-)ketten (origin) und Mittelketten (center)<sup>[34]</sup>

Dieses Netzwerk aus den Wasserstoffbrückenbindungen erstreckt sich im Gegensatz zur Cellulose I in alle drei Raumrichtungen. Abbildung 11 (links) stellt die Zelle der Cellulose II mit ihren vier Bindungen zu seinen „Nachbarn“ dar. Dadurch hält Northolt et.al.<sup>[32]</sup> eine Spaltung in Richtung der a, b-Ebene für unwahrscheinlich.



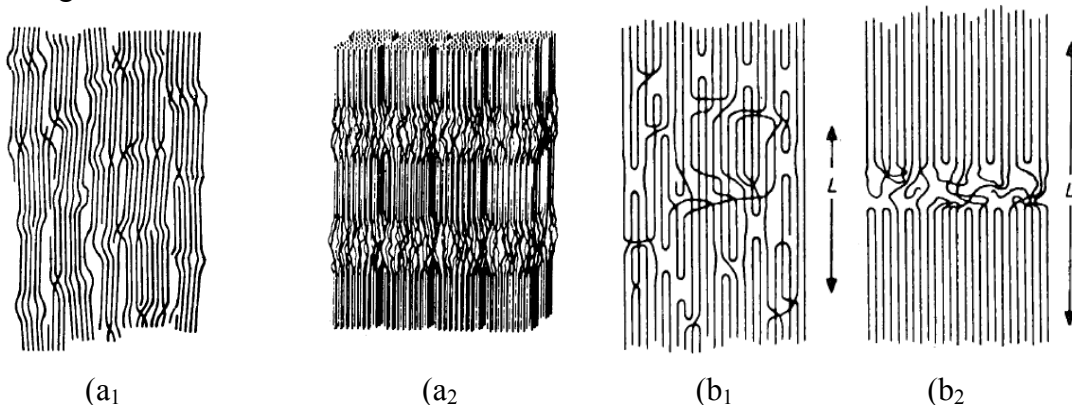
**Abbildung 11:** Elementarzellen von Cellulose II (links) und Cellulose I (rechts), nach Northolt et. al.<sup>[32]</sup> und ergänzt



### 2.1.3 Morphologie

Die Morphologie der nativen Cellulose weist eine komplexe fibrilläre Textur auf<sup>[7, 35]</sup>. Die molekulare Struktur der Fibrillen ist jedoch nicht einheitlich kristallin, sondern polyphasisch<sup>[35, 36]</sup>, d.h. es gibt Regionen, welche durch eine kristallin-amorphe Zweiphasennäherung<sup>[37]</sup> beschrieben werden können. Für die kristallinen Bereiche gibt es zwei Vorstellungen:

- I. Im Fransenmodell (s. Abbildung 12 a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) sind die kristallinen Bereiche der Länge nach auf die makromolekularen Ketten aufgefädelt, d.h. ein Makromolekül durchläuft nacheinander mehrere kristalline und amorphe Bereiche<sup>[35, 36, 37, 38]</sup>. Das Fransenmodell wird heutzutage für die Modelle der molekularen fibrillären Struktur als das wahrscheinlichste angenommen<sup>[35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]</sup>.
- II. Im Faltungskristallit Modell (s. Abbildung 12 b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) bestehen die kristallinen Bereiche aus gefalteten Makromoleküle<sup>[35, 36, 38]</sup>.



**Abbildung 12:** Fransenkristall schematisch (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>)<sup>[35]</sup> und Faltungskristall schematisch (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>)<sup>[36]</sup>

Die makromolekulare fibrilläre Struktur wird in verschiedene Arten, wie Mikro- und Makrofibrillen<sup>[7, 42]</sup>, und je nach Theorie auch noch in Elementarfibrillen<sup>[6, 36, 43]</sup> unterschieden. Bei beiden Theorien bestehen die Mikro- und Makrofibrillen aus einer gewissen Anzahl an Molekülketten, welche sich in unterschiedliche Strukturen und Substrukturen aufteilen lassen. Nach Schurz<sup>[36]</sup>, Zahn<sup>[38]</sup>, Krässig et. al.<sup>[6]</sup> sowie Turbank et. al.<sup>[43]</sup> bauen sich die Mikro- und Makrofibrillen aus mehreren gebündelten Elementarfibrillen mit einem Querschnitt von 3,5 nm x 3,5 nm zusammen (s. Abbildung 13). Jedoch konnten die Untersuchungen von Fink et. al.<sup>[39]</sup> und Klemm et. al.<sup>[7]</sup> keine Substrukturen von 3,5 nm x 3,5 nm nachweisen. Besonders durch die Experimente von Sugiyama et. al.<sup>[42]</sup> werden die Mikro- und Makrofibrillen als ein individueller Kristall von etwa 1200-1400 angeordneten Celluloseketten, mit einem ungefähren Querschnitt von 20 nm x 20 nm, beschrieben (s. Abbildung 14).

Element	Querschnitt
MOLEKÜL	
ELEMENTAR-ZELLE	
ELEMENTAR-FIBRILLE	
MIKRO-FIBRILLE	
MAKROFIBRILLE	

Abbildung 13: Strukturhierarchie der Cellulose nach Gruber<sup>[44]</sup>

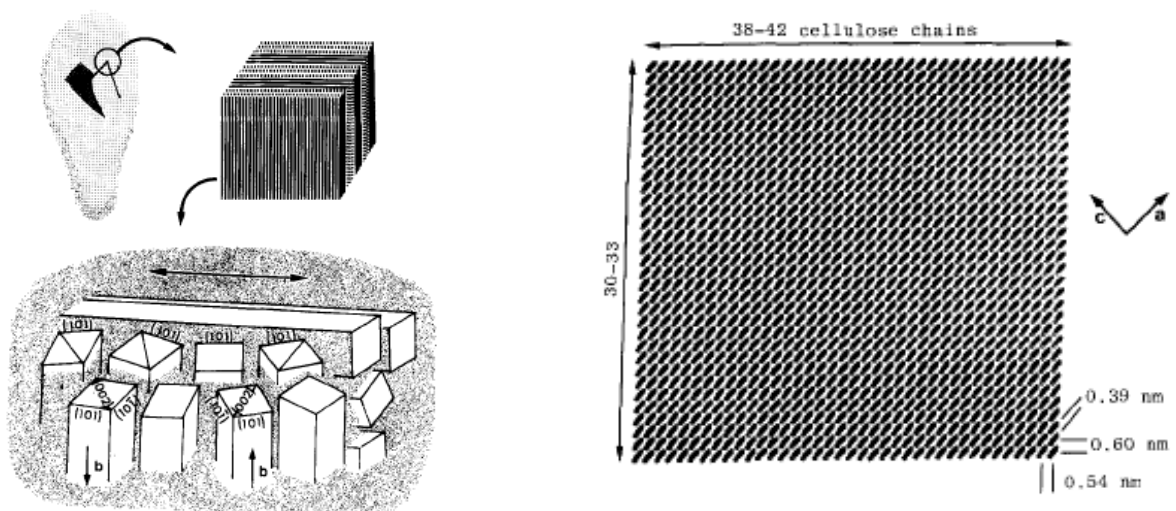


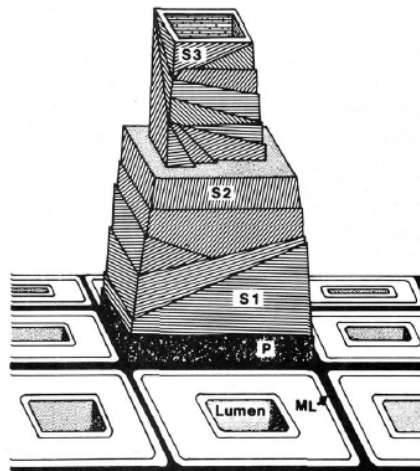
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Mikrofibrillenaufbaus. Links oben: Blättchen von *Valonia macrophysia*, mit Zellwand aus der eingekreisten Region. Unten: Detaillierte Struktur mit den Mikrofibrillen in zwei Richtungen. Rechts: Modellvorstellung einer Mikrofibrille mit den Celluloseketten<sup>[42]</sup>.

Im Lichtmikroskop sind die Makrofibrillen erkenntlich, welche sich aus den Mikrofibrillen zusammensetzen<sup>[45]</sup>. Da sich die äußere Form der Faser, wie z.B. quaderförmige Holzellen oder lange, zylinderförmige Baumwollzellen und der grundsätzliche Aufbau der Zellwände der Faser, bis auf das Lumen und die Mittellamelle, kaum unterscheidet, ist in der Abbildung 15 ein schematischer Aufbau einer Holzfaser wiedergegeben.

Die sich entwickelnden typischen Schichtstrukturen sind:

- Die Mittellamelle (ML) ist reich an Hemicellulose, Pektin und Lignin. Sie ist die Bindeschicht und hält benachbarte Zellen zusammen<sup>[6, 7]</sup>.
- Die primäre Zellwand (P) besteht aus Hemicellulose und ungeordneten Mikrofibrillen<sup>[5]</sup>, welche sich kreuzweise bis zu einer Dicke von 50 nm positionieren<sup>[7]</sup>.

- Die sekundäre Zellwand (S) wird aus zwei bis drei Schichten<sup>[5]</sup> (S1-S3) eng gepackter, annähernd parallel zueinander, helikal angeordneten Fibrillen aufgebaut. Die S1-Schicht ist dabei etwa 300 nm dick<sup>[7]</sup> und die S2-Schicht mit mehreren  $\mu\text{m}$  Dicke bildet den Hauptanteil an der gesamten Wanddicke und den größten Anteil an der Cellulosemasse. Die S3-Schicht ist sehr dünn und ihre Fibrillen sind in einer flachen Helix angeordnet.
- Das Lumen beinhaltet die eigentliche Zelle. Stirbt diese ab, bleibt die Zellwand zurück, welche als Verstärkung und Röhre für den Nährstofftransport dient.



**Abbildung 15:** Aufbau der Zellwände in einer Holzfaser (schematisch)<sup>[45]</sup>

## 2.2 Chemisch- physikalische Aktivierung von Cellulosefasern

Native Cellulose und ihre Begleitstoffe (Hemicellulose, Pektin, Lignin) liegen immer in fester Form vor, wodurch zunächst alle Reaktionen heterogen ablaufen<sup>[6]</sup>. Für einen schnellen und homogenen Reaktionsablauf ist ein rasches und gleichmäßiges Vordringen der Reagenzien wichtig. Jedoch führt die polymorphe Beschaffenheit der Cellulose bei der Aufnahme von Reagenzien sowie deren Reaktivität zu Problemen. Zum einen durchdringen die Reagenzien die amorphen Bereiche relativ zügig und es kann dort zu einer raschen Reaktion kommen, zum anderen erfolgt in den kristallinen Bereichen die Reaktion relativ langsam und schreitet von außen nach innen fort<sup>[6]</sup>. Diese Diffusion der Reagenzien (Lösungsmittel) durch die polymorphe Struktur der Cellulose wird im Allgemeinen als Quellung oder Aktivierung bezeichnet. Die Aktivierung ändert hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der Faser indem die Lösemittel in den amorphen Bereichen eine Volumenzunahme bewirken<sup>[46]</sup>. Im weiteren wird das Cellulosegitter, bzw. die molekulare Struktur, durch die Fremdmoleküle des Lösungsmittels aufgebrochen<sup>[6]</sup> und im Idealfall lässt eine Defibrillierung die einzelnen Polymerstränge auseinander diffundieren<sup>[47]</sup> (s. Abbildung 16).

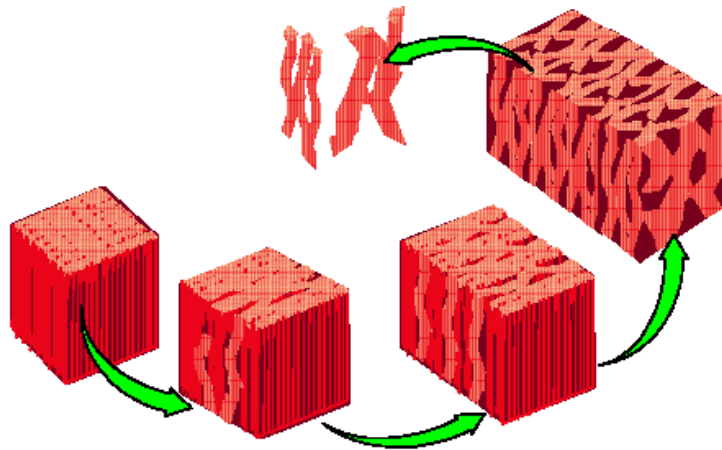


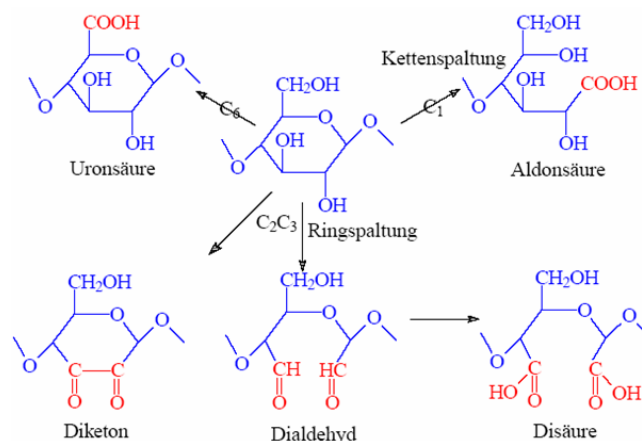
Abbildung 16: Defibrillierung bei der Cellulosequellung<sup>[48]</sup>

Die Defibrillierung soll dabei die Reaktionsgeschwindigkeit und/oder den maximal erreichbaren Substitutionsgrad bei nachfolgender Reaktion erhöhen. Jedoch wird die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit in unterschiedlichem Maße von den Strukturparametern der Cellulose, wie z.B. Porenstruktur, fibrillärer Bindungszustand, Kristallinitätsgrad, beeinflusst oder limitiert<sup>[47]</sup>. Durch verschiedene Aktivierungs- und/oder Quellungsmethoden können durch entsprechende Strukturveränderungen die Reaktionsfähigkeiten der Cellulose verbessert werden. In Tabelle 3 sind mögliche Aktivierungsverfahren für Zellstoffe zusammengestellt, die im Folgenden kurz erläutert werden.

**Tabelle 3:** Aktivierungsverfahren für Zellstoffe nach Schleicher et. al.<sup>[47]</sup>

Aktivierungsverfahren	
Abbauvorgänge	- thermisch - oxidativ - hydrolytisch -Elektronenstrahlung
mechanische Prozesse	- Mahlung (nass / trocken) - Dampf-Expansions-Explosion - Gefriertrocknung
Quellprozesse	- interfibrillär - intrafibrillär

- Thermischer Abbau:** Bei der thermischen Behandlung wird zwischen trockenem und nassem Abbau unterschieden. Bei der Trocknung wird durch die Erhitzung des Zellstoffs sämtliches enthaltende Wasser entfernt und es kommt zu einer Verhornung bzw. im weiterem zu einer Vernetzung der Cellulose über die OH-Gruppen, welche die Zugänglichkeit herabsetzt. Im hydrothermalen Prozess kann durch die Temperatur, der Zeit und der pH-Wert die Reaktivität sowie die Zugänglichkeit gesteuert werden.
- Oxidativer Abbau:** Der oxidative Abbau beginnt mit der Destabilisierung einzelner Anhydroglucoseeinheiten durch Derivatisierung, wobei es meist zu einer Ringöffnung kommt.<sup>[7]</sup> Diese Öffnung führt zum Kettenbruch, der einen Abfall des durchschnittlichen Polymerisationsgrades zur Folge hat<sup>[49]</sup> und es erhöht sich die Anzahl der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen (s. Abbildung 17). Daneben gibt es eine Reihe von Oxidationsreaktionen, die die Polysaccharide schädigen, ohne direkt die Ketten abzubauen<sup>[49]</sup> (s. Abbildung 17).

**Abbildung 17:** Oxidativer Abbau der Cellulose<sup>[49]</sup>

- **Hydrolytischer Abbau:** Hierbei werden hauptsächlich verdünnte Mineralsäuren bei erhöhten Temperaturen (60-100°C) zum gezielten Abbau des Polymerisationsgrades eingesetzt<sup>[9, 50]</sup>. Der Abbau beginnt in den amorphen Bereichen und bewirkt mit fortschreitendem Abbau eine Erhöhung der Kristallinität. Der Polymerisationsgrad wird bis zum „level-off“ (LODP) erniedrigt<sup>[47, 51]</sup>, d.h. der Polymerisationsgrad entspricht in etwa dem der kristallinen Bereiche, welche nur sehr langsam abgebaut werden.
- **Abbau durch Elektronenbeschuss:** Die Bestrahlung mit Elektronenstrahlen führt zur Bildung von Celluloseradikalen, wodurch die Polymerkette abgebaut wird. Dabei zeigt der Celluloseabbau eine eingeeengte Molmassenverteilung<sup>[51]</sup>. Die bei der Bestrahlung entstandenen Störstellen können durch eine Behandlung mit konzentrierter Natronlauge aufgebrochen werden.
- **Mahlung:** Bei der Mahlung werden die Fasern durch die mechanische Beanspruchung hauptsächlich geschert und gequetscht. Die Quetschung verursacht eine Plastifizierung der Sekundärwand wodurch die Fasern quellen und weicher werden<sup>[12]</sup>. Weiterhin lässt die Mahlung die Fasern defibrillieren, wobei einige Fibrillenenden aus dem Fibrillenverband der Primär- und Sekundärwände herausgelöst werden und an der Faseroberfläche frei herausragen<sup>[12]</sup>.
- **Dampf-Expansions-Explosion:** Die Dampf-Expansions-Explosion ist eine weitere Art der Hydrothermalbehandlung und wird auch zum Holzaufschluss verwendet. Hierbei wird die Cellulose in einen Druckbehälter mit etwa Wasser gefüllt, auf 180-250°C bei etwa 4-70 bar erhitzt, um dann nach kurzer Zeit plötzlich auf Atmosphärendruck zu entspannen. Dadurch wird die Fibrillarstruktur der Cellulose auseinander gerissen.
- **Gefriertrocknung:** Die mit dem Lösungsmittel gequollene Cellulose wird gefroren und das Lösungsmittel langsam unter Vakuum entfernt. Dadurch bleibt die offene Struktur der Fasern erhalten und sind für anschließende Reaktionen schneller zugänglich. Wird als Lösungsmittel Wasser verwendet, dann kann die Faser zusätzlich durch die Volumenvergrößerung des gefrorenen Wassers mechanisch Aufgeweitet werden<sup>[1]</sup>.

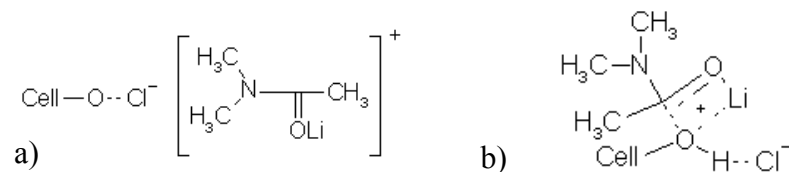
- **Interfibrilläre Quellung:** Bei dieser Aktivierung werden polare Lösungsmittel wie Wasser, Essigsäure oder Alkohol verwendet. Diese verändern nicht die Gitterstruktur der Cellulose, sondern weiten die schon vorhandenen Poren und zwischenfibrillären Hohlräume. Somit wird die Reaktion durch schnellere Diffusion der Edukte in die Faser beschleunigt.
- **Intrafibrilläre Quellung:** Intrafibrilläre quellende Flüssigkeiten dringen bis in den kristallinen Bereich vor und lagern sich zwischen die Wasserstoffbrückenbindungen der Ketten. Dadurch wird das Cellulosegitter gedehnt und Fremdmolekülen die Einlagerung bzw. Reaktion ermöglicht. Eine intrafibrilläre Quellung stellt die Mercerisierung dar, wobei sich die Natriumionen an die Hydroxylgruppen der Celluloseketten binden<sup>[52]</sup> und somit die Wasserstoffbrückenbindungen aufspalten. Weitere intramolekulare Quellungsmedien sind aliphatische Amine und flüssiges Ammoniak<sup>[53, 54, 55]</sup>.

Die am häufigsten verwendete Aktivierung stellt die Vorbehandlung mit quellenden Flüssigkeiten bzw. Lösungsmitteln dar. Dabei können die Lösungsmittel in wässrige und nicht wässrige Systeme unterschieden werden, wobei einige derivatisierend bzw. nicht derivatisierend auf die Cellulose wirken<sup>[56]</sup>. In Tabelle 4 ist eine Einordnung der Lösungsmittelsysteme dargestellt, wobei die technisch wichtigsten Systeme kurz erläutert werden.

**Tabelle 4:** Einordnung der Lösungsmittelsysteme für Cellulose<sup>[56]</sup>

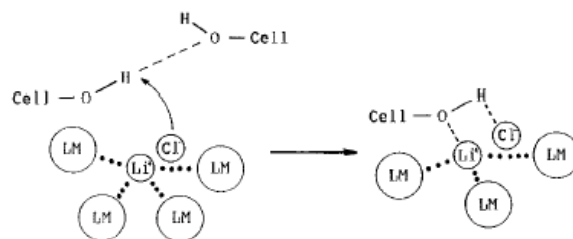
wässrige Lösungsmittel		nicht wässrige Lösungsmittel
nicht derivatisierend		derivatisierend
<b>Übergangsmetallkomplexe</b>	<b>N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat</b>	<b>CS<sub>2</sub>/NaOH</b>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub> (Cuaxam)	(NMMNO H <sub>2</sub> O)	
[Cu(en) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> (Cu-en)		
<b>Ionischer Verbindungen</b>	<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>/DMSO</b>	<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/DMF</b>
(anorganische Salze, Schmelzen, Säuren, Basen)		
<b>Quaternäre Ammoniumhydroxide</b>	<b>NH<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>/DMSO (DMF)</b>	
	<b>Hydrazin/SCN-</b>	<b>HCOOH/Katalysator</b>
	<b>N,N-Dimethylacetamid/LiCl</b>	
	(DmAc/LiCl)	

- **N-Methylmorpholin-N-oxid\_Monohydrat:** Die Industrie verwendet das N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO) im so genannten Lyocell-Verfahren<sup>(IX)</sup>, wobei das NMMO·H<sub>2</sub>O die Wasserstoffbrückenbindungen spaltet und danach die Cellulose Lösemittel-Komplexe solvatisiert werden<sup>[57]</sup>.
- **Organische Basen:** Die Reaktion der Cellulose mit organischen Basen beruht auf einer Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Cellulose und Base. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden durch Deprotonierung der Hydroxylgruppen gespalten und die Cellulose löst sich. So können das Hydrazin oder andere Amine nur eine Quellung der Cellulose bewirken. Jedoch mit Zugabe von Dimethylsulfoxid (DMSO) wird die Lösemittelwirkung soweit verbessert, dass das Amin die Cellulose löst<sup>[19]</sup>.
- **N,N-Dimethylacetamid / LiCl:** Dieses System (DMAc/LiCl) ist eins der bekanntesten Systeme zur Auflösung von Cellulose. In der Literatur werden verschiedene Varianten von Komplexstrukturen des Systems vorgeschlagen (s. Abbildung 18), wobei das Li<sup>+</sup>-Ion sowohl mit dem Stickstoffatom vom DMAc als auch mit dem Carbonylsauerstoff koordiniert<sup>[58, 59, 60]</sup>.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung von Modellen zur Wechselwirkung Cellulose/DMAc/LiCl a) nach McCormick et.al.<sup>[59]</sup> b) nach El-Kafrawy<sup>[60]</sup>

Neuere Untersuchungen beschreiben den gelösten Zustand als eine Wechselwirkung zwischen der Cellulose und stabilen DMAc-LiCl-Komplexen<sup>[61]</sup>. Dabei reagiert ein solvatisiertes LiCl-Ionpaar mit einer Hydroxylgruppe der Cellulose, bricht die korrespondierende Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Molekülen auf und geht eine Bindung mit dem Sauerstoff wie mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe ein<sup>[61]</sup> (s. Abbildung 19).



**Abbildung 19:** Lösemechanismus von Cellulose in DMAc/LiCl (LM: solvatisierte Moleküle)<sup>[61]</sup>

<sup>IX</sup> Lenzing AG, Österreich



## 2.3 Mechanische Eigenschaften von Fasern

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Begriffe und Modelle zur Beschreibung der Materialkunde eingeführt. Darüber hinaus werden verschiedene spezielle Modelle zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymerfasern (Cellulose) vorgestellt.

Werden Werkstoffe einer mechanischen Belastung ausgesetzt, so hängt ihr Verhalten von vielen Parametern ab. Dazu zählen die herrschenden Umweltbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, etc.), die Form und die Innen- /Oberflächenstruktur des Bauteils, die mechanischen Belastungszustände (ein- zwei- oder dreiachsig), die Spannungsarten (Zug- Druck, Schubspannungen) sowie der Belastungszustand (statisch oder dynamisch)<sup>[62]</sup>.

### 2.3.1 Grundbegriffe der technischen Mechanik

Eine auf einen Festkörper wirkende Kraft kann in zwei Komponenten, eine senkrecht und eine waagrecht zur Oberfläche, zerlegt werden<sup>[62]</sup>. Eine innere, senkrecht wirkende Kraft ( $F_n$ ) bezogen auf eine Fläche  $A$  erzeugt die so genannte Normalspannung  $\sigma$  (s. Abbildung 20 und Gl.(2.1)). Wirkt diese Kraft waagrecht zur der Fläche  $A$ , dann wird die dazugehörige Spannung als Tangential- oder Schubspannung  $\tau$  bezeichnet (s. Abbildung 20 und Gl.(2.2)).

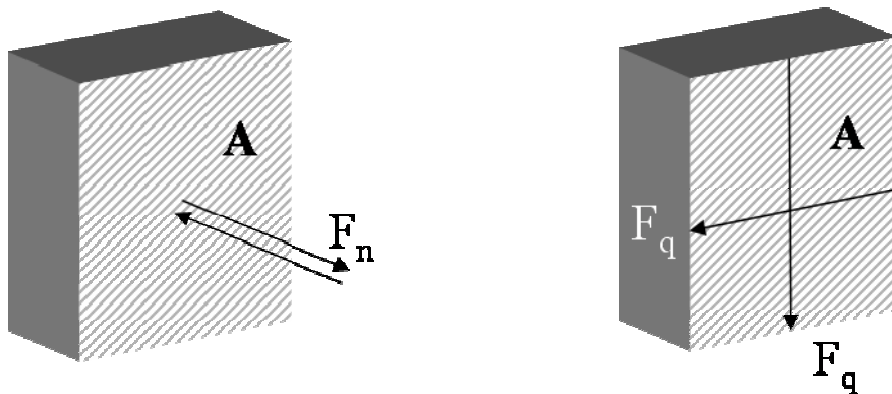


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Normal- (links) und Querkraft (rechts)

$$\sigma = \frac{F_n}{A} \quad (2.1)$$

$$\tau = \frac{F_q}{A} \quad (2.2)$$

Im Normalfall ist die Quer- bzw. Normalkraft  $F_q$  bzw.  $F_n$  gleich der äußeren Kraft  $F$  <sup>[63]</sup>.

Wirkt auf einen Körper, mit dem Querschnitt  $A$  eine einaxiale Kraft  $F$  (Zugversuch), so bewirkt diese im Körper eine Längenänderung  $\Delta l$ . Diese Änderung kann bei nicht allzu großen Belastungen in Proportionalität zu  $F$  und  $l$ , aber umgekehrt proportional zu  $A$  gesetzt werden. Es gilt:

$$\Delta l = \frac{1}{E} \cdot \frac{l \cdot F}{A} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \cdot \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

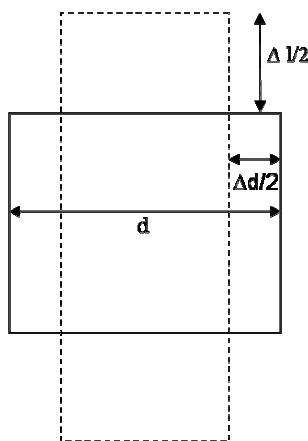
Dabei entspricht  $E$  dem Elastizitätsmodul (E-Modul), welches eine Werkstoffkonstante mit der Einheit  $\text{N/mm}^2$  ist und die Spannung wiedergibt, welche notwendig wäre, um die Messlänge  $l$  um 100 % zu verlängern. Weiterhin kann man die Längenänderung als eine Dehnung  $\varepsilon$  mit:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.4)$$

ausdrücken. Somit kann man mit Gl.(2.1) sowie Gl. (2.4) die Gl. (2.3) umschreiben zu:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E \quad (2.5)$$

Dies wird das Hooksche Gesetz genannt und beschreibt die Proportionalität zwischen der Dehnung und Spannung eines Körpers. Festkörper, die dem Hookschen Gesetz folgen, werden elastisch genannt<sup>[62, 63, 64]</sup>. Jedoch bewirkt die Spannung  $\sigma$  nicht nur eine Dehnung, sondern der Körper wird im Querschnitt auch um eine Strecke  $\Delta d$  „verdünnt“ bzw. „verdickt“, die so genannte Querkontraktion  $\varepsilon_q$  (s. Abbildung 21 und Gl.(2.6)).



$$\varepsilon_q = \frac{\Delta d}{d} \quad (2.6)$$

**Abbildung 21:** Querkontraktion eines elastischen Körpers nach Lechner et.al.<sup>[65]</sup>

Betrachtet man bei gleichzeitiger Dehnung und Querkontraktion die relative Volumenänderung  $\Delta V/V$  des Körpers (s. Abbildung 21):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} &= \frac{\Delta V}{d^2 \cdot l} \approx \frac{\Delta l}{l} - 2 \cdot \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta l}{l} \cdot \left[ 1 - 2 \cdot \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l}} \right] \\ &= \varepsilon \cdot \left( 1 - 2 \cdot \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

so ergibt sich aus dem Verhältnis  $\varepsilon_q/\varepsilon$  die Poissonsche Zahl  $\mu$  zu:

$$\mu \equiv \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon} \quad (2.8)$$

Die dimensionslose Poissonzahl ist eine reine Materialkonstante und aus Experimenten zu bestimmen. Setzt man nun das Hooksche Gesetz (Gl.(2.5)) und die Poissonzahl (Gl.(2.8)) in Gl.(2.7) ein, so ergibt sich für die relative Volumenänderung  $\Delta V/V$ :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{E} \cdot (1 - 2\mu) \cdot \sigma \quad (2.9)$$

Aus Gl.(2.9) ist ersichtlich, dass die Poissonzahl nur für  $0 \leq \mu \leq 0,5$  gilt, da  $\Delta V$  nur größer oder mindestens gleich null sein kann<sup>[65]</sup>. Wenn keine Volumenänderung,  $\Delta V=0$  bei  $\mu=0,5$ , auftritt, handelt es sich um inkompressible Medien, was annähernd für Flüssigkeit gilt. Für Festkörper findet man typischerweise Werte von  $0,2 \leq \mu \leq 0,4$ .<sup>[62, 63, 64, 65]</sup>

Jedoch können die einaxialen Kräfte auf einen Körper nicht nur waagrecht zur Ebene, an der sie angreifen, wirken (Zugversuch), sondern auch senkrecht zu dieser. Diese Kraft bewirkt eine Scherung, d.h. eine Kippung der Kanten, die senkrecht zur angreifenden Kraft stehen (s. Abbildung 22). Mit dem Winkel  $\alpha$  und den Abmaßen des Körpers, kann die Scherung  $\gamma$  angegeben werden als:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{l} = \tan \alpha \quad (2.10)$$

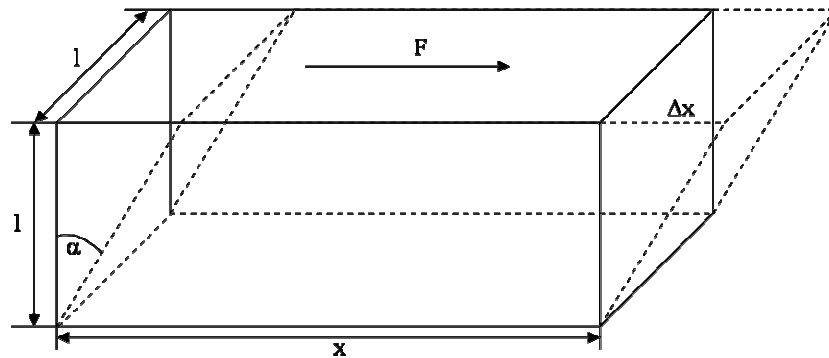


Abbildung 22: Scherung eines Quaders nach Lechner et. al.<sup>[65]</sup>

Weiterhin ist der Kippwinkel  $\alpha$  der Schubspannung  $\tau = F/l^2$  proportional. Es gilt äquivalent zum Hookschen Gesetz:

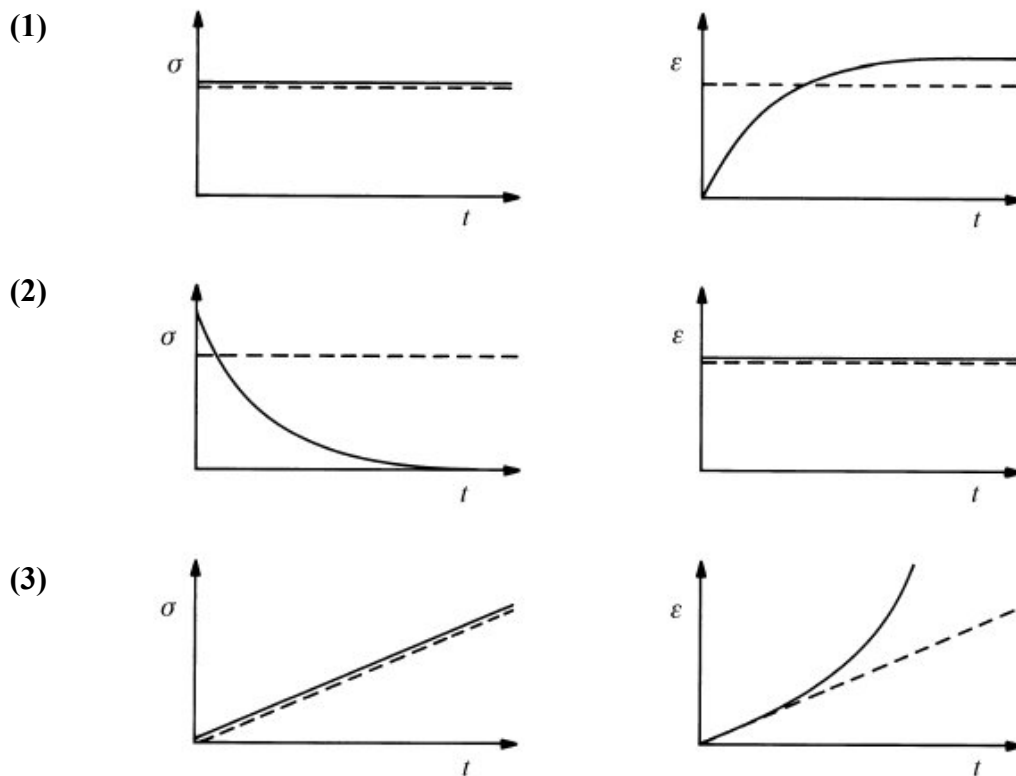
$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.11)$$

Die Proportionalitätskonstante  $G$  heißt Schubmodul [ $\text{N/mm}^2$ ] und ist ein Maß für die Gestaltelastizität<sup>[63, 65]</sup>. Zwischen den drei Konstanten E-Modul, G-Modul und Poissonzahl  $\mu$  besteht der Zusammenhang:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad \text{bzw.} \quad E = 2 \cdot G \cdot (1 + \mu) \quad (2.12)$$

### 2.3.2 Viskoelastizität

Als Viskoelastizität bezeichnet man die zeit-, temperatur- und frequenzabhängige Elastizität von polymeren Festkörpern. Polymere relaxieren nach Entfernung der äußeren Kraft nur unvollständig, die verbleibende Energie wird in Form von Fließvorgängen (Kriechen bzw. Retardation) abgebaut. Der Zusammenhang von Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\varepsilon$  mit der Zeit  $t$  können durch drei Annahmen (s. Abbildung 23) erklärt werden. Dabei beschreiben die durchgezogenen Kurven das mechanische Verhalten eines Polymers und die gestrichelten Kurven das eines elastischen Festkörpers.



**Abbildung 23:** Spannungs- und Dehnungskurven für einen elastischen Festkörper (---) und ein Polymer(—)<sup>[65]</sup>.

- (1) konstante Spannung; (2) konstante Dehnung (Spannungs-Relaxation);  
 (3) konstante Spannungsrate

- (1) Konstante Spannung:** Eine Spannung  $\sigma$  wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  angelegt und konstant gehalten. Für einen elastischen Körper bleibt laut dem Hookschen Gesetz die Dehnung  $\epsilon$  über den gesamten Zeitraum konstant. Jedoch weisen Polymere eine Dehnungsrate ( $d\epsilon/dt$ ) auf, wobei  $\epsilon$  mit steigenden  $t$  schnell größer werden aber danach kleiner und schließlich gegen null konvergieren. Im Allgemeinen wird dies als Kriechen bezeichnet.
- (2) Konstante Dehnung (Spannungs-Relaxation):** Die Dehnung  $\epsilon$  eines Körpers wird konstant gehalten und der Verlauf der Spannung  $\sigma$  als Funktion der Zeit  $t$  aufgenommen. Für einen elastischen Festkörper ist die Spannungsrate ( $d\sigma/dt$ ) = 0, für ein Polymer nimmt diese mit steigender Zeit  $t$  kontinuierlich ab. Man sagt, die Spannung relaxiert.
- (3) Konstante Spannungsrate:** Die Spannungsrate ( $d\sigma/dt$ ) wird konstant gehalten. Der elastische Festkörper folgt dem Hookschen Gesetz und die Dehnungsrate ( $d\epsilon/dt$ ) ist ebenfalls konstant, d.h.  $\epsilon$  wächst mit der Zeit  $t$  an. Polymere verhalten sich nur für

kleine Werte von  $t$  äquivalent, jedoch für große Werte  $t$  liegen diese oberhalb der Kurve für elastische Festkörper.

Die obigen Eigenschaften der Polymere können, durch die Zerlegung der Deformation in einen elastischen und viskosen Anteil, mit mechanischen Modellen beschrieben werden. Die Elastizität wird durch das Modell der hookschen Feder erklärt<sup>[65, 66]</sup>:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{bzw.} \quad \frac{d\sigma}{dt} = E \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.13)$$

Das viskose Verhalten wird durch einen Dämpfungskolben beschrieben, worin die Flüssigkeit die Viskosität  $\eta$  besitzt<sup>[65, 66]</sup>. Der Dämpfer soll in seinem Verhalten dem Newtonschen Gesetz folgen:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.14)$$

Durch unterschiedliche Kombinationen dieser Elemente lassen sich viskoelastische Verhalten von Polymere darstellen.

### (1) Maxwell-Modell

Das Maxwell-Modell (s. Abbildung 24), bei dem eine Feder und ein Dämpfungselement in Reihe geschaltet sind, beschreibt das elastisch-plastische Verhalten eines polymeren Festkörpers.

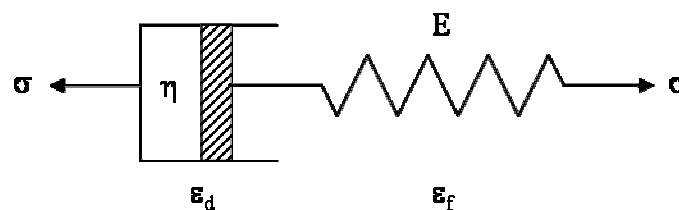


Abbildung 24: Maxwell-Modell eines Festkörpers

Die durch eine Spannung  $\sigma$  erzeugte Dehnung  $\varepsilon$  könne in zwei Anteile  $\varepsilon_d$  und  $\varepsilon_r$  zerlegt<sup>[65, 66]</sup> werden. Es gilt mit  $\varepsilon_d$ , die Dehnung des Dämpfers und  $\varepsilon_f$ , die Dehnung der Feder:

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_f \quad (2.15)$$

Die einzelnen Spannungen der Elemente  $\sigma_d$  und  $\sigma_f$  sind infolge der Reihenschaltung gleich der angelegten Spannung  $\sigma$ .

$$\sigma = \sigma_d = \sigma_f \quad (2.16)$$

Durch Gl.(2.15) können die Gl.(2.13), die hooksche Feder und Gl.(2.14), der Dämpfungskolben, umgeschrieben werden zu:

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \cdot \frac{d\varepsilon_f}{dt} \quad \text{und} \quad \sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon_d}{dt} \quad (2.17)$$

Wird Gl.(2.15) nach der Zeit  $t$  abgeleitet, erhält man mit Gl.(2.17) für das Maxwell-Modell die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_f}{dt} + \frac{d\varepsilon_d}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.18)$$

Im Weiteren wird diese Bewegungsgleichung durch experimentelle Ergebnisse mit konstanter Spannung sowie konstanter Dehnung, auf ihre Plausibilität untersucht.

Im Fall der konstanten Spannung (Kriechexperiment), ist die Spannungsrate  $d\sigma/dt = 0$  und Gl.(2.18) vereinfacht sich zu:  $d\varepsilon/dt = \sigma/\eta = \text{konstant}$ . Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(0) + \frac{\sigma}{\eta} \cdot t \quad (2.19)$$

Es ist deutlich in Abbildung 25 zu erkennen, dass die Dehnung  $\varepsilon$ , mit  $\varepsilon(0)$  der Dehnung zum Zeitpunkt  $t = 0$ , linear mit der Zeit  $t$  steigt und das Maxwell-Modell somit im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht.

Im Fall einer konstanten Dehnung ist  $d\varepsilon/dt = 0$  und Gl.(2.18) geht dann über in:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\left(\frac{E}{\eta}\right) \sigma \quad (2.20)$$

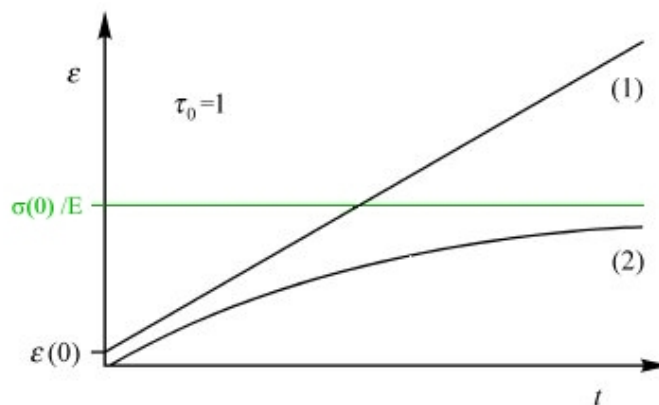
Nach Auflösen der Differentialgleichung folgt:

$$\sigma = \sigma(0) \cdot e^{\left(\frac{E \cdot t}{\eta}\right)} \quad (2.21)$$

Da Verhältnis  $(\eta/E)$  ist eine Konstante mit der Dimension einer Zeit und wird Relaxationszeit  $\tau_0 = (\eta/E)$  genannt. Damit vereinfacht sich Gl.(2.21) zu:

$$\sigma = \sigma(0) \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau_0}\right)} \quad (2.22)$$

Man erkennt, dass die Spannung  $\sigma$  mit zunehmender Zeit  $t$  exponentiell abnimmt. Diese Aussage stimmt qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein (s. Abbildung 23 Fall (2) rechts).

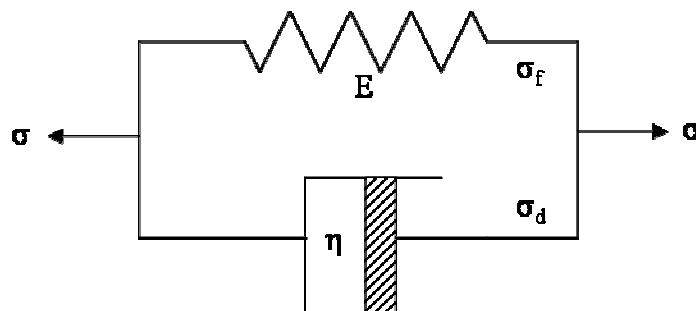


**Abbildung 25:** Dehnungs-Zeit Darstellung<sup>[65]</sup> bei konstanter Spannung  $\sigma$  (in grün)

(1) Maxwell-Modell Gl.(2.19) und (2) Voigt-Modell Gl.(2.27)

## (2) Voigt-Modell

In dem Voigt-Modell sind die Grundelemente Feder und Dämpfungskolben parallel angeordnet (s. Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Voigt-Modell eines Festkörpers



Die Dehnung  $\varepsilon$  ist im Gegensatz zum Maxwell-Modell gleich ihrer Einzeldehnungen  $\varepsilon_f$  der Feder und  $\varepsilon_d$  des Dämpfers. Es gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_f = \varepsilon_d \quad (2.23)$$

Dagegen verhält sich die Gesamtspannung  $\sigma$  additiv zu:

$$\sigma = \sigma_f + \sigma_d \quad (2.24)$$

mit  $\sigma_f$  der Dehnung der Feder und  $\sigma_d$  der Dehnung des Dämpfers. Dadurch ergibt sich für Gl.(2.13) und (2.14) die jeweiligen Spannungen zu:

$$\sigma_f = E \cdot \varepsilon_f \quad \text{und} \quad \sigma_d = \eta \cdot \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (2.25)$$

Setzt man die Gleichung (2.25) in Gl.(2.24) und löst nach  $d\varepsilon/dt$  auf, so erhält man die Bewegungsgleichung für das Voigt-Modell wie folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left( \frac{\sigma}{\eta} \right) - \left( \frac{E \cdot \varepsilon}{\eta} \right) \quad (2.26)$$

Analog zum Maxwell-Modell werden die experimentellen Ergebnisse der konstanten Spannung und Dehnung mit denen der Bewegungsgleichung (2.26) verglichen. Für den Fall der konstanten Spannung vereinfacht sich Gl.(2.26) zu:  $d\varepsilon/dt + E \cdot \varepsilon/\eta = \sigma(0)/\eta$ . Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$\varepsilon(t) = \left( \frac{\sigma(0)}{E} \right) \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right] \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \frac{\eta}{E} \quad (2.27)$$

Der Kriechvorgang wird hier richtig vorausgesagt, da die Dehnungsrate  $d\varepsilon/dt$  mit der Zeit  $t$  kontinuierlich abnimmt und für den Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  konvergiert  $\varepsilon$  gegen  $\sigma(0)/E$  (s. Abbildung 25). Jedoch bei konstanter Dehnung ( $d\varepsilon/dt = 0$ ), geht die Gl. (2.26) über in:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon(0) \quad (2.28)$$

Es ist deutlich der lineare Zusammenhang und die Unabhängigkeit von der Zeit  $t$  zu erkennen, was im Widerspruch zu den experimentellen Spannungs-Relaxations Ergebnissen steht (s. Abbildung 23 Fall (2) links).

Wie man gesehen hat, beschreibt das Maxwell-Modell die Spannungs-Relaxation und das Voigt-Modell den Kriechvorgang eines Polymers qualitativ richtig. Daher ist es nahe liegend beide Modelle miteinander zu kombinieren. Aus den sich daraus ergebenden Möglichkeiten wird im Folgenden das Burger-Modell (s. Abbildung 27) dargestellt.

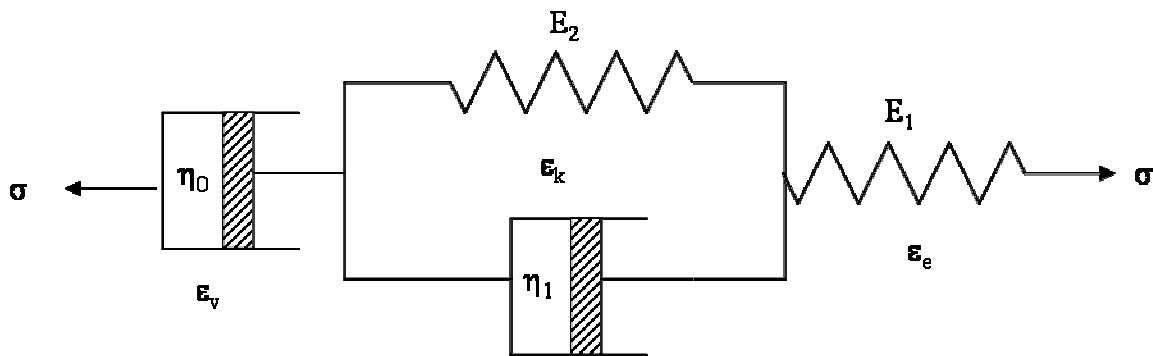


Abbildung 27: Burger-Modell eines Festkörpers<sup>[67]</sup>

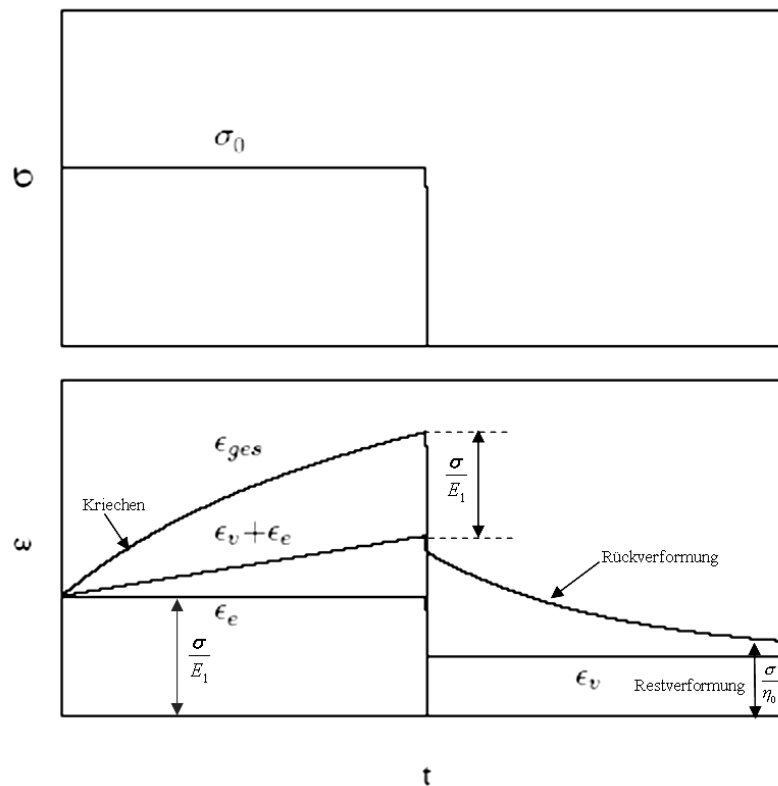
Dieses Modell besteht aus einer Feder, die in Reihe mit einem Voigt-Modell und einem anschließenden Dämpfungskolben geschaltet ist. Durch die einzelne Feder wird der elastische Dehnungsanteil  $\varepsilon_e$  und durch den einzelnen Dämpfungskolben der viskose Dehnungsanteil  $\varepsilon_v$  erfasst; das Voigt-Modell gibt den Kriechvorgang mit dem Dehnungsanteil  $\varepsilon_k$  wieder und die Spannungs-Relaxation wird durch die Reihenschaltung der Feder mit dem Dämpfungskolben erreicht. Für einen Kriechversuch ergeben sich für das Burger-Modell folgende Dehnungsanteile  $\varepsilon(t) = \varepsilon_e(t) + \varepsilon_k(t) + \varepsilon_v(t)$  mit:

$$\varepsilon_e(t) = \frac{\sigma}{E_1} \quad (2.29)$$

$$\varepsilon_k(t) = \frac{\sigma}{E_2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{\eta_1}{E_2} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_v(t) = \frac{\sigma}{\eta_0} \cdot t \quad (2.31)$$

Der relaxierende Anteil geht laut Gl.(2.22) mit  $e^{(-t/\tau_0)}$  zurück, während der plastische Anteil ( $\epsilon_v$ ) vollständig erhalten bleibt (s. Abbildung 28).



**Abbildung 28:** Schematischer Verlauf von Spannung  $\sigma$  (oben) und Dehnung  $\epsilon$  (unten) im Kriechversuch nach Ehrenstein<sup>[68]</sup> (erweitert)

Eine additive Überlagerung einzelner Dehnungsanteile behält nur bis zu einer bestimmten materialspezifischen Grenze ihre Gültigkeit. Jedoch innerhalb dieser Grenze gilt das Boltzmannsche Superpositionsprinzip. Wird in einem komplexen Beanspruchungsverlauf eine Spannung  $\sigma$  aufgebracht (s. Abbildung 29), so kann dieser in bestimmten Zeitintervallen  $\tau_i$  in beschreibbare konstante Teilfunktionen  $\Delta\sigma_i$  zerlegt werden<sup>[65, 66]</sup>. Dadurch erfährt die Dehnungsantwort zum Zeitpunkt  $t > \tau_i$  eine Erhöhung oder Erniedrigung um das Inkrement  $\Delta\epsilon_i(t)$ , als dies zum Zeitpunkt  $\tau_i < t$  ohne Spannungsänderung der Fall wäre (s. Abbildung 29). Somit ist  $\Delta\epsilon_i(t)$  eine Differenz zwischen der Dehnung  $\epsilon_i(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  und der Dehnung  $\epsilon_{i-1}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$ , wenn  $\Delta\sigma_i = 0$  wäre. Nun wird das Boltzmannsche Superpositionsprinzip angewendet, welches besagt, dass die Gesamtdehnung  $\epsilon(t)$  gleich der Summe der Dehnungsinkremente  $\Delta\epsilon_i(t)$  zum Zeitpunkt  $\tau_{j-1} < t < \tau_j$  ist.

