

UNIVERSITÄT AUGSBURG

**Behandlung von Carbonfasern
mit Ammoniakplasma zur
Oberflächenaktivierung**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen
Fakultät

der
Universität Augsburg

von
Elisabeth LACHNER

Dezember 2018

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Heine
Tag der Prüfung: 10.04.2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Herstellung der Carbonfaser	5
2.1.1	Eigenschaften von unbehandelten Carbonfasern	7
2.2	Modifikation der Oberfläche von Carbonfasern	11
2.2.1	Anodische Oxidation	11
2.2.2	Plasmabehandlung	14
2.2.3	Beschlichtete Fasern	19
2.3	Anbindungsmechanismen zwischen Faser und Matrix	20
2.4	Eigenschaften des Faser-Matrix-Systems	21
2.4.1	Zielsetzung der Arbeit	23
3	Experimenteller Teil	25
3.1	Eingesetzte Fasern	25
3.2	Plasmabehandlung	26
3.2.1	Vorversuche	27
3.2.2	Voraussetzungen für die Plasmaaktivierung	28
3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	29
3.3.1	Physikalischer Hintergrund	29
3.3.2	Aufbau der XPS-Anlage	30
3.3.3	Messparameter	32
3.3.4	Bestimmung der Elementzusammensetzung	32
3.3.5	Bestimmung der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen funktionellen Gruppen	33
3.3.6	Fitprozedur	37
3.4	Rasterkraftmikroskopie	40
3.4.1	Verwendete Anlage	41
3.4.2	Auswertung der AFM-Messungen	41
3.5	Quantifizierung der Oberfläche durch Gasadsorption	43
3.6	Einzelfaserzugversuche	44
3.7	Tensiometrie	45
3.7.1	Messtechnik	46
	Bestimmung der Oberflächenenergie der Carbonfasern	49
3.7.2	Probenvorbereitung und Messung	51
3.8	Untersuchung der chemischen Aktivität der plasma-behandelten Fasern	53
3.8.1	Schlichte	53
3.8.2	Entschlichtung	53

3.9	Einzelfaser-Push-Out-Versuch	54
3.9.1	Präparation der Proben für den Einzelfaser-Push-Out-Versuch	54
3.9.2	Durchführung des Einzelfaser-Push-Out-Versuchs	57
3.9.3	Auswertung der Messkurven	59
4	Ergebnisse und Interpretation	65
4.1	Oberflächenchemie der plasmabehandelten Carbonfasern	65
4.1.1	Elementzusammensetzung auf der Oberfläche der Fasern	66
4.1.2	Homogenität der Elementzusammensetzung des plasmabehandelten Bündels	68
4.1.3	Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche	71
4.1.4	Änderung der chemischen Struktur durch NH ₃ -Plasmabehandlung	76
4.2	Effekte der NH ₃ -Plasmabehandlung auf Rauheit und mechanische Kennwerte der Carbonfasern	76
4.2.1	Bestimmung der Rauheit der plasmabehandelten Fasern	76
4.2.2	Bestimmung der Oberfläche der Fasern	81
4.2.3	Einfluss der Plasmabehandlung auf die mechanischen Kennwerte der Faser	82
4.2.4	Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der plasmabehandelten Carbonfasern	84
4.3	Benetzbarkeit der Fasern	84
4.3.1	Bestimmung der Oberflächenenergie	84
4.3.2	Kontaktwinkel der Carbonfasern mit Schlichtedispersion	86
	Vergleich der Benetzung mit der Polarität der funktionellen Gruppen	87
4.4	Be- und Entschlichtung der plasmabehandelten Carbonfasern	90
4.4.1	Einfluss auf die Elementzusammensetzung und funktionellen Gruppen	90
4.4.2	Einfluss auf die Rauheit	93
4.4.3	Synthese	96
4.4.4	Einzelfaserbeschichtung	96
4.5	Alterungseffekte der plasmabehandelten Fasern	97
4.5.1	Entwicklung der Elementanteile auf der Faser-oberfläche	98
4.5.2	Abnahme der Benetzungsfähigkeit mit der Lagerzeit	99
4.6	Einzelfaser-Push-Out-Versuch	101
5	Zusammenfassung	107
	Literatur	111

Kapitel 1

Einleitung

Als modernes Leichtbaumaterial haben carbonfaserverstärkte Komposite in den letzten Jahren in vielen Anwendungsgebieten der Sachgüterproduktion für den privaten und industriellen Sektor eine führende Rolle übernommen. Kompositmaterialien kombinieren generell Eigenschaften mehrerer Bestandteile und lassen sich durch Auswahl der Anteile für verschiedene Ansprüche anpassen. Eine häufig verwendete Materialkombination in technischen Anwendungsgebieten ist dabei carbonfaserverstärkter Kunststoff (CFK). Die jeweiligen Vorzüge der beiden Hauptbestandteile werden hier gleichzeitig nutzbar gemacht und führen zu einem beiden Einzelmaterialien überlegenen Material. Carbonfasern zum einen weisen eine hohe Bruchfestigkeit und Steifigkeit in Faserrichtung bei geringer Dichte auf. Die Kunststoffe, häufig Polymerwerkstoffe, zeichnen sich andererseits durch chemische Widerstandsfähigkeit aus und übertragen die Lasteinwirkung auf die Fasern. In einem Verbund bieten die Fasern als einer der Bestandteile vor allem eine Steigerung der mechanischen Belastbarkeit, die Polymermatrix als weiterer die Formhaltigkeit und schützen die Fasern vor Umwelteinflüssen.

Im privaten Sektor handelt es sich bei den aus CFK gefertigten Produkten zum Beispiel um Freizeitartikel wie Sportgeräte und Instrumentenzubehör [1] oder Medizinprodukte wie Prothesen [2, 3]. In industriellen Anwendungen sind vor allem gewichtssensitive Bauteile in der Luft- und Raumfahrt zu nennen, wie etwa Treibstoffbehälter [4] oder Tragflächen [5]. Auch in der Automobilindustrie werden Bauteile aus carbonfaserverstärktem Kunststoff eingesetzt, z.B. bei Trägerkonstruktionen [6]. Für diese Einsatzgebiete sind carbonfaserverstärkte Kunststoffe besonders dadurch geeignet, dass sie bei sehr niedrigem Eigengewicht große Lasten aufnehmen können und hohe Steifigkeit bieten.

Im Hinblick auf die wachsende Bedeutung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen an den Leichtbaumaterialien nehmen die Eigenschaften der Kohlenstofffasern selbst und ihre Einbindung in die Kunststoffsysteme einen wichtigen Anteil der Forschung ein.

Die Einbindung der Fasern ins polymere Matrixsystem wird von chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen Fasern

und Harz bestimmt. Sie ist maßgebend für die mechanischen Kennwerte des Komposits, indem erst durch die Verbindung der Bestandteile die optimalen Eigenschaften erreicht werden können.

Während des Herstellungsprozesses und in der Anwendung sind Carbonfasern außerdem auf mikroskopischer Skala unterschiedlichsten Beanspruchungen unterworfen; als Schutzschicht während der textilen Verarbeitung und als Haftvermittler zur Matrix in Bauteilen wird deshalb häufig polymerbasierte Schlichte auf die Fasern aufgebracht. Im Bereich der Faseroberfläche, der Schlichte und dem Grenzbereich mit der Matrix bildet sich im CFK eine sogenannte Interphase aus, die die Wechselwirkung der Fasern mit dem Harz vermittelt [7, 8]. Dieser dreidimensionale Bereich schließt jene Bereiche ein, deren Eigenschaften weder den Volumeneigenschaften der Faser noch den Volumeneigenschaften der Matrix entsprechen und sich vom Oberflächenbereich der Fasern über die Schlichte (sofern vorhanden) bis zum Grenzflächenbereich der Matrix erstreckt. Um die chemische und physikalische Anbindung in der Interphase zu verbessern, wird die Faser einer Oberflächenbehandlung unterzogen. Im üblichen industriellen Verfahren nutzt man dabei die anodische Oxidation, einen kontinuierlichen elektrochemischen Prozess in einem meist alkalischen Elektrolytbad. Dabei werden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf die Carbonfasern aufgebracht [7, 9, 10].

Auf Grund der hohen Bedeutung der Faseroberfläche für die Eigenschaften des Kompositmaterials setzt sich diese Arbeit vorrangig mit den Oberflächeneigenschaften der Carbonfaser auseinander. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die chemischen, physikochemischen und topographischen Eigenschaften gelegt. Damit soll zur herkömmlichen Behandlung der anodischen Oxidation eine Alternative untersucht werden, nämlich die Oberflächenbehandlung mit Plasma. Die Vorteile dieser Methode sind sowohl die Vielseitigkeit im Bezug auf die aufgebrachten funktionellen Gruppen, die aus der großen Breite möglicher Prozessgase resultiert, als auch die einfache Kontrollierbarkeit des trockenen Prozesses [11, 12]. Durch den Einsatz unterschiedlicher Prozessgase kann die chemische Zusammensetzung der behandelten Oberfläche entscheidend beeinflusst werden und funktionelle Gruppen können gezielt aufgebracht werden. Dabei sind die Prozessparameter für die Plasmabehandlung so einzustellen, dass aus dem Prozessgas die bevorzugten Spezies entstehen und die Oberfläche funktionalisieren. Beispiele für die funktionellen Gruppen sind etwa stickstoffhaltige Gruppen, für deren Erzeugung Ammoniak als Prozessgas gewählt wird. Die Ammoniakmoleküle werden im Plasmaprozess in verschiedene Ionen und Ionengruppen aufgebrochen und können Bindungen mit der Oberfläche der Carbonfaser eingehen.

Zunächst soll die Auswirkung der Plasmabehandlung auf die Carbonfasern untersucht werden. Ein Ziel ist hier die Aufbringung von funktionellen Gruppen mit anderen chemischen Eigenschaften als

auf den anodisch oxidierten Fasern, um chemische Effekte der Funktionalisierung von anderen, z.B. mechanischen, Effekten unterscheiden zu können. Die Struktur der Fasern soll dabei möglichst erhalten bleiben, sodass die ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften weiterhin zur Verfügung stehen. Auch bei der Behandlung von Carbonfasern mit Plasma werden häufig Sauerstoffgruppen erzeugt [13, 14, 15], als Prozessgas werden hierbei Luft oder Sauerstoff genutzt. Zur Unterscheidung von chemischen Effekten liegt es hingegen nahe, funktionelle Gruppen mit anderen Elementen zu nutzen. Die Wahl für das Prozessgas fällt dabei auf Ammoniak: hier geht man davon aus, dass stickstoffhaltige Gruppen auf der Faseroberfläche gebildet werden [16, 17]. Gleichzeitig ist mit diesem Prozessgas und bei niedriger Plasmaleistung nur geringe Schädigung der Struktur der Carbonfasern zu erwarten [16, 18].

Es sollen also die verschiedenen chemischen, physikochemischen und topographischen Eigenschaften an unbehandelten, mit Ammoniak plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern getestet und verglichen werden. In Modellkompositen wird dann die Anbindung dieser Fasern mit einem Standard-Epoxidharz mit Aminhärter untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden in Kapitel 2 zunächst die Eigenschaften von unbehandelten, anodisch oxidierten und plasmabehandelten Fasern vorgestellt, die aus der Literatur bekannt sind. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Methoden, die zur Oberflächenbehandlung und Untersuchung der Fasern angewendet wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 4 erläutert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Herstellung der Carbonfaser

Carbonfasern werden zu einem Marktanteil von ca. 90% aus Polyacrylnitril (PAN, Summenformel $[C_3H_3N]_n$) hergestellt [19]. Dieses Polymer lässt sich, in der Methode des Nassspinnens, gut zu Fasern spinnen. Diese Methode wird am häufigsten verwendet, weitere Möglichkeiten bieten sich z.B. mit Trockenspinnen. Der folgende Absatz beschreibt die Herstellung von Carbonfasern aus dem Precursor PAN nach Ref. [20]. Der gesamte industrielle Herstellungsprozess wird in Abb. 2.1 skizziert, die dort dargestellten Prozessschritte werden im Folgenden erklärt.

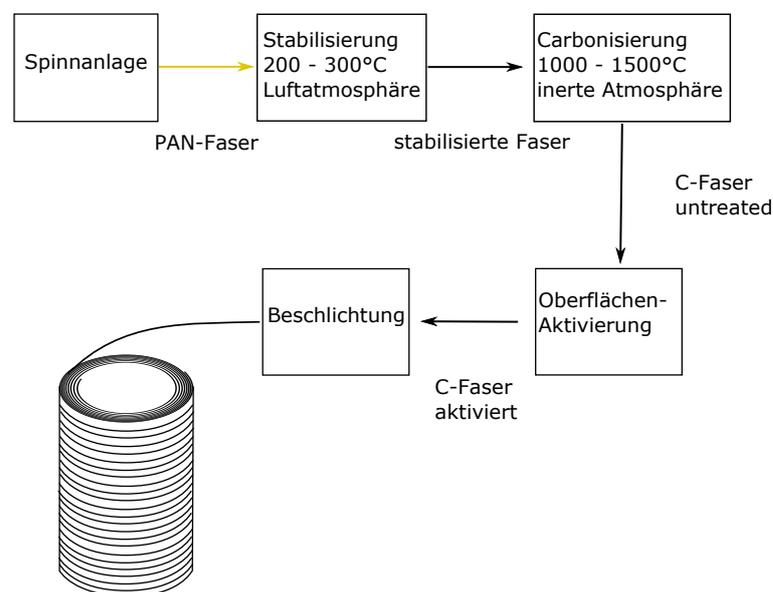


ABBILDUNG 2.1: Schema der Herstellung von Carbonfasern

Zur besseren Verarbeitbarkeit der Lösung werden häufig Comonomere zugesetzt, die in diesem Stadium der Faserherstellung die Löslichkeit erhöhen und das Spinnergebnis verbessern.

Die Lösung wird beim Spinnen durch eine Düse in ein Fällbad gepresst, in dem das Polymer dann in Form von Fasern ausfällt. Dabei entsteht ein Faserbündel (sog. „Tow“) mit mehreren tausend Einzelfasern, je nach Aufbau der Düse z.B. 12000 („12k“) oder 50000 („50k“) Fasern. Die PAN-Fasern werden anschließend verstreckt, so dass die Molekülketten eine Vorzugsrichtung parallel zur Faserrichtung erhalten und die Fasern ein höheres Zugmodul erreichen. In Waschbädern wird den Fasern das Lösungsmittel entzogen, bevor sie getrocknet werden und ein textiles Finish erhalten. Unter Luft werden die Fasern dann bei 200° C - 300° C stabilisiert. Hier bilden sich Quervernetzungen zwischen den Molekülketten durch Zyklisierung, Dehydrierung und Oxidation. Im folgenden Herstellungsschritt werden die Fasern unter Zugspannung und in inerter Atmosphäre auf 1000° C - 1500° C geheizt. Dabei bilden die Molekülketten turbostratisches Graphit, das in gekrümmten Ebenen und mit amorphen und kristallinen Bereichen vorliegt. Stickstoff aus dem PAN und Sauerstoff aus dem vorangegangenen Stabilisierungsschritt werden dabei bis auf einzelne Atome aus der Faser gedrängt. Diesen Schritt nennt man Carbonisierung, da das verbleibende Material zum bei weitem überwiegenden Anteil aus Kohlenstoff besteht. Da die Molekülketten vorher durch die Verstreckung eine Vorzugsrichtung hatten, sind die hier entstehenden Kristallite auch größtenteils in Faserrichtung orientiert. Die mit diesen Schritten erzeugten Fasern bezeichnet man als HT-Fasern (high tenacity, hochfeste Fasern) [21, 22].

Mit einem optionalen weiteren Heizschritt in inerter Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 2000° C und 3000° C erhält man durch Graphitisierung HM-Fasern (high modulus, hochsteife Fasern) [20, 23, 24].

Die weiteren Herstellungsschritte der Carbonfaser nach der Carbonisierung und optionalen Graphitisierung befassen sich mit der Oberfläche der Faser, die ausschlaggebend für die Benetzbarkeit, Reaktivität und Händelbarkeit in der textilen Verarbeitung ist. Dazu zählen zunächst die Oberflächenaktivierung, die meist als anodische Oxidation ausgeführt wird und die Benetzbarkeit der Fasern stark verbessert. Andere Methoden sind z.B. die nasschemische Oxidation, die trockene Oxidation oder Plasmabehandlung [9, 10].

Bei der Aktivierung einer Oberfläche werden funktionelle Gruppen aufgebracht, die die Polarität und chemischen Eigenschaften beeinflussen und damit die Reaktivität mit Schlichte und Matrix erhöhen. Die Benetzungsfähigkeit mit einer Flüssigkeit, zum Beispiel Wasser, hängt von der Polarität der Faser und der Flüssigkeit ab. Eine gute Benetzbarkeit mit Wasser ist eine sinnvolle Zielsetzung für die Oberflächenbehandlung, da die am häufigsten verwendeten Schichten wasserbasierte Epoxid dispersionen mit Konzentrationen von nur etwa 1 % sind [25, 26]. Auf Wasser optimierte Benetzbarkeit der Fasern wird daher für eine wasserbasierte Schlichte zu einer vollständigen Benetzung der Fasern mit Schlichte führen.

Auf die Oberflächenaktivierung folgt also die Beschlichtung, bei der das Faserbündel mit einer wässrigen Epoxy-Dispersion beschlichtet wird. Die Dispersion wird durch Trocknung der Fasern zu einer dünnen Polymerschicht umgewandelt. Durch die Schlichte wird das Faserbündel leichter verarbeitbar, die Fasern werden vor Abrieb geschützt. Wird das Fasertow dann nach der textilen Verarbeitung mit Harz infiltriert, dient die Schlichte als Haftvermittler, der die Kraftübertragung zwischen Matrix und Schlichte maßgeblich beeinflusst [20, 23, 27].

2.1.1 Eigenschaften von unbehandelten Carbonfasern

Zunächst werden unbehandelte HT-Fasern mit ihren verschiedenen chemischen, physikalischen und topographischen Eigenschaften vorgestellt. Die Eigenschaften oberflächenbehandelter und beschlichteter Fasern werden später in eigenen Abschnitten aufgeführt (Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2).

Elementzusammensetzung der Faseroberfläche

Begründet im Herstellungsprozess kann auf der Oberfläche der Carbonfasern, abgesehen vom dominierenden Kohlenstoff, ein gewisser Anteil sowohl von Stickstoff aus dem Ausgangsmaterial PAN als auch Sauerstoff aus der Stabilisierungatmosphäre gefunden werden.

Die Untersuchungen der Elementzusammensetzung werden meist mit XPS durchgeführt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Proben in nur geringer Tiefe (nur wenige Nanometer) untersucht werden und daher nur die Elementzusammensetzung der Oberfläche charakterisiert wird. Der Effekt einer Oberflächenbehandlung kann mit dieser Methode also gut beschrieben werden.

In Ref. [13, 25, 28, 29, 30] wird für unbehandelte Carbonfasern ein geringer Anteil von Stickstoff festgestellt, der Kohlenstoff dominiert deutlich auch gegenüber dem Sauerstoff. Der Anteil des Kohlenstoffs liegt bei etwa 91 at% - 96 at%, der Anteil von Sauerstoff bei 2 at% - 5 at% und der Anteil von Stickstoff bei 1 at% - 4 at%.

Weitere Elemente werden nur in wenigen Studien gefunden und sind meist auf Verunreinigungen zurückzuführen.

In den unterschiedlichen Studien wurden Fasern verschiedener Hersteller untersucht, wodurch sich die leicht variierenden Ergebnisse erklären lassen.

Topographische Eigenschaften

Die Form und Oberflächenstruktur der einzelnen Fasern ist von den Bedingungen beim Formen der Fasern in der Düse, im Ausfällbad und von der speziellen Zusammensetzung des Ausgangsprecursors abhängig [10, 31, 24]. Die topographische Oberflächenbeschaffenheit

der Carbonfaser kann durch verschiedene Methoden untersucht werden; vor allem sind hier die Rasterkraftmikroskopie (AFM, REM) und das Gasabsorptionsverfahren nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) zu nennen.

Carbonfasern treten sowohl mit runden als auch mit nierenförmigem Querschnitt auf [31, 32, 33]. Auf einigen Fasertypen wird eine Oberflächenstruktur von in Faserrichtung verlaufenden Fibrillen festgestellt [10, 24, 33, 34], während andere Fasertypen glatt sind [8, 24, 31].

Mit den bildgebenden Methoden, z.B. AFM (Atomic Force Microscopy) und REM (Raster-Elektronen-Mikroskopie), kann die Mikro- und Nanostruktur der Fasern dargestellt werden. Die Breite der Fibrillen lässt sich demnach auf ca. 100 nm bestimmen [33]. Die Skizze eines Ausschnitts der Oberfläche einer Carbonfaser ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Fibrillen sind längs der Faserachse orientiert und zeigen sich als Erhöhungen und Vertiefungen auf der gekrümmten Oberfläche der Faser.

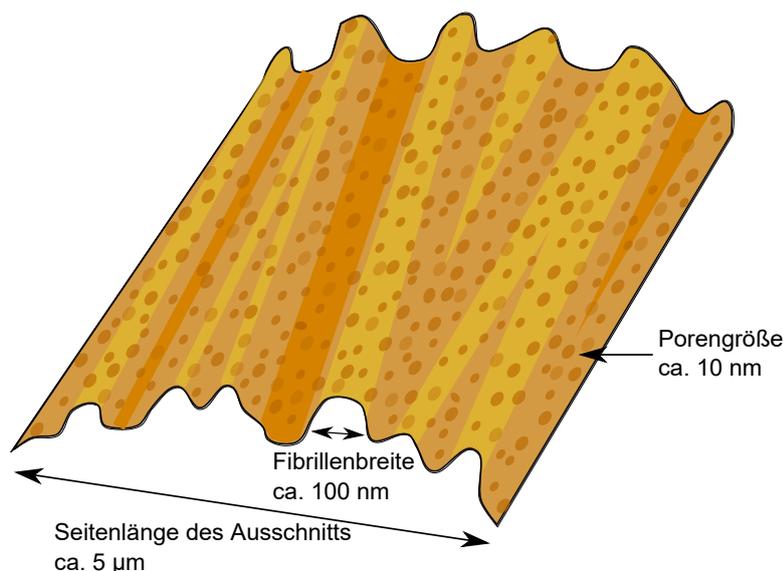


ABBILDUNG 2.2: Ausschnitt der gekrümmten Oberfläche einer Carbonfaser mit Fibrillen und Poren nach [34]

Durch Abzug des Untergrunds kann die Rauheit der Fasern quantifiziert werden. Ein Abzug der Krümmung der Faser zeigt für die Fibrillenrauheit Werte im Bereich von 20 - 30 nm [8, 35]. Durch eine genauere Anpassung kann der Untergrund auch der Fibrillenstruktur folgen und man erhält nach Abzug eine Rauheit auf Nanoskala, diese Nanorauheit liegt im Bereich von 0,8 - 1,3 nm [8, 36]

Bei ausreichender Auflösung des Bildes kann man neben der Fibrillenstruktur auch deutlich kleinere Strukturen, nämlich nanoskalige Poren, auf der Faseroberfläche finden. In Abb. 2.2 sind diese Poren auch dargestellt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Fasertyp

bewegt sich die Größe dieser Poren im Bereich von 13 nm für die Breite, 19 nm für die Länge und sie sind im Schnitt 2 - 5 nm tief [34].

Mit Hilfe von Molekülen, die in den Nanoporen physisorbieren und diese für XPS markieren, argumentieren Denison et al. [37], dass die Größe der Poren auf der Faseroberfläche den Lücken zwischen Graphit-Kristalliten entspricht und eine Dimension von 1 - 6 nm erreichen.

Eine indirekte Methode zur Untersuchung der Oberflächenstruktur stellt die Gasadsorption nach BET dar. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit AFM wird hier die Oberflächenstruktur zwar nicht ortsgenau aufgelöst, dafür wird die tatsächliche Fläche bis zu einer sehr kleinen Skala bestimmt, indem Poren ab einer bestimmten Größe berücksichtigt werden.

In einer Studie wird für die Fläche von carbonisierten bzw. graphitisierten Fasern mit Adsorption von Krypton $0,45 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0,51 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden [7].

In Ref. [38] werden thermisch entschlichtete Fasern mit einer relativen Oberfläche von $1 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumen von $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ und mittlerem Porendurchmesser von 55 - 366 Å gefunden. Thermische Entschlichtung entfernt die vorher aufgebrauchte Schlichteschicht sehr effizient, sodass die Oberfläche der von unbehandelten Fasern sehr ähnlich ist. Für unbehandelte Fasern finden auch Ref. [9, 18, 31] spezifische Flächen von 0,5 - $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mechanische Kennwerte

Die Zugfestigkeit von Fasern kann indirekt auch durch Einzelfaserzugversuche festgestellt werden. Eine Zunahme von Fehlstellen würde sich in einem Abfall der Zugfestigkeit ausdrücken. Das Versagen unter Zug bei Carbonfasern resultiert aus Fehlstellen und Kristallitgrenzen in der Faser [22].

Für unbehandelte HM-Carbonfasern finden sich Werte der Zugfestigkeit von 2,75 - 3,08 GPa [11, 39, 40, 41]. Unbehandelte HT-Fasern erreichen häufig eine Zugfestigkeit von 4 GPa und ein E-Modul von 240 GPa [11, 42, 43]. Faserversagen bei besonders niedriger Belastung weist auf eine Schädigung der einzelnen Faser hin.

Oberflächenenergie

Da die Anbindung zwischen Faser und polymerer Matrix wesentlich von der Benetzungsfähigkeit der Faser abhängt, soll auch auf die Oberflächenenergie der Fasern Augenmerk gelegt werden. Die Oberflächenenergie besteht aus polaren und dispersiven Wechselwirkungskomponenten. Auf molekularer Ebene entstehen die dispersiven Komponenten durch temporär induzierte Dipole, also London-Kräfte (oder auch Van-der-Waals-Kräfte im engeren Sinn). Die polaren Anteile entstehen durch permanente oder induzierte Dipole. Im Kontakt mit polaren Flüssigkeiten führt ein hoher polarer Anteil

der festen Oberfläche zu einer guten Benetzung. Die meisten Flüssigkeiten haben einen polaren Anteil. Die Oberflächenenergie wird flächennormiert angegeben, und statt der SI-Einheit nJ/m^2 wird üblicherweise die äquivalente Einheit mN/m verwendet.

Die Oberfläche der unbehandelten Faser ist unter chemischen Gesichtspunkten betrachtet weitgehend inert und unpolar, da im letzten Herstellungsschritt, der Carbonisierung, bei den hohen Temperaturen unter inerter Atmosphäre viele der polaren stickstoff- und sauerstoffhaltigen Gruppen als Gas aus der Faser entweichen [12, 22].

Die gesamte Oberflächenenergie σ einer untersuchten Probe setzt sich über Addition zusammen aus dem polaren Anteil (σ^p) und dem dispersiven Anteil (σ^d): Beispiele für das Verhältnis von dispersivem und polarem Anteil der Oberflächenenergie von unbehandelten Carbonfasern finden sich in Tabelle 2.1.

TABELLE 2.1: Oberflächenenergien von unbehandelten Carbonfasern

Arbeitsgruppe	Oberflächenenergie [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
Bismarck et al. [10]	$38,2 \pm 1,3$	$21,1 \pm 0,9$	$17,1 \pm 1,0$
Moosburger-Will et al. [25]	$33,3 \pm 2$	$30,1 \pm 2$	$2,4 \pm 0,5$
Vickers et al. [30]	$39,9 \pm 1,2$	$37,1 \pm 1,4$	$2,9 \pm 0,2$
Waldman et al. [32]	37,7	31,4	6,3
Kafi et al. [35]	32	[k.A.]	[k.A.]
Hammer, Faser 1 [44]	$51,0 \pm 2,6$	$27,4 \pm 0,3$	$23,6 \pm 2,6$
Hammer, Faser 2 [44]	$41,1 \pm 3,0$	$33,0 \pm 1,2$	$8,1 \pm 3,0$
Schultz et al. [45]	57 ± 8	50 ± 8	7 ± 3
Zhang et al. [46]	33,1	30,9	2,2

Für die meisten der unbehandelten Carbonfasern ergibt sich ein deutlich größerer dispersiver Anteil der Oberflächenenergie. Der polare Anteil macht bei wenigen der untersuchten Fasern knapp die Hälfte der Oberflächenenergie aus, bei den meisten aber höchstens ein Viertel oder Fünftel. Der polare Anteil der Oberflächenenergie korreliert aber mit der Benetzung mit polaren Flüssigkeiten, so dass unbehandelte Fasern eher geringe Benetzung zeigen [44].

2.2 Modifikation der Oberfläche von Carbonfasern

Ausgehend von der carbonisierten Faser werden noch weitere, in Kapitel 2.1 kurz beschriebene Schritte angewandt, die die Oberflächeneigenschaften der Carbonfasern beeinflussen, sodass die Anbindung zwischen Faser und Matrix verbessert wird [35, 47]. Zunächst wird auf die chemische Aktivierung der Faser eingegangen, sowohl durch anodische Oxidation als auch mittels Plasmabehandlung. Danach werden die Eigenschaften der beschichteten Faser vorgestellt.

2.2.1 Anodische Oxidation

Die industriell verwendete Methode der Oberflächenaktivierung von Carbonfasern ist die anodische Oxidation. Die Faserbündel werden nach der Carbonisierung über Graphitwalzen durch ein wässriges Elektrolyt-Bad geführt, wo eine Spannung zwischen den Fasern, hierbei die Anode, und einer graphitischen Kathodenplatte angelegt wird (vgl. Abb. 2.3). Durch Elektrolyse werden Sauerstoffradikale erzeugt, die an der Faseroberfläche chemische Bindungen eingehen und funktionelle Gruppen für spätere Reaktionen mit Schlichte oder Harz bereitstellen [10, 16, 20, 24, 48].

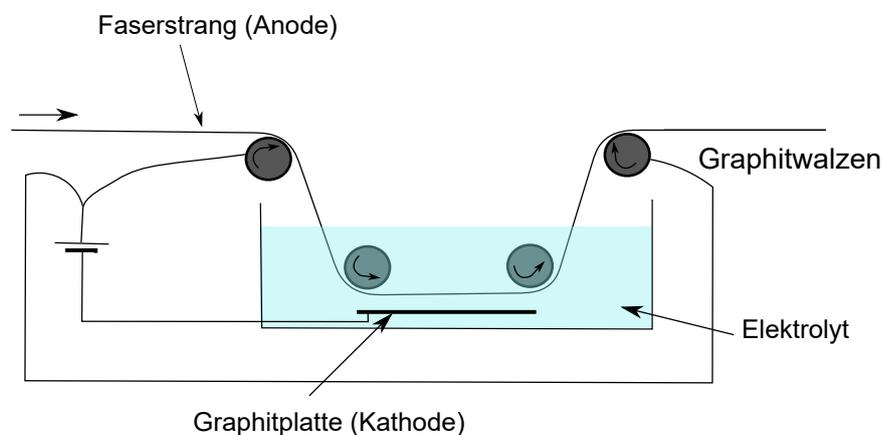


ABBILDUNG 2.3: Schema der anodischen Oxidation von Carbonfasern

Änderung der Elementzusammensetzung der Faseroberfläche

Durch die Behandlung der Carbonfasern mit anodischer Oxidation wird die Elementzusammensetzung der Oberfläche verändert. Bei anodischer Oxidation werden hauptsächlich Sauerstoffgruppen aufgebracht [20].

Durch anodische Oxidation kann der atomare Anteil von Sauerstoff an der Faseroberfläche auf bis zu 20 at% erhöht werden [16,

43]. Das am häufigsten verwendete Elektrolyt ist Ammoniumbicarbonat ((NH₄)HCO₃). Üblicherweise liegt der Sauerstoffanteil einer industriell gefertigten Faser nach einer derartigen Behandlung bei 8 - 10 at% [30, 31, 39, 49]. Der Anteil von Sauerstoff steigt dabei mit der Intensität der Behandlung, die durch Variation der Stromdichte oder der Behandlungsdauer umgesetzt wird [25, 43].

Die chemischen Gruppen, die durch die anodische Oxidation erzeugt werden, sind vor allem Alkohol-, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Mit zunehmendem Grad der anodischen Oxidation steigt der Anteil der höher oxidierten Kohlenstoffatome an im Vergleich zu unbehandelten Fasern [31, 39, 43].

Topographische Oberflächeneffekte

Die Bestimmung der Fibrillenrauheit der anodisch oxidierten Fasern nach Berücksichtigung der Faserkrümmung zeigt Werte zwischen 20 und 30 nm [8, 50]. Die Fibrillenrauheit liegt hier im gleichen Bereich wie für die unbehandelten Fasern und wird durch die Oberflächenbehandlung also nicht beeinflusst. Nach Abzug des genauer angepassten Untergrunds errechnet sich die Nanorauheit zu ca. 0,8 - 1,3 nm [8, 36].

BET-Untersuchungen zeigen für anodisch oxidierte Fasern Werte von 0,35 m²/g bis 0,52 m²/g [31]. Diese Werte sind etwas geringer oder gleich mit den unbehandelten Carbonfasern [7].

Mechanische Kennwerte

Die Zugfestigkeit der anodisch oxidierten HT-Fasern liegt in einem Bereich von 3 - 3,7 GPa. Im Vergleich zu unbehandelten Fasern findet man für HT-Fasern und HM-Fasern einen sehr geringen Abfall um ca. 0,1 GPa [39, 41, 50].

Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergien verschiedener anodisch oxidierter Fasern sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Oberflächenenergie desjenigen unbehandelten Fasertyps aufgeführt, der in dieser Arbeit verwendet wird (UNT).

Von den Anfangswerten der unbehandelten Fasern wird durch die anodische Oxidation die gesamte Oberflächenenergie um 5 - 8 mN/m erhöht. Diese Erhöhung resultiert vor allem aus einem Anstieg des polaren Anteil; der dispersive Anteil wird von der Oberflächenbehandlung kaum beeinflusst. Für viele Fasertypen erreicht der polare Anteil die Hälfte der Oberflächenenergie, bei wenigen nur ein Fünftel, ist aber in allen Studien deutlich erhöht im Vergleich zur unbehandelten Faser.

TABELLE 2.2: Oberflächenenergien von anodisch oxidierten Carbonfasern und einer unbehandelten Referenz (UNT)

Arbeitsgruppe	Oberflächenenergie [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
Moosburger-Will et al., UNT [25]	$33,3 \pm 2$	$30,1 \pm 2$	$2,4 \pm 0,5$
Moosburger-Will et al., standardaktiviert [25]	$37,5 \pm 3$	$23,3 \pm 4$	$14,2 \pm 5$
Moosburger-Will et al., hoch aktiviert [25]	$52,7 \pm 10$	$16,1 \pm 2$	$36,6 \pm 9$
Vickers et al. [30]	$47,6 \pm 1,3$	$37,0 \pm 2,8$	$10,7 \pm 2,3$
Hammer, Faser 1 [44]	$56,4 \pm 1,7$	$26,4 \pm 0,1$	$30,0 \pm 1,7$
Hammer, Faser 2 [44]	$48,9 \pm 4,0$	$28,2 \pm 0,3$	$20,7 \pm 4,0$
Schultz et al. [45]	63 ± 10	48 ± 10	15 ± 4
Zhang et al. [46]	40,4	31,9	8,5

2.2.2 Plasmabehandlung

Plasma für technische Anwendungen zur Oberflächenbehandlung wird aus Gas erzeugt, indem dieses durch Energiezufuhr angeregt wird. Dabei entstehen freie Radikale und ein Teil der Atome bzw. Moleküle wird ionisiert, so dass Elektronen und Ionen nebeneinander vorliegen [9, 51]. Außerdem treten Radikale und angeregte Atome und Moleküle auf.

Im Allgemeinen werden die Effekte von Plasma auf Oberflächen in vier Gruppen unterteilt: Reinigung der Oberfläche durch Abtrag von Material, Aktivierung durch Aufbrechen nichtreaktiver chemischer Bindungen und Erzeugung von dangling bonds¹, Funktionalisierung durch Aufbringen reaktiver Gruppen und Beschichtung der Oberfläche (vgl. Ref. [12, 51]). Je nach dem verwendeten Prozessgas treten diese Effekte einzeln oder in Kombination auf. Einige Beispiele: ein inertes Gas wie Argon wird hauptsächlich die Oberfläche reinigen und Bindungen aufbrechen; ein chemisch reaktives Gas aktiviert die Oberfläche und ein reaktives Gas als Trägergas in Kombination mit einem Monomer wird zu einer Schichtabscheidung führen [32, 36, 52].

Für technische Anwendungen kann Plasma in kommerziell erhältlichen Anlagen erzeugt werden. Üblich sind dabei einerseits Normaldruckplasmen, bei denen ein Plasmajet aus einer Düse austritt und die gegenüberliegende Probe trifft, oder auch Niederdruckplasmen, bei denen eine Kammer mit dem Probenmaterial bestückt, anschließend evakuiert und dann das Plasma gezündet wird. In Skizzen sind diese Techniken in Abb. 2.4 gegenübergestellt.

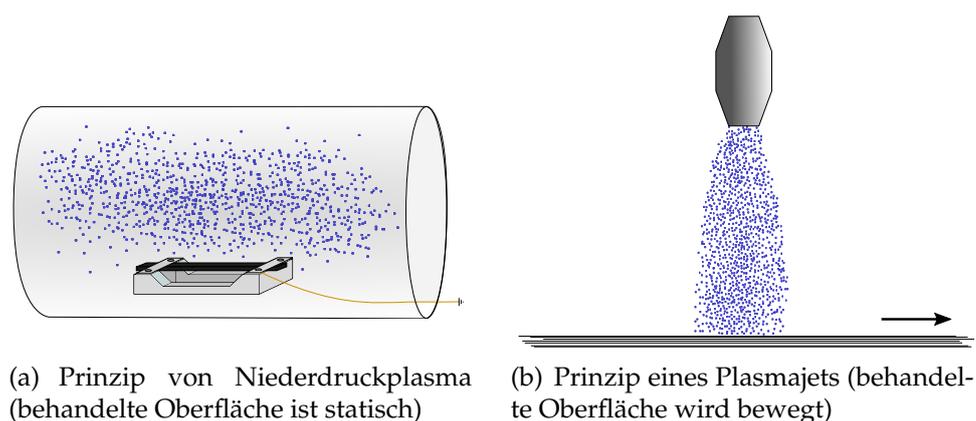


ABBILDUNG 2.4: Prinzipien der Plasmabehandlung
(a) bei niedrigem Druck und (b) bei Normaldruck

Die Energiezufuhr wird im Niederdruckplasma üblicherweise durch Einspeisung hochfrequenter Radiowellen vorgenommen. Die häufigsten Frequenzen für Anwendungen mit Niederdruckplasma

¹freie Valenzen an einer Oberfläche, eine nicht abgesättigte Bindung

sind 40 kHz [18, 50], 13,56 MHz [11, 16, 32, 53] und 2,45 GHz [54, 55]. Die Behandlungszeiten variieren dabei von wenigen Sekunden für hochfrequent angeregtes Plasma [53, 54] zu einigen Minuten für niederfrequent angeregtes Plasma oder sehr geringe Leistungen [18, 56].