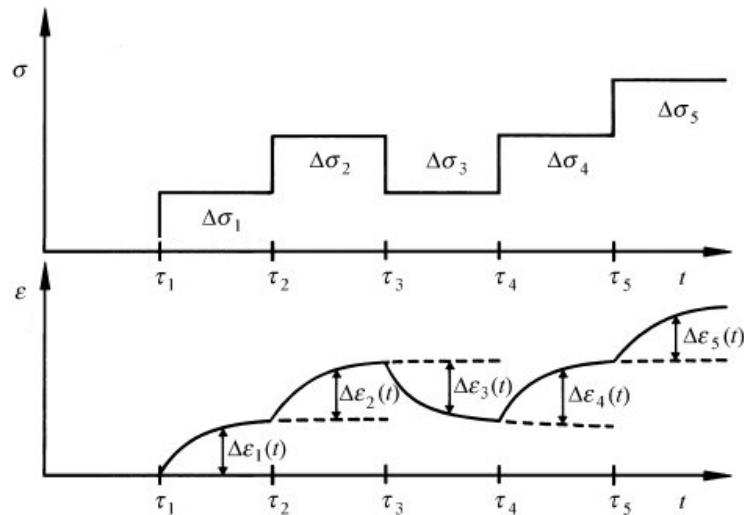


Abbildung 29: Beispiel eines Spannungs-Dehnungs Verlaufs<sup>[65]</sup>

Es gilt:

$$\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_1(t) + \Delta\varepsilon_2(t) + \dots + \Delta\varepsilon_{j-1}(t) \quad (2.32)$$

Dabei ist die Dehnung mit der Spannung über die so genannte Kriech-Kompilanz  $J(t)$  verknüpft, wobei die Werte für  $J(t)$  in Versuchen mit konstanter Spannung experimentell ermittelt werden können.

$$\varepsilon(t) = J(t) \cdot \sigma \quad (2.33)$$

Mit Gl.(2.32) ergibt sich die Dehnung  $\varepsilon(t)$  zu:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=0}^{j-1} \Delta\sigma_i \cdot J(t - \tau_i) \quad (2.34)$$

Wird die Spannung stetig geändert, so kann die Summe in ein Integral umgewandelt werden:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) \cdot \left( \frac{d\sigma}{d\tau} \right) \cdot d\tau \quad (2.35)$$

Durch die Gl.(2.35) kann die Dehnung zu jedem Zeitpunkt  $t$  berechnet werden. Somit ergibt sich eine „Zeitgeschichte“ der Spannung bzw. ein Gedächtnis des Polymers. Analog dazu kann auch die Spannung als eine Funktion der Zeit angegeben werden, wenn der Dehnungsverlauf bekannt ist.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t K(t - \tau) \cdot \left( \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right) \cdot d\tau \quad \text{mit:} \quad K(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad (2.36)$$

### 2.3.3 Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse

Da Polymere viskoelastische Materialeigenschaften besitzen, können diese in einem Zugversuch nur unzureichend beschrieben werden. Durch den Zugversuch kann der technisch sinnvolle Einsatzbereich für eine statische Belastung eingegrenzt werden, indem die maximal verträgliche Spannung, meist der elastische Bereich, bevor das Fließen beginnt, angegeben wird. Für weitere Einblicke in ein Polymer, wie z.B. Aussagen über die Bindungen oder der Glas-temperatur, wird eine Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse (DMTA) durchgeführt. Bei der DMTA wird ein Probenkörper in einem ein-, zwei- oder dreiarmigen Biegeversuch bei einer bestimmten Frequenz in einem begrenzten Temperaturbereich vermessen. Während der Temperaturänderung erfährt der Probenkörper eine, auf die Dicke bezogene, frequenzabhängige, periodische (sinusartige) Dehnung  $\varepsilon$  und es wird der dazugehörige E-Modul aufgezeichnet. Dabei gilt für die frequenzabhängige Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\varepsilon$ :

$$\sigma(t) = \sigma_m \cdot \sin(\omega t) \quad \text{sowie} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_m \cdot \sin(\omega t) \quad (2.37)$$

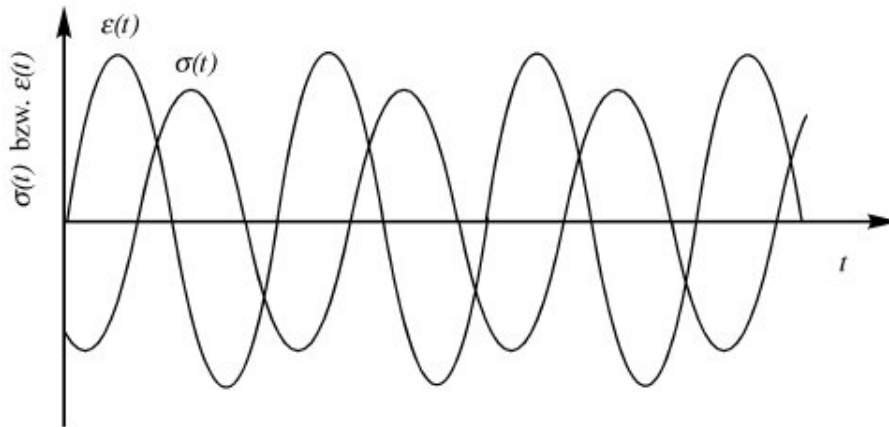
Dabei geben  $\sigma_m$  und  $\varepsilon_m$  die Maximalwerte der Spannung bzw. Dehnung und  $\omega$  die Kreisfrequenz an. Bei einem elastischen Material sind die Dehnung und die Spannung in Phase, d.h. bei Erreichen des Spannungsmaximum erreicht die Dehnung ebenfalls ihr Maximum. Jedoch bei einem viskoelastischen Material sind die Spannung und die Dehnung nicht mehr in Phase, sondern die Spannung eilt der Dehnung um eine bestimmte Phase voraus. Es gilt:

$$\sigma(t) = \sigma_m \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad \text{und} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_m \cdot \sin(\omega t) \quad (2.38)$$

wobei  $\delta$  der Phasenwinkel ist und der Quotient  $\delta/\omega$  anzeigt, wie weit die Spannung  $\sigma$  der Dehnung  $\varepsilon$  vorausseilt (s. Abbildung 30). Die Spannung  $\sigma(t)$  kann dabei in zwei Komponenten zerlegt werden.

$$\sigma(t) = \sigma_m \cdot [\sin(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta)] \quad (2.39)$$

Der Faktor  $\sigma_m \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta)$  stellt die Komponente, welche mit der Dehnung in Phase (elastischer Anteil) ist und der Faktor  $\sigma_m \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta)$  die Komponente, welche der Dehnung um  $\pi/2$  vorausseilt (viskoser Anteil) dar (s. Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Antwort von Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\varepsilon$  auf eine dynamische Beanspruchung eines viskolelastischen Materials als Funktion von  $t$ <sup>[65]</sup>

Nach dem Hookschen Gesetz (Gl.(2.5)) kann der E-Modul durch die Spannung  $\sigma$  mit der Dehnung  $\varepsilon$  über  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  ausgedrückt werden. Dafür werden die Winkelfunktionen von  $\sigma(t)$  und  $\varepsilon(t)$  in komplexe Zahlen umgewandelt. Es gilt:

$$\sigma(t) = \sigma_m \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.40)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_m \cdot e^{i\omega t} \quad (2.41)$$

Der E-Modul wird somit als komplexer Elastizitätsmodul wiedergegeben, mit:

$$E = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_m \cdot e^{i\omega t + \delta}}{\varepsilon_m \cdot e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} \cdot e^{i\delta} = E' + E'' \quad (2.42)$$

Dabei ist der Realteil  $E'$  der Speichermodul und der Imaginärteil  $E''$  der Verlustmodul von  $E$ . Der Speichermodul kann die durch die Deformation hervorgerufenen Energien speichern und diese nach der Entspannung wieder abgeben (elastischer Anteil). Der Verlustmodul  $E''$  ist ein Maß für die Energie, welche der Probenkörper aufgrund seiner viskosen Eigenschaften an die Umgebung, z.B. in Form von Wärme, abgibt. Mathematisch wird Dissipation der mechanischen Energie mit Hilfe von einem imaginären Anteil ( $i \hat{=} \sqrt{-1}$ ) ausgedrückt. Bei einer idealen Flüssigkeit sind Spannung und Deformation um  $\pi/2$  phasenverschoben. Aufgrund der freien Verschiebbarkeit der Moleküle wird im Material keine mechanische Energie gespeichert, sondern komplett in Wärme umgewandelt (Dämpfer).

Ein Beispiel für den Verlauf des Speichermoduls  $E'$  ist anhand des ataktisches Polystyrol in Abbildung 31 dargestellt.

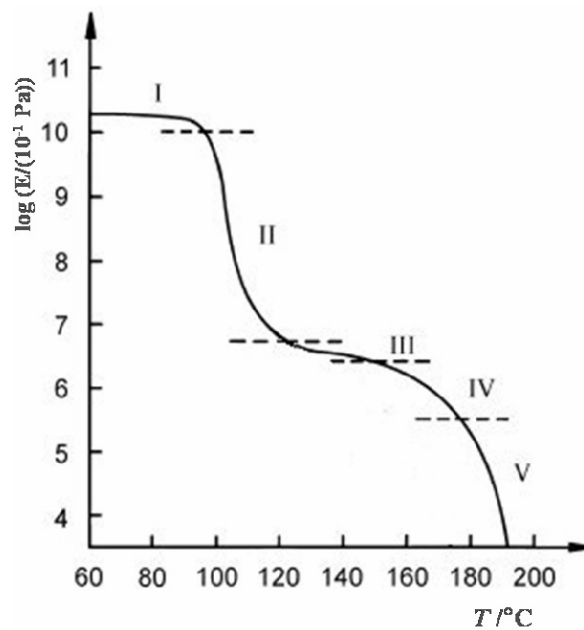


Abbildung 31: Beispiel Speichermodul  $E'$  für Polystyrol<sup>[65]</sup>

Die Kurve wird in fünf verschiedene Bereiche des viskoelastischen Verhaltens eingeteilt.

In dem Bereich I ist das Polymer hart und spröde und der  $E'$ -Modul hängt in erster Näherung nicht von der Temperatur ab<sup>[65]</sup>. In diesem Bereich sind die Molekülketten in ihren Positionen des Polymergitters „eingefroren“ und können nur die eingebrachten Schwingungen wiedergeben.

Der Bereich II zeigt einen steilen Abfall, da die Temperatur in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_G$  von dem Polystyrol (ca. 100°C) liegt. Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der teilkristalline Polymere von dem glasartigen oder hartelastischen, spröden Zustand in den hochviskosen oder gummielastischen, flexiblen Zustand übergehen. Im elastischen Zustand können die Molekülketten aneinander abgleiten, um einer äußeren Kraft auszuweichen.

Im Bereich III befindet sich das so genannte Kautschukplateau, da sich das Material für kurze Zeit kautschukartig, reversibel elastisch verhält. Die Molekülketten werden weiter gestreckt und teilweise umgeordnet, wobei jedoch die Vernetzung untereinander erhalten bleibt.

Im Bereich IV verhält sich das Polymer wie eine zähe, gummiartige Flüssigkeit, aber noch teilweise elastisch, da die Molekülketten infolge der Temperatur ihre Vernetzungen auflösen und zum Teil neu bilden können.

Mit steigender Temperatur erreicht das Polymer den Schmelz- oder Zersetzungsbereich V, in welchem das Polymer als viskose Flüssigkeit, ohne Elastizität, erscheint und die Molekülketten gegenseitig ohne Vernetzung abgleiten oder sich zersetzen.

Neben den Moduln wird sowohl die Amplitude als auch die Phasenverschiebung  $\delta$  der Deformation bezüglich der angelegten Kraft bestimmt. Es gilt:

$$\delta = \arctan \frac{E''}{E'} \quad \text{bzw.} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.43)$$

Bei der Auftragung von  $\tan \delta$  gegen die Temperatur  $T$ , ergeben sich für teilkristalline Polymere mehrere Peaks, welche eine intermolekulare Bewegung darstellen (s. Abbildung 32). Es ist deutlich der hohe  $\alpha$ -Peak zu erkennen, der mit der Glasübergangstemperatur  $T_G$  des ataktischen Polystyrols gut übereinstimmt. Die anderen Peaks beschreiben Schwingungen, wie z.B. Torsionsschwingungen ( $\beta$ )<sup>[65]</sup>.

Somit können Aussagen über das Verhalten bzw. die Eigenschaften des Polymers bei jeder Temperatur nachvollzogen und analysiert werden.

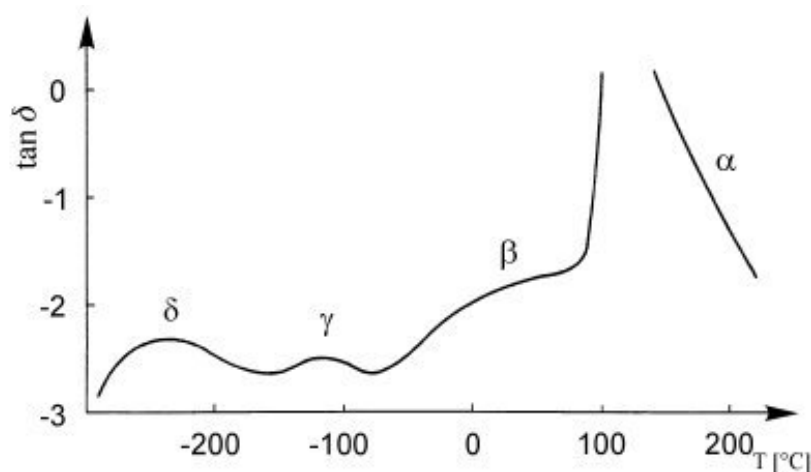
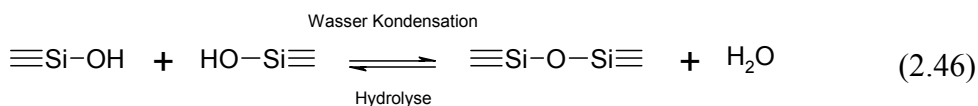
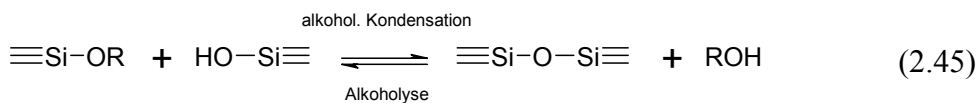
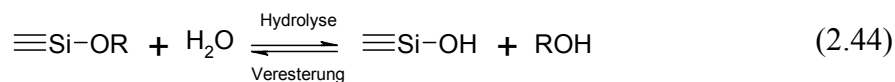


Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit von  $\tan \delta$  am Beispiel von Polystyrol bei  $\omega=1\text{Hz}$  <sup>[65]</sup>



## 2.4 Grundlagen des Sol-Gel Prozesses

Das Sol-Gel Verfahren erfährt eine breite technische Anwendung für die Herstellung hochreiner Gläser und kristalliner Oxidkeramiken aus Metall-Alkoxiden (vorwiegend Silicium). Das Verfahren ist ein mehrstufiger Prozess gekennzeichnet durch Erzeugung eines Sols, Gelierung des Sols und Entfernung des Lösungsmittels. Dabei stellt ein Sol eine kolloidale Suspension fester, feinst verteilter Partikel, 1-100 nm Durchmesser in einer Flüssigkeit dar<sup>[69]</sup>. Ein Gel ist ein starres Netzwerk mit Poren im Submikrometerbereich und polymerähnliche Ketten mit einer Länge von einigen Millimetern<sup>[69]</sup>. Im Weiteren werden die einzelnen Schritte (Gl.(2.39-2.41)) des Sol-Gel-Verfahrens, welche gleichzeitig und konkurrierend stattfinden können<sup>[70]</sup>, erläutert. Der allgemeine Reaktionsmechanismus der Hydrolyse mit anschließender Kondensation eines Alkoxysilans nach Brinker und Scherer<sup>[71]</sup>:



### 2.4.1 Hydrolyse von Alkoxysilanen

Für die Hydrolyse des Alkoxysilans wird in der Regel eine Säure oder eine Base als Katalysator eingesetzt. Bei der sauren Hydrolyse wird das Alkoxysilan in einem ersten schnellen Schritt reversibel protoniert<sup>[69]</sup>. Somit wird das Siliciumatom einem nucleophilen Angriff durch das Wasser leichter zugänglich. Alkoholabspaltung und Deprotonierung führen mit Einbezug der freien 3d-Orbitale des Siliciumatom über einen fünffach koordinierten Übergangszustand zur Bildung einer Silanolgruppe<sup>[69, 72, 73, 74]</sup> (s. Abbildung 33)

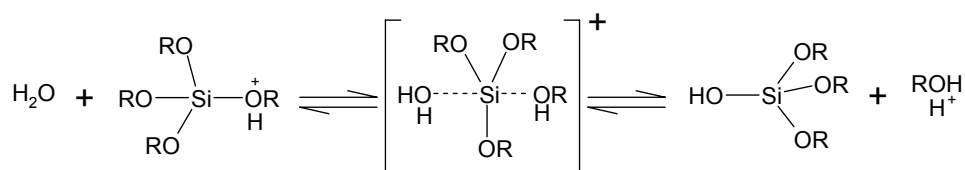


Abbildung 33: Säurekatalysierte Hydrolyse nach Brinker und Scherer<sup>[71]</sup>

Bei der basenkatalysierte Hydrolyse greifen die Hydroxidionen nucleophil am Siliciumatom an<sup>[71]</sup>, wobei die Silanolbildung nach Aelion et. al.<sup>[71]</sup> nach einem S<sub>N</sub>2-Si<sup>-</sup> Mechanismus unter Inversion des Tetraeders erfolgen kann (s. Abbildung 34).

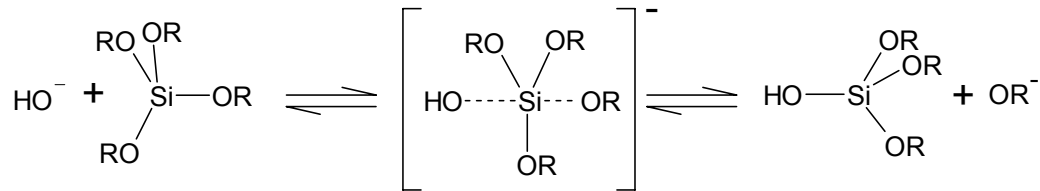


Abbildung 34: Basenkatalysierte Hydrolyse nach Brinker und Scherer<sup>[71]</sup>

Jedoch wird dieser Mechanismus von Corriu et. al.<sup>[73]</sup> angezweifelt, da nucleophile Katalysatoren, wie z.B. Fluorid oder Hydroxidionen, nach Anlagerung ein fünffach koordiniertes Siliciumatom hervorrufen und durch den Angriff des Wassermoleküls ein sechsfach koordiniertes Siliciumatom unter Bindung der 3d-Orbitale entsteht (s. Abbildung 35). Dieses zerfällt wiederum in ein Alkohol, einem Silanol und dem nucleophilen Katalysator.

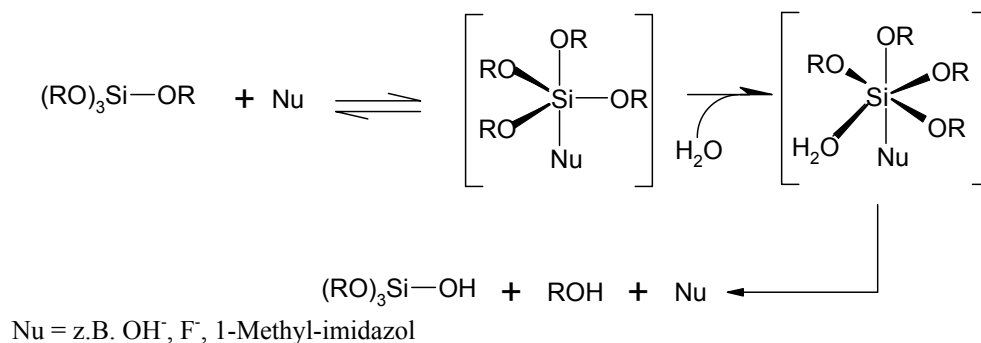


Abbildung 35: Nucleophile Katalyse nach Corriu et. al.<sup>[73]</sup>

## 2.4.2 Kondensation von Alkoxysilanen

Die gebildeten Silanole sind chemisch unbeständig und reagieren bei der Kondensationsreaktion unter Freisetzung von Alkohol oder Wasser zu Siloxanverbindungen. Die Säurekatalysierte Kondensation beginnt durch ein protoniertes Silanol und verläuft über einen nucleophilen Angriff eines zweiten Silanols unter Wasserabspaltung und Deprotonierung zu der Siloxanbindung (s. Abbildung 36). Bei der basenkatalysierte Kondensation wird ein Silanol durch das Hydroxidion deprotoniert und durch eine Reaktion mit einem weiteren Silanol (über ein

fünffach koordiniertes Siliciumatom) entsteht die Siloxanbindung und ein abgespaltenes Hydroxidion (s. Abbildung 37).

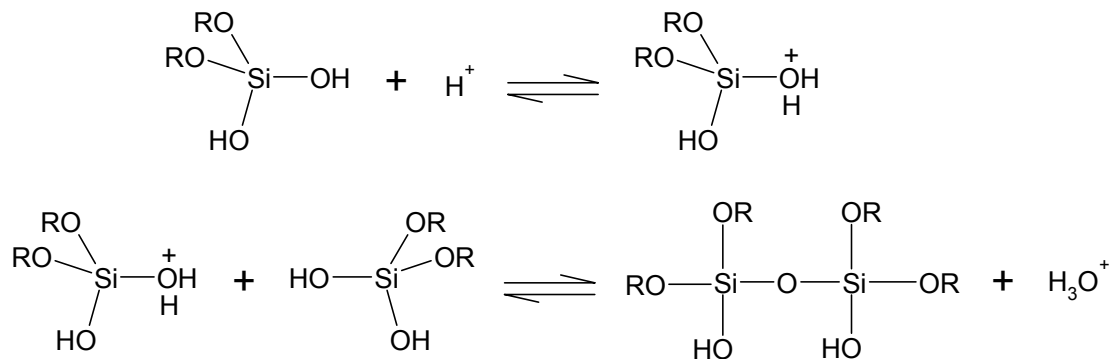


Abbildung 36: Säurekatalysierte Kondensationsreaktion von einem Silanol

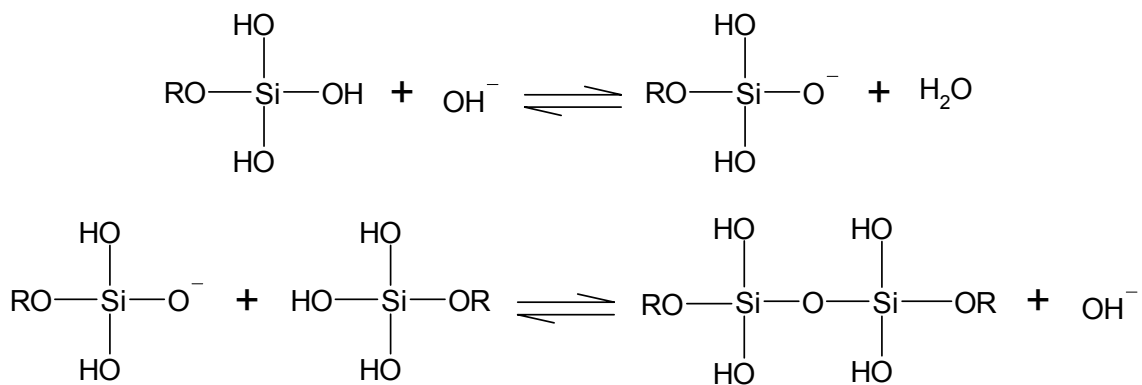


Abbildung 37: Basenkatalysierte Kondensationsreaktion eines Silanols<sup>[69]</sup>

Eine weitere Kondensationsreaktion kann durch ein vollständig hydrolysiertes Alkoxysilan, der so genannten o-Kieselsäure, beschrieben werden. Dabei kann die Kondensation mit aber auch ohne Katalysator zur Reaktion gebracht werden, indem zwei o-Kieselsäure Moleküle unter Wasserabspaltung miteinander reagieren (s. Abbildung 38).

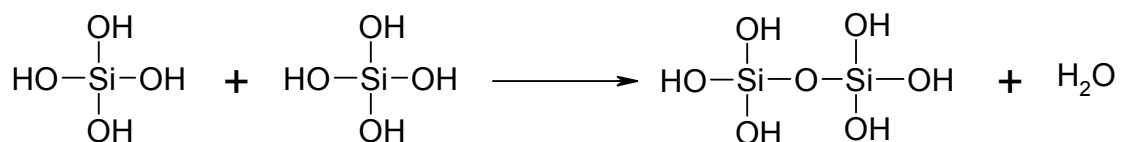


Abbildung 38: Kondensationsreaktion von o-Kieselsäure ohne Katalysator

Eine sauer bzw. basisch katalysierte Reaktion erfolgt analog zu den Kondensationen wie in Abbildung 36 sowie Abbildung 37 beschrieben.

Wie in den Gl. (2.45) und (2.46) dargestellt ist, kann es bei der Kondensation zu einer Rückreaktion, d.h. zur Spaltung der Siloxanbindungen kommen. Diese hängt stark von dem jeweiligen pH-Wert des Systems ab. Bei einem säurekatalysierten System ist die Siloxanbildung praktisch irreversibel, da weder Disproportionierungen noch Umlagerungen stattfinden<sup>[71]</sup>. Jedoch bei basischen Systemen kann eine Siloxanbindung wieder gespalten werden, indem die verbleibenden Hydroxidion die Alkohole oder die Siloxanbindung angreifen und zur Reaktion bringen (s. Abbildung 39).

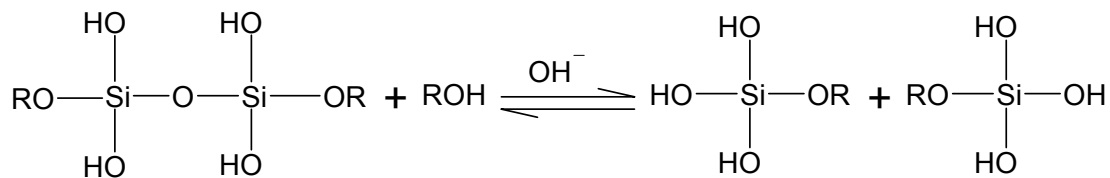


Abbildung 39: Hydrolyse einer Siloxanbindung<sup>[71]</sup>

### 2.4.3 Einflussfaktoren auf Hydrolyse und Kondensation

Durch wenige Variationen der experimentellen Bedingungen, wie pH-Wert im Sol, Lösungsmittel, Art und Konzentration des Katalysators, lokale Konzentrationsänderungen in der Lösung, Molverhältnisse von Siliciumdioxid sowie Druck und Temperatur können die Beschaffenheit (spez. Oberfläche, Dichte usw.) des Endproduktes stark verändert werden<sup>[69, 70]</sup>.

Infolge der relativen Geschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation sowie lokaler Konzentrationsänderungen in der Lösung (Gradienten) wird der Polymeraufbau gesteuert, wobei im sauren Medium vorrangig polymerartige Ketten, dagegen im basischen hochverzweigte Cluster entstehen<sup>[69, 71]</sup> (s. Abbildung 40).

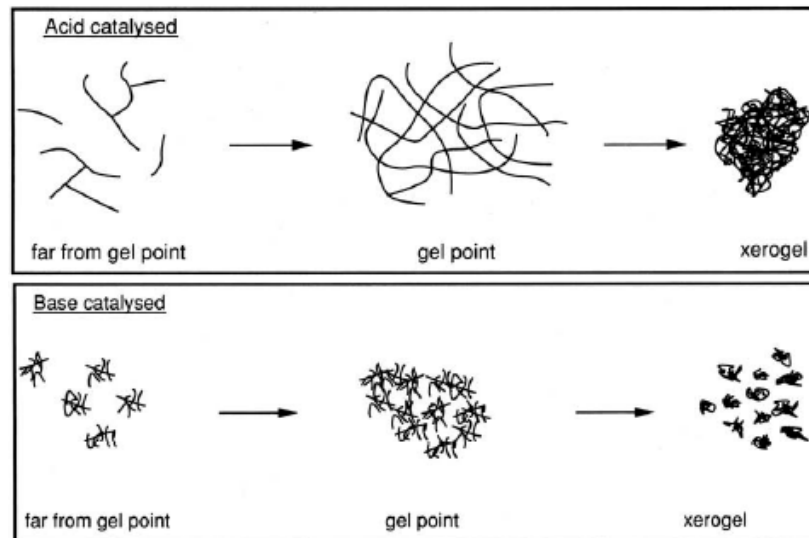


Abbildung 40: Aufbau Netzwerke im Sol-Gel-Prozess<sup>[69]</sup>

Aber nicht nur das Netzwerk wird durch die Art des Katalysators beeinflusst, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeiten. Wie in Abbildung 41 dargestellt, wird die Kondensation, bei pH-Werten von 2 bis 5, zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Im basischen Bereich wird jedoch die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend.

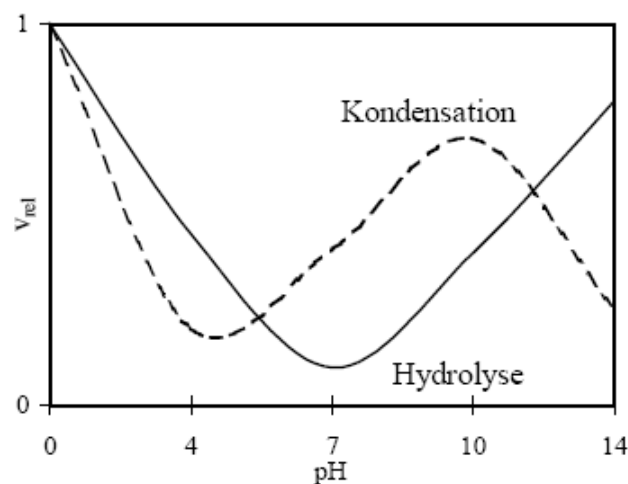


Abbildung 41: Relative Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{rel}$  für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion<sup>[75]</sup>

Für starke Säuren werden kürzere Hydrolysezeiten gefunden als für schwache Säuren, jedoch besitzen die schwachen Säuren kürzere Kondensationszeiten als die starken Säuren<sup>[71]</sup>. So verzögert z.B. die geringere Acidität der Essigsäure zwar die Hydrolyse, kann die Kondensation aber immens beschleunigen, sodass die Gesamtreaktion schneller verläuft<sup>[71]</sup>. In Tabelle 5

sind die Gelzeiten einiger Säuren mit Tetraethoxysilan (TEOS) dargestellt und es ist zu erkennen, dass die Essigsäure mit Ausnahme von HF die kürzeste Gelzeit der Säuren besitzt.

**Tabelle 5:** Gelzeiten für ein TEOS-Sol für unterschiedliche Katalysatoren<sup>[71]</sup>

Katalysator	Konzentration [pro Mol TEOS]	Anfangs-pH der Lösung	Gelzeit [h]
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,05	106
CH <sub>3</sub> COOH	0,05	3,7	72
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
-	-	5,00	1000

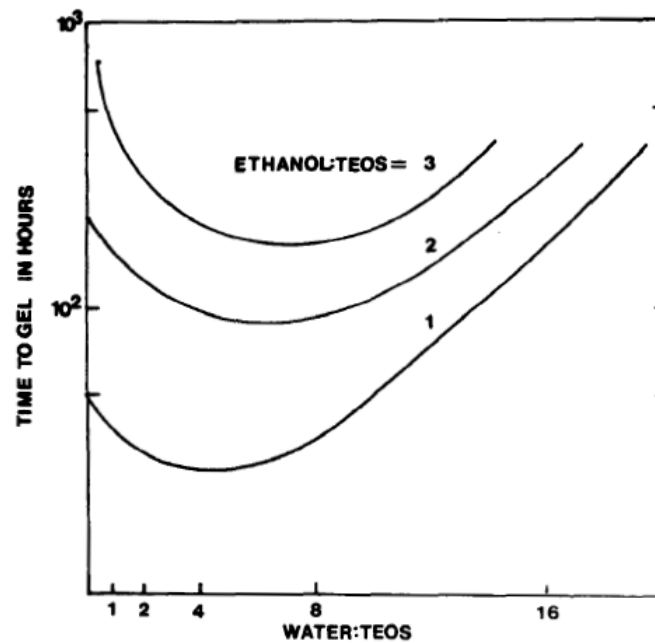
Bei basenkatalysierte Systemen gibt es eine analoge Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenstärke. In Tabelle 5 ist deutlich die stark verkürzte Gelzeit bei Verwendung von HF zu erkennen, da das Fluoridion als starkes nucleophiles Agens in den Reaktionsmechanismus eingreifen kann (s. Abbildung 35). Trotz dieser schnellen Gelierung durch HF, werden überwiegend Natriumhydroxid oder Ammoniak als Katalysatoren eingesetzt.

Da bei der Kondensationsreaktion neben Alkohol auch Wasser freigesetzt wird, sind theoretisch zwei Mol Wasser pro Mol Siliciumalkoxid ausreichend für eine vollständige Reaktion der Siloxane (Gl.(2.47)).



Um den Zusammenhang zwischen Wasser- und Siliciumgehalt besser zu beurteilen, wurde der Faktor  $r$ , welcher das molare Verhältnis von Wasser zu Silicium angibt, eingeführt. Dabei können die Werte für  $r$  von kleiner 1 bis über 25 variieren<sup>[71]</sup>. Molare Verhältnisse von  $2 < r < 8$  können die säurekatalysierte Hydrolyse deutlich beschleunigen<sup>[76]</sup> und führen dadurch zu mehr SiOH-Gruppen. Kleinere Werte von  $r$  führen zu unvollständigen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und somit auch zu nicht vollständig ausgebildeten Netzwerken im Gel. Bei einem Wert  $r < 2$  wird bei der Kondensation mehr die Alkoholabspaltung und bei  $r > 2$  die Wasserabspaltung bevorzugt<sup>[71]</sup>. Jedoch muss man bei sehr hohen Werten von  $r$  mit Verdünnungseffekten rechnen, welche die weiteren Reaktion und das Produkt behindern oder

sogar verhindern. Da es sich um ein ternäres System handelt, wirkt sich das Verhältnis von Silicium zu Lösungsmittel ebenfalls auf die Reaktionen aus. Nach den Untersuchungen von Klein<sup>[77]</sup> an einem TEOS-Ethanol-Wasser System (s. Abbildung 42), wird deutlich, dass ein zu großes Verhältnis von Lösungsmittel zu Siloxan sowie Wasser zu Siloxan die Kondensationsreaktion drastisch verlangsamen kann.



**Abbildung 42:** Gelierungszeit gegenüber H<sub>2</sub>O:TEOS Verhältnissen  $r$  bei verschiedenen Ethanol:TEOS Zusammensetzungen<sup>[77]</sup>

## 2.5 Technische Anwendungen der Naturfasern mittels Organosilanen mit mono- und mehrfachfunktionalisierten Gruppen

In der Industrie (u.a. Automobil, Bauhilfsstoffe, Klebstoffe oder Hygiene<sup>[78, 79]</sup>) werden im zunehmenden Maße Naturfasern, vorwiegend in Form von Hartfasern (Manilahanf, Sisal, Kokos teilweise Cellulose aus Holzfasern) und Bastfasern (Hanf, Flachs, Jute), verwendet. Die Verarbeitung von Naturfasern geschieht unter zwei Gesichtspunkten: Zum einen werden diese als Hauptbestandteil des Werkstoffes eingesetzt und dabei geringe Mengen an Kunststoffen und/oder anorganische Materialien zugesetzt (z.B. bei Papier- oder Hygieneprodukten), oder zum anderen werden die Naturfasern als Verstärkungsfasern dem Kunststoff beigegeben (z.B. in der Automobilindustrie Tür- oder Dachverkleidungen).

Dabei werden die Silane bzw. Siloxane meist nur als Hilfsmittel für die Produkte oder aber als Vorstufe zu deren Herstellung verwendet. Seit einer ersten Beschreibung der Veretherung von Cellulose mit Trimethylchlorsilan durch Schuyten<sup>[80]</sup> führten weitere Anwendungen mit Organosilanen mit monofunktionaler Gruppe zu hochsubstituierten organolöslichen Trimethylsilylcellulosen (TMS-Cellulosen)<sup>[81, 82, 83]</sup>. Als weitere monofunktionelle Silylierungsmittel wurden Hexamethyldisilazan<sup>[84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92]</sup>, einige Silylamine<sup>[81, 93]</sup> sowie Hexamethyldisiloxan<sup>[94]</sup> eingesetzt. Mehrfach funktionalisierte Silane werden meist für Untersuchungen der Bindungen bzw. der Einflüsse auf die chemischen Eigenschaften der Cellulose<sup>[95, 96, 97]</sup> oder für niedrigsubstituierte Produkte ausgewählt<sup>[98]</sup>, wie z.B. Siloxanfilme auf Oberflächen<sup>[41, 99]</sup>. Weiterhin können organofunktionelle Silane für eine regioselektive Derivatisierung eingesetzt werden, damit in einer anschließenden Derivatisierung, z.B. mit Methoxygruppen, nur bestimmte Hydroxylgruppen (C-2,C-3,C-6) reagieren<sup>[8, 82, 100]</sup>. Alle diese Reaktionen haben jedoch die Auflösung der Cellulose mit Hilfe der in Tabelle 4, Kapitel 2.2 angegebenen Lösemittel gemeinsam. Die Cellulose bzw. cellulosische Fasern als solche zu derivatisieren führt bis heute zu erheblichen Schwierigkeiten, z.B. die Herstellung von Cellulosenitrat<sup>x</sup> und wird kaum angewendet. Im Folgenden werden einige Beispiele für industrielle Anwendungen von Naturfasern mit organofunktionellen Silanen bzw. Siloxanen dargestellt.

---

<sup>x</sup> Schießbaumwolle (Cellulosetrinitrat), Celluloid (CN)



## 2.5.1 Reine Cellulose und Hölzer

Nach Mai und Militz<sup>[101]</sup> werden ganze Hölzer unter Vakuum mit Natrium-Wasserglas<sup>XI</sup> imprägniert und dann getrocknet. Die fertigen Hölzer besitzen durch die Imprägnierung verbesserte Eigenschaften wie eine erweiterte Feuerbeständigkeit sowie eine größere Härte. Aber auch durch den Sol-Gel Prozess können die Hölzer, durch Bestreichen, Besprühen oder Eintauchen, imprägniert werden. Während der Verdampfung des Lösemittels setzt die Gelbildung mit fortlaufender Kondensation ein. Es bildet sich auf und im Holz ein Netzwerk aus Polysiloxanen mit Siliciumdioxid-Nanopartikel als Anker zu den Fasern (s. Abbildung 43).

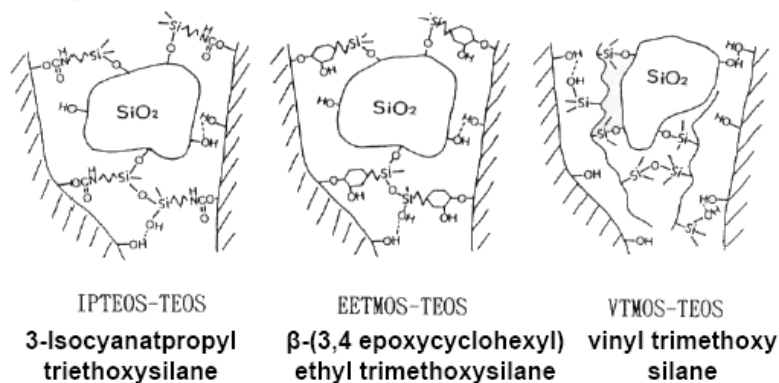


Abbildung 43: Siloxanverbindungen zu den Holzfasern<sup>[101]</sup>

Bei Okawa et. al.<sup>[102]</sup> werden Teile von Japanischen Cypressen mit TEOS Dampf und anschließend mit Titanaten behandelt. Dabei wurde eine Anbindung des TEOS an die Holzbestandteile, wie z.B. Vanillin- und Coniferylalkohol, beide Verbindungen des Lignins, sowie an 4-O-methyl- $\alpha$ -D-glycopyranose gefunden (s. Abbildung 44).

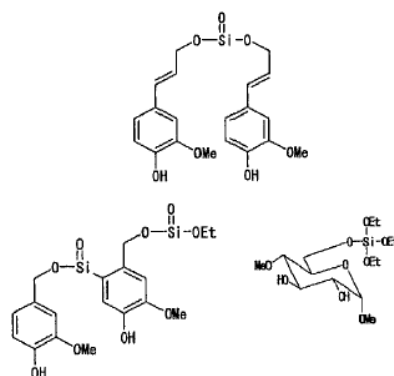


Abbildung 44: Beispiele der chemischen Strukturen von Holzbestandteile mit TEOS<sup>[102]</sup>

<sup>XI</sup> Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub> mit: n=2.06-2.31

Dadurch können die Eigenschaften, wie z.B. Feuerfestigkeit, Widerstandsfähigkeit oder die Formbeständigkeit verbessert werden.

In der Papierindustrie werden Silikasole, z.B. Comizil<sup>®</sup> Select der Firma EKA Chemicals<sup>XII</sup>, als Retentionsmittel, welche die Entwässerung bzw. die Flockung verbessern, eingesetzt. Bei dem Produkt Comizil<sup>®</sup> Select handelt es sich um ein System aus Störstoffbindern, Stärke, Polyacrylamide (PAM) sowie den Nanopartikeln aus Silikasolen. Dabei dienen die Störstoffbinder, die Stärke und die PAM als kationische und die Nanopartikel als anionische Flockungsbildner. Die Nanopartikel führen die leicht zerfallenden Flocken aus den kationischen Bindern zusammen und führt zu kleineren, dichteren Flocken und einer hohen Retention bzw. Entwässerung. Die dabei zugegebene Menge an Nanopartikel beschränkt sich meist auf den ppm-Bereich<sup>[103]</sup> und verändert die Eigenschaften des Papiers nicht.

Nach Varma et. al<sup>[104]</sup> sollen behandelte Baumwollstücke in der Medizin als Knochenimplantate bzw. zu deren Unterstützung eingesetzt werden. Auf der mit TEOS behandelten Oberfläche der Baumwolle sollen Knochenzellen, in einer Calcium-Phosphat-Lösung als Blutersatzflüssigkeit, reagieren bzw. „wachsen“ und somit als Gerüst für den zu erneuernden Knochen dienen.

Dahingegen werden in der Hygieneindustrie Polysiloxane für die Bindung und der Verbesserung der existierenden Celluloseprodukte verwendet. Der Konzern Kimberly-Clark Worldwide Inc.<sup>[105]</sup> verwendet Polysiloxane für ihre Produkte<sup>XIII</sup> wie Windeln, medizinische Bekleidungen, Verbände, Damenhygiene u.v.m. Dabei dienen die Polysiloxane als Binder zwischen der Cellulose und einem Geruchsneutralisator, um die Geruchsbildung bei den jeweiligen Anwendungsgebieten der Produkte zu minimieren oder sogar zu eliminieren. Ein positiver Nebeneffekt ist, dass die Produkte dadurch eine Verbesserung in der Nassfestigkeit und im Verschleißverhalten erhalten.

---

<sup>XII</sup> Akzo Nobel Chemicals GmbH, Phillipstr. 27, 52349 Düren

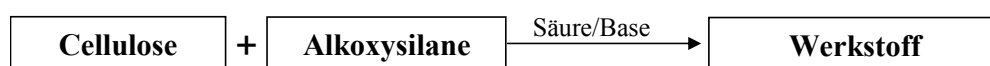
<sup>XIII</sup> Hakle<sup>®</sup> Papiere, Camelia<sup>®</sup> Damenhygiene

### 3 Zielsetzung

Der große Vorteil der Cellulose liegt in ihrer Anwendung entweder als Verstärkungsfaser, zur Aufnahme hoher Zugkräfte, in Kunststoffen, als regenerierte Faser, wie z.B. Viskose, zur Verbesserung der Fasereigenschaften oder als ein derivatisiertes Produkt, wie z.B. der Kunststoff Celluloseacetat (CA) oder Cellulosenitrat bzw. Celluloid. So kann die Cellulose optimiert und an das jeweilige Produkt angepasst werden. Dabei ist zu beachten, dass die Derivatisierungen erheblich von der chemischen Struktur der Fasern (s. Kap. 2.1.1) abhängen und Verfahren zur Auflösung dieser herangezogen werden müssen. Alle im Stand der Technik aufgezeigten Verfahren verwenden Lösungsmittel, wie z.B. DMAc/LiCl, DMSO, DMF, THF etc. um die Cellulosefasern in Lösung zu bringen oder durch flüssiges Ammoniak mit und ohne DMF oder Natriumhydroxidlösung zu aktivieren. Anschließend kann die gelöste Cellulose mit weiteren Reagenzien derivatisiert und/oder im Falle von Viskose gefällt und versponnen werden.

Jedoch durch eine Auflösung der Fasern wird deren mechanische Festigkeit erheblich herabgesetzt, wodurch es nahe liegender ist, die Fasern ohne eine Auflösung zu modifizieren und als neuen Werkstoff zu verwenden. Um diese mechanischen Eigenschaften zu erhalten, aber gleichzeitig die chemischen Eigenschaften, wie die Thermostabilität, der nativen Cellulose zu verbessern, müssen neue Verfahren zur Derivatisierung untersucht werden.

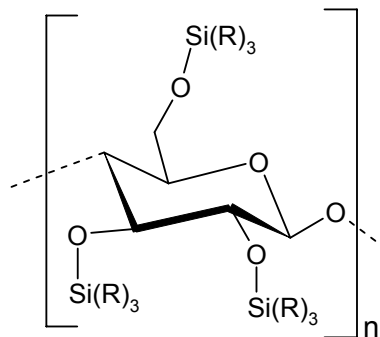
Aus dem im Stand der Technik dargestellten Derivatisierungen wurden infolge theoretischer Überlegungen Strategien für die Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes entwickelt. So würden sich als Schutzgruppen besonders Alkoxysilane anbieten, welche zum einen durch ihre organischen Reste eine große Vielfalt an Reaktionen bieten und zum anderen das Vermögen besitzen miteinander ein thermostabiles SiO<sub>2</sub>-Netzwerk aufzubauen. Diese allgemeine Strategie als Zielsetzung der Dissertation ist in Abbildung 45 grafisch dargestellt.



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung der Zielsetzungsreaktion Cellulose mit einem Alkoxysilan

Die Derivatisierung könnte nicht nur die freien Hydroxylgruppen direkt thermisch schützen, sondern zusätzlich auch das Polymergerüst, welches durch die vernetzten Alkoxysilane weiter thermisch und mechanisch stabilisiert werden kann.

Dies wäre im Gegensatz zu den, aus der Literatur bekannten, Derivatisierungen der Cellulose ein technischer Fortschritt, da mit der hier verwendeten Umsetzung die Faserstruktur der Cellulose erhalten bliebe und somit auch deren ursprüngliche mechanischen Eigenschaften. Weiterhin könnten die kaum wiederaufzubereitenden und teilweise umweltgefährdenden Lösungsmittel vermieden werden. Eine optimale Derivatisierung der drei freien Hydroxylgruppen der Cellulose ist in Abbildung 46 dargestellt.



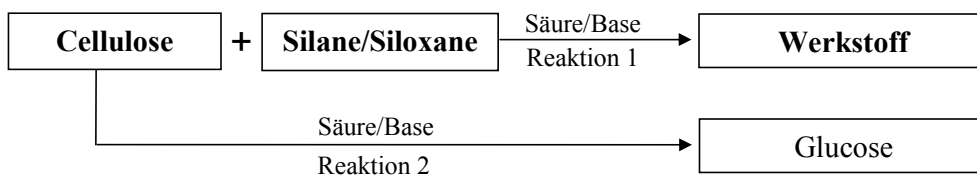
mit z.B. R:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_5$

**Abbildung 46:** Cellulosemolekül mit möglicher Siloxanderivatisierung an Hydroxylgruppe C-2, C-3 und C-6

Somit könnte ein Abbau der Cellulosepolymere bis schätzungsweise 250°C verhindert werden (s. Kap. 2.1). Dieser Werkstoff wäre damit nicht nur durch seine thermische Stabilität eine Alternative zu den Hochtemperaturkunststoffen, sondern durch seine Herstellung aus einem nachwachsenden Rohstoff nahezu umweltfreundlich.

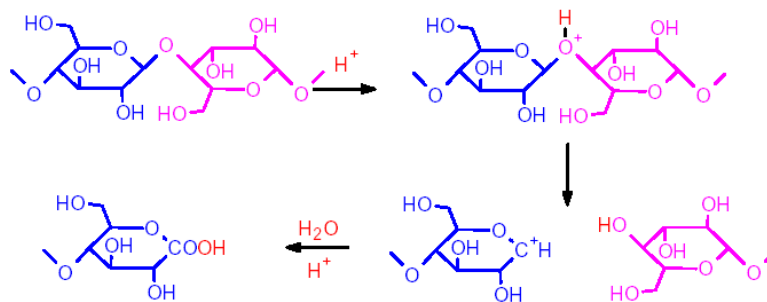
## 4 Problematik

Wie in Kap. 2.4 beschrieben, wird im Allgemeinen ein Alkoxysilan in einer sauren bzw. basischen Umgebung mit Wasser zu einem Silanol hydrolysiert und durch anschließende Kondensation geliert. Da aber die Cellulose mit dem Alkoxysilan reagieren soll und diese nicht hydrolytisch stabil ist, bewirkt die saure/basische Umgebung bei der Cellulose ebenfalls eine hydrolytische Nebenreaktion (s. Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Hydrolytische Nebenreaktion der Cellulose bei der Derivatisierung mit einem Alkoxysilan

Die Cellulose wird bei der sauren Hydrolyse am Bindungssauerstoff protoniert und die glycosidische Bindung gespalten. Das entstehende Carboniumion wird durch die Reaktion mit Wasser zu einer Carbonsäure stabilisiert und ein Proton verbleibt für weitere Reaktionen (s. Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Saure Hydrolyse der Cellulose<sup>[106]</sup>

Bei der basischen Hydrolyse wird das Brückenkohlenstoffatom (C1) angegriffen und der Ring durch Umlagerung des Sauerstoffatoms geöffnet. Die Hydrolyse schreitet dabei unter Abspaltung von Säureresten bis zu den Zuckern fort (s. Abbildung 49)

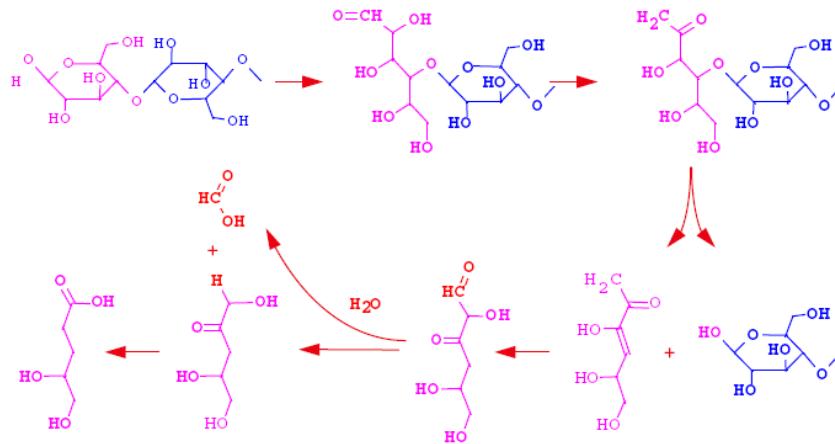


Abbildung 49: Basische Hydrolyse der Cellulose<sup>[106]</sup>

Bei der Umsetzung der Cellulose mit dem Alkoxysilan kann es zu einer weiteren Nebenreaktion kommen. So ist es möglich, dass sich die Alkoxysilane untereinander, ohne Anbindung an die Cellulose, zu einem Netzwerk verknüpfen (s. Abbildung 50).

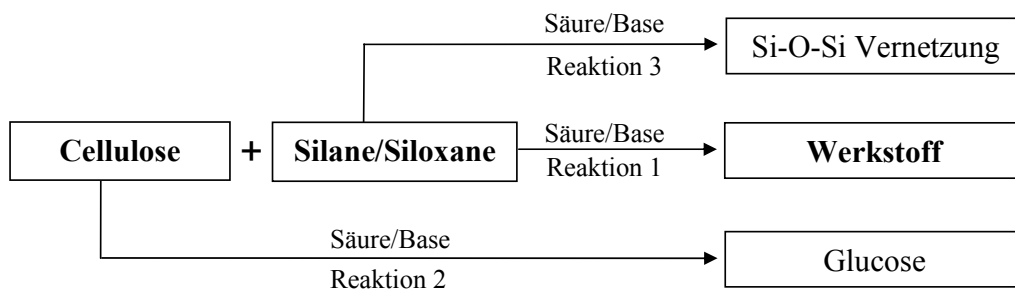


Abbildung 50: Gewünschte Reaktion von Cellulose mit einem Alkoxysilan, sowie hydrolytische und vernetzende Nebenreaktionen

Zusammenfassend können bei der Synthese des gewünschten Produktes u.a. drei wichtige konkurrierende Reaktionen vorliegen. Bei der Reaktion 1 von Cellulose mit Silanen bildet sich das gewünschte Produkt. Die zu unterbindenden Nebenreaktionen sind zum einen die Hydrolyse der Cellulose zur Glucose (Reaktion 2) und die Vernetzungsreaktion der Alkoxysilane (Reaktion 3). Die Reaktionen 2 und 3 sollen sehr langsam oder so gezielt ablaufen, dass sich genügend Produkt bildet und die Nebenreaktionsprodukte vernachlässigt werden können. Dies wäre möglich, sobald sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen 2 und 3 von 1 erheblich unterscheiden ( $v_1 \gg v_2, v_3$ ).

Dabei werden die Reaktionen 1 bis 3 hauptsächlich von der Konzentration des Katalysators ( $H^+$ - bzw.  $OH^-$  Ionen), der Art der Säure/Base, der Temperatur, des Lösungsmittels, Ausrichtung und Vorbehandlung der Cellulose/Silans beeinflusst.

Somit gib es einerseits die direkte Problematik der Nebenreaktionen zu unterbinden, aber andererseits stellen sich bei den dazugehörigen Lösungsansätzen neue Problematiken ein. Daraus ergaben sich folgende Untersuchungsansätze.

- Einsatz einer schwachen Säure zur Unterbindung der Hydrolyse der Cellulose.
- Vollständig hydrolysiertes Alkoxysilan mit der Cellulose versetzen.
- Einsatz von Natriumhydroxidlösung und/oder Ammoniak zur Aktivierung der Cellulose und anschließender Hydrolyse bzw. Kondensation des Alkoxysilans.
- Teilreaktionen des Silans (Hydrolyse) mit dem Wasser vor bzw. während der Reaktion unterbinden.
- Einsatz von organofunktionellen Silanen.
- Optimierung Verarbeitungsprozess im Hinblick auf den Komposit.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Einsatz schwacher Säuren

Um einen geeigneten Katalysator zu ermitteln, wurde ein aus der Literatur bekannter Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse einer Cellulose und der  $H^+$ -Konzentration einiger Säuren (s. Abbildung 51) herangezogen.

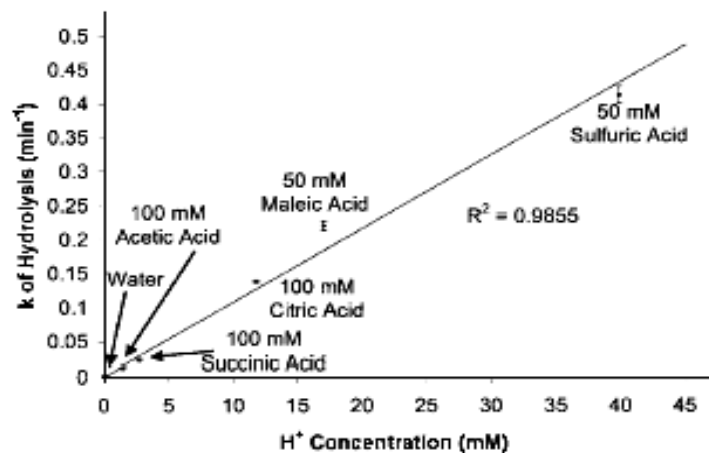


Abbildung 51: Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulosehydrolyse bei 160°C gegenüber  $H^+$ -Konzentration<sup>[9]</sup>

Man erkennt die langsamere Hydrolyse-Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulose bei Verwendung von den schwächeren Säuren, wie der Essigsäure oder Zitronensäure, sowie die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse von Schwefelsäure. Hieraus ergibt sich, dass für die niedrigere Hydrolysegeschwindigkeit (Essig- oder Zitronensäure) die Cellulose länger in der sauren Lösung verbleiben kann, ohne dass sie stark hydrolysiert wird.

Zur Ermittlung der Systemparameter wurden ausgehend von der Sol-Gel-Chemie (s. Kap. 2.4) und unter Berücksichtigung der Hydrolyse der Cellulose zuerst drei verschiedene starke Säuren, Salzsäure, Phosphorsäure und Zitronensäure als Katalysatoren für die Reaktion von der Cellulose mit Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet. Dabei sind die Einsatzmengen (s. Tabelle 6) in Abhängigkeit von der theoretischen Reaktionsgleichung (s. Abbildung 52) abgeleitet worden.

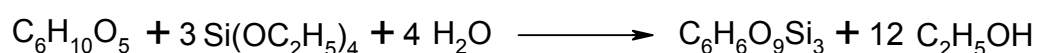


Abbildung 52: Theoretische Reaktionsgleichung von Cellulose mit TEOS



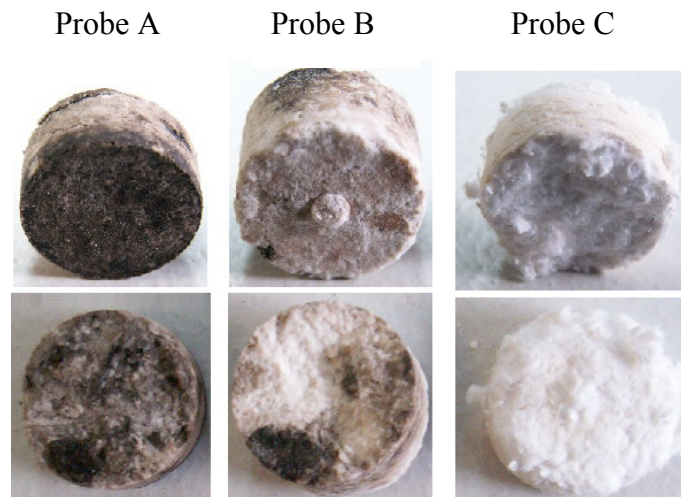
**Tabelle 6:** Einsatzmengen für Ermittlung Systemparameter

Stoff	Mg [g/mol]	Masse m [g]	Stoffmengen n [mol]	Verhältnis $n_{\text{Cell}}:n_i$ [mol]
Cellulose	162	1	0,00617	1,00
TEOS	208	3,85	0,0185	3,00
Wasser	18	0,445	0,0247	4,00
Phosphorsäure	98	0,604	0,00617	1,00
Salzsäure	36	0,225	0,00617	1,00
Zitronensäure	192	1,187	0,00617	1,00

Zuerst wurde die Cellulose mit TEOS, Wasser und Ethanol (Lösungsmittel) versetzt. Nach Zugabe des Katalysators wurde das Gemisch 10 min reagieren gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit, sind die Cellulosegemische in eine Tablettenpresse (s. Abbildung 53) eingefüllt und gepresst worden.

**Abbildung 53:** Verwendete Tablettenpresse

Im Anschluss an die Entformung, sind die Proben in einem Umlufttrockenschrank insgesamt 1 h bei 105°C getrocknet worden. Die getrockneten Proben wurden qualitativ auf ihre Beschaffenheit untersucht. In Abbildung 54 sind die einzelnen Proben zu erkennen, wobei in Probe A Salzsäure, Probe B Phosphorsäure und in Probe C Zitronensäure als Katalysator eingesetzt wurde. Es ist deutlich an der Probe A die Einwirkung der Salzsäure auf die Cellulose in Form von schwarzen Bereichen zu erkennen, wobei es sich um eine teilweise Verzuckerung und/oder Verkohlung der Cellulose handelt. Weiterhin sind an der Oberfläche tiefe Risse zu erkennen, welche auf einen porösen zerbrechlichen Werkstoff hinweisen.



**Abbildung 54:** Von links nach rechts: Probe A Salzsäure, Probe B Phosphorsäure, Probe C Zitronensäure

Die in der Probe C eingesetzte Zitronensäure konnte in der Reaktionszeit das TEOS nur teilweise oder gar nicht hydrolysieren bzw. gelieren lassen und es bildete sich eine watteähnlicher Probekörper mit keinerlei Anzeichen einer Vernetzung.

Der Probekörper B zeigte kaum schwarzen Bereiche der Verkohlung/Verzuckerung wie bei der Salzsäure und bildet im Gegensatz zu den beiden anderen Proben eine glatte, rissfreie Oberfläche und einen stabilen Formkörper aus. Daher wurde für die weiteren Versuche Phosphorsäure als Katalysator verwendet.

## 5.2 Optimierung des Sol-Gel-Verfahrens im Hinblick auf die Cellulose

Da das TEOS durch die Zugabe von Phosphorsäure (im Folgenden nur Säure genannt) in kürzester Zeit zu gelieren begann und somit eventuell nicht vollständig mit der Cellulose reagieren konnte, wurden neuartige Syntheseverfahren untersucht. In den ersten Versuchen wurde die Cellulose mit den restlichen Edukten außer der Säure direkt verrührt. In den folgenden Versuchen wurde lediglich die Reihenfolge der Eduktzugabe soweit verändert, um für diese Verarbeitung einen optimalen Ergebnis des Syntheseweges zu finden.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde jeweils 1 g Cellulose vorgelegt und danach:

- a) mit 3 g Ethanol + 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 min verrührt, anschließend mit 3,85 g TEOS und 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  verrührt.
- b) mit 3 g Ethanol + 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 min verrührt, anschließend 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 3,85 g TEOS verrührt.

- c) mit 3 g Ethanol + 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  5 min verrührt, anschließend Ethanol bis Gewichtskonstanz der Cellulose im Umluftofen bei 80°C abgedampft und nach Abkühlen mit 3,85 g TEOS verrührt.
- d) mit 3 g Ethanol + 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 min verrührt, anschließend Ethanol bis Gewichtskonstanz der Cellulose im Umluftofen bei 80°C abgedampft und nach Abkühlen mit 3,85 g TEOS + 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  verrührt.
- e) mit 3,85 g TEOS 5 min verrührt und anschließend 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt und sofort gepresst.

Alle Versuche wurden nach der Zugaben des letzten Eduktes kurz verrührt, Ausnahme Versuch e), und danach in der Tablettenpresse verarbeitet. Die Presslinge sind anschließend im Umlufttrockenschrank bei 105°C für 1 h getrocknet worden. Dabei stellte sich nach qualitativer Analyse heraus, dass nur die Proben der Versuche d) und e) einen festen Formkörper ohne Risse bildeten. Die Festigkeit beschränkte sich jedoch auf einen Bruchtest mit den Fingern. Dabei bot Probe d), bei welcher das Ethanol vor der Reaktion mit dem TEOS verdampft wurde, im Gegensatz zu Probe e) mehr Widerstand beim Zerschlagen. Die anderen Proben a)-c) hatten allesamt tiefe Risse und verhielten sich eher wie gepresster Sand als ein Faservernetzter Formkörper. Daher wurde für nähere Untersuchungen die Synthesevorschrift wie folgt festgelegt:

1 g Cellulose abwiegen und mit 3 g Ethanol und 0,6 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 min rühren. Den Ethanol im Trockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz der Cellulose verdampfen und abkühlen lassen. Danach wird 3,85 g TEOS und 0,44 g  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt und abermals kurz verrührt, um anschließend direkt in der Tablettenpresse verarbeitet zu werden. Der Pressling wird zum Abschluss bei 105°C für 1 h im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Dadurch, dass die Säure mit Ethanol in die Cellulose eingebracht wurde, ist es wahrscheinlich, dass diese die Cellulose schon während des Verdampfens oder noch danach beginnt zu hydrolysieren. Daher wurde in weiteren Versuchen die Stoffmenge der Säure im Bezug auf die der Cellulose bis zum völligen Ausbleiben verringert. Hierbei sind neben der qualitativen Analyse der Festigkeit der Proben auch die einzelnen Massenverluste und der Schrumpf berechnet worden. In der Tabelle 7 und Tabelle 8 sind exemplarisch vier Versuche dargestellt, welche die Vorgehensweise und die resultierenden Ergebnisse erläutern sollen. Die vollständige Versuchsübersicht ist im Anhang A einzusehen.

**Tabelle 7:** Masse Gemisch vor und nach dem Verdampfen von Ethanol

Versuch Nr.	Masse m [g]	Stoffmenge n [mol]	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Masse mit EtOH $m_1$ [g]	Masse ohne EtOH $m_2$ [g]	$\Delta m_{1,2}$ [g]	EtOH verdampft [%]
P.1	0,600	6,12E-03	1:1	4,51	1,53	2,98	99,33%
P.10	0,300	3,06E-03	0,5:1	4,26	1,23	3,03	101,00%
P.14	0,181	1,85E-03	0,3:1	4,33	1,12	3,21	107,07%
P.20	0,060	6,12E-04	0,1:1	4,08	1,08	3,00	100,00%

**Tabelle 8:** Schrumpf und Masseverlust der Proben nach 1 h trocknen bei 105°C

Versuch Nr.	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Länge $l_f$ [mm]	Länge $l_t$ [mm]	$l_f - l_t$ [mm]	Schrumpf [%]
P.1	1:1	13	12	1	7,69%
P.10	0,5:1	11	10	1	9,09%
P.14	0,3:1	12	11	1	8,33%
P.20	0,1:1	13	12	1	7,69%

Versuch Nr.	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Pressmasse feucht $m_f$ [g]	Pressmasse trocken $m_t$ [g]	$m_f - m_t$ [g]	Masseverlust [%]
P.1	1:1	2,42	1,63	0,79	32,64%
P.10	0,5:1	1,77	1,22	0,55	31,07%
P.14	0,3:1	1,74	1,22	0,51	29,44%
P.20	0,1:1	1,66	1,16	0,50	30,12%

Es ist deutlich aus den Tabellen 7 und 8 zu erkennen, dass selbst bei einer Verringerung des Säureanteils der Schrumpf und der Masseverlust, welche ein Anzeichen für die sinkende Vernetzung sein könnten, nach dem Trocknen in etwa gleich blieben. Der entscheidende Unterschied lag in der Festigkeit, wobei die Proben in dem Bereich des Einsatzverhältnisses  $n_{\text{Säure}}:n_{\text{Cellulose}}$  von 0,5:1 bis 0,3:1 am stabilsten waren. Diese Proben zeigten keine bzw. kaum Risse und konnten nur mit einem Skalpell getrennt werden (s. Abbildung 55). Die Proben ab einem  $n_{\text{Säure}}:n_{\text{Cellulose}}$  Verhältnis von 0,1:1 und geringer zeigten immer weniger Zusammenhalt, was auf die fehlende Vernetzung des TEOS mit der Cellulose zurückzuführen sein könnte (s. Abbildung 55 rechts).

**Abbildung 55:** Proben mit Einsatzverhältnis  $n_{\text{Säure}}:n_{\text{Cellulose}}$  0,5:1 , 0,1:1 und 0:1(v.l. n.r.). Links Probe mit Skalpell geschnitten; mitte: Probe gebrochen; rechts: probe Watteähnlich zerfast

### 5.3 Optimierung des Verarbeitungsprozesses

Um die Proben auch quantitativ zu untersuchen, musste die Verarbeitung, insbesondere das Pressen, standardisiert werden. Das größte Problem lag in der Verarbeitung mit der Tablettenpresse, in welcher nur mit Hilfe der Spindeltiefe die Presskraft grob einzustellen und somit keine Reproduzierbarkeit möglich war. Daher sind alle weiteren Proben in einer 400 kN Presse bei einer genau eingestellten Presskraft, die jeweils auf die verwendete Matrix bezogen wurde, hergestellt worden. Am sinnvollsten wurde eine runde Pressmatrix mit einem Durchmesser von 50 mm angesehen, da dort die Presskräfte in einem sehr weiten Bereich von 10 kN bis 400 kN abgedeckt werden konnte und für weitere Untersuchungen aus den Proben auch kleinere Stücke abgetrennt werden konnten (s. Abbildung 56 rechts).



**Abbildung 56:** Proben mit runder Pressmatrix bei 100 kN gefertigt

Die Probenherstellung schloss dabei an die Vorgehensweise und die Mengenverhältnisse wie bei der Tablettenpresse an und ergab für einen ersten Versuch folgende Massen (s. Tabelle 9):

**Tabelle 9:** Einsatzmengen für ersten Pressversuch mit runder Matrix bei 100 kN Presskraft

Stoff	M [g/mol]	Masse m [g]	Stoffmengen n [mol]
Cellulose	162	25,00	0,15432
TEOS	208	96,30	0,46298
Phosphorsäure	98	15,12	0,15432
Wasser	18	11,11	0,61722

Dabei wurde die Cellulose mit dem Ethanol und der Phosphorsäure verrührt und anschließend das Ethanol bis zur Gewichtskonstanz der Cellulose im Umlufttrockenschrank bei 80°C verdampft. Nach dem Abkühlen wurde TEOS sowie Wasser hinzugefügt und nochmals gerührt. Im direkten Anschluss ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit 100 kN gepresst worden. Es stellte sich jedoch nach dem Trocknen (1 h bei 105°C) heraus, dass die Mengen an Cellulose, TEOS und Ethanol zu hoch gewählt waren, da die Probe sehr dick und noch teilweise feucht war. Daher wurden zuerst die Eduktmengen und anschließend die Trocknungsparameter an die vorherrschende Matrix angepasst.

Die Edukte wurden in den nächsten Versuchen auf ein Massenverhältnis von 5:10:2 für ein TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O Gemisch festgesetzt, da die Gelierzeiten nicht zu kurz (eventuell gar keine Vernetzung) aber auch nicht zu lang (zu hohe Eigenvernetzung) sein sollte (s. Abbildung 57).

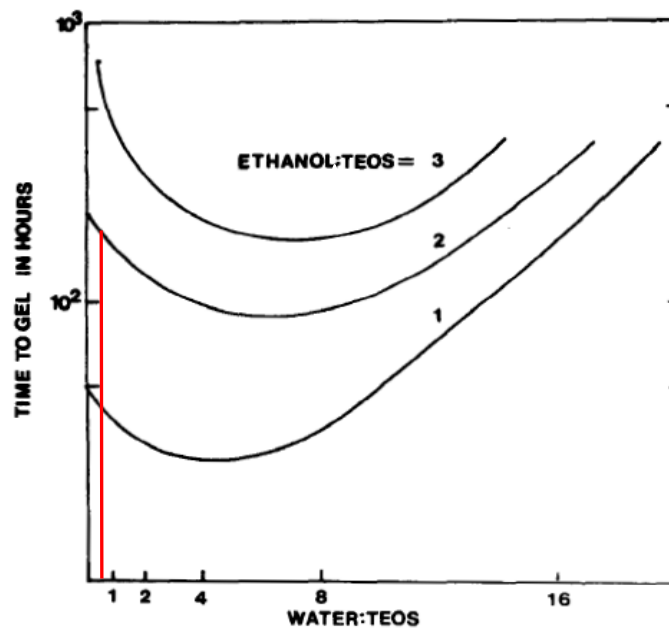


Abbildung 57: Gelierungszeit bei H<sub>2</sub>O:TEOS Verhältnis 2:5 und Ethanol:TEOS 10:5 (erweitert nach Klein<sup>[77]</sup>)

Die Massen des Ethanols und des Wassers wurden an die Masse des TEOS angelehnt, welche von dem molaren Verhältnis Cellulose:TEOS von 1:3 stammt (s. Tabelle 10). Durch den thermischen Zwischenprozess des Verdampfens von Ethanol könnte die Cellulose infolge der verbleibenden Säure angegriffen und somit zu den schlechten Ergebnissen der vorherigen Probe beigetragen haben. Daher wurde in den weiteren Versuchen das Ethanol nicht mehr verdampft, sondern verblieb als Lösemittel bis zum Pressen in dem Gemisch.

**Tabelle 10:** Eduktmassen bei einem Massenverhältnis von TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O von 5:10:2

Stoff	M [g/mol]	Masse m [g]	Stoffmengen n [mol]
Cellulose	162	4,00	0,02469
Ethanol	46	30,80	0,66957
TEOS	208	15,40	0,07404
Phosphorsäure	98	6,84	0,06980
Wasser	18	6,16	0,34222

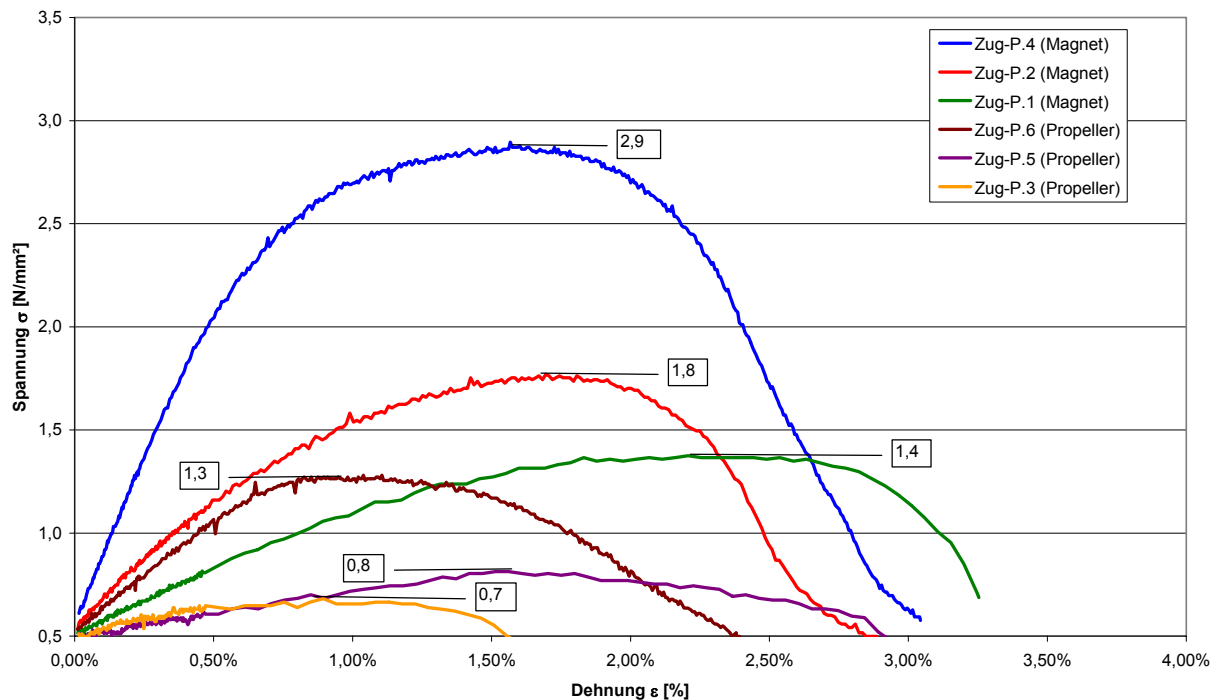
Die neuen Versuche (Zug-P.1 – Zug-P.6) sollten Erkenntnisse über die Verarbeitbarkeit der Edukte in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften zeigen. Dabei wurden die Edukte zum einen mit unterschiedlichen Rührern verarbeitet und zum anderen die Reaktionszeiten des Gemisches vor und nach der Zugabe der Säure variiert. Die Edukte wurden bis auf einen Versuch (Zug-P.4) alle nacheinander in einem Becherglas vorgelegt und zu einem homogenen Gemisch verrührt. Im Anschluss wurde die Säure dazugegeben und bis zu einer deutlichen Erwärmung des Gefäßes bzw. im Weiteren 2,5 min und 5 min gerührt. Danach wurde das Gemisch in der Matrix mit 50 kN bzw. 100 kN gepresst und 2 h bei 80°C getrocknet. In dem Versuch Zug-P.4 wurde die Cellulose mit dem TEOS 20 h in einem Becherglas mit einem 3-flügeligen Propellerrührer verrührt. Im Anschluss daran wurden die weiteren Edukte zugefügt und nach 2,5 min rühren wurde die Säure zugegeben. Die weitere Verarbeitung erfolgte analog zu den vorherigen Versuchen.

Nach dem Trocknen wurden aus den Proben 5 mm x 40 mm Rechtecke für Zugversuche herausgetrennt und an einer Zwick Materialprüfung 1446 untersucht.

**Abbildung 58:** Herausgetrennter rechteckiger Zugstab 5 mm x 40 mm

Die Probenkörper wurden dabei mit pneumatischen Spannbacken ein- und mit 5 N vorgespannt. Die Zugversuche wurden mit 1 mm/min Vorschub und einer 10 kN Kraftmessdose als Aufnehmer durchgeführt.

Dabei stellte sich heraus, dass die Zugfestigkeiten in einem Bereich von ca. 0,7 bis 2,9 N/mm<sup>2</sup> schwankten (s. Abbildung 59) und somit in einem nicht technisch relevanten Gebiet lagen.



**Abbildung 59:** Zug-Dehnungs-Diagramme der Versuche mit  $H_3PO_4$  (in Klammer der jeweilige Rührertyp)

Die Ergebnisse können auf drei bzw. vier Faktoren zurückgeführt werden. So ist erstens die Art wie bzw. womit die Edukte gerührt wurden, zweitens mit welcher Temperatur diese getrocknet wurden, drittens wie die Zugproben hergestellt wurden, und viertens der Aufbau der Zugversuche entscheidend.

Es ist deutlich in Abbildung 59 zu erkennen, dass die Proben, welche mit einem Magnetrührer vermischt wurden (Zug-P.1, P.2, P.4), eine höhere Zugfestigkeit aufweisen als die, die mit einem Propellerrührer verrührt wurden (Zug-P.3, P.5, P.6). Da der Propellerrührer das Gemisch nicht nur rührt, sondern gleichzeitig die Cellulosefasern abschert und somit verkürzt, verschlechtert sich das mechanische Verhalten der Proben.

Alle Proben wurden nach dem Pressen 2 h bei  $80^\circ C$  getrocknet, wobei wahrscheinlich das Siliciumgerüst (TEOS) nicht vollständig aushärten konnte. Daher wurde die Temperatur und die Zeit an die Sol-Gel-Chemie angepasst und im Folgenden die Proben bei  $130^\circ C$  für 24 h getrocknet.

Weiterhin traten erste Schwächungen bzw. Vorschädigungen des Materials ein, indem die Fasern am Rand der Proben durch das verwendete Skalpell ungleichmäßig „herausgerissen“ bzw. abgetrennt wurden.

In den Zugversuchen sind pneumatischen Spannbacken verwendet worden, welche im Allgemeinen nur für Kunststoffe und Metalle eingesetzt werden. Dadurch konnte der Anpressdruck

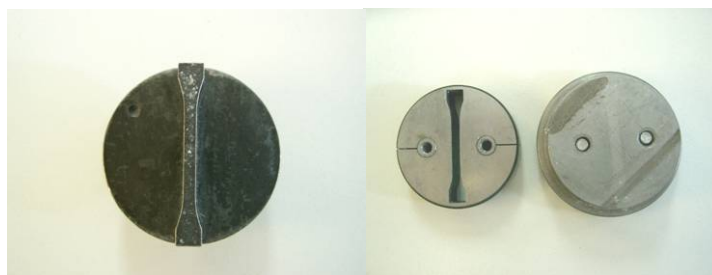


nur rudimentär eingestellt werden und somit sind die Proben beim Einspannen nochmals geschädigt worden. Aus der Abbildung 60 ist zu erkennen, dass einige Proben direkt unter der Einspannfläche gebrochen sind, was auf den eben beschriebenen Beschädigungseffekt zurückzuführen ist.



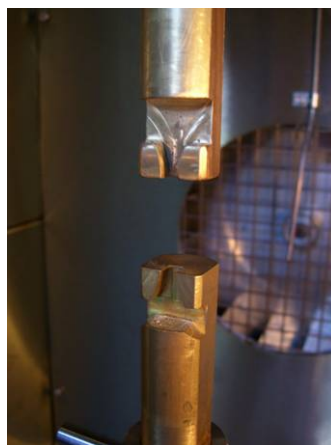
**Abbildung 60:** Probenkörper nach dem Zugversuch (markiert Fläche Spannbacken)

Um diese nicht näher zu quantifizierenden Fehler in den Proben zu vermeiden, ist in Anlehnung an die DIN 53 455<sup>[107]</sup> für Kunststoffprobenkörper, eine Pressmatrix in Zugstabform konstruiert (s. Abbildung 61) worden. Im Folgenden werden diese Versuche als Zugversuch DIN 53 455-1-3 gekennzeichnet und ausgewertet.



**Abbildung 61:** Geöffnete Zugstabmatrix

Zur Vermeidung der Zugstabszerstörung durch die Spannbacken, wurde eine eigens an die Geometrie der Zugstäbe angepasste Halterung bzw. Zugwerkzeug gefertigt (s. Abbildung 62).



**Abbildung 62:** Konstruiertes Spannwerkzeug für Cellulose Zugstäbe

In diese Halterung werden die Zugstäbe eingehängt und ohne Vorspannkraft bis zum vollständigen Anliegen der Kanten an die Halterung gespannt. Somit ist ein Abgleiten bzw. Lösen sowie eine Zerstörung vor dem Versuch nicht möglich.

## 5.4 Zugversuche mit Zwick Materialprüfung 1446

### 5.4.1 Cellulose und Phosphorsäure

Für die Befüllung der Matrix wurde die Menge an Cellulose auf 1 g reduziert, da sonst die Zugstäbe zu dick und somit das Verhältnis von Breite zu Dicke ungünstig beeinflusst würde. Durch die Verringerung der Cellulosemasse, sind die Massen der weiteren Edukte anteilmäßig reduziert worden (s. Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Eduktmengen für Zugstabversuche

Stoff	M [g/mol]	Masse m [g]	Stoffmengen n [mol]
Cellulose	162	1,00	0,0062
Ethanol	46	3,85	0,1674
TEOS	208	7,7	0,0185
Phosphorsäure	98	1,71	0,01745
Wasser	18	1,54	0,0855

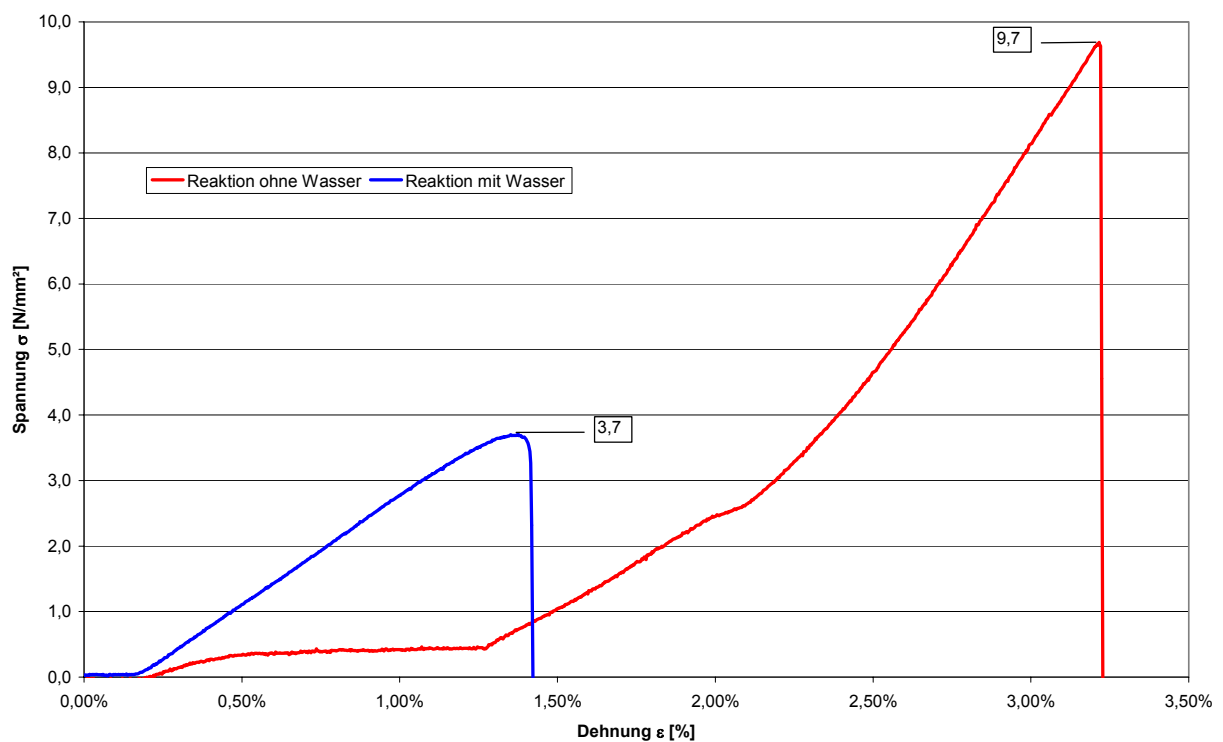
Da die Fläche der Zugstabmatrix 200 mm<sup>2</sup> beträgt wurde der erste Pressversuch auf eine Presskraft von 20 kN begrenzt, um die Matrix (Stahl) nicht zu zerstören. In Abbildung 63 sind Zugstäbe vor und nach dem Zugversuch in der neuen Halterung mit einem Bruch in ca. der Mitte des Zugstabes dargestellt.



**Abbildung 63:** Zugstäbe vor (oben) und nach dem Zugversuch (unten)

Wie in Abbildung 64 zu erkennen ist, wurde die maximale Zugfestigkeit durch die Änderung der Matrix auf ca. 3,7 N/mm<sup>2</sup> erhöht, wobei dies weiterhin kein technisch relevanter Bereich

darstellt. Dies könnte immer noch auf die schlechte Vernetzbarkeit des Systems zurückzuführen sein. Eine weitere Erhöhung des Säureanteils zur Beschleunigung der Kondensationsreaktion würde aber auch die Cellulose weiter zerstören. Daher wurde in einem weiteren Versuch auf die Zugabe von Wasser verzichtet, da in der hier verwendeten 85 %igen Phosphorsäure etwa 15 Gew-% Wasser enthalten sind. Umgerechnet auf die Massen aus Tabelle 11 entspricht dies einem Säureanteil von 1,45 g und einem Wasseranteil von 0,27 g bzw. 1/6 der vorher eingesetzten Stoffmenge. Dies bedeutet einen unterstöchiometrischen Einsatz des Wassers, bezogen auf die Reaktion des TEOS, wobei sich während der Reaktion Wasser und Ethanol für die Reaktion bildet. Da sich das Gemisch in folge des Fehlens an flüssigen Edukten nur sehr schwer komprimieren ließ, musste das Reaktionsgemisch mit einer Presskraft von 50 kN gepresst werden.



**Abbildung 64:** Zug-Dehnungs-Diagramme erster der Versuche mit und ohne Wasser

In Abbildung 64 ist deutlich die Erhöhung der Zugfestigkeit um das 2,5-fache des ersten Versuches auf 9,7 N/mm<sup>2</sup> zu erkennen. Dies kann zwar auf eine stärkere Vernetzung zurückgeführt werden, jedoch ist die Zeitspanne für eine Vernetzung wahrscheinlich noch zu kurz. Im Weiteren wurde festgestellt, dass 1 g Cellulose für die Zugstabmatrix zu viel Feststoff darstellte und wurde daher für weitere Versuche auf 0,5 g reduziert.

Im nächsten Versuch sollte die Cellulose mit einem vorhydrolysierten Alkoxysilan versetzt werden, um die Vernetzung des TEOS zu erhöhen.

### 5.4.2 Vorlage vollständig hydrolysiertes Alkoxysilan

Der Ansatz zur Vorhydrolyse wurde mit einem  $r$ -Wert von  $r = 1$  durchgeführt, wobei die Masse des TEOS auf 50 g (0,24 mol) beschränkt wurde und sich somit eine Masse von 17,28 g (0,96 mol) Wasser ergab. Als Katalysator wurde 0,1 M HCl-Lösung eingesetzt, wobei infolge der hohen Verdünnung der Säure diese in der Reaktion als reines Wasser mit einberechnet wurde. Somit wurde eine Masse von 17,28 g (0,96 mol) von 0,1 M HCl-Lösung der Reaktion zugefügt. Weiterhin wurde ein zweiter Ansatz mit einer 20 Gew-% Natriumhydroxidlösung durchgeführt, wobei jedoch der  $r$ -Wert durch die relativ starke Base vorerst auf  $r = 0,25$  gesetzt wurde. Dies ergab für einen Ansatz mit 50 g TEOS eine Wassermasse bzw. NaOH-Lösung von 4,32 g (0,24 mol). Die Edukte wurden unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer für 24 h zur Vorhydrolyse gebracht. Danach wurde jeweils 0,5 g Cellulose mit 1,925 g Vorhydrolysat des jeweiligen Ansatzes 10 min verrührt und anschließend in der Zugstabmatrix mit variablem Druck von 20 bis 50 kN gepresst sowie bei 130°C 24 h getrocknet.

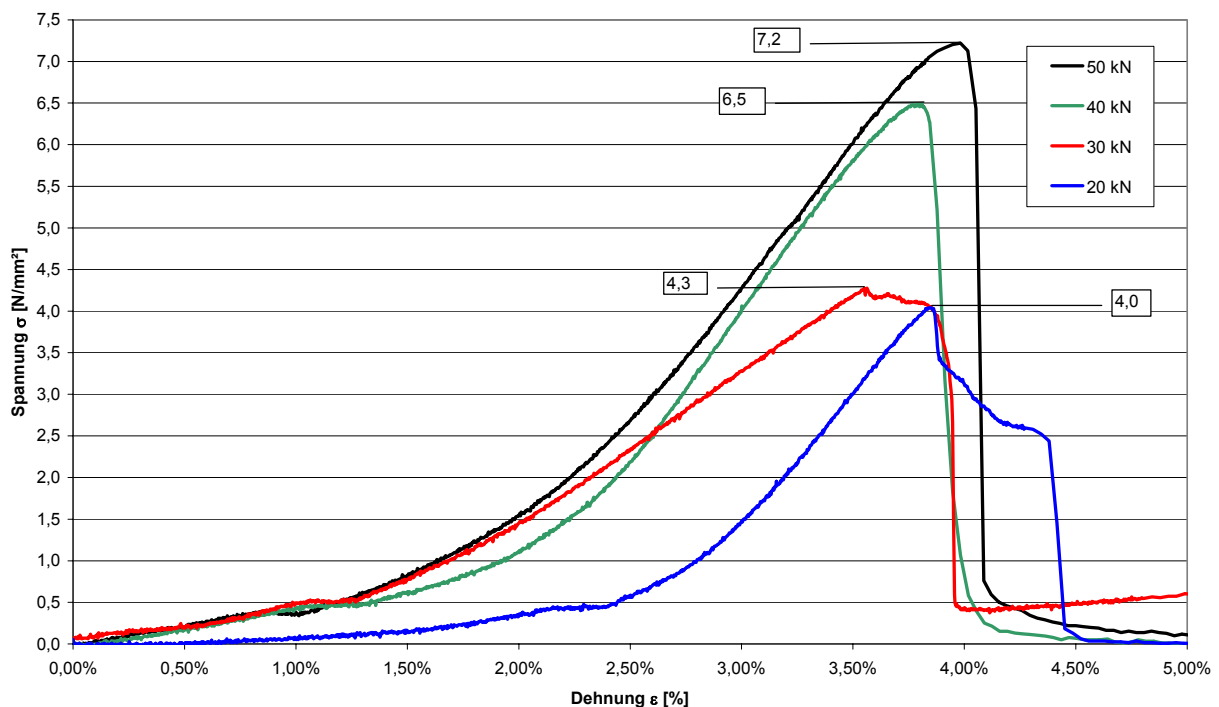
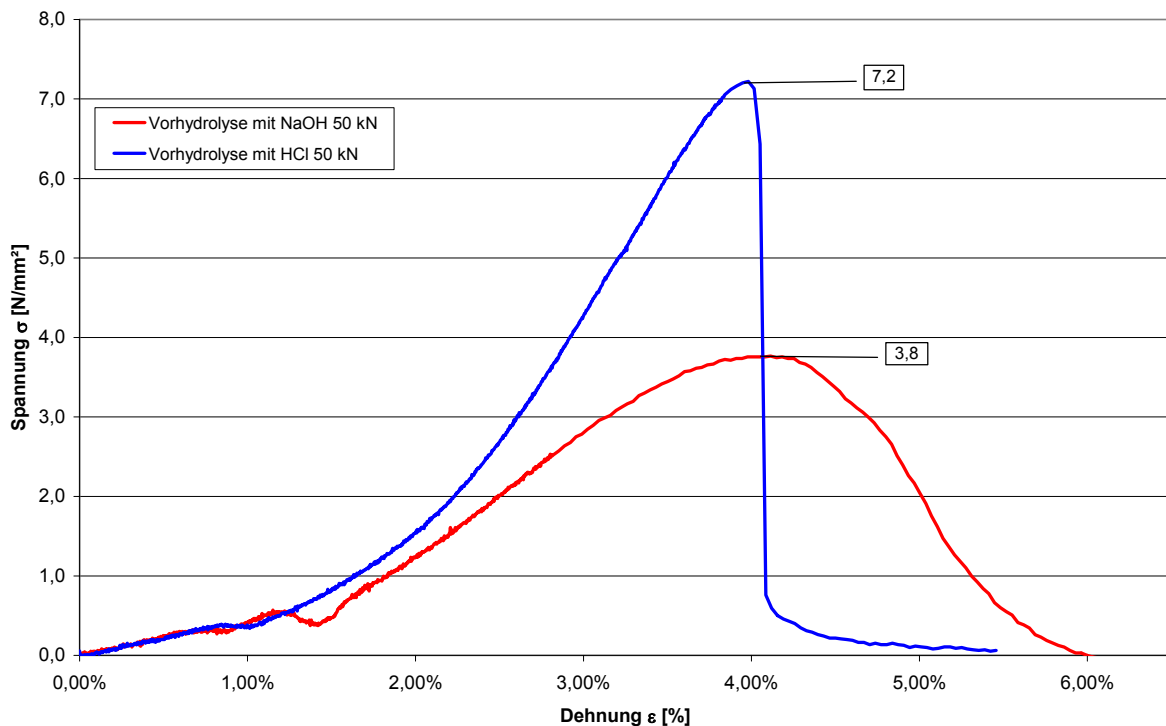


Abbildung 65: Zug-Dehnungs-Diagramm Versuche mit HCl-Vorhydrolysat

Wie in Abbildung 65 zu erkennen, konnte die Zugfestigkeit mit dem Vorhydrolysat gegenüber dem Versuch mit Wasser ( $\sigma_{\max} = 3,7 \text{ N/mm}^2$ ) weiter gesteigert werden. Weiterhin zeigt sich eine Abhängigkeit der mechanischen Verfestigung von der Cellulose sowie der silikati-

schen Strukturen bei steigendem Pressdruck. Doch durch die Vorhydrolyse des TEOS sind die Vernetzungsreaktionen (Polykondensation) zwischen den Silanolen stärker als zwischen dem Silanol und der Cellulose. Aufgrund seiner beginnenden Gelierung kann das vollständig hydrolysierte Alkoxysilan, wegen der räumlichen Ausdehnung, nicht mehr mit den Hydroxylgruppen im Inneren der Cellulosefaser reagieren. Dies hat zur Folge, dass sich zwar ein Si-O-Si-Netzwerk aufbaut, aber die Cellulose nur mit den SiO<sub>2</sub> Partikeln belegt, einige Fasern in kleinen Punkten zusammengeklebt oder vielleicht teilweise umhüllt werden. Dadurch resultiert zwar die relativ hohe Zugfestigkeit von 7,2 N/mm<sup>2</sup>, aber die Zugfestigkeiten wie bei einer eventuellen kovalenten Bindungen aus den vorherigen Versuchen kann nicht erreicht werden. Dies ist deutlicher an dem Versuch mit dem NaOH katalysiertem Vorhydrolysat in Abbildung 66 zu erkennen. Dort sank die Zugfestigkeit auf 3,8 N/mm<sup>2</sup> ab, welche ein weiteres Indiz für die schlechte Anbindung und Vernetzung der Cellulose mit dem TEOS ist.



**Abbildung 66:** Vergleich Zugversuch Cellulose mit Vorhydrolysat mit NaOH und HCl

Des Weiteren bildeten sich durch die NaOH-Lösung kleine Agglomerate im Vorhydrolysat, welche während dem Pressen die Cellulose und/oder die silikatischen Strukturen an ihrer mechanischen Verfestigung hinderten. Daher ist die Zugfestigkeit weit unter dem Wert des ersten Versuches geblieben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen könnte eine Aktivierung der Cellulose die Erreichbarkeit der Hydroxylgruppen dieser erhöhen und damit eine größere Wahrscheinlichkeit der kovalenten Bindungen zu dem TEOS erreicht werden.

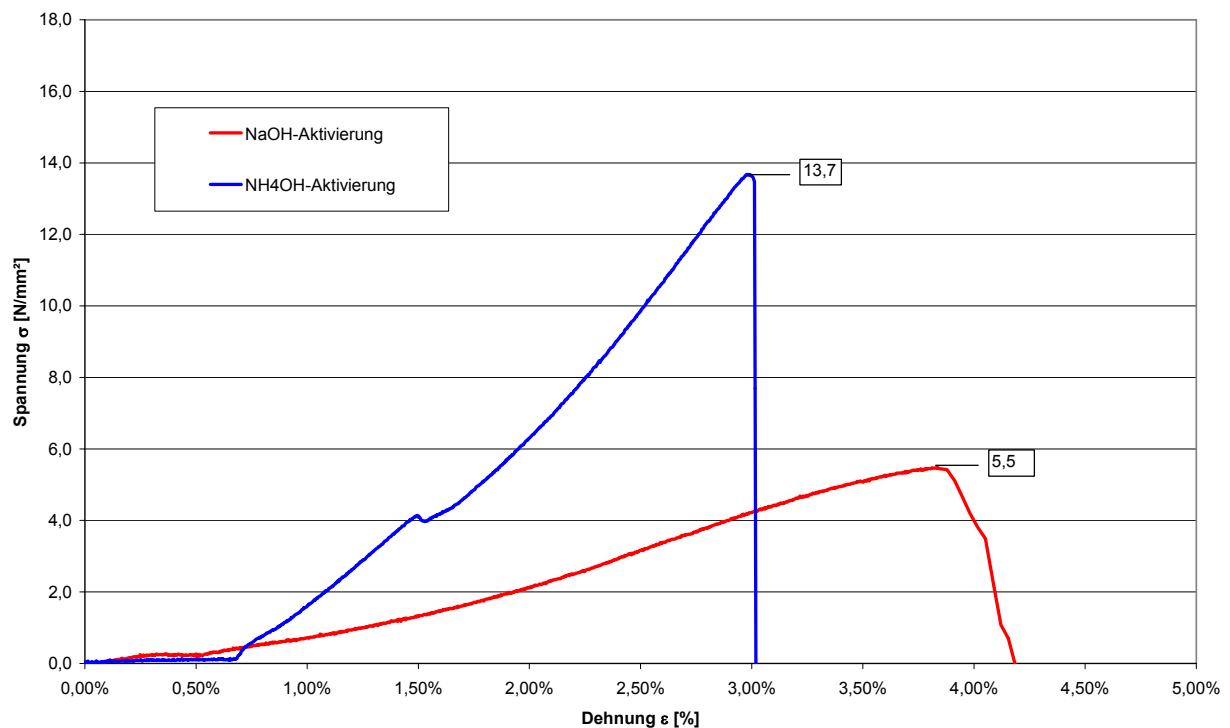
### 5.4.3 Aktivierung durch NaOH oder Ammoniumhydroxidlösung

Die Aktivierung der Cellulose mit Natrium- oder Ammoniumhydroxidlösung kann in zwei Schritten erfolgen. Erstens die Base wird direkt zur Cellulose gegeben und für einen gewissen Reaktionszeitraum belassen. Anschließend wird zu dem aktivierten Cellulosegemisch TEOS hinzugefügt und zur Kondensation gebracht. Oder aber, nach der Aktivierung der Cellulose wird diese nahezu neutral gewaschen, mit dem TEOS versetzt und anschließend die Hydrolyse gestartet.

Für die NaOH-Aktivierung von 0,5 g Cellulose wurden 10 g 20 Gew-% Natriumhydroxidlösung hinzugefügt und 1 h gerührt. Dabei verfärbte sich die Cellulose gelb und es bildete sich ein hochviskoses Gemisch. Im Anschluss wurde das Gemisch mit deionisiertem Wasser gespült und in einem neuen Gefäß mit 1,925 g TEOS und 1,54 g einer 0,1 M HCl-Lösung 2 h verrührt. Nach der Reaktionszeit wurde das Gemisch in die Zugstabmatrix gefüllt, mit 50 kN gepresst und 24 h bei 130°C getrocknet. Analog zu diesem Versuch verlief die zweite NaOH-Aktivierung, nur mit dem Unterschied, dass die Natriumhydroxidlösung nicht ausgewaschen und nach der Zugabe von TEOS keine HCl-Lösung hinzugefügt wurde. Dabei konnte für die zweite NaOH-Aktivierung kein Zugstab gepresst werden, da das Reaktionsgemisch nach der Zugabe von TEOS sofort zu Gelieren begann und nach kürzester Zeit kristallisierte. Da das Material zu weit vernetzt war um gepresst zu werden, schied diese Methode der Aktivierung aus. Der Zugstab aus der ersten NaOH-Aktivierung zeigte sehr schlechte mechanische Eigenschaften, wie in Abbildung 67 zu erkennen ist. Durch die Reaktion zur Cellulose II (s. Kap. 2.1.1) wurde das inner Gefüge, speziell die Wasserstoffbrücken, verändert und das TEOS wahrscheinlich sterisch an der Reaktion mit der Cellulose gehindert.

Die Aktivierung der Cellulose mit einer Ammoniumhydroxidlösung (25 %) wurde analog zu den NaOH-Aktivierungen durchgeführt. Im ersten Versuch wurde 0,5 g Cellulose mit 10 g NH<sub>4</sub>OH für 1 h gerührt und im Anschluss 1,925 g TEOS sowie 1,54 g 0,1 M HCl-Lösung zugeben und weitere 2 h gerührt. Im zweiten Versuch wurde die aktivierte Cellulose mit deionisiertem Wasser gewaschen und in einem neuen Gefäß mit 1,925 g TEOS und 1,54 g NaOH

für 2 h zur Reaktion gebracht. Nach dem Rühren wurde das Gemisch mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet. Die nicht gewaschene aktivierte Cellulose wurde bei einer Presskraft von etwa 20 kN aus der Form gedrückt und ergab keinen Zugstab. Dies lag wahrscheinlich an der sehr hohen Defibrillierung der Cellulose, welche sich somit durch die Spalten der Matrix drücken konnte. Im Gegensatz zu den Erwartungen zeigte die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Aktivierung mit anschließendem Waschen und Zugabe von NaOH als Katalysator eine hohe Zugfestigkeit von fast 14 N/mm<sup>2</sup> (s. Abbildung 67). Dies ist auf die Defibrillierung der Cellulose durch die  $\text{NH}_3$ -Moleküle zurückzuführen, wobei im Gegensatz zum ersten Versuch der Ammoniak ausgewaschen und somit die Defibrillierung gestoppt bzw. teilweise umgekehrt wurde. Nun kann das TEOS in die gequollene Cellulose eindringen und durch die Zugabe von NaOH ein silikatisches Gerüst aufbauen.



**Abbildung 67:** Zugversuche von NaOH-Aktivierung und  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Aktivierung

Die Aktivierung der Cellulose mit einer Ammoniumhydroxidlösung stellt eine gute Methode zur Vernetzung dar. Trotz einer Zugfestigkeit von etwa 14 N/mm<sup>2</sup> wurde jedoch ein weiteres System der Aktivierung untersucht. Hierbei sollte die Cellulose direkt mit dem Derivatisierungsmittel aktiviert und anschließend zu einem Werkstoff reagieren.

#### 5.4.4 Teilreaktion des Silans während der Cellulosereaktion

Nun sollte das TEOS mit der Cellulose ohne weitere Lösungsmittel reagieren, wobei es wichtig ist jegliches Wasser in der Reaktion zu entfernen. Dabei kann native Cellulose bis zu 14 % Wasser als Feuchtigkeit speichern. In diesem Fall wurde die Cellulose bei 105°C mindestens 4 h in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Somit war sichergestellt, dass kein Wasser durch die Cellulose mit eingebracht wurde. Dieser Lösungsansatz beruht vorerst auf der Unterbindung der Hydrolyse des TEOS vor der Reaktion mit der Cellulose. Für die Reaktion wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS, im Überschuss, 2 h gerührt. In einem anschließenden Schritt wurde durch Zugabe von 0,54 g einer 20 Gew-% NaOH-Lösung die Hydrolyse gestartet und für weitere 2 h gerührt. Während der Reaktion von TEOS mit der Cellulose konnte beobachtet werden, dass die Cellulose leicht aufquoll. Nach der Zugabe der NaOH-Lösung färbte sich das Gemisch leicht gelblich und zum Ende der Rührzeit ergaben sich einige große Agglomerate, welche schon teilweise kristalline Eigenschaften aufwiesen. Jedoch ließ sich das Gemisch sehr gut in die Matrix einfüllen und die meisten Agglomerate zerfielen dabei in kleine faserige Anteile. Nach dem Pressen mit einer Presskraft von 50 kN wurde der Zugstab bei 130°C für 24 h getrocknet. Die Untersuchung des Zugstabes ergab eine Zugfestigkeit von 16,3 N/mm<sup>2</sup>. Diese lag damit nochmals höher als die von der NH<sub>4</sub>OH aktivierten Cellulose (s. Abbildung 68).

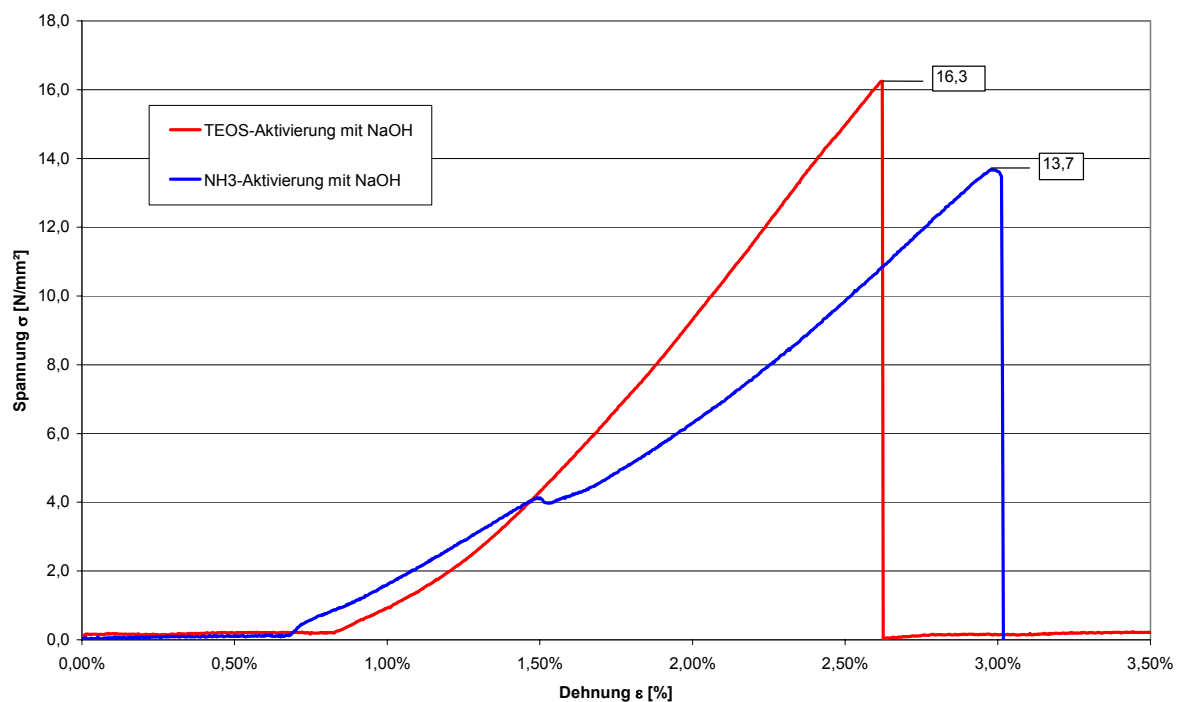


Abbildung 68: Vergleich Zugversuch NH<sub>3</sub> Aktivierung und TEOS-Aktivierung beide mit NaOH



In Folge der hohen Zugfestigkeit der mit TEOS aktivierten Cellulose wurden weitere Versuche zur Ermittlung einer optimalen Synthesevorschrift durchgeführt. Die Zugversuche wurden dabei an einer neuen Zugmaschine Instron 8501 durchgeführt, da diese eine verbesserte Auswertesoftware und eine Temperatorkammer mit eigener Klimatisierung besaß.

## 5.5 Zugversuche an Instron 8501

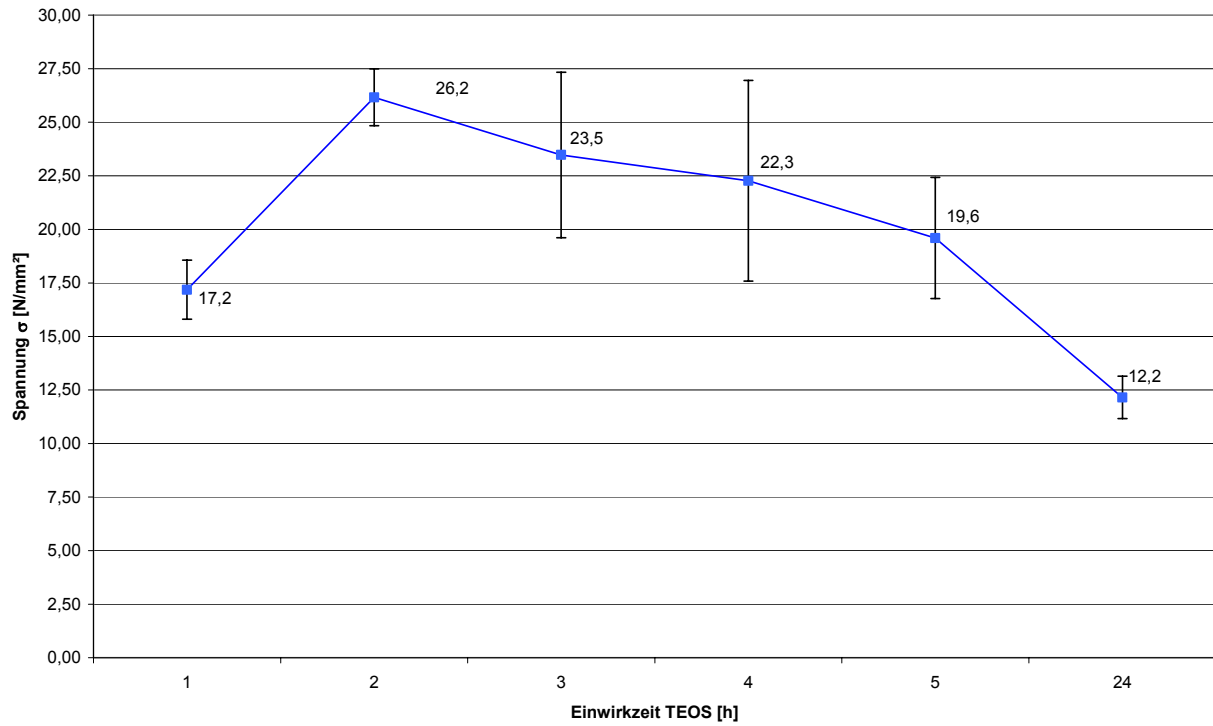
Für eine Verbesserung der Synthesevorschrift wurden zunächst Versuche über die Einwirkzeiten von TEOS und Cellulose im Hinblick auf die Zugfestigkeit durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurde dann die Einwirkzeit des TEOS konstant gehalten und die Zeiten nach der NaOH Zugabe variiert. In allen Versuchen wurde 0,5g Cellulose, 6,25 g TEOS sowie 0,54 g NaOH (20 %) verwendet.

### 5.5.1 Einwirkzeiten TEOS

Das TEOS wurde dabei für 1 h bis 5 h sowie 24 h mit der Cellulose durch einen Magnetrührer geschüttelt. Durch das Schütteln kann ein Einfluss der eventuell mechanisch eingebrachten Zerfaserung vernachlässigt werden. Es konnte beobachtet werden, dass die Quellungseigenschaften der Cellulose erheblich mit steigender Einwirkzeit variierten. Während die Cellulose mit nur 1 h Einwirkzeit kaum quoll, wurde die Cellulose mit 24 h Einwirkzeit fast vollständig defibrilliert. Die unterschiedlichen Quellungen konnten auch in den Zugversuchen ermittelt werden. Dazu wurden jeweils 5 Zugstäbe einer Versuchsreihe hergestellt, um Ungenauigkeiten, welche bei der Herstellung eventuell auftraten, entgegenzuwirken. Dabei wurden die jeweiligen relativen Streuungen der Versuche durch eine statistische Auswertung bearbeitet und ausgewertet (s. Anhang C) und mittels Fehlerbalken in den Abbildungen dargestellt.

Es ist deutlich der Zusammenhang zwischen der Einwirkzeit und der Zugfestigkeiten in Abbildung 69 zu erkennen. Bei einer sehr kurzen Einwirkzeit, kann das TEOS nicht weit genug in die Cellulose eindringen bzw. nur die Hydroxidgruppen in den äußeren Schichten der Cellulose binden. Bei einer Zeit von 2 h wird ein Maximum der Zugfestigkeit von 26,2 N/mm<sup>2</sup> erreicht, wobei dies dem Bereich eines HDPE (ca. 30 N/mm<sup>2</sup>)<sup>[108]</sup> nahe kommt. Ab 3 h Einwirkzeit fällt die Zugfestigkeit nahezu linear von 23,5 N/mm<sup>2</sup> nach 19,6 N/mm<sup>2</sup> ab und bei einer Einwirkzeit von 24 h ist die Zugfestigkeit auf 12,2 N/mm<sup>2</sup> gesunken. Dies kann durch die zuvor beobachtete Defibrillierung erklärt werden. Die relativ lange Einwirkzeit von

TEOS hat die Cellulose so stark gequollen, dass diese kurzkettiger wurde und somit keine hohen Festigkeiten mehr erbringen konnte. Durch die hohe Zugfestigkeit der Cellulose bei 2 h Einwirkzeit, werden die folgenden Versuche danach ausgerichtet.