Für die Behandlung der Probenoberfläche mit einem Jet wird die Probe unter dem Plasmastrahl hindurchbewegt - bei einem Strang, wie z.B. Fasern, in eine Richtung, bei einer breiteren Fläche wird diese abgerastert oder mit einem Feld nebeneinanderliegender Düsen behandelt. Damit ist ein kontinuierlicher Prozess möglich.

Bei Niederdruckplasmen ist die Größe der behandelbaren Teile durch die Größe der Vakuumkammer begrenzt. Die Teile können dabei nur in Chargen behandelt werden. Das Plasma ist aber in der Kammer weniger gerichtet als im Jet, so dass eine weniger ausgeprägte Inhomogenität im Faserbündel durch die Behandlung erwartet wird.

Die im Prozess benötigten Gase können in beiden Fällen problemlos in Druckflaschen an die Anlage angeschlossen werden. Die Abluft wird je nach Ausgangsstoffen und entstehenden Plasmaspezies bei Bedarf gefiltert oder direkt freigesetzt [51].

Während die Auswirkungen verschiedener Plasmabehandlungen auf diverse konventionelle Oberflächen bereits umfangreich untersucht wurden, beschränken sich viele der Studien an Carbonfasern auf die Verwendung von Sauerstoff als Prozessgas [18, 55, 56, 57].

Prinzipiell sind als Prozessgase für die Oberflächenbehandlung von Carbonfasern auch Stickstoff [54, 58, 59], Ammoniak (NH_3) [16, 53, 54, 58, 60] oder Argon gebräuchlich [13, 53, 58].

In den eben genannten Referenzen werden im Niederdruckplasma Leistungen zwischen 1 W und 200 W genutzt, bei Drücken zwischen 0,05 mbar und 1,3 mbar.

Bei der Auswahl von Ammoniak als Prozessgas wird erwartet, dass die Behandlung der Fasern ohne Schädigung der Fasern vonstatten geht, nachdem keine Aufrauung der Oberfläche festgestellt wird [16, 17].

Änderung der Elementzusammensetzung der Carbonfaseroberfläche

Mit einer Plasmabehandlung von Carbonfasern unter Verwendung von sauerstoffhaltigem Gas kann ein Sauerstoffanteil von etwa 13 – 30 at% erreicht werden. Dabei wird der ursprüngliche Sauerstoffanteil etwa verdreifacht [13, 14, 15]. Der hier erreichte Sauerstoffanteil liegt in einem ähnlichen Bereich wie der, der mit anodischer Oxidation erreicht wird.

Mit Stickstoff (N_2) als Prozessgas steigt der Stickstoffanteil auf 5,2 at%, wobei der gleichzeitig vorhandene Sauerstoffanteil bei ca.

5 at% liegt [13]. Mit Ammoniak als Prozessgas steigt der Stickstoffanteil von 0 - 1 at% auf 6 - 11 at%, der Sauerstoffanteil ist hier entweder konstant oder steigt an, je nach Reinheit des Prozessgases [13, 16].

Die Plasmabehandlung mit dem Prozessgas Argon führt zur Abspaltung von Stickstoff- und Sauerstoffgruppen [47]. Durch die Freilegung von dangling bonds, also teilweise ungebundene Kohlenstoffatome an den Kanten der Graphitebenen, können sich nach der Behandlung Sauerstoffgruppen und Wassermoleküle aus der Luft anlagern [53, 55]. Auch nach Behandlung der Carbonfasern mit Ammoniakplasma wird eine Zunahme von Sauerstoff festgestellt, die ebenso auf Physisorption zurückgeführt wird [61].

Ein Beispiel der Entwicklung der Elementzusammensetzung auf der Oberfläche der Carbonfasern durch die Plasmabehandlung mit verschiedenen Prozessgasen ist in Tabelle 2.3 gegeben [53]. Die Ausgangsfaser ist dabei vom Typ IM7 des Herstellers Hercules², eine PAN-basierte Carbonfaser mit mittlerem Modul. Diese Fasern haben bereits vor der Plasmabehandlung einen hohen Anteil von Sauerstoff auf der Oberfläche. Durch Plasmabehandlung mit Ammoniak als Prozessgas wird der Sauerstoffanteil verringert, der Stickstoffanteil erhöht sich gleichzeitig.

TABELLE 2.3: Elementzusammensetzung der Oberflächen der jeweils 15 Sekunden lang plasmabehandelten Carbonfasern, in at% nach [53]

Element	unbehandelt	NH ₃	Ar	Luft
Kohlenstoff [at%]	85.0 ± 1.3	84,8 ± 0,7	79,5 ± 0,5	76,0 ± 2,2
Sauerstoff [at%]	9.9 ± 0.8	8,0 ± 0,3	15,8 ± 0,4	19,8 ± 1,2
Stickstoff [at%]	5.1 ± 0.6	7,2 ± 0,7	4,7 ± 0,1	4,1 ± 1,3

Die Behandlung der Fasern mit Argonplasma führt zu geringerem Stickstoffanteil, der Sauerstoffanteil ist dafür stark erhöht. Die dangling bonds, die durch die Argonbehandlung nutzbar werden, reagieren nach der Behandlung an Luft mit den sauerstoffhaltigen Gruppen und mit Wassermolekülen. Statt reinem Sauerstoff wurde in dieser Studie Luft als weiteres Prozessgas verwendet. Der Effekt ist dabei ähnlich: Der Stickstoffanteil wird etwas verringert, der Sauerstoffanteil wird auf das doppelte des ursprünglichen Werts erhöht.

Da die sauerstoffhaltigen Gruppen bereits beschrieben wurden, wird hier der Fokus auf die stickstoffhaltigen Gruppen gelegt.

²Hercules Aerospace Co., Magna, Utah, USA

Bei Verwendung von Ammoniak als Prozessgas werden hauptsächlich NH_2 -Gruppen als aufgebraute Gruppen erwartet [16, 17]. Außerdem werden in geringerem Umfang Imine gebildet [9, 53].

Topographische Oberflächeneffekte durch die Behandlung

Bei intensiver Oberflächenaktivierung mit Plasma ist es auch möglich, dass es zu einer Schädigung der Faser kommt. Bei Plasmabehandlung ist dies bei längeren Behandlungszeiten (> 10 min) festgestellt worden, wobei verschiedene Prozessgase unterschiedlich tiefgehende Schädigung bewirken [62]. In Ref. [13, 16, 17, 63] wurde an Hand von Mikroskopiebildern festgestellt, dass Sauerstoffplasma die Faser schneller beeinträchtigt als Stickstoffplasma und die Faser dadurch stärker punktuell geschwächt wird. Dieser Schädigungseffekt wird als „pitting“ bezeichnet [56].

In der Literatur finden sich Hinweise, dass unabhängig vom Prozessgas bei ausreichend niedriger Plasmaleistung die Oberfläche der Faser nur aktiviert und nicht angegriffen wird [9, 56]. Für eine Plasmaleistung von 200 W findet Ref. [18] Oberflächenwerte nach BET zwischen $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ für verschiedene Behandlungszeiten. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die von unbehandelten Fasern.

Oberflächenenergie

Einige Studien vergleichen die unbehandelten mit plasmabehandelten Carbonfasern und stellen, mit verschiedenen Prozessgasen und auch bei Schichtabscheidung, eine Zunahme des polaren Anteils der Oberflächenenergie fest (vgl. Tabelle 2.4). Auch hier wird wieder zum Vergleich die unbehandelte Faser angegeben, die in dieser Arbeit als direkte Referenz dient. Der polare Anteil macht bei allen Fasertypen der zitierten Studien mehr als die Hälfte der Oberflächenenergie aus und zeigt damit eine deutliche Zunahme im Vergleich zu den unbehandelten Fasern, ähnlich wie bei anodisch oxidierten Fasern.

Die gesamte Oberflächenenergie ist außerdem im Vergleich zur unbehandelten Faser um ca. 10 - 30 mN/m erhöht; der dispersive Anteil ist gleich groß wie bei der unbehandelten Faser. Die Zunahme der Oberflächenenergie ist also auch hier, wie für die anodisch oxidierten Fasern, auf die Zunahme des polaren Anteils durch Aufbringen polarer Gruppen zurückzuführen. Der Anstieg der Polarität der Carbonfasern durch die Plasmabehandlung ist größer als der Anstieg, der durch die anodische Oxidation hervorgerufen wird. Da die Benetzung zwischen Faser und Schlichte bzw. Matrix von der respektiven Oberflächenspannung und damit von der wechselseitigen Kompatibilität abhängt, kann durch Anpassung der Behandlungsmethode die Benetzung maximiert werden [64].

TABELLE 2.4: Oberflächenenergien von plasmabehandelten Carbonfasern und einer unbehandelten Referenz (UNT)

Arbeitsgruppe	Oberflächenenergie [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Prozessgas
Moosburger-Will et al., UNT [25]	$33,3 \pm 2$	$30,1 \pm 2$	$2,4 \pm 0,5$	-
Chang et al. [16] 10 Minuten	54	13	41	Sauerstoff
Chang et al. [16] 10 Minuten	66	18	48	Ammoniak
Waldman et al. [32]	62,6	18,4	44,2	Ethylen & NH ₃
Bismarck et al. [57] 1 Minute	$47,4 \pm 2,9$	$19,7 \pm 0,2$	$27,7 \pm 2,9$	Sauerstoff
Bismarck et al. [57] 20 Minuten	$57,9 \pm 3,3$	$18,5 \pm 0,5$	$39,4 \pm 3,2$	Sauerstoff

2.2.3 Beschlichtete Fasern

Die Oberflächeneigenschaften von beschichteten Fasern werden naturgemäß von den Eigenschaften der polymeren Schlichte und der Dicke der aufgetragenen Schlichteschicht dominiert. Die häufigsten Schlichtetypen sind dabei epoxidbasierte Polymere, sie werden in einer wässrigen Dispersion aufgebracht [25, 26]. Epoxidbasierte Schichten vermischen sich besonders gut mit epoxidbasierten Matrixsystemen. In Verbindung mit Polyimid-Matrices ergibt sich mit solcher Schlichte dagegen eine verringerte Faser-Matrix-Anbindung [12, 65].

Die Dicke der Schlichteschicht auf der Carbonfaser liegt bei deutlich unter 100 nm [25, 33]. In Gewichtsanteilen wird die Schlichtemasse nach der Trocknung mit 0,5 bis 1,5 gew% bezüglich der Fasermasse angegeben [9, 12, 25].

Die mit spektroskopischen Methoden festgestellte Elementzusammensetzung gibt für oberflächensensitive Messmethoden vor allem die Zusammensetzung der Schlichte wieder, nämlich für epoxidbasierte Schlichte 12 - 18 at% Sauerstoff, der Rest Kohlenstoff [25, 66].

Bei Betrachtung der topographischen Eigenschaften ist zu berücksichtigen, dass es sich bei diesem Behandlungsschritt der Carbonfasern um einen Schichtauftrag handelt. Es wird erwartet, dass die Schlichte Strukturen kleiner Größenordnung wie Poren und Nanorauheiten bedeckt, die größeren Strukturen wie Fibrillen aber weiterhin zu finden sind. Im Bereich der Fibrillenrauheit kann die Ähnlichkeit dieser Fasern festgestellt werden [33]. Bei ausreichend guter Auflösung lassen sich die beschichteten und unbeschichteten Fasern unter Betrachtung der Nanorauheit voneinander unterscheiden. Beschichtete Faseroberflächen sind auf Nanoskala glatter [35].

Die Oberflächenaktivierung der Fasern erhöht mit beiden vorgestellten Methoden der anodischen Oxidation und der Plasmabehandlung die Polarität. Mit einer wässrigen Schlichtedispersion wird diese Polarität ausgenutzt, da eine polare Oberfläche mit einer polaren Flüssigkeit wie Wasser gut benetzt. Der Kontaktwinkel zwischen Fasern und Schlichtedispersion sinkt entsprechend durch Oberflächenbehandlung im Vergleich zu unbehandelten Fasern von ca. 50° - 90° auf 20° - 45° ab [25, 67]. Die Oberflächenenergie der oberflächenbehandelten Fasern wird durch den Schichtauftrag leicht reduziert, z.B. von 57 mN/m auf 47 mN/m [45] oder 37,9 mN/m auf 35,1 mN/m [68]. Die Oberflächenenergie beschichteter Fasern ist aber im Vergleich zu chemisch entschichteten Fasern höher [27]. Die Funktionalität der oberflächenbehandelten Carbonfasern reagiert mit der Schlichte ähnlich wie mit der epoxidbasierten Matrix. Darauf wird im folgenden Kapitel 2.3 eingegangen.

2.3 Anbindungsmechanismen zwischen Faser und Matrix

Als Matrix werden Duomere oder Thermoplaste genutzt [69, 70]. Unter den Duomeren sind die wichtigsten Kunststoffe epoxid-basierte Harz-Härter-Systeme. Die Epoxidkomponente des Harzes weist mit den Epoxidgruppen stark reaktive sauerstoffhaltige Endgruppen auf; diese Endgruppen können Bindungen mit den Amin-Endgruppen der Härter eingehen. Über diese Bindungen vernetzen die Moleküle, so dass sich während der Aushärtungsphase der Matrix ein Festkörper bildet [71, 72]. Mit den selben Gruppen sind auch Bindungen zwischen dem Harz und der Oberfläche der aktivierten Carbonfasern möglich.

Für die Anbindung zwischen Carbonfasern und Matrix sind verschiedene Mechanismen verantwortlich [65].

Auf mikroskopischer Skala entsteht diese Wechselwirkung als mechanische Verzahnung, durch physikalische Effekte zwischen polaren Gruppen der Carbonfaseroberfläche (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) oder als chemische Bindungen zwischen den vorher genannten reaktiven Endgruppen des Harz-Härter-Systems und den Fasern [7, 9, 12]. In Abb. 2.5 sind diese drei Mechanismen angedeutet.

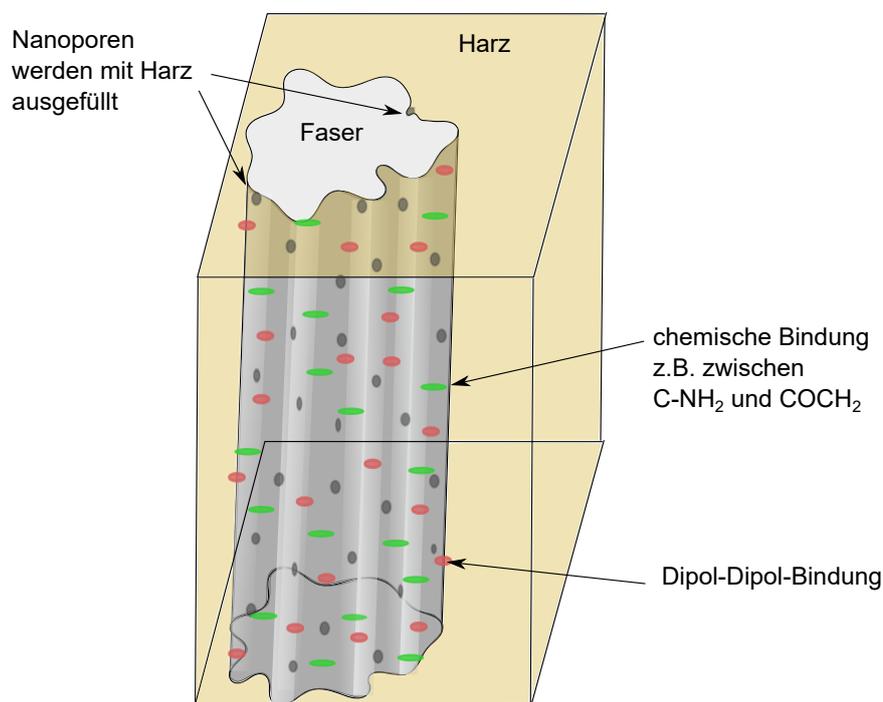


ABBILDUNG 2.5: Schema der Anbindung von Carbonfasern im Harz

Auf Grund der bereits beschriebenen Nanostruktur ergibt sich zwischen Faser und Matrix nanomechanisches Interlocking, indem die Matrix während der Infiltrationsphase die Fasern benetzt, Poren

und Fibrillen ausfüllt und beim Aushärten eine formschlüssige Verbindung darstellt [48, 69].

Als physikochemische Mechanismen können London-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoff-Brückenbindungen auftreten [8, 32, 65]. Zwischen Fasern und Matrix bzw. Schlichte können auch kovalente Bindungen entstehen.

Eine polare Faseroberfläche führt zu guter Benetzung mit polarer Schlichtedispersion bzw. mit der Matrix [7, 73]. Die dafür relevanten sauerstoffhaltigen und stickstoffhaltigen Gruppen mit Einfach- oder Doppelbindungen am Kohlenstoff werden durch die vorgestellten Methoden der Oberflächenaktivierung auf die Carbonfasern aufgebracht.

Durch die Oberflächenbehandlung der Carbonfasern mit Plasma können mit stickstoffhaltigem Prozessgas auf die Faseroberfläche Amingruppen aufgebracht werden. Durch ihre Ähnlichkeit mit den funktionellen Gruppen des Härterers wird erwartet, dass sie entsprechende chemische Bindungen mit den Epoxidgruppen des Harzes bzw. der Schlichte eingehen können. Dabei sollte C-NH₂ die Reaktion mit den Epoxygruppen dominieren, auch bei C-OH, COOH, C=NH und CONH₂ wird eine chemische Reaktion erwartet [50]. Für beschlichtete Fasern, die in eine Epoxidmatrix eingebettet werden, ergibt sich zwischen Faser und Matrix ein dreidimensionaler Bereich, der auf Grund seiner Ausdehnung von 60 - 100 nm als Interphase bezeichnet wird [8, 23] und außer der Schlichte auch die Randbereiche der einzelnen Fasern und der Matrix einschließt.

Da die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix in der Interphase stattfindet, nimmt diese damit eine Schlüsselstellung in der Funktion des Faserverbands ein.

2.4 Eigenschaften des Faser-Matrix-Systems

Da die Fasern letztlich in einem Gesamtsystem aus Fasern und polymerer Matrix als Verstärkungselemente agieren sollen, muss auch das Gesamtsystem als solches untersucht werden, um die Auswirkung der Oberflächenaktivierung der Faser in den Zusammenhang der Anwendung zu stellen.

Für die Charakterisierung makroskopischer Versagenseigenschaften des Faserverbands wird häufig die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) bestimmt. Am Bruchverhalten der faserverstärkten Matrix mit unbehandelten oder oberflächenbehandelten Fasern lässt sich bereits in mikroskopischen Aufnahmen der Bruchfläche eine Verbesserung der Anbindung beobachten [13, 17]. Die Bruchfläche verläuft dabei senkrecht zu den Fasern. Es zeigt sich, dass Fasern mit geringer Anbindung zur Matrix bei einem Bruch aus dieser ausgezogen werden, während stark gebundene Fasern zusammen mit der Matrix an der Bruchkante versagen.

Mit Hilfe der interlaminaren Scherfestigkeit lassen sich die deutlichen Verbesserungen durch die Oxidation in der Anbindung zwischen Carbonfasern und Matrix quantifizieren. Ausgehend von ca. 30 - 70 MPa für Systeme mit der unbehandelten Carbonfasern findet man eine durchschnittliche Steigerung um etwa 10 MPa [35, 43, 68, 70]. Die Komposite mit oxidierten Fasern weisen jeweils höhere Scherfestigkeiten auf als die Komposite mit unbehandelten Fasern; durch die Aufbringung von Schlichte wird die Scherfestigkeit noch weiter erhöht [35, 70]. Da in die Erstellung dieses Kennwerts die Eigenschaften vieler Fasern und von Mikrodefekten der Matrix mit einfließen, lässt sich das Versagensverhalten nicht auf einzelne Mechanismen zurückführen und ein Versagen muss immer als Zusammenspiel vieler Effekte betrachtet werden.

Zur Bestimmung der Eigenschaften der reinen Faser-Matrix-Grenzfläche ist es damit unabdingbar, auf mikroskopische Methoden zurückzugreifen.

Eine wichtige Kenngröße für die Charakterisierung der Anbindung zwischen Faser und Matrix ist die Grenzflächenbruchzähigkeit.

Diese Größe entspricht der Energie, die notwendig ist um einen Riss zwischen Faser und Matrix zu voranzutreiben, und wird auf die Querschnittsfläche der Faser normiert. Darin zusammengefasst sind Effekte mechanischer, physikalischer und chemischer Natur. Eine Versuchsgeometrie soll sich auf die Untersuchung reinen Scherverhaltens beschränken, und Kräfte müssen daher parallel zur Faserachse eingebracht werden. Versuchsaufbauten, die diese Bedingung erfüllen, schließen Einzelfaser-Pull-Out und Einzelfaser-Push-Out-Anordnungen ein [74, 75]. Ergebnisse derartiger mikromechanischer Tests sind zwar nicht ohne weiteres auf makromechanische Systeme zu übertragen, lassen aber tiefere Schlüsse auf das Verhalten der Grenzfläche und auf die Anbindungseigenschaften zu.

Neben der Grenzflächenbruchzähigkeit ist auch die Grenzflächenscherfestigkeit ein mikromechanischer Kennwert zur Charakterisierung der Anbindung zwischen Faser und Matrix. Hier wird der Grenzwert der Scherspannung an dem Punkt bestimmt, an dem Rissinitiation auftritt.

Auch der Kennwert der Grenzflächenscherfestigkeit bestätigt, dass die Oberflächenbehandlung stärkere Anbindung zwischen Faser und Matrix hervorruft [7, 9, 18, 68, 73, 76]. Häufig verwendete Matrixmaterialien sind Thermoplasten und duromere Systeme aus Epoxidharz und Amin-Härter [12, 69, 70].

Im Folgenden wird der Fokus auf Epoxidharzsysteme gelegt.

Die Grenzflächenscherfestigkeit der Fasern mit Epoxidharz wird für unbehandelte HT-Fasern, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, mit 115 ± 11 MPa und für anodisch oxidierte Fasern im gleichen Harzsystem mit 161 ± 15 MPa angegeben [8].

Proben aus anodisch oxidierten Carbonfasern und Polymermatrix zeigen Grenzflächenbruchzähigkeiten von $112 \pm 23 \text{ J/m}^2$ oder $155 \pm 27 \text{ J/m}^2$ [77]. Auch eine weitere Arbeitsgruppe hat oxidierte HT-Fasern in Epoxidharz eingebettet und mit zyklischem Faser-Push-Out-Verfahren eine Grenzflächenbruchzähigkeit von 191 J/m^2 festgestellt. Entsprechende beschichtete Fasern zeigen eine Grenzflächenbruchzähigkeit von 188 J/m^2 [78].

2.4.1 Zielsetzung der Arbeit

Gute Benetzung zwischen Faser und Schlichte bzw. Matrix ist wünschenswert, um die volle Kontaktfläche für die verschiedenen Arten der Wechselwirkung zur Verfügung zu haben und Mikrodefekte auszuschließen. Da die Benetzung von der Oberflächenenergie der Fasern und der Matrix abhängt, ist der Effekt der Oberflächenbehandlung auf die Polarität der Fasern relevant. Nach Benetzung der Oberfläche, wenn die Matrix im Aushärteprozess vernetzt, spielen die chemischen Bindungen zwischen den aufgetragenen funktionellen Gruppen auf der Faser und der Matrix eine wichtige Rolle. Eine Überlegung um die chemische Bindung zu charakterisieren ist, statt sauerstoffhaltigen Gruppen stickstoffhaltige Gruppen aufzubringen. Bei einer Plasmabehandlung mit Ammoniak als Prozessgas wird erwartet, dass auf der Faser NH_2 -Gruppen aufgebracht werden [16, 17], die in ihrer Form den funktionellen Endgruppen des Härterers der epoxidbasierten Matrixsysteme entsprechen und daher eine speziell auf Epoxidharze angepasste Oberfläche hervorrufen.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden das Probenmaterial, die Behandlungsmethoden und die Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften von behandelten Proben und Referenzproben vorgestellt.

3.1 Eingesetzte Fasern

Als Fasermaterial wurden in dieser Arbeit die Carbonfasern Sigrafil® C30 T050 der SGL Carbon GmbH verwendet [42]. Sie werden in 50k-Bündeln hergestellt und auch in dieser Roving-Stärke in industriellen Prozessen verarbeitet. Untersucht wurden hier einerseits Fasern, die unmittelbar nach dem Carbonisierungsschritt ohne weitere Oberflächenbehandlung dem Herstellungsprozess entnommen wurden („unbehandelte“ oder „UNT“-Fasern).

Als Anhaltspunkt für die Dauer der NH₃-Plasma-Behandlung wurden die Referenzen [13, 56, 62, 63] verwendet, bei denen für Behandlungszeiten von 10 Minuten oder mehr mit oberflächentopographischen Methoden Schädigungen der Carbonfasern festgestellt wurden. Die Behandlungszeiten der Carbonfaserbündel wurden in dieser Arbeit auf Grund dieser Untersuchungen auf 2 - 16 Minuten festgelegt.

Entsprechend der Verweildauer der Proben typen im Ammoniakplasma wurde die Nomenklatur der plasmabehandelten Proben gewählt („P2min“, „P4min“, „P8min“, „P16min“). Der Effekt der Behandlungsdauer auf die chemischen Eigenschaften der behandelten Fasern wird als der wichtigste Parameter der Plasmabehandlung eingeschätzt [17]. Die Benennung der in dieser Arbeit vorgestellten Proben ist dementsprechend wie in Tabelle 3.1 zu finden.

Als Vergleichsmaterial wurden auch anodisch oxidierte Fasern untersucht. Dieser Fasertyp entspricht dem Typ UNT mit einer zusätzlichen industriellen Standardbehandlung durch anodische Oxidation (Abkürzung dieses Proben typs mit „AnOx“).

Von den plasmabehandelten Proben wurde auch Material für 3 bzw. 4 Wochen aufbewahrt und zur Untersuchung von Alterungseffekten verwendet.

TABELLE 3.1: Benennung der Probenotypen

unbehandelte Faser	UNT
2 Min lang NH ₃ -Plasma-behandelte Faser	P2min
4 Min lang NH ₃ -Plasma-behandelte Faser	P4min
8 Min lang NH ₃ -Plasma-behandelte Faser	P8min
16 Min lang NH ₃ -Plasma-behandelte Faser	P16min
anodisch oxidierte Faser	AnOx

3.2 Plasmabehandlung

Um einen Unterschied der chemischen Eigenschaften zu den anodisch oxidierten Carbonfasern, auf denen ausschließlich Sauerstoffgruppen aufgebracht werden, zu erzeugen, wurde als Prozessgas in dieser Arbeit Ammoniak gewählt.

Die vorliegenden ursprünglich unbehandelten Carbonfasern wurden, ausgenommen die beiden Vergleichsprobentypen UNT und AnOx, in einer Plasmakammer der Firma Diener electronic aktiviert. Das kundenspezifizierte Modell femto zeichnet sich dadurch aus, dass zwei unabhängige Kammern vorliegen, in denen unterschiedliche Experimente durchgeführt werden können und eine Vermischung der Prozessgase und entsprechende Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Die Plasmabehandlungen an den hier vorgestellten Carbonfasern wurden mit einem induktiv gekoppelten Plasma in einer zylindrischen Glaskammer durchgeführt; im Zeitraum der Erstellung dieser Arbeit wurde diese nicht für andere Versuche genutzt. Dadurch werden eine hohe Reinheit der Anlage und eine gute Reproduzierbarkeit der Probenbehandlung gewährleistet.

Neben der Möglichkeit zur manuellen Steuerung des Plasmaprozesses ist auch ein Steuerungsprogramm vorhanden, wobei eine Steuerungseinheit die Anpassung der Impedanzen und der Leistung übernimmt.

Die gewählten Parameter waren dabei

Prozessgas	NH ₃ , Reinheit 99,98 %
Kammerdruck	0,5 mbar
Plasmaleistung	90 Watt, entspricht 30 % der Maximalleistung
Generatorfrequenz	40 kHz
Behandlungszeiten	2, 4, 8, 16 Min

Die Frequenz von 40 kHz wurde gewählt, um ein stabiles Plasma mit hoher Frequenzhomogenität und geringem Schädigungspotential der Fasern zu erhalten [79]. In Vorversuchen wurde außerdem die Leistung in der Anlage zwischen 30 % und 100 % variiert, was 90 W bzw. 300 W entspricht. Die Behandlungszeit war dabei auf 2 Minuten festgelegt und die übrigen Parameter blieben unverändert. Diese Vorversuche werden in Abschnitt 3.2.1 vorgestellt.

Für die Plasmabehandlung wurden die unbehandelten Carbonfasern als 50k-Bündel auf einem Edelstahlrahmen aufgeklemt, in die

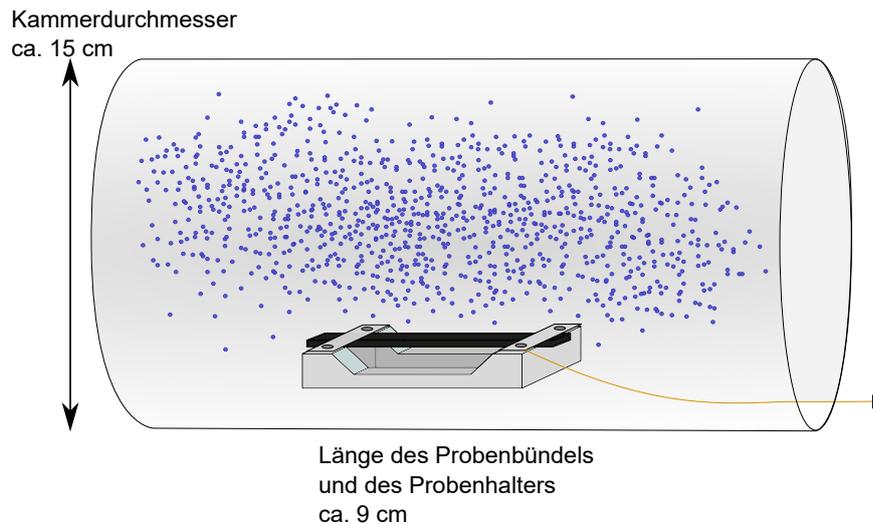


ABBILDUNG 3.1: Skizze des Probenhalters in der Plasmakammer

Glaskammer eingebracht und geerdet, wie es in Abb. 3.1 skizziert ist. Das Bündel hat dabei eine Länge von ca. 9 cm und ist durch die Aufbringung auf dem Rahmen auf eine Breite von ca. 2 cm aufgefächert. Der Rahmen hat eine Höhe von 1 cm und durch die Krümmung der Plasmakammer ist der Abstand des Carbonfaserbündels vom Boden der Kammer etwa 1,5 cm. Dadurch kann die Plasmabehandlung das Faserbündel auch auf der Unterseite erreichen. Der Rahmen liegt in der Mitte der Glaskammer und ist elektrisch geerdet. Die Erdung der Fasern ist durch eine Klemmung gegeben.

Der Plasmaprozess wird zunächst programmiert und läuft dann computergesteuert ab. Um möglichst reines Gas für den Plasmaprozess zur Verfügung zu haben und vor allem den Sauerstoffanteil im Prozessgas zu minimieren, wird die Kammer mit drei Wiederholungen gespült. Dazu wird die Kammer in jedem Schritt erst auf 0,2 mbar evakuiert und dann dreißig Sekunden lang mit dem Prozessgas geflutet, der Mass Flow Controller regelt dabei auf einen Druck von 0,5 mbar. Unmittelbar nach dem vierten Fluten wird der Plasmaprozess gestartet, der vorherrschende Druck von 0,5 mbar wird währenddessen gehalten. Nach der Plasmabehandlung wird die Kammer mit Stickstoff geflutet, bis wieder Normaldruck herrscht und die Probe entnommen werden kann.

3.2.1 Vorversuche

An einem ersten Satz von Proben wurde bei einer Behandlungszeit von 2 Minuten die Leistung der Plasmaerzeugung schrittweise zwischen 90 W und 300 W variiert. Bei mehreren Proben wurde dabei

Fluor auf der Faseroberfläche festgestellt. Untersuchungen der Elementverteilung zeigen eine starke Abhängigkeit dieses Fluoranteils von der Leistung, vgl. Abb. 3.2.

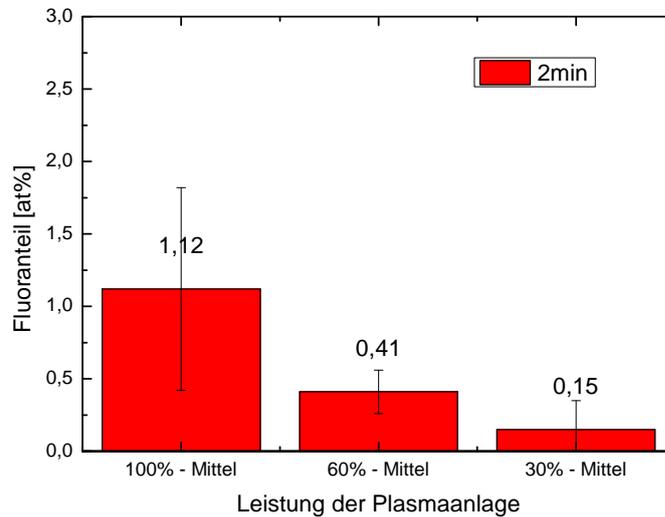


ABBILDUNG 3.2: Anteil von Fluor auf der Faser nach zwei Minuten Plasmabehandlung, abhängig von der Leistung des Plasma

Bei voller Leistung findet man einen Fluor-Anteil von 1 at%, der für 60% der Leistung auf 0,4 at% abfällt und bei 30% 0,1 at% erreicht.

Da der auftretende Fluoranteil weder aus den Fasern noch aus dem Prozessgas stammt und die Messkammer für die Elementbestimmung durch Testmessungen als fluorfrei bestätigt wurde, konnte der Ursprung des Fluor auf die Plasmakammer zurückgeführt werden.

3.2.2 Voraussetzungen für die Plasmaaktivierung

Mit der niedrigeren Leistung von 90 W statt 300 W wird ein möglicher Abtrag von Material an Fasern, Oberflächen in der Plasmakammer und an Dichtungen vermieden. Durch den Austausch fluorhaltiger Kunststoffdichtungen in der Plasmakammer zu Gunsten metallischer Dichtmaterialien einerseits und die Beschränkung der verwendeten Leistung auf 90 W, entsprechend 30% der Maximalleistung, andererseits wurde der Fluoranteil für die folgenden Plasmabehandlungen auf vernachlässigbare Werte reduziert.

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Durch die Oberflächenaktivierung mit Plasma werden funktionelle Gruppen aufgebracht, die die chemische Struktur der Carbonfaseroberfläche bestimmen. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine sehr oberflächensensitive Methode zur Analyse der chemischen Struktur, die nur die obersten Atomlagen der betrachteten Oberfläche untersucht. Die Methode liefert die Elementzusammensetzung und kann zudem Aufschlüsse auf die chemischen Bindungszustände der vorliegenden Elemente geben.

3.3.1 Physikalischer Hintergrund

Das Prinzip der XPS-Messungen besteht darin, dass ein fokussierter monochromatischer Röntgenstrahl eine Probe trifft und dort im Bereich eines kleinen Strahlflecks Photoelektronen auslöst. Deren kinetische Energie wird mit einem Halbkugelanalysator gemessen [80]. Die gemessene kinetische Energie lässt sich in die Bindungsenergie des Elektrons im Material umrechnen und ist charakteristisch für das Element und das Atomorbital, aus dem es stammt. Dabei gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{BE}} - \phi_s$$

wobei $h\nu$ die Energie des Röntgenphotons ist, E_{kin} und E_{BE} die kinetische bzw. die Bindungsenergie des Photoelektrons und ϕ_s die Austrittsarbeit aus der Probe. Diese Austrittsarbeit entspricht, bei gleichem Potential von Probe und Analysator, der Arbeitsfunktion des Spektrometers [80, 81]. $h\nu$ als die Energie der Röntgenstrahlen ist durch die Röntgenquelle vorgegeben: Al K_α -Strahlung hat die Energie ca. 1486 eV.

Die Zählrate der Elektronen bei einer bestimmten charakteristischen Energie ist ein Maß für die Häufigkeit dieses Elements. Zur Bezeichnung dieser charakteristischen Energien verwendet man normalerweise die Bindungsenergie. Der mit XPS zugängliche Bereich der Bindungsenergien wird durch die Energie der Röntgenstrahlen limitiert. Der Bereich zwischen 0 eV und 1486 eV schließt aber die Bindungsenergie sehr vieler Elemente ein. Vor allem 1s, 2s und 2p-Schalen liegen in diesem Bereich und werden für die Erkennung und Quantifizierung der Elemente genutzt.

Abb. 3.3 zeigt ein typisches Übersichtsspektrum einer plasmabehandelten Carbonfaser, in dem der Kohlenstoffpeak (C1s), der Stickstoffpeak (N1s) und der Sauerstoffpeak (O1s) zu sehen sind. Ungezielte Elektronen aus den obersten Atomlagen der Probe führen zu den charakteristischen Peaks. Die aus den Atomen ausgelösten Elektronen können aber auch an den Atomrümpfen und an anderen Elektronen gestreut werden und erzeugen dann den Hintergrund der Messung.

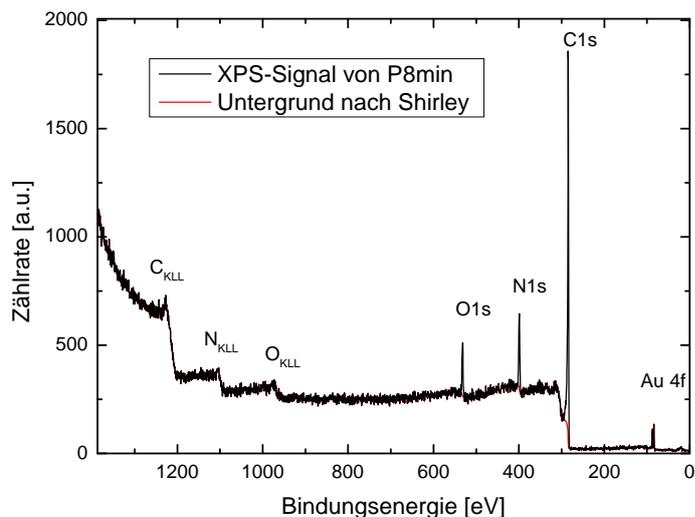


ABBILDUNG 3.3: Beispiel eines Überblicksscans mit XPS an einer typischen Carbonfaserprobe nach Plasmapehandlung. Die Bestimmung der Elementanteile erfolgt aus den 1s-Peaks nach Abzug des Untergrunds. Im linken Teil des Spektrums sind die Augerkanten zu sehen.

Bei genauerer Energieauflösung in den Detailspektren kann über sogenannte chemical shifts die Häufigkeit eines bestimmten Bindungszustandes festgestellt werden. Das genaue Vorgehen dazu wird in Abschnitt 3.3.5 erklärt.