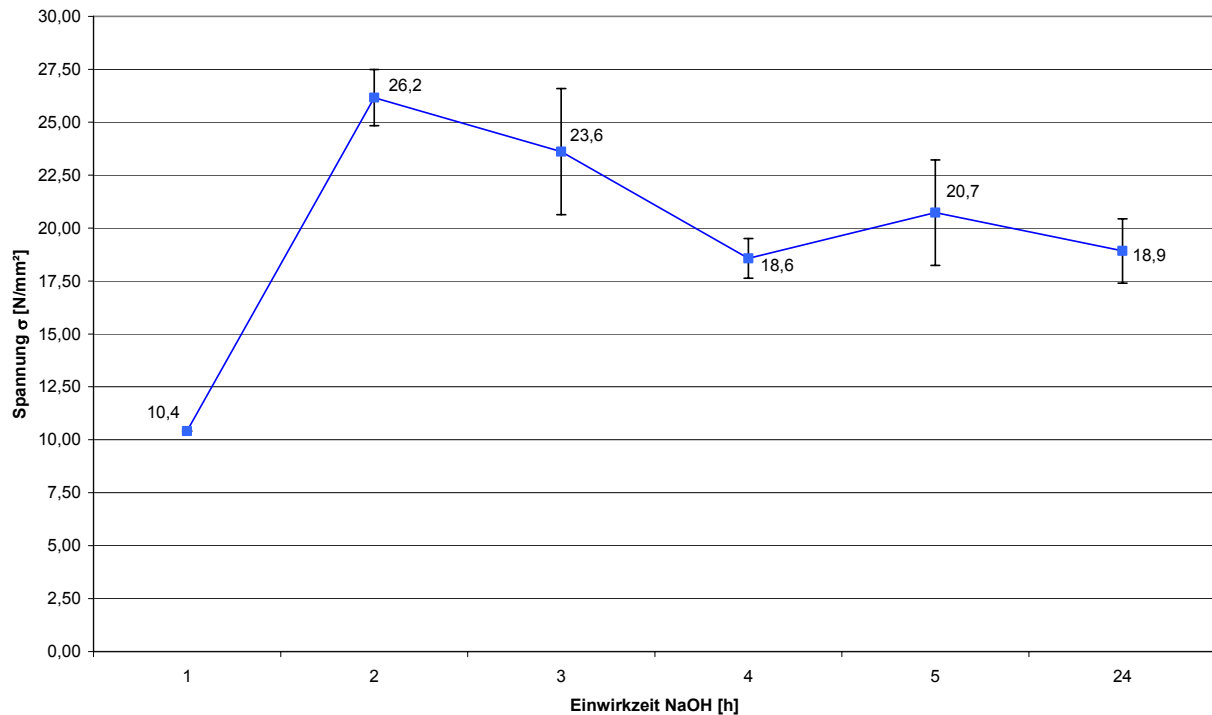


**Abbildung 69:** Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken) gegenüber der Einwirkzeit von TEOS

### 5.5.2 Einwirkzeiten NaOH

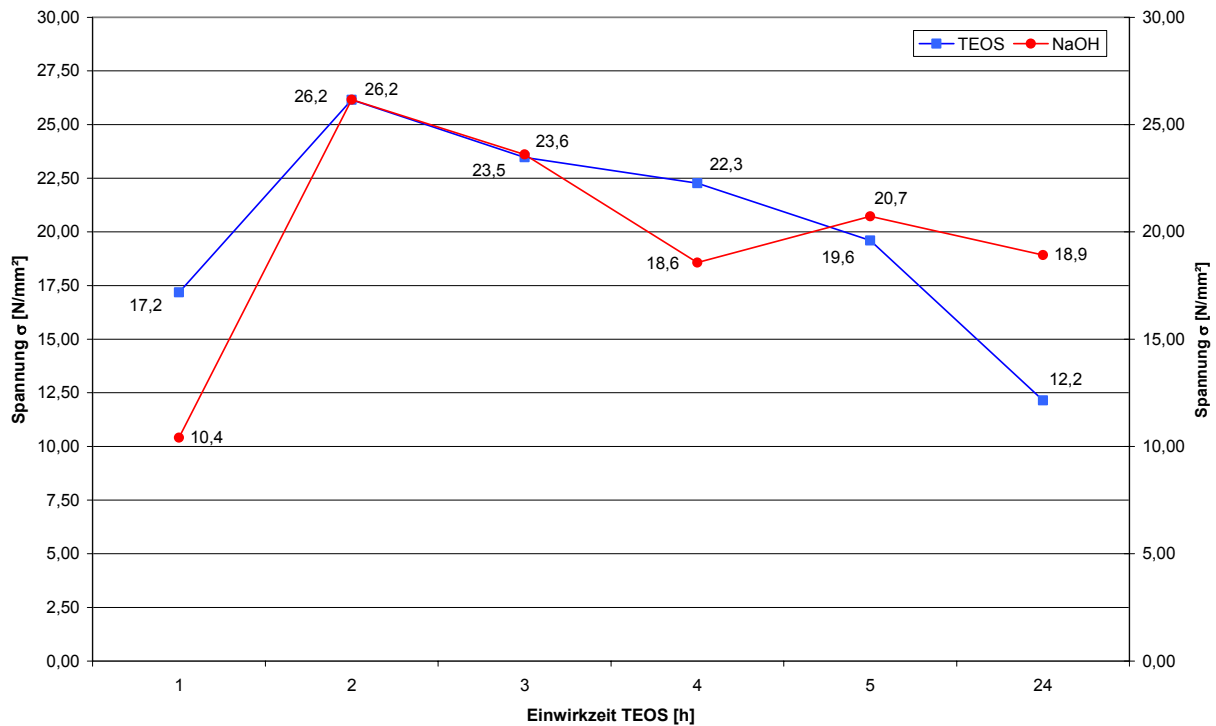
Die Einwirkzeiten der NaOH-Lösung sind neben denen des TEOS der zweite wichtige Kennwert für die Synthese. Bei einer zu kurzen Einwirkzeit kann kaum ein silikatisches Gerüst aufgebaut werden, wobei eine zu große Einwirkzeit eine Kristallbildung bevorzugen könnte. Analog zu den TEOS Einwirkzeit Versuchen wurden hier die Zeiten von 1 h bis 5 h variiert und zusätzlich ein Versuch mit 24 h Einwirkzeit durchgeführt. Im Gegensatz zu den TEOS Versuchen war die Zugfestigkeit bei 1 h Einwirkzeit mit 10,4 N/mm<sup>2</sup> sehr niedrig (s. Abbildung 70). Dies ist auf die nicht weit fortgeschrittene Kondensationsreaktion des TEOS und damit auch dem fehlenden Aufbau eines silikatischen Gerüsts zurückzuführen. Weiterhin nimmt die Zugfestigkeit in dem Bereich von 2 h bis 24 h in etwa linear von 26,2 N/mm<sup>2</sup> bis 18,9 N/mm<sup>2</sup> ab (s. Abbildung 70) Eine Ausnahme bildet der Versuch mit 4 h Einwirkzeit, welcher mit einer Zugfestigkeit von 18,6 N/mm<sup>2</sup> unterhalb des gedachten linearen Verlaufs

liegt. Wodurch allerdings bei der 4 h Einwirkzeit ein solches Absinken der Zugfestigkeit hervorgerufen wurde ist unklar, denn eine Erhöhung der Einwirkzeiten bringt wiederum höhere Zugfestigkeiten, so dass es nicht an einer Zersetzung der Cellulose durch das Einwirken von der NaOH-Lösung liegen konnte.



**Abbildung 70:** Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken) gegenüber der Einwirkzeit von NaOH

Ein direkter Vergleich der Einwirkzeit Versuche von TEOS und NaOH, zwecks Übersichtlichkeit ohne Fehlerbalken, zeigt deutlich, dass das Gemisch auf eine zu lange Einwirkzeit von TEOS und eine zu kurze Einwirkzeit der NaOH-Lösung stark mit einem Abfall der Zugfestigkeiten reagiert (s. Abbildung 71). Weiterhin ist ein nahezu paralleler Verlauf der Zugfestigkeiten in einem Bereich von 2 h bis 5 h zu erkennen, mit einem deutlichen Maximum bei 2 h Einwirkzeit des TEOS und der NaOH-Lösung von 26,2 N/mm<sup>2</sup>. Ein weiterer Aspekt der Reaktion ist neben den Einwirkzeiten das molare Verhältnis von TEOS zu NaOH, wodurch die silikatische Struktur und somit auch die Zugfestigkeiten des Materials beeinflusst werden können. Daher wurden Versuche mit unterschiedlicher Zusammensetzung, aber einer Einwirkzeit der Komponenten (TEOS, NaOH) von jeweils 2 h durchgeführt.

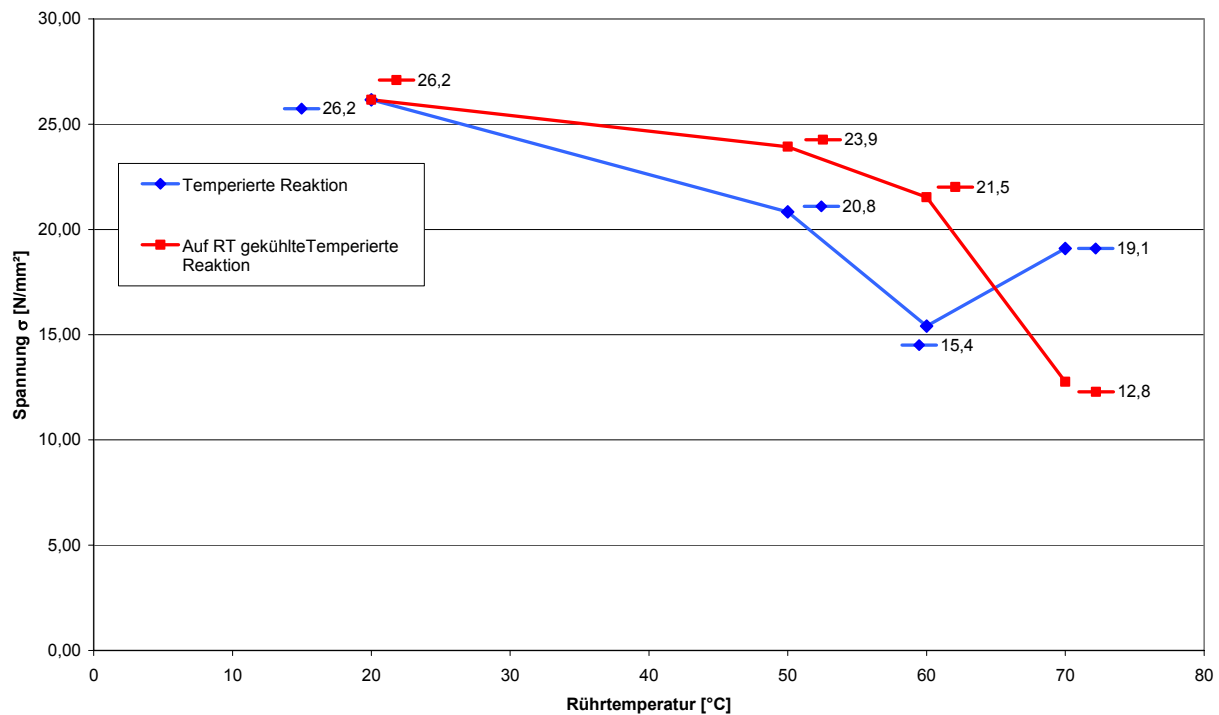


**Abbildung 71:** Arithm. Mittelwerte Zugversuche gegenüber der Einwirkzeit von TEOS und NaOH  
(zwecks Übersichtlichkeit ohne Fehlerbalken)

### 5.5.3 Reaktionstemperatur

Durch die Ermittlung der Einwirkzeiten von beiden Komponenten TEOS und NaOH kann in einem nächsten Schritt die Reaktionstemperatur optimiert werden. Dazu wurden jeweils 50 g TEOS in einem Rundkolben mit Magnetrührer auf die jeweilige Temperatur von 50, 60 und 70°C erhitzt. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde 4 g Cellulose hinzugefügt und 2 h gerührt. Danach wurde 4,32 g NaOH (20 %) in den Kolben eingefüllt und nochmals 1 h gerührt. Jedoch konnte das Gemisch bei 50°C nur etwa 40 min gerührt werden, da sich die Cellulose an dem Rand des Kolbens absetzte und somit der Rührer nur noch die flüssige Phase rührte. Bei den höheren Temperaturen 60°C und 70°C konnte sogar nur etwa 20 min gerührt werden, bevor die Agglomeration am Rand einsetzte. Das synthetisierte Material wurde anschließend noch heiß in die Matrix eingefüllt und mit 50 kN gepresst sowie bei 130°C für 24 h getrocknet. In einem weiteren Schritt wurde die 2 h mit TEOS gerührte Cellulose in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend analog zu dem Prozess der ersten Versuche verarbeitet. In Abbildung 72 (zwecks Übersichtlichkeit ohne Fehlerbalken) ist zu erkennen, dass die Zugfestigkeit mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt. Dies ist wahrscheinlich auf

die starke Defibrillierung der Cellulose durch das heiße TEOS zu erklären. Obwohl sich die Zugfestigkeit in den gekühlten Versuchen bis 60°C relativ konstant verhält und erst ab 70°C stark absinkt, erfährt die Zugfestigkeit der nicht gekühlten Versuche nur bis 60°C einen starken Abfall. Bei 70°C zeigt sich eine Ausnahme, da dort die Zugfestigkeit deutlich gegenüber der des 60°C Versuches von 15,4 N/mm<sup>2</sup> auf 19,1 N/mm<sup>2</sup> ansteigt (stat. Auswertung s. Anhang D).



**Abbildung 72:** Zugfestigkeit gegenüber der Reaktionstemperatur (zwecks Übersichtlichkeit ohne Fehlerbalken)

Ein Grund für diese Ausnahme könnte ein sehr schnelles und vollständiges Abreagieren des TEOS sein. Dadurch würde die defibrillierte Cellulose in kürzester Zeit in ein silikatisches Gerüst eingebettet bzw. in ihrem momentanen Zustand „eingefroren“. Durch das anschließende Pressen würden die Strukturen weiter verdichtet und beim Trocken ausgehärtet, wodurch eine hohe Zugfestigkeit erreicht werden könnte. Zusätzlich zu diesen Versuchen wurde ein weiterer mit einer deutlich höheren Temperatur nach den Angaben von Varma et.al.<sup>[104]</sup> durchgeführt. Dort wurden Baumwollstcke für 1 h bei 125°C in TEOS gekocht und anschließend mit 100 % Ethanol gewaschen. Dabei zeigte sich ein gewisser Siliciumgehalt in den Proben von etwa 0,03-0,05 Gew-%. Bei der Nachstellung des Versuches wurde die Cellulose so weit defibrilliert, dass sich diese bei dem Pressen aus der Matrix drückte. Eine ICP-

Analyse<sup>XIV</sup> des Materials direkt nach der Synthese ergab einen Siliciumgehalt von etwa 0,26 Gew-% und lag damit deutlich höher als die Baumwollproben nach Varma et.al.<sup>[104]</sup> Zum Vergleich wurde der Siliciumgehalt eines bei Raumtemperatur synthetisierten Komposit mittels der ICP-Analyse gemessen und 0,05 Gew-% Silicium festgestellt. Da sich aber die Cellulose nach der Silylierung bei hoher Reaktionstemperatur mit der angelegten Presskraft nicht mehr pressen ließ wurde weiterhin bei Raumtemperatur synthetisiert.

#### 5.5.4 Molares Verhältnis TEOS:NaOH

Für die Ermittlung des optimalen molaren Verhältnisses wurden die Verhältnisse von TEOS zu NaOH von 1:0,1 bis 1:1,75 durchgeführt. Dazu wurden jeweils 5 Zugstäbe einer Versuchsreihe hergestellt, um Ungenauigkeiten, z.B durch Pressen, entgegenzuwirken. Die Versuchsergebnisse wurden anschließend durch eine statistische Auswertung ausgewertet (s. Anhang F). Wie in Abbildung 73 dargestellt, können die Zugfestigkeiten der verschiedenen Versuche in drei Bereiche (rot, grün, blau) eingeteilt werden.

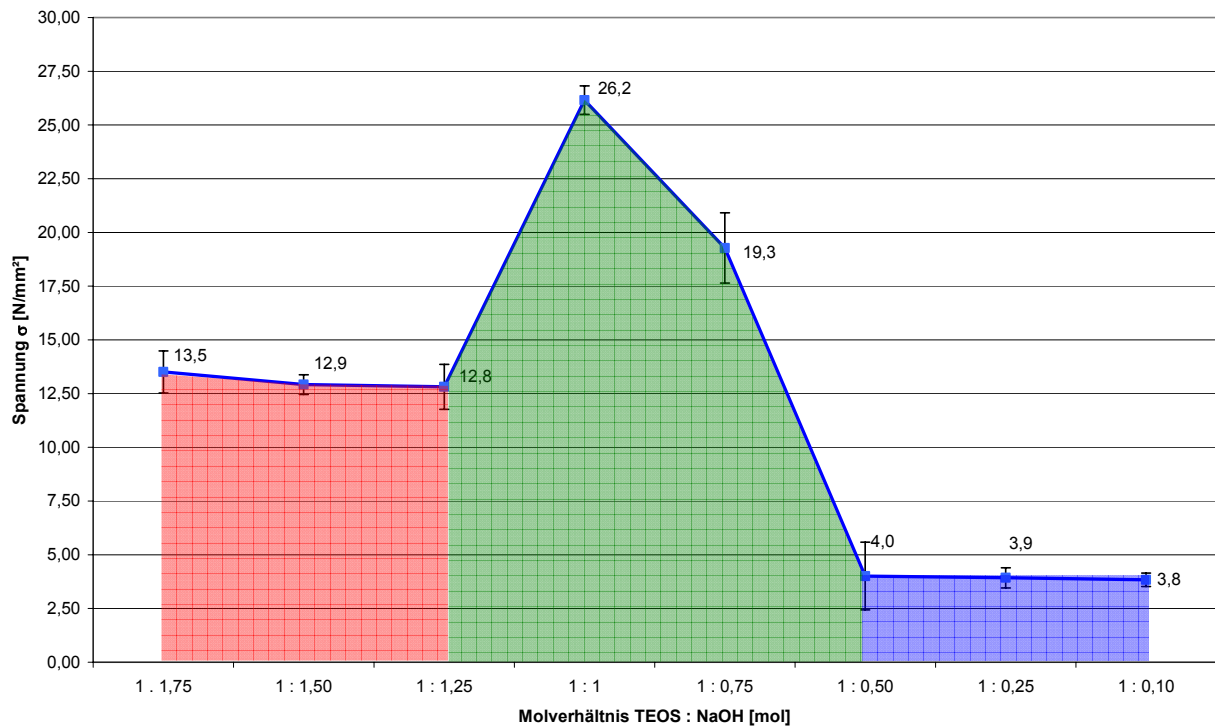
In dem roten Bereich mit hohem NaOH Anteil ( $1,75 \leq x \leq 1,25$ ) bildete die Zugfestigkeit einen Grenzwert bei etwa 13 N/mm<sup>2</sup> aus. Zum einen könnte durch die vermehrte Zugabe der NaOH-Lösung das TEOS zu schnell abreagiert sein und Agglomerate bzw. Kristalle gebildet haben und zum anderen könnte die nicht reagierte NaOH-Lösung die Cellulose, auch derivatisierte, angegriffen und eventuell den Polymerisationsgrad verkürzt haben.

In dem blauen Bereich mit niedrigem NaOH Anteil ( $0,5 \leq x \leq 0,1$ ) konnte die Kondensationsreaktion kaum oder gar nicht gestartet werden. Dadurch wurde das TEOS zwar teilweise in der Cellulose eingelagert, bot aber ohne silikatische Struktur keine Zugfestigkeit. Daher wird angenommen, dass in diesem Bereich nur die teilweise derivatisierten, gepressten Cellulosefasern vermessen wurden.

In dem grünen Bereich wurde die höchste Zugfestigkeit von 26,2 N/mm<sup>2</sup> mit einer Zusammensetzung von TEOS:NaOH von 1:1 gemessen. Zu den anderen Bereichen hin fällt die Zugfestigkeit stark ab, und endet in den bereits beschriebenen Grenzwerten.

---

<sup>XIV</sup> ICP-AES der Firma Horiba Yvon, Ultima 2



**Abbildung 73:** Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken)

der Molverhältnisse TEOS : NaOH

(rot: Grenzwertbereich für hohe NaOH Anteile  $1,75 \leq x \leq 1,25$ )

(grün: Übergangsbereich mit Maximum der Zugfestigkeit  $1,25 \leq x \leq 0,5$ )

(blau: Grenzwertbereich für niedrige NaOH Anteil  $0,5 \leq x \leq 0,15$ )

Anhand der Versuche zur Einwirkzeit und zum Einsatzverhältnis kann die Synthese des Materials wie folgt zusammengefasst werden:

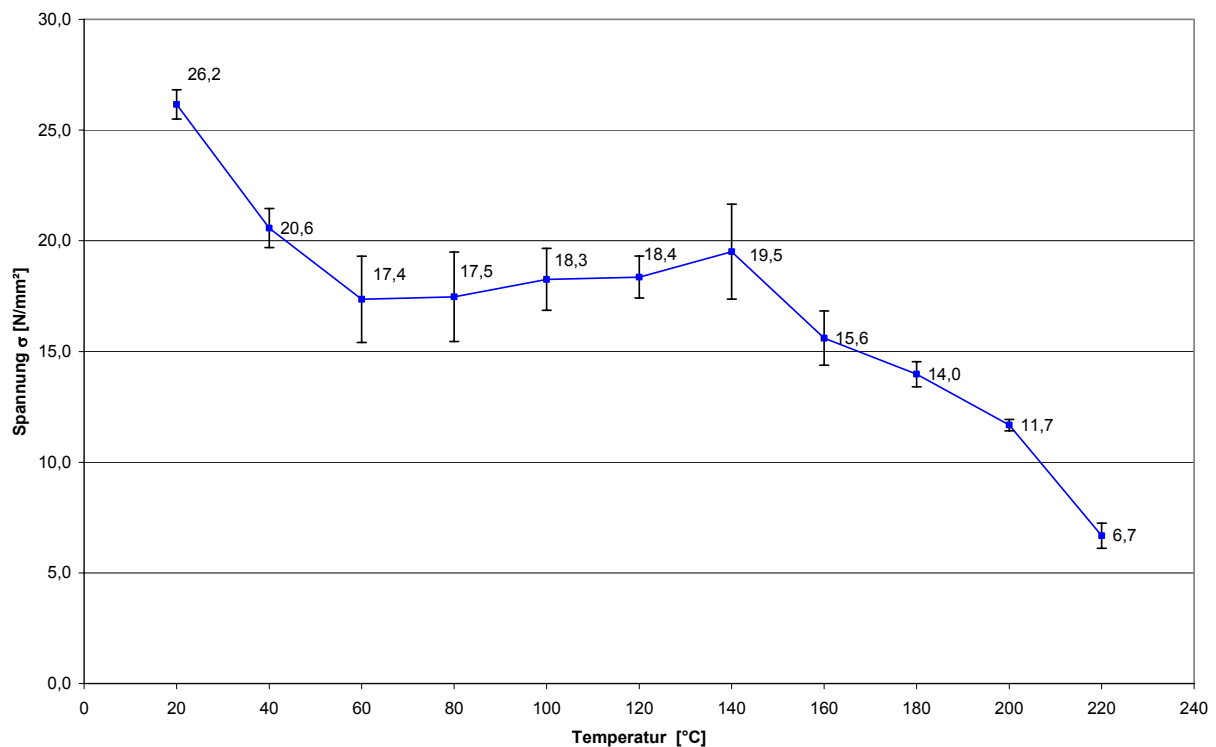
1. 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h schütteln
2. 0,54 g NaOH (20 %) dazufügen und 2 h schütteln
3. mit 50 kN pressen und bei 130°C 24 h trocknen

Durch die Verbesserung der Synthesevorschrift in Hinblick auf die Zugfestigkeit, konnte nun die zweite Eigenschaft des neuen Materials, die Thermostabilität, untersucht werden. Dazu wurde ein Temperaturbereich von 20°C-220°C gewählt, wobei jeweils 5 Zugstäbe pro 20°C Schritt vermessen wurde.

### 5.5.5 Temperaturzugversuche

Die Zugversuche wurden in der Temperaturkammer einer Instron 8501 Zugmaschine mit einem 10 kN Kraftaufnehmer durchgeführt. Bei der Temperierung wurden die Zugstäbe in der Temperaturkammer der Zugmaschine für 2 h gelagert, um sicherzustellen, dass alle Zugstäbe außen, wie im Kern dieselbe Temperatur hatten. Da zum Einhängen der Zugstäbe in das Zugwerkzeug die Kammer geöffnet werden musste, wurden diese weitere 15 min darin ohne Start des Zugversuches gelagert. Somit konnte sichergestellt werden, dass die Zugstäbe noch immer die erforderliche Temperatur aufwiesen.

Dabei zeigten die Zugversuche ein nicht zu erwartendes Verhalten bei erhöhten Temperaturen von  $80^{\circ}\text{C} \leq T \leq 140^{\circ}\text{C}$ . In Abbildung 74 sind die Zugversuche mit ihren rel. Streuungen dargestellt (Daten s. Anhang G). Zum einen ist deutlich die Bildung einer Art „Plateau“ zwischen  $60^{\circ}\text{C}$  und  $140^{\circ}\text{C}$  zu erkennen und zum anderen bei höheren Temperaturen  $T > 140^{\circ}\text{C}$  ein starker Abfall der Zugfestigkeit bis zu kaum messbaren Werten zuerkennen.

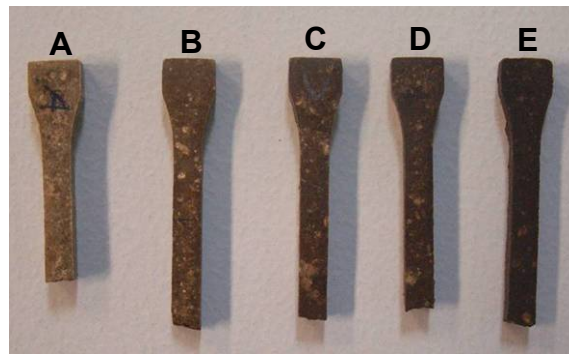


**Abbildung 74:** Arithm. Mittelwerte der Temperatur-Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken)

Die „Plateaubildung“ könnte mit Hilfe zweier Annahmen erklärt werden. Zum einen könnte der Werkstoff eine Umkristallisation bzw. eine Neuorientierung der Cellulose-Fasern in dem



silikatischen Gerüst durchfahren. Zum anderen wäre bei diesen Temperaturen ein Nachhärten des Zugstabes durch eventuell noch nicht umgesetzte Siloxane in dem Werkstoff möglich. Der starke Abfall der Zugfestigkeit ab einer Temperatur größer 140°C könnte mit noch nicht umgesetzten, geschützten Cellulosefasern begründet werden. Wie Abbildung 75 zeigt, sind ab diesen Temperaturen schwarze Verfärbungen (Verkohlung) an der Oberfläche und im Kern der Probe zu erkennen.



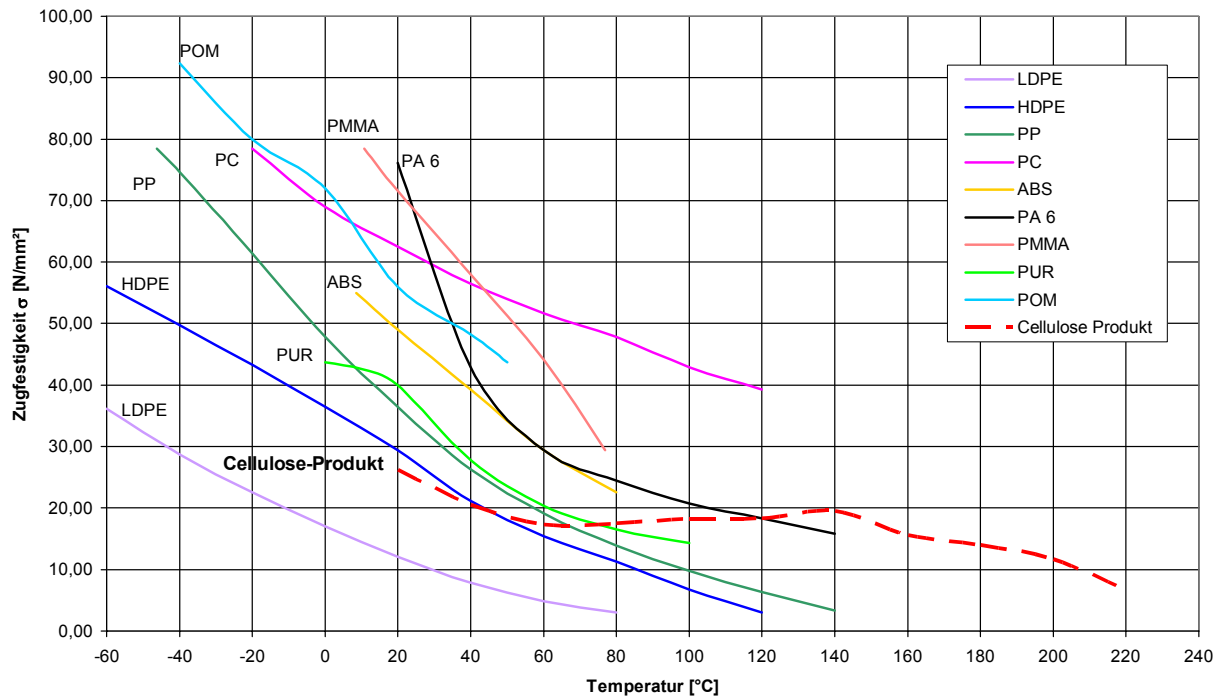
**Abbildung 75:** Temperatur-Zugstäbe nach Versuch (A-E entspricht 140°C -220°C)

Zu der Schwarzfärbung der Proben trat noch ein leichter Verbrennungsgeruch auf, wodurch der Hinweis auf eine thermische Umwandlung im und/oder an der Oberfläche der Zugstäbe erhärtet wurde. Weiterhin wurde eine C-Analyse zur Kohlenstoffbestimmung in den Proben durchgeführt. Dabei wurde die Annahme der Verkohlung der Proben insofern bestätigt, dass sich zwar bei steigender Temperatur der Kohlenstoffgehalt in den Proben erhöht (s. Tabelle 12), jedoch der Komposit zwischen 60°C und 220°C, im Bezug auf seine Gesamtanteile, weniger „verkohlt“ als reine Cellulose und somit thermisch stabilisiert wurde.

**Tabelle 12:** Ergebnisse C-Analyse reiner Cellulose und Temperaturzugstäbe nach 20°C, 60°C, 220°C

Temperatur [°C]	Mittelwerte Komposit [Gew-%]	Mittelwerte reine Cellulose [Gew-%]
20	21,72	41,37
60	23,54	42,93
220	25,01	49,22
$\delta m$ (60°C-20°C)	1,82	1,56
$\delta m$ (220°C-60°C)	1,47	6,29

Vergleicht man die Zugversuchswerte mit herkömmlichen Kunststoffen (s. Abbildung 76) so wird deutlich, dass das Produkt zwar eine geringfügige Zugfestigkeit bei niedrigen Plusgraden aufweist, jedoch diesen Zugfestigkeitswert bis 140°C nahezu beibehält. Erst ab einer Temperatur größer 140°C fällt die Zugfestigkeit mit demselben Maß wie die Kunststoffe ab.



**Abbildung 76:** Vergleich der Zugfestigkeiten der derivatisierten Cellulose mit verschiedene Kunststoffe nach Oberbach<sup>[108]</sup>

Die hier derivatisierte Cellulose bietet bei niedrigen Temperaturen in mechanischer Hinsicht noch keine ausreichende Alternative gegenüber den Standard-Kunststoffen (LDPE, HDPE usw.). Jedoch bei höheren Temperaturen ( $T > 140^{\circ}\text{C}$ ) werden sogar einige technische Kunststoffe, wie z.B. PMMA übertroffen.

In Zugversuchen von Herrera-Franco und Valdez-González<sup>[109]</sup> wurden Henequen Fasern mit Vinyltris  $-(2\text{-methoxy-ethoxy})\text{-silan}$  derivatisiert und anschließend in einem HDPE zu einem Komposit verarbeitet. Die Fasern wurden dabei in einem Gemisch aus 1 % Silan, 0,5 % Dicumyl Peroxyd mit Methanol-Wasser-Lösung (90/10 m/m) bei  $25^{\circ}\text{C}$  und einem pH von 3,5 hergestellt. Die Zugfestigkeitswerte gliedern sich dabei in mit unmodifizierten Fasern (FIB), mit Silan modifizierten (FIBSIL) und mit NaOH und Silan modifizierten (FIBNASIL) Fasern gefülltem HDPE (s. Tabelle 13). Ein Vergleich des hier untersuchten Materials mit dem gefüllten HDPE, zeigt eine gleichwertige Zugfestigkeit des neuen Materials, obwohl ungefülltes HDPE eine höhere Zugfestigkeit aufweist (s. Abbildung 76).

**Tabelle 13:** Vergleichgefülltes HDPE nach Herrera-France et.al.<sup>[109]</sup> mit dem untersuchten Cellulose-Produkt

	FIB	FIBSIL	FIBNASIL	Cellulose Produkt
Zugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	21,3	25,0	27,5	26,2

Dabei ist zu beachten, dass das hier untersuchte Material lediglich aus reinen Cellulosefasern und einer silikatischen Struktur aufgebaut ist und dabei die Cellulose das Polymer und das Silan die Modifizierung bzw. das Füllmaterial darstellt.

Ein weiterer Vergleich mit einem, mit silylierten Fasern gefülltem, Kunststoff zeigt wie die bisher erzielten Ergebnisse des Cellulose-Produktes zu interpretieren sind. Nach Gironès et.al.<sup>[110]</sup> werden Palmenfasern mit  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS), Hexadecyltrimethylsilan (HDS),  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APS) und  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (MRPS) silyliert und anschließend in ein Polypropylen (PP) zu einem Komposit verarbeitet.

Die Silylierung fand in einem leicht sauren Ethanol-Wasser-Gemisch (80/20 V/V) mit 1,5 Gew-% Silan statt. Die Zugfestigkeitswerte von Gironès sind in mit dem neuen Cellulose-Produkt in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 14:** Vergleich mit silylierten Fasern gefülltem PP nach Gironès et.al.<sup>[110]</sup> und dem Cellulose-Produkt

	PP	MPS	HDS	AMPS	MRPS	Cellulose Produkt
<b>Zugfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]</b>	28,0	30,5	29,7	31,2	30,0	26,2

Es ist deutlich zu erkennen, dass zum einen zwar die modifizierten Fasern die Zugfestigkeit des PP verbessern aber zum anderen das Cellulose-Produkt ohne einen technischen Kunststoff als Matrix nahezu dieselben Zugwerte aufweist. Somit kann das hier untersuchte Cellulose-Produkt durchaus für sich alleine aber sicherlich auch als Verstärkungsfaser eingesetzt werden.

Doch die bisherigen Zugversuche konnten immer nur eine Momentaufnahme des Materials liefern. So müssten theoretisch für genauere Untersuchungen von jedem entwickelten Zugstab (Einwirkzeiten, molares Verhältnis) temperierte Zugversuche durchgeführt werden. Um die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Zusammensetzungen sowie weitergehende Versuchsdaten des Materials zu erhalten, wurden alle weiteren Messungen mittels einer Dynamisch-Mechanischen-Thermoanalyse durchgeführt.

## 5.6 $^{29}\text{Si}$ Festkörper NMR Spektroskopie an einem Cellulose-TEOS System

Durch die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper NMR Spektroskopie sollen zum einem die möglichen Bindungszustände des Siloxans und zum anderen die aus den temperierten Zugversuchen gewonnen Annahmen untersucht werden. Dazu wurde ein Zugstab aus 0,5 g Cellulose, 6,25 g TEOS und 0,54 g NaOH nach der Synthesevorschrift aus Kap. 5.5.4 hergestellt. Dieser wurde für die Messungen an einem Festkörper-NMR-Spektrometer MSL 200 der Fa. Bruker zu Pulver zerstoßen und in ein Probengefäß von 7 mm  $\text{ZrO}_2$ -Rotor gefüllt. Die weiteren Messbedingungen bei der Aufnahme des  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrums sind in der Tabelle 15 zusammengefasst.

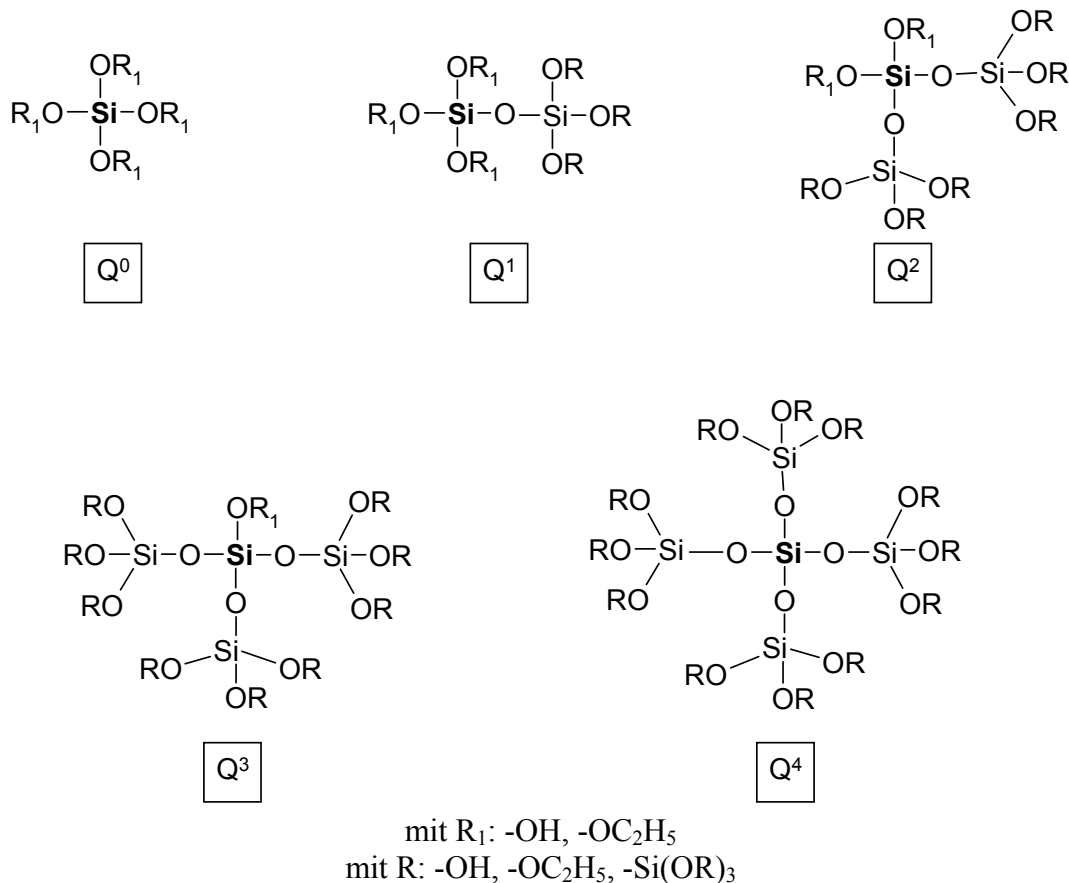
**Tabelle 15:** Allgemeine Messbedingungen bei der Aufnahme von  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren

Parameter	Wert
Magnetische Flussdichte	4,7 Tesla
Rotationsfrequenz	3000 Hz
Senderfrequenz	39,73 MHz
Externe Referenzierung	Q8M8 (Octakstrimethylsiloxo-octasilsesquioxan): $\delta$ (M) = 11,58 ppm (bezogen auf TMS)
Kreuzpolarisationssequenz	Pulsabstand 8 s, Kontaktzeit 5 ms
Anzahl der Scans	6099

Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 78 dargestellt. Es zeigt sich ein breiter Peak mit drei Schultern. Durch eine Computersimulation des Spektrums konnten die Schultern als einzelne Peaks dargestellt werden (s. Abbildung 78 rot, grün, gelb). Nach dieser Simulation wurde den Peak-Maxima jeweils ein Bindungszustand des TEOS zugeordnet. Bei der Kondensation des TEOS können fünf Zustände,  $Q^0$  bis  $Q^4$ , im NMR unterschieden werden. Dabei gibt die hochgestellte Zahl die Anzahl der ausgebildeten Siloxanbindungen (Si-O-Si Bindungen) an dem jeweiligen beobachteten Si-Atom an. Das heißt, dass ein Siloxan Molekül mit dem Bindungszustand  $Q^2$  zwei Si-O-Si Bindungen und zwei Si-OR Bindungen besitzt. Analog dazu sind in Abbildung 77 die verschiedenen Strukturelemente des TEOS mit den dazugehörigen Bezeichnungen dargestellt. Die Signalbereiche für die verschiedenen Siloxanbindungen  $Q^0$ - $Q^4$  sind in Tabelle 16 nach Georgi<sup>[75]</sup> aufgeführt.

**Tabelle 16:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen für  $\text{SiO}_2$  Gele ( $-\delta$  ppm auf TMS bezogen) nach Georgi<sup>[75]</sup>

$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
72-79	81-86	90-98	100-104	106-110

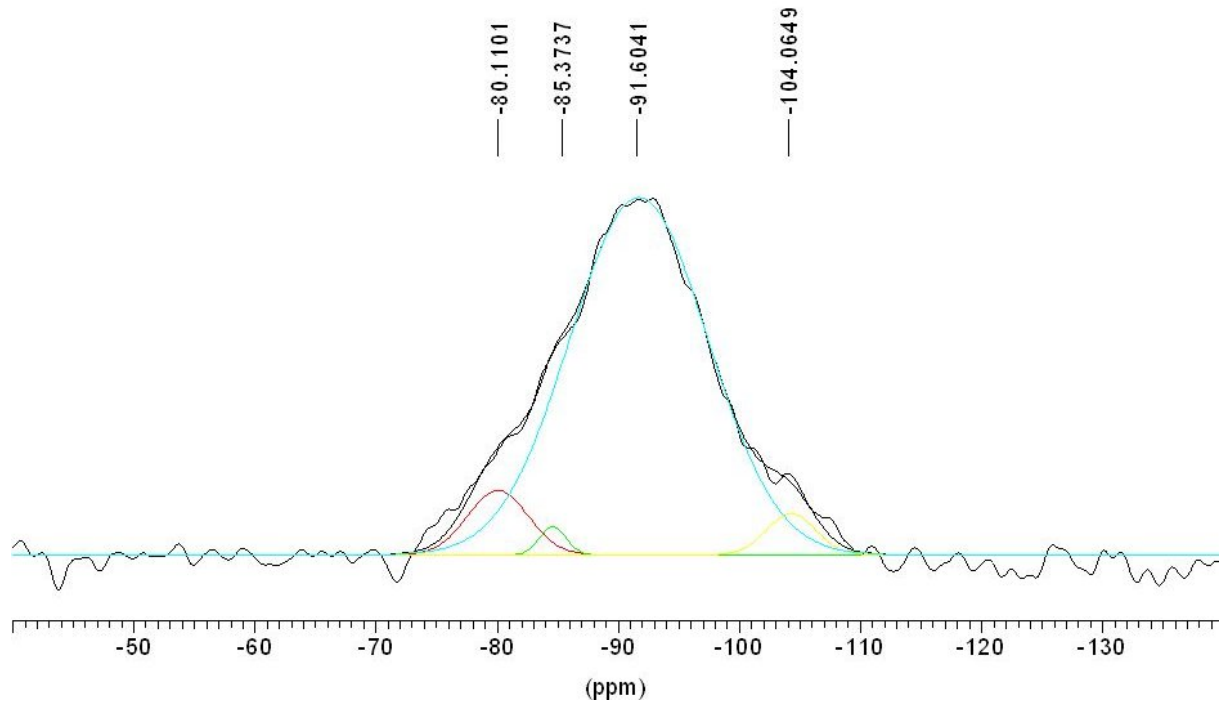


**Abbildung 77:** Bezeichnung Strukturelemente TEOS im NMR-Spektrum

Im aufgezeichneten Spektrum in Abbildung 78 konnten vier Strukturelemente des Typs Q<sup>0</sup> bis Q<sup>3</sup>, jedoch kein Q<sup>4</sup> nachgewiesen werden. Dies könnte an dem unterstöchiometrischen Einsatz des Wassers sowie der anschließenden vermehrten alkoholischen Kondensation bei der Synthese liegen. Daher konnten sich wahrscheinlich keine vollständig hydrolysierten Siloxane ausbilden, welche für ein Strukturelement Q<sup>4</sup> benötigt werden. Jedoch konnte bei Sequeira et.al.<sup>[111]</sup> durch den Einsatz von Heteropolysäuren als Katalysator in einem Cellulose-TEOS System hauptsächlich Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> Strukturelemente gebildet werden. Dies wird auf die Stärke der Säure sowie auf einen überstöchiometrischen Einsatz von Wasser zurückgeführt. Weiterhin ist zu erkennen, dass der breite Peak ein Maximum bei -91,60 ppm aufweist und dieser laut Tabelle 16 dem Bereich des Q<sup>2</sup> Strukturelementes (-90 bis -98 ppm) zugewiesen kann. Dies bedeutet, dass sich in dem Komposit ein Si-O-Si Netzwerk mit zweifacher Siloxanbindung (Q<sup>2</sup>) gebildet hat. Jedoch ist es nicht möglich zu unterscheiden, ob die organischen Reste des Siloxans einer OH-Gruppe, einer Ethoxygruppe entsprechen oder das Siloxan an der Cellulose angebunden ist. Die Problematik der organischen Reste der Siloxane kann ebenfalls auf die weiteren Strukturelemente Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup> und Q<sup>3</sup> übertragen werden.

**Tabelle 17:** Vergleich der Literatur mit den gemessenen  $^{29}\text{Si}$ -NMR Werten (in  $-\delta$  ppm)

$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	
80,11	85,37	91,6	104,07	<b>gemessen</b>
72-79	81-86	90-98	100-104	<b>Literatur<sup>[75]</sup></b>

**Abbildung 78:** Aufnahme eines  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrums eines TEOS-Cellulose Werkstoff

Durch die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper NMR könnte deutlich gezeigt werden, dass ein Si-O-Si Netzwerk aufgebaut wurde, wobei nicht geklärt werden konnte, ob die Siloxane an die Cellulose gebunden wurden oder diese nur umhüllen<sup>[111]</sup>. Weitere Analysenversuche mit  $^{29}\text{Si}$ -Flüssig-NMR sowie  $^{13}\text{C}$ -Flüssig-NMR konnten nicht durchgeführt werden, da die Cellulose infolge der Silylierung in den meisten Lösemitteln nicht mehr gelöst werden konnte. Somit konnte mit der NMR-Analyse nicht eindeutig eine Anbindung des Siloxans an die Cellulose nachgewiesen werden.

## 5.7 Versuche mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermoanalyse (DMTA)

Durch die Zugversuche konnte ein technisch sinnvoller Einsatzbereich für eine statische Belastung des Cellulosematerials bestimmt werden. Um weitere Eigenschaften, wie z.B. Aussagen über Relaxationsübergänge oder Phasenumwandlungen, zu ermitteln wurde eine Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse (DMTA) durchgeführt. Dazu wurden, wie in den vorherigen Zugversuchen, Zugstäbe als Probenkörper verwendet. Diese wurden aus 0,5 g Cellulose, 6,25 g TEOS und 0,54 g NaOH nach der Synthesevorschrift aus Kap. 5.5.4 hergestellt. Die Zugstäbe wurden bei den Messungen in einem einarmigen Biegeversuch bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Dehnung  $\varepsilon$  von  $\varepsilon = 0,06 \%$ , bezogen auf die Dicke, in einem Temperaturbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $220^{\circ}\text{C}$  untersucht.

### 5.7.1 Vergleich DMTA und temperierte Zugversuche

Aus den temperierten Zugversuchen konnte eine, auf die Zugfestigkeit bezogene, Thermostabilität von etwa  $120^{\circ}\text{C}$  ermittelt werden (s. Abbildung 76). Diese Thermostabilität konnte jedoch durch eine erste DMTA Untersuchung, wie in Abbildung 79 dargestellt, nicht bestätigt werden.

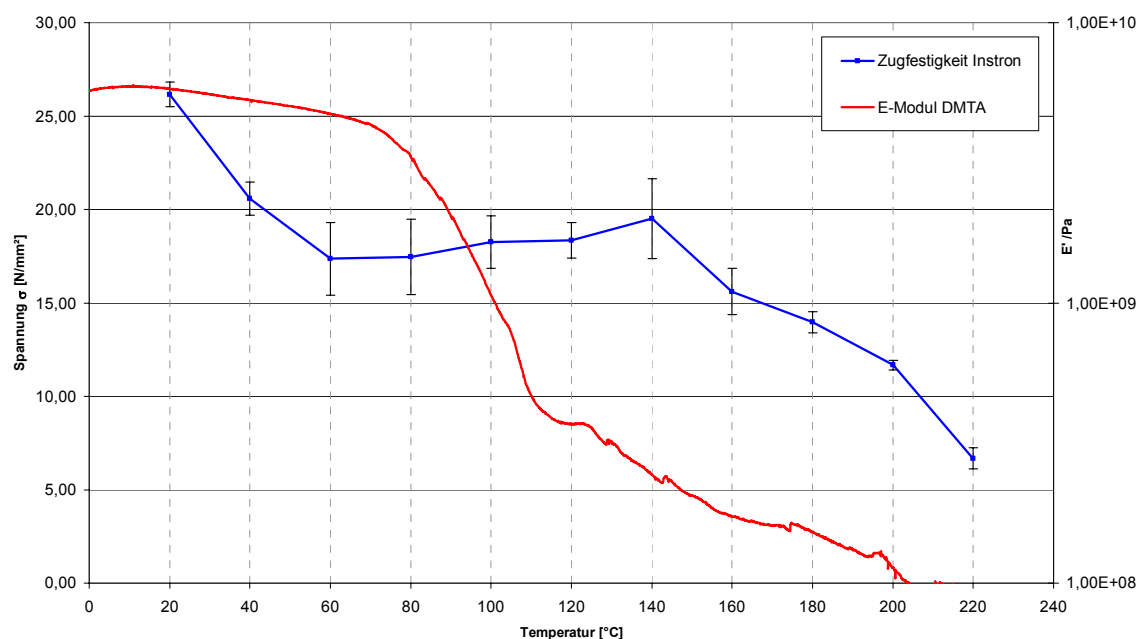
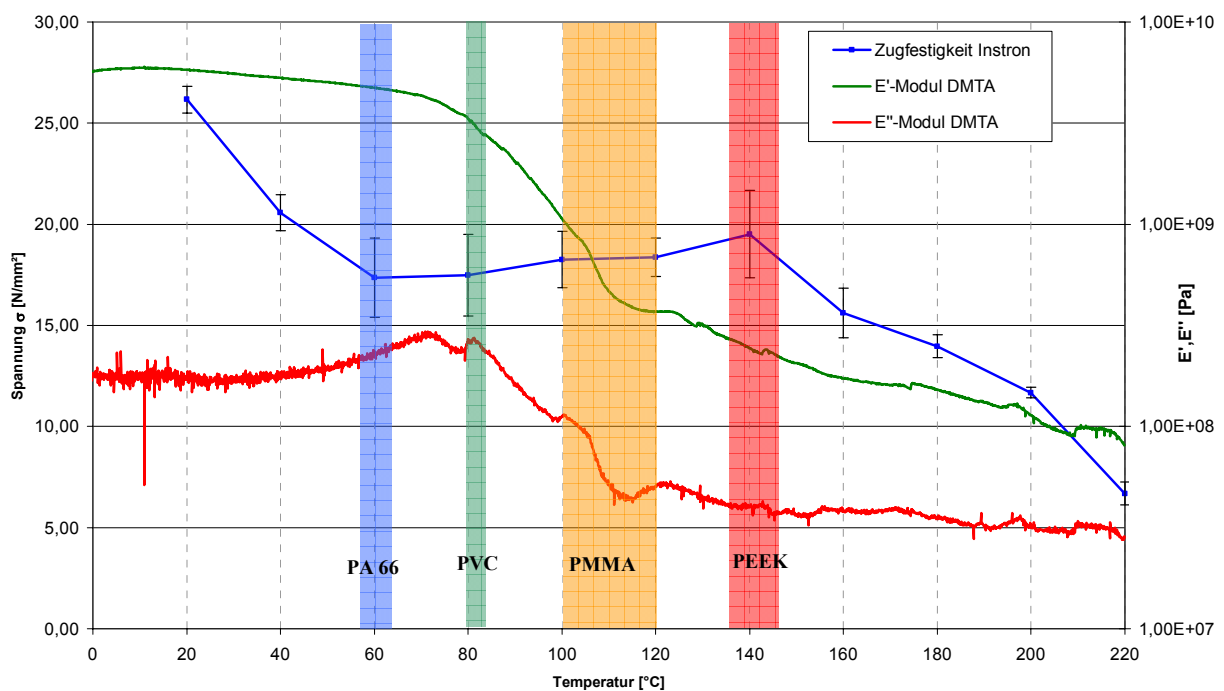


Abbildung 79: Vergleich Thermostabilität an den Zugversuchen (blau) und einer DMTA Messung (rot)

Durch diese Messung konnte eine Glasübergangstemperatur im Bereich von  $70^{\circ}\text{C} < T_G < 85^{\circ}\text{C}$  ermittelt werden, wobei das Material droht bei steigender Temperatur komplett zu versagen. Dabei zeigt die Zugfestigkeitskurve (Abbildung 79 blau) in einem Temperaturbereich von  $60^{\circ}\text{C} < T < 140^{\circ}\text{C}$  ebenfalls einen Bereich der Verschwächung, der sich allerdings nur durch eine hohe rel. Streuung für die einzelnen Zugstäbe ausdrückt. Durch die Messung mit der wesentlich empfindlicheren DMTA konnte dieser Bereich weiter spezifiziert werden, da die hohen rel. Streuungen exakt in dem Glasübergangsbereich der DMTA-Messung lagen und diese Werte dadurch miteinander korreliert werden konnten. In einer Gegenüberstellung (s. Abbildung 80) der DMTA-Messung mit den Glasübergangsbereichen gängiger Kunststoffe zeigt sich, dass das Material im Bezug auf die Glasübergangsbereiche durchaus mit einem PVC verglichen werden kann. Aber es zeigt sich auch der deutliche Unterschied zu dem Glasübergangsbereich eines Hochtemperaturkunststoffes wie etwa PEEK. Daher wurden im Weiteren die Thermostabilität, ohne Verlust der Festigkeit, untersucht und verbessert.

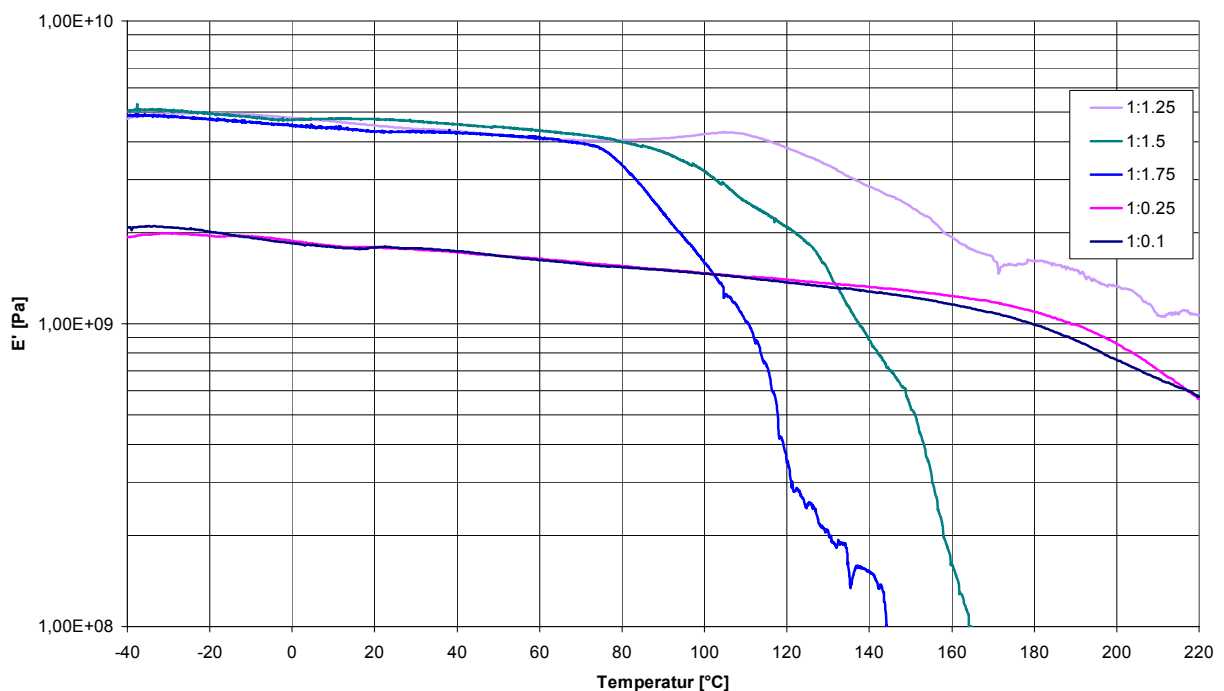


**Abbildung 80:** Vergleich der Glasübergangsbereiche von einigen Kunststoffen (blau: PA66; grün: PVC; gelb: PMMA; rot: PEEK; nach Zahradnik)<sup>[2]</sup> und den untersuchten Material



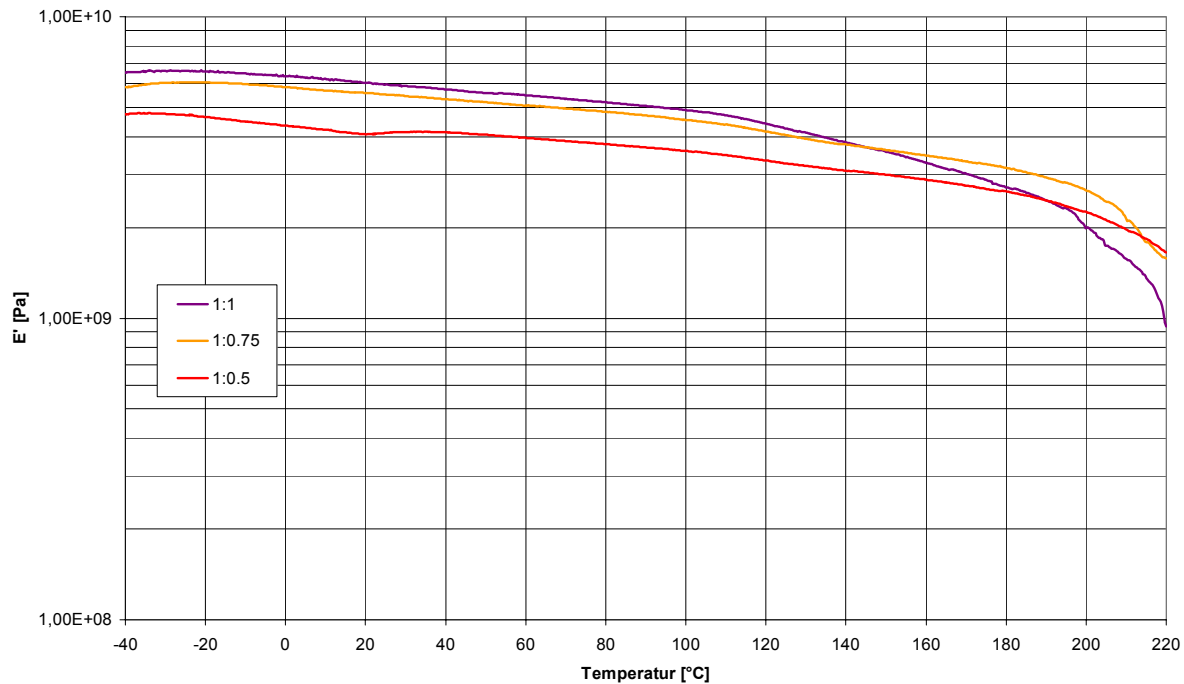
### 5.7.2 Molares Verhältnis TEOS:NaOH

Hierbei wurde das molare Verhältnis von TEOS zu NaOH in Hinblick auf die Temperaturstabilität untersucht. Dabei wurden jeweils 0,5 g Cellulose und 6,25 g TEOS für 2 h geschüttelt, bevor die NaOH-Lösung für 2 h eingerührt wurde. Die Gemische wurden anschließend in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h im Trockenschrank getrocknet. Die Messungen der Zugstäbe zeigte dabei ein ähnliches Verhalten wie die der Zugversuche in Abbildung 73 aus Kapitel 5.5.4. Wie in Abbildung 81 zu erkennen zeigen die Proben mit einem Verhältnis TEOS:NaOH größer 1:1 eine sehr schlechte Thermostabilität mit Verlust der Festigkeit ab ca. 80°C, wobei die Proben bei einem Verhältnis von 1:0,01 und 1:0,25 von Beginn an eine geringe Festigkeit (kleiner E'-Modul) aufwiesen, aber thermisch weitestgehend stabil blieben.



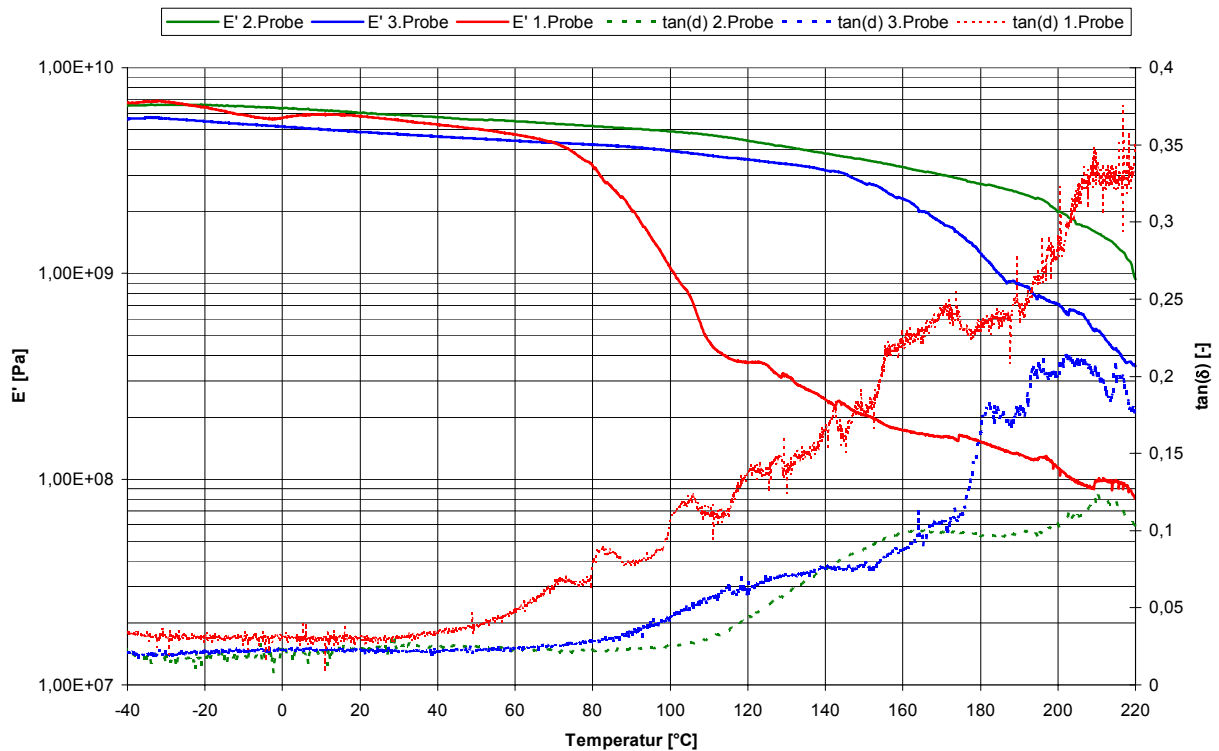
**Abbildung 81:** Vergleich der E-Module (Speichermodul E') verschiedener TEOS:NaOH Verhältnisse

Die Proben der TEOS: NaOH Verhältnisse von 1:0,5, 1:0,75 und 1:1 zeigten dahingegen eine hohe thermostabile Festigkeit (s. Abbildung 82). Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Zugversuchsmessungen aus Kap. 5.5.4, wobei die Festigkeiten der Proben bei 1:1 von 26,2 N/mm<sup>2</sup> auf 4 N/mm<sup>2</sup> bei 1:0,5 absanken (s. Abbildung 73).



**Abbildung 82:** Vergleich Speichermodule ( $E'$ ) TEOS:NaOH Verhältnisse 1:1, 1:0,75 und 1:0,5

Dies kommt zum einen durch die Art der Messung (stat. Zugversuch) zustande und zum anderen handelt es sich bei der Cellulose um ein natürliches chargenabhängiges Naturprodukt, welches immer einigen Schwankungen in seinen Eigenschaften unterliegt. Diese Variation der Eigenschaften kann die Kristallinität, den Polymerisationsgrad und damit den Substitutionsgrad der Fasern beeinflussen. Daher unterliegen die Messungen selbst bei der hier verwendeten reinen Cellulose gewissen Schwankungen, wodurch jedoch die Reproduzierbarkeit im Allgemeinen gegeben war. Dies konnte deutlich an DMTA-Messungen von drei identisch hergestellten Proben bei einer Zusammensetzung von TEOS:NaOH von 1:1 gezeigt werden. Es wurden jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h geschüttelt. Danach wurde 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und weitere 2 h geschüttelt. Im Anschluss an die Reaktionszeit wurden die Proben mit 50 kN gepresst und im Umluftofen bei 130°C für 24 h getrocknet. Aus den DMTA-Messungen in Abbildung 83 ist die Schwankung infolge des cellulosischen Materials zu erkennen. Die Probe 1 wurde für den Vergleich mit den Zugproben aus Abbildung 79 und die Probe 2 für die DMTA-Messung aus Abbildung 82 verwendet. Da die beiden Proben sehr unterschiedliche Temperaturstabilitäten erkennen ließen (s. Abbildung 83), wurde eine dritte Probe angefertigt, um die Tendenz der Temperaturstabilität abzuschätzen. Dabei zeigte sich, dass die Probe 1 eher als einen Ausreißer der Messungen betrachtet werden musste und das Verhältnis von TEOS:NaOH von 1:1 bis 1:0,5 sehr wohl Thermostabilität besitzt.



**Abbildung 83:** Vergleich von DMTA Messungen an Zugstäben mit TEOS:NaOH von 1:1

Jedoch blieb durch die neue Erkenntnis der Thermostabilität der Glasübergangsbereich des Cellulose-Produktes fast unverändert in dem Bereich von  $70^{\circ}\text{C}$  bis  $85^{\circ}\text{C}$ , wie an der  $\tan(\delta)$  Kurve der Messungen, in Form starken Anstieges, in Abbildung 83 zu erkennen ist.

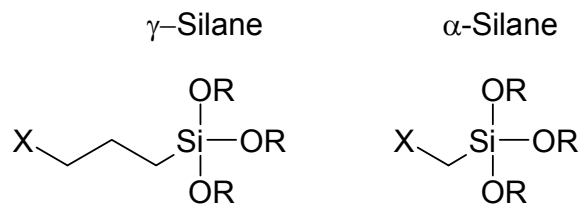
Aber nicht nur die Variationen der Eigenschaften der Cellulose stellten ein Problem dar, sondern auch die Härte des Materials. Analog zum Stahl waren die sehr harten Proben (hohes E-Modul) auch sehr spröde, wodurch eine geringe Schlagzähigkeit und eine schneller Bruch des Materials einhergehen. Um dieses spröde Verhalten, d. h. die Schlagzähigkeit des Materials zu verbessern, müsste ein Spacer mit organischem Rest in das silikatische Gerüst eingebracht werden. Ob dieser Spacer einzeln oder mit anderen Silanen kombiniert werden kann bzw. muss wurde in weiteren Versuchen untersucht.

### 5.7.3 System Cellulose und organofunktionelle Silane

Als Spacer sind nur Silane mit einem organischen Rest, welcher mindestens über drei Kohlenstoffatome verfügt (s. Abbildung 84), in Betracht gekommen, da Silane mit einer Methylenbrücke, so genannte  $\alpha$ -Silane, zu reaktiv sind und in Gegenwart von Wasser sofort hydrolysieren. Daher werden diese  $\alpha$ -Silane vorwiegend in schnellhärtenden Klebstoffen eingesetzt. Die hier verwendeten organofunktionellen Silane (s. Abbildung 85) wurden dabei durch ihre spezifischen Eigenschaften im Bezug auf eine Derivatisierung und aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit ausgesucht.  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) ist durch seinen Aminrest sehr gut für kovalente Bindungen an organisch/anorganischen Materialien bzw. Oberflächen bekannt. Des Weiteren wäre die Propylenbrücke für die Erhöhung der Schlagzähigkeit geeignet. Weiterhin wurde  $\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) ausgewählt, da der Glycidoxypropylrest mit seiner Epoxygruppe drei mögliche Anbindungen eingehen kann, indem sich der Epoxyring öffnet und mit der Cellulose, dem TEOS oder sich selber reagiert und somit multifunktionelle Vernetzungseigenschaften besitzt. Mit Isobutyltrimethoxysilan (IBTMS) wurde ein organofunktionelles Silan mit einer längerkettigen Alkylbrücke verwendet, um eventuell einen Einfluss der Kettenlänge auf das dynamisch-mechanische Thermoverhalten zu erhalten. Aus der Gruppe der ungesättigten Organosilane wurde das Vinyltrimethoxysilan (VTMOS) und  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS) mit einbezogen, da diese durch ihre organischen Reste copolymerisieren oder Propfreaktionen an den OH-Gruppe der Cellulose oder dem Ethylrest des TEOS durchführen können. Als letztes wurde ein nichtfunktionelles Organosilan, das Hydroxytriphenylsilan (HTPS) ausgesucht, da es wegen seiner hydrophoben Eigenschaften in der Industrie eingesetzt wird. Ein Nachteil dieses Silan ist allerdings seine Molekülgröße, welche es eventuell an der Derivatisierung der Cellulose hindern könnte. Zuerst wurden die Silane in demselben Cellulose-Silan Verhältnis wie bei den TEOS Versuchen mit der Cellulose zur Reaktion gebracht.

**Tabelle 18:** Einsatzmengen der verschiedenen Silane

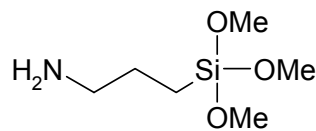
Stoff	Mg [g/mol]	Masse m [g]	Stoffmengen n [mol]
Cellulose	162	0,5	0,003
Wasser (NaOH 20%)	18	0,54	0,030
APTMS	179	5,38	0,030
GPTES	278	8,35	0,030
HTPS	276	8,29	0,030
IBTMS	178	5,35	0,030
MPTS	290	8,70	0,030
VTMOS	148	4,45	0,030



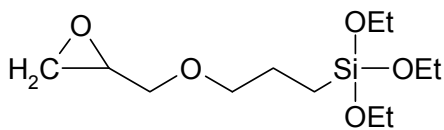
mit z.B. R: —CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw.

X: funktionelle Gruppe, z.B. Amino, Glycidoxy, Methacryloxy

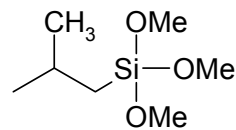
**Abbildung 84:** Struktur  $\alpha$ - und  $\gamma$ -organofunktionelle Silane



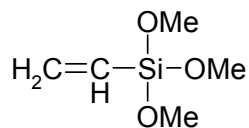
$\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS)



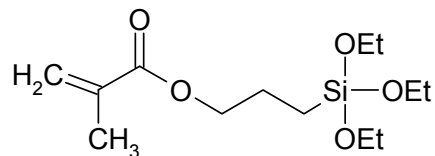
$\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES)



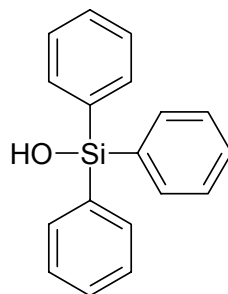
Isobutyltrimethoxysilan (IBTMS)



Vinyltrimethoxysilan (VTMOS)



$\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS)



Hydroxytriphenylsilan (HTPS)

**Abbildung 85:** Strukturformel der verwendeten organofunktionellen Silane

### 5.7.3.1 Vinyltrimethoxysilan (VTMOS) und $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS)

Zuerst wurden die ungesättigten Silane VTMOS und MPTS für die Derivatisierung der Cellulose untersucht. Dabei wurden zu 0,5 g Cellulose zum einen 4,45 g VTMOS und zum anderen 7,45 g MPTS für 2 h eingerührt. Im Anschluss daran wurde jeweils 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und weitere 2 h gerührt. Jedoch stellte sich bei dem Pressversuch heraus, dass die Cellulose mit VTMOS zu einem hochviskosen Medium umreagiert war und während der Druckaufgabe sich die Matrix mit dem austretenden Gemisch verkantete. Bei wiederholten Pressversuchen, war es nicht möglich dieses Gemisch in eine Zugstabform zubringen. Daher wurde in einem weiteren Versuch das Gemisch in einer rechteckigen Pressmatrix mit einer Presskraft von 150 kN zu einem Pressling verarbeitet. Um diesen Versuch mit dem in der Zugstabmatrix zu vergleichen, entsprach der dabei auftretende Pressdruck von 250 N/mm<sup>2</sup> exakt dem in der Zugstabmatrix. Der Pressling wurde danach bei 130°C für 24 h in einem Unluftofen getrocknet. Für die DMTA-Messung wurde mit einer Diamantsäge eine Probe von 3,5 x 1,93 mm herausgetrennt. In Abbildung 86 ist die Messung dargestellt, und es ist zu erkennen, dass das E'-Modul der Probe am Anfang um eine Größenordnung niedriger lag, als bei einer TEOS Probe.

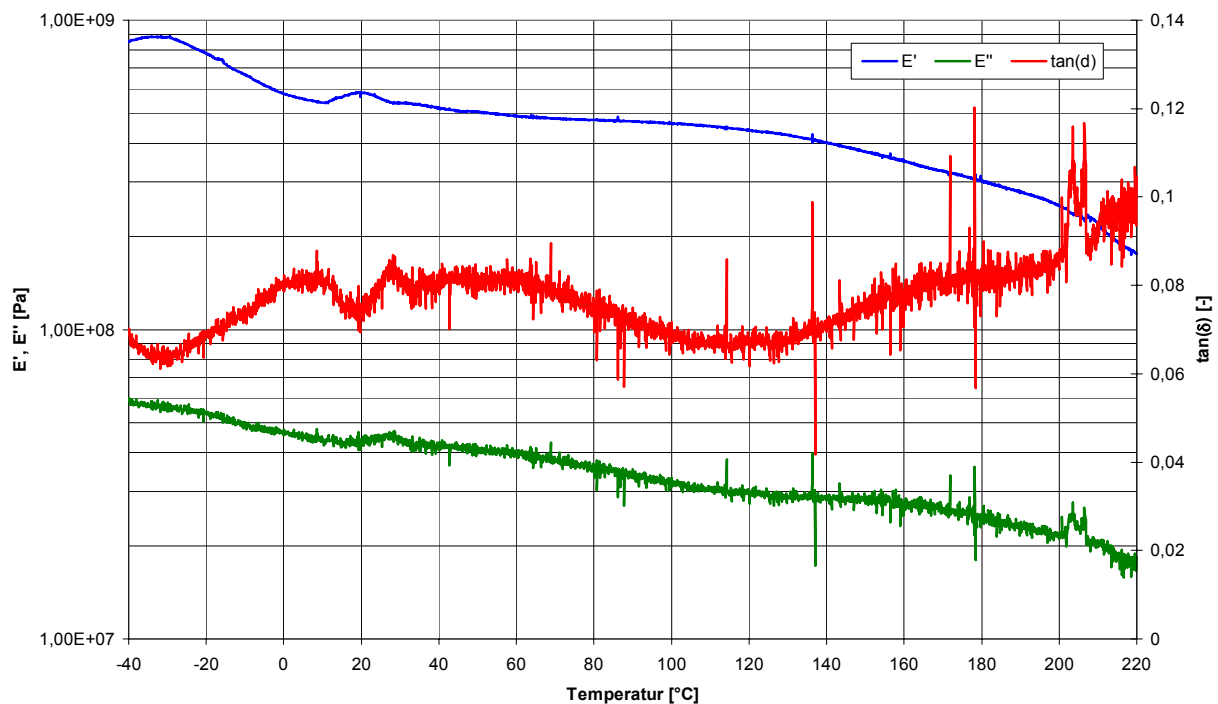


Abbildung 86: DMT-Messung des Systems Cellulose-VTMOS

Weiterhin kann eine Anbindung des VTMOs an das TEOS Gerüst vermutet werden, da das Verlustmodul ( $E''$ ), wegen des organischen Restes, deutlich niedriger als bei der reinen TEOS-Probe ausfiel. Doch trotz dieser Anbindung begann das Material schon kurz nach dem Start der Messung stark abzubauen, was deutlich an der steigenden Kurve des  $\tan(\delta)$  mit dem Maximum um  $15^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  (s. auch  $E'$ ,  $E''$ ) zu erkennen ist. Bei etwa  $110^\circ\text{C}$  begann die Probe mit ihrem endgültigen Abbau, welcher bis zum Ende der Messung beibehalten wurde. Durch die geringe Festigkeit, das schlechte thermische Verhalten und den großen Schwierigkeiten beim Pressen wurde im Weiteren von VTMOs als Derivatisierungsmittel abgesehen.

Im Gegensatz zum VTMOs konnte bei dem Versuch mit MPTS weder eine Zugstab, eine rechteckige noch eine runde Probe hergestellt werden. Das Reaktionsgemisch wurde bei jedem Pressvorgang aus den Matrizen gepresst oder ließ sich bei zu geringem Pressdruck nicht mehr entformen. Um diese Problematik zu umgehen, wurde dem Reaktionsgemisch vor dem Pressen 1 g Epoxydharz L20 (R&G GmbH) sowie 0,25 g Härter EPH 161 (R&G GmbH (VE 3261)) hinzugefügt und 20 min verrührt. Trotz dieses Epoxydharzes war es jedoch nicht möglich eine zum Vermessen geeignete Probe herzustellen. Daher konnte zu diesem System nur die Aussage getroffen werden, dass es sich für eine Derivatisierung der Cellulose im Sinne der Arbeit nicht eignete.

### 5.7.3.2 $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) und Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES)

Bei dem System Cellulose APTMS wurde von der Annahme ausgegangen, dass sich die Cellulose mit dem Silan über den Aminrest verbindet und die Methoxygruppen über Hydrolyse und Kondensation mit anderen APTMS-Silanolen vernetzt. In der Synthese der Proben mit 0,5 g Cellulose und 5,38 g APTMS traten analog zu dem System mit MPTS Pressprobleme auf. Dabei drückte sich das Cellulosegemisch aus den Matrizen, da infolge der Reaktion die Cellulosefasern keine Struktur mehr erkennen ließen, sondern nur noch eine watteähnliche kurzkettinge Lösung ergab. Daher wurde wiederum 1 g des Epoxydharzes L20 mit 0,25 g Härter EPH 161 vor dem Pressvorgang für 20 min eingerührt. Dieses Gemisch konnte anschließend mit 50 kN gepresst aber infolge des Harzes vorerst nur für 2 h bei 80° getrocknet werden, da höhere Temperaturen den Epoxydharz strukturell schwächen würde.

Um zu zeigen, dass der Epoxydharz nur mechanisch und nicht thermisch auf die Proben einwirkt, musste der Epoxydharz für sich in der DMTA vermessen werden. In Abbildung 87 ist die gemessene Probe von dem System Cellulose-APTMS-L20 dargestellt und es ist deutlich der Abbau des Materials ab 20°C anhand der Peaks der  $E''$ - (rot) und  $\tan(\delta)$  Kurve (rot) zu erkennen.

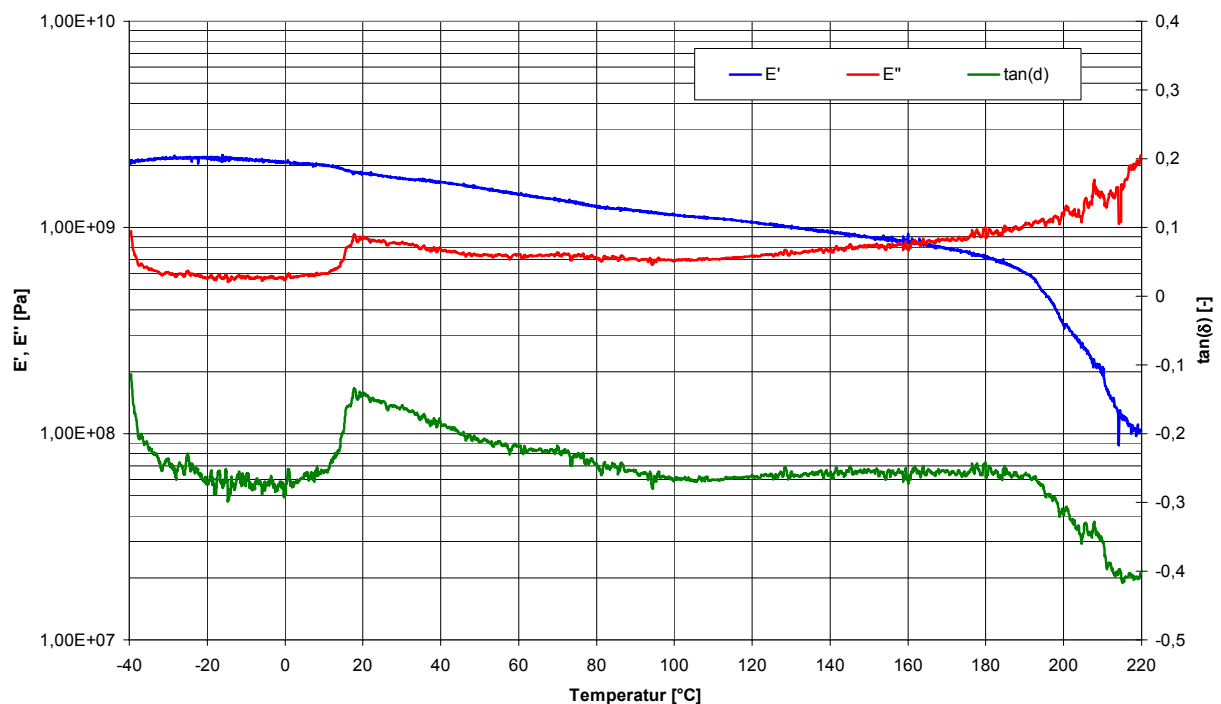
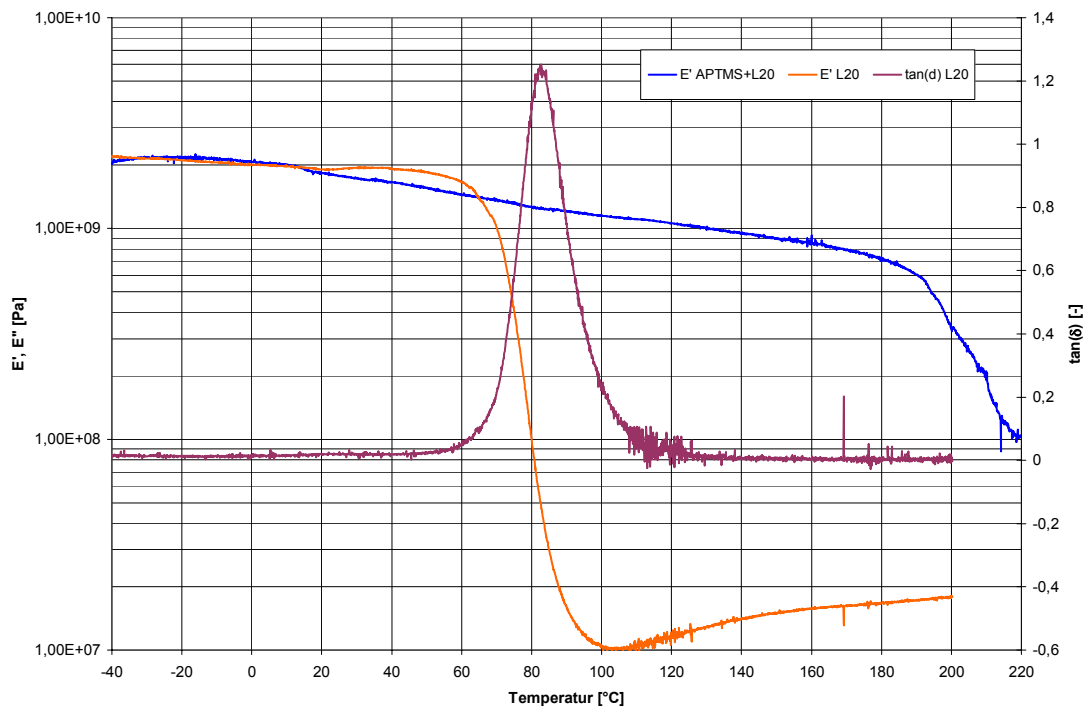


Abbildung 87: DMTA-Messung des Systems Cellulose-APTMS-L20 Epoxydharz



Ab ca. 180°C beginnt die Probe sich zu zersetzen wobei der Speichermodul der Probe über den gesamten Temperaturbereich um eine ganze Größenordnung absinkt. Eine Anbindung des APTMS an die Cellulose oder TEOS kann nicht direkt bestimmt werden, da der Verlustmodul infolge des Harzes keinen eindeutigen Verlauf zeigt. Durch den Vergleich in Abbildung 88 der Cellulose- APTMS-L20 Probe mit dem Speichermodul  $E'$  und dem  $\tan(\delta)$  des reinen Epoxydharzes, ist eindeutig das thermische Versagen des Epoxydharzes bei 80°C an dem  $\tan(\delta)$  (violett) und dem  $E'$ -Modul (orange) zu erkennen.

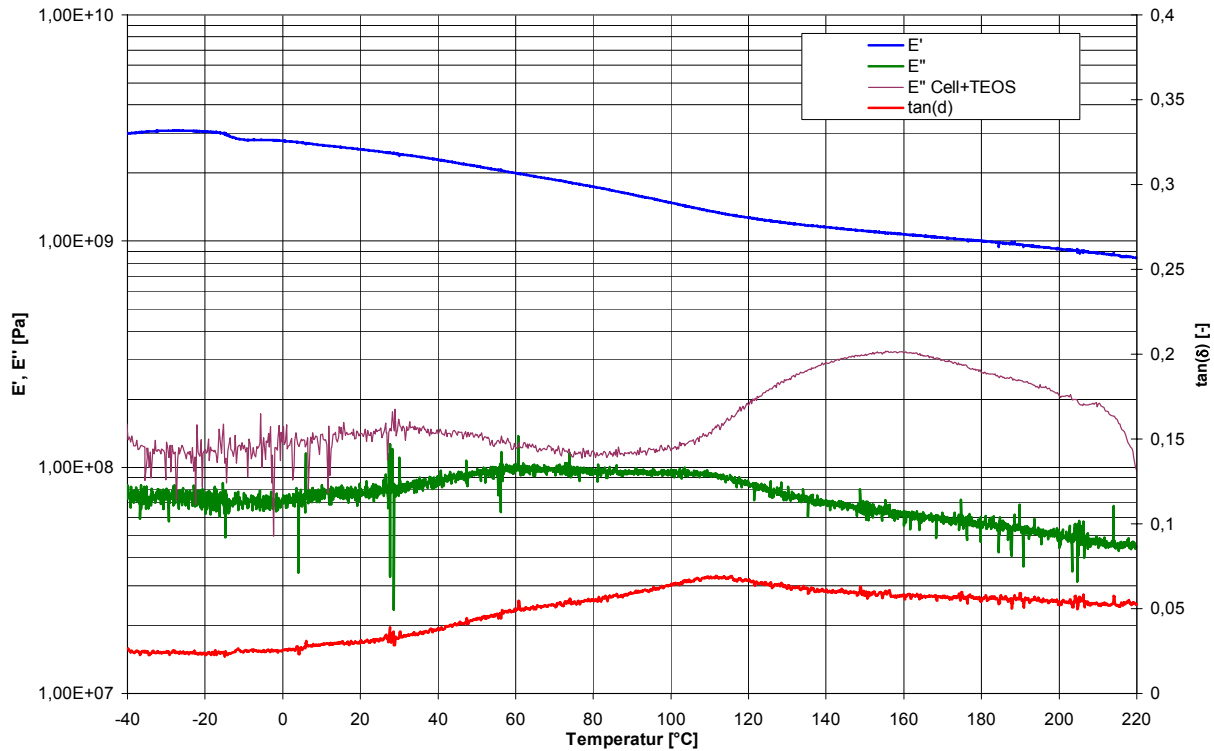


**Abbildung 88:** Vergleich Messung APTMS+L20 und reines L20 Epoxydharz

Lediglich die mechanische Stabilität wird sich infolge des Harzes erhöht haben, da die  $E'$ -Kurve der Probe mit der des reines Harzes bis etwa 18°C nahezu übereinstimmt. Somit konnte ein thermischer Einfluss des Harzes auf die silylierte Cellulose ausgeschlossen werden und als mechanische Verstärkung von strukturschwachen Proben verwendet werden.

Für das System Cellulose-GPTES wurde 0,5 g Cellulose mit 8,35 g GPTES für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 Gew-%) weitere 2 h gerührt. Während dem Pressvorgang drückte sich das Gemisch abermals aus der Matrix, so dass eine weitere Probe mit L20 Epoxydharz angefertigt werden musste.

Gegenüber den vorherigen Systemen ergab dieses eine erstaunlich hohe Festigkeit sowie eine gute thermische Stabilität (s. Abbildung 89).



**Abbildung 89:** System Cellulose-GPTES-L20 mit Vergleich der E''-Module Cellulose-TEOS-Probe

Das E'-Modul sank in dem kompletten Temperaturbereich von ca. 3 GPa auf nur 0,85 GPa ab und zeigte dabei keine große Schwächungen. Weiterhin konnte durch das Verlustmodul (E'') eine Anbindung des GPTES an die Cellulose oder dem TEOS Gerüst nachgewiesen werden, da das E''-Modul deutlich niedrigere Werte erzielte als das einer reinen Cellulose-TEOS Probe (violett). Dies kommt durch die verbesserten viskosen Eigenschaften des Propylrestes des GPTES zustande, da dieser die Schwingungen und Energien, die auf das Material einwirken, besser aufnehmen und umwandeln (Wärme) kann. Die Annahme der Thermostabilität wurde durch den Verlauf der tan(δ) Kurve bestätigt, welcher zwar einen kleinen Peak bei 110°C aufwies, dieser aber nur einen leichten Abbau bzw. Umstrukturierung der Probe andeutete. Bei Temperaturen  $T > 120^{\circ}\text{C}$  stabilisierte sich die Probe wieder und zeigte nur mechanische Ermüdungserscheinungen, da die tan(δ) Kurve nur noch leicht mit dem E''-Modul linear abfiel und keine Peaks mehr aufzeigte.

Dies könnte zum einen an den drei erwähnten Anbindungsmöglichkeiten der Epoxygruppe des GPTES an das Cellulose-TEOS Gerüst liegen und zum anderen an einer möglichen Bindung zwischen dem GPTES, dem Harz und der ungebundenen Cellulose. Durch die Anbindung an den Harz resultiert die hohe Festigkeit des Materials, aber die Thermostabilität kann

nur durch die Bindung an die Cellulose oder durch die hohe Eigenvernetzung des GPTES mit einem silikatischen Gerüst um oder an die Cellulose bewirkt werden<sup>[112]</sup>.

### 5.7.3.3 Hydroxytriphenylsilan (HTPS) und Isobutyltrimethoxysilan (IBTMS)

In dem System Cellulose-HTPS lagen beide Edukte in fester Form vor. Aus diesem Grund wurde zunächst 8,29 g HTPS in 7 g Ethanol aufgelöst und danach 0,5 g Cellulose hinzugefügt und 2 h geschüttelt. Nach der Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) wurde das Gemisch weitere 2 h geschüttelt. Im Anschluss wurde das Material in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und analog zu den Proben mit dem Epoxydharz bei 80°C 18 h getrocknet. Die DMTA-Messung (s. Abbildung 90) der Probe zeigte ein Material mit relativ hoher Festigkeit (ca. 1 GPa) und einer Thermostabilität bis zu einer Temperatur von 75°C. Jedoch ab einer Temperatur von ca. 80°C begann sich die Probe zu verschwächen, wobei der Hauptzersetzungspunkt bei etwa 135°C lag (s. Abbildung 90 tan( $\delta$ )-Peak). Danach nahm die Festigkeit der Probe rapide mit steigender Temperatur ab und würde womöglich bei Temperaturen über 220°C völlig verbrennen.

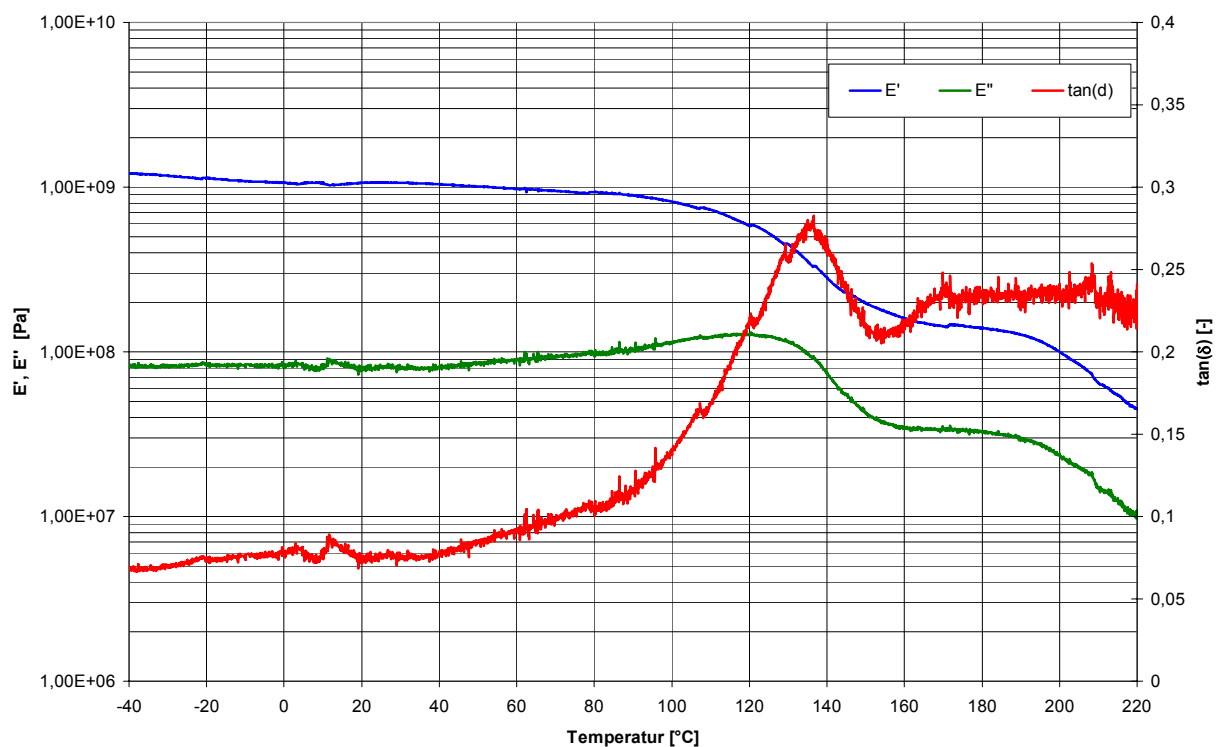
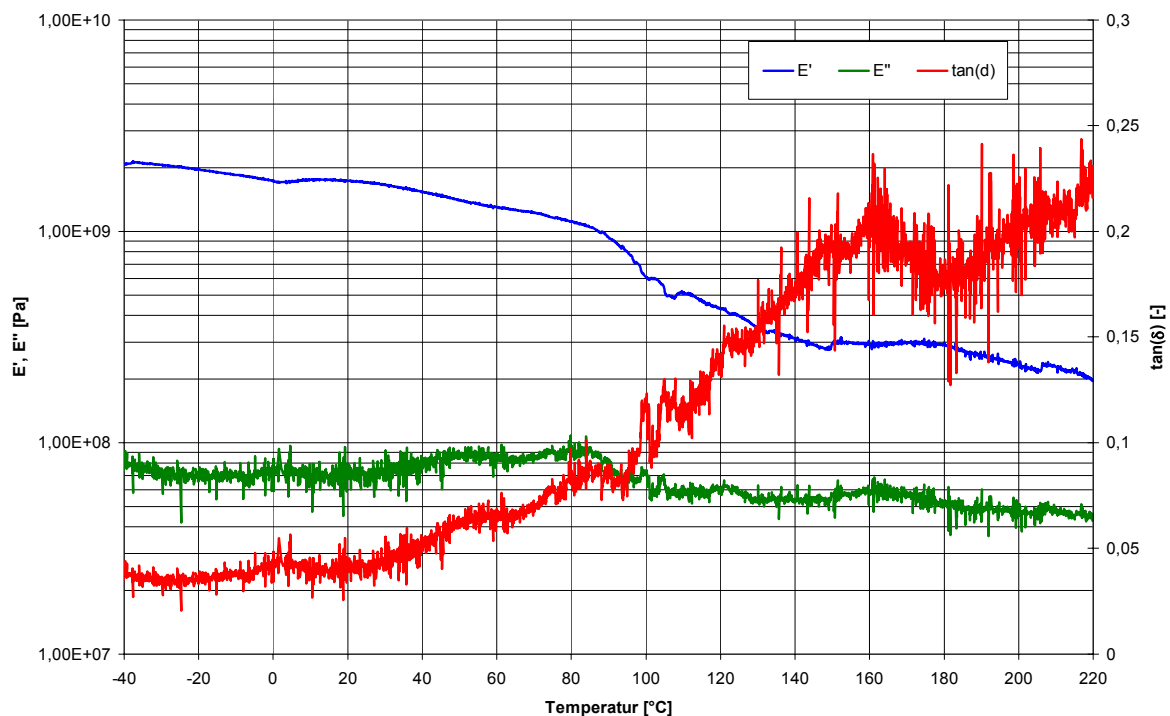


Abbildung 90: DMTA-Messung am System Cellulose-HTPS

Die geringe Thermostabilität wurde sehr wahrscheinlich durch die schlechte Vernetzbarkeit von HTPS und infolge einer Nichtderivatisierung durch die Molekülgröße des Silans hervorgerufen. Aus diesen Gründen sollte Hydroxytriphenylsilan nicht für die Derivatisierung und zur Thermostabilität der Cellulose herangezogen werden.

Mit dem System Cellulose - Isobutyltrimethoxysilan sollte ein Einfluss der Brückenkettenlänge des organischen Restes untersucht werden. Für die Proben wurden 0,5 g Cellulose mit 5,35 g IBTMS für 2 h geschüttelt und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Da sich die Cellulose infolge des IBTMS nicht mehr pressen ließ, wurde 1 g Epoxidharz L20 und 0,25 g Aminhärter EPH 161 vor dem Pressen hinzugefügt und für 20 min verrührt. Die gemessene Probe zeigte dabei eine sehr geringe Thermostabilität und fing nach etwa 100°C an sich zu zersetzen (s. Abbildung 91).



**Abbildung 91:** DMTA-Messung von dem System Cellulose-IBTMS-L20

Dabei ist zu erkennen, dass der Prozess der Verschwächung schon bei ca. 35°C begonnen hat und bei etwa 80°C, durch einen steilen Anstieg der  $\tan(\delta)$ -Kurve (Peak  $E''$ -Modul) markiert, zur Zersetzung führte, wobei diese bis zum Ende der Messung bei 220°C beibehalten wurde. Dies führt zu dem Schluss, dass bei C-Atomen  $>C_3$  (Brücke) am Silan zu einer schlechteren Thermostabilität führt. Daher und durch die Probleme bei den Pressversuchen, sollte Isobutyltrimethoxysilan nicht für den gedachten Schutz der Cellulose ausgewählt werden.

### 5.7.3.4 Vergleich der Systeme Cellulose - organofunktionelle Silane

Werden die Versuche der organofunktionellen Silane miteinander verglichen, so kann eine gewisse Tendenz der Silane erstellt werden. In Abbildung 92 sind die einzelnen Versuche sowie zusätzlich ein Versuch des Systems Cellulose:TEOS dargestellt.

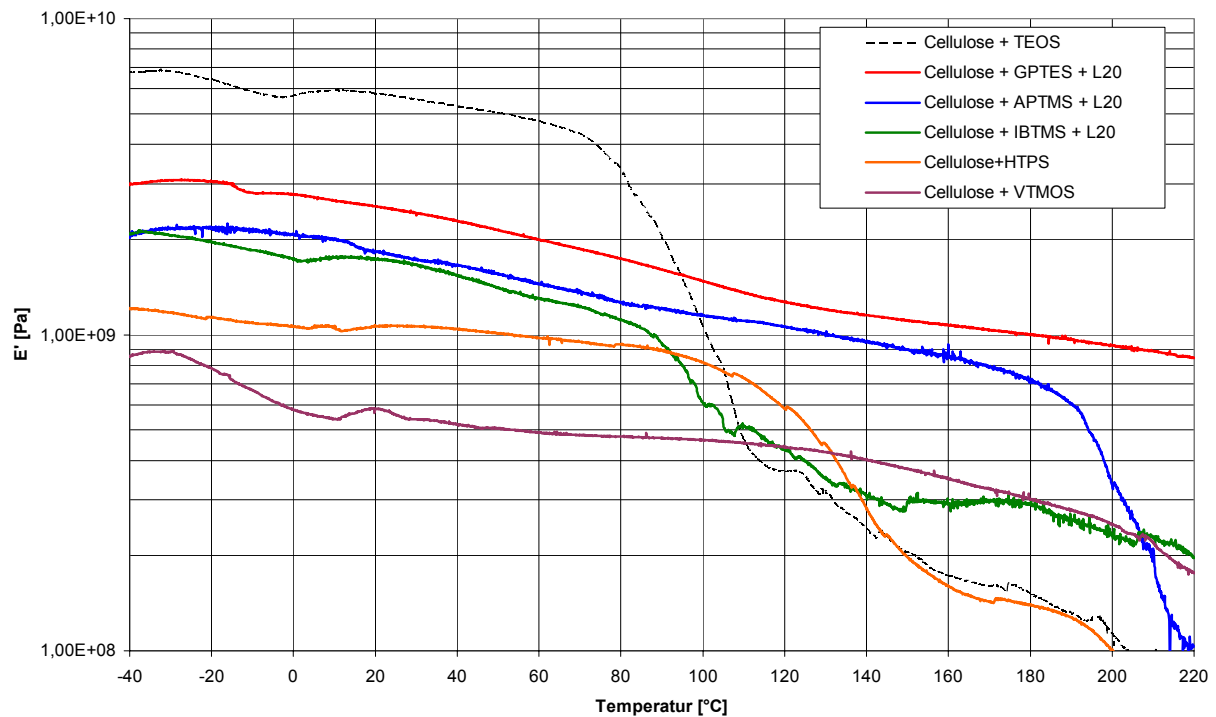


Abbildung 92: Vergleich der bisherigen Systeme

Es sind deutlich die verschiedenen Festigkeiten und die Temperaturstabilitäten der einzelnen Systeme zu erkennen. Dabei zeigte der Versuch des Systems Cellulose-GPTES die günstigsten Eigenschaften für eine Derivatisierung und Schutz der Cellulose, da das System über keine klaren Zersetzungspunkte verfügte und von allen eingesetzten organofunktionellen Silanen die vielfältigsten Bindungsmöglichkeiten des organischen Restes besaß. Die weiteren Silane, angefangen mit IBTMS über HTPS bis zum APTMS, zeigten jeweils einen Bereich der den Beginn ihrer Zersetzung markierte. Nur der Versuch mit VTMS besaß, neben dem von GPTES, keinen ausgeprägten Zersetzungspunkt, sondern nur einen durchgehenden Abfall der Festigkeit. Abschließend kann durch die Versuche mit den organofunktionellen Silanen das GPTES als ein weiteres Derivatisierungsmittel der Cellulose eingesetzt werden. Um das Pressverhalten der Proben und eventuell die Festigkeit zu verbessern sollte ein ternäres System aus Cellulose-TEOS-GPTES untersucht werden, um die Eigenschaften der einzelnen Systeme zu kombinieren.

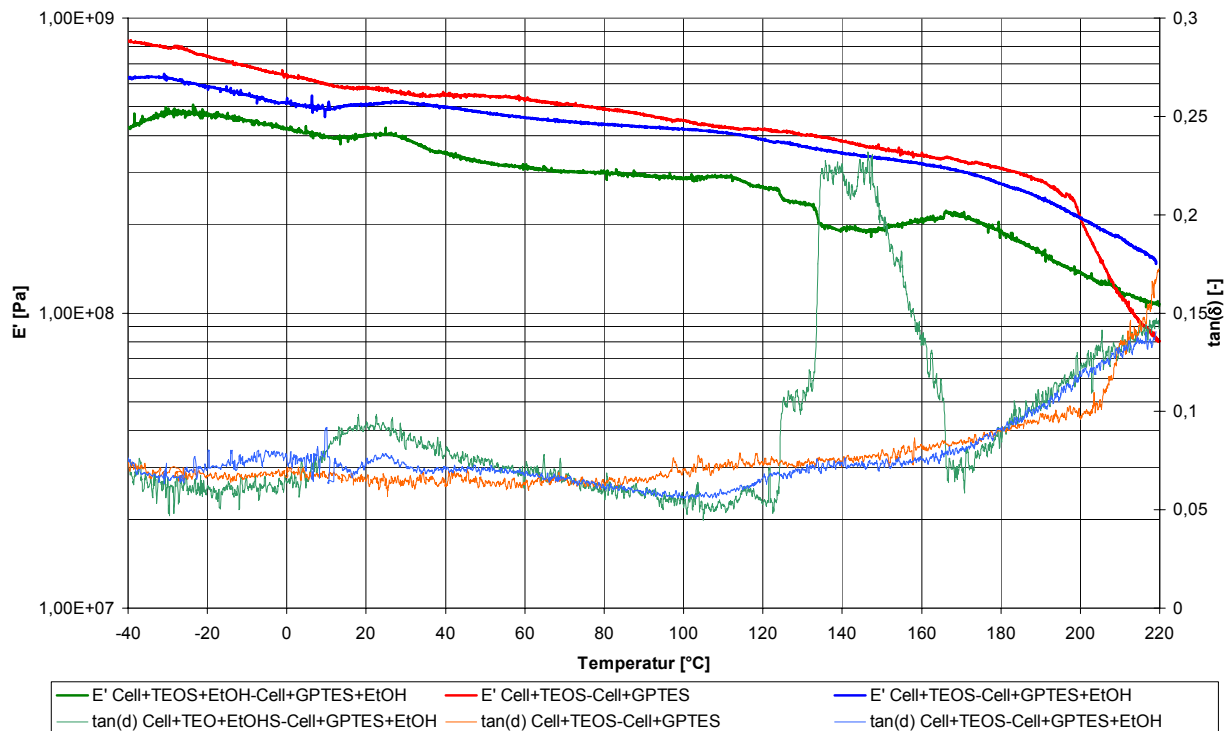
## 5.8 System Cellulose-TEOS-GPTES

Aus den Versuchen des Systems Cellulose-GPTES ist bekannt, dass sich die Cellulose nicht mit GPTES alleine verpressen ließ. Daher wurden zwei Möglichkeiten des Systems Cellulose-TEOS-GPTES in Erwägung gezogen. Zum einen wurde die verwendete Masse an Cellulose jeweils zur Hälfte zu TEOS und GPTES hinzugefügt, gerührt und danach miteinander vermischt und zum anderen wurde die gesamte Cellulose entweder mit TEOS oder mit GPTES zuerst derivatisiert und anschließend mit dem übrigen Silan vermischt.

### 5.8.1 System Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES

In diesem System wurde die Cellulose mit beiden Silanen getrennt derivatisiert und anschließend vor dem Pressen vermischt. Dabei wurden 0,25 g Cellulose mit 3,125 g TEOS sowie 0,25 g Cellulose mit 4,175 g GPTES getrennt für 2 h verrührt. Danach wurde zu dem Cellulose-TEOS Gemisch 0,27 g NaOH (20 %) hinzugefügt und für 2 h gerührt. Kurz vor dem Vermischen der beiden Reaktionsmaterialien wurde zu Cellulose-GPTES ebenfalls 0,27 g NaOH (20 %) hinzugefügt und für 5 min eingerührt. Das nun aus Cellulose-TEOS-GPTES bestehende Material wurde in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und die feuchte Probe im Umluftofen bei 80°C für 18 h getrocknet. In weiteren Versuchen wurde zu der Cellulose-GPTES Reaktion sowie später zu beiden Reaktionen 1 g Ethanol hinzugefügt und nach 2 h Rührzeit analog zu den vorhergehenden Versuchen verarbeitet.

Das System Cellulose-TEOS-Ethanol mit anschließender Zugabe von Cellulose-GPTES konnte nicht gepresst werden, da infolge des Ethanols das Cellulose-TEOS Gemisch zu schnell abreagierte. Daher wurde im weiteren Schritt das Ethanol zu der GPTES Reaktion hinzugefügt. Die resultierende Probe (blau) zeigte in der DMTA-Messung in Abbildung 93 eine eher niedrige Festigkeit unter 1 GPa und eine stetige Verschwächung über den gesamten Temperaturbereich. Dabei konnte jedoch keine genaue Phasenänderung durch einen Peak in der  $\tan(\delta)$  Kurve nachgewiesen werden. Deutlicher fiel die DMTA-Messung der Probe mit Ethanol in beiden Reaktionen aus (s. Abbildung 93 grün). Die Festigkeit war nochmals niedriger als zuvor und es konnten zwei Zersetzungspunkte markiert werden. Die erste Zersetzung begann bei etwa 120°C und die zweite bei ca. 170°C jeweils mit einem starken Anstieg bzw. Peak in der  $\tan(\delta)$  Kurve zu erkennen.



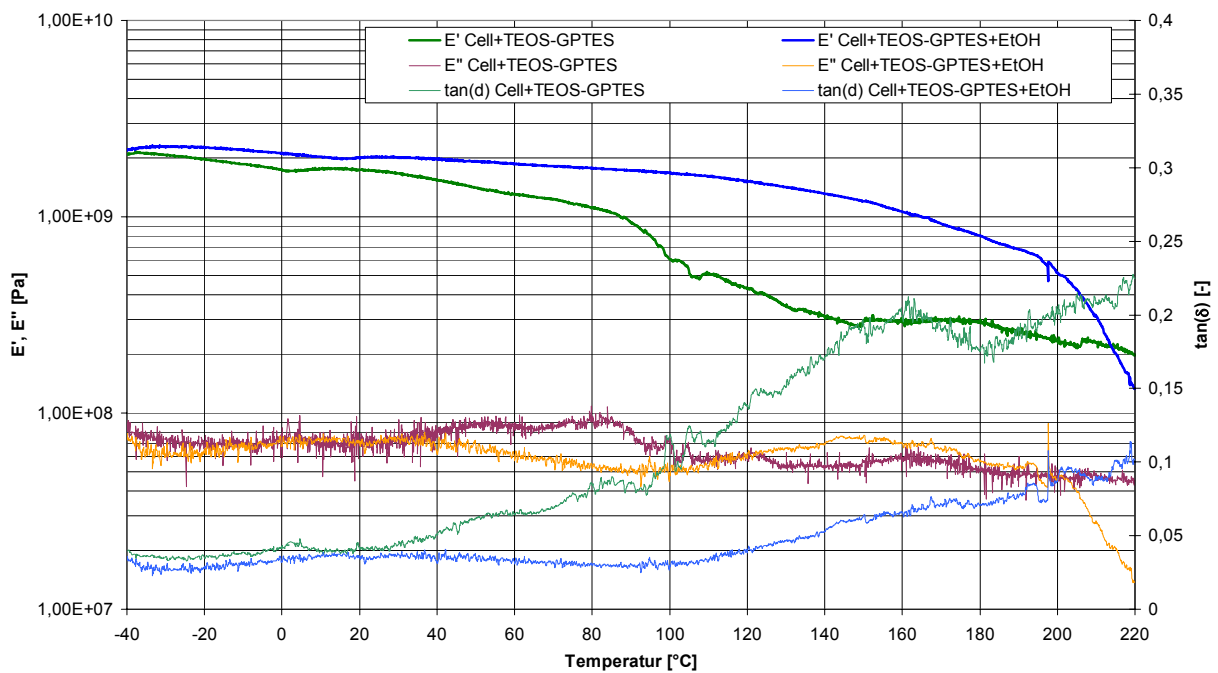
**Abbildung 93:** Vergleich Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES Systemen mit/ohne Ethanol

Einen Ansatz für das schlechte Ergebnis dieser Messung ergab sich aus dem schnellen Abreagieren des Cellulose-TEOS-Ethanol Gemisches. Denn das Reaktionsgemisch agglomerierte nach kürzester Zeit und wurde nur durch die Zugabe der doch erheblichen Masse an Cellulose-GPTES-Ethanol aufgelockert und somit pressfähig. Jedoch wurde die Probe sicherlich durch die kleinen Agglomerate im Material mechanisch und thermisch beeinflusst.

In der letzten Kombination wurden die Reaktionsgemische ohne Ethanol miteinander verrührt und gepresst. In Abbildung 93 ist zu erkennen, dass diese Probe (rot) die größte Festigkeit von den hier gemessenen Proben besitzt, jedoch nach einer stetigen Schwächung, eine Zersetzung ab 200°C einsetzte. Resultierend aus den Messungen erwies sich das System mit Cellulose-TEOS und Zugabe von Cellulose-GPTES-Ethanol als die geeignetste Variante für den thermostabilen Werkstoff. Die Festigkeit des Materials aus den vorherigen GPTES- bzw. TEOS-Versuchen konnte aber nicht erreicht werden, wodurch das System Cellulose-TEOS-GPTES nochmals auf die Festigkeit hin optimiert werden musste. Dazu sollte die Cellulose nur noch in einem der beiden Silane derivatisiert werden und erst danach gemischt und verpresst werden.

### 5.8.2 System Cellulose-GPTES(TEOS) mit anschließendem TEOS(GPTES)

Zuerst wurde das System Cellulose-TEOS mit anschließender Zugabe von GPTES untersucht. Dabei wurde 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h gerührt, um danach 0,54 g NaOH (20 %) für 2 h im Reaktionsgemisch unter Rühren einwirken zu lassen. Anschließend wurde 8,35 g GPTES zu dem Gemisch für 2 min eingerührt und danach in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die entformte feuchte Probe wurde bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet. Die dazugehörige DMTA-Messung ist in Abbildung 94 (grün) dargestellt, und es ist zu erkennen, dass die Probe mit einem  $E'$ -Modul Startwert von ca. 2 GPa eine relativ hohe Festigkeit bot. Ab einer Temperatur um 80°C begann eine Phasenumwandlung der Probe, welche an dem starken Anstieg der  $\tan(\delta)$  Kurve und dem  $E''$ -Peak zu erkennen ist. Das Material zeigte zwischen 160°C und 180°C eine kurze Erholung, wobei über 180°C eine Zersetzung der Probe begann.