Neben den charakteristischen Peaks treten bei höheren Bindungsenergien Intensitätsstufen auf, die durch den Augereffekt entstehen. Dabei wird im Atom zunächst eines von den kernnahen Elektronen als Photoelektron herausgelöst. Die dadurch entstehende Leerstelle wird von einem weiteren Elektron aufgefüllt; die dabei freiwerdende Energie wird auf ein drittes Elektron übertragen, das die Probe verlässt und im Analysator detektiert wird. Die Nomenklatur der entstehenden stufenförmigen Augerkanten des Spektrums folgt dabei der für die beteiligten Atomshalen. Im Messbereich, der mit Al K_{α} -Strahlen zugänglich ist, sind das beispielsweise sowohl für Sauerstoff als auch für Kohlenstoff die K- und L-Schalen.

3.3.2 Aufbau der XPS-Anlage

Die XPS-Anlage besteht aus drei gegeneinander abtrennbaren und damit unabhängig voneinander nutzbaren Kammern. Die erste Kammer übernimmt die Funktion der Schleuse. Hier werden die Proben unter Stickstoffatmosphäre auf die Transportachse gebracht und anschließend wird das Kammervolumen auf Ultra-Hoch-Vakuum

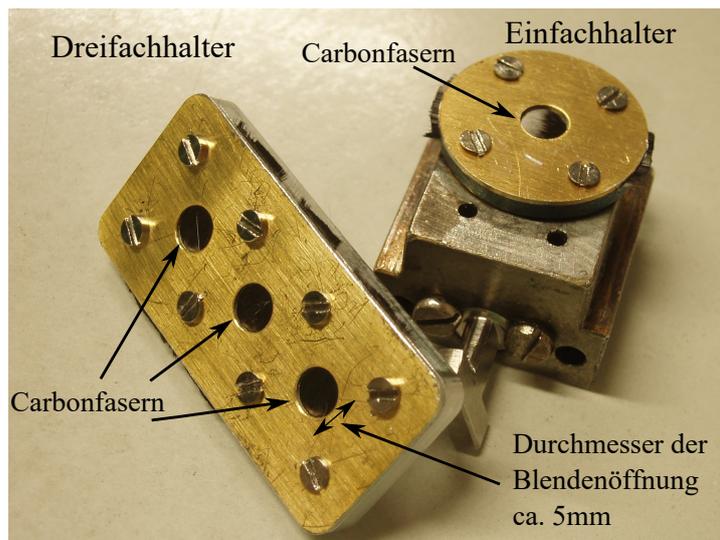


ABBILDUNG 3.4: Carbonfaserproben für XPS-Messungen werden mit einer Goldblende auf Einfach- oder Dreifachprobenhaltern fixiert

(UHV¹) evakuiert. In der zweiten Kammer bietet sich die Möglichkeit, Proben mit Argon zu sputtern oder unter UHV-Bedingungen zu lagern. Die Hauptkammer ist von der Schleuse am weitesten entfernt, entsprechend findet man hier die besten Vakuumbedingungen. Hier besteht die Möglichkeit, die Proben mit XPS oder UPS (Ultravioletphotoelektronenspektroskopie²) zu untersuchen. Das Spektrum wird in einem Halbkugelanalysator der Firma Omicron (EA125) aufgenommen, die Röntgenquelle ist eine monochromatische Quelle mit Al K_{α} -Strahlung (Omicron XM 1000).

Abhängig vom Winkel, unter dem das Spektrometer zur Probenoberfläche steht, und der freien Weglänge der Elektronen im Material, ist die Messtiefe wenige nm. Die Methode des XPS ist damit sehr oberflächensensitiv und geeignet, um Änderungen in der Elementzusammensetzung und Funktionalität auf der Oberfläche der Carbonfasern festzustellen [14, 81].

Die Fasern werden als vollständiges 50k-Bündel mit einer Goldblende auf dem Probenhalter befestigt. Dieser ist über die Aufnahme in der Messkammer geerdet. Es werden dabei Einfach- oder Dreifachprobenhalter verwendet (vgl. Abb. 3.4).

Während der Messung liegt zwischen der Normalen auf der Probenoberfläche und der Richtung des Eingangsstrahls für den Analysator ein Winkel von 65° vor. Das entspricht dem Einfallswinkel, der sich zwischen der Röntgenröhre und der Normalen zur Probenoberfläche ergibt.

Voraussetzung für die Untersuchung einer Probe mit XPS ist die

¹Druckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ bar

²Dazu ist eine weitere Photonenquelle vorhanden

Leitfähigkeit der Probe, da sonst Aufladungseffekte auftreten, die eine zuverlässige Zuordnung der Peaks zu den Elementen verhindern. Die Proben sollen eine flache Oberfläche aufweisen, um Abschattung zu vermeiden.

3.3.3 Messparameter

Carbonfaserproben, die mit NH_3 -Plasma behandelt wurden, wurden am selben Tag präpariert und gemessen. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen wurden aus jeweils vier Proben des selben Typs gemittelt.

In den Überblicksspektren zur Bestimmung der Elementzusammensetzung zwischen 0 und 1486 eV wurde mit einer Passenergie³ im Halbkugelanalysator von 50 eV und einer Schrittweite des Gegenfeldes von 0,5 eV gearbeitet. Für die Bestimmung der funktionellen Gruppen mit Hilfe der Detailspektren von C1s, O1s und N1s wurde die Passenergie auf 17 eV eingestellt und eine Schrittweite von je 0,05 eV gewählt. Die Energiebereiche der Detailspektren sind 280 - 300 eV (C1s), 392 - 408 eV (N1s) bzw. 525 - 540 eV (O1s). Da die Austrittstiefe der Elektronen aus der Probe von der eingestrahlten Wellenlänge und ihrem Austrittswinkel abhängt, stammen die hier gemessenen Elektronen im Durchschnitt aus einer Tiefe von wenigen nm.

Zur Auswertung der Spektren wurde der Untergrundabzug nach Shirley herangezogen [82], ein Beispiel findet sich in Abb. 3.5. Dieser Untergrund berücksichtigt in seiner Form, dass der Untergrund unter einem Peak nicht linear verläuft, sondern wegen der größeren Anzahl der Elektronen im Peak auch mehr dieser Elektronen gestreut werden und damit zu einem Anstieg des Untergrunds unter dem Peak beitragen.

3.3.4 Bestimmung der Elementzusammensetzung

Die Elemente auf der Probe können aus dem Übersichtsspektrum (vgl. z.B. Abb. 3.3) bestimmt und quantifiziert werden.

Zur Bestimmung nutzt man die charakteristischen Bindungsenergien, für die 1s-Schalen sind das 285 eV für Kohlenstoff, 400 eV für Stickstoff und 532 eV für Sauerstoff; die Peakbreite variiert zwischen ca. 2 eV und 5 eV [80]. Außerdem findet man noch bei 83 eV und 87 eV eine Signatur von Gold, die von der Fixierung der Carbonfasern mit einer goldbeschichteten Blende stammt.

³Die Passenergie ist die notwendige kinetische Energie eines Elektrons um den Halbkugelanalysator zu durchlaufen. Sie bestimmt die Energieauflösung des Analysators. Elektronen mit geringerer oder höherer Energie gehen im Halbkugelanalysator verloren.

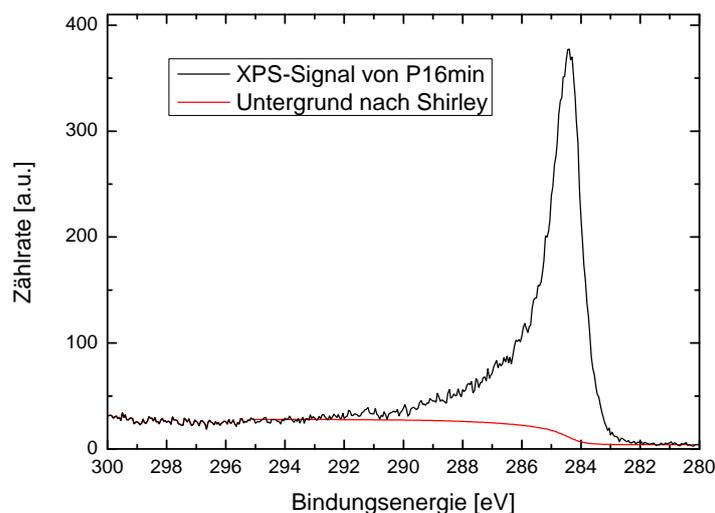


ABBILDUNG 3.5: Beispiel eines Detailscans des Kohlenstoffpeaks mit Shirley-Untergrund

In diesem Spektrum sind außerdem die Stufen, die durch die Augerelektronen entstehen, deutlich zu erkennen. Diese liegen bei 984 eV (O_{KLL}), bei 1112 eV (N_{KLL}) und bei 1224 eV (C_{KLL}).

Unter den charakteristischen Peaks liegt ein Untergrund, der nach der Methode von Shirley bestimmt und abgezogen wird. Die verbleibende Fläche unter jedem Peak wird mit dem Sensitivitätsfaktor des jeweiligen Bindungszustandes gewichtet. Die Sensitivitätsfaktoren sind in Datenbanken hinterlegt (z.B. [80]). Die Summe der gewichteten Flächen unter den jeweiligen 1s-Peaks wird auf 100 % normiert.

Das Verhältnis der Flächen gibt dann an, welche Elemente mit welcher Häufigkeit auf der Oberfläche der Probe zu finden sind.

3.3.5 Bestimmung der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen funktionellen Gruppen

Für die Analyse der funktionellen Gruppen aus den Detailspektren der einzelnen Elemente wird ausgenutzt, dass Elemente mit unterschiedlicher Elektronegativität die Bindungselektronen verschieden stark anziehen. Die resultierende Verschiebung der Bindungsenergie der Valenzelektronen beeinflusst auch die Bindungsenergie der inneren Schalen, sodass der chemical shift in der 1s-Schale für die vorliegenden chemischen Bindungen charakteristisch ist.

Im Bereich von wenigen Elektronenvolt treten geringe Energieverschiebungen, sogenannte chemical shifts, auf, wenn die Atome in Bindungen mit im Vergleich stärker oder schwächer elektronegativen Atomen vorliegen. Bei geeigneter Auflösung des Spektrums

kann man deshalb an Hand der Form der Elementpeaks auch die chemischen Bindungen zwischen den Elementen mit Hilfe eines Fits semiquantitativ einschätzen [81, 83].

Dies wird dadurch möglich, dass bei Bindungen von Atomen verschiedener Elektronegativität die Elektronen in der Bindung von einem Atom stärker angezogen werden als vom anderen. Die resultierende teilweise Ladungsverschiebung der Valenzelektronen nimmt Einfluss auf die Energieniveaus der kernnahen Elektronen. Diese Energieverschiebung kann im XPS beobachtet werden. Bei geringen Verschiebungen zeigt sich meist nur eine Verbreiterung des Peaks; bei starken kann sich, mit ausreichender Intensität, ein weiterer Peak bilden. Zu höheren (bzw. niedrigeren) Bindungsenergiewerten verschiebt der Peak dabei, wenn der Bindungspartner höhere (bzw. niedrigere) Elektronegativität aufweist. Auftretende Doppelbindungen statt Einfachbindungen führen zu einer stärkeren Verschiebung der Elektronenenergie.

Für graphitische und aromatische Kohlenstoffproben treten außerdem häufig Shake-Up-Peaks (auch mit „ $\pi - \pi^*$ “ bezeichnet) auf. Dabei werden Valenzelektronen in einen angeregten Zustand gehoben, während das ursprünglich kernnahe Photoelektron das Atom verlässt. Die Energie für diese Anregung fehlt dem primären Elektron und es wird dadurch als Elektron mit höherer Bindungsenergie gemessen und erfährt eine Verschiebung von ca. 6 eV [31, 32].

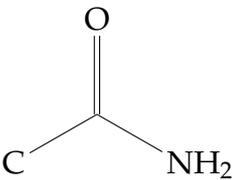
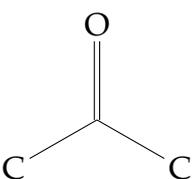
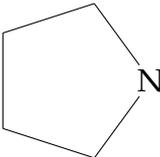
In Datenbanken (z.B. nist.gov) oder in der Literatur (z.B. Perkin-Elmer Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [80]) sind viele der möglichen chemischen Bindungen anhand ihrer charakteristischen Verschiebungen zu finden.

Eine Zusammenfassung der nach Plasmaaktivierung erwarteten funktionellen Gruppen mit ihrem jeweiligen Aufbau und der entsprechenden Bindungsenergie in den verschiedenen Peaks ist in Tabelle 3.2 zu finden. Statt den Wasserstoffatomen können auch Restgruppen gebunden sein, diese Kohlenstoffgruppen ändern den chemical shift zwischen dem untersuchten Kohlenstoff und Stickstoff bzw. Sauerstoff nicht und werden daher von den hier aufgeführten Gruppen mit repräsentiert.

Zunächst werden die chemical shifts des Kohlenstoffpeaks genannt. Die Position von reinem Graphit, also der C-C-Bindung, liegt bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV. Stammt ein im Analysator gemessenes Elektron aus einem Kohlenstoffatom mit Einfachbindung beispielsweise zu einem Sauerstoffatom, verschiebt sich seine Energie auf etwa 285,7 eV; für eine Doppelbindung auf etwa 287 eV.

Einige Linien treten auf, die nur den Bindungszuständen innerhalb Kohlenstoff zuzuordnen sind: Als erstes wird aromatischer Kohlenstoff (C_{ar}) bei 284,4 eV angenommen. Die Asymmetrie dieses Peaks führt zu einer geringfügigen Überschätzung des Anteils des benachbarten aliphatischen Kohlenstoff (C_{al}) bei 285,2 eV.

TABELLE 3.2: Nach Plasmabehandlung erwartete funktionelle Gruppen und ihre Positionen in den verschiedenen XPS-Peaks

Name	Aufbau	Position in C1s [eV]	Position in N1s [eV]	Position in O1s [eV]
Amin [60, 61, 84]	$\text{C}-\text{NH}_2$	285,7 - 285,9	399 - 399,2	-
Amid [60, 84, 85]		288,3	399,9	531
Alkohol [28, 61, 86]	$\text{C}-\text{OH}$	285,7 - 286,1	-	532,4 - 533,3
Imin [60, 61, 84]	$\text{C}=\text{NH}$	286,2 - 286,9	398,8 - 399,5	-
Carbonyl [28, 29, 86]		287,4 - 288	-	531,1 - 532,1
Pyridin [85, 87, 88]		285,7	398,5 - 400,7	-

Durch die graphitische Struktur der Carbonfasern tritt auch der Effekt des Shake-up auf, der ein Signal bei der Energie von 290,6 eV zeigt und sehr charakteristisch für die Struktur ist [31, 32].

Sauerstoffhaltige Gruppen an Kohlenstoff

Auch ohne explizite Behandlung der Fasern findet man auf der Oberfläche Sauerstoff- und Stickstoff-Anteile, die sich aus der Herstellung der Carbonfasern ergeben. Neben den bereits genannten Linien, die nur zwischen Kohlenstoff auftreten, findet man dementsprechend am Kohlenstoff zusätzliche chemical shifts durch weitere funktionelle Gruppen. Für Carbonfaserproben, bei denen Sauerstoff dominiert, sind das Alkoholgruppen bei 285,7 - 286,1 eV [61, 86], Carbonylgruppen bei 287,4 - 288 eV [28, 29, 86] und Carboxylgruppen bei 288,7 - 289,1 eV [28, 29, 86] (vgl. Tabelle 3.2).

Stickstoffhaltige Gruppen an Kohlenstoff

Neben Sauerstoff wird auf den Fasern auch Stickstoff gefunden. Ein Grund für das Auftreten von Stickstoff in Ringstrukturen (sogenanntes Pyridin) ist, dass bei der Bildung der Graphitebenen aus dem PAN auch Stickstoffatome im Ring verbleiben. Der Stickstoffanteil, der dieser Modifikation entspricht, ist bereits in unbehandelten Fasern zu erwarten. Einfach oder doppelt gebundene Stickstoffgruppen, also Amine und Imine, werden erst in größerem Umfang erwartet, wenn der Stickstoffanteil auf der Faser durch die Plasmabehandlung zunimmt. Für die Interpretation der Detailspektren der plasmabehandelten Carbonfasern wird auf Grund der deutlichen Zunahme des Stickstoffanteils durch die Behandlung mit NH_3 -Plasma von einfach und doppelt gebundenen Stickstoffgruppen ausgegangen, weil hier der Hauptanteil von Stickstoff nachträglich auf die Faser aufgebracht wird und demnach nicht in der Ringstruktur des PAN-basierten Stickstoffs auftreten kann. Stickstoffgruppen in Form von Pyridin [84, 85, 87] werden vernachlässigt, um die Fits reproduzierbar zu halten.

Die Gruppen, von denen man für den Fit des C1s-Peak an den plasmabehandelten Fasern ausgeht, sind wie folgt:

Für die Einfachbindungen mit Stickstoff (Amine) wird im Kohlenstoffpeak eine Position von 285,9 eV zugeordnet [60, 61, 84]. Die Doppelbindung eines Imins führt zur Position von 286,9 eV [60, 61, 84], und die Linie für eine Amid-Gruppe zeigt sich bei 288,1 - 288,8 eV [60, 84, 85] (vgl. Tabelle 3.2).

Bindungsmodifikationen von Stickstoff und Sauerstoff

Die Bindung zwischen Kohlenstoff und der funktionellen Gruppe führt auch im Bindungspartner des Kohlenstoffs, also Stickstoff oder

Sauerstoff, zu einem chemical shift, der für die funktionelle Gruppe charakteristisch ist.

Für den N1s-Peak geht man von drei relevanten Modifikationen des Stickstoff aus. Da sich Einfach- und Doppelbindungen durch ihre ähnlich großen chemischen Shifts kaum unterscheiden lassen, wird der Peak bei ca. 399 eV als Signal für beide interpretiert [60, 61, 84]. Etwas höhere Bindungsenergie ergibt sich für Amidgruppen, die bei etwa 399,9 eV liegt [60, 85, 87]. Ihre Verschiebung ist durch die Bindung des Kohlenstoffs mit einem Sauerstoffatom erhöht (vgl. Tabelle 3.2).

Beim O1s-Peak wird davon ausgegangen, dass entweder Einfach- oder Doppelbindungen zum Kohlenstoff vorliegen, diese zeigen sich auf den Positionen 533 eV (C-O) und 531 eV (C=O) [83, 85, 88] (vgl. Tabelle 3.2).

3.3.6 Fitprozedur

Aus den Detailspektren von Kohlenstoff und Sauerstoff lassen sich die Anteile der verschiedenen vorliegenden Bindungszustände bestimmen, die mit den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Carbonfasern korrelieren. Da unterschiedliche Bindungspartner die Elektronenenergie unterschiedlich verschieben, aber zum aufgezeichneten Spektrum alle Bindungszustände der Kohlenstoffatome beitragen, muss die Messkurve als Summe aller Zustände betrachtet werden. Um deren Anteile zu bestimmen, sind einige weitere Informationen notwendig.

Zunächst muss festgestellt werden, welche chemischen Gruppen auftreten können und bei welchen Bindungsenergien die entsprechenden Linien zu finden sind. Die wahrscheinlichsten Gruppen können aus Literaturdaten bestimmt werden. In Abschnitt 3.3.5 wurden diese bereits vorgestellt.

Bei der Bestimmung der Elementzusammensetzung wurde festgestellt, dass der Anteil von Stickstoff doppelt so hoch ist wie der Anteil von Sauerstoff auf der Oberfläche der Carbonfasern. Um die Linien, die beim Fit des C1s-Peaks genutzt werden sollen, festzulegen, werden daher die sauerstoffhaltigen Gruppen vernachlässigt und nur die stickstoffhaltigen Gruppen gefittet. Die funktionellen Gruppen, die im Fit der C1s-Peaks der plasmabehandelten Carbonfasern berücksichtigt wurden, sind in der Reihenfolge der ansteigenden Bindungsenergie: Aromatischer Kohlenstoff, aliphatischer Kohlenstoff, Amine, Imine, Amide und der Shake-up, der auch als $\pi - \pi^*$ bezeichnet wird.

Jede der auftretenden Gruppen wird mit einem eigenen Pseudo-Voigt-Peak im Fit des Detailspektrums berücksichtigt. Diese sind in einem Beispielspektrum in Abb. 3.6 gezeigt.

Diese Peaks sind bestimmt durch Position, Halbwertsbreite, Fläche unter der Kurve und Verhältnis von Lorentz- und Gaußkurve.

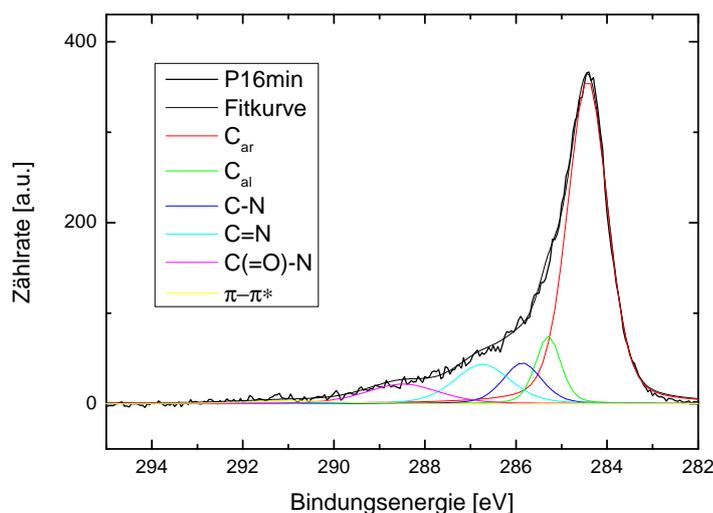


ABBILDUNG 3.6: Beispiel eines Detailscans des Kohlenstoffpeaks mit Fit, der Untergrund nach Shirley ist abgezogen

Das Verhältnis von Lorentz- und Gaußkurve wird dabei generell mit 0,3 festgesetzt. Die Fläche unter der Kurve wird für jedes Spektrum frei angepasst, sodass die Abweichung der Fitkurve von der Messkurve minimiert wird.

Als Startbedingung für den Fit werden die Position und Halbwertsbreiten aus Literaturdaten übernommen. Zunächst wurden alle Detailspektren für einen „allgemeinen Fit“ in Origin eingelesen, um sie gleichzeitig fitten zu können. Um der Fitprozedur zur Optimierung des Fits gewisse Freiheit zu geben, gleichzeitig aber eine zu weite Verschiebung der Parameter zu verhindern, wurden die Detailspektren mit der Bedingung gefittet, dass Position und Halbwertsbreite für alle eingelesenen Kurven die bestmögliche Fitkurve ergeben sollen. Dadurch findet man die Positionen und Peakbreiten der funktionellen Gruppen, die für alle im Fit berücksichtigten Spektren am besten passen. Da die Zählrate zwischen den Spektren stark variiert, wird die Höhe der Peaks für jedes der eingelesenen Spektren individuell angepasst. Ein Flussdiagramm zeigt dieses Vorgehen in Abb. 3.7.

Durch diese Bedingung erhöhen sich zwar die Rechendauer und der absolute Fehler jedes einzelnen Fits, der Fit gewinnt aber an Stabilität.

Als Fitprozedur wird zunächst der in Origin implementierte Simplex verwendet, bis die Fitkurven und Messkurven gute Übereinstimmung zeigen. Anschließend wird mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus gefittet, bis sich das normierte Quadrat der Abweichung zwischen Fit und Messkurve (χ^2) auf einer Größenordnung von 10^{-9} nicht weiter reduziert.

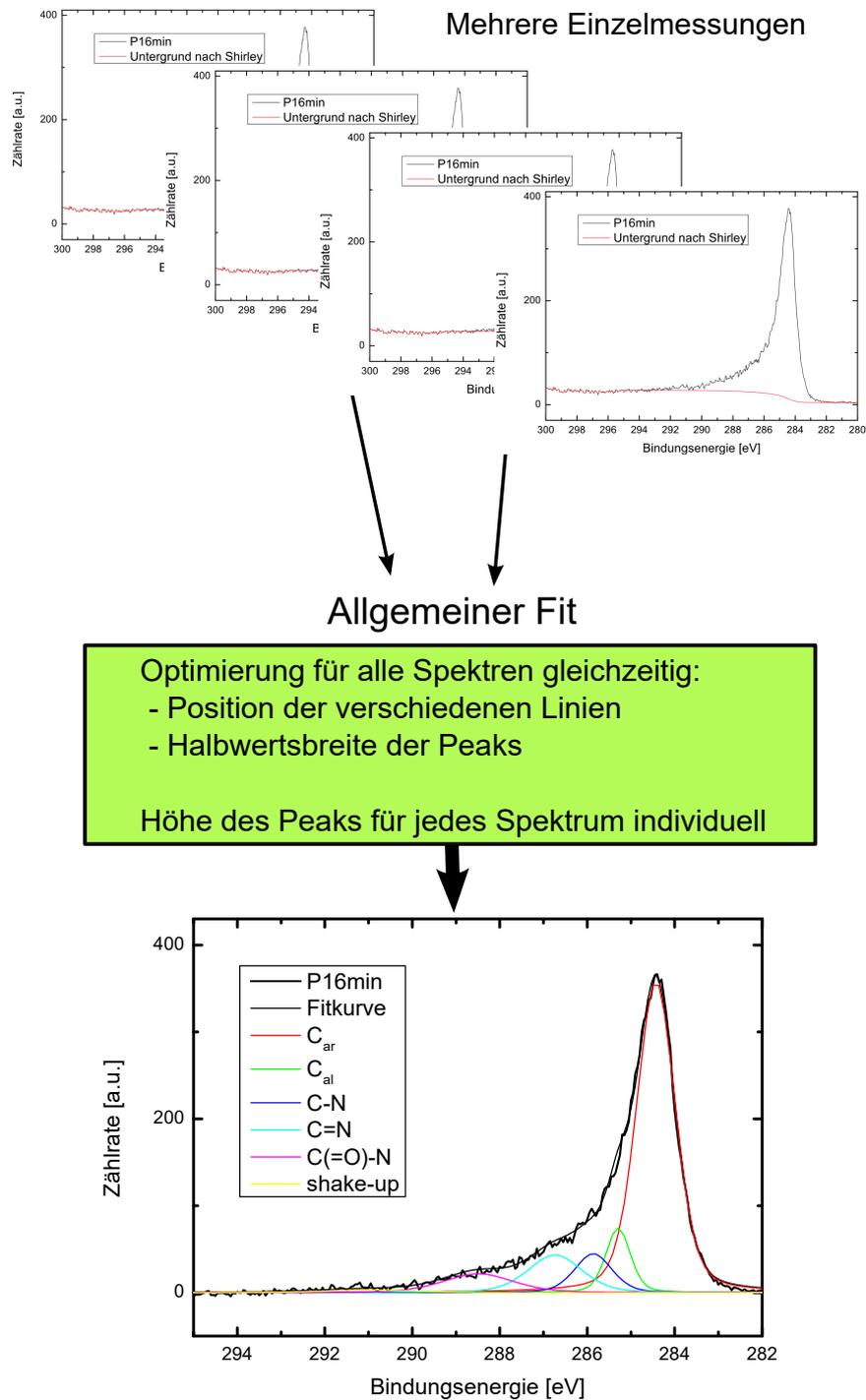


ABBILDUNG 3.7: Rohdaten der XPS-Messungen werden einer gemeinsamen Fitprozedur unterzogen

Diese Methode wurde so sowohl für den Fit des C1s-Signals von plasmabehandelten Fasern unter Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Gruppen, als auch von unbehandelten und anodisch oxidierten Fasern unter Berücksichtigung von sauerstoffhaltigen Gruppen durchgeführt. Ebenso wurde auch der Fit der Detailspektren von O1s erstellt.

3.4 Rasterkraftmikroskopie

Durch die Behandlung der Fasern mit NH_3 -Plasma kann eine topographische Veränderung der Oberfläche der Carbonfasern auftreten. Um festzustellen, ob das geschieht und in welchem Maß diese von der Behandlungsdauer abhängt, wird ein Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt.

Eine schematische Skizze des Messprinzips ist in Abb. 3.8 zu finden.

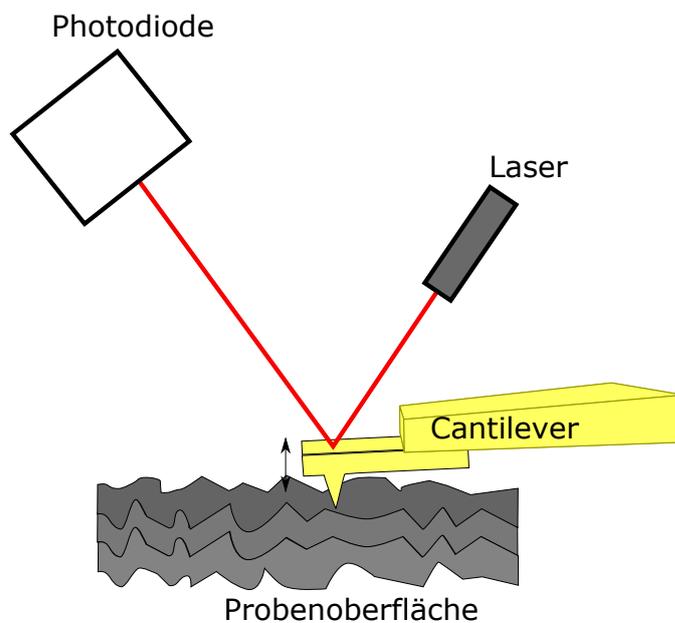


ABBILDUNG 3.8: Skizze des Messprinzips von AFM

Im hier verwendeten Messmodus „Tapping Mode“ wird der Cantilever zu einer Schwingung angeregt und tippt auf die Probenoberfläche. Um die Amplitude der Messspitze konstant zu halten, wird je nach Topographie die Spitze beim tapping stärker angehoben bzw. abgesenkt und so auf die Höhe der Probe angepasst. Ein Laserpunkt wird auf der Oberseite des Cantilevers reflektiert und mit einer Photodiode registriert, dadurch kann die Höhenvariation sehr genau festgestellt werden. Durch Verfahren der Spitze in x- und y-Richtung entsteht so pixel- und zeilenweise ein Bild der Oberfläche, in dem die Auslenkung der Spitze in der z-Achse als Farbskala dargestellt wird [89]. Die Höhenauflösung liegt dabei im Nanometer-Bereich.

3.4.1 Verwendete Anlage

Bei der für die Messungen verwendeten Anlage handelt es sich um das Modell „Bruker Dimension Icon“ des Herstellers Veeco. Zur Aufnahme der Bilder wurde einerseits mit Messspitzen mit einem Spitzenradius von ca. 8 nm, außerdem mit sog. Supersharp-Spitzen mit Radius 2 - 3 nm für Aufnahmen größerer lateraler Auflösung gearbeitet. Als Spitzen wurden Standardspitzen vom Modell TESP A der Firma Bruker und Supersharp-Spitzen vom Modell EBD-SSS NCHR der Firma Nanotools verwendet.

Die Präparation der Proben wurde folgendermaßen vorgenommen: Für die verschiedenen Probentypen wurden je mehrere Fasern einzeln und parallel zu einander auf einem Glasträger mit einem Kohlenstoffklebestreifen fixiert. Auf drei Fasern pro Probenträger wurden jeweils drei Stellen in einem Abstand von ca. 1 cm mit der Scanrichtung quer zur Faser untersucht. Im Tappingmodus wurden mit der Standardspitze auf einer Fläche von $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ mit einer Scangeschwindigkeit von 0,5 Hz 512 Punkte bzw. Linien aufgenommen. Die Höhenskala betrug dabei 100 nm.

Bei Messungen mit der Supersharp-Spitze wurde eine Bildgröße von $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ und eine Höhenskala von 10 nm gewählt, um auf einem möglichst waagerechten Bereich auf der Faser die Unterstruktur darstellen zu können. Auch diese Bilder wurden mit einer Auflösung von 512 Pixeln bzw. Linien und der Scangeschwindigkeit von 0,5 Hz aufgenommen.

Die Messungen wurden mit dem Programm NanoScope durchgeführt, die Auswertung der Bilder mit NanoScope Analysis und die in ASCII-Code umgewandelten Höhenbilder mit einem matlab-basierten Programm von Bastian Brück [90].

3.4.2 Auswertung der AFM-Messungen

Auswertung mittels Untergrundabzug

Aus der Auswertesoftware „NanoScope Analysis“ wurde das Höhensignal der Messung als ASCII exportiert. Mit der Auswertemethode nach Jäger [33] wurde für jede Scanzeile der Untergrund bestimmt. Mittels eines Parameters kann dieser Untergrund verschieden genau an die Messkurve angepasst werden, sodass aus einer Messung Rauheiten auf verschiedenen Skalen ermittelt werden können.

Die Auswertung wurde mit zwei verschieden großen Anpassungsparametern durchgeführt. Die eine Auswertung zeigt nach Abzug der Faserkrümmung die Rauheit auf Skala der Fibrillen, die andere nach Abzug der Fibrillenrauheit die Nanorauheit. Der ermittelte Kennwert der Rauheit ist R_a , das arithmetische Mittel der Rauheitswerte des gesamten Bildes. Indem man die Anpassungsgenauigkeit

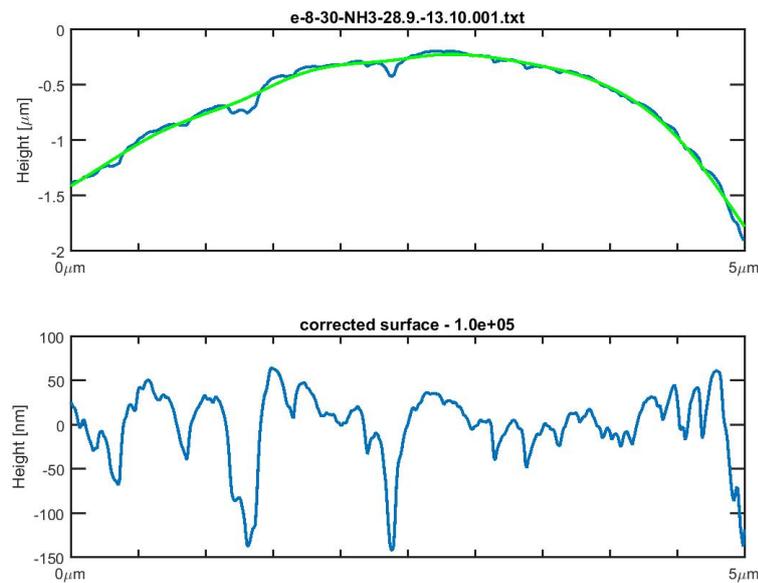


ABBILDUNG 3.9: Für eine Zeile einer AFM-Messung wird die Faserkrümmung (grün) bestimmt und als Untergrund abgezogen. Das resultierende Signal unten (blau) entspricht der Fibrillenrauheit.

des Untergrunds festlegt, werden die Rauheiten für jeweils eine vorgegebene Größenordnung bestimmt.

Ein Beispiel einer Höhenstrukturlinie findet sich in Abb. 3.9. Hier ist die Anpassung des Untergrunds für die Fibrillen gezeigt. Das ursprüngliche Höhensignal einer Zeile der Messung ist als blaue Linie im oberen Bild dargestellt; die überlagerte grüne Linie zeigt den Untergrund, der die Krümmung der Faser beschreibt. In der unteren Abbildung ist der Untergrund von der Messlinie abgezogen, die resultierende blaue Linie zeigt die Fibrillenstruktur. Die ursprüngliche Messkurve zeigt Höhendifferenzen von wenigen Mikrometern, durch den Abzug des Untergrunds werden Strukturen im Bereich von Nanometern herausgestellt.

Auch die Messungen mit der Supersharp-Spitze können mit dieser Methode mittels Untergrundabzugs, mit anderen Anpassungsparametern für die reduzierte Kantenlänge des betrachteten Bildes von 500 nm, ausgewertet werden.

Auswertung mittels PSD

Die Rauheit kann auch in Abhängigkeit von der Wellenlänge der auftretenden Strukturen dargestellt werden [91, 92, 93]. Zunächst wird das Höhensignal jeder Zeile eines Bildes fouriertransformiert. Diese Fouriertransformierte wird quadriert und auf die Bildlänge normiert. Die so berechnete Größe wird auch als Power Spectral Density (PSD) bezeichnet.

Das Quadrat der Rauheit bei Strukturen in der Größenordnung einer variablen Wellenlänge entspricht dem Integral über die PSD von der kleinsten Wellenlänge bis zu dieser variablen Wellenlänge. Diese Auswertungsmethode wird daher hier als PSD-basierte Methode bezeichnet. Die Darstellung der so berechneten Rauheit gegen die Wellenlänge erfolgt in doppelt logarithmischer Auftragung, wie es in Abb. 3.10 am Beispiel der Messung einer unbeschichteten Faser zu sehen ist. Durch die logarithmische Auftragung ist auch bei kleinen Größenordnungen der Verlauf der Rauheit erkennbar. Die Standardabweichung, die sich aus der Mittelung der 512 Zeilen ergibt, wird unter logarithmischer Skalierung in dünneren Linien dargestellt. Die Implementierung wurde von Bastian Brück durchgeführt und folgt Referenz [90].

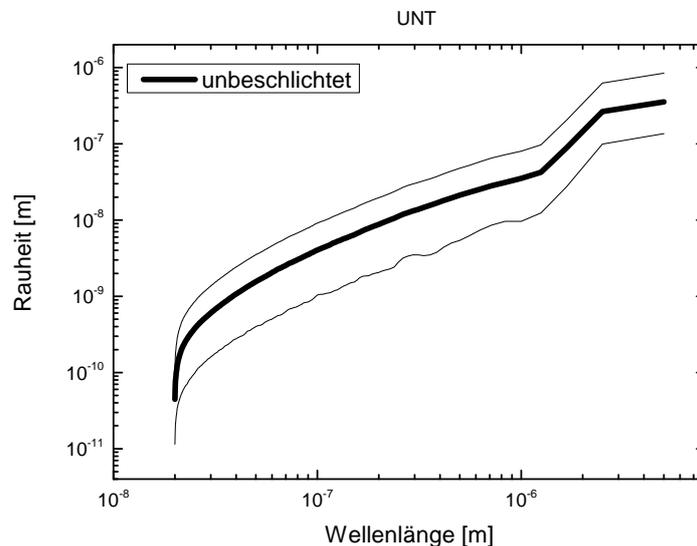


ABBILDUNG 3.10: Die Rauheit aus der AFM-Messung wird gegen die Wellenlängen der Strukturen aufgetragen

3.5 Quantifizierung der Oberfläche durch Gasadsorption

Um festzustellen, ob die Oberfläche der Carbonfasern durch die Plasmapehandlung vergrößert oder verkleinert wird, ist die BET-Methode geeignet [94]. Hier wird die Probe in einem definierten Messvolumen zunächst ausgeheizt, um Restgas zu entfernen. Dann wird ein nichtpolares Gas wie z.B. das Edelgas Krypton eingeleitet, das auf der Oberfläche der Probe als Schicht adsorbiert wird.