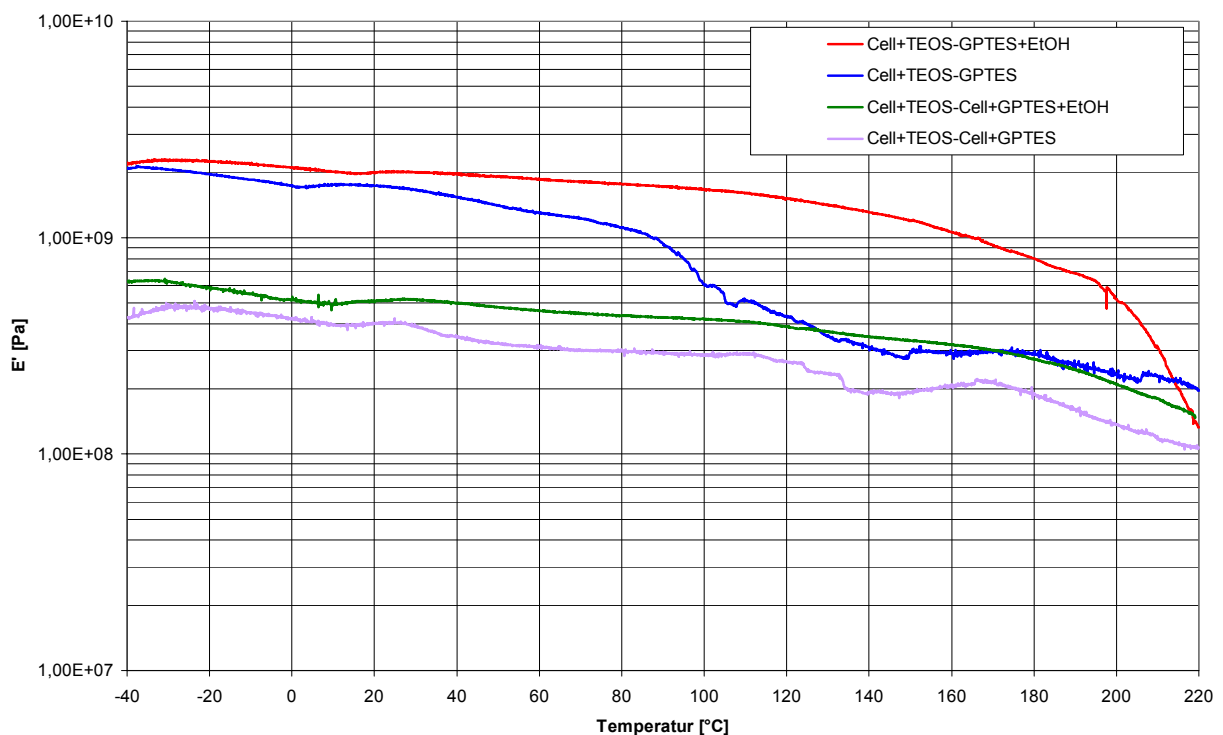


**Abbildung 94:** Messungen der Systeme Cellulose-TEOS(GPTES) mit Zugabe GPTES(TEOS)

Durch die schlechte Thermostabilität der Probe, wurde im nächsten Schritt parallel zu dem Cellulose-TEOS Gemisch GPTES mit Ethanol für 2 h gerührt. Anschließend wurde 0,54 g NaOH (20 %) in das Cellulose-TEOS Reaktionsgemisch zugefügt und für 2 h gerührt, während das GPTES-Ethanol Gemisch ebenfalls weitere 2 h gerührt wurde. Nach der Gesamtre-



aktionszeit von 4 h wurden beide Gemische zusammen für 2 min verrührt und danach in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die entformte feuchte Probe wurde bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet. In Abbildung 94 ist die dazugehörige DMTA-Messung (blau) dargestellt, und es ist zu erkennen, dass die Probe mit einem  $E'$ -Modul Startwert von ca. 2,2 GPa dieselbe hohe Festigkeit bot, wie die Probe zuvor. Jedoch im Gegensatz zu der Probe ohne Ethanol verschwächte sich diese erst ab einer Temperatur um 120°C und erst ab etwa 190°C setzte eine Zersetzung der Probe, erkennbar durch den Peak und starken Anstieg der  $\tan(\delta)$  Kurve, ein. Weiterhin lag der Verlustmodul  $E''$  (s. Abbildung 94 orange) unter dem der Probe ohne Ethanol (violett), wodurch eine verbesserte Anbindung, in folge des höheren viskosen Anteils, des GPTES an das Cellulose-TEOS Gerüst gezeigt werden konnte. Die weiteren Versuche mit Cellulose-GPTES und Cellulose-GPTES-Ethanol ergaben auch mit dem Einsatz von TEOS keine zur Messung geeigneten Zugstäbe. Dies lag wahrscheinlich an der zu beobachtenden starken Defibrillierung der Cellulose infolge das GPTES-Ethanol Gemisches. Damit zeigte die Cellulose-TEOS mit GPTES-Ethanol verrührte Probe (s. Abbildung 95), dass es möglich war einen bis über 140°C temperaturstabilen Kompositwerkstoff auf Basis von Cellulose, TEOS und GPTES herzustellen.



**Abbildung 95:** Vergleich der Systeme von Cellulose-TEOS-GPTES-Ethanol

### 5.8.3 12 h Versuch bei 150°C von Cellulose-TEOS-GPTES System

Um die Thermostabilität des Kompositwerkstoffes belegen zu können wurde ein Dauerversuch in der DMTA von 12 h durchgeführt. Hierbei wurden die Einstellungen aus den vorherigen Versuchen von 1 Hz Anregung und 0,06 % Dehnung, bezogen auf die Dicke der Probe, übernommen. Jedoch wurde die Probe bei der Messung auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt und für 12 h gehalten. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 96 dargestellt, und es zeigte sich kaum eine Abnahme der Festigkeit oder Strukturänderungen der Probe über den gesamten Messzeitraum.

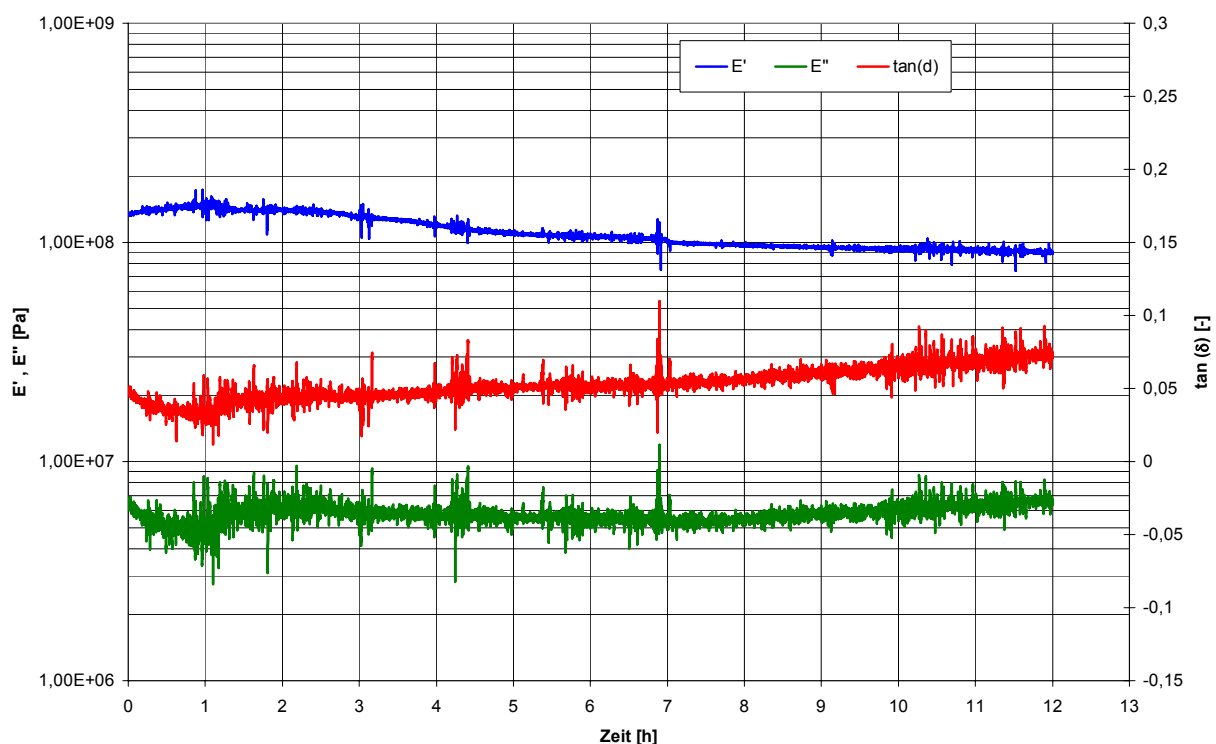


Abbildung 96: 12 h Dauerversuch bei 150°C

Die  $\tan(\delta)$  Kurve wies dabei nur einen moderaten Anstieg über den gesamten Zeitraum auf und das Speichermodul ( $E'$ ) sank in etwa von 1,5 GPa auf 0,8 GPa ab. Durch den niedrigen Verlustmodul ( $E''$ ) und dessen linearen Verlauf kann auf eine gute Anbindung des GPTES an das Cellulose-TEOS Gerüst und eine daraus resultierende gute Schlagzähigkeit geschlossen werden. Diese Faktoren konnten die Erwartungen eines temperaturstabilen Werkstoffs bestätigen, aber die Festigkeit des Materials sollte im Hinblick auf die Härte bzw. Sprödhheit weiter optimiert werden.

### 5.8.4 Einfluss Pressdruck

Ein weiterer Faktor der bei den Untersuchungen berücksichtigt werden musste, stellte der Pressdruck bzw. die Presskraft dar. Würde die Presskraft zu gering gehalten, dann lägen vermutlich nur lose Cellulosefasern in einem groben silikatischen Gerüst vor. Während bei zu hoher Kraft wahrscheinlich sämtliche silikatischen Strukturen mitsamt den Fasern zerquetscht bzw. zerstört würden. Für die Proben wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Währenddessen wurde 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol separat für 4 h verrührt. Vor dem Pressen wurden die Reaktionsgemische für 2 min verrührt und in der Zugstabmatrix mit 10, 20, 30, 40, und 50 kN Presskraft ( $0,51\text{-}2,55\text{ t/cm}^2$ ) gepresst. Anschließend wurden die Proben bei  $80^\circ\text{C}$  für 18 h im Umluftofen getrocknet. Die Messungen zeigten dabei den erwarteten Verlauf, dass bei steigender Presskraft höhere Festigkeiten erzielt wurden (s. Abbildung 99).

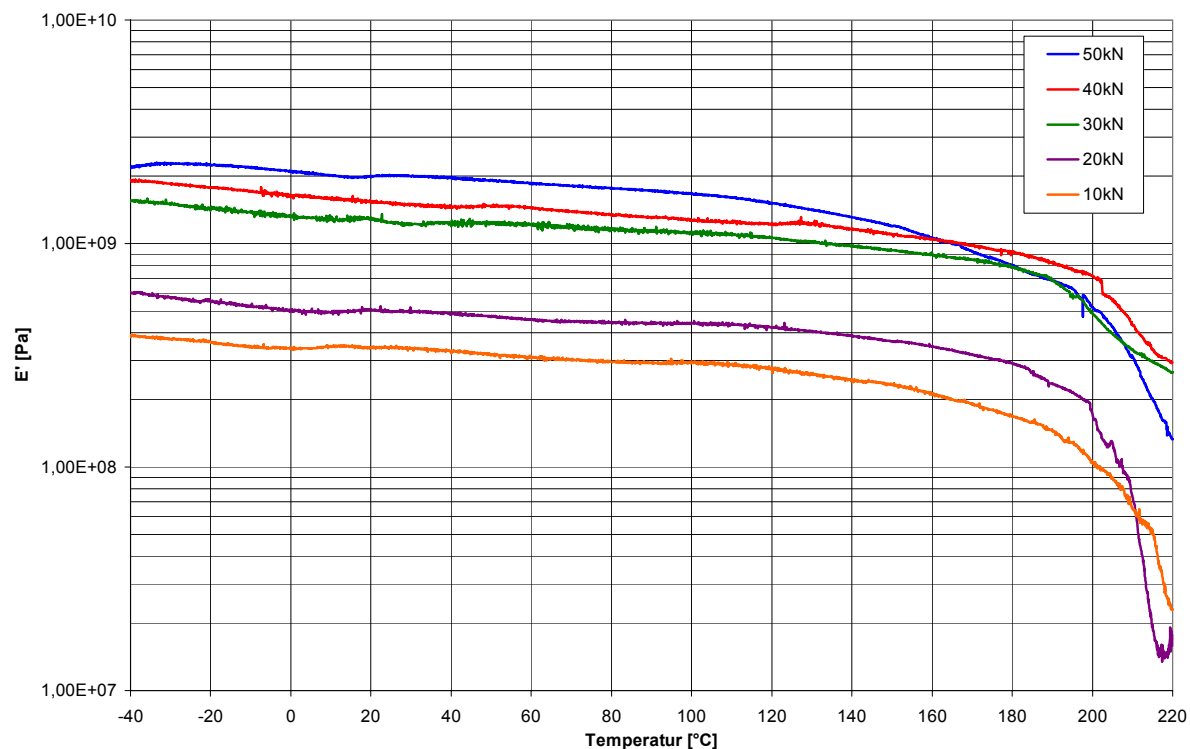


Abbildung 97: Übersicht der Messungen bei verschiedenen Presskräften von 10 bis 50 kN

Jedoch scheint eine Presskraft von 50 kN die Temperaturstabilität soweit zu beeinflussen, dass der  $E'$ -Modul dieser Probe (s. Abbildung 97 blau) ab  $160^\circ\text{C}$  im Gegensatz zu der Probe mit 40 kN Presskraft (rot) stark abfällt. Daher wurden die Proben bei einer Presskraft von 40

und 50 kN mit den dazugehörigen Verlustmodulen und der  $\tan(\delta)$  Kurve in Abbildung 98 separat dargestellt.

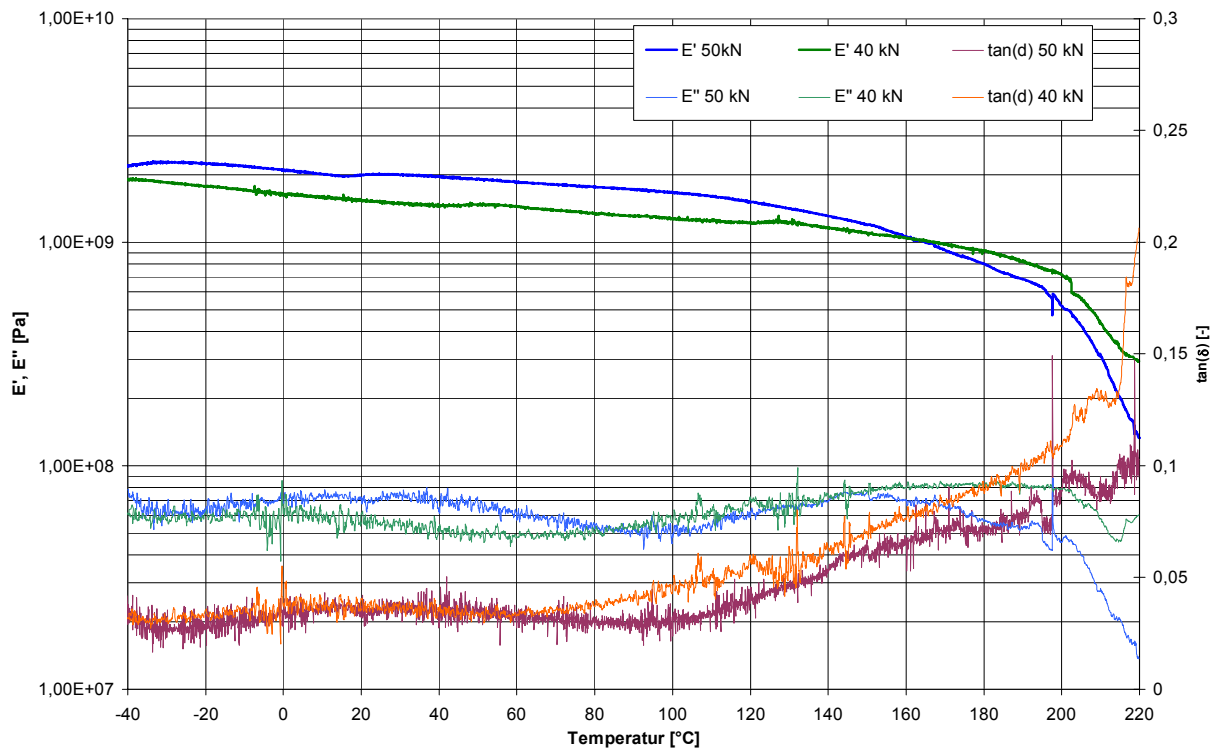


Abbildung 98: Vergleich der Messkurven bei 40 und 50 kN Presskraft

Es zeigte sich dabei ein nahezu paralleler Verlauf der Verlustmodule bis etwa 150 °C, wobei der  $E''$ -Modul der 50 kN Probe dort einen steilen Abfall aufwies aber die 40 kN Probe bis 200 °C konstant blieb. Dies deutet auf einen erhöhten viskosen Anteil und damit auf eine vermehrte Anbindung des GPTES in der Cellulose-TEOS Struktur der 40 kN Probe hin, da diese die einwirkenden Energien durch die vermehrten Propylbrücken aufnehmen bzw. ableiten kann. In der 50 kN Probe wurden wahrscheinlich durch den höheren Pressdruck die silikatischen Strukturen zerstört und/oder nicht derivatisierende Silane aus dem Material gedrückt. Diese Annahmen spiegeln sich auch in der  $\tan(\delta)$  Kurve wieder, da die 40 kN Probe zwar ab ca. 70 °C einen steileren Anstieg verzeichnete als die 50 kN Probe, aber dabei das Speicher- sowie Verlustmodul im geringeren Maße abnahmen und sogar die Module der 50 kN Probe überboten. Daher könnte eine Variation des Pressdruckes von 40-50 kN ein mechanischer Optimierungsschritt darstellen, welcher nach einer chemischen Optimierung in Betracht gezogen werden könnte.

### 5.8.5 Einsatzverhältnis TEOS:GPTES

In den Versuchen im Kap. 5.7.2 mit Cellulose und TEOS konnte nachgewiesen, dass der E'-Modul der Proben bis auf ca. 9 GPa ansteigen konnte und somit eine große Härte, aber dadurch auch ein sehr sprödes, nicht schlagzähes Verhalten, besaß. Durch eine Optimierung des Verhältnisses zwischen TEOS und GPTES sollte es möglich sein die Härte erhöhen zu können, ohne die Schlagzähigkeit (niedriger Verlustmodul) zu beeinflussen. Dabei wurde jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h geschüttelt und nach Zugabe von 0,54 g NaOH(20 %) weitere 2 h gerührt. Währendessen wurden die GPTES-Ethanol Gemische bei den jeweiligen Verhältnissen TEOS:GPTES (s. Tabelle 19) für 4 h gerührt.

**Tabelle 19:** Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES

<b>Edukt</b>	<b>n<sub>TEOS</sub>:n<sub>GPTES</sub> [mol:mol]</b>	<b>m<sub>Versuch</sub> [g]</b>	<b>n<sub>Versuch</sub> [mol]</b>	<b>m<sub>Ethanol</sub> [g]</b>
TEOS	-	6,25	0,0300	-
GPTES	1:1	8,35	0,0300	2
GPTES	2:1	4,176	0,0150	1
GPTES	4:1	2,088	0,0075	0,50
GPTES	8:1	1,044	0,0038	0,25
GPTES	10:1	0,835	0,0030	0,20
GPTES	12:1	0,696	0,0025	0,167

Nach der Gesamtreaktionszeit wurden die Reaktionsgemische für 2 min miteinander verrührt und anschließend in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die Presslinge wurden bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

In Abbildung 99 sind die Messungen der jeweiligen Verhältnisse dargestellt und es ist zu erkennen, dass zwar die Proben mit zunehmenden TEOS Gehalt härter wurden, aber sich teilweise die Temperaturstabilität erheblich verringerte. So war die Probe mit einem TEOS:GPTES Verhältnis von 12:1 (blau) zwar die härteste der Proben, jedoch zeigte der E'-Modul bei einer Temperatur von 120°C einen leichten bzw. spätestens ab 160°C einen starken Einbruch. Währendessen zeigte die Probe mit einem Verhältnis TEOS:GPTES von 8:1 (rot) nicht die Härte wie die der 12:1 Probe, blieb aber bei Temperaturen über 160°C weiterhin temperaturstabil. Die weiteren Proben mit kleineren Verhältnissen konnten dabei weder die Härte noch die Temperaturstabilität der beiden Proben 12:1 und 8:1 erbringen.

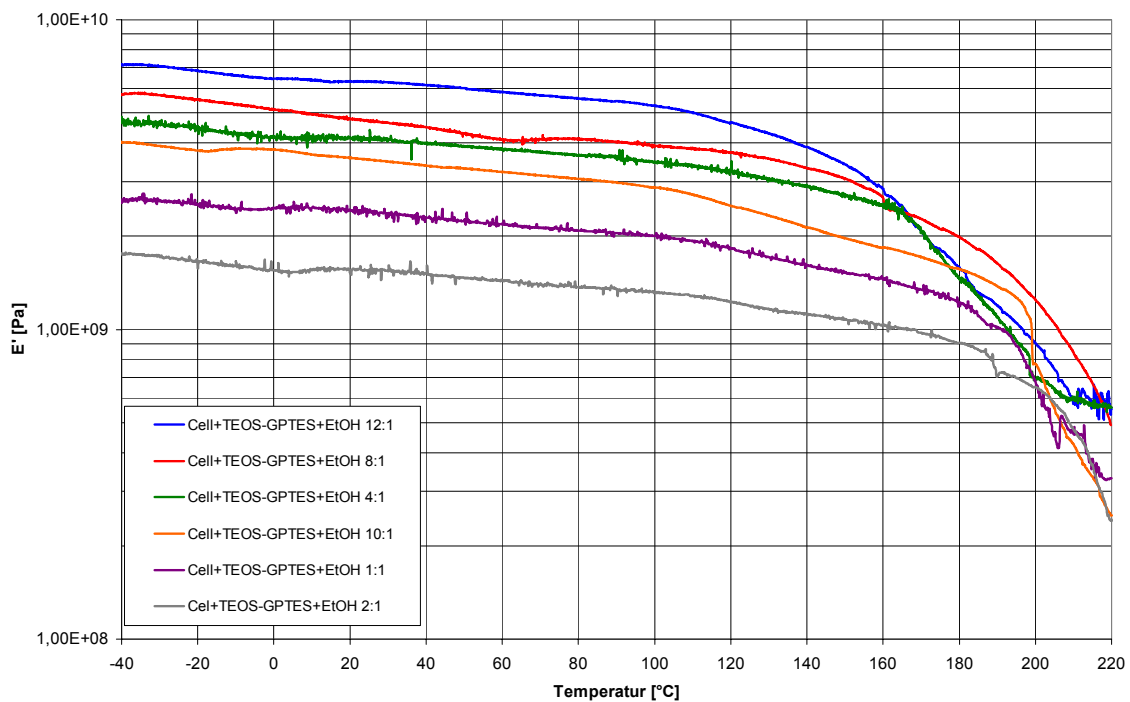


Abbildung 99: Messungen der Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES

Da die Proben mit einem Verhältnis TEOS:GPTES von 12:1 und 8:1 die sinnvollsten Ergebnisse lieferten, wurden diese separat, wie in Abbildung 100 gezeigt, auf ihr Temperaturverhalten hin untersucht.

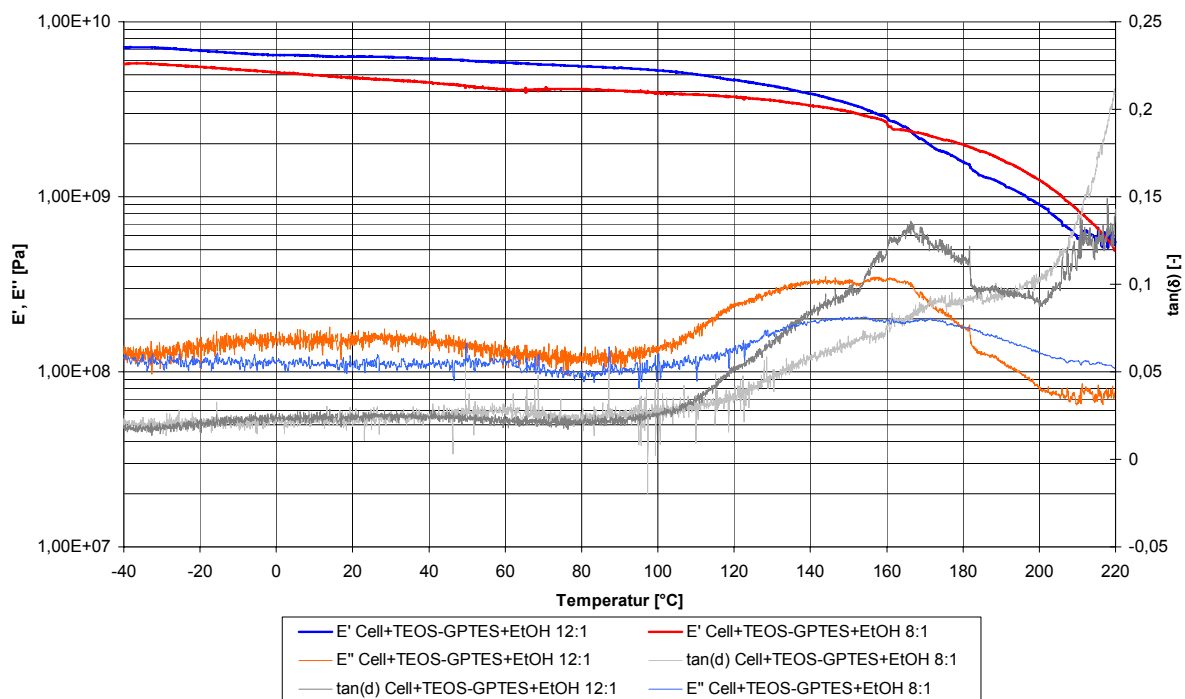


Abbildung 100: Vergleich der Einsatzverhältnisse von TEOS:GPTES von 8:1 und 12:1

Bei der Betrachtung der beiden Verlustmodule konnte in der 12:1 Probe durch das Senken des GPTES Anteils und damit Reduzierung des viskosen Anteils die Schlagzähigkeit nicht erhalten bleiben. Weiterhin stieg der  $\tan(\delta)$  des 12:1 Versuches ab ca. 100°C sehr stark bis zu einem Peak Maximum bei 165°C an um nach einer kurzen Stabilisierung bis 200°C weiter zu steigen. Dabei zeigte die  $\tan(\delta)$  Kurve der 8:1 Probe ab 100°C einen wesentlich niedrigeren Anstieg, was auf eine verbesserte Temperaturstabilität durch das GPTES hinweist. Erst über 200°C fing die Probe an sich zu zersetzen, zu erkennen an dem steilen Anstieg der  $\tan(\delta)$  Kurve bis zum Ende der Messung.

Werden die einzelnen Ergebnisse zusammen betrachtet, spiegelt die Probe mit einem Verhältnis TEOS:GPTES von 8:1 eine verbesserte Zusammensetzung des Systems Cellulose-TEOS-GPTES für einen Kompositwerkstoff wieder, als ein Cellulose-TEOS System.

### 5.8.6 FTIR-Drift Analyse am Cellulose-TEOS-GPTES System 8:1

Durch die DMTA Messungen konnte auf mechanischem Wege eine Anbindung des TEOS-GPTES Systems an die Cellulose, infolge der verbesserten Schlagzähigkeit, gezeigt werden. Mit der FTIR-Drift Messung sollte die Art der Bindungen von den organofunktionellen Silanen und der Cellulose aufgeklärt werden, da durch eine  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR (s. Kap. 5.6) keine weiteren Erkenntnisse zu erwarten gewesen waren. Für die FTIR-Drift Messung wurde ein Teil des Zugstabes vom System Cellulose-TEOS-GPTES mit TEOS-GPTES im Verhältnis von 8:1 fein zermalen und in das Probengefäß eines Bruker Tensor 27<sup>xv</sup> gefüllt. In Abbildung 101 ist das aufgenommene Spektrum der silylierten (schwarz) und unmodifizierten (rot) Cellulose dargestellt. Jedoch konnte aufgrund des Charakters einiger Peaks, vor allem im Fingerprintbereich, keine eindeutigen Aussagen über die Bindungen des Komposit getroffen werden. Zur Verdeutlichung der Problematik ist in Abbildung 102 der Bereich von 1550-850  $\text{cm}^{-1}$ , in welchem Si-O-Si bzw. Si-O<sub>4</sub> Schwingungen aktiv sind, vergrößert dargestellt. Die Wellenzahlen für Si-O-Si Streckschwingungen reichen dabei von 1000  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[113, 114]</sup> bis 1080  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[111, 115, 116]</sup> sowie 1092  $\text{cm}^{-1}$  für Si-O<sub>4</sub> Schwingungen<sup>[117]</sup>. In diesem Bereich zeigte das Spektrum (s. Abbildung 102) lediglich einen sehr breiten Peak ohne ein deutliches Maximum (Maxima), wodurch eine genaue Zuordnung der Schwingungen nicht möglich wurde.

---

<sup>xv</sup> Bruker Optik GmbH, 28459 Bremen, Deutschland

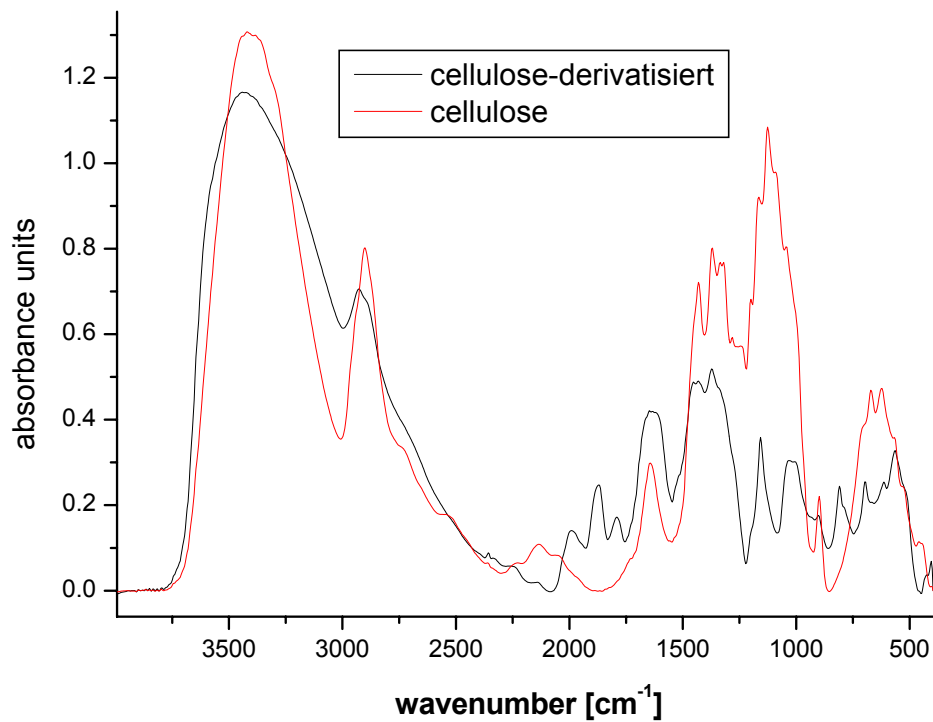


Abbildung 101: FTIR-Drift Spektrum von einem Cellulose-TEOS-GPTES System und reiner Cellulose

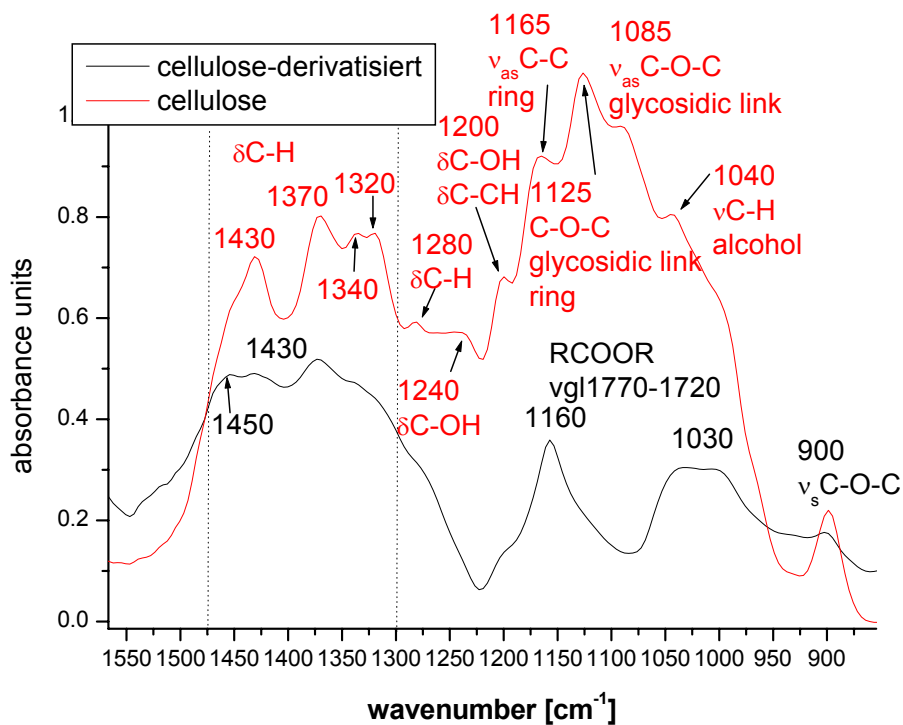
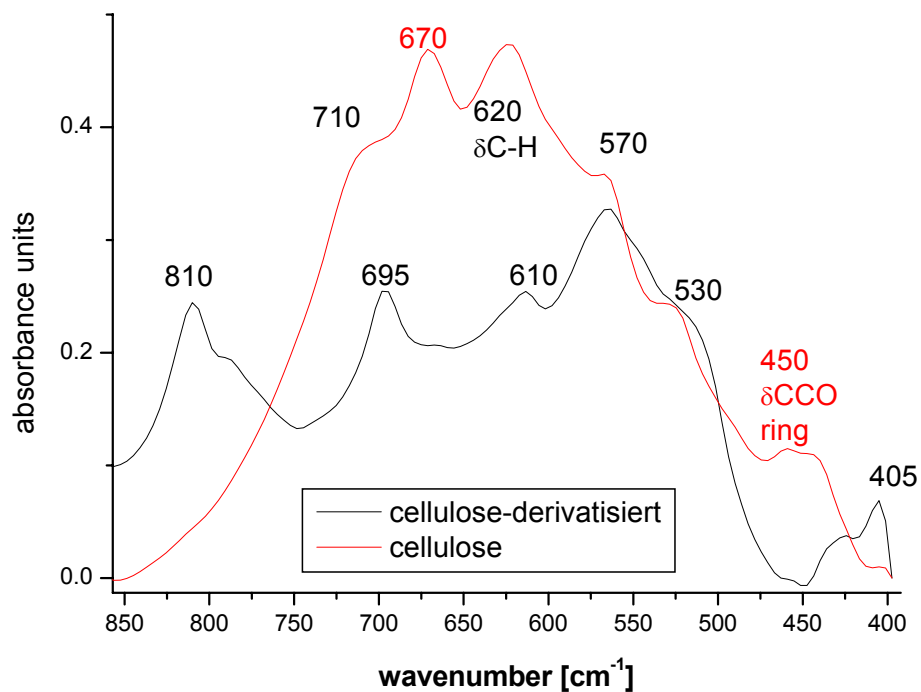


Abbildung 102: Ausschnitt 1550-850  $\text{cm}^{-1}$  des FTIR-Drift Spektrums Komposit und reine Cellulose



Weiterhin ist keine genaue Zuordnung der Schwingungen in dem Wellenzahlenbereich um  $810\text{ cm}^{-1}$  möglich. In Abbildung 103 ist bei  $810\text{ cm}^{-1}$  ein deutliches Maximum zu erkennen, welches zum einem den Si-O-Si Biegeschwingungen ( $810\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[111, 115, 118]</sup> zugeordnet werden könnte und zum anderen den Epoxidresten des GPTES, welche im Bereich von  $800\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  IR aktiv sind. Am wahrscheinlichsten ist dabei die Annahme, dass es sich um eine Kombination aus einem  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk mit enthaltenden intakten Epoxigruppen handelt. Jedoch kann in diesem Wellenzahlenbereich außer einer Veränderung des Komposit gegenüber der reinen Cellulose keine weiteren Aussagen getroffen werden.



**Abbildung 103:** Ausschnitt  $850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  des FTIR-Drift Spektrums Komposit und reine Cellulose

### 5.8.7 Verweilzeiten TEOS:GPTES

Aus den Cellulose-TEOS-GPTES Versuchen wurde deutlich, dass TEOS mit Ethanol nach Zugabe von NaOH (20 %) schneller abreagierte als ein gleichwertiges GPTES-Ethanol Gemisch. Durch eine längere Hydrolysezeit des GPTES sollte sich der Werkstoff nochmals im Hinblick auf seine Festigkeit und Thermostabilität verbessern. Daher wurden Versuche mit unterschiedlichen Verweilzeiten des GPTES in dem Cellulose-TEOS Reaktionsgemisch durchgeführt. Dazu wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Weiterhin wurde parallel zu dem TEOS Reaktionsgemisch 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol 4 h geschüttelt. Im Anschluss an die 4 Stunden Reaktionszeit sind beide Reaktionen zusammengeführt und für 10, 20, 40 sowie 80 min gerührt worden. Danach wurden die Gemische in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und im Umluftofen bei 80°C für 18 h getrocknet.

In Abbildung 104 sind die Messungen dargestellt, wobei die Messung bei einer Verweilzeit von 40 min wiederholt werden musste, da die erhaltenen Daten auf einen Messfehler oder Störung in der Probe schließen ließ. Es ist deutlich die Verbesserung der Temperaturstabilität bei größeren Verweilzeiten des GPTES zu erkennen, sowie der Messfehler der 1. Probe (rot) bei 40 min Verweilzeit. In den weiteren Analysen wurde die Fehlmessung dieser Probe nicht mit in Betracht gezogen.

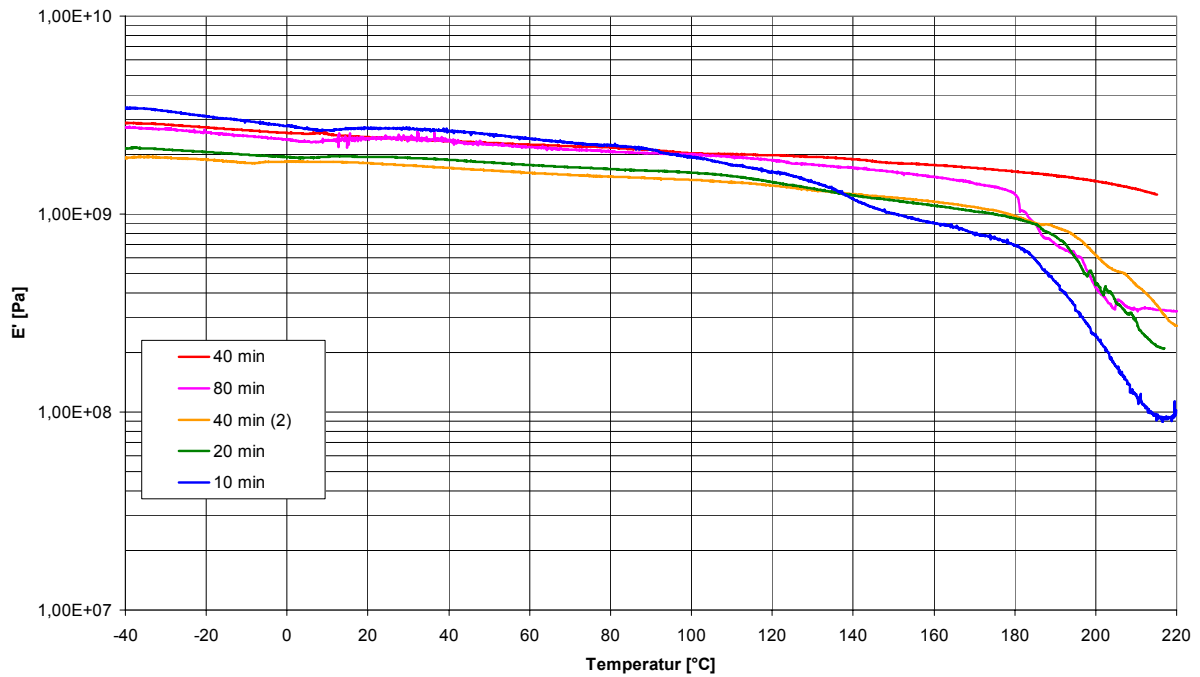


Abbildung 104: Vergleich der Messungen bei Verweilzeiten von 10, 20, 40 und 80 min

Da die Messungen der Versuche bei 40 und 80 min Verweilzeit ähnliche Verläufe zeigten, wurden diese in Abbildung 105 nochmals vergrößert betrachtet.

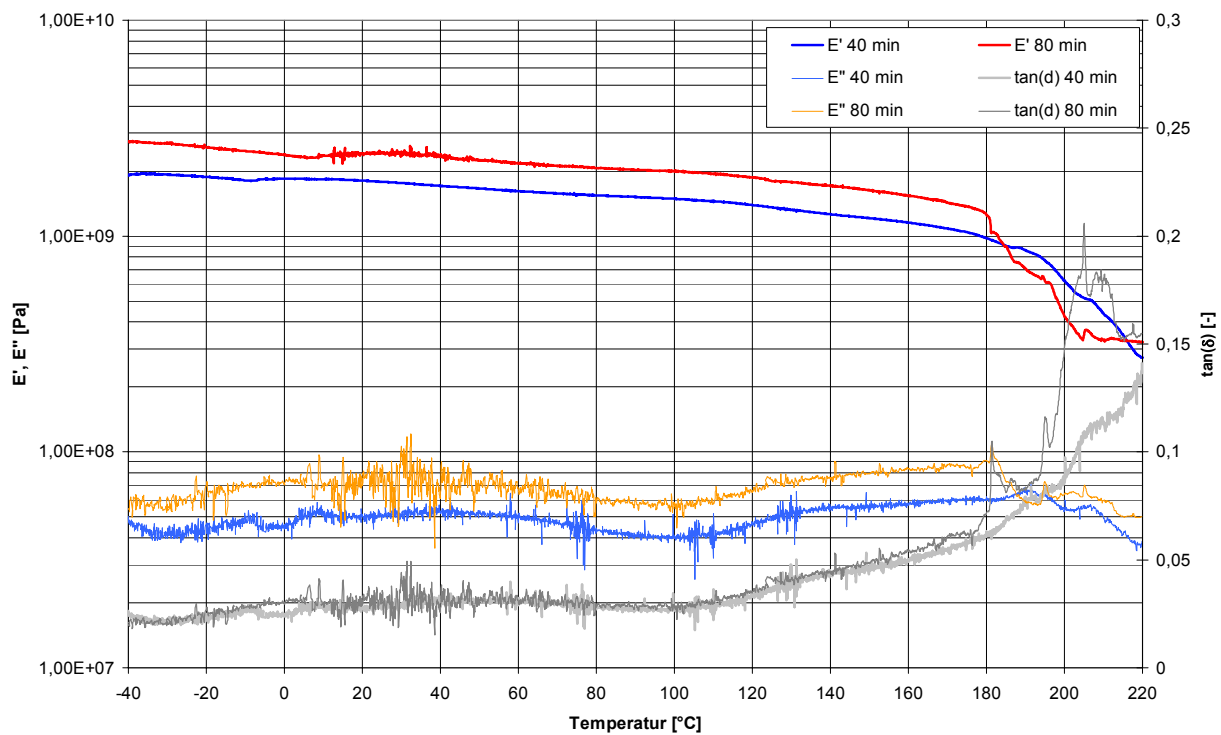


Abbildung 105: Vergleich der Messungen der Verweilzeiten des GPTES von 40 und 80 min

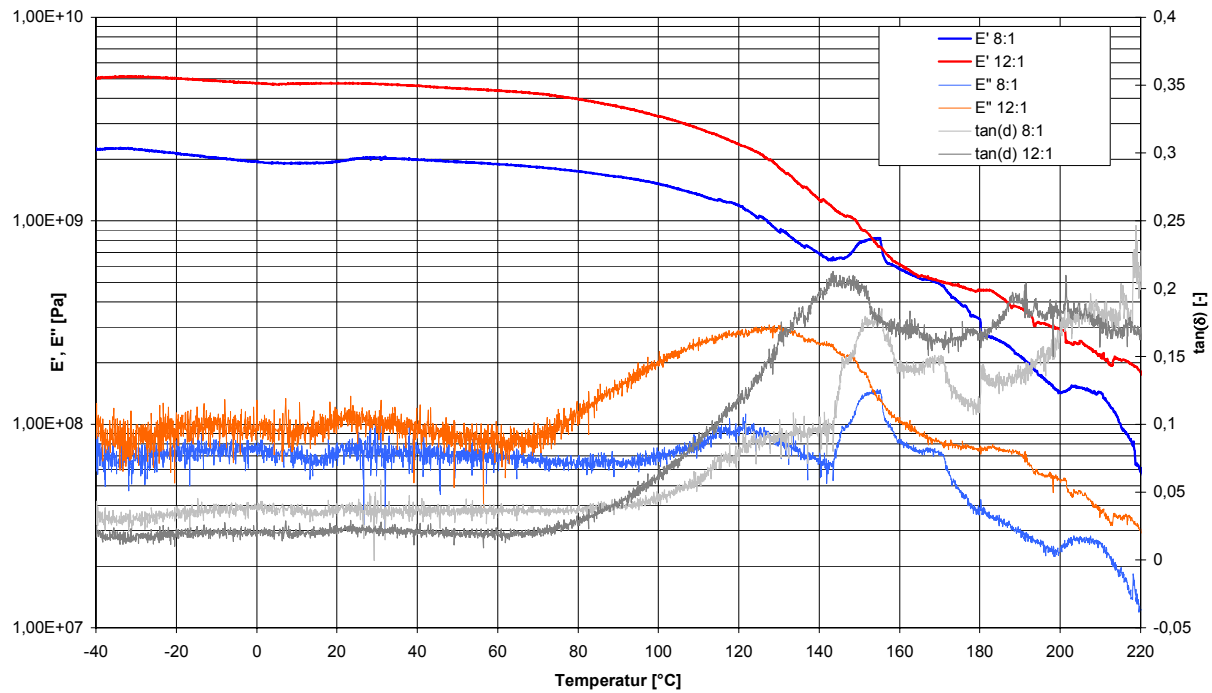
Für die Bestimmung der optimalen Verweilzeit, wurden die beiden Messungen in drei Temperaturbereiche eingeteilt. Der erste Bereich wurde von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $185^{\circ}\text{C}$ , der zweite ab  $185^{\circ}\text{C}$  bis  $210^{\circ}\text{C}$  und der dritte ab  $210^{\circ}\text{C}$  gesetzt. In dem ersten Bereich verlaufen beide Messungen nahezu parallel, einzig mit dem Unterschied, dass die Probe nach 80 min Verweilzeit ein höheren  $E'$ - und  $E''$ -Modul aufwies. Dies deutet auf einen höheren elastischen Anteil in der Cellulose-TEOS Struktur hin. In diesem Bereich wurde bei beiden Proben nur eine leichte Strukturschwächung ab  $120^{\circ}\text{C}$  durch einen steigenden  $\tan(\delta)$  bzw.  $E''$ -Modul angezeigt.

In dem zweiten Temperaturbereich verschwächte sich die 40 min Probe über die Temperatur hin konstant, während die 80 min Probe in diesem Bereich zwei starke Strukturänderungen erfuhr, welche durch die hohen Peaks des  $\tan(\delta)$  der Probe bei  $185^{\circ}\text{C}$  und  $205^{\circ}\text{C}$  angezeigt wurden.

Interessanterweise stabilisierte sich die 80 min Probe zu Beginn des dritten Bereiches bei  $210^{\circ}\text{C}$ , wobei die E-Module sowie der  $\tan(\delta)$  bis zum Ende der Messung bei  $220^{\circ}\text{C}$  keine Veränderungen zeigten. Im Gegensatz dazu wiesen das E-Modul und die  $\tan(\delta)$  Kurve der 40 min Probe weiterhin einen konstanten Abfall bis zum Ende der Messung auf.

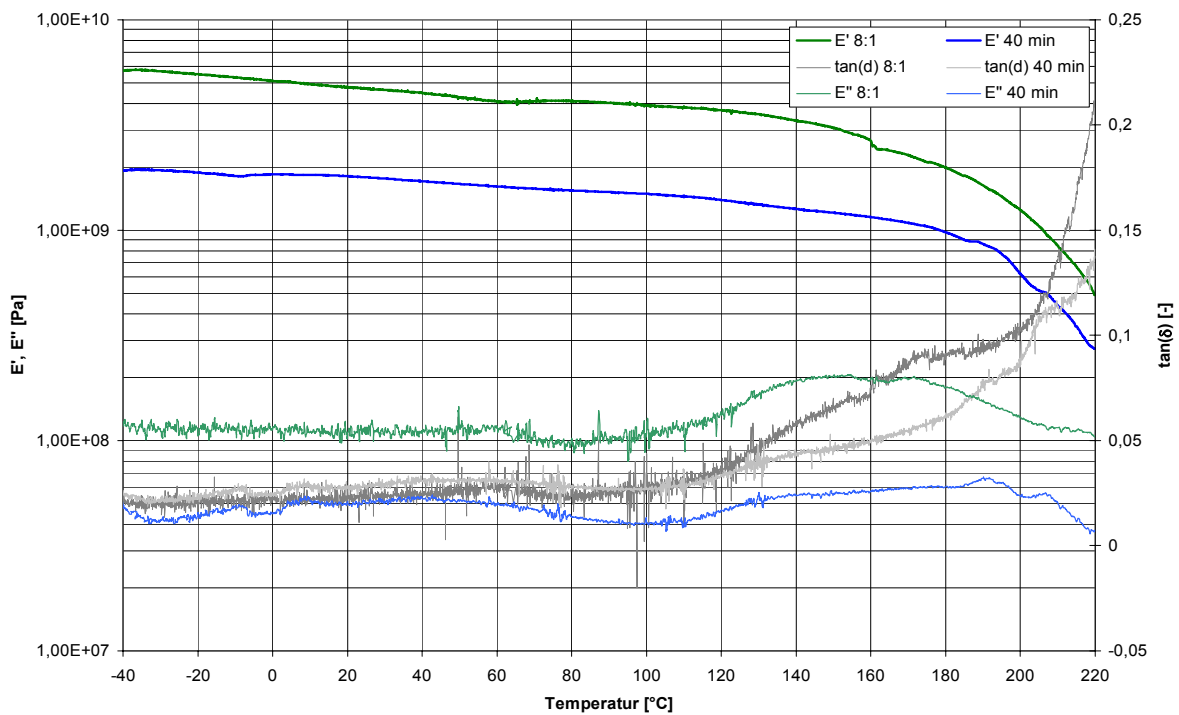
Wodurch die Stabilisierung der der 80 min Verweilzeit Probe hervorgerufen wurde ist unklar, wobei jedoch eine Umstrukturieren oder Nachhärtung der Probe stattgefunden haben könnte. Durch diese Untersuchungen stellt die Verweilzeit von 40 min die optimalere Verweilzeit dar, da diese keine abrupten Strukturänderungen über den gesamten Temperaturbereich aufzeigte. Weiterhin ist eine hohe Anbindung des GPTES durch das niedrige  $E''$ -Modul zu erkennen und eine damit hohe Schlagzähigkeit gegeben.

Durch eine Kombination der Systeme mit einem TEOS:GPTES Einsatzverhältnis von 12:1 bzw. 8:1 mit einer gleichzeitigen Verweilzeit von 40 min (anstatt 2 min) sollte demnach einen optimalen Kompositwerkstoff ergeben. Jedoch konnte diese Annahme durch eine DMTA-Messung in Abbildung 106 nicht bestätigt werden. Das Material verschlechterte sich durch diese Kombination dermaßen, dass es bei einer Temperatur von  $140^{\circ}\text{C}$  gravierende Strukturänderungen zeigte und somit keinen geeigneten Werkstoff bot. Da die Kombination der Verweilzeit und des Einsatzverhältnisses keinen verbesserten Werkstoff hervorbrachte, wurden die einzelnen Messungen (40 min, 8:1) der jeweiligen Versuche miteinander verglichen (s. Abbildung 107).



**Abbildung 106:** Vergleich der Proben die einem Verhältnis TEOS:GPTES von 12:1 sowie 8:1 bei 40 min Verweilzeit des GPTES

Es ist in Abbildung 107 zu erkennen, dass das Material mit dem Verhältnis von 8:1 bessere Eigenschaften besitzt als die Probe bei 40 min Verweilzeit.



**Abbildung 107:** Vergleich der E'- und E''-Module der Messungen Verweilzeit 40 min und Einsatzverhältnis TEOS:GPTES 8:1

Bei Betrachtung der  $E'$ -Modul Werte am Anfang der Messung zeigt anschaulich, dass die 8:1 Probe ein mechanisch wesentlich stabileres Material darstellt als die 40 min Probe. Die 8:1 Probe beginnt mit einem Speichermodul von 5,75 GPa und sinkt auf 1,91 GPa bei 182°C ab, wobei dies dem  $E'$ -Modul Startwert der 40 min Probe entspricht. Die hohen  $E'$ -Modul Werte der 8:1 Probe könnten auf einen sehr harten und spröden Werkstoff schließen, jedoch geht mit dem niedrigen Verlustmodul dieser Probe eine hohe Schlagzähigkeit einher. Da beide Proben einen nahezu parallelen Verlauf der Speicher- sowie Verlustmodule aufzeigen, außer einem Peak im  $E''$ -Modul der 40 min Probe bei 190°C, sollte ein Kompositwerkstoff auf Basis von Cellulose mit silikatischen Strukturen ein Verhältnis von TEOS:GPES von 8:1 besitzen.

In einem Vergleich des entwickelten Kompositwerkstoffes mit einem Komposit aus silylierten Cellulosen in einer Polyester sowie Epoxydharz Matrix nach Abdelmouleh et.al.<sup>[119]</sup> stellt eindeutig das Potenzial des untersuchten Komposits dar. Nach Abdelmouleh et.al.<sup>[119]</sup> wurde die Cellulose mit 3 % (w/w) von  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APTES), Hexadecyltrimethoxysilan (HDS),  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (MRPS) sowie MPTS in einem 80/20 (V/V) Ethanol/Wasser Gemisch für 2 h silyliert und anschließend getrocknet. Danach wurden die silylierten Celluloseproben mit dem Polyester oder dem Epoxydharz getränkt und durch Zugabe eines Härterers unter Druck und Temperatur gehärtet. Die Proben von 30 x 5 x 0,5 mm<sup>3</sup> wurden bei einer Dehnung von 0,05 % der Dicke, 1 Hz Anregung sowie in einem Temperaturbereich von 200 bis 500 K in einer DMTA vermessen.

Die Messungen zeigten dabei zwar eine Verstärkung des reinen Polymers, aber bei 20°C variierte der  $E'$ -Modul der Polyester Proben von 2,8 GPa für die unmodifizierte Probe über 3,25 GPa mit MTPS, 4,2 GPa mit MRPS und 2,25 GPa mit HDS silylierter Cellulose<sup>[119]</sup>. Weiterhin brach der Speichermodul bei etwa 60-70°C vollständig ein, da bei dieser Temperatur der Glasübergang des Polyesters lag. Es wurde trotz des Versagens der Probe ein Wert für den Speichermodul bei 120°C angegeben, welcher von 10 MPa (unmodifiziert) bis 0,85 GPa (MRPS) reichte. In einem Vergleich dieser  $E'$ -Modul Werte mit denen des hier entwickelten Kompositwerkstoffes, erkennt man das Potential dieses Materials (s. Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Vergleich der  $E'$ -Module des untersuchten Komposits mit Literaturwerten nach Abdelmouleh<sup>[119]</sup>

Temperatur [°C]	E'-Modul [GPA]				
	MPS	MRPS	HDS	unmodifiziert	8:1 Komposit
20	3,25	4,2	2,25	2,8	4,8
120	0,44	0,85	0,46	0,01	3,72

Die Werte für das Epoxydharzsystem erstreckten sich dabei von 2,55 GPa bis 3,2 GPa bei 20°C und bei 150°C von 0,58 GPa bis 0,90 GPa. Selbst das nicht epoxydharzverstärkte Komposit TEOS:GPTES im Verhältnis von 8:1 übertraf die E'-Modul Werte mit 4,8 GPa bei 20°C und 3,70 GPa bei 150°C. Somit könnte durch einen Einsatz eines Epoxydharzes den untersuchten Komposit mechanisch und eventuell thermisch Verstärken.

### 5.8.8 Einsatz eines Epoxydharzes im Cellulose-TEOS-GPTES System

Für diese Untersuchung wurde 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 Gew-%) für weiter 2 h gerührt. Parallel wurde 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol für 4 h gerührt und nach der Reaktionszeit mit dem Cellulose-TEOS Gemisch 2 min gerührt. Vor dem Pressen wurde 1 g Epoxydharz L20 mit 0,25 g Härter (EHP 161) für 20 min eingerührt. Das Material wurde mit 50 kN gepresst und bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet. Die DMTA-Messung in Abbildung 108 zeigte dabei kaum einen nennenswerten Unterschied zwischen einer optimierten TEOS:GPTES 8:1 Probe und einer herkömmlichen TEOS:GPTES 1:1 Probe mit Epoxydharz, außer der etwas größeren mechanischen Stabilität. Somit könnte das optimierte Komposit auch ohne eine weitere Kunststoffmatrix eingesetzt werden.