Durch Adsorption einer Gasmenge an die Probenoberfläche ändert sich der Druck im Probenvolumen. Durch die schrittweise Erhöhung des Dosierdrucks und gleichzeitige Messung des Istdrucks wird eine Messkurve erzeugt, aus der man mit linearer Regression Steigung und y-Abschnitt bestimmt. Aus diesen beiden Werten bestimmt man dann unter Berücksichtigung der Avogadro-Zahl und des Platzbedarfs eines Moleküls die Gesamtfläche der Oberfläche der Probe bezogen auf ihre Masse.

Am häufigsten wird als Gas dabei Stickstoff genutzt, das aber bei geringen Oberflächengrößen diese nicht ausreichend wiedergibt. Auf Grund des Quadrupolmoments von N_2 hängt das Messergebnis außerdem von der Polarität der Probe ab und nicht nur von der Fläche. Für kleine Probenoberflächen ergibt sich mit Stickstoff zudem die Schwierigkeit, dass das Verhältnis von freiem Volumen im Gasraum zur Fläche, auf der das Gas adsorbiert, in einem ungünstigen Verhältnis steht. Daher empfiehlt sich für kleine Probenflächen, wie sie bei Carbonfasern auftreten, ein Gas mit einer Dampfdruckkurve, die bei der Messtemperatur einen geringen Sättigungsdampfdruck zeigt. Damit kann bei geringeren Drücken die Oberfläche zuverlässig bestimmt werden. Ein solches Gas benötigt nur kleine Drücke, um die gesamte Probenfläche zu belegen. Geeignet und für diese Anwendung auch gebräuchlich ist Krypton, das mit einer Querschnittsfläche von etwa 22 \AA BET-Werte kleiner als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ auflösen kann [95, 96].

Diese Mehrpunkt-BET-Messungen der Oberfläche mit Krypton (nach DIN ISO 9277) wurden als Auftrag an die Firma Quantachrome, mittlerweile 3P Instruments⁴, abgegeben. Die eingesetzte Probenmenge lag bei jeweils 1 - 2 g, was für ein 50k-Bündel etwa 20 cm Länge entspricht.

3.6 Einzelfaserzugversuche

Die Zugfestigkeit der Carbonfasern wurde in Einzelfaserzugversuchen gemessen. Diese Versuchsreihe wurde durch Mitarbeiter des Fraunhofer Instituts IGCV⁵ an einem „Textechno Favimat +“ durchgeführt. Für diese Methode werden Fasern einzeln in einen Rahmen eingespannt und zur Schwingung angeregt, wodurch aus der Resonanz der Durchmesser der Faser bestimmt werden kann. Anschließend wird die Faser durch Erhöhung der Zugkraft zum Versagen gebracht. Während dieses Vorgangs wird eine Spannungs-Dehnungskurve erstellt, aus der die Zugfestigkeit am Punkt des Faserversagens und der E-Modul aus der Steigung der Kurve bestimmt wird.

⁴3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG; Rudolf-Diesel-Str. 12; 85235 Odelzhausen

⁵Fraunhofer-Einrichtung für Gießerei-, Composite- und Verarbeitungstechnik IGCV; Am Technologiezentrum 2; 86159 Augsburg

Um zu einem statistisch aussagefähigen Wert zu gelangen, wird dieses Vorgehen auf 20 Fasern pro Fasertyp angewendet.

Die eingesetzten Parameter waren dabei:

Einspannlänge	25,0 mm
Dichte (Literaturwert)	1,78 g/cm ³
Prüfgeschwindigkeit	0,5 mm/min
Vorspannung	1,00 cN/tex ($\hat{=}$ 10 Nm/10 ⁴ g)
Kraftschwelle	0,10 %
Kraftabfall	90 %

TABELLE 3.3: Parameter aus den Versuchen der Einzelfasermessung

3.7 Tensiometrie

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Fasern durch die Oberflächenaktivierung beeinflusst werden, sollen die Oberflächenenergie und der Kontaktwinkel mit einem Tensiometer bestimmt werden.

Der Kontaktwinkel θ zwischen Festkörper und Flüssigkeit ist in der Young'schen Gleichung

$$\cos \theta \cdot \sigma_l = \sigma_s - \sigma_{ls} \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei σ_l die Oberflächenenergie der Flüssigkeit ist, σ_s die Oberflächenenergie des Festkörpers und σ_{ls} die relative Oberflächenenergie oder auch Grenzflächenspannung zwischen beiden. Auf einer flachen Probe kann man den Kontaktwinkel eines ruhenden Tropfens optisch bestimmen. Bei anderen Probengeometrien macht man sich weitere Eigenschaften des betrachteten Systems zu Nutze, zum Beispiel die Kapillarität von Pulver oder einem Faserbündel [97, 98].

Auf mikroskopischer Ebene benetzen Proben mit einer Flüssigkeit, wenn physikalische Wechselwirkungen möglich sind: Bestimmend für die Grenzflächenenergie sind die chemischen Gruppen, die auf der Oberfläche zu finden sind. Je nach Endgruppe können diese mit der Testflüssigkeit dispersive oder polare Wechselwirkungen eingehen [99].

Die Messmethode der Tensiometrie beruht darauf, dass Flüssigkeiten auf einem Festkörper abhängig von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit, des Festkörpers und der Grenzflächenenergie der beiden einen Kontaktwinkel ausbilden. Diesen Winkel untersucht man mit einer empfindlichen Waage durch die Gewichtszunahme einer Probe durch Benetzung mit einer Flüssigkeit [97, 98]. Für Pulver- oder Faserproben bestimmt neben der Oberflächenenergie die Kapillarität, wie schnell die Flüssigkeit in der Probe aufsteigt: hier ist

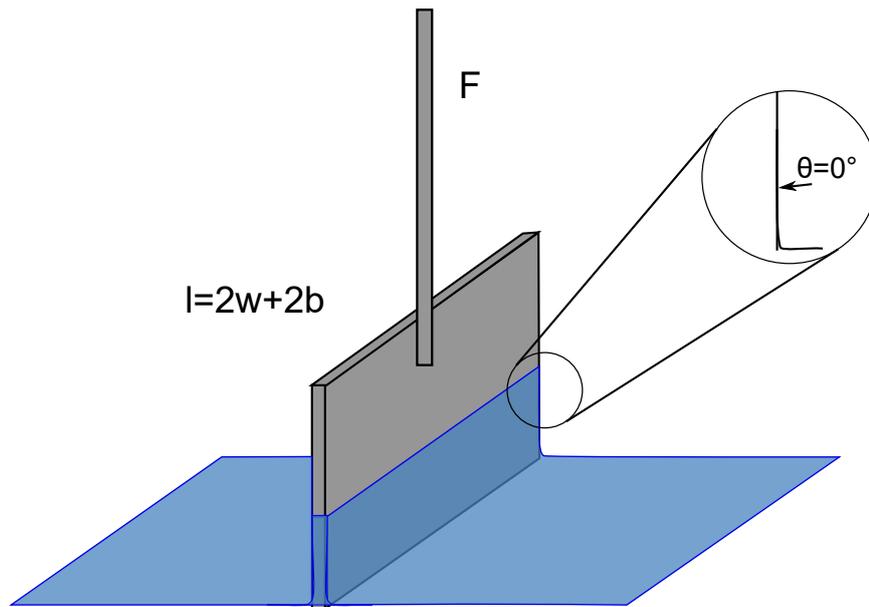


ABBILDUNG 3.11: Messflüssigkeit benetzt unter dem idealen Winkel von 0° das Probenplättchen, daraus kann die Oberflächenenergie der Flüssigkeit berechnet werden

also zusätzlich zur empfindlichen Waage die zeitliche Komponente relevant. Auf diese Methode wird später noch eingegangen.

3.7.1 Messtechnik

Wilhelmy-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Carbonfasern werden mit verschiedenen Messflüssigkeiten untersucht. Um diese Flüssigkeiten zu charakterisieren, wird die Wilhelmy-Methode genutzt.

Die Wilhelmy-Methode beruht auf der Verwendung eines vollständig benetzenden Probenplättchens mit bekannten Abmessungen in Breite w und Tiefe b , bei der man von einem Kontaktwinkel von 0° ausgehen kann [100, 101]. Der Umfang l des Plättchens ergibt sich dabei als $2w + 2b$, wie in Abb. 3.11 anschaulich wird. Mit der Messung der Kraft, die die Flüssigkeitlamelle auf das Wilhelmy-Plättchen ausübt, kann man die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmen. Die Oberflächenspannung ist dabei, abweichend vom sonst üblichen Spannungsbegriff der Mechanik (Kraft pro Fläche), als Energie pro Fläche definiert. Durch die Oberflächenspannung der

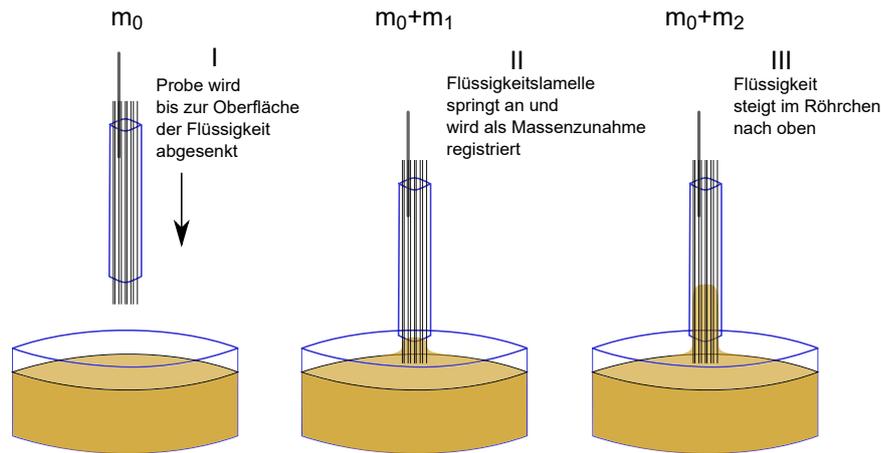


ABBILDUNG 3.12: Messflüssigkeit wird durch die Kapillarkraft gegen die Schwerkraft in mit Fasern gefülltes Röhrchen gezogen und die Massenzunahme mit einer Waage festgestellt

Flüssigkeit, die zur Bildung der Lamelle mit der Fläche ΔA die Energie $F \cdot \Delta h$ aufbringen muss, entsteht eine Kraft, die mit dem Tensiometer bestimmt wird. Sie wird als zusätzliches Gewicht des Probenkörpers gemessen. Die Masse der Flüssigkeit ist dabei vernachlässigbar. Die zusätzliche Oberfläche ΔA der Lamelle ergibt sich mit geometrischen Überlegungen als $l \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta h$, wobei $l = 2w + 2b$ der Umfang des Plättchens ist. Die Oberflächenenergie kann also bei bekannten Abmessungen aus der zusätzlichen Gewichtskraft F des benetzten Plättchens berechnet werden, die Höhe der Lamelle Δh kürzt sich:

$$\sigma_1 = \frac{F \cdot \Delta h}{l \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta h} = \frac{F}{l \cdot \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Als Material des Probenplättchens nutzt man dabei häufig eine Platin-Iridium-Legierung. Das Plättchen wird zur Entfernung von Verunreinigungen unmittelbar vor der Messung mit einem Bunsenbrenner sterilisiert. So wird sichergestellt, dass ein Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ tatsächlich angenommen werden darf. In diesem Fall vereinfacht sich der Faktor $\cos(\theta)$ im Nenner der Gleichung 3.2 zu eins.

Steighöhenmethode zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels der Carbonfasern mit verschiedenen Flüssigkeiten verwendet man die Steighöhenmethode. Für diese Methode nutzt man die Kapillarkräfte in einem mit Pulver oder Fasern gefüllten Glasröhrchen, indem man die Probe in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche bringt und die Flüssigkeit ins Röhrchen aufsteigen lässt, gezeigt ist das in Abb. 3.12. Die nachstehende Herleitung folgt Ref. [98, 101]. Aus der Massenzunahme der Flüssigkeit im Röhrchen über die Zeit bestimmt man die Steiggeschwindigkeit, die Rückschlüsse auf den Kontaktwinkel erlaubt.

Um aus der Steiggeschwindigkeit den Kontaktwinkel zu berechnen, geht man von einer laminaren Strömung aus, die auf Grund der Kapillarkraft im Röhrchen nach oben fließt. Hier geht die Annahme ein, dass das Faserbündel eine Ansammlung sehr vieler Röhrchen darstellt, deren Verbund mit einem effektiven Radius beschrieben werden kann. Die hier verwendete Formulierung des Poiseuille'schen Gesetzes lautet:

$$dV = \frac{r_{\text{eff}}^4 \pi \Delta P}{8\eta h} dt \quad (3.3)$$

Dabei ist V das Volumen der Flüssigkeit, also das effektiv freie Volumen im Röhrchen, r_{eff} der effektive Radius des Röhrchens, ΔP der Druckabfall über die betrachtete Höhe, η die Viskosität der verwendeten Flüssigkeit, h die Steighöhe der Flüssigkeit und dt die Zeit, in der die Flüssigkeit auf die betrachtete Höhe ansteigt.

Der Druckunterschied setzt sich zusammen aus Kapillardruck und hydrostatischem Druck:

$$\Delta P = \left(\frac{2\sigma_{\text{ls}} \cos \theta}{r_{\text{eff}}} \right) - \rho g h \quad (3.4)$$

Die Grenzflächenenergie ist hier σ_{ls} , die Dichte ρ und g die Schwerkraft.

Wegen der geringen Steighöhe von wenigen Zentimetern kann der hydrostatische Druck vernachlässigt werden ($\rho g h = 0$). Das Füllvolumen wird wegen der Porosität der Probe mit einem effektiven Radius r_{eff} des Röhrchens als $V = \pi r_{\text{eff}}^2 h$ beschrieben. Mit der Anfangsbedingung ($t = 0, h = 0$) und der Endbedingung ($t = t, h = h$) erhält man die Washburn-Gleichung:

$$h^2 = \frac{r_{\text{eff}} \sigma_{\text{ls}} \cos \theta}{2\eta} t \quad (3.5)$$

Das mit Flüssigkeit gefüllte Volumen und damit die Steighöhe sind hier für die Messung nicht direkt zugänglich, statt dessen wird die Masse der Flüssigkeit im Röhrchen mit der feinauflösenden Waage des Tensiometers gemessen. Um die Steighöhe zu berechnen, wird das Volumen mit Hilfe der Dichte η dieser Flüssigkeit aus der Masse m bestimmt.

$$m^2 = \frac{C \rho^2 \sigma_{\text{ls}} \cos \theta}{\eta} t \quad \text{mit} \quad C = \frac{r_{\text{eff}} A^2}{2} \quad (3.6)$$

Dabei ist A die effektive Querschnittsfläche des Röhrchens.

Die Kapillarkonstante C wird mit einer vollständig benetzenden Flüssigkeit experimentell für jeden Probenotyp einzeln bestimmt, indem man den Kontaktwinkel als 0° annehmen kann. Die so bestimmte Geometriekonstante wird in darauffolgenden Messungen mit anderen Flüssigkeiten eingesetzt.

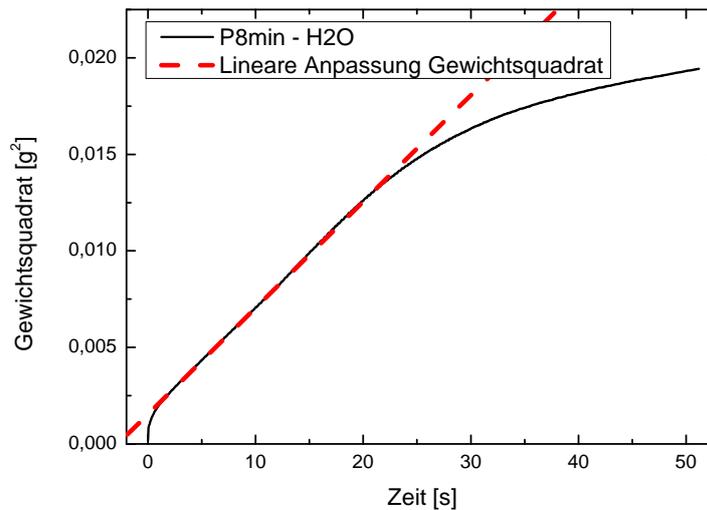


ABBILDUNG 3.13: Messkurve der Washburn-Methode, Fit des linearen Bereichs rot gestrichelt

Wenn die Geometriekonstante für einen Probenotyp bestimmt ist, kann man durch eine Auftragung des Massenquadrats gegen die Zeit den Kosinus des Kontaktwinkels als Steigung der Kurve bestimmen, wie in Abb. 3.13 dargestellt.

Der lineare Bereich wird für jede Probe individuell gewählt und für diesen Bereich der Fit vorgenommen.

Der sehr steile Anfangsteil der Kurve bei kleinen Zeiten entsteht durch Anspringen der Lamelle an das Faserbündel beim ersten Kontakt mit der Flüssigkeit; das Abflachen bei großen Zeiten folgt daraus, dass die Flüssigkeit die gesamte Höhe des Röhrchens aufgestiegen ist und nur noch das überstehende Faserbündel benetzt. Der Zeitraum, in dem die Flüssigkeit ausschließlich im Röhrchen aufsteigt, spiegelt sich also im linearen Bereich der Kurve wider; das ist gleichzeitig der Bereich, in dem das Poiseuille'sche Gesetz angewendet werden kann. Die Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Faserbündel erfolgt also in diesem Bereich der Messkurve.

Bestimmung der Oberflächenenergie der Carbonfasern

Mit Messungen aus der Steighöhenmethode erzeugt man einen Datensatz, mit dem man bei geschickter Auftragung die dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenenergie eines Festkörpers aus der Geradengleichung ablesen kann [99, 102].

Bisher wurde die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und die Oberflächenenergie der Festkörperproben als Gesamtenergie betrachtet. Ausgehend von den physikalischen Wechselwirkungstypen, die die Oberfläche eingehen kann, ist es sinnvoll, in polaren und

dispersiven Anteil der Oberflächenspannung zu unterscheiden. Die Oberflächenspannung ergibt sich als Summe aus den beiden Anteilen:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma^p + \sigma^d \quad (3.7)$$

Der polare Anteil entsteht dabei durch permanente und induzierte Dipole, der dispersive Anteil durch Londonkräfte, also durch spontane Polarisierung.

Im Fall, dass sowohl polare als auch dispersive Kräfte auftreten, lautet die verallgemeinerte Form von Gl. 3.7 für Grenzflächenspannung:

$$\sigma_{\text{sl}} = \sigma_s + \sigma_1 - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_1^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_1^p} \quad (3.8)$$

Hier wird die Summe der Oberflächenspannungen gebildet, Kontakteffekte der polaren und dispersiven Anteile werden als geometrisches Mittel der kombinierten Energien abgezogen.

Damit wird die Young'sche Gleichung $\cos \theta \cdot \sigma_1 = \sigma_s - \sigma_{\text{ls}}$ umformuliert zu:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \sigma_1}{2\sqrt{\sigma_1^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_1^p}{\sigma_1^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (3.9)$$

Die Formel entspricht dabei der Geradenformel $y = ax + b$. Wie in Abb. 3.14 gezeigt kann also bei geeigneter Auftragung (x-Achse: $\sqrt{\sigma_1^p / \sigma_1^d}$, y-Achse: $(1 + \cos \theta) \sigma_1 / 2\sqrt{\sigma_1^d}$) die Steigung zum polaren und der y-Achsenabschnitt zum dispersiven Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers umgerechnet werden.

Um eine Gerade aus mehreren Punkten erstellen zu können, muss der Kontaktwinkel des Festkörpers mit verschiedenen Flüssigkeiten untersucht werden, für die der polare und dispersive Anteil bekannt ist. Die Anteile sollten möglichst unterschiedlich für die verschiedenen Flüssigkeiten sein, damit die Gerade über einen weiten Bereich gefittet werden kann. Wie in Abb. 3.14 angedeutet, wurden hier Diiodmethan, Benzylalkohol, Ethylenglykol und Wasser gewählt.

Mit jeder der Flüssigkeiten werden mehrere Steighöhenmessungen durchgeführt. Durch die Streuung des Kontaktwinkels ergibt sich bei den Flüssigkeiten eine vertikale Verteilung der Messpunkte („Punktewolke“) in Abb. 3.14.

Der Geradenfit wird nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme erstellt und ist in der Auswertesoftware und in Origin implementiert. In Origin wird außerdem der Fehler von Steigung und Achsenabschnitt aus der Standardabweichung der Messwerte angegeben. Dabei wird die Annahme benutzt, dass nur der y-Wert fehlerbehaftet ist, da die polaren und dispersiven Energieanteile der Messflüssigkeiten der Literatur entnommen werden. Die so berechneten Fehler beziehen sich nur auf die Standardabweichungen der gemessenen Kontaktwinkel, etwaige systematische Fehler werden nicht berücksichtigt.

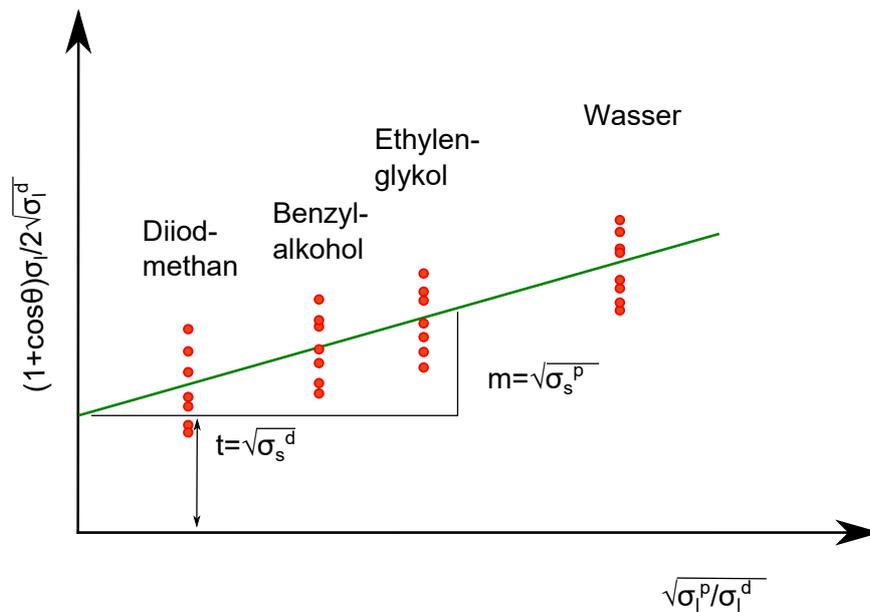


ABBILDUNG 3.14: Bei geeigneter Auftragung kann mit Hilfe verschiedener Flüssigkeiten der polare und dispersive Anteil von festem Probenmaterial bestimmt werden

Für unsere Zwecke ist diese Abschätzung ausreichend, da das Hauptaugenmerk der Methode auf der Entwicklung der Oberflächenenergie durch die Plasmabehandlung liegt. Indem vorrangig der Vergleich zwischen den Proben betrachtet werden soll, sind systematische Fehler vernachlässigbar.

3.7.2 Probenvorbereitung und Messung

Um den Kontaktwinkel und die Oberflächenenergie der Carbonfasern im Tensiometer DCAT 11 von DataPhysics zu messen, müssen diese zunächst im Bündel durch 3 cm lange Glasröhrchen gezogen werden. Um einen Füllgrad von ca. 60% wie in typischen CFK-Materialien zu erhalten, wird ein Röhrchendurchmesser von 3 mm gewählt und das Faserbündel doppelt genommen. Mit Hilfe eines Fadens wird die aus dem Faserbündel gebildete Schlinge durch das Glasröhrchen gezogen, die Fasern werden an beiden Enden abgeschnitten und an einem Ende wird zur Aufhängung im Tensiometer ein Metalldraht angebracht, wie bereits in Abb. 3.12 skizziert ist.

Vor Messung der Faserproben im Tensiometer wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit einem Wilhelmy-Plättchen aus einer Platin-Iridium-Legierung verifiziert. Damit wird bestätigt, dass die verwendete Flüssigkeit mit den in der Auswertesoftware hinterlegten Daten beschrieben wird. Als Literaturdaten, die die Berechnungsgrundlage der OWRK-Methode bilden, wurden die in Tabelle 3.4 genannten Quellen genutzt.

Flüssigkeit	Oberflächenenergie [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Quelle
Diiodmethan	50	47,4	2,6	Busscher et al. [103]
Ethylenglykol	48	29	19	Erbil/Kwok [104]
Benzylalkohol	39,0	30,3	8,7	Gebhardt [105]
Wasser	72,8	22,1	50,7	Sell et al. [106]
n-Hexadecan	27,47	27,47	0	Jasper [107]

TABELLE 3.4: Literaturquellen für die Oberflächenenergien der Flüssigkeiten für die Tensiometermessungen

Das Probenplättchen wird senkrecht in die Flüssigkeit eingetaucht, deren Oberfläche von der Waage beim Anspringen der Flüssigkeitslamelle detektiert wird. Das Plättchen wird zur Sicherstellung der Benetzung 2 mm tief in die Flüssigkeit eingetaucht und wieder genau bis zur Oberfläche hochgezogen. An der Oberfläche der Flüssigkeit wird dann über mehrere Sekunden die Gewichtszunahme gemessen und daraus die gesamte Oberflächenenergie bestimmt.

Anschließend werden die Faserproben in den Glasröhrchen in die Aufnahmevorrichtung des Tensiometers geklemmt und mit der Waage die Gewichtszunahme pro Zeit beim Eintauchen in die Flüssigkeit festgestellt und im Programm als Δm^2 über t dargestellt.

Zur Feststellung der Oberflächenenergie wurden die Fasern mit einer Statistik von acht Probenröhrchen je Flüssigkeit gemessen, die Geometrie konstante wurde mit je zehn Proben bestimmt. Aus der Gewichtszunahme an n-Hexadecan erhält man unter der Annahme vollständiger Benetzung, d.h. $\theta = 0^\circ$, den geometrischen Faktor für diese Probe. Zur Auswertung der übrigen Messungen wird der Mittelwert der geometrischen Faktoren aus den zehn Messungen benutzt.

Für jede der Steighöhenmessungen mit den unterschiedlichen Flüssigkeiten wurde der Kontaktwinkel aus dem Graphen $m^2(t)$ bestimmt, indem der lineare Anstieg der Kurve gefittet wurde. Die einzelnen Kontaktwinkel werden zusammen in ein Auswertefile geladen und mit der in Abschnitt 3.7.1 erklärten OWRK-Methode ausgewertet. Die endgültige Auswertung erfolgte nach den dort genannten Formeln mit Origin.

3.8 Untersuchung der chemischen Aktivität der plasmabehandelten Fasern

Um das Verhalten der aktivierten Fasern mit anwendungsnahen Flüssigkeiten zu testen, wurde die Benetzung mit wässriger Schlichtedispersion untersucht. Zusätzlich wurden Entschlichtungsversuche durchgeführt, um die Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien zu untersuchen.

3.8.1 Schlichte

Die in dieser Arbeit verwendete Schlichte war eine Standard-Epoxidschlichte in einer wässrigen Lösung von 1 vol% [77]. Die Fasern wurden nach der Plasmabehandlung als 50k-Bündel mit der Länge von ca. 9 cm auf einen Aluminiumrahmen aufgespannt und im Dipcoater mit der Geschwindigkeit 65 mm/min in die Schlichte getaucht und mit der selben Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Das Bündel wird wegen der Aufspannung auf einer Länge von ca. 7 cm beschlichtet. Anschließend wurden die Proben für 15 min im Ofen bei 150 °C getrocknet und dann vom Rahmen genommen. Dieser Batch-Prozess unterscheidet sich vom kontinuierlichen Prozess des industriellen Beschlichtungsvorgangs, in dem der Faserstrang durch ein Schlichtebad gezogen wird.

3.8.2 Entschlichtung

Um die Anhaftung der Schlichte an die Fasern zu untersuchen, wurden die Fasern nach der Beschlichtung mit Lösungsmittel wieder entschlichtet. Zur Entschlichtung wurden die Faserbündel in eine Vorrichtung nach Soxhlet gegeben und für 5 Stunden mit MEK (2-Butanon) entschlichtet. Die Proben für die Untersuchungen werden dem Teil des Bündels entnommen, der während der Beschlichtung und des Trocknungsvorgangs den Rahmen nicht berührt hat, sodass man in diesem Bereich von einer gleichmäßigen Verteilung der Schlichte ausgehen kann.

Durch die chemische Entschlichtung mit Lösungsmittel werden nur die physikalisch gebundenen Anteile der Schlichte von den Fasern gelöst. Schlichtemoleküle, die nach der Entschlichtung noch auf den Fasern sind, sind also chemisch gebunden. Wie viel Schlichte nach der Entschlichtung noch auf den Fasern zu finden war, wurde mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden untersucht. Geringe verbleibende Mengen Schlichte auf den entschlichteten Fasern sprechen für eine schwache Anbindung zwischen Faser und Schlichte [25].

3.9 Einzelfaser-Push-Out-Versuch

Zur Bestimmung der Anbindung zwischen Faser und Epoxid-Matrix wird eine Messmethode herangezogen, die die Effekte der Bindung zwischen Faser und Polymermatrix in einem einzelnen Kennwert, der Grenzflächenbruchzähigkeit, zusammenfasst. Dazu wird zunächst ein Modellkomposit hergestellt, das einen Faser-Volumen-Gehalt von ca. 60 % aufweist. Dieses Modellkomposit wird in dünne Plättchen unterteilt.

Die Methode des Einzelfaser-Push-Out-Versuchs beruht darauf, dass Fasern einzeln aus einem planparallelen dünnen Plättchen ausgeschoben werden [69, 75, 108, 109]. Wenn die Faser axial in ihrem Kanal verschoben wird und nicht gegen die Matrix gedrückt wird, werden ausschließlich die Scherkräfte auf der Grenzfläche gemessen, die aus der chemischen und der physikalischen Bindung oder der Verzahnung durch die Mikrorauheit der Faser resultieren. Dazu wird mit einer Messspitze eine Normalkraft auf die Faserquerschnittsfläche aufgebracht, wobei die Fasern genau senkrecht zur Oberfläche der Probe stehen müssen. Mit ansteigender Kraft wird zunächst ein Riss zwischen Faser und Matrix initiiert, dieser Riss wächst bis sich Faser und Matrix voneinander ablösen und die Faser ausgedrückt wird. In Abb. 3.15 ist dieser Vorgang skizziert. Wie die dabei aufgenommene Kraft-Weg-Kurve zur Grenzflächenbruchzähigkeit führt, wird in Abschnitt 3.9.3 erklärt.

Mittels Push-Out-Versuch wurden Modellkomposite, bestehend aus Epoxidharz und den unbehandelten, den 8 Minuten lang NH_3 -plasmabehandelten und den anodisch oxidierten Fasern im Rahmen einer Masterarbeit untersucht [110]. Diese Modellkomposite werden mit Fasern ohne Schlichte gefertigt, damit können direkte Rückschlüsse auf die Anbindungsmechanismen zwischen Faser und Matrix gezogen werden.

3.9.1 Präparation der Proben für den Einzelfaser-Push-Out-Versuch

Für den Einzelfaser-Push-Out-Versuch werden die Fasern in einem möglichst parallelen Bündel in Epoxid-Harz (HexFlow[®] RTM6 von Hexcel) eingegossen und mit dem vom Hersteller empfohlenen Aushärtezyklus zu einem Modellkomposit ausgehärtet [72, 111]. Dabei handelt es sich um ein Epoxidharz mit Aminhärter. RTM6 wird als bereits gemischtes Harz bei -16°C aufbewahrt und ist etwa neun Monate haltbar. Zur Verarbeitung muss das Harz auf etwa 80°C erwärmt werden, um die für die Verarbeitung notwendige Viskosität zu erreichen [72]. In einer Silikonform der Größe $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ wird das einzelne Faserbündel eingeklemmt und mit 4 ml Harz eingegossen. Skizziert ist das in Abb. 3.16.

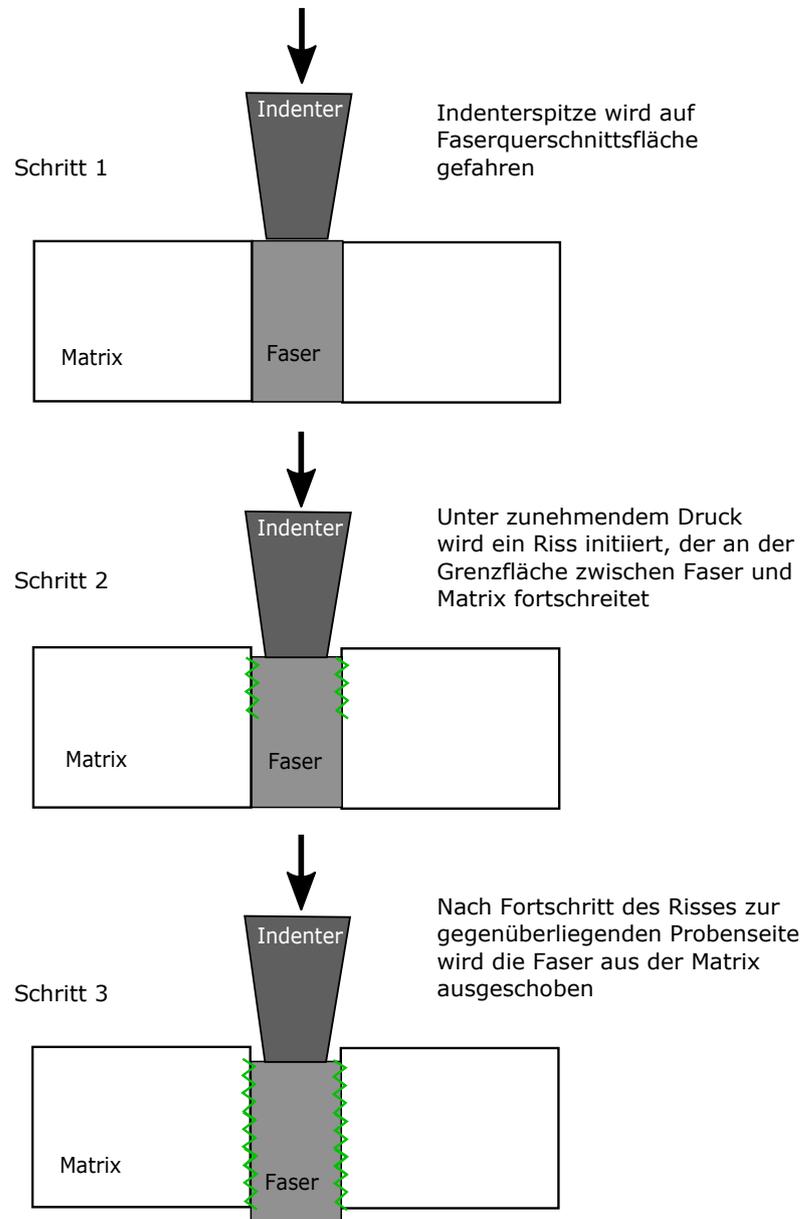


ABBILDUNG 3.15: Schema des Einzelfaser-Push-Out-Versuchs im Querschnitt; mit zunehmendem Indenterdruck wird zunächst ein Riss initiiert und nach Rissfortschritt bis zur Rückseite der Probe wird schließlich die Faser aus der Matrix ausgeschoben. Abbildung nicht im Maßstab.

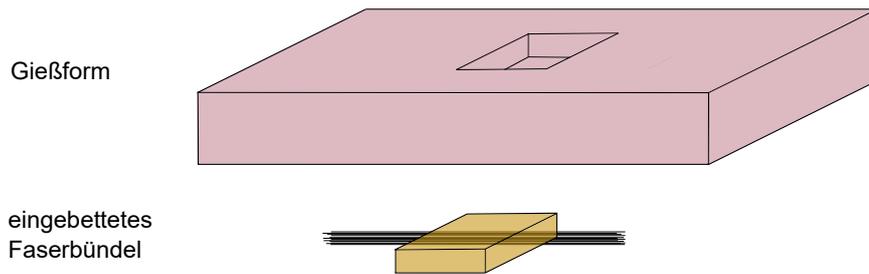


ABBILDUNG 3.16: Skizze der Gießform für die Einzelfaser-Push-Out-Proben sowie des ausgehärteten Harzes mit Faserbündel

Diese Form wurde mit ca. 4 ml RTM6 gefüllt und bei Atmosphärendruck in einem Umluftofen (Carbolite[®] Eurotherm) behandelt. Damit die Fasern vollständig benetzen und um Lufteinschlüsse in der Probe zu vermeiden, wird im Aushärtezyklus bei der Temperatur niedrigster Viskosität des Harzes, nämlich 120° C, eine Haltestufe von 60 Minuten durchgeführt, so dass beim Einfüllen entstandene Luftbläschen im Faserbündel nach oben aufsteigen können. Anschließend werden entsprechend dem Datenblatt [72] ein weiterer Temperaturschritt auf 180° C und eine Haltestufe von 120 Minuten des Harzes zum Aushärten verwendet.

In der industriellen Anwendung wird das Harz in einer Heizpresse ausgehärtet, so dass der Faser-Volumen-Gehalt im gesamten Volumen des Bauteils konstant ist. Bei der Herstellung des Modellkomposits wird der Faser-Volumen-Gehalt von ca. 60 % im Bereich des Faserbündels durch Umwicklung des trockenen Tows mit Glasfasern erreicht. Die Verwendung einer Heizpresse ist daher für die Herstellung des Modellkomposits nicht notwendig.

Für diesen Faser-Volumen-Gehalt kommt bei den anschließenden Untersuchungen auf die Faser ein Spannungsverhalten zu Stande, das der unter realen Bedingungen auftretenden Spannungsverteilung vergleichbar ist.