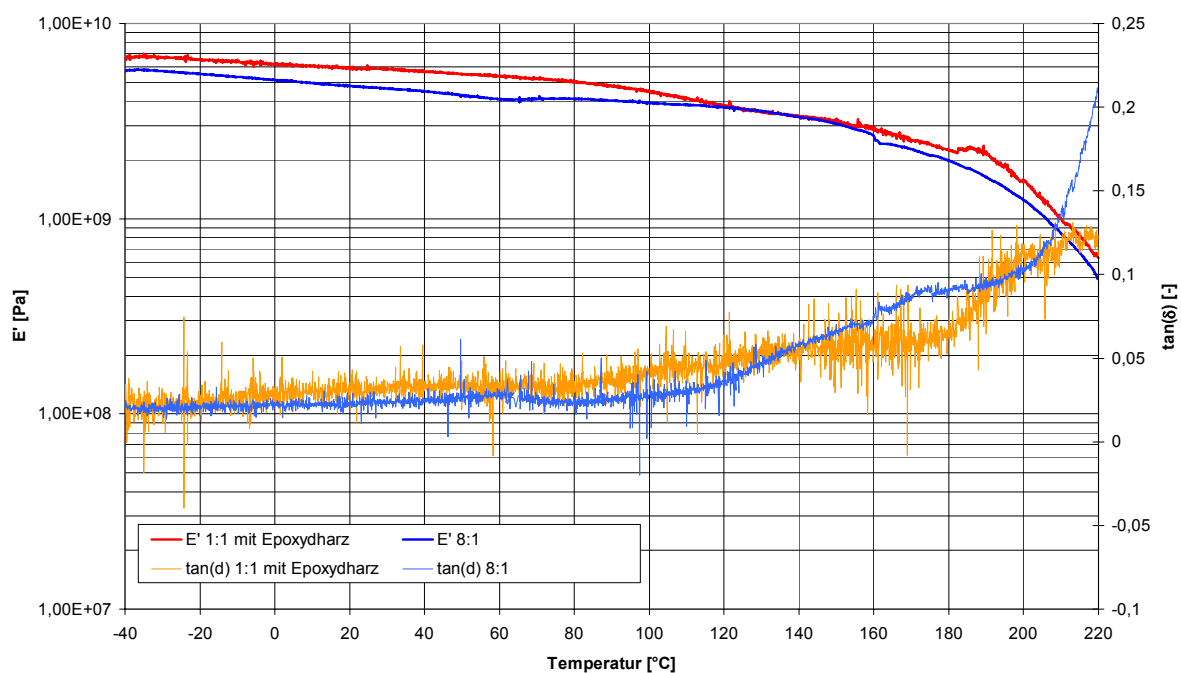


Abbildung 108: Vergleich einer DMTA-Messung von der Probe TEOS:GPTES 8:1 sowie 1:1 mit Epoxydharz

## 6 Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit war die Untersuchung und Herstellung eines Kompositwerkstoffes auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und Ausschnitten aus Silikaten.

Die Cellulose wird zur Herstellung rein cellulosischer Produkte, wie z.B. Papier sowie in derivatisierter Form als Folien oder Filter verwendet. Zunehmend werden immer mehr Cellulosederivate in der Textil- sowie Faserverbundindustrie getestet und eingesetzt, wobei in nahezu allen Fällen des Celluloseeinsatzes eine Auflösung von Cellulose notwendig ist. Die Silylierung der Cellulose ohne herkömmliche Lösemittel, wie z.B. N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO) oder N,N-Dimethylacetamid/LiCl, zu einem mechanisch-thermostabilen Werkstoff war dabei im Fokus der Untersuchungen.

Im Rahmen dieser praktischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass organofunktionelle Silane nicht nur als Silylierungsmittel, sondern auch gleichzeitig als Aktivierungsmittel eingesetzt werden können. Dies ermöglichte die Untersuchungen des Einflusses der Silylierungsmittel auf die mechanisch-thermischen Stabilität des Kompositwerkstoffes.

Zunächst wurden die Wirkung der organofunktionellen Silane und ihre Hydrolyse- und Kondensationsreaktion auf die Cellulose geklärt. Dazu sind verschieden starke Säuren als Katalysatoren für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Silane im Hinblick auf die Hydrolysestabilität der Cellulose untersucht worden. Um eine größtmögliche Anbindung des Silans an die Cellulose zu gewährleisten, wurde Tetraethoxysilan (TEOS) als Silylierungsmittel ausgewählt. Durch qualitative Untersuchungen beim Einsatz verschiedener Säuren, konnte gezeigt werden, dass bei Anwendung der herkömmliche Sol-Gel-Chemie (Silan, Ethanol, Wasser, Säure) kein mechanisch stabiler Formkörper gebildet werden kann. Im Gegensatz dazu wurden von Sequeira et.al.<sup>[111]</sup> Cellulose mit TEOS und verschiedenen Heteropolysäuren (HPS) umgesetzt, wobei jedoch der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Anbindung des Siloxans an die Cellulose zielte. Dabei wurde gezeigt, dass sich TEOS durch die HPS auf bzw. an die Fasern anlagerte, aber weder durch eine <sup>29</sup>Si-NMR noch durch eine FTIR-Analyse kovalente Bindungen nachgewiesen werden konnten.

Die Optimierung der experimentellen Arbeiten (Einsatz einer Zugstabpressmatrix) führte zu Proben die für Zugversuche (nach DIN 53 455) geeignet waren. Dabei zeigte sich, dass durch den Einsatz von TEOS als Quellmittel und anschließender Kondensationsreaktion mit NaOH (20 Gew-%) die maximale Zugfestigkeit des Komposits von 3,7 N/mm<sup>2</sup> auf 16,3 N/mm<sup>2</sup> er-



höht werden konnte. Ausgehend von diesem Ergebnis konnte über die Untersuchung der Einwirkzeit des TEOS auf die Cellulose sowie der NaOH auf das Cellulose-TEOS Gemisch eine Steigerung der max. Zugfestigkeit auf ca. 26 N/mm<sup>2</sup> (Einwirkzeit 2 h) erreicht werden. Weitere Variationen in der Synthese, durch Änderungen der Reaktionstemperatur oder dem molaren Verhältnis von TEOS zu NaOH führten zu keiner Erhöhung der Zugfestigkeit. Die Messungen zur Temperaturstabilität in einem Bereich von 20°C-220°C zeigten eine mechanische Stabilität des Materials bis 140°C.

Dabei sank die max. Zugfestigkeit von 26 N/mm<sup>2</sup> (20°C) über 19,5 N/mm<sup>2</sup> (140°C) bis auf 6,7 N/mm<sup>2</sup> (220°C) ab, wobei ab 180°C eine deutliche Verkohlung der Zugstäbe einsetzte. Trotz der Verringerung der Zugfestigkeit mit der Erhöhung der Temperaturbelastung konnte in einem Vergleich gezeigt werden, dass die gängigsten Kunststoffe, wie HDPE oder PA 6, bei 140°C nicht annähernd die Temperaturstabilität besitzen, wie das Cellulose-Komposit. In einem weiteren Vergleich mit silylierten Henequen Fasern<sup>[109]</sup> eingebettet in einer HDPE Matrix bzw. silylierten Palmfasern<sup>[110]</sup> in einer PP Matrix, konnte das Potential des Cellulose-Komposits angedeutet werden, da der Faser-HDPE-Komposit lediglich 27,5 N/mm<sup>2</sup> und der Palmfaser-PP-Komposit max. 30 N/mm<sup>2</sup> an Zugfestigkeit erreichen.

Einblicke in Eigenschaften, wie Phasenänderungen (z.B. Schmelzen) oder Relaxationsübergänge (z.B. Glasübergang), welche für einen Komposit von großer Bedeutung sind, wurden aber durch die erfolgten Untersuchungen nicht erhalten. Durch Messungen an einem Dynamisch-Mechanischen-Thermoanalysegerät (DMTA) konnte der silylierten Cellulose ein Glasübergang im Bereich um 80°C zugewiesen werden, welcher im extremen Gegensatz zu den Zugversuch Messungen lag. Aus diesem Grund wurden die vorherigen Messungen mit der DMTA wiederholt und es stellte sich heraus, dass die Verhältnisse von TEOS:NaOH in einem Bereich von 1:0,5 bis 1:1, bei jeweils 2 h Einwirkzeit, gute Temperaturstabilitäten und hohe Festigkeiten zeigten. Infolge der großen Härte des Materials wurden die einwirkenden Kräfte (Energien) nicht kompensiert und der Komposit wirkte sehr spröde (niedrige Schlagzähigkeit).

Um Erkenntnisse über die Art der Anbindung des Si-Netzwerkes im Cellulose-TEOS-System zu erhalten, wurde eine <sup>29</sup>Si-Festkörper NMR Analyse durchgeführt. Dabei konnte lediglich gezeigt werden, dass sich im System hauptsächlich ein Si-O-Si Netzwerk mit zweifacher Siloxanbindung (Q<sup>2</sup> Strukturelement) aufgebaut hat. Ob dieses Netzwerk kovalent an die Cellu-

lose gebunden ist oder sich nur um bzw. an die Cellulose gelagert hat konnte durch diese Analyse nicht geklärt werden.

Durch die Sprödheit des Cellulose-TEOS-Systems wurde angenommen, dass durch den Einsatz von organofunktionellen Silanen die Schlagzähigkeit, infolge des organischen Restes in dem silikatischen Gerüst, erhöht werden könnte. Durch die Untersuchungen verschiedener organofunktionaler Silane (Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Vinyltrimethoxysilan (VTMOS), Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) u.a.) stellte sich heraus, dass Proben mit GPTES sehr gute viskose Eigenschaften (hohe Schlagzähigkeit) und eine hohe Temperaturstabilität aufzeigen. Die verbesserten Eigenschaften können durch den organischen Rest des GPTES erklärt werden, da dieser im Komposit auf äußere Energien (z.B. Biegung) wie eine Art Dämpfer wirkt. Die eventuell durch die aufgenommene Energie entstehende Verformung wird nicht zurückgebildet, sondern meist in Wärme wieder abgegeben. Dadurch kann sich der Komposit geringfügig weiter verformen ohne zu brechen, d.h. die Schlagzähigkeit wurde erhöht. Da jedoch GPTES die Cellulose so stark defibrillierte, dass sich diese nicht pressen ließ, musste ein weiteres organofunktionelles Silan zur Verfestigung der Cellulose eingeführt werden. In Anlehnung an die Zug- und DMTA-Versuche des Cellulose-TEOS Systems (sehr hohe Festigkeit) wurde im Weiteren ein ternäres System aus Cellulose, TEOS und GPTES untersucht. Dabei sollte TEOS ein sehr stabiles (hartes) Netzwerk mit einer „schwingungsfähigen“ Komponente, dem Epoxypropylrest des GPTES, mit der Cellulose aufbauen. Bei diesen Untersuchungen konnte dabei die Annahme bestätigt werden, dass sich durch den Zusatz von GPTES in das Cellulose-TEOS System die Schlagzähigkeit und die Temperaturstabilität, durch die Anbindung an das Cellulose-TEOS Gerüst erhöht. In weiterführenden Versuchen wurde die optimale Zusammensetzung das ternäre System Cellulose-TEOS-GPTES im Hinblick auf die Festigkeit, Schlagzähigkeit und Temperaturstabilität untersucht. Aus den gewonnen DMTA Ergebnissen zeigte sich, dass der Komposit eine optimierte Zusammensetzung bei einem TEOS:GPTES Verhältnis von 8:1 besitzt.

Mit einer FTIR-Drift Messung sollte die Art der Bindungen von den organofunktionellen Silanen und der Cellulose aufgeklärt werden, da durch eine  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR (s. Kap. 5.6) keine weiteren Erkenntnisse zu erwarten gewesen waren. Jedoch konnte aufgrund des Charakters einiger Peaks, vor allem im Fingerprintbereich, keine eindeutigen Aussagen über die Bindungen des Komposit getroffen werden. So überlagerten sich z.B. die Signale der Epoxyreste

des organofunktionellen Silans (GPTES) mit denen des gebildeten SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes, wodurch eine Zuordnung der Bindungsstrukturen nicht durchzuführen war.

In einem Vergleich mit silylierten Cellulosefasern in einer Polyester- bzw. Epoxydharz Matrix nach Abdelmouleh et.al.<sup>[119]</sup> konnte das bereits erzielte Potential des Kompositwerkstoffes gezeigt werden. Die von Abdelmouleh et.al.<sup>[119]</sup> vermessenen Proben erlangten nicht annähernd die Temperaturfestigkeit, wie der hier untersuchte Komposit. Dabei erreichten die Polyesterproben bei 120°C einen E'-Modul von nur 0,44-0,85 N/mm<sup>2</sup> und die Epoxydharzproben bei 150°C sogar nur 0,58.-0,9 N/mm<sup>2</sup>. Dahingegen erreichte der Kompositwerkstoff ohne eine Kunststoffmatrix bei 120°C sowie bei 150°C ein E'-Modul von 3,7 N/mm<sup>2</sup> und liegt damit um das vier fache höher als die Epoxydharzproben. Dies zeigt anschaulich das noch hohe Potential des Werkstoffes, welches in weiteren Modifikationen sicherlich erweitert werden kann.

Es wurde deutlich gezeigt, dass die Cellulose mit Polysiloxanen eindeutig vereinbar ist, aber nicht wie diese verbunden sind. Daher ist es nicht auszuschließen, dass es eine gewisse Verteilung an kovalenten Bindungen und/oder Anlagerungen zwischen der Cellulose und den Polysiloxanen gibt.

## 7 Ausblick

Die Untersuchungen des Kompositwerkstoffes zeigten bereits ein großes Potential an Festigkeit mit gleichzeitiger hoher Schlagzähigkeit und Temperaturstabilität. Diese Eigenschaften können durch weiter gezielte Modifikationen der Silanmischung (hydro- oder lipophob) erweitert werden. Weiterhin sollte die Modifikation von Cellulose auf andere Naturfasern kopiert werden, da andere Fasern wie z.B. Sisal oder Abacca eine natürliche höhere Zugfestigkeit aufweisen als die Cellulosefasern.

Weiterhin wäre es möglich das Cellulose-TEOS-GPTES Material als Verstärkungsfasern für Kunststoffe einzusetzen. In der heutigen Zeit werden z.B. im Automobilbereich sehr viele Naturfaserverstärkte Bauteile eingesetzt, um einerseits Gewicht zu sparen, aber andererseits die ökologisch benachteiligten Glasfasern zu ersetzen. Dies kann jedoch nur geschehen, wenn die Naturfasern den Kunststoff in dem Maße verstärken, wie es die Glasfasern bereits erreichen (hohe Festigkeit, Temperaturstabilität). Durch den hier untersuchten Komposit könnten die Naturfaserverstärkten Kunststoffe bzw. die Biopolymere ihren Einsatzbereich drastisch erweitern (z.B. Außenbereich Fahrzeuge). Des Weiteren könnte das Cellulosematerial auf die verschiedensten Arten mit Kunststoffen, wie z.B Spritzguss, Strangablege-Verfahren oder SMC-Verfahren (sheet moulding compound, d.h. faserverstärkter duromerer Kunststoff) angewendet werden.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Vorversuche Tablettenpresse

1 g Cellulose wurde mit 3 g Ethanol und 0,6 g Phosphorsäure 5 min gerührt. Danach ist das Ethanol in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz der Cellulose verdampft worden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Cellulose 3,85 g TEOS und 0,44 g Wasser hinzugefügt und nochmals verrührt. Anschließend wurde das Gemisch in die Tablettenpresse eingefüllt und verarbeitet. Danach sind die Presslinge entformt und im Trockenschrank bei 105°C für 1 h getrocknet worden.

Im Weiteren wurde das Verhältnis von der Säure zur Cellulose von 1:1 auf 0,05:1 in 0,05 Einheitsschritten herabgesetzt. Ab dem Verhältnis von 0,05:1 wurde die Säure in 0,01 Schritten bis zum Verhältnis von 0:1 herabgesetzt.

### 8.2 Vorversuche 400 kN Presse rund Matrix

#### 8.2.1 Phosphorsäure

Zug-P.1: 4 g Cellulose wurde mit 15,4 g TEOS, 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser bis zu einem homogenen Gemisch mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden 6,84 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hinzugefügt und bis zu einer deutlichen Erwärmung des Reaktionsgemisches weitergerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit 100 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

Zug-P.2: 4 g Cellulose wurde mit 15,4 g TEOS, 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser bis zu einem homogenen Gemisch mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden 6,84 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2,5 min weitergerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit konstant gehaltener Presskraft 1 min mit 100 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

Zug-P.3: 4 g Cellulose wurde mit 15,4 g TEOS, 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser bis zu einem homogenen Gemisch mit einem 3-flügeligen Propellerrührer bei 700 U/min gerührt. Dann wurden 6,84 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hinzugefügt und das Reakti-

ongemisch 1 min weitergerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit 100 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

Zug-P.4: 4 g Cellulose wurde mit 15,4 g TEOS, 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser bis zu einem homogenen Gemisch mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden 6,84 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2,5 min weitergerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit 50 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

Zug-P.5: 4 g Cellulose und 15,4 g TEOS wurden 20 h mit einem 3-flügeligen Propellerührer bei 600 U/min gerührt. Danach wurden 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser hinzugefügt und bis zu einem homogenen Gemisch verrührt. Dann wurden 6,84 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beigefügt und das Reaktionsgemisch für 2,5 min gerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit konstant gehaltener Presskraft 1 min mit 100 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

Zug-P.6: 4 g Cellulose wurde mit 15,4 g TEOS, 30,8 g Ethanol und 6,16 g Wasser für 5 min mit einem 3-flügeligen Propellerrührer bei 600 U/min gerührt. Dann wurden 6,84 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beigefügt und das Reaktionsgemisch für weitere 5 min gerührt. Anschließend ist das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit konstant gehaltener Presskraft 1 min mit 100 kN gepresst worden. Danach wurde der Pressling bei 80°C für 2h getrocknet und für die Zugversuche vorbereitet.

## 8.3 Versuche Zugstäbe an der Zwick Materialprüfung

### 8.3.1 Phosphorsäure

1 g Cellulose wurden mit 3,85 g TEOS, 7,7 g Ethanol, 1,54 g Wasser und 1,71 g Phosphorsäure zu einem homogenen Gemisch mit einem Magnetrührer verrührt. Bei einer spürbaren Erwärmung des Reaktionsgefäßes wurde das Gemisch in die Matrix eingefüllt und mit 20, 30, 40 sowie 50 kN gepresst. Im Anschluss an die Entformung sind die Proben für 24 h bei 130°C getrocknet worden.

### 8.3.2 Vorhydrolyse

In einem Rundkolben wurden 50 g TEOS vorgelegt und unter Rühren 17,28 g einer 0,1 M HCl-Lösung dazugegeben sowie der Kolben verschlossen. Das Gemisch ist für 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt worden.

Parallel dazu wurde ein zweiter Kolben mit 50 g TEOS bestückt und unter Rühren mit 4,32 g einer 20 Gew-% NaOH-Lösung versetzt. Dieses Gemisch wurde ebenfalls bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben 24 h gerührt.

### 8.3.3 Aktivierung durch Natriumhydroxidlösung

Für die NaOH-Aktivierung wurden 0,5 g Cellulose mit 10 g 20 % Natriumhydroxidlösung 1 h gerührt. Im Anschluss wurde das Gemisch mit deionisiertem Wasser gespült und in einem neuen Gefäß mit 1,925 g TEOS und 1,54 g einer 0,1 M HCl-Lösung 2 h verrührt. Nach der Reaktionszeit wurde das Gemisch in die Zugstabmatrix gefüllt mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet.

Bei der zweiten NaOH-Aktivierung wurde 0,5 g Cellulose mit 10 g 20 % Natriumhydroxidlösung 1 h gerührt. Im Anschluss wurde 1,925 g TEOS hinzugefügt und 2 h gerührt. Danach ist das Gemisch in die Zugstabmatrix gefüllt und mit 50 kN gepresst worden. Zum trocknen wurden die Zugstäbe in einen Umluftofen überführt und bei 130°C für 24 h getrocknet.

### 8.3.4 Aktivierung durch Ammoniumhydroxidlösung

Bei dieser Aktivierung wurden 0,5 g Cellulose mit 10 g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %) für 1 h gerührt, um im Anschluss 1,925 g TEOS und 1,54 g 0,1 M HCl-Lösung zuzugeben und weitere 2 h zu rühren. Danach wurde das Gemisch in die Zugstabmatrix eingefüllt und mit 50 kN gepresst und die Proben bei 130°C für 24 im Umluftofen getrocknet.

Im zweiten Versuch wurde 0,5 g Cellulose mit 10 g Ammoniumhydroxidlösung für 1 h gerührt und die aktivierte Cellulose anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. In einem neuen Gefäß wurde die Cellulose mit 1,925 g TEOS und 1,54 g NaOH für 2 h zur Reaktion gebracht. Nach dem Rühren wurde das Gemisch in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet.

### **8.3.5 TEOS Aktivierung der Cellulose**

0,5 g Cellulose sind mit 6,25 g TEOS bei Raumtemperatur für 2 h mit einem Magnetrührer gerührt worden. Danach wurde 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und ebenfalls 2 h gerührt. Im Anschluss an die Reaktion ist das Gemisch mit 50 kN in der Zugstabmatrix gepresst worden sowie bei 130°C für 24 h im Umluftofen getrocknet worden.

## **8.4 Zugversuche mit Instron 8501**

### **8.4.1 Einwirkzeiten TEOS**

In diesen Versuchen wurden jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 1-5 h und 24 h mit einem Magnetrührer gerührt. Im Anschluss wurden 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und für 2 h gerührt. Nach der Reaktionszeit ist das Gemisch mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet worden.

### **8.4.2 Einwirkzeiten NaOH**

In diesen Versuchen wurden jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h mit einem Magnetrührer gerührt. Im Anschluss wurden 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und für 1-5 h und 24 h gerührt. Nach der Reaktionszeit ist das Gemisch mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet worden.

### **8.4.3 Reaktionstemperatur**

50 g TEOS wurden in einem Rundkolben mit Magnetrührer und Kondensator gefüllt und in einem Ölbad auf die jeweilige Temperatur von 50, 60 oder 70°C erhitzt. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurden 4 g Cellulose hinzugefügt und 2 h gerührt. Danach wurde 4,32 g NaOH (20 %) in den Kolben eingefüllt und nochmals 1 h gerührt. Bei den gekühlten Proben wurde das Gemisch vorher im Eisbad auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Im Anschluss an die Reaktion ist das heiße Gemisch zu jeweils 1 g in die Zugstabmatrix eingefüllt und mit 50 kN gepresst worden. Nach dem Entformen wurden die Proben bei 130°C für 24 h getrocknet.



**Tabelle 21:** Elementaranalyse Zugstäbe aus Rührbadversuche

Rührtemperatur [°C]	Mittelwerte [Gew-% C]	Mittelwerte [Gew-% Si]
50	21,13	14,65
60	20,45	15,37
70	18,49	14,66

#### 8.4.4 Molares Verhältnis TEOS:NaOH

Hierbei wurden 5 Zugstäbe einer Versuchsreihe hergestellt, wobei jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h mit einem Magnetrührer gerührt wurden. Im Anschluss sind dann in einem Verhältnis von 1:0,1 bis 1:1,75 (TEOS:NaOH) die jeweiligen Massen an NaOH zugefügt und für weitere 2 h gerührt worden. Die dabei eingesetzten Massen sind in Tabelle 22 dargestellt.

**Tabelle 22:** Eingesetzte Massen bei unterschiedlichen Verhältnissen von TEOS:NaOH

Verhältnis	$m_{\text{TEOS}}$ [g]	$m_{\text{NaOH}}$ [g]	$n_{\text{TEOS}}$ [mol]	$n_{\text{NaOH}}$ [mol]
1:0,1	6,25	0,054	0,030	0,0030
1:0,25	6,25	0,135	0,030	0,0075
1:0,5	6,25	0,27	0,030	0,0150
1:0,75	6,25	0,405	0,030	0,0225
1:1	6,25	0,54	0,030	0,0300
1:1,25	6,25	0,675	0,030	0,0375
1:1,5	6,25	0,81	0,030	0,0450
1:1,75	6,25	0,945	0,030	0,0525

Nach der Reaktionszeit sind die Gemische mit 50 kN gepresst und bei 130°C für 24 h getrocknet worden.

#### 8.4.5 Temperaturzugversuche

Die jeweils 5 Proben für die Temperaturzugversuche wurden alle analog zueinander hergestellt. Dazu sind 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h gerührt worden. Danach sind für 2 h 0,54 g NaOH (20 %) eingerührt worden. Im Anschluss an die Reaktion wurden die Gemische in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und im Umluftofen bei 130°C für 24 h getrocknet.

**Tabelle 23:** Elementaranalyse Zugstäbe bei 20°C, 60°C und 220°C

Temperatur [°C]	Mittelwerte [Gew-% C]	Mittelwerte [Gew-% Si]
20	21,72	16,01
60	23,54	13,25
220	25,01	13,98

## 8.5 Messungen an der DMTA

### 8.5.1 Molares Verhältnis TEOS:NaOH

Analog zu den Versuchen an der Instron Zugmaschine wurden hier 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h gerührt. Im Anschluss sind laut Tabelle 24 anteilmäßig für die jeweiligen Verhältnisse NaOH (20 %) hinzugefügt und 2 h verrührt worden. Danach wurden die Gemische mit 50 kN in der Zugstabmatrix gepresst und bei 130°C für 24 h im Umluftofen getrocknet.

**Tabelle 24:** Eingesetzte Massen bei unterschiedlichen Verhältnissen von TEOS:NaOH

Verhältnis	$m_{\text{TEOS}}$ [g]	$m_{\text{NaOH}}$ [g]	$n_{\text{TEOS}}$ [mol]	$n_{\text{NaOH}}$ [mol]
1:0,1	6,25	0,054	0,030	0,0030
1:0,25	6,25	0,135	0,030	0,0075
1:0,5	6,25	0,27	0,030	0,0150
1:0,75	6,25	0,405	0,030	0,0225
1:1	6,25	0,54	0,030	0,0300
1:1,25	6,25	0,675	0,030	0,0375
1:1,5	6,25	0,81	0,030	0,0450
1:1,75	6,25	0,945	0,030	0,0525

### 8.5.2 System Cellulose-VTMOS

Hierbei wurde 0,5 g Cellulose mit 4,45 g VTMOS für 2 h verrührt. Im Anschluss daran wurde 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und weitere 2 h gerührt. Wegen Pressschwierigkeiten musste das Gemisch in einer Rechteckmatrix mit 1200 mm<sup>2</sup> Fläche gepresst werden. Dabei ist die Presskraft auf 300 kN angehoben worden, wobei der dabei auftretende Pressdruck von 250 N/mm<sup>2</sup> exakt dem in der Zugstabmatrix entspricht. Der Pressling wurde danach bei 130°C für 24 h in einem Umluftofen getrocknet. Für die DMTA-Messung ist mit einer Diamantsäge eine Probe von 3,5 x 1,93 mm herausgetrennt worden.

### 8.5.3 System Cellulose-MPTS

Hier wurden 0,5 g Cellulose mit 7,45 g MPTS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Da sich das Gemisch in keiner Matrix pressen ließ, wurde nach der Reaktion 1 g Epoxydharz L20 (R&G GmbH) sowie 0,25 g Härter EPH 161 (R&G GmbH (VE 3261)) hinzugefügt und 20 min verrührt. Trotz dieses Epoxydharzes war es nicht möglich eine zum Vermessen geeignete Probe herzustellen.

### 8.5.4 System Cellulose-APTMS

Für die Probe wurde 0,5 g Cellulose und 5,38 g APTMS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Danach wurde 1 g des Epoxydharzes L20 mit 0,25 g Aminhärter EPH 161 vor dem Pressvorgang für 20 min eingerührt. Dieses Gemisch ist anschließend mit 50 kN gepresst aber infolge des Harzes vorerst nur für 2 h bei 80° getrocknet worden.

### 8.5.5 System Cellulose-GPTES

Für das System Cellulose-GPTES wurde 0,5 g Cellulose mit 8,35 g GPTES für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Vor dem Pressen in der Zugstabmatrix wurden 1 g Epoxydharz L20 und 0,25 g Aminhärter EPH 161 hinzugefügt und für 20 min verrührt. Danach wurde das Gemisch mit 50 kN gepresst und bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

Elementaranalyse: Si: 5,22 Gew.-% ; C: 46,38 Gew.-% ; H: 8,05 Gew.-%

### 8.5.6 System Cellulose-HTPS

In dem System Cellulose-HTPS lagen beide Edukte in fester Form vor. Daher wurde zunächst 8,29 g HTPS in 7 g Ethanol aufgelöst und danach 0,5 g Cellulose hinzugefügt und 2 h gerührt. Nach der Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) wurde das Gemisch weitere 2 h gerührt. Im Anschluss wurde das Material in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und analog zu den Proben mit dem Epoxydharz bei 80°C für 18 h getrocknet.

### **8.5.7 System Cellulose-IBTMS**

Für die Probe wurde 0,5 g Cellulose mit 5,35 g IBTMS für 2 h geschüttelt und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Im Anschluss wurde 1 g Epoxydharz L20 und 0,25 g Härter EPH 161 vor dem Pressen hinzugefügt und für 20 min verrührt. Das Gemisch ist dann in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und im Umluftofen bei 80°C für 18 h getrocknet worden.

## **8.6 Ternäres System Cellulose-TEOS-GPTES**

### **8.6.1 System Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES**

Hierbei wurden 0,25 g Cellulose mit 3,125 g TEOS sowie 0,25 g Cellulose mit 4,175 g GPTES für 2 h gerührt. Danach wurde dem Cellulose-TEOS-Gemisch 0,27 g NaOH (20 %) hinzugefügt und weitere 2 h gerührt. Nach insgesamt 4 h Reaktionszeit, wurde dem Cellulose-GPTES Gemisch ebenfalls 0,27 g NaOH (20 %) hinzugefügt, aber nur für 5 min verrührt. Direkt im Anschluss wurden die beiden Reaktionsgemische miteinander verrührt und in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die feuchten Proben wurden bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

In den weiteren Versuchen wurde jeweils 1 g Ethanol zuerst zu dem Cellulose-TEOS Gemisch, dann zu dem Cellulose-GPTES Gemisch und zu beiden Gemischen hinzugefügt. Die Weiteren Syntheseschritte verliefen analog zu denen ohne Ethanol.

### **8.6.2 System Cellulose-TEOS (GPTES) mit anschließendem GPTES (TEOS)**

0,5 g Cellulose wurden jeweils mit 6,25 g TEOS oder 8,35 g GPTES für 2 h verrührt. Danach wurde dem jeweiligen Cellulose-Silan Gemisch 0,54 g NaOH (20 %) hinzugefügt und weitere 2 h gerührt. Nach der gesamten Reaktionszeit wurden die beiden Gemische für 2 min miteinander verrührt sowie anschließend in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die feuchten Proben wurden bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet. Im Weiteren wurde zu den jeweiligen Cellulose-Silan Gemischen abwechselnd 2 g Ethanol hinzugefügt, miteinander verrührt und nach der Zugabe von NaOH analog zu den vorigen Versuchen verarbeitet

### 8.6.3 12 h Versuch bei 150°C von Cellulose-TEOS-GPTES System

Hierbei wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde 8,35 g GPTES für 2 min eingerührt und danach in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Der Pressling wurde bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

### 8.6.4 Pressdruck

Für die Versuche mit variabler Presskraft wurden jeweils 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Parallel dazu wurden 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol für 4 h verrührt. Vor dem Pressen wurden die Reaktionsgemische für 2 min gerührt und in der Zugstabmatrix mit 10, 20, 30, 40 und 50 kN gepresst. Im Anschluss wurden die Presslinge bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

### 8.6.5 Einsatzverhältnis TEOS:GPTES

Es wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS für 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Währenddessen wurden die GPTES-Ethanol Gemische mit dem jeweiligen TEOS:GPTES Verhältnis (s. Tabelle 25) parallel für 4 h gerührt.

**Tabelle 25:** Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES (Ethanol)

<b>Edukt</b>	<b><math>n_{\text{TEOS}}:n_{\text{GPTES}}</math> [mol:mol]</b>	<b><math>m_{\text{Versuch}}</math> [g]</b>	<b><math>n_{\text{Versuch}}</math> [mol]</b>	<b><math>m_{\text{Ethanol}}</math> [g]</b>
TEOS	-	6,25	0,0300	-
GPTES	1:1	8,35	0,0300	2
GPTES	2:1	4,176	0,0150	1
GPTES	4:1	2,088	0,0075	0,50
GPTES	8:1	1,044	0,0038	0,25
GPTES	10:1	0,835	0,0030	0,20
GPTES	12:1	0,696	0,0025	0,167

Nach der Gesamtreaktionszeit wurden die Reaktionsgemische für 2 min miteinander verrührt und anschließend in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst. Die Presslinge wurden bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

### **8.6.6 Verweilzeiten TEOS:GPTES**

0,5 g Cellulose wurden mit 6,25 g TEOS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Weiterhin wurde parallel zu dem TEOS Reaktionsgemisch 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol 4 h gerührt. Im Anschluss an die 4 Stunden Reaktionszeit sind beide Reaktionen zusammengeführt und für 10, 20, 40 sowie 80 min gerührt worden. Danach wurden die Gemische in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und im Umluftofen bei 80°C für 18 h getrocknet.

### **8.6.7 Kombination von Verweilzeit und TEOS:GPTES Verhältnis**

1,044 g GPTES wurden mit 0,25 g Ethanol für 4 h gerührt. Parallel dazu wurden 0,5 g Cellulose mit 6,25 g TEOS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20 %) weitere 2 h gerührt. Nach der Gesamtreaktionszeit von 4 h wurden beide Gemische nochmals für 40 min gerührt. Im Anschluss daran wurde das Material in der Zugstabmatrix mit 50 kN gepresst und bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet. Eine weitere Probe mit einem TEOS:GPTES Verhältnis von 12:1 wurde analog zu dem 8:1 Versuch durchgeführt, mit dem Unterschied, dass nun 0,696 g GPTES mit 0,167 g Ethanol für 4 h gerührt wurden.

### **8.6.8 Einsatz Epoxydharz im Cellulose-TEOS-GPTES System**

0,5 g Cellulose wurden mit 6,25 g TEOS 2 h und nach Zugabe von 0,54 g NaOH (20%) für weiter 2 h gerührt. Parallel wurde 8,35 g GPTES mit 2 g Ethanol für 4 h gerührt und nach der Reaktionszeit mit dem Cellulose-TEOS Gemisch 2 min gerührt. Vor dem Pressen wurde 1 g Epoxydharz L20 mit 0,25 g Härter (EHP 161) für 20 min eingerührt. Das Material wurde mit 50 kN gepresst und bei 80°C für 18 h im Umluftofen getrocknet.

## 8.7 Geräte- und Chemikalienliste

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien

Substanz	Abkürzung/ Handelsname	Lieferant
0,1 M Salzsäure		Fluka
Ammoniumhydroxidlösung (25 %)		Fluka / Riedel-de Haën
Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz	L20	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH
Cellulose	Jelucel PF 2000	Jelu-Werk J.Ehler GmbH & Co.KG
Ethanol über 3Å Molsieb (0,03 % H <sub>2</sub> O) wasserfrei gehalten		Eckerts Wacholder Brennerei GmbH
Hydroxytriphenylsilan	HTPS	ABCR
Isobutyltrimethoxysilan	IBTMS	Fluka
Isophorondiamin (Härter)	EPH 161 (VE 3261)	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH
Natriumhydroxidlösung (20 %)		Fluka
Phosphorsäure (85 %)		Roth
Salzsäure (32 %)		Fluka
Tetraethoxysilan	TEOS	ABCR
Vinyltrimethoxysilan	VTMOS	Aldrich
Zitronensäure (99 %)		Fluka
$\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan	APTMS	ABCR
$\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan	GPTES	ABCR
$\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan	MPTS	ABCR

Tabelle 27: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
400 kN Presse	PW 40	Paul-Otto-Weber GmbH
DMTA V		Rheometric-Scientific
FTIR Spektrometer	Tensor 27	Bruker Optik GmbH
Karl-Fischer-Titrierstand		Metrohm
Magnetrührer	HP15 P	Variomag USA
Tablettenpresse		
Waage	LC 6205	Sartorius
Zugmaschine	8501	Instron
Zugmaschine	1446	Zwick

Weiterhin wurden im Zuge der Arbeiten die üblichen Laborgeräte, wie Umlufttrockenschrank, Magnet-Heiz-Rührer, Glasgeräte usw., genutzt.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

a	Seitenlänge Einheitszelle	[Å]
A	Querschnittsfläche	[mm]
AGE	Anhydroglucoseeinheit	[-]
APTMS	$\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan	[-]
b	Seitenlänge Einheitszelle	[Å]
c	Seitenlänge Einheitszelle	[Å]
CA	Celluloseacetat	[-]
d	Probenbreite	[mm]
DmAc	N,N-Dimethylacetamid	[-]
DMF	Dimethylformamid	[-]
DMSO	Dimethylsulfoxid	[-]
DMTA	Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse	[-]
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerisation)	[-]
Drift	Diffuse Reflexion	[-]
E	E-Modul	[N/mm <sup>2</sup> ]
E'	Speichermodul	[N/mm <sup>2</sup> ]
E''	Verlustmodul	[N/mm <sup>2</sup> ]
E <sub>1</sub>	E-Modul Feder 1	[N/mm <sup>2</sup> ]
E <sub>2</sub>	E-Modul Feder 2	[N/mm <sup>2</sup> ]
F <sub>n</sub>	Normalkraft	[N]
F <sub>q</sub>	Querkraft	[N]
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie	[-]
G	Schubmodul	[N/mm <sup>2</sup> ]
GPES	$\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan	[-]
HTPS	Hydroxytriphenylsilan	[-]
IBTMS	Isobutyltrimethoxysilan	[-]
J	Kriechkomplanz	[mm <sup>2</sup> /N]
k <sub>1</sub>	theor. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Reaktion 1	[min <sup>-1</sup> ]
k <sub>2</sub>	theor. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Reaktion 2	[min <sup>-1</sup> ]
k <sub>3</sub>	theor. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Reaktion 3	[min <sup>-1</sup> ]



l	Länge der Probe	[mm]
LODP	Level off Polymerisationsgrad (DP)	[-]
m	Masse	[g]
M	Molare Masse	[g/mol]
ML	Mittellamelle	[-]
MPTS	$\gamma$ -Methacryoxypropyltriethoxysilan	[-]
n	Stoffmenge	[mol]
NMMO	N-Methymorpholin-N-oxid-Monohydrat	[-]
P	Primärwand	[-]
PAM	Polyacrylamid	[-]
r	molares Verhältnis Wasser zu Silicium	[-]
S	Sekundärwand	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
TEOS	Tetraethoxysilan	[-]
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur	[°C]
THF	Tetrahydrofuran	[-]
V	Volumen eines Körpers	[m <sup>3</sup> ]
v <sub>rel</sub>	relative Reaktionsgeschwindigkeit	[min <sup>-1</sup> ]
VTMOS	Vinyltrimethoxysilan	[-]

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Winkel Einheitszelle	[grad]
$\alpha$	Kippwinkel Scherung	[grad]
$\beta$	Winkel Einheitszelle	[grad]
$\delta$	Phasenwinkel Spannung-Dehnung	[grad]
$\varepsilon$	Dehnung	[%]
$\varepsilon(0)$	Dehnung zum Zeitpunkt t = 0	[%]
$\varepsilon(t)$	Dehnung über die Zeit t	[%]
$\varepsilon_d$	Dehnung Dämpfer	[%]
$\varepsilon_e$	elastsicher Dehnungsanteil	[%]
$\varepsilon_f$	Dehnung Feder	[%]
$\varepsilon_{ges}$	Gesamtdehnung	[%]
$\varepsilon_k$	Dehnungsanteil Kriechverhalten	[%]

$\varepsilon_m$	Maximalwert der Dehnung	[%]
$\varepsilon_q$	Querkontraktion	[%]
$\varepsilon_v$	viskoser Dehnungsanteil	[%]
$\gamma$	Winkel Einheitszelle	[grad]
$\gamma$	Scherung	[-]
$\eta$	Viskosität	[Pa·s]
$\eta_0$	Viskosität Dämpfer 0	[Pa·s]
$\eta_1$	Viskosität Dämpfer 1	[Pa·s]
$\mu$	Poissonsche Zahl	[-]
$\sigma$	Normalspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_d$	Spannung Dämpfer	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_f$	Spannung Feder	[N/mm <sup>2</sup> ]
$s_m$	Maximalwert der Spannung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma(0)$	Spannung zum Zeitpunkt $t = 0$	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\tau$	Tangential-/Schubspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\tau_0$	Relaxationszeit	[s]
$\omega$	Kreisfrequenz	[1/s]

### Indizes

$\alpha$	trikline Einheitszelle	[-]
$\beta$	monokline Einheitszelle	[-]
$i$	Laufzahl	[-]
$j$	Laufzahl	[-]

## 10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Enteilung verschiedener Naturfasern .....	3
Abbildung 2: Ausschnitt Cellulose Molekülstruktur nach Klemm et. al. <sup>[7]</sup> .....	5
Abbildung 3: Modifikationsumwandlungen von Cellulose nach D. Fengel <sup>[16]</sup> .....	6
Abbildung 4: Elementarzelle von nativer Cellulose (Cellulose I) nach dem Meyer-Misch-Modell <sup>[19]</sup> .....	7
Abbildung 5: Projektionen der Kristallstrukturen von Cellulose I <sub>α</sub> (links) und I <sub>β</sub> (rechts). Blickrichtung senkrecht der Kettenachse (oben), entlang (mitte) sowie senkrecht (unten) der durch Wasserstoffbrückenbindung verbundenen Ringebenen. Die Einheitszellen sind in schwarz eingezeichnet. Die zueinander asymmetrischen Einheiten sind gelb gekennzeichnet <sup>[25]</sup> .....	9
Abbildung 6: Relative Lagebestimmung der triklinen Zelle (dick) im Bezug auf die monokline Zelle (dünn) <sup>[23]</sup> .....	10
Abbildung 7: Schematische Darstellung von fünf Celluloseketten der triklinen Cellulose I <sub>α</sub> (links, parallel 110 Ebene) und der monokline Cellulose I <sub>β</sub> (rechts, parallel 100 Ebene) <sup>[23]</sup> .....	10
Abbildung 8: Modell der Cellulose I. Die gestrichelten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar <sup>[28]</sup> .....	11
Abbildung 9: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in einer Cellulosekette <sup>[32]</sup> .....	12
Abbildung 10: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in der Cellulose II zwischen Anfangs (Eck-)ketten (origin) und Mittelketten (center) <sup>[34]</sup> .....	13
Abbildung 11: Elementarzellen von Cellulose II (links) und Cellulose I (rechts), nach Northolt et. al. <sup>[32]</sup> und ergänzt .....	13
Abbildung 12: Fransenkristall schematisch (a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> ) <sup>[35]</sup> und Faltungskristall schematisch (b <sub>1</sub> , b <sub>2</sub> ) <sup>[36]</sup> .....	14
Abbildung 13: Strukturhierarchie der Cellulose nach Gruber <sup>[44]</sup> .....	15
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Mikrofibrillenaufbaus. Links oben: Blättchen von Valonia macrophysia. mit Zellwand aus der eingekreisten Region. Unten: Detaillierte Struktur mit den Mikrofibrillen in zwei Richtungen. Rechts: Modellvorstellung einer Mikrofibrille mit den Celluloseketten <sup>[42]</sup> .....	15
Abbildung 15: Aufbau der Zellwände in einer Holzfaser (schematisch) <sup>[45]</sup> .....	16

Abbildung 16: Defibrillierung bei der Cellulosequellung <sup>[48]</sup> .....	17
Abbildung 17: Oxidativer Abbau der Cellulose <sup>[49]</sup> .....	18
Abbildung 18: Schematische Darstellung von Modellen zur Wechselwirkung Cellulose/DMAc/LiCl a) nach McCormick et.al. <sup>[59]</sup> b) nach El-Kafrawy <sup>[60]</sup> ...	21
Abbildung 19: Lösemechanismus von Cellulose in DMAc/LiCl (LM: solvatisierte Moleküle) <sup>[61]</sup> .....	21
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Normal-(links) und Querkraft (rechts) .....	22
Abbildung 21: Querkontraktion eines elastischen Körpers nach Lechner et.al. <sup>[65]</sup> .....	23
Abbildung 22: Scherung eines Quaders nach Lechner et. al. <sup>[65]</sup> .....	25
Abbildung 23: Spannungs- und Dehnungskurven für einen elastischen Festkörper (---) und ein Polymer(—) <sup>[65]</sup> .....	26
Abbildung 24: Maxwell-Modell eines Festkörpers.....	27
Abbildung 25: Dehnungs-Zeit Darstellung <sup>[65]</sup> bei konstanter Spannung $\sigma$ .....	29
Abbildung 26: Voigt-Modell eines Festkörpers.....	29
Abbildung 27: Burger-Modell eines Festkörpers <sup>[67]</sup> .....	31
Abbildung 28: Schematischer Verlauf von Spannung $\sigma$ (oben) und Dehnung $\varepsilon$ (unten) im Kriechversuch nach .....	32
Abbildung 29: Beispiel eines Spannungs-Dehnungs Verlaufs <sup>[65]</sup> .....	33
Abbildung 30: Antwort von Spannung $\sigma$ und Dehnung $\varepsilon$ auf eine dynamische Beanspruchung eines viskolelastischen Materials als Funktion von $t$ <sup>[65]</sup> .....	35
Abbildung 31: Beispiel Speichermodul $E'$ für Polystyrol <sup>[65]</sup> .....	36
Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit von $\tan \delta$ am Beispiel von Polystyrol bei $\omega=1\text{Hz}$ <sup>[65]</sup> .....	37
Abbildung 33: Säurekatalysierte Hydrolyse nach Brinker und Scherer <sup>[71]</sup> .....	38
Abbildung 34: Basenkatalysierte Hydrolyse nach Brinker und Scherer <sup>[71]</sup> .....	39
Abbildung 35: Nucleophile Katalyse nach Corriu et. al. <sup>[73]</sup> .....	39
Abbildung 36: Säurekatalysierte Kondensationsreaktion von einem Silanol .....	40
Abbildung 37: Basenkatalysierte Kondensationsreaktion eines Silanols <sup>[69]</sup> .....	40
Abbildung 38: Kondensationsreaktion von o-Kieselsäure ohne Katalysator.....	40
Abbildung 39: Hydrolyse einer Siloxanbindung <sup>[71]</sup> .....	41
Abbildung 40: Aufbau Netzwerke im Sol-Gel-Prozess <sup>[69]</sup> .....	42
Abbildung 41: Relative Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\text{rel}}$ für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion <sup>[75]</sup> .....	42

Abbildung 42: Gelierungszeit gegenüber H <sub>2</sub> O:TEOS Verhältnissen r bei verschiedenen Ethanol:TEOS .....	44
Abbildung 43: Siloxanverbindungen zu den Holzfasern <sup>[101]</sup> .....	46
Abbildung 44: Beispiele der chemischen Strukturen von Holzbestandteile mit TEOS <sup>[102]</sup> .....	46
Abbildung 45: Schematische Darstellung der Zielsetzungsreaktion Cellulose mit einem Alkoxysilan .....	48
Abbildung 46: Cellulosemolekül mit möglicher Siloxanderivatisierung an Hydroxylgruppe C-2, C-3 und C-6 .....	49
Abbildung 47: Hydrolytische Nebenreaktion der Cellulose bei der Derivatisierung mit einem Alkoxysilan .....	50
Abbildung 48: Saure Hydrolyse der Cellulose <sup>[106]</sup> .....	50
Abbildung 49: Basische Hydrolyse der Cellulose <sup>[106]</sup> .....	51
Abbildung 50: Gewünschte Reaktion von Cellulose mit einem Alkoxysilan, sowie hydrolytische und vernetzende Nebenreaktionen .....	51
Abbildung 51: Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulosehydrolyse bei 160°C gegenüber H <sup>+</sup> -Konzentration <sup>[9]</sup> .....	53
Abbildung 52: Theoretische Reaktionsgleichung von Cellulose mit TEOS .....	53
Abbildung 53: Verwendete Tablettenpresse .....	54
Abbildung 54: Von links nach rechts: Probe A Salzsäure, Probe B Phosphorsäure, Probe C Zitronensäure .....	55
Abbildung 55: Proben mit Einsatzverhältnis n <sub>Säure</sub> :n <sub>Cellulose</sub> 0,5:1 , 0,1:1 und 0:1(v.l. n.r.). Links Probe mit Skalpell geschnitten; mitte: Probe gebrochen; rechts: probe Watteähnlich zerfast .....	57
Abbildung 56: Proben mit runder Pressmatrix bei 100 kN gefertigt .....	58
Abbildung 57: Gelierungszeit bei H <sub>2</sub> O:TEOS Verhältnis 2:5 und Ethanol:TEOS 10:5 (erweitert nach Klein <sup>[77]</sup> ) .....	59
Abbildung 58: Herausgetrennter rechteckiger Zugstab 5 mm x 40 mm .....	60
Abbildung 59: Zug-Dehnungs-Diagramme der Versuche mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (in Klammer der jeweilige Rührertyp) .....	61
Abbildung 60: Probenkörper nach dem Zugversuch (markiert Fläche Spannbacken) .....	62
Abbildung 61: Geöffnete Zugstabmatrix .....	62
Abbildung 62: Konstruiertes Spannwerkzeug für Cellulose Zugstäbe .....	62
Abbildung 63: Zugstäbe vor (oben) und nach dem Zugversuch (unten) .....	63
Abbildung 64: Zug-Dehnungs-Diagramme erster der Versuche mit und ohne Wasser .....	64

Abbildung 65: Zug-Dehnungs-Diagramm Versuche mit HCl-Vorhydrolysat.....	65
Abbildung 66: Vergleich Zugversuch Cellulose mit Vorhydrolysat mit NaOH und HCl.....	66
Abbildung 67: Zugversuche von NaOH-Aktivierung und NH <sub>4</sub> OH-Aktivierung .....	68
Abbildung 68: Vergleich Zugversuch NH <sub>3</sub> Aktivierung und TEOS-Aktivierung beide mit NaOH .....	69
Abbildung 69: Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken).....	71
Abbildung 70: Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken) gegenüber .....	72
Abbildung 71: Arithm. Mittelwerte Zugversuche gegenüber der Einwirkzeit von TEOS und NaOH .....	73
Abbildung 72: Zugfestigkeit gegenüber der Reaktionstemperatur (zwecks Übersichtlichkeit ohne Fehlerbalken).....	74
Abbildung 73: Arithm. Mittelwerte der Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken).....	76
Abbildung 74: Arithm. Mittelwerte der Temperatur-Zugversuche mit rel. Streuung (Fehlerbalken) .....	77
Abbildung 75: Temperatur-Zugstäbe nach Versuch (A-E entspricht 140°C -220°C).....	78
Abbildung 76: Vergleich der Zugfestigkeiten der derivatisierten Cellulose mit verschiedene Kunststoffe nach Oberbach <sup>[108]</sup> .....	79
Abbildung 77: Bezeichnung Strukturelemente TEOS im NMR-Spektrum.....	82
Abbildung 78: Aufnahme eines <sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR-Spektrums eines TEOS-Cellulose Werkstoff.....	83
Abbildung 79: Vergleich Thermostabilität an den Zugversuchen (blau) und einer DMTA Messung (rot) .....	84
Abbildung 80: Vergleich der Glasübergangsbereiche von einigen Kunststoffen (blau: PA66; grün: PVC; gelb: PMMA; rot: PEEK; nach Zahradnik) <sup>[2]</sup> und den untersuchten Material .....	85
Abbildung 81: Vergleich der E-Module (Speichermodul E') verschiedener TEOS:NaOH Verhältnisse.....	86
Abbildung 82: Vergleich Speichermodule (E') TEOS:NaOH Verhältnisse 1:1, 1:0,75 und 1:0,5.....	87
Abbildung 83: Vergleich von DMTA Messungen an Zugstäben mit TEOS:NaOH von 1:1 ..	88
Abbildung 84: Struktur $\alpha$ - und $\gamma$ -organofunktionelle Silane .....	90
Abbildung 85: Strukturformel der verwendeten organofunktionellen Silane.....	90
Abbildung 86: DMT-Messung des Systems Cellulose-VTMOs.....	91

Abbildung 87: DMTA-Messung des Systems Cellulose-APTMS-L20 Epoxydharz.....	93
Abbildung 88: Vergleich Messung APTMS+L20 und reines L20 Epoxydharz .....	94
Abbildung 89: SystemCellulose-GPTES-L20 mit Vergleich der E''-Module Cellulose-TEOS- Probe.....	95
Abbildung 90: DMTA-Messung am System Cellulose-HTPS .....	96
Abbildung 91: DMTA-Messung von dem System Cellulose-IBTMS-L20 .....	97
Abbildung 92: Vergleich der bisherigen Systeme.....	98
Abbildung 93: Vergleich Cellulose-TEOS:Cellulose-GPTES Systemen mit/ohne Ethanol .	100
Abbildung 94: Messungen der Systeme Cellulose-TEOS(GPTES) mit Zugabe GPTES(TEOS) .....	101
Abbildung 95: Vergleich der Systeme von Cellulose-TEOS-GPTES-Ethanol .....	102
Abbildung 96: 12 h Dauerversuch bei 150°C .....	103
Abbildung 97: Übersicht der Messungen bei verschiedenen Presskräften von 10 bis 50 kN	104
Abbildung 98: Vergleich der Messkurven bei 40 und 50 kN Presskraft .....	105
Abbildung 99: Messungen der Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES .....	107
Abbildung 100: Vergleich der Einsatzverhältnisse von TEOS:GPTES von 8:1 und 12:1 ....	107
Abbildung 101: FTIR-Drift Spektrum von einem Cellulose-TEOS-GPTES System und reiner Cellulose.....	109
Abbildung 102: Ausschnitt 1550-850 cm <sup>-1</sup> des FTIR-Drift Spektrums Komposit und reine Cellulose.....	109
Abbildung 103: Ausschnitt 850-400 cm <sup>-1</sup> des FTIR-Drift Spektrums Komposit und reine Cellulose.....	110
Abbildung 104: Vergleich der Messungen bei Verweilzeiten von 10, 20, 40 und 80 min ....	112
Abbildung 105: Vergleich der Messungen der Verweilzeiten des GPTES von 40 und 80 min .....	112
Abbildung 106: Vergleich der Proben die einem Verhältnis TEOS:GPTES von 12:1 sowie 8:1 bei 40 min Verweilzeit des GPTES.....	114
Abbildung 107: Vergleich der E'- und E''-Module der Messungen Verweilzeit 40 min und Einsatzverhältnis TEOS:GPTES 8:1 .....	114
Abbildung 108: Vergleich einer DMTA-Messung von der Probe TEOS:GPTES 8:1 sowie 1:1 mit Epoxydharz .....	116
Abbildung 109: FTIR-Drift Spektrum von einem Cellulose-TEOS-GPTES System.....	165
Abbildung 110: Ausschnitt 4000-2450cm <sup>-1</sup> des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109	166
Abbildung 111: Ausschnitt 1550-850 cm <sup>-1</sup> des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109 .	167

Abbildung 112: Ausschnitt 850-400  $\text{cm}^{-1}$  des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109 ... 167

Tabelle 1: Parameter der Einheitszellen der Cellulosepolymorphe $I_{\alpha}$ und $I_{\beta}$ .....	9
Tabelle 2: Parameter Einheitszelle Cellulose II. In Klammern Unsicherheitsfaktor letzte Stelle.....	11
Tabelle 3: Aktivierungsverfahren für Zellstoffe nach Schleicher et. al. <sup>[47]</sup> .....	18
Tabelle 4: Einordnung der Lösungsmittelsysteme für Cellulose <sup>[56]</sup> .....	20
Tabelle 5: Gelzeiten für ein TEOS-Sol für unterschiedliche Katalysatoren <sup>[71]</sup> .....	43
Tabelle 6: Einsatzmengen für Ermittlung Systemparameter.....	54
Tabelle 7: Masse Gemisch vor und nach dem Verdampfen von Ethanol .....	57
Tabelle 8: Schrumpf und Masseverlust der Proben nach 1h trocknen bei 105°C.....	57
Tabelle 9: Einsatzmengen für ersten Pressversuch mit runder Matrix bei 100 kN Presskraft. 58	
Tabelle 10: Eduktmassen bei einem Massenverhältnis von TEOS:EtOH:H <sub>2</sub> O von 5:10:2.....	60
Tabelle 11:Eduktmengen für Zugstabversuche.....	63
Tabelle 12: Ergebnisse C-Analyse reiner Cellulose und Temperaturzugstäbe nach 20°C, 60°C, 220°C.....	78
Tabelle 13: Vergleichgefülltes HDPE nach Herrera-France et.al. <sup>[110]</sup> mit dem untersuchten Cellulose-Produkt.....	79
Tabelle 14: Vergleich mit silylierten Fasern gefülltem PP nach Gironès et.al. <sup>[111]</sup> und dem Cellulose-Produkt .....	80
Tabelle 15: Allgemeine Meßbedingungen bei der Aufnahme von <sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR-Spektren .....	81
Tabelle 16: <sup>29</sup> Si-NMR Verschiebungen für SiO <sub>2</sub> Gele (- $\delta$ ppm auf TMS bezogen) nach Georgi <sup>[75]</sup> .....	81
Tabelle 17: Vergleich der Literatur mit den gemessenen <sup>29</sup> Si-NMR Werten (in - $\delta$ ppm).....	83
Tabelle 18: Einsatzmengen der verschiedenen Silane .....	89
Tabelle 19: Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES.....	106
Tabelle 20: Vergleich der E'-Module des untersuchten Komposits mit Literaturwerten nach Abdelmouleh <sup>[119]</sup> .....	115
Tabelle 21: Elementaranalyse Zugstäbe aus Rührbadversuche .....	126
Tabelle 22: Eingesetzte Massen bei unterschiedlichen Verhältnissen von TEOS:NaOH.....	126



Tabelle 23: Elementaranalyse Zugstäbe bei 20°C, 60°C und 220°C .....	127
Tabelle 24: Eingesetzte Massen bei unterschiedlichen Verhältnissen von TEOS:NaOH.....	127
Tabelle 25: Einsatzverhältnisse TEOS:GPTES (Ethanol) .....	130
Tabelle 26: Verwendete Chemikalien .....	132
Tabelle 27: Verwendete Geräte .....	132
Tabelle 28: Übersicht Einwaagen Ethanol vor und nach dem Verdampfen .....	148
Tabelle 29: Massenverlust durch 1h trocknen bei 105°C .....	149
Tabelle 30: Maße und Berechnen des Schrumpf nach 1h trocknen bei 105°C.....	150
Tabelle 31: Versuchdaten Zugversuche Vorhydrolysat .....	151
Tabelle 32: Auswertung der Zugversuche Einwirkzeit TEOS.....	152
Tabelle 33: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen TEOS Einwirkzeiten .....	153
Tabelle 34: Auswertung der Zugversuche Einwirkzeit NaOH .....	154
Tabelle 35: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen NaOH Einwirkzeiten.....	155
Tabelle 36: Auswertung der Zugversuche Reaktionstemperatur ungekühlt .....	156
Tabelle 37: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen Rührbadtemperaturen.....	156
Tabelle 38: Auswertung der Zugversuche Reaktionstemperatur gekühlt .....	157
Tabelle 39: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen Rührbadtemperaturen gekühlt.....	157
Tabelle 40: Auswertung der Zugversuche molares Verhältnis TEOS:NaOH.....	158
Tabelle 41: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen TEOS:NaOH VERhältnissen.....	160
Tabelle 42: Auswertung der Temperaturzugversuche .....	161
Tabelle 43: Geometrien der Temperaturzugstäbe .....	164

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] Müller, S., *Möglichkeiten der Verwendung von flüssigem Ammoniak bei der Herstellung und Aktivierung von Chemiezellstoffen*; Dissertation, Universität Stuttgart, **2004**.
- [2] Zahradnik, F., *Hochtemperatur-Thermoplaste: Aufbau - Eigenschaften - Anwendungen*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, **1993**.
- [3] Bontea, D.; Gaspar, M.; Humelnicu, I.; Aelenei, N. and Ionescu, D., *Cellulose Chem. Technol.*, **2003**, 37 (1-2), 35-41.
- [4] Ionescu, D.; Bontea, D.; Hurduc, N. and Aelenei, N., *Cellulose Chem. Technol.*, **1997**, 31 (3-4), 179-183.
- [5] Treiber, E., *Protoplasma*, **1951**, 40 (2), 367-396.
- [6] Krässig, H.; Steadman, R. G.; Schliefer, K. and Albrecht, W., *Cellulose*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Gerhartz, W. (Hrsg.), 5. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1986** p. 375-488.
- [7] Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U. and Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **1998**.
- [8] Michel, U., *Silylierung und katalytische Aminierung von Cellulose in Ammoniak*; Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Siegen, **2001**.
- [9] Mosier, N. S.; Ladisch, C. M. and Ladisch, M. R., *Biotechnol. Bioeng.*, **2002**, 79 (6), 610-618.
- [10] Gröbe, A., *Properties of Cellulose Materials*, in *Polymer Handbook*, Brandup, J. and Immergut, E. H. (Hrsg.), 3, John Wiley & Sons Inc., New York **1989** p. 117-170.
- [11] Purz, H. J. and Fink, H.-P., *Acta. Polym.*, **1983**, 34 (9), 546-558.
- [12] Gruber, E., *03 Einfluß von Art und Eigenschaften der Faserstoffe*, in *Papierchemie (Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik“ an der BA Karlsruhe)*. 2005, Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe Darmstadt.
- [13] Horbach, A., *Cellulose Chem. Technol.*, **1988**, 22, 561-586.
- [14] Jain, R. K.; Lal, K. and Bhatnagar, H. L., *Thermochim. Acta.*, **1987**, 117, 187-199.
- [15] LeVan, S. L., *Thermal Degradation*, in *Consise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials*, Schniewind, A. P. (Hrsg.), 1, Pergamon Press, Elmsford, NY **1989** p. 271-273.
- [16] Fengel, D., *Cellulose*, in *Polysaccharide, Eigenschaften und Nutzung*, Burchard, W. (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, New York **1985** p. 15-24.
- [17] Kolpak, F. J. and Blackwell, J., *Macromolecules*, **1976**, 9 (2), 273-278.
- [18] Meyer, K. H. and Mark, H. F., *Z. physikal. Chem.*, **1929**, B2, 115-145.
- [19] Meyer, K. H. and Misch, L., *Hel. Chim. Acta*, **1937**, 20 (1), 232-244.
- [20] Gardner, K. H. and Blackwell, J., *Biopolymers*, **1974**, 13 (10), 1975-2001.
- [21] Sarko, A. and Miuggli, R., *Macromolecules*, **1974**, 7 (4), 486-494.
- [22] VanderHart, D. L. and Atalla, R. H., *Macromolecules*, **1984**, 17 (8), 1465-1472.
- [23] Sugiyama, J.; Vuong, R. and Chanzy, H., *Macromolecules*, **1991**, 24 (14), 4168-4175.
- [24] Nishiyama, Y.; Langan, P. and Chanzy, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (31), 9074-9082.
- [25] Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H. and Langan, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (47), 14300-14306.
- [26] Atalla, R. H. and VanderHart, D. L., *Science*, **1984**, 223 (4633), 283-285.
- [27] Blackwell, J.; Kolpak, F. J. and Gardner, K. H., *ACS Symp. Ser.*, **1977**, 48, 42-55.
- [28] Gardner, K. H. and Blackwell, J., *Biochim. Biophys. Acta*, **1974**, 343 (1), 232-237.