Weil die Fasern parallel zu ihrer Orientierung aus der Probe gepusht werden, müssen Probenplättchen senkrecht zur Faserorientierung aus dem Probenblock gesägt werden. Da das Sägen Schädigungen der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix hervorruft, werden die Plättchen mit deutlich größerer Dicke, nämlich ca. 700 μm , als der angestrebten Probendicke mit einer low-speed Diamantsäge (Bühler IsoMetTM) gesägt. In den anschließenden Schritten werden die potentiell geschädigten Bereiche entfernt. Um die notwendige Oberflächengüte zu erreichen, werden die Plättchen im Anschluss auf beiden Seiten geläppt und poliert. Nach einem Materialabtrag von je ca. 320 μm auf beiden Seiten ergibt sich eine planparallele Probe mit einer Dicke zwischen 20 μm und 60 μm . Für jeden der drei Fasertypen UNT, P8min und AnOx werden mehrere Proben verschiedener Dicke in diesem Bereich hergestellt. Die Orientierung der Fasern im

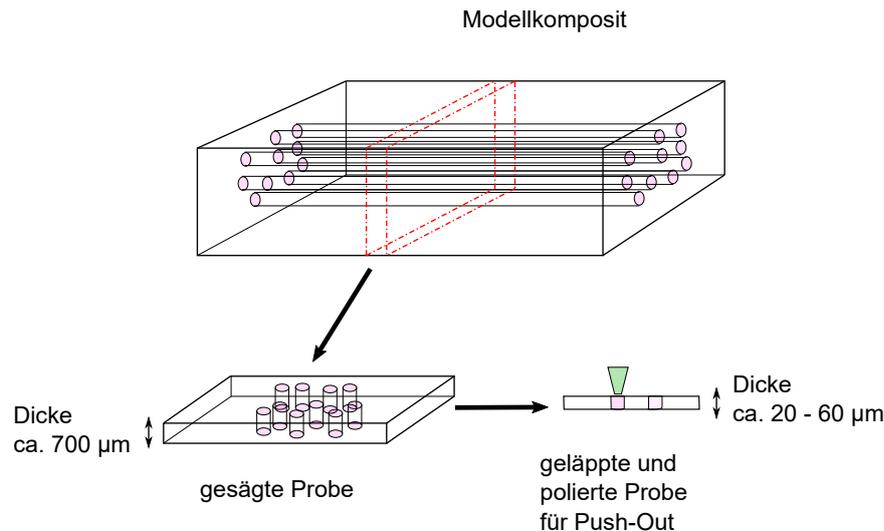


ABBILDUNG 3.17: Schema der Probenpräparation aus den Modellkompositen: Ein Harz-Faser-Modellkomposit wird senkrecht zur Achse des Faserbündels in Plättchen geschnitten, diese werden für Einzel-Faser-Push-Out Versuche gedünnt

jeweiligen Präparationsschritt ist in Abb. 3.17 skizziert.

In diesem Dickenbereich kann die Faser für die meisten Faser-Matrix-Systeme aus der Probe ausgeschoben werden, ohne dass Faserbruch auftritt.

Die Qualität der Oberfläche nach dem Polieren wird mit Aufnahmen mit dem Digitalmikroskop überprüft. In Abb. 3.18 sind die gleichmäßige Verteilung der Fasern und die hohe Oberflächengüte der Probe zu sehen.

3.9.2 Durchführung des Einzelfaser-Push-Out-Versuchs

Der Einzelfaser-Push-Out-Versuch wird mit einem universellen nanomechanischen Tester (UNAT) der Firma Advanced Surface Mechanics GmbH (Asmec, Zwick/Roell) durchgeführt.

Das Testgerät bietet eine Kraftauflösung von 0,01 mN, eine Genauigkeit der vertikalen Verschiebung von 1 nm und eine laterale Positioniergenauigkeit von 1 µm.

Die gedünnte Probe wird auf einen gekerbten Glasträger so aufgebracht, dass der Bereich, der Fasern beinhaltet, frei liegt und Fasern ohne Widerstand auf der Rückseite der Probe ausgeschoben werden können. Die Breite der Kerbe wird dabei so schmal gewählt, dass die Steifigkeit der Probe einen Einfluss der Kerbe auf das Ergebnis verhindert.

Die Geometrie des Flat-End-Indenter ist ein Kegelstumpf mit kleinem Öffnungswinkel und einem Durchmesser von 3,9 µm bzw. 4,8 µm an der Kontaktfläche. Sie gewährleistet, dass die Seitenfläche der Spitze keinen Kontakt zur Matrix hat. Gleichzeitig empfiehlt sich

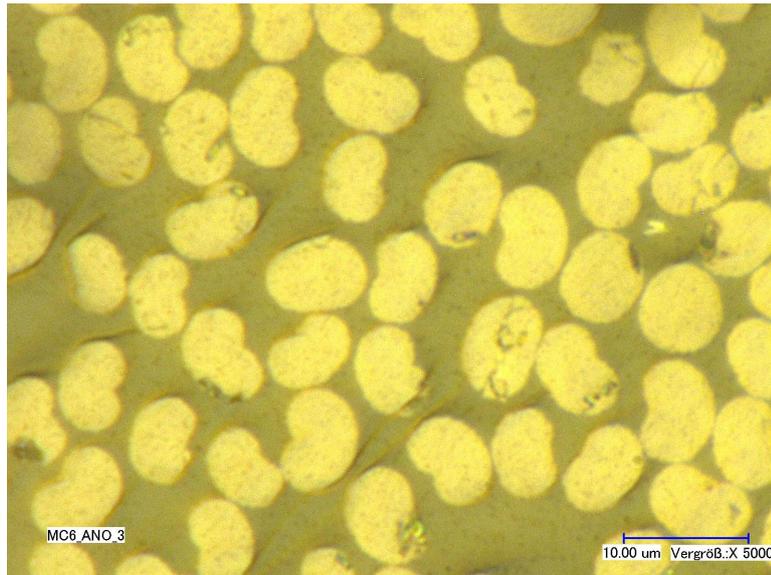


ABBILDUNG 3.18: Mikroskopbild einer geläppten und polierten Probe für Einzelfaser-Push-Out Versuche. Aufnahme von Mario Löffler durchgeführt

die Verwendung eines ausreichend breiten Indenters, um Faserver-sagen durch plastische Verformung zu vermeiden, indem der ma-ximale Kraftübertrag bei möglichst kleinem Druck auf die gesamt-e Faser stattfindet. Der genannte Durchmesser von $4,8 \mu\text{m}$ steht in ei-nem guten Verhältnis zum durchschnittlichen Faserdurchmesser von $7 \mu\text{m}$ und der Positioniergenauigkeit des Geräts von $\pm 1 \mu\text{m}$.

Nach dem Aufsetzen des Indenters und mit fortschreitendem Kraft-eintrag auf die Faser kommt es zunächst zu einer geringen plasti-schen und elastischen Verformung der Faser und der umgebenden Matrix (Schritt 1 in Abb. 3.15). In der Folge wird im Grenzbereich zwischen Faser und Matrix ein Riss initiiert, der in der Abbildung als grüne Markierung der Grenzfläche dargestellt wird, und es kommt zu stabilem Risswachstum (Schritt 2). In Schritt 3 findet dann der abrupt auftretende Push-Out der Faser statt, der häufig mit instabilem Risswachstum einhergeht. Solange die Faser auf der Rückseite der Probe noch mit der Matrixfläche abschließt, spricht man von Faser-Push-In. Wenn der Riss nur noch wenige Faserdurchmesser von der rückseitigen Fläche entfernt ist, kann eine plötzliche Entladung der mechanischen Spannung auftreten, die man als instabilen Riss be-zeichnet. Der Einzelfaser-Push-Out-Versuch wird als weggesteuerte Messung ausgeführt. Bei der konventionellen Methode des Faser-Push-Outs wird der Druck der Indenterspitze auf die Faser stetig erhöht und die Faser in einem Durchgang aus der Matrix ausgeschoben.

In Ergänzung dazu wird hier als Messschema das bei Ref. [75, 78, 112, 113] vorgestellte zyklische Verfahren angewendet. Dieses bie-tet im Vergleich zur konventionellen Methode die Möglichkeit der

Unterscheidung zwischen plastischen und elastischen Energiebeiträgen. Die Energieanteile können damit voneinander getrennt und die Eigenschaften der Faser-Matrix-Grenzfläche bestimmt werden.

In diesem zyklischen Verfahren wird mit Belastung, Entlastung und Wiederbelastung ein Riss in der Faser-Matrix-Grenzfläche erzeugt und in Schritten von 50 nm bzw. 100 nm vorangetrieben, bis er die Probenrückseite erreicht und der Push-Out auftritt. Der Vorschub und das Zurückziehen der Spitze erfolgen mit einer Geschwindigkeit von 100 nm/s.

Die mit der Belastung eingebrachte Spannung wird durch den Push-Out abgebaut, in der Folge tritt die Faser aus der Probe aus. Die einhüllende Kurve dieses Messschemas entspricht der Kraft-Weg-Kurve des konventionellen Versuchs.

Geometrische Voraussetzungen und Messdaten

Indem vor der Messung im Rahmen der Auswahl der Fasern für den Push-Out-Versuch ein Digitalbild von den Fasern gemacht wird, kann der Durchmesser der getesteten Fasern bestimmt werden.

Proben mit geringerer Dicke als ca. 20 μm lassen sich im Läpp- und Polierprozess technisch nicht realisieren. Im Bereich zu hoher Probendicken ist die Anbindung zwischen Faser und Matrix so stark, dass die Faser bricht, bevor sie sich von der Matrix ablöst. Das tritt, in Abhängigkeit der Bindungsstärke, ab ca. 60 μm ein. Die Dicke der Proben muss also etwa zwischen 20 μm und 60 μm liegen, um zuverlässige Messungen zu erhalten.

Die Gesamtdicke der Probe wird mit dem Höhenmessgerät Tesa- μhite bestimmt. Als direkte Messwerte des Indenters werden der von der Spitze in z gefahrene Weg und die dazu aufgewendete Kraft bestimmt und aufgetragen.

3.9.3 Auswertung der Messkurven

Im typischen Graphen des Einzelfaser-Push-Out-Versuches wird die Normalkraft gegen die Indenterauslenkung aufgetragen. Die Interpretation der Kurven folgt Ref. [75, 78, 108, 112, 113].

Als erstes soll der konventionelle Einzelfaser-Push-Out-Versuch an Hand von Abb. 3.19 beschrieben werden. Man beobachtet bei zunehmender Indenterauslenkung zunächst eine geringe Zunahme der Kraft, sobald die Spitze mit der Faserquerschnittsfläche Kontakt bekommt und sowohl die polymere Matrix als auch die Oberfläche der Faser plastisch verformt werden, bis die Indenterspitze vollständig aufliegt. 3.19 bei ca. 0,05 μm). In Mikroskopbildern ist auf der Querschnittsfläche einer Faser nach dem Push-Out der daraus resultierende Eindruck der Spitze sichtbar [75, 109]. Je besser die Probenfläche präpariert ist und je genauer die Spitze gefertigt ist, umso stärker planparallel sind die Kontaktflächen, so dass im optimalen Fall die

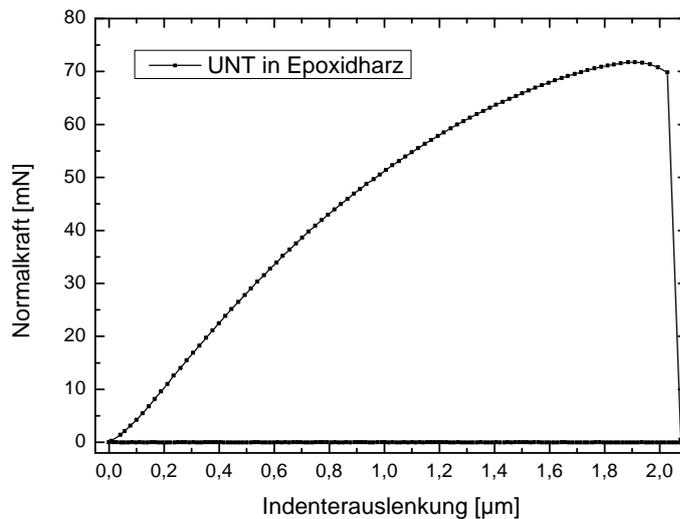


ABBILDUNG 3.19: Mit zunehmender Indenterauslenkung erhöht sich die Normalkraft bis zur abrupten Ablösung zwischen Faser und Matrix.

Länge dieses On-sets auf die anschließend folgende Gerade gegen Null geht.

Sobald der Kontakt zwischen Faser und Spitze vollständig ist, sieht man mit zunehmender Indenterauslenkung einen weitgehend linearen Anstieg der Kraft, in der Abb. zwischen $0,05 \mu\text{m}$ und $0,8 \mu\text{m}$. Hier wird die Belastung von Faser und Matrix zusammen aufgenommen. Im darauffolgenden Bereich flacht die Kurve zunehmend ab (ab ca. $0,8 \mu\text{m}$): nach der Rissinitiierung durch die fortschreitende Ablösung zwischen Faser und Matrix nimmt die Steifigkeit der Probe ab. In diesem Bereich findet der Faser-Push-In statt. Während der Indenter Druckspannung in der Faser aufbaut, werden Faser und Matrix, beginnend bei der Indenterspitze, durch Scherspannung unter stabilem Risswachstum voneinander abgelöst.

Schließlich kommt es zum abrupten vollständigen Versagen der Grenzfläche, die Faser wird aus der Matrix ausgeschoben (hier bei $2,03 \mu\text{m}$). Die Kompression der Faser relaxiert damit über die Rückseite der Probe. Die Messkurve zeigt, dass hier die Nachregelung des Indenters geringfügig zeitverzögert erfolgt: ein starker Abfall der Normalkraft tritt bei gleichzeitiger Erhöhung der Auslenkung auf, dabei verliert die Indenterspitze den Kontakt zur Faser. Dies wird gefolgt vom Zurückziehen der Spitze, was sich in einer rückläufigen Geraden äußert. Diese letzten beiden Schritte führen im Kraft-Weg-Diagramm zu einer typischen Signatur des Faserausschubs. Die Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve ist ein Maß für die gesamte Energie, die während des Einzelfaser-Push-Out-Versuchs aufgebracht wird. Da z.B. der Punkt der Rissinitiierung im Diagramm nicht eindeutig zu bestimmen ist, geht man vom konventionellen zum zyklischen

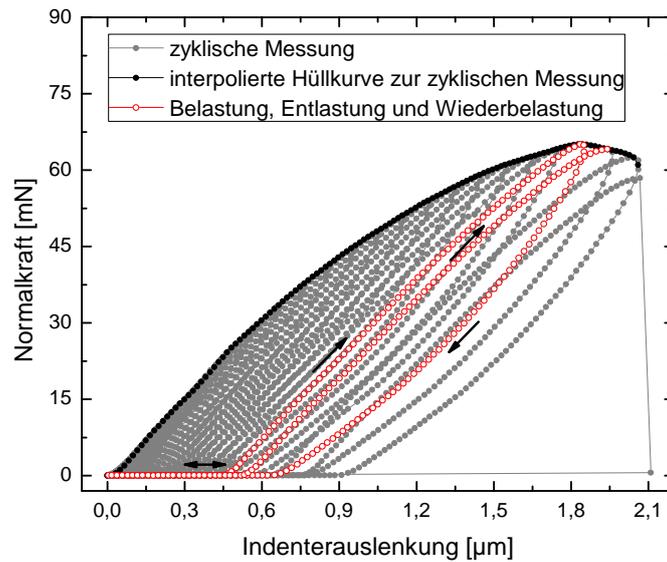


ABBILDUNG 3.20: Mit zunehmender Indenterauslenkung erhöht sich die Normalkraft bis zur abrupten Ablösung zwischen Faser und Matrix. Die Einhüllende des zyklischen Push-Outs entspricht der Kraft-Weg-Kurve der konventionellen Messung. Ein Beispiel eines Messzyklus ist in rot herausgehoben.

Versuchsschema über.

Im zyklischen Versuchsschema wird die Kraft der Indenterspitze auf die Faser schrittweise erhöht und wieder verringert, wie in Abb. 3.20 gezeigt, sodass der gleiche Vorschub wie in der konventionellen Methode in mehreren Schritten erfolgt.

Ein Beispiel eines Zyklus ist in Abb. 3.20 als rote Kurve herausgehoben.

Da die Fläche unter der Kurve ein Maß für die aufgebrachte Energie ist, können die verschiedenen Energiebeiträge über die Be- und Entlastung den unterschiedlichen Effekten zugeordnet werden [75, 78, 112, 113].

Die in einem vollen Zyklus eingeschlossene Fläche, also zwischen Entlastungs- und Belastungskurve, entspricht der aufgewandten Reibungsenergie, während das Integral unter der Entlastungskurve der elastischen Verformungsenergie entspricht. In Abb. 3.21 entspricht die Reibungsenergie der magenta markierten Fläche und die elastische Energie der blau schraffierten Fläche. Die schwarz markierte Fläche zwischen Belastungskurve und Wiederbelastungskurve entspricht der in diesem Zyklus aufgewandten plastischen Energie. Diese plastischen Energiebeiträge summieren sich über die Zyklen und ergeben die gleiche Verformungsenergie, die man mit der konventionellen Methode bekommen würde.

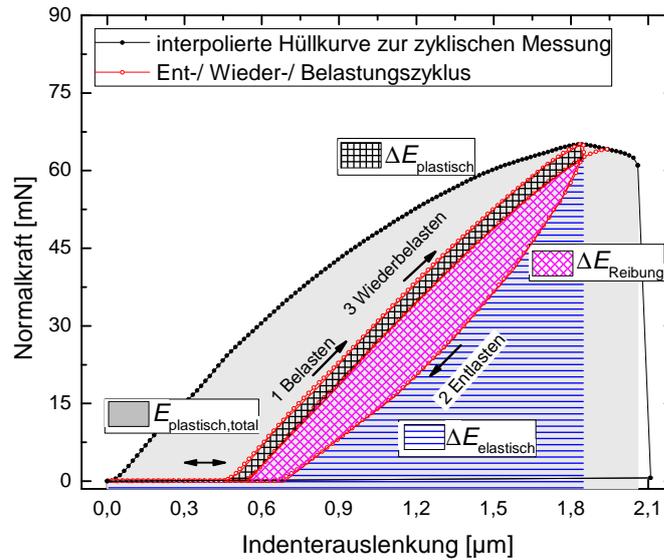


ABBILDUNG 3.21: Die Faser wird in zyklischen Schritten weiter von der Matrix abgelöst. Über Ent- und Wiederbelastung können elastische und plastische Energieanteile unterschieden werden.

Die Auftragung dieser plastischen Energie gegen die Indenterauslenkung (vgl. Abb. 3.22) zeigt, dass zunächst nur geringe plastische Energiebeiträge aufgebracht werden, bis im Übergangsbereich (in Abb. 3.22 bei ca. $1 \mu\text{m}$) der Riss zwischen Faser und Matrix initiiert wird. Der folgende Anstieg, der durch eine Gerade beschrieben werden kann (hier in rot), entsteht indem der Riss vorangetrieben wird und dabei plastische Energie dissipiert wird. Der Punkt der Rissinitiation wird bestimmt, indem man die Gerade aus dem Bereich des Rissfortschritts nach links verlängert und den Messpunkt auswählt, der diesem Schnittpunkt am nächsten liegt (hier grau unterlegt). Die Energie $\Delta E_{\text{Riss,st}}$, die man für das Vorantreiben des Risses während des stabilen Risswachstums aufwendet, wird als Energiedifferenz zwischen diesem Punkt der Rissinitiation und dem Punkt des Ausschlebens der Faser aus der Matrix bestimmt.

Da man die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix als Mantelfläche der Faser näherungsweise als zylindrisch annimmt ($2\pi r \cdot L$) und die stabile und die instabile Risslänge zusammen der Länge des Faserstücks, also der Probenlänge, entsprechen, kann man die mikromechanische Grenzflächenbruchzähigkeit folgendermaßen berechnen:

$$\langle G \rangle = -\frac{\Delta E_{\text{Riss,st}}}{A_{\text{Riss,st}}} = -\frac{\Delta E_{\text{Riss,st}}}{2\pi r_{\text{F}} (L - L_{\text{inst}})} \quad (3.10)$$

Diese Gleichung kann man umstellen, sodass sich bei geeigneter

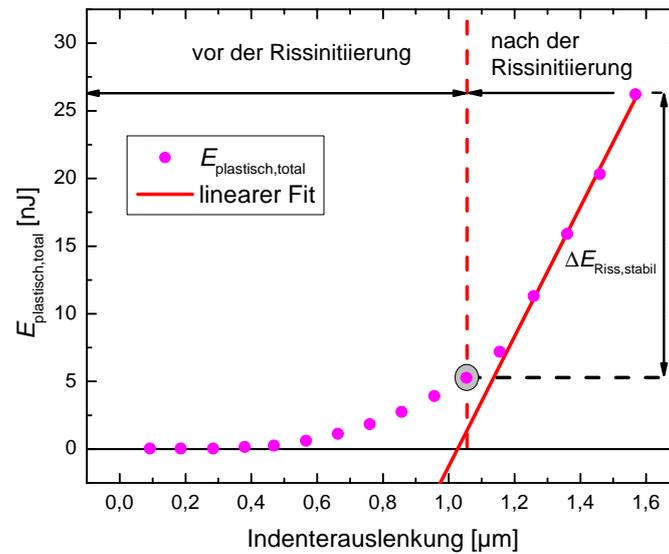


ABBILDUNG 3.22: Der plastische Anteil der Energie zeigt ab dem Bereich der Rissinitiierung einen linearen Anstieg, da das Vorantreiben des Risses Energie dissipiert

Auftragung der Messergebnisse verschieden dicker Proben ein linearer Verlauf ergibt. In dieser Auftragung sind die instabile Risslänge als x-Abschnitt und die mikromechanische Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ als Steigung abzulesen (Abb. 3.23):

$$-\frac{\Delta E_{\text{Riss,st}}}{2\pi r_F} = \langle G \rangle \cdot (L - L_{\text{inst}}) \quad (3.11)$$

Für Datensätze, bei denen die Anzahl der präparierten Proben für die Erstellung einer Ausgleichsgerade nicht ausreicht, wird die instabile Risslänge mit Null abgeschätzt und die Gerade entsprechend durch den Ursprung gelegt. Während die instabile Risslänge prinzipiell verschiedene positive Werte annehmen kann, sind negative Werte nicht möglich: wenn der stabil fortschreitende Riss die Rückseite der Probe erreicht hat, kann kein instabiler Riss mehr auftreten. Die Null als Minimalabschätzung berücksichtigt diese Eigenschaft des physikalischen Systems.

Nachdem die Steigung der Geraden der Grenzflächenbruchzähigkeit zwischen Faser und Matrix entspricht, führt stärkere Bindung zwischen Faser und Matrix zu einer steileren Gerade.

Für verschiedene Systeme aus unterschiedlich behandelten Fasern mit der gleichen Matrix kann über die Steigung der Gerade also die Anbindung zwischen Faser und Polymermatrix verglichen werden.

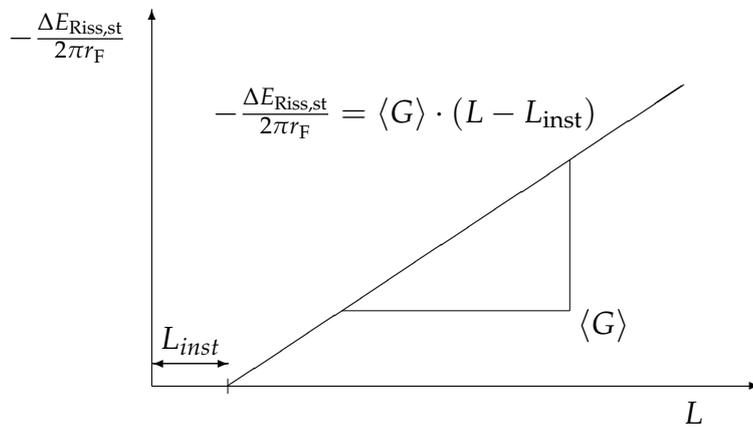


ABBILDUNG 3.23: Prinzipskizze der Berechnung der Grenzflächenbruchzähigkeit. Die Steigung der Ausgleichsgerade der normierten Rissenergie zur Länge der Faser entspricht der Grenzflächenbruchzähigkeit.

Kapitel 4

Ergebnisse und Interpretation

Die Leistungsfähigkeit eines Verbundwerkstoffes, wie z.B. CFK, hängt maßgeblich von der Anbindung der Komponenten zueinander ab. Durch Oberflächenaktivierung sollen die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Carbonfasern verändert werden, so dass die Benetzung mit Epoxid-Schlichte oder Harz-Härter-Systemen und die sich damit ergebende Grenzflächenbruchzähigkeit im Verbundmaterial optimiert wird. Eine vielversprechende Methode ist dabei die Plasmabehandlung mit Ammoniak als Prozessgas, da hier erwartet wird, dass bei geringer mechanischer Beeinträchtigung der Fasern die chemischen Eigenschaften der Oberfläche positiv beeinflusst werden. Das wird vor allem daraus geschlossen, dass im Plasmaprozess auf die Faser funktionelle Gruppen aufgebracht werden, die den Amid-Gruppen des Härterers ähnlich sind. Diese Amid-Gruppen auf der Faser Oberfläche sollen sich ähnlich wie die entsprechenden Gruppen im Härter mit dem Harz verbinden und so eine feste Anbindung eingehen.

Im Folgenden werden die mit NH_3 -Plasma behandelten Carbonfasern hinsichtlich ihrer chemischen Struktur, ihres Benetzungsverhaltens und ihrer Anbindung an eine Epoxidmatrix detailliert untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchungen sind als Paper in [50] und als Konferenzbeitrag [67] bereits veröffentlicht.

4.1 Oberflächenchemie der plasmabehandelten Carbonfasern

Durch die Plasmabehandlung wird eine Änderung der Oberflächenchemie der Carbonfasern eingebracht, die zunächst mit der spektroskopischen Methode XPS charakterisiert wird. Hier wird erst die Elementzusammensetzung quantifiziert; auf die Anteile der funktionellen Gruppen wird im Anschluss eingegangen.

4.1.1 Elementzusammensetzung auf der Oberfläche der Fasern

Für unbehandelte Carbonfasern findet man als Elemente der Oberfläche, wie in Abb. 4.1 zu sehen, Kohlenstoff bei der Bindungsenergie von ca. 284 eV, Stickstoff bei ca. 400 eV und Sauerstoff bei ca. 530 eV. In der Abbildung ist außerdem noch bei ca. 84 und 87 eV die Signatur von Gold zu sehen. Dieser Peak ist darauf zurückzuführen, dass die Fasern mit einer goldbeschichteten Blende befestigt sind. Er wird daher in der Elementauswertung der Fasern nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.1.1).

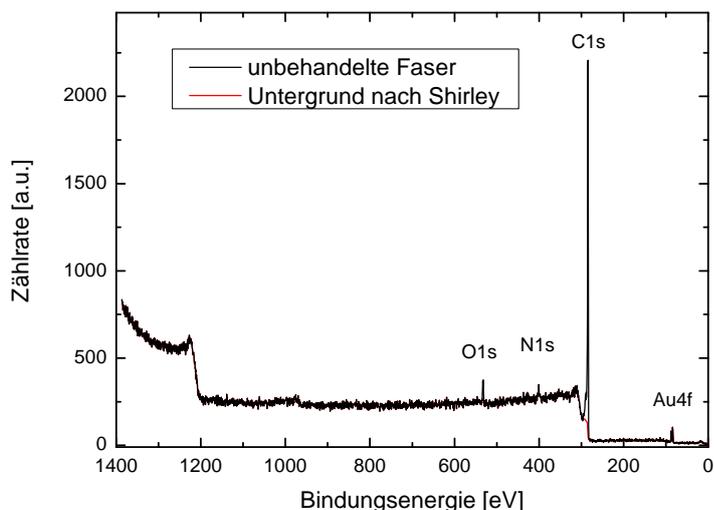


ABBILDUNG 4.1: Überblicksspektrum eines Bündels unbehandelte und unbeschichtete Fasern

Zur Unterscheidung von Außen- und Innenseite der plasmabehandelten Bündel wurde nach der Plasmabehandlung besondere Sorgfalt darauf verwendet, das Bündel beim Präparieren der Proben für XPS in Ober- und Unterseite aufzutrennen und ohne Verzwirbeln auf dem Probenträger zu befestigen. In diesem Kapitel wird die Oberseite des Bündels betrachtet. Ein Vergleich der Außenseite mit dem Inneren des Bündels zur Einschätzung der Homogenität der Behandlung erfolgt in Abschnitt 4.1.2.

In die Statistik der Messungen von der Oberseite der Bündel gingen vier unabhängig behandelte Proben ein. Das Material dazu wurde aus verschiedenen Stellen der Faserrolle entnommen, in einzelnen Batches an verschiedenen Versuchstagen dem Plasmaprozess unterzogen und jeweils am selben Tag für die XPS-Messung präpariert und gemessen.

	C	N	O	F
UNT	97,0 ± 0,7	0,7 ± 0,1	2,2 ± 0,6	0,0
P2min	90,5 ± 1,5	6,2 ± 1,2	3,2 ± 0,5	0,2 ± 0,2
P4min	88,6 ± 2,6	7,9 ± 2,8	3,4 ± 0,2	0,1 ± 0,1
P8min	84,8 ± 2,7	11,1 ± 1,5	4,0 ± 1,2	0,1 ± 0,1
P16min	81,8 ± 1,7	12,9 ± 0,8	5,1 ± 0,8	0,2 ± 0,2
AnOx	86,8 ± 1,7	4,9 ± 0,8	8,5 ± 1,2	0,0

TABELLE 4.1: Elementanteile der verschieden lang mit Plasma behandelten Fasertypen laut XPS-Messungen in at%, gemessen auf der Oberseite des behandelten Bündels

Entwicklung der chemischen Zusammensetzung durch NH₃-Plasma-behandlung der Oberfläche

Die Tabelle 4.1 zeigt die Elementzusammensetzung auf der Oberfläche der Fasern, abhängig von der Behandlungstechnik und Behandlungsdauer der Proben.

Für eine unbehandelte Carbonfaser ist der Kohlenstoffanteil mit ca. 97 at% bei weitem dominierend; Sauerstoff und Stickstoff sind nur in sehr geringen Anteilen zu finden. Diese Anteile stammen aus dem PAN und der Stabilisierung und sind auch nach der Carbonisierung noch in der Faser zu finden. Diese Verhältnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur [13, 25, 28, 29, 30].

Durch die Plasmabehandlung wird vor allem der Stickstoffanteil signifikant erhöht, der Sauerstoffanteil steigt hier auch an (vgl. Abb. 4.2). Zwischen unbehauelter und nur 2 Minuten lang behandelter Carbonfaser steigt der Stickstoffanteil sprunghaft von 1 at% auf 6 at% an. Während die Behandlungszeiten danach jeweils um einen Faktor zwei zunehmen, steigt der Stickstoffanteil jeweils nur um wenige Prozentpunkte, aber stetig weiter an bis ca. 13 at% für die 16 Minuten lang behandelte Probe.

In den in Abschnitt 2.2.2 genannten Referenzen [13, 16] zu mit NH₃-Plasma behandelten Carbonfasern liegt der Stickstoffanteil zwischen 5 at% und 12 at%, der gleichzeitig gemessene Sauerstoff bei 5 at%. Es ergibt sich also auch hier eine gute Übereinstimmung.

Die gleichzeitige Zunahme des Sauerstoffanteils lässt sich dadurch erklären, dass im Prozessgas trotz mehrmaligen Spülens noch Sauerstoff vorhanden ist oder dass die Fasern nach der Plasmabehandlung Luft ausgesetzt werden und die aktiven Oberflächengruppen flüchtige sauerstoffhaltige Stoffe anziehen [13, 61, 66, 114, 115]. Auch der Sauerstoffanteil nimmt mit längerer Plasmabehandlung stärker zu.

Bei den anodisch oxidierten Fasern ist der Sauerstoffanteil mit 8 at% deutlich erhöht, auch der Stickstoffanteil nimmt durch die Aktivierung zu. Dies stimmt mit den Literaturdaten aus Abschnitt 2.2.1 überein, wo der Sauerstoffanteil anodisch oxidierten Carbonfasern zwischen 8 at% und 20 at% angegeben wurde [30, 31, 39, 49].

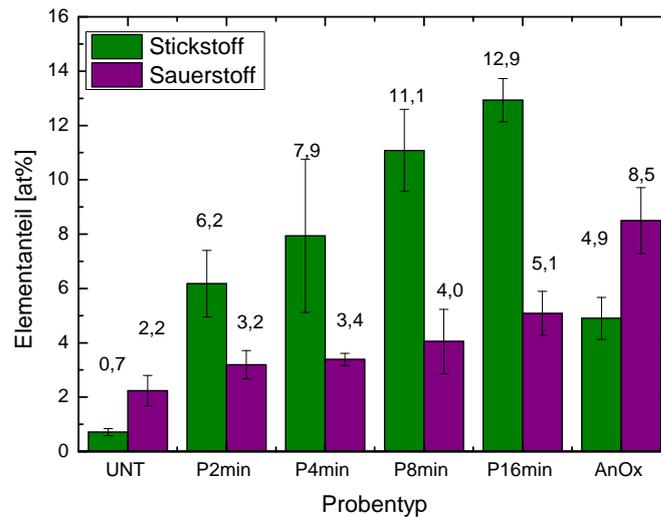


ABBILDUNG 4.2: Elemententwicklung auf der Carbonfaser, abhängig von der Behandlungszeit

Durch die Behandlung der Carbonfasern mit NH_3 -Plasma erreicht der Stickstoffanteil deutlich höhere Werte als der Sauerstoffanteil. Dieses Verhältnis zeigt sich für anodisch oxidierte Fasern umgekehrt: hier dominiert der Sauerstoffanteil.

4.1.2 Homogenität der Elementzusammensetzung des plasmabehandelten Bündels

Indem die Fasern als vorgeschchnittenes Bündel, aufgespannt auf einem Edelstahlrahmen, in der Plasmaanlage behandelt werden, kann eine Inhomogenität der Behandlung innerhalb des Faserbündels in die Probe eingebracht werden. Nachdem die Fasern im Bündel sehr dicht aneinander liegen, ist die Außenseite des Bündels stärker der Plasmabehandlung ausgesetzt als das Zentrum. Um das Ausmaß dieser Inhomogenität festzustellen, wird das Faserbündel in Oberseite und Inneres aufgeteilt und für diese Schichten werden einzeln die Elementzusammensetzungen mit XPS bestimmt.

Probenpräparation

Um die Faserbündel zuverlässig in die Schichten separieren zu können, wurde vor Abnehmen der Fasern vom Metallrahmen an beiden Enden des Bündels auf der Oberseite ein Stück Klebefilm befestigt, sodass die Oberseite fixiert und als solche gekennzeichnet war. Dann wurde der obere Teil des Bündels abgehoben und aus dem Inneren des Tows das Material für die XPS-Messung entnommen.

Abhängigkeit der Elementanteile von der Position im behandelten Bündel

Für die Messwerte der Proben aus dem Zentrum des Tows wurden Messungen an zwei Stellen von zwei verschiedenen Chargen vorgenommen und über alle vier Bereiche gemittelt. Als Vergleich sind für die Stickstoff- und Sauerstoffanteile in den Abb. 4.3 und 4.4 auch die Anteile der unbehandelten und die anodisch oxidierten Fasern angegeben. Bei diesen sind herstellungsbedingt keine Unterschiede in der Tiefe des Rovings zu erwarten, dementsprechend wird hier nur ein einziger Messwert, als von der Bündeloberseite stammend, angegeben. Unabhängig von der Lage der untersuchten Fasern im Bündel wird hier in Form der Standardabweichung auch kaum Streuung der Elementzusammensetzung festgestellt, was unsere These bestätigt.

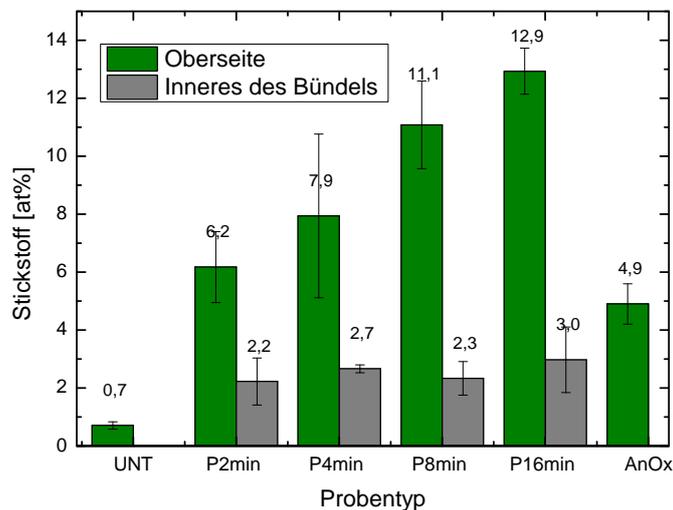


ABBILDUNG 4.3: Vergleich der Stickstoffanteile von Oberseite und Innerem des Faserbündels

Abb. 4.3 zeigt den Anteil an Stickstoff für alle untersuchten Probentypen, die Daten der Oberseite der Bündel in grün und die Daten des Inneren in grau. Im Vergleich der atomaren Konzentration des Stickstoffs auf den gewählten Faserproben zeigt sich, dass der Effekt der Plasmabehandlung im Inneren des Faserbündels abgeschwächt ist. Für alle Behandlungszeiten erreicht der Anteil von Stickstoff im Inneren des behandelten Bündels höchstens etwa ein Drittel des Anteils auf der Oberseite. Vor allem bei den lange behandelten Carbonfasern wird deutlich, dass die Plasmabehandlung im Inneren des Bündels nur wenig Effekt zeigt. Nachdem die unbehandelte Probe mit 1 at% einen sehr niedrigen Anteil an Stickstoff zeigt, kann aber bei allen plasmabehandelten Proben eine Zunahme auf ca. 2 - 3 at%

beobachtet werden, auch für eine ungünstige Position der untersuchten Fasern im Bündel während der Behandlung. Im Vergleich zur unbehandelten Faser wird der Stickstoffanteil damit verdoppelt.

Ebenso wird auch der Sauerstoffanteil auf und in dem Faserbündel verglichen. Abb. 4.4 zeigt den Anteil auf der Oberseite in lila und aus dem Inneren in hellblau.

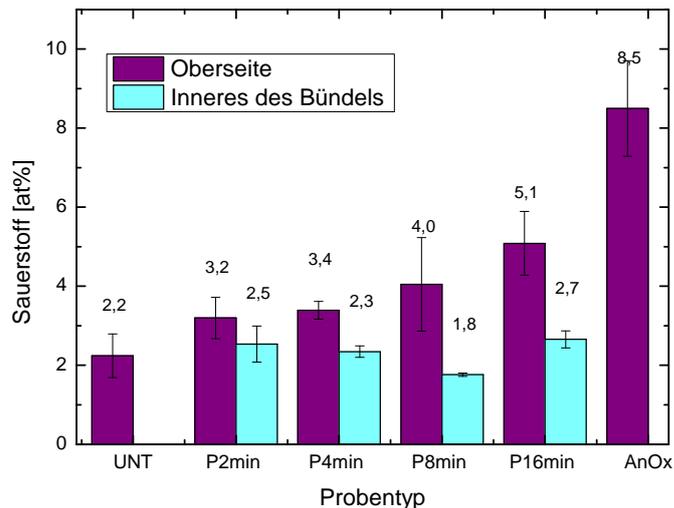


ABBILDUNG 4.4: Vergleich der Sauerstoffanteile von Oberseite und Innerem des Faserbündels

Beginnend bei einem Ausgangswert von ca. 2 at% ist bei den Proben aus der Oberseite der Bündel eine Zunahme des Sauerstoffanteils zu beobachten; diese ist weniger deutlich ausgeprägt als bei Stickstoff. Im Inneren der Bündel lässt sich eine Zunahme nicht feststellen, die Messwerte ähneln im Rahmen des Fehlers dem Wert der unbehandelten Fasern.

Nachdem der Anteil von Stickstoff nur geringe Effekte der Plasmabehandlung in der Mitte der Bündel zeigt, wird auch für Sauerstoff geringere Zunahme im Inneren erwartet. Da die Zunahme des Sauerstoffanteils bereits auf der Oberseite der Bündel gering ist, ändert die Plasmabehandlung im Inneren der Bündel den Sauerstoffanteil nur in vernachlässigbarem Umfang.

Fazit aus Homogenitätsuntersuchung

Aufgrund der auftretenden Unterschiede der chemischen Zusammensetzung von Außen- und Innenbereich des Faserbündels wurden in der Folge die Proben für XPS-Messungen sorgfältig von der Oberseite des Bündels entnommen. Die Ergebnisse mit dieser Präparationsmethode kommen dem Effekt auf einem breit aufgefächerten Bündel in einem kommerziellen Behandlungsprozess am nächsten.

4.1.3 Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche

Bei genauerer Energieauflösung des Spektrums lässt sich abschätzen, welcher Anteil des betrachteten Elements in chemischer Bindung mit dem gleichen Element oder in Einfach- oder Doppelbindung mit anderen Elementen vorliegt. Die Entstehung der chemical shifts wurde in Abschnitt 3.3.5 erklärt.

Kohlenstoffpeak

Aus einem qualitativen Vergleich der Kurvenform beobachtet man, dass für unbehandelte Carbonfasern sehr wenige funktionelle Gruppen auftreten, vgl. Abb. 4.5. Diese funktionellen Gruppen liegen auf Grund des chemical shift bei Bindungsenergien von ca. 286 - 288 eV (vgl. Abschnitt 3.3.5 und Tab. 3.2). In diesem Bereich zeigt die Kurve der unbehandelten Faser sehr geringe Intensität. Je länger die Fasern mittels Ammoniakplasma behandelt werden, um so häufiger treten Kohlenstoffgruppen mit höherer Oxidationszahl auf: Für die längeren Behandlungsdauern von P8min und P16min (magenta und grün) zeigen die C1s-Spektren höhere Intensität im Bereich der Bindungsenergie von 286 - 288 eV. Auch für anodisch oxidierte Carbonfasern werden mehr funktionelle Gruppen auf der Faseroberfläche gefunden.

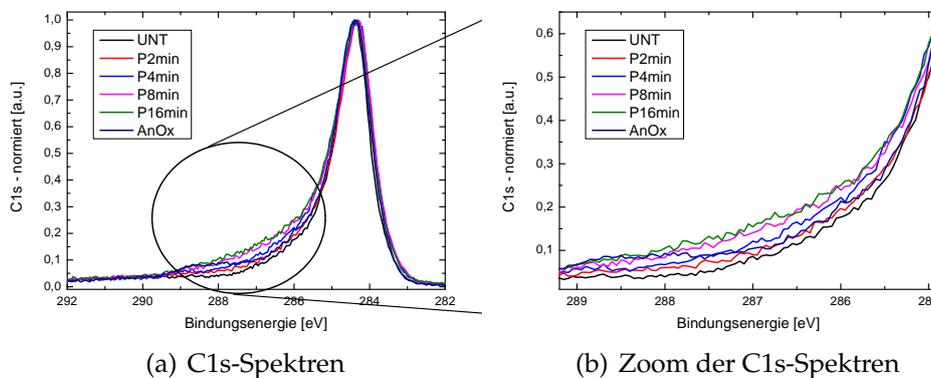


ABBILDUNG 4.5: Gemittelte C1s-Detailspektren der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern: durch die Behandlung der Faser-oberfläche werden mehr funktionelle Gruppen aufgebaut

Um die verschiedenen funktionellen Gruppen zu unterscheiden, wurden die Kurven mit den in Abschnitt 3.3.5 vorgestellten Linien gefittet. Beispielspektren einschließlich der farbig markierten Fitlinien sind in Abb. 4.6 zu sehen. Als Peakpositionen dieser Linien wurden der aliphatische und der aromatische Kohlenstoffpeak berücksichtigt (rote bzw. grüne Kurven), an funktionellen Gruppen folgen bei höherer Bindungsenergie Amine, Imine und Amide (blau, cyan

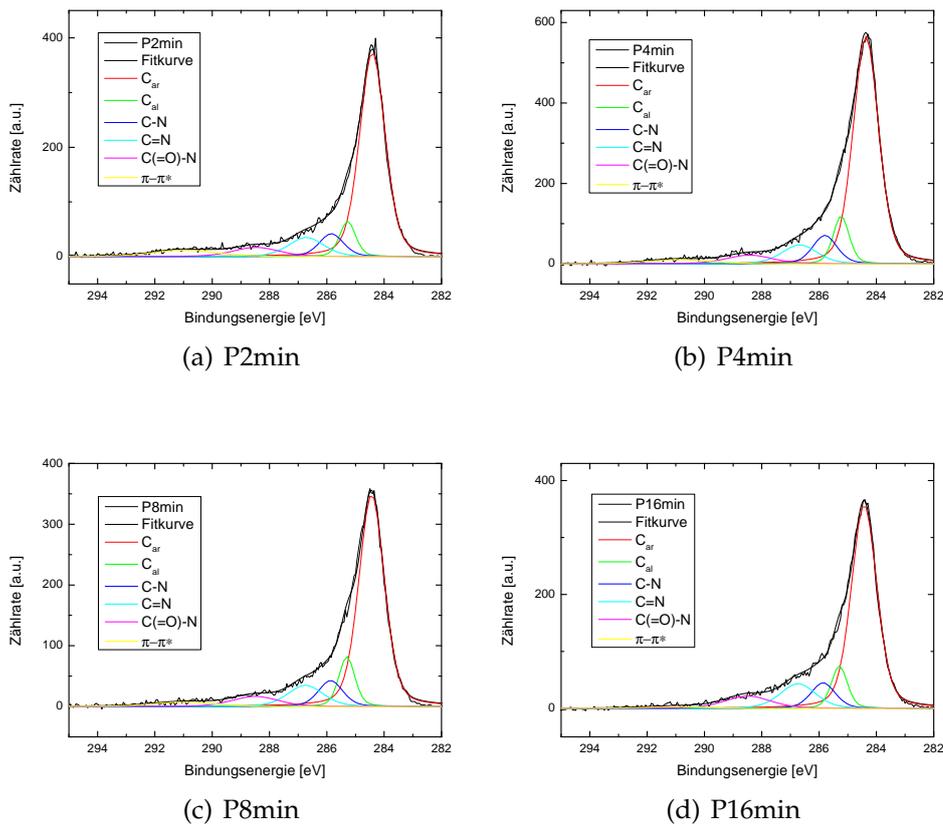


ABBILDUNG 4.6: Exemplarische C1s-Detailspektren der plasmabehandelten Fasern und zugehörige Fitlinien

und magenta). Als letzter Peak wurde noch der shake-up-Peak gefunden (gelb).

Eine qualitative Betrachtung der Entwicklung der an Kohlenstoff gebundenen funktionellen Gruppen in Abb. 4.6 zeigt: Mit längerer Behandlungszeit weisen die Peaks von Iminen und Amiden an den Positionen 286,8 eV und 288,3 eV zunehmend größere Anteile an der Gesamtfläche auf.

Mit dem Fit können die Anteile der funktionellen Gruppen an der Peakfläche auch quantifiziert werden; ein Balkendiagramm veranschaulicht diese Anteile in Abb. 4.7.

Für Kohlenstoff im niedrig oxidierten Zustand von $\text{CNH}_2/\text{CN(H)R}$ zeigt sich ein konstanter Anteil bei den plasmabehandelten Proben. Je höher dagegen die betrachteten Kohlenstoffatome durch die entsprechenden Gruppen oxidiert sind, umso größer ist der Effekt der Dauer der Plasmabehandlung auf ihre Intensität; durch längere Behandlung werden also höhere Bindungszustände wie Imine und Amide häufiger erreicht.

Dargestellt sind in Abb. 4.7 nur die Gruppen, die eine Einfach- oder Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff aufweisen. Die weiteren Kohlenstoffzustände (aromatischer, aliphatischer

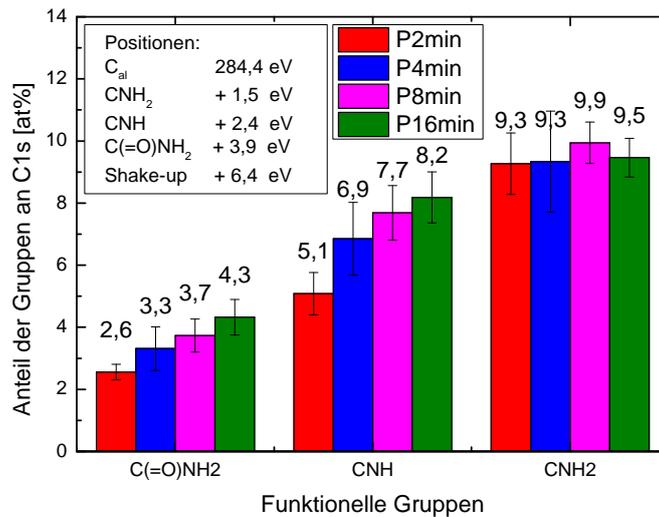


ABBILDUNG 4.7: Entwicklung des Anteils der an Kohlenstoff gebundenen chemischen Gruppen der plasmabehandelten Fasern

Kohlenstoff und $\pi - \pi^*$) wurden gefittet, ändern sich aber nicht in Abhängigkeit von der Plasmabehandlung.

Die einfach gebundenen Gruppen der Amine bleiben mit der Plasmabehandlung stabil bei etwas über 9% mit geringer Schwankung der Werte. Entsprechend der Zunahme des Gesamtanteils von Stickstoff in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer würde man für die Amine eine Zunahme erwarten. Der Energiebereich dieser Gruppe liegt an der Flanke des graphitischen Peaks und zeigt eine Überschneidung mit dem Bereich des aliphatischen Kohlenstoffs, so dass geringe Änderungen der Flächen in diesem Bereich nicht zuverlässig den einzelnen Gruppen zuzuordnen sind. Für höher oxidierte Gruppen (im Diagramm nach links geordnet, entsprechend der üblichen Auftragung des XPS-Peaks) zeigen länger behandelte Proben größere Anteile mit einer nahezu linearen Zunahme sowohl für Imine (von 5,1% auf 8,2%) als auch für Amide (von 2,6% auf 4,3%). Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung mehrerer Messungen und Fits des gleichen Probenotyps.

Die Positionen von aliphatischem und aromatischem Kohlenstoff, Amin, Imin und Amid entsprechen den Positionen aus der Literatur (vgl. Tabelle 3.2), obwohl sie während des Fitprozesses zwar frei sind und um bis zu 0,2 eV verschoben können. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die gewählten funktionellen Gruppen die tatsächlich auftretenden Gruppen gut repräsentieren.

Da auf den unbehandelten und anodisch oxidierten Fasern ein größerer Anteil von Sauerstoff als von Stickstoff vorliegt, wurden analoge Auswertung unter ausschließlicher Berücksichtigung von sauerstoffhaltigen Gruppen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb.

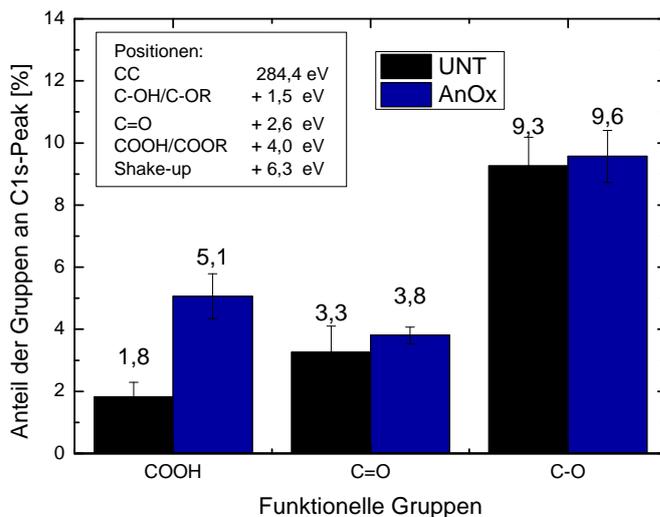


ABBILDUNG 4.8: Analyse der C1s-Detailspektren der unbehandelten und anodisch oxidierten Fasern

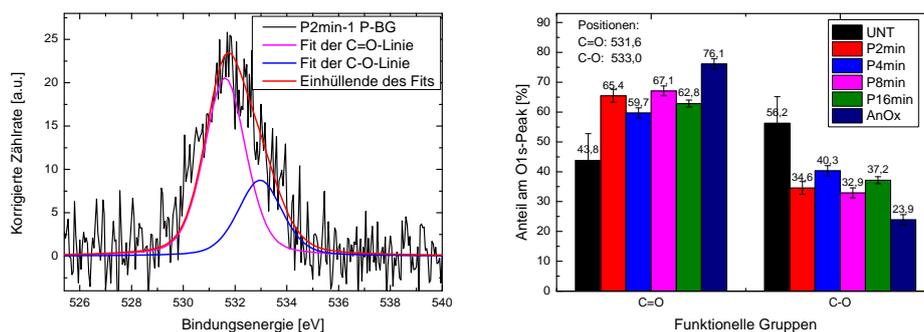
4.8 dargestellt.

Für die unbehandelten Fasern wurde dabei am Kohlenstoffpeak ein Anteil von 9 % Einfachbindungen (C-OH oder C-OR) und ein Anteil von 4 % Doppelbindungen (C=O und COOR zusammen) festgestellt. Bei den anodisch oxidierten Fasern bleibt der Anteil der Einfachbindungen bei 9 %, der Anteil der Doppelbindungen steigt auf 8 %.

Stickstoffpeak und Sauerstoffpeak

Prinzipiell ist es möglich, analog zu den Fits des Kohlenstoffpeaks auch für den Stickstoffpeak und den Sauerstoffpeak chemische Gruppen durch ihren charakteristischen chemical shift zu identifizieren und entsprechende Unterpeaks anzufitten. Die geringen Elementanteile von maximal 10 at% lassen daraus gewonnene Aussagen aber nur mit großer Unsicherheit zu, da vor allem für Stickstoff nur vergleichsweise geringe Zählraten erreicht werden. Der Sauerstoffpeak ist auf Grund der höheren Sensitivität von XPS deutlich intensiver mit einem besseren Verhältnis zwischen Signal und Rauschen, daher leichter auszuwerten und soll hier für die verschiedenen plasmabehandelten Fasern gezeigt werden.

Für den Fit des O1s-Peaks wurde von zwei Bindungstypen ausgegangen: die Einfachbindung und die Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff. Diese liegen um etwa 1,7 eV auseinander, bei 531,7 eV und bei 533,4 eV [29, 86]. Ein Beispielspektrum des O1s-Peaks ist in Abb. 4.9(a) zu sehen; unter der untergrundkorrigierten Messkurve sind die beiden angefitzten Peaks der Einfach- und Doppelbindung bei 533 eV bzw. 531,6 eV gezeigt.



(a) Exemplarisches O1s-Detaillspektrum (b) Verhältnisse der Gruppen für die einer plasmabehandelten Probe mit plasmabehandelten Probentypen zwei Fitkurven für Einfach- und Doppelbindung

ABBILDUNG 4.9: Auswertung der O1s-Detaillspektren durch Fit mit zwei Gruppen

Bei den unbehandelten Fasern UNT dominieren mit ca. 56 % Flächenanteil am O1s-Peak die einfachen Bindungen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff, die Doppelbindungen machen etwa 44 % aus. Innerhalb des Sets der plasmabehandelten Proben findet man ein ähnliches Verhältnis zwischen Einfach- und Doppelbindungen, das Ergebnis des Fits ist in Abb. 4.9(b) dargestellt. Der Anteil der Doppelbindungen liegt dem Fit zu Folge bei etwa 70 - 80%, der der Einfachbindungen entsprechend bei 20 - 30%. Die anodisch oxidierten Proben weisen mit 76 % eine noch deutlichere Dominanz der Doppelbindungen auf.

Vergleicht man diese Beobachtung mit den beim Fit des Kohlenstoffpeaks gefundenen Gruppen, zeigt sich eine Übereinstimmung: hier wurde als einzige sauerstoffhaltige Gruppe Amid angenommen, bei dem der Sauerstoff tatsächlich in einer Doppelbindung vorliegt.

Der übrige Sauerstoffanteil liegt vermutlich als Alkohol oder Carbonyl vor und kann im Kohlenstoffpeak von den stickstoffhaltigen Gruppen nicht unterschieden werden.

Wegen der Position des Peaks kann man davon ausgehen, dass der gefundene Sauerstoff in funktionellen Gruppen vorliegt und nicht als adsorbiertes Wasser, das auf Grund der Wasserstoffatome als Bindungspartner ähnlich wie die Einfachbindung mit Kohlenstoff zu höheren Energien verschoben würde, aber bei noch höheren Bindungsenergien (533 - 535 eV) liegen würde [61]. In diesem Bereich wird aber keine Zunahme der Intensität beobachtet. Wasser kann aber in einem schnellen Prozess z.B. Imine zu Ketonen oder Aldehyden umwandeln [50] und damit den Anteil doppelt gebundener Sauerstoffatome auf den NH₃-plasmabehandelten Fasern erhöhen.

Es liegen also etwa zwei Drittel der Sauerstoffatome in einer Doppelbindung vor, entsprechend der Literatur sind das vor allem Carboxylgruppen [46, 49].

4.1.4 Änderung der chemischen Struktur durch NH₃-Plasmabehandlung

Die Änderung der chemischen Struktur der Oberfläche von Carbonfasern wurde mit der spektroskopischen Methode des XPS untersucht. Fasern, die mit NH₃-Plasma behandelt wurden, zeigten eine deutliche Zunahme von Stickstoff im Vergleich zur Ausgangsfaser. Durch längere Behandlungszeiten wurde der Anteil von Stickstoff auf der Faser weiter erhöht.

Die dabei erzeugten funktionellen Gruppen sind Amine (CNH₂), Imine (C=NH) und Amide (C(=O)NH₂). Die erfolgreiche Funktionalisierung zeigt sich auch bei der Untersuchung der auftretenden funktionellen Gruppen: für längere Behandlungszeiten treten vor allem Imine und Amide häufiger auf.

4.2 Effekte der NH₃-Plasmabehandlung auf Rauheit und mechanische Kennwerte der Carbonfasern

Um festzustellen, ob die Fasern in ihrer Struktur durch die Oberflächenaktivierung mittels NH₃-Plasma geschädigt werden, wurden verschiedene Methoden zur Quantifizierung der Oberflächentopographie und der Belastbarkeit der Fasern verglichen.

4.2.1 Bestimmung der Rauheit der plasmabehandelten Fasern

Die Oberflächentopographie der Faser wird auf mikroskopischer Skala mittels AFM untersucht. Die Oberfläche der Fasern wird mit einer feinen Spitze abgerastert und die Topographie in einem Höhenbild dargestellt. In Abb. 4.10 ist für jeden Fasertyp ein Beispielbild gezeigt.

Die auf einer Fläche von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ mit der normalen Spitze untersuchten Faseroberflächen werden dabei mit einer Farbskala in z-Richtung dargestellt. In diesen Darstellungen fallen vor allem die Fibrillen der Fasern auf, deren Größe und Verteilung mit der Plasmabehandlung nicht verändert wird. Diese Fibrillen liegen entlang der Faserachse und sind ca. 30 nm hoch und maximal $0,25\ \mu\text{m}$ breit. Die Länge der Fibrillen ist größer als die Bildlänge der AFM-Messung mit $5\ \mu\text{m}$.

Aus dem Vergleich der Bilder lässt sich kein qualitativer Unterschied zwischen den Fasertypen feststellen. Daher sollen die Bilder mit quantitativen Methoden ausgewertet werden.

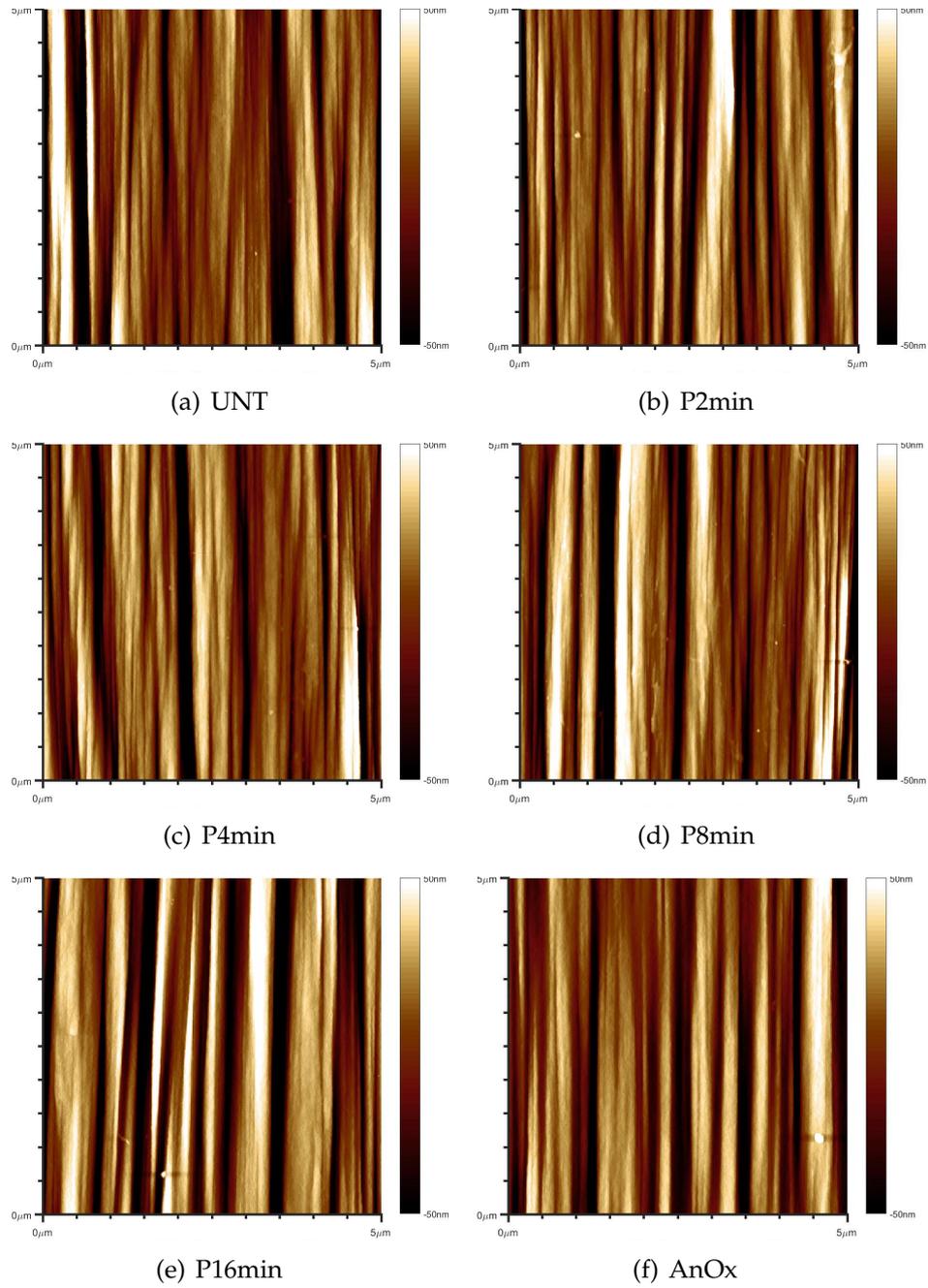


ABBILDUNG 4.10: AFM-Bilder der plasmabehandelten Fasern

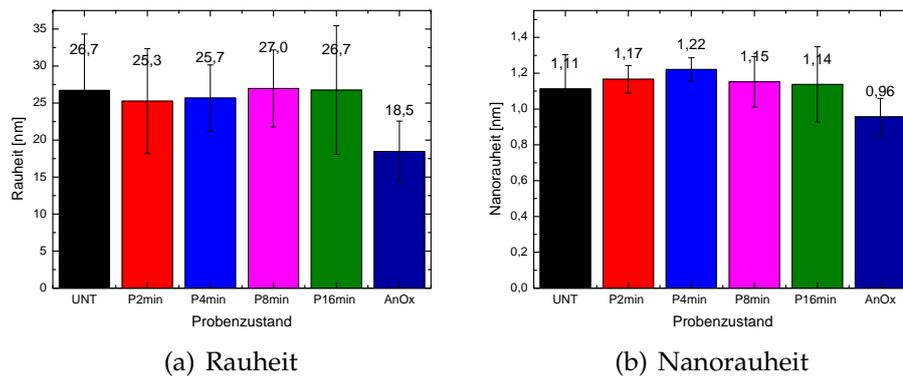


ABBILDUNG 4.11: Balkendiagramme der Rauheiten auf verschiedenen Größenskalen

Rauheit und Nanorauheit

Die Rauheit lässt sich entweder mit der Methode des Untergrundabzugs oder der Rauheitsdarstellung mittels PSD bestimmen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Für zwei exemplarisch festgelegte Größenordnungen, nämlich auf Fibrillenskala und auf Nanoskala, werden die Rauheiten der verschiedenen Fasertypen in Abb. 4.11 verglichen.

Die **Rauheit** der Carbonfaser bezeichnet im Allgemeinen die Fibrillenstruktur.

In Abb. 4.11(a) ist zu sehen, dass die Fibrillenstruktur der Fasern im Rahmen des Fehlers durch die Oberflächenbehandlungen nicht verändert wird und bei einer Höhe von ca. 25 nm liegt. Damit ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, die für unbehandelte und anodisch oxidierte Fasern zwischen 20 - 30 nm liegen [8, 35].

Die Auswertung der selben Messungen mit einem feiner angepassten Untergrund (Details in Abschnitt 3.4.2) führen zu den **Nanorauheitswerten**, die in 4.11(b) dargestellt sind. Mit ca. 1,1 nm liegen die Fasern im gleichen Rauheitsbereich wie in Ref. [8, 34, 36].

Im Rahmen des Fehlers sind auch mit dieser Untergrundanpassung die Nanorauheiten der untersuchten Carbonfasern sehr ähnlich. Ein gewisser Trend zeigt sich bei längeren Behandlungszeiten und der Methode der anodischen Oxidation: diese Behandlungen glätten die Oberflächen geringfügig, vermutlich wird ein Teil der Oberfläche abgetragen. Abtragungen der Oberfläche werden auch in der Literatur festgestellt, und führen je nach Behandlungsintensität zu höherer oder geringerer Rauheit [10, 46].

Rauheit der Fasern mit AFM über gesamten Wellenlängenbereich

Um die Rauheiten der unbehandelten, NH_3 -plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern ohne Vorgabe der Strukturgröße zu vergleichen, wird die Auswertungsmethode mittels PSD aus Abschnitt

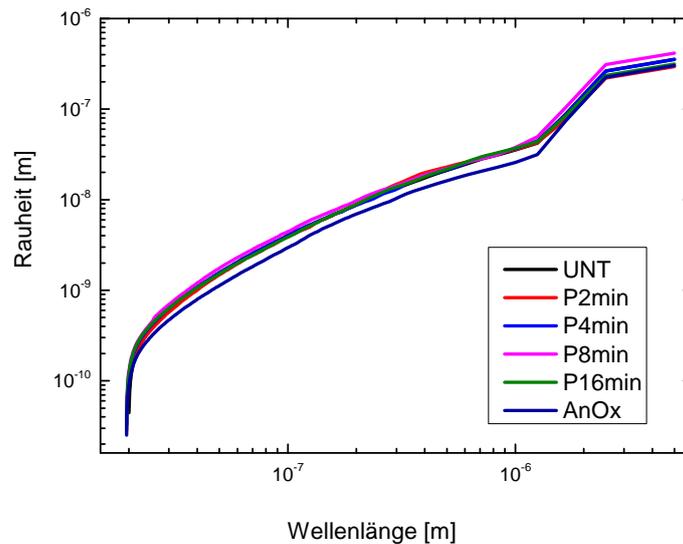


ABBILDUNG 4.12: Mittlere Rauheit der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern, Auswertung mittels PSD

3.4.2 verwendet. Die Rauheiten werden dabei gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Abb. 4.12 vergleicht die Rauheitsverteilungen der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Faserproben. Der Übersichtlichkeit halber sind die Bereiche der Standardabweichung hier weggelassen. Mit Ausnahme der anodisch oxidierten Faser werden keine Unterschiede zwischen den Fasertypen gefunden, die Kurven liegen übereinander. Die anodisch oxidierte Faser ist über den gesamten Bereich der Wellenlängen glatter als die unbehandelte und die plasmabehandelten Fasern. Dieser Trend bestätigt die Beobachtung aus der Auswertungsmethode mittels Untergrundabzug.

Auswertung der AFM-Bilder der Supersharp-Spitze

Die AFM-Aufnahmen der Carbonfasern mit der Supersharp-Spitze, deren Durchmesser zwischen 2 - 3 nm variiert, wurden mit einer Bildgröße von 500 nm erstellt und sind in Abb. 4.13 gezeigt.

In diesen Bildern sieht man zusätzlich zu den Fibrillen, die bereits mit der normalen Spitze deutlich waren, feinere Strukturen auf den Fibrillen. Diese zeigen sich als scharfe Grate, die Nanoporen einschließen.

In der Literatur wurden in AFM-Aufnahmen kreisförmige Täler beschrieben, die einen Durchmesser von 50 nm und eine Tiefe von 5 - 8 nm oder 10 - 20 nm je nach Lage auf den Fibrillen aufweisen. Dabei traten die Täler nur bei den plasmabehandelten Fasern auf [56].

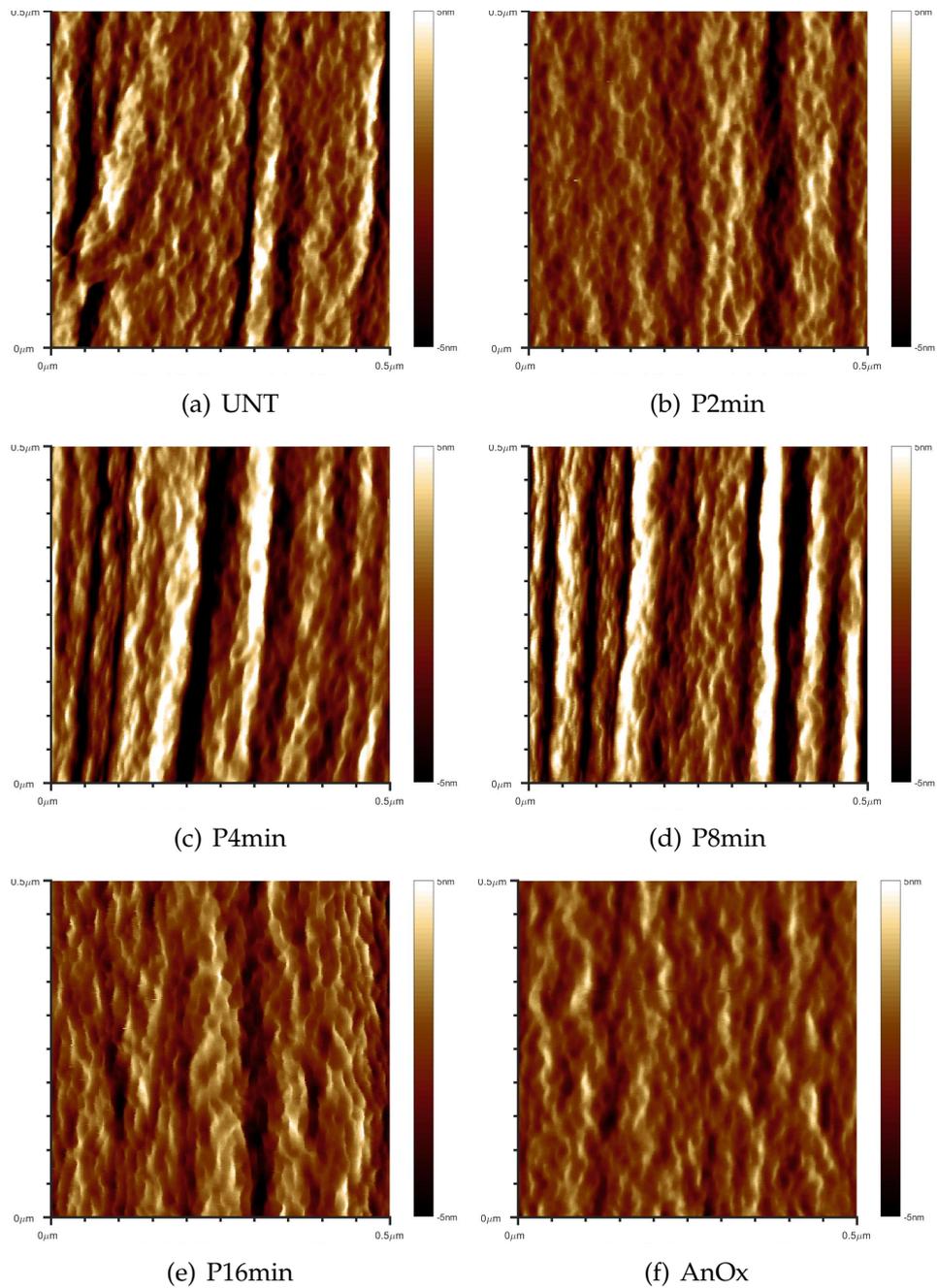


ABBILDUNG 4.13: AFM-Bilder der plasmabehandelten Fasern, aufgenommen mit der Supersharp-Spitze

Bei weiteren AFM-Messungen mit einer Supersharp-Spitze wurden längliche Poren bei unbehandelten und standard-oxidierten Fasern gefunden; dabei zeigt sich eine durchschnittliche Breite von 13 nm, eine Länge von 19 nm und eine Tiefe von 2 - 5 nm [34].

Um einen Vergleich mit diesen Messungen anstellen zu können, wurden die in Abb. 4.13 beobachteten Poren in der Software nanoscope Analysis[®] mit dem Querschnittstool ausgemessen. Auf zwei Bildern je Probenotyp wurden je ca. 70 Poren ausgemessen. Die Mittelwerte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Bei den mit NH_3 -Plasma behandelten Fasern wurden für alle Behandlungsdauern Poren gefunden, ein Vergleich der Mittelwerte zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den Fasern. Die Länge der Poren liegt im Bereich von 30 nm, ihre Breite im Bereich von 20 nm und ihre Tiefe im Bereich von 1,5 nm.

TABELLE 4.2: Dimensionen der Nanoporen, gemessen mit ss-Spitze; Standardabweichungen je Dimension ca. 20 %

	Länge l [nm]	Breite b [nm]	Tiefe [nm]	Fläche (l·b) [nm ²]
UNT	30,1	18,7	1,5	573 ± 172
P2min	29,9	18,3	1,6	557 ± 169
P4min	30,9	18,4	1,4	574 ± 177
P8min	32,6	18,4	1,3	530 ± 171
P16min	28,6	17,5	1,5	518 ± 228
AnOx	29,9	19,9	1,3	602 ± 167

Da für die Messungen mit der Supersharp-Spitze auf Grund der kleineren Bildgröße die Parameter zum Vergleich der Rauheit und Nanorauheit nicht direkt übertragbar sind, werden hier nur die Rauheiten der Fasern untereinander verglichen (Abb. 4.14). Hier wird wieder die Rauheit gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Die Rauheit auf verschiedenen Skalen unterscheidet sich für unbehandelte und plasmabehandelte Fasern kaum, die Rauheit der anodisch oxidierten Faser liegt etwas darunter. Das bestätigt den Trend, der mit der normalen Spitze gefunden wurde.

Mit der Methode der Rasterkraftmikroskopie lässt sich also weder mit der normalen Spitze noch mit der Supersharp-Spitze eine in der Plasmabehandlung begründete Veränderung der Faseroberflächentopographie feststellen.

4.2.2 Bestimmung der Oberfläche der Fasern

Neben der Rauheit ist auch die Gesamtfläche der Oberfläche eine Größe, an Hand derer man behandlungsbedingte Änderungen der Oberfläche feststellen kann. Sie wird nach der BET-Methode bestimmt

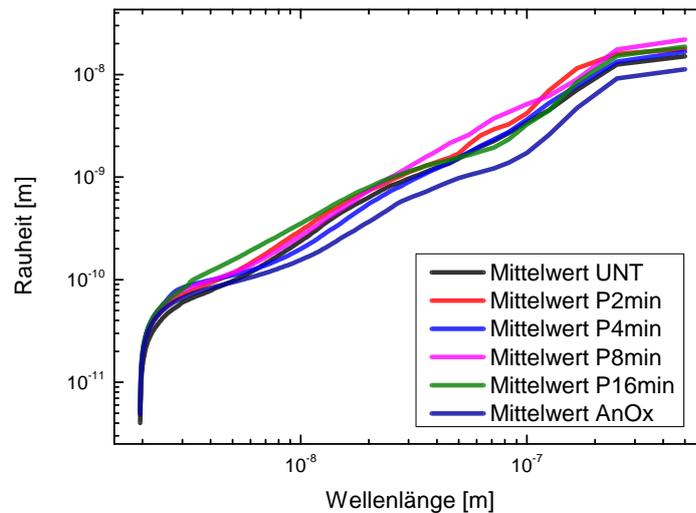


ABBILDUNG 4.14: Rauheit mittels PSD der unbehandelten, NH_3 -plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern mit der Supersharp-Spitze

(vgl. Abschnitt 3.5). Während für längere Plasmabehandlung mit Sauerstoff (über 10 Min) ein Materialabtrag auf den Carbonfasern festgestellt wird, führt Plasmabehandlung mit Ammoniak als Prozessgas zu im Vergleich geringerem Abtrag [13, 62, 63]. Die von Quantachrome (3P Instruments) durchgeführten Bestimmungen der Oberfläche zeigen kaum quantitative Zu- oder Abnahme der Oberfläche durch die Oberflächenbehandlung, wie in Abb. 4.15 zu sehen ist. Unabhängig von der Oberflächenbehandlung zeigen die Carbonfasern Oberflächen von ca. $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ und stimmen im Rahmen des Fehlers überein.

Quantachrome gibt den Fehler der Messungen als $0,005 \text{ m}^2/\text{g}$ an. Für Proben des gleichen Typs ergaben sich Unterschiede von etwa $0,08 \text{ m}^2/\text{g}$. In Abb. 4.15 wird daher der größere Fehler von $0,08 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben.

Die Fasern liegen im Bereich der Referenzwerte aus der Literatur, der von $0,35 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ reicht [7, 18, 31].

Die Plasmabehandlung zeigt auch hier, ebenso wie bei der Mikroskopie, keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächentopografie der Fasern.

4.2.3 Einfluss der Plasmabehandlung auf die mechanischen Kennwerte der Faser

Abschließend wird mittels Einzelfaserzugversuchen untersucht, ob die Plasmabehandlung die mechanischen Kennwerte der Fasern beeinflusst.