- [29] Kroon-Batenburg, L. M. J.; Kroon, J. and Northolt, M. G., *Polymer Comm.*, **1986**, 27, 290-292.
- [30] Marhöfer, R. J.; Reiling, S. and Brickmann, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100 (8), 1350-1354.
- [31] Langan, P.; Nishiyama, Y. and Chanzy, H., *Biomacromolecules*, **2001**, 2 (2), 410-416.
- [32] Northolt, M. G.; Boerstoel, H.; Maatman, H.; Huisman, R.; Veurink, J. and Elzerman, H., *Polymer*, **2001**, 42 (19), 8249-8264.
- [33] Stipanovic, A. J. and Sarko, A., *Macromolecules*, **1976**, 9 (5), 851-857.
- [34] Langan, P.; Nishiyama, Y. and Chanzy, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121 (43), 9940-9946.
- [35] Schurz, J.; János, A. and Zipper, P., *Das Papier*, **1987**, 41 (12), 673-679.
- [36] Schurz, J., *Lenzinger Ber.*, **1980**, 46, 15-24.
- [37] Hearle, J. W. S., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 28 (17), 432-435.
- [38] Zahn, H., *Lenzinger Ber.*, **1986**, 60, 7-18.
- [39] Fink, H.-P.; Hofmann, D. and Purz, H. J., *Acta. Polym.*, **1990**, 41 (2), 131-137.
- [40] Fink, H.-P. and Philipp, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30 (9), 3779-3790.
- [41] Nishiyama, Y.; Kim, U.-J.; Kim, D.-Y.; Katsumata, K. S.; May, R. P. and Langan, P., *Biomacromolecules*, **2003**, 4 (4), 1013-1017.
- [42] Sugiyama, J.; Harada, H.; Fujiyoshi, Y. and Uyeda, N., *Planta*, **1985**, 166 (2), 161-168.
- [43] Turbank, A. F.; Durso, D. F.; Battista, O. A.; Bolker, H. I.; Colvin, J. R.; Eastman, N.; Kleinert, T. N.; Krässig, H. and R. ST. J., M., *Cellulose*, in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk, R. E. and Othmer, D. F. (Hrsg.), 3. Auflg., Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York **1979** p. 70-163.
- [44] Gruber, E., *Struktur und Bildung von Pflanzengerüsten*, in Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers (Manuskript zur Vorlesung). 2000, Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe: Darmstadt.
- [45] Wilson, J. D. and Hamilton, J. K., *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63 (1), 49-53.
- [46] Leipner, H., *Salzhydratschmelzen als Lösemedien für Cellulose und Cellulosederivate*; Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2002**.
- [47] Schleicher, H.; Loth, F. and Lukanoff, B., *Acta. Polym.*, **1989**, 40 (3), 170-177.
- [48] Gruber, E., *Cellulose und Polyosen als Chemiestoffe*, in Eine Einführung in die Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe (Unterlagen zur Vorlesung). 2000, Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe: Darmstadt.
- [49] Gruber, E., *15 Bleiche mit Chlorverbindungen*, in Grundlagen der Zellstofftechnologie (Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik“ an der BA Karlsruhe). 2006/07, Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe: Darmstadt.
- [50] Xiang, Q.; Lee, Y. Y.; Pettersson, P. O. and Torget, R. W., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2003**, 107 (1-3), 505-514.
- [51] Fischer, K.; Rennert, S.; Wilke, M. and Goldberg, W., *Acta. Polym.*, **1990**, 41 (5), 279-284.
- [52] Bernoulli, A. L.; Schenk, M. and Hagenbuch, W., *Hel. Chim. Acta*, **1930**, 13 (4), 534-571.
- [53] Mormann, W.; Demeter, J. and Wagner, T., *Das Papier*, **1998**, 52 (12), 725-730.
- [54] Mormann, W. and Demeter, J., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201 (15), 1963-1968.
- [55] Mormann, W.; Demeter, J. and Wagner, T., *Macromol. Symp.*, **2001**, 5 (1), 49-57.
- [56] Ortega-Caballero, F.; Rousseau, C.; Christensen, B.; Petersen, T. E. and Bols, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (10), 3238-3239.

- [57] Tevfik, C., *Untersuchungen am System NMMO / H<sub>2</sub>O / Cellulose*; Dissertation, Technische Universität Berlin, **2003**.
- [58] James, D. W. and Mayes, R. E., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88* (3), 637-642.
- [59] McCormick, C. L.; Callais, P. A. and Hutchinson Jr., B. H., *Macromolecules*, **1985**, *18* (12), 2394-2401.
- [60] El-Kafrawy, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, *27* (7), 2435-2443.
- [61] Morgenstern, B.; Kammer, H. W.; Berger, W. and Skrabal, P., *Acta. Polym.*, **1992**, *43* (6), 356-357.
- [62] Lackmann, J. and Mertens, H., *Festigkeitslehre*, in Taschenbuch für den Maschinenbau / Dubbel, Beitz, W. and Grote, K.-H. (Hrsg.), 19. völlig Neubearb. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg **1997**.
- [63] Schnell, W.; Gross, D. and Hauger, W., *Technische Mechanik*. Band 2: Elastostatik. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, **1985**.
- [64] Böge, W., *Mechanik und Festigkeitslehre*. 21. verbesserte Aufl. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1990**.
- [65] Lechner, M. D.; Gehrke, K. and Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*. 3. überarbeitete und erweiterte Aufl., Basel-Berlin: Birkhäuser Verlag AG, **2003**.
- [66] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W. and Schmachtenberg, E., *Werkstoffkunde Kunststoffe* 5. völlig überarb. Aufl. München-Wien: Carl Hanser Verlag, **2002**.
- [67] Saechtling, H., *Kunststoff-Taschenbuch*. 24. Ausg., München-Wien: Carl Hanser Verlag, **1989**.
- [68] Kölln, K., *Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern - Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung -*; Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2004**.
- [69] Buckley, A. M. and Greenblatt, M., *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71* (7), 599-602.
- [70] Hench, L. L. and West, J. K., *Chem. Rev.*, **1990**, *90* (1), 33-72.
- [71] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* -San Diego: Academic Press Inc., **1990**.
- [72] Sommer, L. H.; Parker, G. A.; Lloyd, N. C.; Frye, C. L. and Michael, K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89* (4), 857-861.
- [73] Corriu, R. and Leclercq, D., *Angew. Chem.*, **1996**, *108* (13-14), 1524-1540.
- [74] Aelion, R.; Loebel, A. and Eirich, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72* (12), 5705-5712.
- [75] Georgi, U., *Funktionalisierte Gelschichten aus Tetraethoxysilan und Alkyltriethoxysilanen*; Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **1998**.
- [76] Šefcik, J. and McCormick, A. V., *Catal. Today*, **1997**, *35* (3), 205-223.
- [77] Klein, L. C., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1985**, *15*, 227-248.
- [78] Bond, R. and McAuliffe, J. C., *Aust. J. Chem.*, **2003**, *56* (1), 7-11.
- [79] Habenicht, G., *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. 2. völlig neu bearb. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, **1990**.
- [80] Schuyten, H. A.; Weaver, J. W.; Reid, J. D. and Jurgens, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70* (5), 1919-1920.
- [81] Klebe, J. F. and Finkbeiner, H. L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1969**, *7* (7), 1947-1958.
- [82] Klemm, D.; Schnabelrauch, M.; Stein, A.; Heinze, T.; Erler, U. and Vogt, S., *Das Papier*, **1991**, *45* (12), 773-778.
- [83] DE 31 04 831 A1 Chemiefaser Lenzing AG, 4860 Lenzing, Oberösterreich (AT); Greber, G. and Paschinger, O.: *Verfahren zur Herstellung neuer O-Trimethylsilyl-Cellulosen*; Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 B 15/05
- [84] Mormann, W., *Cellulose*, **2003**, *10* (3), 271-283.
- [85] Mormann, W.; Demeter, J. and Wagner, T., *Acta. Polym.*, **1999**, *50* (1), 20-27.
- [86] Mormann, W.; Demeter, J. and Wagner, T., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200* (4), 693-697.

- [87] Mormann, W. and Michel, U., *Carbohydr. Polym.*, **2002**, 50 (4), 349-353.
- [88] Mormann, W. and Wagner, T., *Carbohydr. Polym.*, **2000**, 43 (3), 257-262.
- [89] Petzold, K.; Koschella, A.; Klemm, D. and Heublein, B., *Cellulose*, **2003**, 10 (3), 251-269.
- [90] Nagy, J.; Borbély-Kuszmán, A.; Becker-Pálossy, K. and Zimonyi-Hegedüs, E., *Makromol. Chem.*, **1973**, 165 (1), 335-338.
- [91] Borbély-Kuszmán, A.; Nagy, J. and Zimonyi-Hegedüs, E., *Makromol. Chem.*, **1976**, 177 (3), 947-949.
- [92] Harmon, R. E.; De, K. K. and Gupta, S. K., *Carbohydr. Res.*, **1973**, 31, 407-409.
- [93] Brederick, K.; Strunk, K. and Menrad, H., *Makromol. Chem.*, **1969**, 126 (1), 139-146.
- [94] Pawlowski, W. P.; Sankar, S. S. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25 (12), 335-3362.
- [95] Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J. M.; Olayo, R. and Herrera-Franco, P. J., *Compos. B Eng.*, **1999**, 30 (3), 321-331.
- [96] Salon, M.-C. B.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N. and Gandini, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289 (1), 249-261.
- [97] Castellano, M.; Gandini, A.; Fabbri, P. and Belgacem, M. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 273 (2), 505-511.
- [98] Schuldt, U.; Philipp, B.; Klemm, D.; Stein, A.; Jancke, H. and Nehls, I., *Das Papier*, **1994**, 1, 3-17.
- [99] WO 84/04765 (1984-12-06). Holbek, K.: *A method for preparing impregnated cellulose fibers having a low water retention and products hereby obtained*; Int. Cl<sup>3</sup>: D 21H 3/62
- [100] Schultz, P., *Orthogonale Schutzgruppen für Cellulose*; Dissertation, Christian-Albrecht-Universität Kiel, **2001**.
- [101] Mai, C. and Militz, H. *Modification of wood with silicon compounds*. Vortrag in COST E22 Meeting. 03.-04. Juni **2002**. Tuusula, Finland
- [102] Okawa, S.; Sugi, S.; Oishi, H.; Watanabe, Y.; Mori, T.; Shigematsu, M. and Tanahashi, M., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **2002**, 27 (3), 637-640.
- [103] Pelzer, R. *Polyacrylamide (PAM) als Retentionsmittel*. Vortrag in Zellcheming-Hauptversammlung **10/2003**: ipw - Das Papier S.27-33.
- [104] Varma, H. K.; Yokogawa, Y.; Espinosa, F. F.; Kawamoto, Y.; Nishizawa, K.; Nagata, F. and Kameyama, T., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1999**, 10 (7), 395-400.
- [105] US 6767553 (2001-12-18). Kimberley-Clark Worldwide In., Neenah, WI.-US; Sun, T.; Hu, S.-H. and Edens, R. L.: *Natural fibers treated with acidic odor control/binder systems*; A 61 K 009/70
- [106] Gruber, E., *Aufschluss von Pflanzen - Stützgewebe*, in Eine Einführung in die Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe (Unterlagen zur Vorlesung) 2000, Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe: Darmstadt.
- [107] DIN and Dt. Inst. für Normung e.V (Hrsg.), *1. Mechanische und thermische Eigenschaften*. 9 Aufl. DIN-Taschenbuch 18 Berlin-Köln: Beuth Verlag, **1988**.
- [108] Oberbach, K., *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **1971**, 2 (6), 281-291.
- [109] Herrera-Franco, P. J. and Valadez-González, A., *Compos. B Eng.*, **2005**, 36, 597-608.
- [110] Gironès, J.; Méndez, J. A.; Boufi, S.; Vilaseca, F. and Mutjé, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103 (6), 3706-3717.
- [111] Sequeira, S.; Evtuguin, D. V.; Portugal, I. and Esculas, A. P., *Mater. Sci. Eng. C*, **2007**, 27 (1), 172-179.
- [112] Sau, A. C., *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.*, **1990**, 199, 338-POLY Part 2

- [113] Kahler, U., *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO<sub>2</sub>*; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2001**.
- [114] Pliskin, W. A. and Lehmann, H. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1965**, *112* (10), 1013-1019.
- [115] Hirata, T., *J. Phys. Chem. Sol.*, **1997**, *58* (10), 1497-1501.
- [116] Lucovsky, G.; Yang, J.; Chao, S. S.; Tyler, J. E. and Czubytyj, W., *Phys. Rev. B*, **1983**, *28* (6), 3225.
- [117] Lisovskij, I. P.; Litovchenko, V. G.; Lozinskij, V. B.; Frolov, S. I.; Flietner, H.; Füssel, W. and Schmidt, E. G., *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, *187*, 91-95.
- [118] Kirk, C. T., *Phys. Rev. B*, **1988**, *38* (2), 1255.
- [119] Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgamec, M. N.; Dufresne, A. and Gandini, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *98* (3), 974-984.

## 12 Anhang

## 12.1 Anhang A

Tabelle 28: Übersicht Einwaagen Ethanol vor und nach dem Verdampfen

Versuch Nr.	Masse m [g]	Stoffmenge n [mol]	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Masse mit EtOH $m_1$ [g]	Masse ohne EtOH $m_2$ [g]	$\Delta m_{1,2}$ [g]	EtOH verdampft [%]
P.1	0,600	6,12E-03	1:1	4,51	1,53	2,98	99,33%
P.2	0,544	5,56E-03	0,9:1	4,55	1,42	3,14	104,50%
P.3	0,514	5,25E-03	0,85:1	4,60	1,58	3,02	100,70%
P.4	0,484	4,94E-03	0,8:1	4,59	1,54	3,05	101,63%
P.5	0,450	4,59E-03	0,75:1	4,40	1,36	3,04	101,33%
P.6	0,423	4,32E-03	0,7:1	4,46	1,33	3,13	104,37%
P.7	0,393	4,01E-03	0,65:1	3,44	1,32	2,12	70,60%
P.8	0,363	3,70E-03	0,6:1	4,46	1,54	2,92	97,33%
P.9	0,333	3,40E-03	0,55:1	4,39	1,43	2,96	98,53%
P.10	0,300	3,06E-03	0,5:1	4,26	1,23	3,03	101,00%
P.11	0,272	2,78E-03	0,45:1	4,31	1,20	3,11	103,53%
P.12	0,242	2,47E-03	0,4:1	4,25	1,15	3,10	103,27%
P.13	0,212	2,16E-03	0,35:1	4,29	1,19	3,10	103,40%
P.14	0,181	1,85E-03	0,3:1	4,33	1,12	3,21	107,07%
P.15	0,150	1,53E-03	0,25:1	4,18	1,13	3,05	101,67%
P.16	0,121	1,23E-03	0,2:1	4,14	1,08	3,07	102,20%
P.17	0,100	1,02E-03	0,167:1	3,99	1,06	2,93	97,67%
P.18	0,083	8,50E-04	0,1377:1	4,15	1,25	2,90	96,67%
P.19	0,075	7,65E-04	0,125:1	4,20	1,18	3,02	100,67%
P.20	0,060	6,12E-04	0,1:1	4,08	1,08	3,00	100,00%
P.21	0,040	4,08E-04	0,0667:1	4,17	1,27	2,90	96,67%
P.22	0,033	3,37E-04	0,05:1	4,09	1,16	2,93	97,67%
P.23	0,024	2,45E-04	0,04:1	4,05	1,01	3,04	101,33%
P.24	0,020	2,04E-04	0,03:1	4,03	0,96	3,07	102,33%
P.25	0,012	1,22E-04	0,02:1	4,00	0,95	3,05	101,67%
P.26	0,006	6,12E-05	0,01:1	3,97	0,91	3,06	102,00%
P.27	0,000	0,00E+00	0:1	4,03	1,13	2,90	96,67%

Tabelle 29: Massenverlust durch 1h trocknen bei 105°C

Versuch Nr.	Masse m [g]	Stoffmenge n [mol]	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Pressmasse feucht $m_f$ [g]	Pressmasse trocken $m_t$ [g]	$m_f - m_t$ [g]	Massenverlust [%]
P.1	0,60	6,12E-03	1:1	2,42	1,63	0,79	32,64%
P.2	0,54	5,56E-03	0,9:1	2,729	1,389	1,34	49,10%
P.3	0,51	5,25E-03	0,85:1	1,965	1,449	0,52	26,26%
P.4	0,48	4,94E-03	0,8:1	2,071	1,563	0,51	24,53%
P.5	0,45	4,59E-03	0,75:1	2,21	1,51	0,70	31,67%
P.6	0,42	4,32E-03	0,7:1	1,734	1,271	0,46	26,70%
P.7	0,39	4,01E-03	0,65:1	1,94	1,35	0,59	30,37%
P.8	0,36	3,70E-03	0,6:1	2,21	1,60	0,61	27,45%
P.9	0,33	3,40E-03	0,55:1	2,01	1,51	0,50	25,00%
P.10	0,30	3,06E-03	0,5:1	1,77	1,22	0,55	31,07%
P.11	0,27	2,78E-03	0,45:1	1,81	1,41	0,40	22,38%
P.12	0,24	2,47E-03	0,4:1	1,62	1,15	0,46	28,68%
P.13	0,21	2,16E-03	0,35:1	1,89	1,35	0,55	28,83%
P.14	0,18	1,85E-03	0,3:1	1,74	1,22	0,51	29,44%
P.15	0,15	1,53E-03	0,25:1	1,70	1,21	0,49	28,82%
P.16	0,12	1,23E-03	0,2:1	1,94	1,25	0,69	35,52%
P.17	0,10	1,02E-03	0,167:1	1,66	1,15	0,51	30,96%
P.18	0,083	8,50E-04	0,1377:1	1,82	1,22	0,60	32,97%
P.19	0,075	7,65E-04	0,125:1	1,9	1,31	0,59	31,05%
P.20	0,060	6,12E-04	0,1:1	1,66	1,16	0,50	30,12%
P.21	0,040	4,08E-04	0,0667:1	1,6	1,1	0,50	31,25%
P.22	0,033	3,37E-04	0,05:1	2,06	1,22	0,84	40,78%
P.23	0,024	2,45E-04	0,04:1	1,83	1,1	0,73	39,89%
P.24	0,020	2,04E-04	0,03:1	1,79	1,07	0,72	40,22%
P.25	0,012	1,22E-04	0,02:1	1,77	1,05	0,72	40,68%
P.26	0,006	6,12E-05	0,01:1	1,96	1,15	0,81	41,33%
P.27	0,000	0,00E+00	0:1	1,62	0,98	0,64	39,51%



Tabelle 30: Maße und Berechnen des Schrumpfs nach 1h trocknen bei 105°C

Versuch Nr.	Masse m [g]	Stoffmenge n [mol]	Verhältniss $n_{\text{Säure}} : n_{\text{Cellulose}}$	Länge $l_f$ [mm]	Länge $l_t$ [mm]	$l_f - l_t$ [mm]	Schrumpf [%]
P.1	0,60	6,12E-03	1:1	-	-	-	-
P.2	0,54	5,56E-03	0,9:1	11	10	1	9,09%
P.3	0,51	5,25E-03	0,85:1	12	11	1	8,33%
P.4	0,48	4,94E-03	0,8:1	13	12	1	7,69%
P.5	0,45	4,59E-03	0,75:1	14	12	2	14,29%
P.6	0,42	4,32E-03	0,7:1	11	11	0	0,00%
P.7	0,39	4,01E-03	0,65:1	12	11	1	8,33%
P.8	0,36	3,70E-03	0,6:1	14	13	1	7,14%
P.9	0,33	3,40E-03	0,55:1	12	11	1	8,33%
P.10	0,30	3,06E-03	0,5:1	11	10	1	9,09%
P.11	0,27	2,78E-03	0,45:1	12	11	1	8,33%
P.12	0,24	2,47E-03	0,4:1	11	10	1	9,09%
P.13	0,21	2,16E-03	0,35:1	12	11	1	8,33%
P.14	0,18	1,85E-03	0,3:1	12	11	1	8,33%
P.15	0,15	1,53E-03	0,25:1	12	11	1	8,33%
P.16	0,12	1,23E-03	0,2:1	13	12	1	7,69%
P.17	0,10	1,02E-03	0,167:1	12	11	1	8,33%
P.18	0,083	8,50E-04	0,1377:1	13	12	1	7,69%
P.19	0,075	7,65E-04	0,125:1	13	12	1	7,69%
P.20	0,060	6,12E-04	0,1:1	13	12	1	7,69%
P.21	0,040	4,08E-04	0,0667:1	12	11	1	8,33%
P.22	0,033	3,37E-04	0,05:1	15	13	2	13,33%
P.23	0,024	2,45E-04	0,04:1	13	12	1	7,69%
P.24	0,020	2,04E-04	0,03:1	13	13	0	0,00%
P.25	0,012	1,22E-04	0,02:1	12	12	0	0,00%
P.26	0,006	6,12E-05	0,01:1	12	12	0	0,00%
P.27	0,000	0,00E+00	0:1	12	12	0	0,00%

## 12.2 Anhang B

**Tabelle 31:** Versuchdaten Zugversuche Vorhydrolysat

<b>Versuch</b>	<b>Dicke a [mm]</b>	<b>Breite b [mm]</b>	<b>Querschnitt [mm<sup>2</sup>]</b>	<b>F-max [N]</b>	<b><math>\sigma</math>-max [N/mm<sup>2</sup>]</b>
Zug-Vorh-HCl-20 kN	2,55	3,6	9,18	37,2	4,0
Zug-Vorh-HCl-30 kN	2,6	3,6	9,36	40,0	4,3
Zug-Vorh-HCl-50 kN	2,6	3,6	9,36	67,9	7,2
Zug-Vorh-HCl-40 kN	2,6	3,6	9,36	60,8	6,5
Zug-Vorh-NaOH-50 kN	2,3	3,6	8,28	31,6	3,8

## 12.3 Anhang C

Tabelle 32: Auswertung der Zugversuche Einwirkzeit TEOS

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
1	18,41	-1,23	1,51	1,90	1,38	8,01%	17,18
	15,23	1,95	3,80				
	17,78	-0,60	0,37				
	17,30	-0,12	0,01				
	9,97	3,78	14,26				
Summe	68,72	0,00	5,69				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
2	27,00	-0,84	0,70	1,76	1,33	5,08%	26,16
	24,39	1,77	3,12				
	25,90	0,25	0,06				
	17,99	2,94	8,63				
	27,34	-1,18	1,40				
Summe	104,63	0,00	5,29				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
3	19,62	3,85	14,82	14,92	3,86	16,46%	23,47
	21,82	1,65	2,73				
	23,77	-0,29	0,09				
	28,68	-5,21	27,14				
	8,89	9,89	97,79				
Summe	93,89	0,00	44,77				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
4	18,14	4,12	16,97	21,91	4,68	21,02%	22,26
	11,83	5,98	35,77				
	18,42	3,85	14,80				
	25,20	-2,93	8,59				
	27,30	-5,04	25,36				
Summe	89,06	0,00	65,73				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
5	16,62	2,97	8,85	7,96	2,82	14,40%	19,60
	17,75	1,84	3,39				
	22,18	-2,58	6,67				
	21,83	-2,23	4,98				
	25,64	-6,04	36,53				
Summe	78,38	0,00	23,88				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
24	15,81	-6,09	37,05	0,98	0,99	8,15%	12,15
	13,33	-1,18	1,38				
	12,18	-0,04	0,00				
	12,18	-0,04	0,00				
	10,90	1,25	1,55				
Summe	48,60	0,00	2,94				

Tabelle 33: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen TEOS Einwirkzeiten

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-1h</b>	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	2,9	10,15
	3,5	2,9	10,15
<b>Mittelwert</b>	<b>3,50</b>	<b>2,96</b>	<b>10,36</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-2h</b>	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
<b>Mittelwert</b>	<b>3,50</b>	<b>3,00</b>	<b>10,50</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-3h</b>	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,65
	3,6	3,1	11,01
<b>Mittelwert</b>	<b>3,57</b>	<b>3,02</b>	<b>10,78</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-4h</b>	3,5	3,0	10,50
	3,4	2,1	7,14
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,1	10,85
<b>Mittelwert</b>	<b>3,48</b>	<b>2,84</b>	<b>9,90</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-5h</b>	3,7	2,9	10,73
	3,6	2,7	9,72
	3,7	2,9	10,73
	3,6	2,9	10,44
<b>Mittelwert</b>	<b>3,62</b>	<b>2,88</b>	<b>10,42</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>TEOS-24h</b>	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,1	10,85
<b>Mittelwert</b>	<b>3,50</b>	<b>3,02</b>	<b>10,57</b>

## 12.4 Anhang D

Tabelle 34: Auswertung der Zugversuche Einwirkzeit NaOH

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
1	10,41						10,41
Summe	10,41						
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
2	27,00	-0,84	0,70	1,76	1,33	5,08%	26,16
	24,39	1,77	3,12				
	25,90	0,25	0,06				
	17,99	2,94	8,63				
	27,34	-1,18	1,40				
Summe	104,63	0,00	5,29				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
3	25,96	-2,35	5,53	8,88	2,98	12,62%	23,61
	25,48	-1,86	3,47				
	23,60	0,01	0,00				
	18,58	5,03	25,29				
	19,41	4,20	17,65				
Summe	94,45	0,00	26,65				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
4	18,73	-0,16	0,03	0,87	0,93	5,03%	18,57
	19,70	-1,13	1,27				
	14,14	0,71	0,51				
	18,42	0,15	0,02				
	17,43	1,14	1,30				
Summe	74,28	0,00	2,62				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
5	23,60	-2,87	8,21	6,21	2,49	12,02%	20,73
	17,06	3,67	13,47				
	14,37	2,22	4,92				
	22,32	-1,59	2,54				
	19,94	0,79	0,62				
Summe	82,92	0,00	24,83				
Einwirkzeit [h]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
24	19,01	-0,09	0,01	2,31	1,52	8,03%	18,92
	14,36	0,77	0,59				
	20,95	-2,03	4,11				
	17,33	1,59	2,53				
	18,39	0,53	0,28				
Summe	75,67	0,00	6,93				

**Tabelle 35:** Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen NaOH Einwirkzeiten

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH-1h</b>	3,8	2,3	8,74
<b>Mittelwert</b>	<b>3,80</b>	<b>2,30</b>	<b>8,74</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH-2h</b>	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
<b>Mittelwert</b>	<b>3,50</b>	<b>3,00</b>	<b>10,50</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH-3h</b>	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,80
	3,5	3,0	10,50
<b>Mittelwert</b>	<b>3,58</b>	<b>3,02</b>	<b>10,81</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH-4h</b>	3,4	3,0	10,20
	3,4	3,0	10,20
	3,4	3,1	10,54
	3,4	3,1	10,54
	3,4	3,1	10,54
<b>Mittelwert</b>	<b>3,40</b>	<b>3,06</b>	<b>10,40</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH-5h</b>	3,5	3,2	11,20
	3,5	3,1	10,85
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,5	12,60
<b>Mittelwert</b>	<b>3,56</b>	<b>3,16</b>	<b>11,25</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>NaOH24h</b>	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,0	10,80
<b>Mittelwert</b>	<b>3,60</b>	<b>3,06</b>	<b>11,02</b>

## 12.5 Anhang E

Tabelle 36: Auswertung der Zugversuche Reaktionstemperatur ungekühlt

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	
50	26,33	-9,67	93,42	6,21	2,49	11,95%	20,84	
	24,28	-3,44	11,83					
	19,60	1,24	1,54					
	20,93	-0,09	0,01					
	18,55	2,29	5,24					
Summe	83,35	0,00	18,62					
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	
60	13,97	1,44	2,06	1,26	1,12	7,29%	15,40	
	16,16	-0,76	0,58					
	15,07	0,34	0,11					
	16,42	-1,01	1,03					
	22,66	-10,34	106,83					
Summe	61,61	0,00	3,78					
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	
70	13,36	5,73	32,82	16,26	4,03	21,12%	19,09	
	19,23	-0,13	0,02					
	7,27	8,00	64,07					
	22,27	-3,18	10,10					
	21,51	-2,42	5,85					
Summe	76,37	0,00	48,79					
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
20	27,00	-0,84	0,70	1,76	1,33	66,42%	26,16	
	24,39	1,77	3,12					
	25,90	0,25	0,06					
	17,99	8,17	66,73					
	27,34	-1,18	1,40					
Summe	104,63	0,00	5,29					

Tabelle 37: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen Rührbadtemperaturen

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
50° Rührbad	3,6	4,0	14,40
	3,6	4,0	14,40
	3,6	3,7	13,32
	3,6	3,7	13,32
	3,6	3,8	13,68
Mittelwert	3,60	3,84	13,82

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
60° Rührbad	3,6	3,3	11,88
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,9	14,04
	3,6	3,5	12,60
	3,6	3,2	11,52
	3,6	3,2	11,52
Mittelwert	3,60	3,38	12,17

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
70° Rührbad	3,6	2,6	9,36
	3,6	3,0	10,80
	3,6	2,6	9,36
	3,6	3,1	11,16
	3,6	2,9	10,44
	3,6	2,9	10,44
Mittelwert	3,60	2,84	10,22

Tabelle 38: Auswertung der Zugversuche Reaktionstemperatur gekühlt

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Temperatur [°C]	Zugfestigkeit R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz s <sup>2</sup> [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
50	21,00	2,93	8,61	5,17	2,27	9,50%	23,93
	20,55	-1,41	1,97				
	25,50	-1,56	2,45				
	23,29	0,64	0,41				
	25,94	-2,01	4,03				
<b>Summe</b>	96,73	0,00	15,50				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz s <sup>2</sup> [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
60	10,67	6,55	42,95	12,85	3,58	16,65%	21,53
	26,61	-5,09	25,86				
	18,60	2,93	8,60				
	19,52	2,01	4,05				
	21,39	0,14	0,02				
<b>Summe</b>	86,12	0,00	38,54				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz s <sup>2</sup> [-]	Standardabweichung s [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
70	13,33	-0,56	0,32	3,53	1,88	9,84%	12,77
	4,50	5,71	32,65				
	13,85	-1,09	1,18				
	9,97	2,79	7,80				
	13,91	-1,14	1,30				
<b>Summe</b>	51,07	0,00	10,60				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz s <sup>2</sup> [-]	Standardabweichung s Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung Mittelwert [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
20	27,00	-0,84	0,70	1,76	1,33	66,42%	26,16
	24,39	1,77	3,12				
	25,90	0,25	0,06				
	17,99	8,17	66,73				
	27,34	-1,18	1,40				
<b>Summe</b>	104,63	0,00	5,29				

Tabelle 39: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen Rührbadtemperaturen gekühlt

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
50° Rührbad abgekühlt	3,6	3,4	12,24
	3,7	3,6	13,14
	3,6	3,7	13,32
	3,7	3,3	12,05
	3,6	3,4	12,24
<b>Mittelwert</b>	<b>3,62</b>	<b>3,48</b>	<b>12,60</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
60° Rührbad abgekühlt	3,6	3,4	12,07
	3,6	3,8	13,68
	3,6	3,2	11,34
	3,6	3,7	12,96
	3,6	3,3	11,54
	3,6	3,3	11,54
<b>Mittelwert</b>	<b>3,57</b>	<b>3,45</b>	<b>12,32</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
70° Rührbad abgekühlt			0,00
			0,00
			0,00
			0,00
			0,00
<b>Mittelwert</b>			<b>0,00</b>



## 12.6 Anhang F

Tabelle 40: Auswertung der Zugversuche molares Verhältnis TEOS:NaOH

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Verhältnis [mol]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
1 : 1,75	19,03	-10,03	6,11	1,92	0,98	7,26%	13,51
	10,94	2,57	0,02				
	16,07	-2,57	1,90				
Summe	27,02	0,00	1,92				
1 : 1,50	13,83	-0,92	0,84	0,83	0,46	3,53%	12,92
	12,64	0,28	0,08				
	8,02	2,32	5,37				
	11,77	1,15	1,31				
Summe	51,67	0,00	2,50				
1 : 1,25	20,01	-9,76	95,17	4,39	1,05	8,17%	12,82
	13,88	-1,06	1,13				
	11,56	1,26	1,58				
	15,20	-2,38	5,68				
	10,63	2,19	4,78				
Summe	51,27	0,00	13,17				
1 : 1	27,00	-0,84	0,70	1,76	0,66	2,54%	26,16
	24,39	1,77	3,12				
	25,90	0,25	0,06				
	17,99	8,17	66,73				
	27,34	-1,18	1,40				
Summe	104,63	0,00	5,29				

Fortsetzung von Tabelle 40

Verhältnis [mol]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $s^2$ [-]	Standardabweichung $s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	rel. Streuung [%]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
1 : 0,75	21,37	-2,09	4,38	7,98	1,63	8,46%	19,28
	13,29	1,17	1,37				
	16,07	3,21	10,32				
	20,40	-1,12	1,25				
Summe	57,84	0,00	15,95				
1 : 0,5	3,11	0,90	0,81	4,95	1,57	39,22%	4,01
	7,69	-4,68	21,92				
	6,54	-2,53	6,42				
	2,38	1,63	2,67				
Summe	12,03	0,00	9,89				
1 : 0,25	4,77	-0,85	0,72	0,88	0,47	11,92%	3,92
	4,50	-0,57	0,33				
	2,68	1,24	1,54				
	3,74	0,18	0,03				
Summe	15,69	0,00	2,63				
1 : 0,1	3,25	0,58	0,34	0,39	0,31	8,12%	3,84
	3,42	0,42	0,17				
	4,61	-0,77	0,60				
	4,06	-0,23	0,05				
Summe	15,35	0,00	1,17				

Tabelle 41: Geometrien der Zugstäbe bei den jeweiligen TEOS:NaOH Verhältnissen

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 0,75</b>	3,60	2,60	9,36
	3,60	2,40	8,64
	3,70	2,50	9,25
	3,80	2,60	9,88
<b>Mittelwert</b>	<b>3,68</b>	<b>2,53</b>	<b>9,28</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 0,50</b>	3,60	2,10	7,56
	3,60	2,80	10,08
	3,60	2,40	8,64
	3,60	2,10	7,56
<b>Mittelwert</b>	<b>3,60</b>	<b>2,35</b>	<b>8,46</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 0,25</b>	3,80	2,00	7,60
	3,80	2,30	8,74
	3,80	2,10	7,98
	3,80	2,10	7,98
	3,80	2,20	8,36
<b>Mittelwert</b>	<b>3,80</b>	<b>2,14</b>	<b>8,13</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 0,10</b>	3,70	2,10	7,77
	3,70	2,00	7,40
	3,70	2,10	7,77
	3,70	2,00	7,40
	3,70	2,00	7,40
<b>Mittelwert</b>	<b>3,70</b>	<b>2,04</b>	<b>7,55</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 1,25</b>	3,55	2,50	8,88
	3,60	2,95	10,62
	3,70	3,00	11,10
	3,55	3,00	10,65
	3,60	3,20	11,52
<b>Mittelwert</b>	<b>3,60</b>	<b>2,93</b>	<b>10,55</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 1,50</b>	3,60	3,55	12,78
	3,60	3,50	12,60
	3,55	3,60	12,78
	3,55	3,60	12,78
	3,55	3,55	12,60
<b>Mittelwert</b>	<b>3,57</b>	<b>3,56</b>	<b>12,71</b>

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
<b>1 : 1,75</b>	3,55	4,00	14,20
	3,60	4,00	14,40
	3,60	4,00	14,40
<b>Mittelwert</b>	<b>3,58</b>	<b>4,00</b>	<b>14,33</b>

## 12.7 Anhang G

Tabelle 42: Auswertung der Temperaturzugversuche

(in grau die für die rel. Streuung nicht einberechneten Versuche)

Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
20	27,00	-0,84	0,70	1,76	1,33	0,664	26,16
	24,39	1,77	3,12				
	25,90	0,25	0,06				
	17,99	8,17	66,73				
	27,34	-1,18	1,40				
Summe	104,63	0,00	5,29				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
40	19,72	0,86	0,74	6,24	2,50	0,883	20,57
	21,42	-0,84	0,71				
	23,60	-3,02	9,14				
	31,14	-12,85	165,14				
	23,76	-3,19	10,17				
	18,43	2,15	4,62				
	19,52	1,05	1,11				
	16,55	4,02	16,16				
	21,60	-1,03	1,05				
Summe	164,59	0,00	208,83				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
60	21,41	-4,06	16,45	15,14	3,89	1,945	17,36
	12,75	4,61	21,22				
	11,52	5,84	34,10				
	19,58	-2,22	4,94				
	15,68	1,67	2,80				
Summe	69,42	0,00	45,41				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
80	9,95	7,52	56,52	16,27	4,03	2,017	17,47
	15,06	2,41	5,80				
	20,82	-3,35	11,20				
	13,04	4,43	19,63				
	20,96	-3,49	12,19				
Summe	69,89	0,00	48,82				

Fortsetzung von Tabelle 42

Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
100	15,61	2,65	7,00	15,64	3,95	1,398	18,26
	12,38	2,23	4,97				
	23,76	-5,51	30,31				
	23,76	-5,51	30,31				
	20,35	-2,09	4,37				
	13,37	4,89	23,89				
	17,58	0,67	0,45				
	12,20	2,41	5,81				
	15,04	3,22	10,35				
	16,58	1,68	2,81				
Summe	146,06	0,00	109,49				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
120	15,59	2,77	7,68	4,49	2,12	0,948	18,36
	21,04	-2,68	7,18				
	17,21	1,15	1,32				
	18,27	0,09	0,01				
	19,69	-1,33	1,77				
Summe	91,81	0,00	17,96				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
140	16,29	3,22	10,39	18,42	4,29	2,146	19,51
	22,72	-3,21	10,29				
	11,09	8,42	70,86				
	15,36	4,15	17,23				
	23,68	-4,17	17,35				
Summe	78,05	0,00	55,27				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
160	7,00	8,61	74,05	6,04	2,46	1,228	15,61
	16,13	-0,52	0,27				
	18,76	-3,15	9,92				
	13,00	2,60	6,78				
	14,54	1,07	1,14				
Summe	62,43	0,00	18,11				

Fortsetzung von Tabelle 42

Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
180	13,17	0,80	0,64	1,28	1,13	0,565	13,97
	15,20	-1,22	1,49				
	12,86	1,11	1,23				
	14,66	-0,69	0,47				
	10,36	0,82	0,67				
Summe	55,89	0,00	3,84				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
200	14,21	-2,53	6,40	0,27	0,52	0,259	11,67
	11,04	0,63	0,40				
	12,27	-0,59	0,35				
	11,53	0,15	0,02				
	11,86	-0,19	0,03				
Summe	46,70	0,00	0,80				
Temperatur [°C]	Zugfestigkeit $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Abweichung Mittelwert	Quadrat Abweichung	Varianz $\sigma^2$ [-]	Standardabweichung $\sigma$ Einzelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $\sigma$ Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]	arith. Mittelwert [N/mm <sup>2</sup> ]
220	8,08	-1,40	1,97	1,29	1,14	0,568	6,68
	7,12	-0,44	0,20				
	5,82	0,86	0,74				
	4,06	2,62	6,87				
	5,70	0,98	0,97				
Summe	26,72	0,00	3,87				

Tabelle 43: Geometrien der Temperaturzugstäbe

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(20°C Zugtemp.)	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
Mittelwert	3,50	3,00	10,50

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(80°C Zugtemp.)	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,1	10,85
	3,5	3,1	10,85
Mittelwert	3,50	3,04	10,64

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(140°C Zugtemp.)	3,5	3,2	11,20
	3,5	3,1	10,85
	3,5	3,1	10,85
	3,5	3,2	11,20
	3,6	3,1	11,16
Mittelwert	3,52	3,14	11,05

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(180°C Zugtemp.)	3,6	2,9	10,44
	3,6	3,2	11,52
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,2	11,52
Mittelwert	3,60	3,10	11,16

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(40°C Zugtemp.)	3,5	3,1	10,85
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,6	3,0	10,80
(40°C Zugtemp.)	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,1	11,16
Mittelwert	3,56	3,04	10,82

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(100°C Zugtemp.)	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,0	10,80
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
(100°C Zugtemp.)	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,2	11,52
	3,6	3,1	11,16
	3,6	3,1	11,16
Mittelwert	3,58	3,06	10,96

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(200°C Zugtemp.)	3,3	2,8	9,24
	3,3	2,9	9,57
	3,3	3,1	10,23
	3,3	3,1	10,23
	3,3	3,0	9,90
Mittelwert	3,30	2,98	9,83

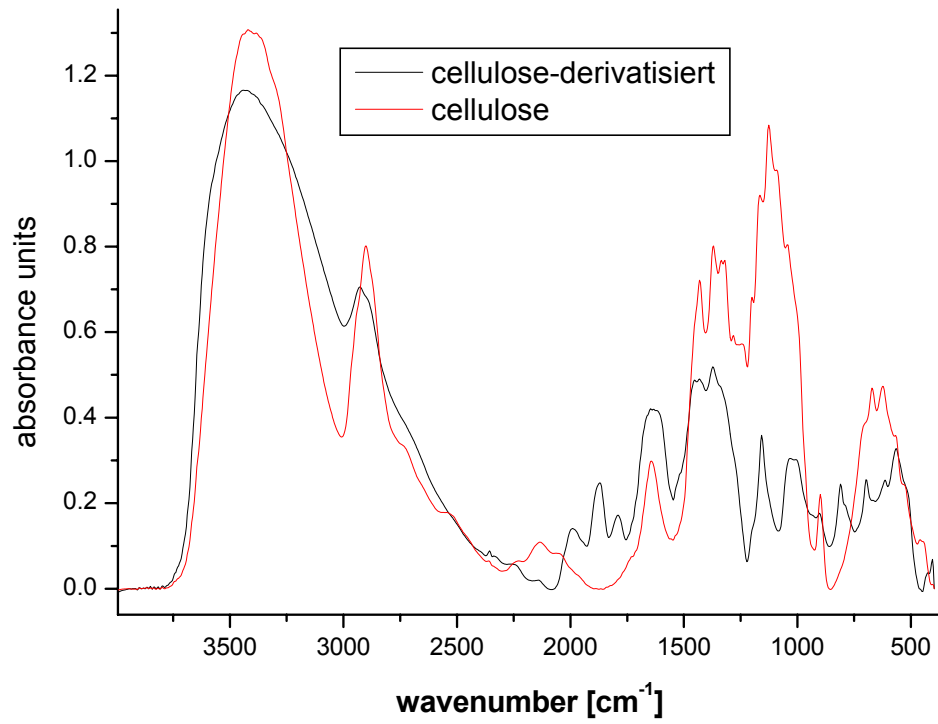
Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(60°C Zugtemp.)	3,5	2,5	8,75
	3,5	2,5	8,75
	3,5	2,8	9,80
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,1	10,85
Mittelwert	3,50	2,78	9,73

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(120°C Zugtemp.)	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,1	10,85
	3,5	3,3	11,55
	3,5	3,0	10,50
Mittelwert	3,50	3,08	10,78

Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(160°C Zugtemp.)	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
	3,5	3,0	10,50
Mittelwert	3,50	3,00	10,50

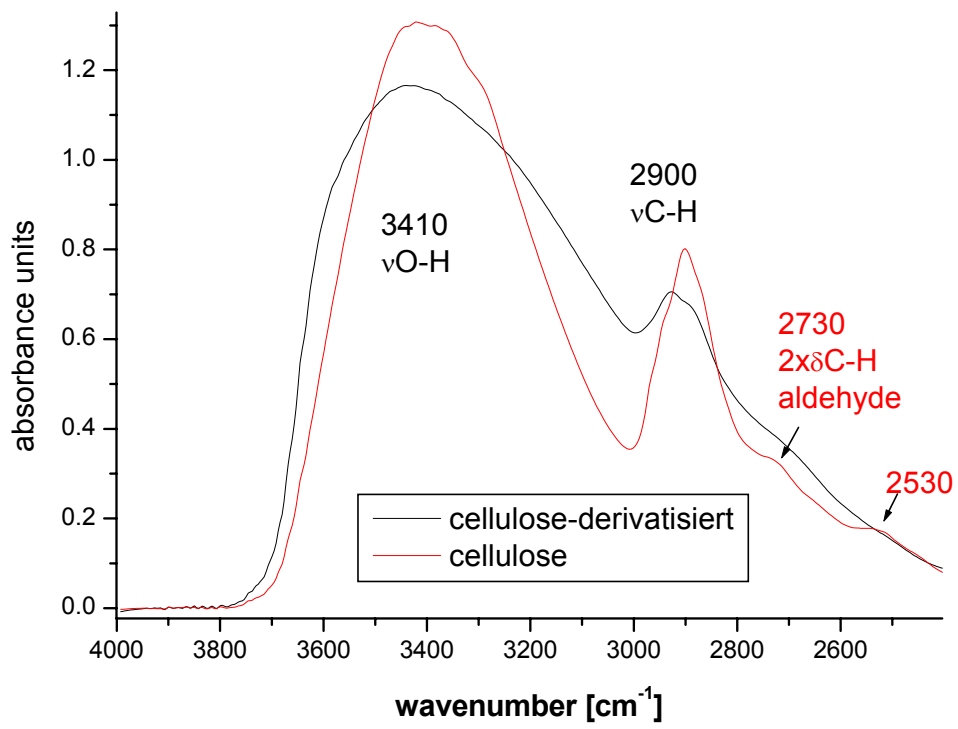
Versuchsnummer	Breite [mm]	Dicke [mm]	Querschnitt [mm <sup>2</sup> ]
(220°C Zugtemp.)	3,6	2,8	10,08
	3,6	3,0	10,80
	3,6	3,0	10,80
	3,5	3,0	10,50
	3,6	2,9	10,44
Mittelwert	3,58	2,94	10,52

## 12.8 Anhang I



**Abbildung 109:** FTIR-Drift Spektrum von einem Cellulose-TEOS-GPTES System





**Abbildung 110:** Ausschnitt 4000-2450cm<sup>-1</sup> des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109

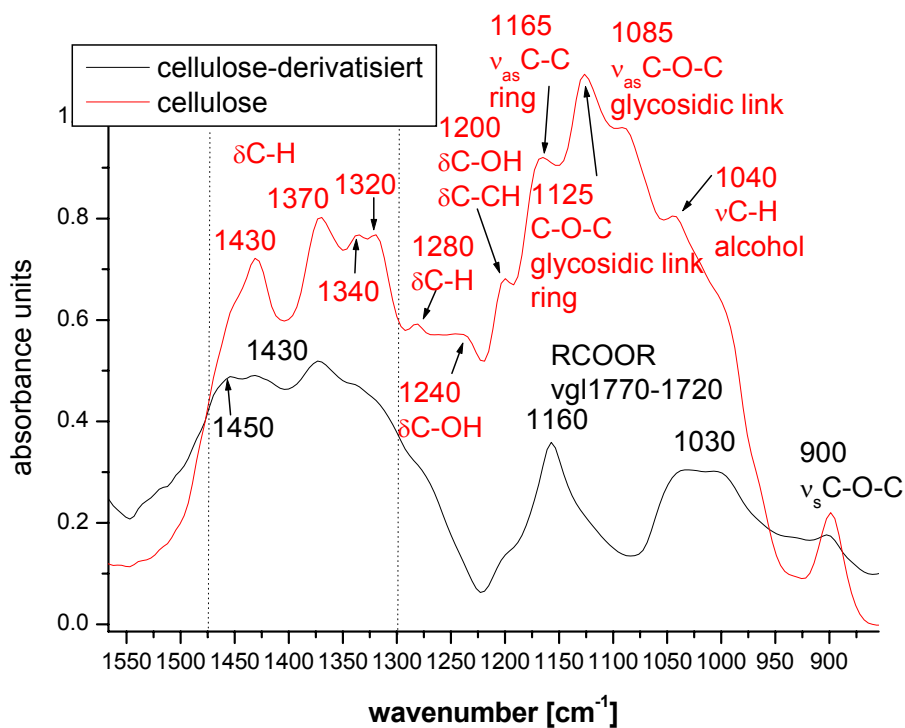


Abbildung 111: Ausschnitt 1550-850  $\text{cm}^{-1}$  des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109

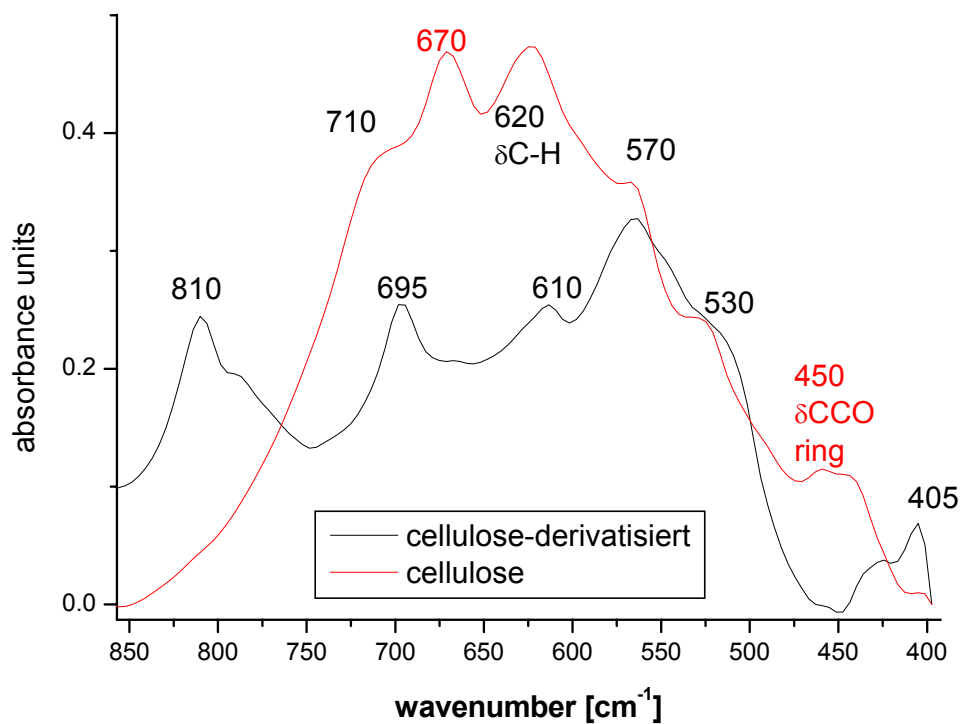


Abbildung 112: Ausschnitt 850-400  $\text{cm}^{-1}$  des FTIR-Drift Spektrums aus Abbildung 109