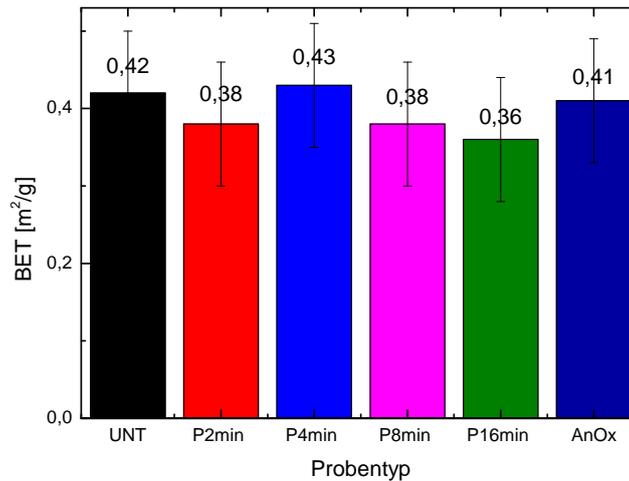


ABBILDUNG 4.15: Ergebnisse der BET-Untersuchungen

Die Einzelfaserzugversuche am Favimat bestimmen im ersten Schritt die Dicke der Fasern. Diese wird weiter genutzt um die Zugfestigkeit und das E-Modul der einzelnen Fasern zu bestimmen, wie in Kapitel 3.6 beschrieben ist. Diese Werte sind in Abb. 4.16 dargestellt.

Die Dicke der Fasern liegt in einem Bereich von $6,5 - 6,8 \mu m$ mit einer Standardabweichung von $\pm 0,2 - 0,3 \mu m$ und weist keine Abhängigkeit von der Plasmabehandlung auf.

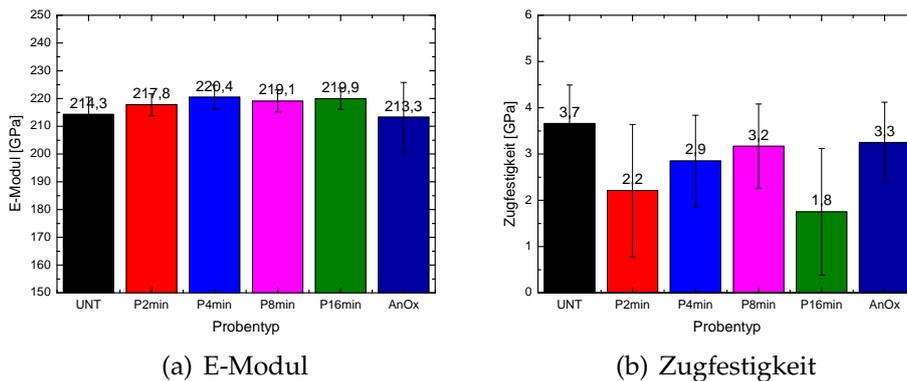


ABBILDUNG 4.16: Ergebnisse der Einzelfaserzugversuche

Für die E-Moduln der Fasern findet sich kein Zusammenhang mit der Behandlung der Fasern. Alle Fasertypen liegen mit ca. 220 GPa etwas unter dem vom Hersteller angegebenen E-Modul von 240 GPa. Die Größe der Zugfestigkeit weist starke Schwankungen auf und erreicht mit 2 - 3 GPa nicht die Angabe des Herstellers von 4 GPa.

Unter Berücksichtigung der Schwankung der Messungen zeigt sich aber auch hier keine systematische Tendenz. Die große Variation der Zugfestigkeit kann auf Schädigungen einzelner Fasern durch Transport und Probenpräparation zurückzuführen sein. Mechanische Beeinträchtigung der Fasern durch die Plasmabehandlung lässt sich mit dieser Streuung nicht nachweisen.

4.2.4 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der plasmabehandelten Carbonfasern

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Auswirkungen der Oberflächenbehandlung mit Ammoniak-Plasma auf die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern betrachtet.

Bereits die Referenzproben weisen geringere mechanische Kennwerte in Zugfestigkeit und E-Modul auf als vom Hersteller angegeben. Die Plasmabehandlung nimmt keinen nachweisbaren systematischen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte der Carbonfasern.

Die Fläche der Carbonfasern, die sich mit Gasadsorption nachweisen lässt, wird auch nicht verändert.

Mikroskopische Untersuchungen, die mit verschiedenen Methoden ausgewertet wurden, zeigen auf keiner der untersuchten Größenskalen Veränderungen an den Fasern durch die Plasmabehandlung.

4.3 Benetzbarkeit der Fasern

Da in der Abfolge des Herstellungsprozesses der Carbonfasern auf die Oberflächenaktivierung die Beschlichtung folgt, wurde auch die Benetzbarkeit der unterschiedlich behandelten Fasern untersucht. Die Benetzbarkeit der Faser hängt nicht nur von der Oberflächenenergie der Faser, sondern auch von der benetzenden Flüssigkeit ab. Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen verallgemeinern zu können, wurde sowohl die Benetzbarkeit mit einer wässrigen Dispersion einer Standardschlichte als auch die Oberflächenenergie als Absolutwert bestimmt.

4.3.1 Bestimmung der Oberflächenenergie

Die Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenenergie (surface energy, SE) sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Da sich die gesamte Oberflächenenergie aus dispersivem und polarem Anteil addiert, sind diese Anteile in Abb. 4.17 als gestapeltes Säulendiagramm gezeigt.

In Abb. 4.17 zeigt sich, dass durch beide Arten der Oberflächenbehandlung, nämlich NH_3 -Plasma und anodische Oxidation, der polare Anteil (im Diagramm in rot) deutlich zunimmt im Vergleich zur unbehandelten Faser, nämlich von ca. 3 mN/m auf 13 - 30 mN/m.

TABELLE 4.3: Oberflächenenergie (SE) der verschiedenen Faserproben mit Aufteilung in polaren und dispersiven Anteil

	UNT	P2min	P4min	P8min	P16min	AnOx
SE [mN/m]	38,2	37,0	37,7	40,6	49,1	50,5
Disp. [mN/m]	35,5	24,3	18,9	25,0	17,0	19,7
Pol. [mN/m]	2,7	12,7	18,8	15,6	32,1	30,8

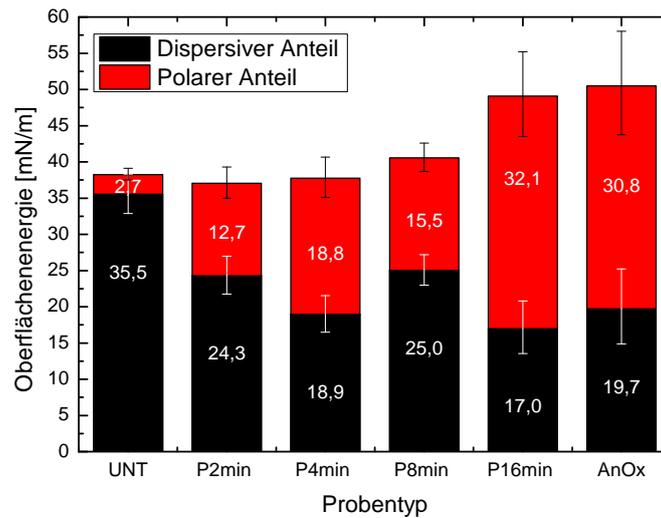


ABBILDUNG 4.17: Oberflächenenergie der verschiedenen behandelten Probentypen, dispersiver Anteil in schwarz, polarer Anteil in rot

Das entspricht einem Faktor von 4 bis 10. Der dispersive Anteil (schwarz) nimmt gleichzeitig ab, so dass die gesamte Oberflächenenergie weitgehend auf gleichem Niveau bleibt. Die Abnahme des dispersiven Anteils zu Gunsten des polaren Anteils wurde bereits in der Literatur festgestellt [30, 57]. Es lässt sich in Abb. 4.17 der Trend erkennen, dass erst mit längerer Plasmabehandlung die gesamte Oberflächenenergie ansteigt und ähnliche Werte wie beim anodisch oxidierten Fasertyp zeigt.

Es würde den Erwartungen entsprechen, wenn die Fasern des Typs „P8 min“ den Trend, der sich zwischen 2, 4 und 16 Minuten Behandlungsdauer abzeichnet, weiterführen würden. Tatsächlich liegt der polare Anteil wenige Prozentpunkte unter dem Anteil, der bei der 4 Minuten behandelten Probe zu finden ist. Auf Grund des höheren dispersiven Anteils nimmt die gesamte Oberflächenenergie in diesem Schritt allerdings erstmals merklich zu. Beim nächsthöheren Schritt, den 16 Minuten, sowie bei der anodischen Oxidation zeigt sich nochmals eine deutliche Zunahme der gesamten Oberflächenenergie, die nun vor allem einem hohen polaren Anteil geschuldet

ist.

Der Fehler der Oberflächenenergie beträgt zwischen 10 % und 26 % des Messwerts und ist ebenfalls in Abb. 4.17 dargestellt. Vor allem bei den hoch oxidierten Probenotypen ergeben sich große Unsicherheiten; dies steht im Zusammenhang mit einer starken Streuung der Kontaktwinkel mit Wasser.

Ein Vergleich zwischen den Literaturdaten (vgl. Tabellen 2.1, 2.2, 2.4) und den Messwerten (Tabelle 4.3) zeigt, dass sowohl die Werte der unbehandelten Fasern (in polarem und in dispersivem Anteil) als auch die der anodisch oxidierten Fasern sehr ähnlich zu den Literaturdaten sind [10, 16, 25, 30, 32, 35, 44, 45, 46, 57]. Während in der Literatur die gesamte Oberflächenenergie der NH₃-plasmabehandelten Fasern tendenziell unter der der anodisch oxidierten Fasern liegt, der polare Anteil aber darüber, zeigt der vorliegende Datensatz, dass dieser Trend sich erst für die 16 Minuten lang behandelten Fasern finden lässt.

Grundsätzlich bestätigen die Messwerte unserer Probenreihe die Erwartungen, indem der polare Anteil der Oberflächenenergie bei behandelten Fasern erheblich gegenüber den unbehandelten Fasern zunimmt.

4.3.2 Kontaktwinkel der Carbonfasern mit Schlichtedispersion

Neben der Bestimmung der Oberflächenenergie, die ermöglicht, das Benetzungsverhalten mit verschiedenen Flüssigkeiten abzuschätzen, wurde die Benetzbarkeit der Faserbündel auch mit einer Standard-schlichte im Tensiometer untersucht. Bei der dafür gewählten Flüssigkeit handelt es sich um eine wässrige epoxidbasierte Schlichtedispersion, die vom Lieferzustand der Konzentration von 25 vol% im Labor mit destilliertem Wasser auf die übliche Konzentration von 1 vol% verdünnt wurde.

Bei der Untersuchung der Benetzungsfähigkeit der Fasern mit der Schlichtedispersion wurde der in Abb. 4.18 gezeigte Verlauf festgestellt. Experimentell lässt sich die Benetzungsfähigkeit mit dem Kontaktwinkel erfassen.

Indem der Kontaktwinkel zwischen den plasmabehandelten Fasern und der Schlichtedispersion mit der Behandlungszeit kontinuierlich abnimmt, nimmt die Benetzungsfähigkeit dabei in Übereinstimmung mit der Entwicklung der Oberflächenenergie (Abschnitt 4.3.1) mit der Behandlungszeit zu. Auch die anodisch oxidierte Faser zeigt deutlich bessere Benetzung als die unbehandelte Faser. Gleichzeitig weisen die plasmabehandelten Fasern ab einer Behandlungsdauer von 4 Minuten einen geringeren Kontaktwinkel mit der Schlichte auf als die anodisch oxidierten Fasern. Nur die am kürzesten behandelten Fasern P2min zeigen leicht größere Kontaktwinkel als die

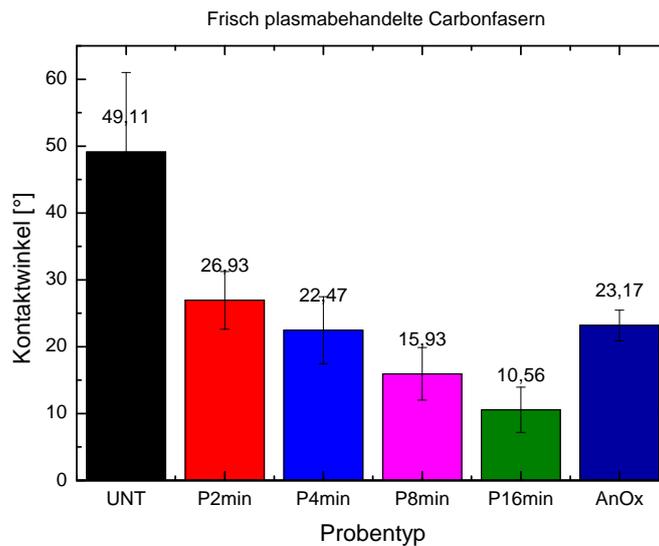


ABBILDUNG 4.18: Kontaktwinkel der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasertypen mit epoxidbasierter Schlichtedisersion

anodisch oxidierten Fasern, benetzen aber trotzdem deutlich besser als die unbehandelten Fasern.

Zur Verbesserung der Benetzung der Fasern mit Schlichte ist die NH_3 -Plasmabehandlung also gut geeignet.

Vergleich der Benetzung mit der Polarität der funktionellen Gruppen

Ein Aspekt des chemisch-physikalischen Verhaltens der Faseroberfläche ist der Zusammenhang der auftretenden funktionellen Gruppen mit dem Benetzungsverhalten. Dieser Zusammenhang erklärt sich über die Polarität der auf der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen, die die Benetzung einer Oberfläche mit einer polaren Flüssigkeit begünstigen. Eine Hilfsgröße zur Abschätzung der Polarität ist die Oxidationszahl der funktionellen Gruppen, die hier als jeweils ein effektiver Bindungspartner des Kohlenstoffs zusammengefasst werden sollen. In dieser Betrachtung werden die weiteren Bindungspartner des Kohlenstoffs zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

Die Oxidationszahl besagt in unserem Fall vereinfacht gesprochen, wie viele Bindungen das betrachtete Atom (oder Molekül) mit seinen Bindungspartnern eingeht: Ein Überblick der funktionellen Gruppen mit den Zuweisungen der Oxidationszahlen jedes Bindungspartners ist in Abb. 4.19 dargestellt. Für eine Einfachbindung von Sauerstoff oder Stickstoff zu Kohlenstoff (Alkohol oder Amin) wird jedem der Bindungspartner die Oxidationszahl -1 (bzw. 1) zugeschrieben, für eine Doppelbindung mit den gleichen Elementen mit der

Oxidationszahl -2 (bzw. 2) (Carbonyl oder Imin). Für ein Carboxyl oder Amid, also eine Doppelbindung vom Kohlenstoffatom mit Sauerstoff und zusätzliche Einfachbindung mit Sauerstoff oder Stickstoff setzt man eine Oxidationszahl von -3 (bzw. 3) an [116]. Wasserstoffatome erhalten grundsätzlich die Oxidationszahl +1.

In der Zusammenfassung der funktionellen Gruppen zu einem effektiven Bindungspartner am Kohlenstoffatom werden die Wasserstoffatome mit berücksichtigt, da die Summe der Oxidationszahlen für die gesamte funktionelle Gruppe berechnet wird. Die zusammengefasste Oxidationszahl der funktionellen Gruppe ist in Abb. 4.19 in rot angegeben.

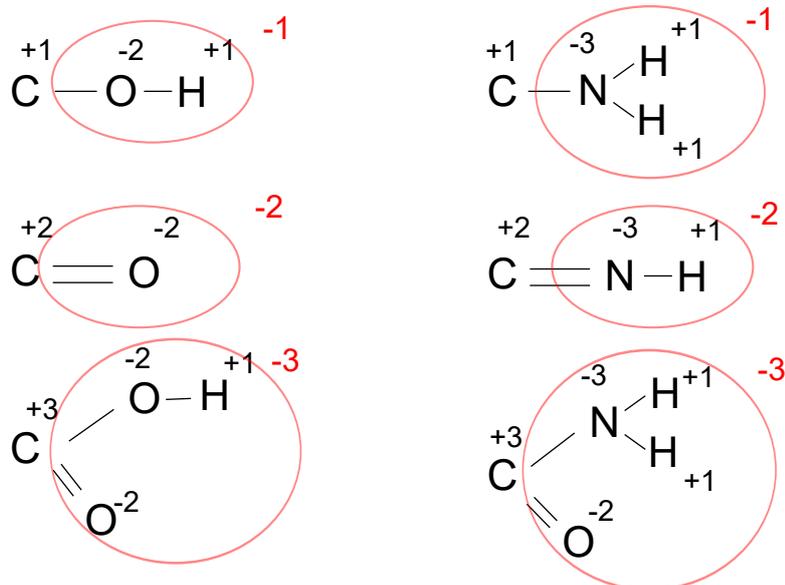


ABBILDUNG 4.19: Oxidationsstufen der verschiedenen Elemente und effektive Oxidationsstufen der funktionellen Gruppen. Elektronen, die nicht zur Bindung beitragen, sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, ebenso die weiteren Bindungspartner am Kohlenstoff

Die unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner führt zu einer teilweisen Verschiebung der Bindungselektronen zum elektronegativeren Element. Dadurch ergibt sich ein Dipolmoment in der betrachteten Bindung. Die funktionellen Gruppen können durch die Oxidationszahl in eine Reihenfolge zunehmender Polarität geordnet werden, wenngleich die Oxidationszahl selbst kein absolutes Maß der Polarität angibt, da die reale Elektronenverteilung nicht beschrieben wird. Da die Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoff (nach Pauling 3,44 bzw. 3,04) in einer Bindung mit Kohlenstoff (2,55) ähnliche Effekte im Dipolmoment hervorruft, wird bei der Einschätzung der Polarität der Gruppen keine weitere Unterscheidung getroffen [117].

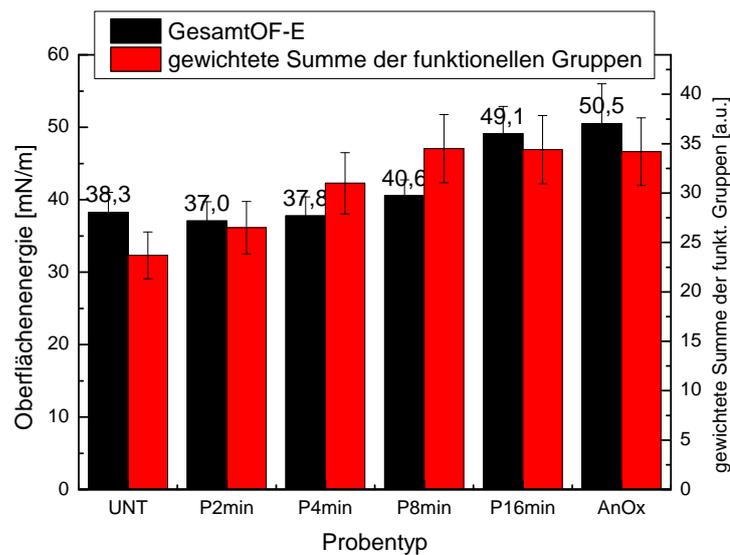


ABBILDUNG 4.20: Vergleich zwischen den funktionellen Gruppen, gewichtet mit Oxidationszahlen, auf der Oberfläche der plasmabehandelten Carbonfasern und der Abnahme des Kontaktwinkels

Aus dem Fit der C1s-Detailspektren ist bekannt, welche funktionellen Gruppen mit welcher Häufigkeit auf der Faseroberfläche zu finden sind. Die Summe der funktionellen Gruppen, jeweils gewichtet mit der zugehörigen Oxidationszahl, gibt also einen Hinweis auf die Polarität der Faseroberfläche. Stark polare Gruppen werden also stärker in der Summe berücksichtigt. Außerdem wurde die Oberflächenenergie bestimmt. Ein Vergleich dieser beiden Herangehensweisen kann also eine mögliche Korrelation aufzeigen und die Benetzung auf die vorliegenden funktionellen Gruppen zurückführen. Dazu wurden die errechnete Polarität und die gesamte Oberflächenenergie in einem Diagramm mit zwei unabhängigen Ordinaten aufgetragen (vgl. Abb. 4.20).

Die Oberflächenenergie der plasmaaktivierten Fasern zeigt mit zunehmender Plasmabehandlungsdauer einen Anstieg, der sich auch in der Verbesserung der Benetzung, d.h. Verringerung des Kontaktwinkels wiederfinden lässt. Für die Fasern UNT und AnOx würde man nach der berechneten Polarität bessere Benetzung erwarten als die Oberflächenenergie zeigt; eine mögliche Erklärung liegt in der Lagerzeit dieser beiden Fasertypen: auf den polaren Gruppen adsorbiert Wasser, das die Oberflächenenergie verringert bzw. den Kontaktwinkel vergrößert. Unter den UHV-Bedingungen des XPS desorbiert das Wasser wieder, so dass die gleiche Verteilung funktioneller Gruppen wie bei frisch aktivierten Fasern festgestellt wird (vgl. [118])

Die gesamte Oberflächenenergie und die gewichtete Summe der

funktionellen Gruppen zeigen einen ähnlichen Trend. Eine Korrelation zwischen diesen beiden Größen scheint also zu existieren. Damit stellen die funktionellen Gruppen ein Maß für die Benetzbarkeit der Carbonfasern dar.

4.4 Be- und Entschlichtung der plasmabehandelten Carbonfasern

Eine weitere Möglichkeit, die Funktionalität der mit NH_3 -Plasma aktivierten Oberflächen zu quantifizieren, ist die Be- und Entschlichtung.

Untersuchungen der beschichteten Fasern mit spektroskopischen und mikroskopischen Methoden zeigen, ob die Benetzung gleichmäßig stattgefunden hat oder ob die Schlichte auf der Faser Inseln bildet.

Wenn die Schlichte mit Lösungsmittel abgewaschen wird, bleibt nur der Anteil der Schlichte, der eine chemische Bindung mit der Faseroberfläche eingegangen ist. Aus der Menge Schlichte, die nach der Entschlichtung noch auf der Faser zu finden ist, können also Rückschlüsse auf die Bindung zwischen Fasern und Schlichte gezogen werden.

4.4.1 Einfluss auf die Elementzusammensetzung und funktionellen Gruppen

Für beschichtete Fasern, bei denen die Schlichtelösung vollständig benetzt hat, kann man eine Schichtdicke der getrockneten Schlichte von ca. 10 - 30 nm erwarten [25]; die Informationstiefe von XPS ist geringer. Daher ist davon auszugehen, dass das spektroskopische Signal von der Schlichte dominiert wird. Die Zunahme von Sauerstoff durch den Schlichteauftrag spiegelt sich in Abb. 4.21 im Vergleich der roten zu den dunkelgrünen Balken. Der Sauerstoffanteil ist dabei unabhängig von der Plasmaaktivierung. Die Elementzusammensetzung spiegelt auf allen untersuchten Carbonfasern mit ca. 80 % Kohlenstoff und 20 % Sauerstoff die der Schlichte wider (vgl. Ref. [26, 66]).

Dass die chemische Struktur der Faseroberfläche von der Schlichte dominiert wird, kann man auch aus der Form des Kohlenstoffpeaks schließen. In diesem Abschnitt werden die Detailspektren nur qualitativ untersucht. Um die Form der Spektren zu diskutieren, werden die Messungen jedes Probenotyps normiert, gemittelt und geplottet.

Der Kohlenstoffpeak bildet hier einen Doppelpack aus, der sich als Summe von reinen Kohlenstoffbindungen und Einfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff interpretieren lässt und charakteristisch für Schlichte ist (vgl. Abb. 4.22) [25, 66]. Auf Grund der

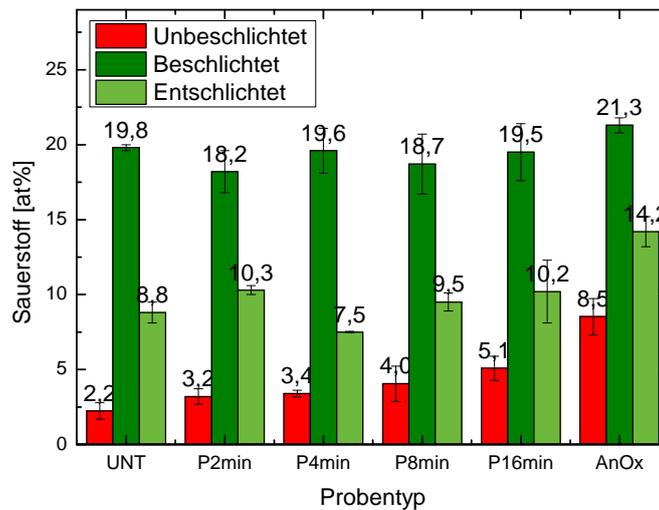


ABBILDUNG 4.21: Sauerstoffanteile der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasertypen ohne Schlichte, mit epoxidbasierter Schlichte und nach Entschlichtung

Dicke der Schlichteschicht wird auf den Fasern kein Stickstoff mehr festgestellt, da die auf der Oberfläche der Carbonfasern vorliegenden Gruppen von der Schlichte abgedeckt werden. Die Verschiebung des C-O-Peaks beträgt dabei 1,5 eV und es ergibt sich ein sehr schmaler Peak mit einer Halbwertsbreite von 1,1 eV. Die Größe dieses Peaks lässt Rückschlüsse auf den Anteil der Schlichte auf den Fasern zu. Die Probentypen P2min und P8min zeigen dabei die geringsten Anteile der Schlichte; dieser Trend zeigte sich bereits beim Vergleich des Sauerstoffanteils in Abb. 4.21. Die weiteren Probentypen weisen sowohl in der Elementverteilung als auch hier in der Untersuchung des Kohlenstoffpeaks höhere Anteile der Schlichte. Für die Probentypen P16min und AnOx findet man dabei im Detailspektrum (Abb. 4.22) den höchsten Anteil der Schlichte.

Nach der Entschlichtung der Fasern in der Apparatur nach Soxhlet fällt der Anteil des Sauerstoffs in der Elementzusammensetzung der plasmabehandelten Fasern wieder ab auf ca. 7 - 10 at% bzw. auf ca. 14% für die anodisch oxidierten Fasern (vgl. Abb. 4.21, hellgrüne Balken). Damit werden die Ausgangselementzusammensetzungen der unbeschichteten Fasern nicht wieder erreicht; der Sauerstoffanteil ist deutlich höher als vor der Beschlichtung, nämlich um ca. 5 at%. Es verbleiben also Reste der Schlichte auf der Faser.

Verglichen mit den beschichteten Fasern wird der Sauerstoffanteil durch die Entschlichtung auf 38% bis 67% reduziert; bei den unbehandelten und plasmabehandelten Fasern findet man sehr ähnliche Werte des Sauerstoffanteils, eine Systematik ist dabei nicht zu

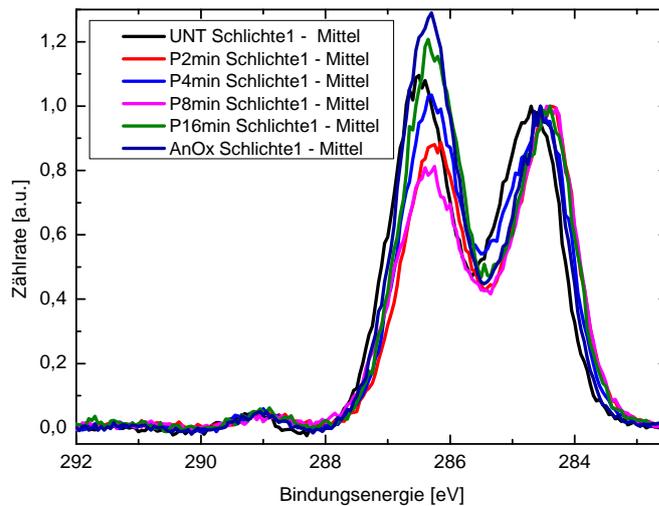


ABBILDUNG 4.22: Gemittelte und normierte Kohlenstoff-Detailspektren der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasertypen mit epoxidbasierter Schlichte

erkennen. Die anodisch oxidierten Fasern zeigen dabei einen besonders hohen Anteil von Sauerstoff. Für die unbeschichteten Proben war der Sauerstoffanteil auf der anodisch oxidierten Faser auch deutlich höher als für die übrigen Fasertypen. Hier lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob der höhere Sauerstoffanteil auf die unbeschichtete Faser oder auf mehr Reste der Schlichte zurückzuführen ist.

Die gemittelten C1s-Detailspektren der entschichteten Fasern sind in Abb. 4.23 dargestellt. Die Form des Kohlenstoffpeaks zeigt einen Rückgang der einfach gebundenen Sauerstoffgruppen aus dem Epoxid, die aber zu dominant bleiben um Fits von höher gebundenen chemischen Gruppen, die auf der Faseroberfläche selbst vorhanden sind, zu erlauben. Außerdem findet man diese Gruppen an der gleichen Bindungsenergie wie die häufigsten (stickstoffhaltigen) funktionellen Gruppen, die durch die Plasmabehandlung aufgebracht werden. Entsprechend ist es mit einem Fit nicht möglich, zu unterscheiden, welche der ursprünglich vorhandenen Gruppen auf den plasmabehandelten Fasern noch mit Schlichte verbunden sind und bei welchen die Schlichte durch den Einsatz des Lösungsmittels abgewaschen wurde. Mit Ausnahme der P4min, die zu etwas niedrigeren Anteilen abweicht, liegen die Anteile der Epoxidgruppen in Abb. 4.23 für die unbehandelten und plasmabehandelten Fasern in einem sehr ähnlichen Bereich. Die anodisch oxidierte Probe weist höhere Anteile der Epoxidgruppen auf. Auch hier zeigt sich wieder eine gute Übereinstimmung zwischen den Trends der Sauerstoffanteile (vgl. Abb. 4.21) und der Detailspektren (vgl. Abb. 4.23): Sowohl für die Sauerstoffanteile als auch für die Detailspektren finden sich

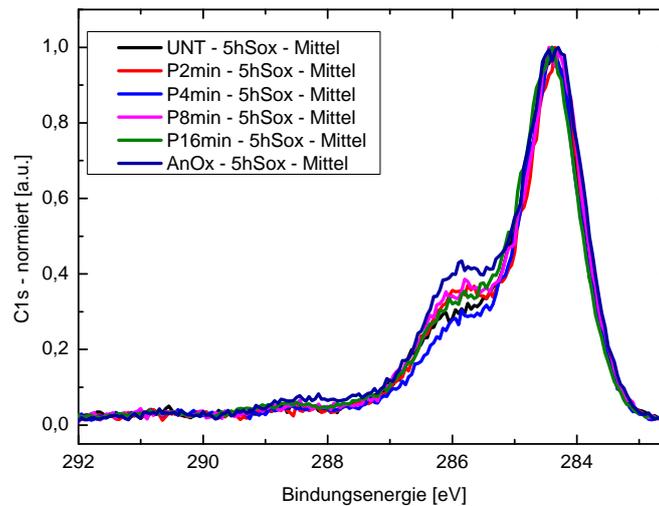


ABBILDUNG 4.23: Gemittelte und normierte Detailspektren der unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasertypen nach der Entschlichtung

für unbehandelte und plasmabehandelte Fasern ähnlich hohe Anteile der Epoxidgruppen, dieser Anteil liegt bei anodisch oxidierten Fasern für beide Untersuchungsmethoden über denen der anderen Fasern.

Für alle untersuchten Fasern zeigen sich sowohl durch die Elementverteilung als auch durch die Form des Kohlenstoff-Detailspektrums deutliche Reste von Schlichte nach der Entschlichtung mit Lösungsmittel. Ein signifikanter Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Menge der verbleibenden Schlichte wird nach Berücksichtigung des Sauerstoffanteils auf den aktivierten unbeschichteten Fasern nicht festgestellt.

4.4.2 Einfluss auf die Rauheit

Entsprechend der Rauheitsquantifizierung über Fibrillen- und Nanorauheit in Abschnitt 4.2.1 werden auch die be- und entschlichteten Fasern untersucht. Da die Schichtdicke der Schlichte nur einige Nanometer beträgt [25, 33], wird keine Auswirkung der Beschlichtung auf der Mikroskala der Fibrillenrauheit erwartet. Auf der Größenskala der Fibrillen ähneln sich die unbeschichteten und beschichteten Fasern, worauf im Folgenden noch eingegangen wird. In Abb. 4.24 zeigt sich dagegen für die Nanoskala, dass die Fasern nach der Beschlichtung glatter sind, die Schlichte also die Fasern bedeckt und die Nanorauheit von ca. 1 nm auf ca. 0,3 nm abnimmt. Gleichzeitig bleibt auch die Standardabweichung der Nanorauheitswerte auf ähnlichem Niveau, die Fasern sind also gleichmäßig beschlichtet und

es bilden sich keine Schlichteinseln aus. Solche Inseln würden die Standardabweichung deutlich vergrößern.

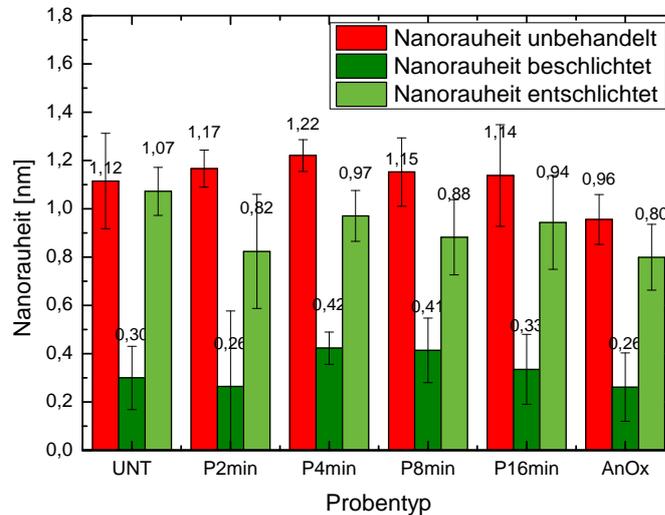


ABBILDUNG 4.24: Nanorauheit der plasmabehandelten Carbonfasern, frisch behandelte Fasern und nach Beschichtung und Entschlichtung

Nach der Entschlichtung nimmt die Nanorauheit wieder zu, erreicht aber bei keiner der Proben genau das Ausgangsniveau, mit Ausnahme der unbeschichteten Faser (UNT). Für die UNT-Fasern findet man nach der Entschlichtung eine Rauheit von 95 % der Rauheit der unbeschichteten Fasern. Entsprechend ist davon auszugehen, dass bei jedem der oberflächenaktivierten Fasertypen geringe Mengen von Schlichte verbleiben. Die Rauheit dieser Fasern erreicht nach der Entschlichtung zwischen 70 und 83 % der Rauheit der unbeschichteten Fasern. Dass die Nanorauheit aber ähnliche Werte erreicht, weist darauf hin, dass nach der Entschlichtung nur eine Monolage an Schlichte vorhanden ist.

Auch diese Messungen wurden mittels PSD ausgewertet. Die Auftragung der Rauheit über die Wellenlänge der Strukturen in Abb. 4.25 zeigt, dass in der Größenordnung der Fibrillen (ab 10^{-6} m, rechter Teil der Graphen) die Rauheiten für alle Beschichtungszustände sehr ähnlich sind. Im Bereich zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ m und 10^{-6} m weisen bei allen Probentypen die beschichteten Fasern deutlich geringere Rauheiten auf als die unbeschichteten und entschlichteten. Der Vergleich zwischen unbeschichteten und entschlichteten Fasern zeigt für die oberflächenaktivierten Fasertypen nur geringe Unterschiede, für die UNT-Fasern keine.

Die Rauheitsauswertung legt also nahe, dass ein großer Teil der Schlichte mit dem Lösungsmittel abgewaschen wird und dass von der unbeschichteten Faser die Schlichte am leichtesten abgewaschen wird.

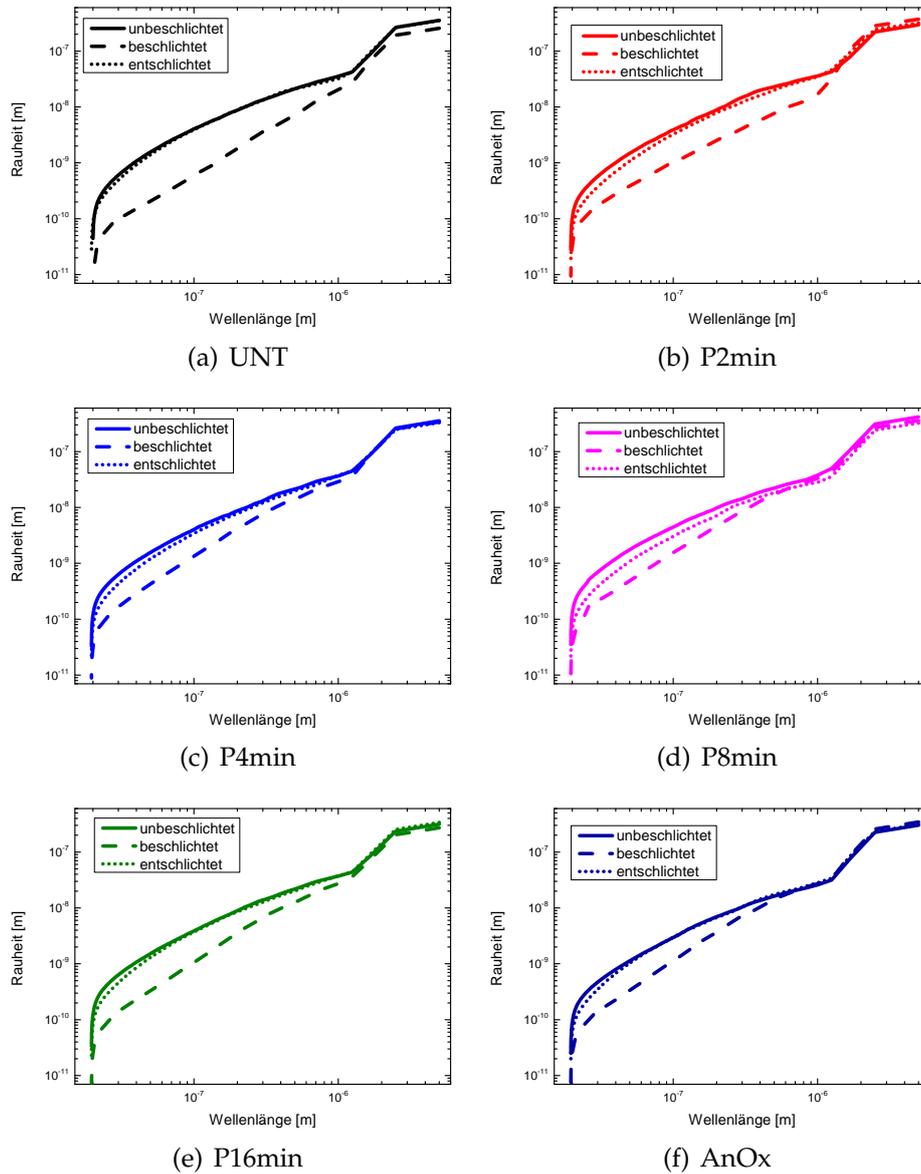


ABBILDUNG 4.25: Rauheiten der unbeschichteten, beschichteten und entschichteten Fasern

4.4.3 Synthese

Carbonfasern, die mit epoxidbasierter Schlichte beschichtet und mit einem Lösungsmittel wieder entschlichtet wurden, wurden mit spektroskopischen und mikroskopischen Methoden untersucht. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung legen nahe, dass Reste der Schlichte auf der Faser verbleiben. Das zeigt sowohl die Elementzusammensetzung, die nach der Entschlichtung höhere Sauerstoffanteile als vor der Beschichtung angibt, als auch die Form der Kohlenstoffpeaks, die von einfach gebundenen Sauerstoffgruppen dominiert wird, die als Rest des charakteristischen Schlichtefingerprints identifiziert werden. Die Rauheitsbestimmung weist starke Ähnlichkeiten zwischen den unbeschichteten und entschlichteten Fasern nach, wobei die entschlichteten Fasern im Bereich der Nanorauheit etwas glatter sind. Beschichtete Fasern dagegen sind deutlich glatter; es wird also ein Teil der Schlichte abgewaschen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der spektroskopischen und oberflächentopographischen Methoden lässt sich schließen, dass auf allen untersuchten Proben nach der Entschlichtung ein Rest Schlichte verbleibt, diese Schlichte aber gleichmäßig und nur in einer dünnen Schicht vorliegt. Carbonfasern, die einer Oberflächenbehandlung unterzogen wurden, weisen mehr Schlichtereste auf als unbehandelte Fasern; die Schlichte bleibt also vermutlich auf Grund der Oberflächenbehandlung besser auf der Faser.

4.4.4 Einzelfaserbeschichtung

Neben den als Bündel beschichteten Fasern wurden auch einzelne Fasern dem plasmabehandelten Bündel entnommen, mit dem Dipcoater beschichtet und mikroskopisch untersucht.

Die Einzelfaserbeschichtung wurde an einem ausgewählten Probensatz vorgenommen. Dieser bestand aus den Fasern UNT, P8min, P16min und AnOx. Wie bei der Beschichtung der Bündel wurden die Fasern auch hier mit einer Schlichtedispersion von 1 vol% im Dipcoater beschichtet (vgl. Abschnitt 3.8.1). Es zeigt sich auch hier, dass die Nanorauheit durch die Schlichte auf ein Drittel bis die Hälfte des Ausgangswerts von ca. 1 nm herabgesetzt wird (vgl. Abb. 4.26).

Die Nanorauheitswerte der einzeln beschichteten Fasern liegen damit im Rahmen des Fehlers im gleichen Bereich wie die der Fasern, die im Bündel beschichtet wurden (vgl. Abb. 4.11(b)). Die Beschichtung der einzelnen Fasern scheint hier also keine höhere Gleichmäßigkeit der Schlichte zu erzeugen.

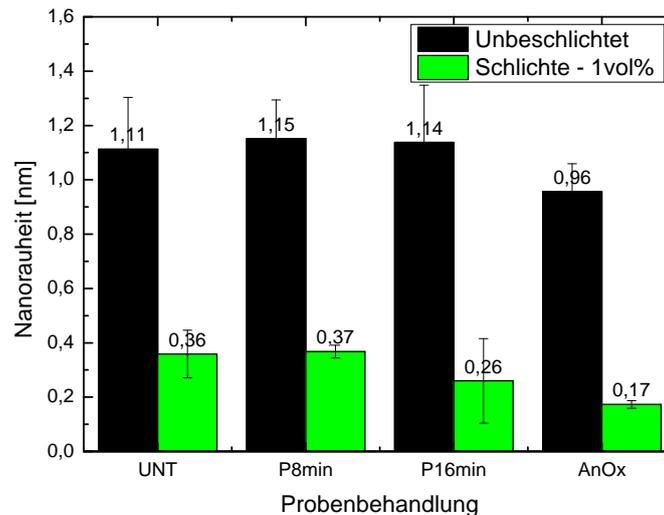


ABBILDUNG 4.26: Nanorauheit der plasmabehandelten Carbonfasern nach Beschichtung der einzelnen Fasern

4.5 Alterungseffekte der plasmabehandelten Fasern

Während die Benetzbarkeit im Kapitel 4.3 und auch die chemische Struktur am Tag der Plasmabehandlung gemessen wurden, wurden auch einige Probenbündel über längere Zeit aufbewahrt, um mittels XPS und Kontaktwinkelmessung die Elementzusammensetzung und die Benetzbarkeit zu beobachten. Erwartet wurde hier ein Rückgang der Benetzbarkeit und ein Abfall der stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu Gunsten von sauerstoffhaltigen Adsorbaten [13, 114]. In Ref. [58] wurde ein zeitabhängiger Rückgang des Stickstoffanteils auf der Oberfläche beobachtet, für den als Erklärung die Adsorption von CO_2 und H_2O angeboten wurde.

In diesem Kapitel wurden nur die mit NH_3 -Plasma behandelten Fasern untersucht, da beim unbehandelten und anodisch oxidierten Fasertyp keine Änderungen im untersuchten Zeitraum von einigen Wochen erwartet wurden. Diese Fasern waren schon mehrere Monate am Lehrstuhl vorhanden.

Um den Bedarf an Probenmaterial im Rahmen zu halten, wurde für diese Untersuchungen nicht die Oberflächenenergie, sondern nur der Kontaktwinkel zwischen den behandelten und gealterten Fasern und der Schlichtelösung mit 1 vol% Konzentration untersucht. Für die XPS-Untersuchungen wurden wie in den vorangegangenen Abschnitten nur die Oberseiten der Faserbündel vermessen. Der statistische Fehler errechnet sich dabei aus drei Messungen von je in unabhängigen Plasmaprozessen hergestellten Faserbündeln.

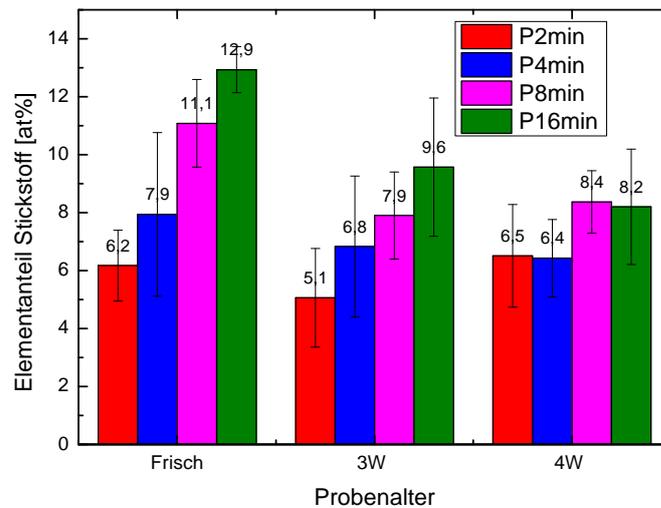


ABBILDUNG 4.27: Der Stickstoffanteil auf der Oberfläche der plasmabehandelten Carbonfasern, Vergleich zwischen frisch behandelten Fasern und Fasern nach 3 bzw. 4 Wochen Lagerung

Die plasmabehandelten Fasern wurden drei bzw. vier Wochen lang bei Raumklima aufbewahrt und anschließend für die Messungen in XPS und Tensiometer präpariert.

4.5.1 Entwicklung der Elementanteile auf der Faser-oberfläche

In Abb. 4.27 und Abb. 4.28 sind die Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen der frisch aktivierten und der drei bzw. vier Wochen gealterten Carbonfasern gezeigt.

Wie in Abb. 4.27 gezeigt, nimmt der Stickstoffanteil auf der Faser-oberfläche vor allem für die beiden länger behandelten Fasern von ca. 11 at% auf ca. 8 at% mit der Lagerungszeit von drei bzw. vier Wochen ab. Die beiden kürzer behandelten Fasertypen zeigen eine weniger starke Abnahme des Stickstoffanteils. Der Trend, dass länger behandelte Fasern höhere Anteile von Stickstoff aufweisen, bleibt während der Alterung aber erhalten.

Im Gegenzug nimmt der Anteil an Sauerstoff auf den gleichen Fasern von ca. 4 at% auf ca. 5 at% leicht zu (vgl. Abb. 4.28).

Entsprechend Abschnitt 4.1.3 kann hier auf Grund der XPS-Peakform von O1s davon ausgegangen werden, dass kein Wasser auf der Oberfläche adsorbiert wird. Dort wurde festgestellt, dass Wasser sich im Bereich 533 - 535 eV im O1s-Peak zeigen würden. Hier zeigt sich aber keine Intensität. Eine Adsorption von Wasser kann damit aber nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, da unter den

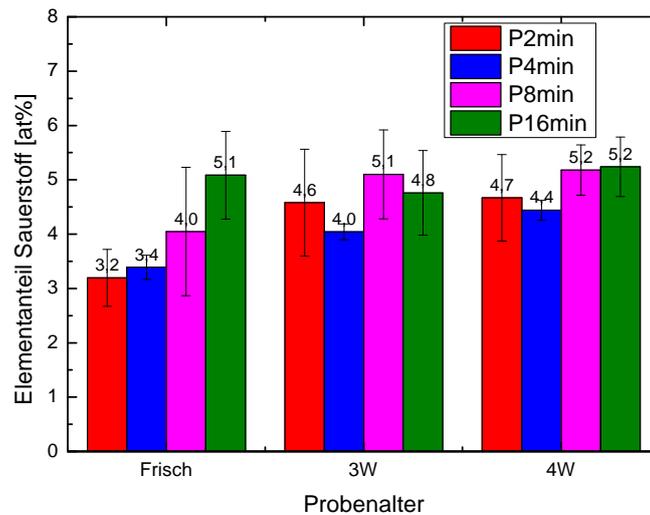


ABBILDUNG 4.28: Der Sauerstoffanteil auf der Oberfläche der plasmabehandelten Carbonfasern, Vergleich zwischen frisch behandelten Fasern und Fasern nach 3 bzw. 4 Wochen Lagerung

UHV-Bedingungen der XPS-Kammer Wasser möglicherweise desorbiert [118].

Ein Vergleich zwischen frischen und vier Wochen lang gealterten Proben in Abb. 4.29 bestätigt aber, dass das Verhältnis der Häufigkeit von Einzel- und Doppelbindungen gleich bleibt: Die roten und blauen Balken stellen hier die Anteile von Einfach- und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in den frisch behandelten Carbonfasern dar. Die Anteile der gealterten Proben sind in hellrot und hellblau jeweils daneben gesetzt. Die Doppelbindungen nehmen sowohl für frische als auch für gealterte Fasern einen Anteil von ca. zwei Dritteln ein, die Einfachbindungen das weitere Drittel und zeigen damit keine Änderung.

Die geringen Änderungen der chemischen Zusammensetzung durch die Alterung deuten auf eine ähnlich gute Benetzung hin.

4.5.2 Abnahme der Benetzungsfähigkeit mit der Lagerzeit

Neben der Beobachtung der Elementzusammensetzung soll auch die Änderung der Benetzungsfähigkeit untersucht werden.

Die mit XPS untersuchten Fasertypen wurden mit den gleichen Lagerungszeiten und an den gleichen Messtagen auch für die Kontaktwinkelmessungen verwendet, sodass ein Zusammenhang zwischen den beiden Messgrößen hergestellt werden kann.

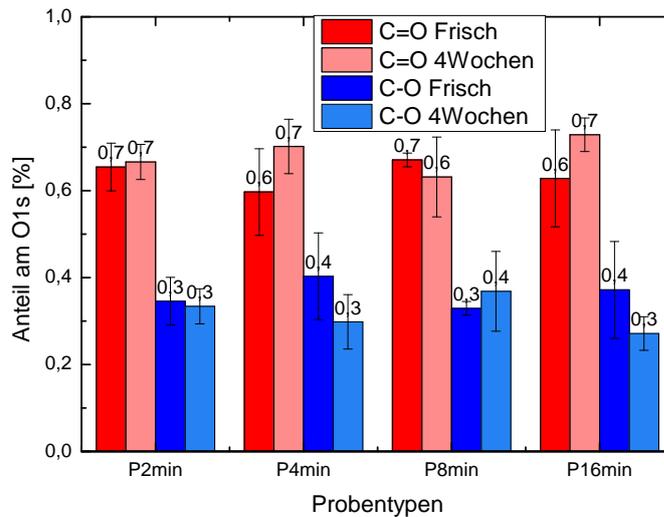


ABBILDUNG 4.29: Form des Sauerstoffpeaks auf der Oberfläche der plasmabehandelten Carbonfasern, Vergleich zwischen frisch behandelten Fasern und Fasern nach 4 Wochen Lagerung

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt getroffenen Erwartungen wird festgestellt, dass der Kontaktwinkel der gelagerten Fasern mit der Schlichtelösung bei längerer Lagerzeit zunimmt.

Abb. 4.30 zeigt die Kontaktwinkel der frischen und vier Wochen lang gealterten Proben. Für alle Probentypen zeigt sich dabei eine deutliche Zunahme des Kontaktwinkels, die deutlichste absolute Verringerung der Benetzungsfähigkeit zeigt sich dabei für den am kürzesten behandelten Probentyp. Die größte relative Zunahme des Kontaktwinkels zeigt mit 77% dagegen Probentyp P16min. Mit 36%, 10% und 26% liegen P2min, P4min und P8min hier deutlich niedriger. Diese Abnahme der Benetzungsfähigkeit kann auf die Adsorption mit Wasser zurückzuführen sein [118].

Die Kontaktwinkel der unbehandelten (UNT) und der anodisch oxidierten Probe wurden als Vergleichswerte auch ins Diagramm aufgenommen. Dadurch zeigt sich, dass trotz der Lagerungszeit der anfängliche große Kontaktwinkel der unbehandelten Probe UNT nicht wieder erreicht wird. Außerdem ähneln die Kontaktwinkel von P8min und P16min nach der Lagerung dem der anodisch oxidierten Faser. Die Benetzung der Fasern ist also auch nach der Lagerung immer noch verbessert im Vergleich zum Ausgangszustand.

Neben der Zunahme des Kontaktwinkels nimmt auch die Streuung dieses Messwerts zu, er ist für die beiden Auslagerungszeiten ähnlich groß und könnte dadurch bedingt sein, dass die Proben durch die Lagerung in Kunststoffbehältern stärker mechanisch beansprucht wurden als die direkt präparierten frischen Proben.

Die Zunahme des Kontaktwinkels mit der Lagerungszeit zeigt,

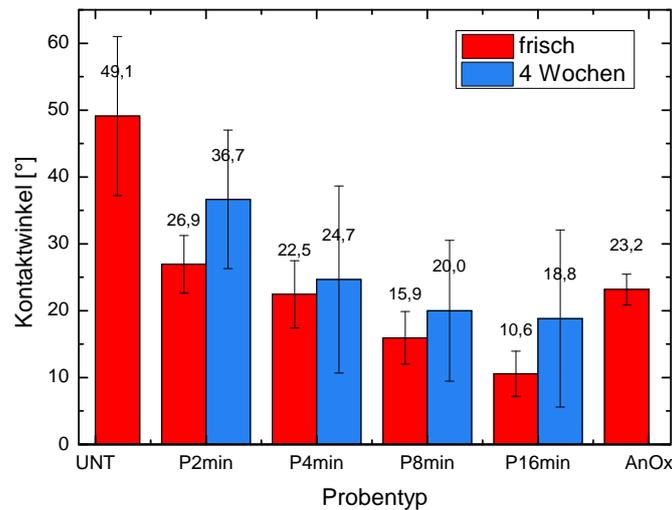


ABBILDUNG 4.30: Kontaktwinkel der plasmabehandelten Carbonfasern mit wässriger Schlichtelösung, frisch behandelte Fasern und nach 4 Wochen Lagerung

dass eine unverzügliche Beschichtung der plasmabehandelten Fasern oder Einbettung in Matrix empfehlenswert sind, um die Adsorption von Wasser zu verhindern. Für die Elementzusammensetzung auf der Oberfläche der Carbonfasern wird keine Änderung festgestellt, weil adsorbiertes Wasser unter UHV-Bedingungen wieder desorbiert.

4.6 Einzelfaser-Push-Out-Versuch

Der Einzelfaser-Push-out-Test charakterisiert die Anbindung, die zwischen individueller Faser und Matrix auftritt, indem Faser und Matrix mechanisch durch axiale Druckbelastung voneinander getrennt werden. Durch die spezielle Geometrie und die zyklische Messtechnik, beschrieben in Kapitel 3.9, können die Energiebeiträge beim Rissfortschritt der chemischen oder physikalischen Bindung bzw. an den bereits abgelösten Flächen der mikromechanischen Reibung zwischen Faser und Matrix zugeordnet werden.

Der verkürzte Probensatz von UNT, P8min und AnOx kam hier im Rahmen einer Masterarbeit zur Anwendung [110]. Es wurden fünf Modellkomposite mit Epoxidharz nach dem Prinzip von Abschnitt 3.9.1 hergestellt. Die Dicken der daraus gewonnenen Probenkörper sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Aus den Modellkompositen mit den unbehandelten und den plasmabehandelten Fasern wurden je zwei Push-Out-Proben hergestellt. Mit den anodisch oxidierten Fasern konnte nur eine Probe angefertigt werden. Hier hat auf Grund

TABELLE 4.4: Probensatz für Einzelfaser-Push-Out-Versuche - die Nummern sind in Abb. 4.31 den entsprechenden Messpunkten zugeordnet

Nummer der Push-Out-Probe	Fasern	Probendicke [μm]
I	UNT	36,0
II	UNT	27,4
III	P8min	32,7
IV	P8min	24,2
V	AnOx	25,3

der sehr hohen Anbindung eine mit größerer Dicke hergestellte Probe keinen Faser-Push-Out mehr zugelassen und es konnte nur eine dünne Probe zur Messung genutzt werden.

Mit diesen Proben wurden die mittleren Energien des stabilen Risswachstums bestimmt, entsprechend Abschnitt 3.9.3. Diese Rissenergien sind auf den jeweiligen Faserumfang normiert. Die Abb. 4.31 zeigt die normierten Rissenergien jeder Probe gegen die Probendicke, wobei die einzelnen Proben entsprechend Tab. 4.4 markiert sind. Die Ausgleichsgerade wurde für die Probe mit unbehandelten bzw. mit plasmabehandelten Fasern durch die beiden Punkte gelegt. Für den anodisch oxidierten Probentyp wurde die Länge des instabilen Risswachstums als Null angenommen, während es sich für die anderen beiden Fasertypen aus dem Fit der Geraden ergibt. Die sich jeweils ergebenden Geradengleichungen sind in der selben Abbildung angegeben.

Die Länge des instabilen Risswachstums, d.h. der x-Achsen-Abschnitt im Graphen, der unbehandelten und der plasmabehandelten Fasertypen entspricht mit $22 \mu\text{m}$ bzw. $15 \mu\text{m}$ mehreren Faserdurchmessern, was in einer guten Übereinstimmung mit Literaturwerten steht [108]. Der leichte Abfall der instabilen Risslänge von der unbehandelten zur plasmabehandelten Faser weist auf ein weniger sprödes Versagensverhalten hin [112].

Die Grenzflächenbruchzähigkeit, die ein Maß für die Anbindung zwischen Faser und Matrix ist, entspricht der Steigung der Geraden. Dabei zeigen die Komposite mit den unbehandelten und den plasmabehandelten Fasern relativ geringe Steigung, der Komposit mit anodisch oxidierten Fasern eine hohe Steigung. Die gemessenen Grenzflächenbruchzähigkeiten liegen hier bei $34 \pm 17 \text{ J/m}^2$ für UNT, bei $36 \pm 24 \text{ J/m}^2$ für P8min und bei $134 \pm 35 \text{ J/m}^2$ für AnOx. Für die Anbindung heißt das: Sowohl die unbehandelten als auch die plasmabehandelten Fasern führen im Komposit mit der epoxidbasierten Matrix zu schwachen Anbindungen, die im Rahmen des Fehlers gleich groß sind. Die anodisch oxidierten Fasern zeigen im gleichen Matrixmaterial deutlich höhere Grenzflächenbruchzähigkeit, diese liegt ca. um einen Faktor 3,9 höher als bei den anderen beiden Kompositen. Im Rahmen des Fehlers entspricht der hier gemessene

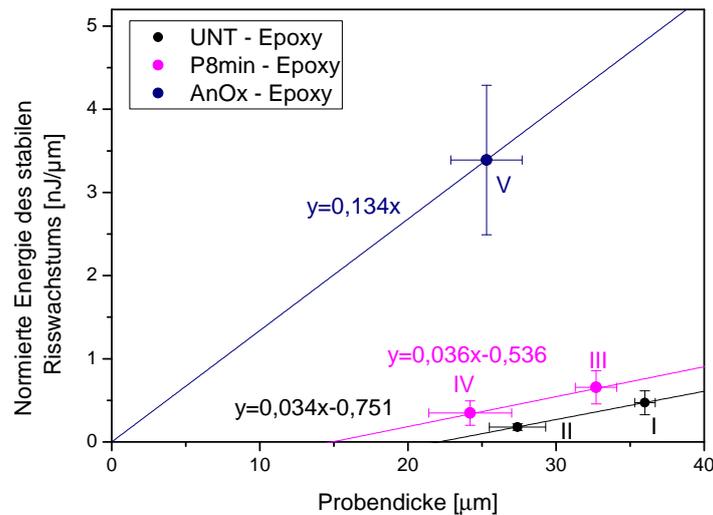


ABBILDUNG 4.31: Auswertung der Push-Out-Versuche: Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Proben mit unbehandelten Fasern und mit plasmabehandelten Fasern sind sehr ähnlich, die der anodisch oxidierten Fasern ist deutlich höher - nach [50]

Wert von $134 \pm 35 \text{ J/m}^2$ für das Modellsystem mit AnOx den in Kapitel 2.4 für ähnliche Faser-Matrixsysteme genannten Literaturdaten, die bei 191 J/m^2 liegen [78]. Anodisch oxidierte Fasern mit Epoxid-schlichte zeigten im Epoxidharzsystem Grenzflächenbruchzähigkeiten zwischen 112 J/m^2 und 155 J/m^2 [77]. Die Beschichtung von Fasern führt meist zu einer leichten Verbesserung der Anbindung (auch Ref. [27, 70]). Es ist demnach davon auszugehen, dass auch für die vorliegenden Fasern, einschließlich der unbehandelten und plasmabehandelten Fasern, eine Schlichteschicht die Anbindung zwischen Fasern und Epoxidmatrix verbessern würde.

Die nachstehende Interpretation dieser Push-Out-Messungen im Zusammenhang mit den übrigen bereits vorgestellten Eigenschaften der untersuchten Carbonfasern folgt Ref. [50].

Den deutlich größeren Anteil zur Erhöhung der Grenzflächenbruchzähigkeit kann man auf die anodische Oxidation zurückführen. Die Plasmabehandlung mit Ammoniak ruft keine oder wenig Erhöhung der Grenzflächenbruchzähigkeit hervor, die Anbindung zwischen Fasern und amingehärteter Epoxidmatrix wird also kaum verbessert.

Da durch die Oberflächenbehandlung der Fasern die Rauheit, Nanorauheit und Verteilung von Mikroporen auf der Faseroberfläche nicht beeinflusst werden, kann eine Zunahme der Anbindung auch

nicht mit einer mechanischen Verzahnung zwischen Faser und Matrix erklärt werden. Nachdem die Modellkomposite bezüglich Harzmenge, Gießform und Aushärtungsprozess den gleichen Prozessbedingungen unterworfen waren, sind thermische Spannungen im Komposit für alle Proben als ähnlich anzunehmen; auch hier sollten keine Unterschiede in der Bruchspannung entstehen. Die verschiedenen Grenzflächenbruchzähigkeiten müssen also auf die unterschiedliche Oberflächenchemie der Carbonfasern zurückzuführen sein.

Bei den untersuchten Eigenschaften der Fasern zeigt einerseits die Oberflächenenergie eine starke Abhängigkeit von der Behandlung der Fasern. Da vor allem der polare Anteil der Oberflächenenergie der Fasern die Benetzung mit Schlichte oder Matrix beeinflusst, kann in der Folge die physikalische Anbindung des Komposits davon abhängen. Der 8 Minuten lang behandelte Fasertyp P8min weist einen deutlich höheren polaren Anteil der Oberflächenenergie auf als der unbehandelte; nachdem diese beiden aber eine ähnliche Anbindung an die Matrix zeigen, ist die Polarität der Oberfläche nicht der ausschlaggebende Faktor für die Anbindung.

Andererseits können neben der physikalischen Anbindung auch chemische Reaktionen an der Grenzfläche ausschlaggebend sein; hier sind die funktionellen Gruppen relevant. Die stickstoffhaltigen Gruppen, die durch die Plasmabehandlung mit Ammoniak entstehen, und die sauerstoffhaltigen Gruppen aus der anodischen Oxidation lassen sich bezüglich ihrer Reaktivität mit dem Harz-Härter-System ordnen: die reaktivste Gruppe mit den Epoxygruppen ist C-NH₂, dann folgen C-OH, COOH, C=NH und als letztes CONH₂. Die reaktivste Gruppe mit den Amingruppen des Härterers ist COOH, dann C=O, C=NH und anschließend COOR. Die Reaktivität der COOH-Gruppen und der C=O-Gruppen mit den Amingruppen des Härterers übersteigt die Reaktivität der übrigen Gruppen sowohl gegenüber den Amingruppen als auch gegenüber den Epoxygruppen [50].

Neben der Reaktivität hängt die Bildung chemischer Bindungen von der Verfügbarkeit der beteiligten funktionellen Gruppen ab. Das Harz-Härter-System bietet sowohl von Amin- als auch von Epoxygruppen eine ausreichende Anzahl der Funktionalitäten [72]. Die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Carbonfasern werden von der Behandlung bestimmt; der Fasertyp P8min weist einen hohen Anteil an Stickstoff auf der Faser auf, wobei ca. 9 % der Stickstoffgruppen reaktive CNH₂-Gruppen sind. Für anodisch oxidierte Gruppen findet man dagegen mit einem hohen Sauerstoffanteil einen Anteil von 9 %. Damit stehen mit 9 % reaktiver Gruppen bei den plasma-behandelten Fasern eine ähnliche Menge wie 8 % reaktiver Gruppen bei den anodisch oxidierten Fasern zur Verfügung.

Unter Beachtung der Reaktivität und Häufigkeit der funktionellen Gruppen sollte die Reaktion zwischen Aminhärter und den funktionellen Gruppen COOH und C=O die häufigste sein und damit sollte diese Bindung die Anbindung zwischen Faseroberfläche und

Harz-Härterssystem bestimmen. Nach diesen Überlegungen sollte die Sauerstoff-Funktionalisierung der anodisch oxidierten Fasern zu einer starken Anbindung zwischen Faser und Matrix führen, die Stickstoff-Funktionalisierung der plasmabehandelten Fasern dagegen dürfte im Vergleich dazu eine deutlich schwächere Anbindung aufweisen.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen das: Für die unbehandelte Faser UNT und die plasmabehandelte Faser P8min findet man im Rahmen des Messfehlers ähnliche Anteile von Sauerstoff, und in der Folge ähnliche Anbindung an die Epoxymatrix. Für die anodisch oxidierte Faser führt der deutlich höhere Anteil von Sauerstoffgruppen zu höherer Grenzflächenbruchzähigkeit im Komposit.

Die Trends der Anbindung zwischen Faser und Matrix finden sich auch in der Literatur zu Fasern, die mit Sauerstoffplasma behandelt wurden. Während hier der Anteil von Sauerstoff stark erhöht wird, steigt auch die Anbindung zwischen Faser und Matrix [13, 15]. Dieses Verhalten lässt sich dort aber nicht ausschließlich auf die Oberflächenchemie zurückführen, da durch Sauerstoffplasma auch die Rauheit der Fasern beeinflusst wird.

Grundsätzlich wird in der Literatur für die Reaktion zwischen Amingruppen und Sauerstoffgruppen hohe Reaktivität und hohe Stabilität der entstandenen Bindungen zwischen Faser und Matrix angegeben [70, 119].

Für die chemischen Wechselwirkungen von Faser und Matrix zeigt sich also, dass die dominanten Prozesse zwischen den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche und Amingruppen des Härters stattfinden und diese Bindungen die Grenzfläche bestimmen. Die Funktionalisierung der Faseroberfläche mit Stickstoff führt nicht zu einer erhöhten Anbindung zwischen Faser und Matrix.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Carbonfaserverstärkte Kunststoffe sind auf Grund ihrer Kombinationsmöglichkeiten aus verschiedenen Fasertypen und Matrixarten und der daraus folgenden Bandbreite von Eigenschaften vielseitig einsetzbar. Die Fasern haben beispielsweise eine hohe Zugfestigkeit in der Faserrichtung, sind thermisch über einen weiten Bereich stabil und sind auf Grund ihrer geringen Dichte als Leichtbaumaterial sehr geeignet. Für die Matrixmaterialien gibt es ein breites Spektrum an Systemen, die jeweils Vorteile in der thermischen oder chemischen Stabilität oder Zugfestigkeit bieten, wie Duroplasten (Epoxidharzsysteme oder Bismaleimidharze) oder Thermoplasten [9, 69, 70].

Um eine optimale Anbindung zur umgebenden Schlichte und Matrix zu erreichen und dadurch die Vorteile von Carbonfasern und Matrixsystemen gleichzeitig zu nutzen, bedürfen Carbonfasern einer Oberflächenaktivierung. Erst mit einer ausreichend guten Anbindung wird die Kombination der Eigenschaften von Fasern und Matrix für die Nutzung zugänglich. Die Mechanismen für diese Anbindung sind vielfältig. Es gehen vor allem mechanische Verzahnung, physikalische Benetzung und chemische Anbindung ein.

Plasma kann auf der Oberfläche der behandelten Carbonfasern funktionelle Gruppen erzeugen. Durch die Wahl des Prozessgases kann die Zusammensetzung der Elemente und der funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche entscheidend beeinflusst werden. Damit werden chemische Unterschiede in der Funktionalisierung der Fasern zugänglich.

In der vorliegenden Arbeit wurden stickstoffhaltige Gruppen aus der Plasmabehandlung mit Ammoniak den sauerstoffhaltigen Gruppen, die bei anodischer Oxidation entstehen, entgegengestellt. Die Behandlung der Carbonfasern erfolgte an einem 50k-Bündel im Niederdruckplasma mit Ammoniak als Prozessgas.

Zunächst wurde der Effekt der Oberflächenbehandlung auf die verschiedenen Eigenschaften der Fasern betrachtet. Die Fasern wurden auf Unterschiede der Oberflächentopographie, Zugfestigkeit, Oberflächenenergie und Benetzungsfähigkeit sowie Elementzusammensetzung und Anteile der funktionellen Gruppen untersucht. Als Kontrollparameter für die Anbindung im Matrixsystem wurde die Grenzflächenbruchzähigkeit in einem Epoxidharzsystem mit Aminhärter getestet.

Die Oberflächenbehandlung mittels NH_3 -Plasma durchlaufen die Fasern ohne Eintrag von zusätzliche Fehlstellen, wie durch Einzel-faserzugversuche bestätigt wurde. Rasterkraftmikroskopie mit verschiedenen fein auflösenden Spitzen zeigt: Die Rauheit der Fasern ist sowohl für unbehandelte als auch für plasmabehandelte und anodisch oxidierte Fasern gleich und ihre Oberfläche weist auf Mikroskala Fibrillen in Faserachse und auf Nanoskala längliche Poren auf, was für Carbonfasern typisch ist. Weder im Volumen noch auf der Oberfläche der einzelnen Faser werden also Unterschiede zwischen den unbehandelten und behandelten Fasern festgestellt. Eine Schädigung der Fasern durch den Plasmaprozess kann also ausgeschlossen werden, was den in der Literatur gefundenen Ergebnissen entspricht [9, 56].

Die Oberflächenenergie wird durch die Behandlung der Carbonfasern verändert; der polare Anteil steigt auf Kosten des dispersiven Anteils. Die Änderung der Oberflächenenergie ist ein Effekt der aufgebrauchten funktionellen Gruppen, denen jeweils relative Polaritäten zugeordnet werden können. Die Polarität der Fasern wird durch die Oberflächenbehandlung um einen Faktor 4 - 10 je nach Behandlungszeit deutlich erhöht gegenüber den unbehandelten Carbonfasern.

Die Benetzung der Fasern mit epoxidbasierter Schlichtedispersion wird durch die Plasmabehandlung stark verbessert, wie mit der Bestimmung des Kontaktwinkels gezeigt wurde. Das Benetzungsverhalten der plasmabehandelten Fasern hängt von der Behandlungsdauer ab und erreicht ähnliche Kennwerte wie das der anodisch oxidierten Fasern. Alterung unter Normalbedingungen ändert das Benetzungsverhalten nur geringfügig. Versuche, bei denen die verschiedenen Fasertypen zunächst beschichtet und anschließend chemisch entschlichtet wurden, zeigen, dass auf allen aktivierten Fasertypen ein ähnlich großer Anteil Schlichte übrig bleibt. Die unbehandelten Fasern weisen nach der Entschlichtung geringere Mengen Schlichte auf als die behandelten Fasern; die Oberflächenaktivierung verbessert also die Anbindung zwischen Fasern und Schlichte.

Der Stickstoffanteil auf den Fasern wird durch die Plasmabehandlung deutlich erhöht. Auf der Oberfläche des Bündels ist diese Zunahme größer, im Inneren des Bündels geringer. Als funktionelle Gruppen wurden auf den plasmabehandelten Fasern Amine, Imine und Amide gefunden, auf den anodisch oxidierten Alkohol- und Carboxylgruppen und Carbonyle. Der Anteil reaktiver stickstoffhaltiger Gruppen auf der Fasern ist mit ca. 9 % ähnlich groß wie der Anteil reaktiver sauerstoffhaltiger Gruppen auf anodisch oxidierten Fasern (8 %). Diese Gruppen sind während der Lagerung an Luft weitgehend stabil.

Die Anbindung der Fasern im ausgehärteten Faser-Matrix-System wurde über die Grenzflächenbruchzähigkeit an Modellkompositen

aus unbehandelten, plasmabehandelten und anodisch oxidierten Fasern in einer Epoxidmatrix mit Aminhärttern quantifiziert. Während der Aushärtung haben bei allen Kompositen gleiche Bedingungen geherrscht und daher können unterschiedliche Spannungen im Material ausgeschlossen werden. Man kann die Unterschiede in der Grenzflächenbruchzähigkeit damit auf unterschiedliche Eigenschaften der Fasern zurückführen, die durch die Oberflächenbehandlung zu Stande kommen. Mechanische Verzahnung spielt auf Grund der sehr ähnlichen Rauheit der Fasern für die unterschiedlichen Grenzflächenbruchzähigkeiten keine Rolle. Die Benetzung der Fasern mit Schlichte oder Epoxidharz hängt von der Polarität der Faseroberflächen ab. Da die Anbindung der unbehandelten und der plasmabehandelten Fasern sehr ähnlich ist, die Polarität aber deutliche Unterschiede zeigt, kann die Polarität nicht die bestimmende Größe der Anbindung sein. Die anodisch oxidierten Fasern dagegen haben ähnlich hohe Polarität wie die plasmabehandelten und zeigen deutlich stärkere Anbindung. Der Unterschied zwischen den plasmabehandelten und den anodisch oxidierten Fasern liegt in den funktionellen Gruppen, die durch die Oberflächenaktivierung aufgebracht werden: die einen werden von stickstoffhaltigen Gruppen dominiert, die anderen von sauerstoffhaltigen.

Angesichts des Ergebnisses, dass bei den beiden oberflächenbehandelten Fasertypen eine ähnliche Anzahl reaktiver Gruppen zur Verfügung stand, bestimmt also die Art der funktionellen Gruppen die chemischen Bindungen, die zwischen der Faseroberfläche und der Matrix entstehen können, und damit die Anbindung.

Die Gruppen, die nach der vorliegenden Untersuchung am meisten zur Anbindung beitragen, sind Carbonyl- und Carboxylgruppen ($C=O$ bzw. $COOH$). Die in einer Oberflächenbehandlung mit Ammoniakplasma aufgebrachten Amin-, Imin- und Amidgruppen verbessern dagegen die Anbindung mit dem Harz-Härtersystem kaum im Gegensatz zu sauerstoffhaltigen Gruppen.

Eine Funktionalisierung der Carbonfasern mit stickstoffhaltigen Gruppen durch Ammoniakplasma konnte also erfolgreich durchgeführt werden. Eine solche Behandlung schädigt die Fasern nicht und erhöht die Polarität und damit die Benetzbarkeit der Oberfläche, zeigt aber für das vorliegende System mit einem Epoxidharz und Aminhärtter nicht die optimale Anbindung. Die Behandlung der Fasern mit Plasma bietet dafür eine Möglichkeit, die Effekte dieser Mechanismen voneinander zu trennen und damit zu quantifizieren. Die Reaktionsmechanismen stickstoffhaltiger Gruppen mit anderen Harzsystemen bieten sich für weiterführende Untersuchungen an.

Literatur

- [1] Z. H. Wu und J. H. Li. „Carbon fiber material in musical instrument making“. In: *Materials & Design* 89 (2016), S. 660–664. ISSN: 02641275.
- [2] G.-P. Brüggemann u. a. „Biomechanics of double transtibial amputee sprinting using dedicated sprinting prostheses“. In: *Sports Technology* 1.4-5 (2008), S. 220–227. ISSN: 19346182.
- [3] R. L. Nelham. „Carbon fibre reinforced plastic applied to prosthetics and orthotics“. In: *Journal of Biomedical Engineering* 3.4 (1981), S. 305–314. ISSN: 01415425.
- [4] D. Delsart, G. Portemont und M. Waimer. „Crash Testing of a CFRP Commercial Aircraft Sub-Cargo Fuselage Section“. In: *Procedia Structural Integrity* 2 (2016), S. 2198–2205. ISSN: 24523216.
- [5] A. Kurian u. a. „Linear Static Analysis of CFRP Aircraft Wing“. In: *Int. Journal of Engineering Research and Applications* Vol. 4. Issue 4 (2014).
- [6] VDI Zentrum Ressourceneffizienz. *Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe im Fahrzeugbau – Ressourceneffizienz und Technologien: VDI ZRE Publikationen: Kurzanalyse Nr. 3.*
- [7] L. T. Drzal, M. J. Rich und P. F. Lloyd. „Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment“. In: *The Journal of Adhesion* 16.1 (1983), S. 1–30. ISSN: 0021-8464.
- [8] J. Moosburger-Will u. a. „Interphase formation and fiber matrix adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin: Influence of carbon fiber surface chemistry“. In: *Composite Interfaces* 24.7 (2016), S. 691–710. ISSN: 0927-6440.
- [9] L.-G. Tang und J. L. Kardos. „A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix“. In: *Polymer Composites* 18.1 (1997), S. 100–113. ISSN: 0272-8397.
- [10] A. Bismarck u. a. „Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems“. In: *Applied Surface Science* 143.1-4 (1999), S. 45–55. ISSN: 01694332.
- [11] N. Dilsiz u. a. „Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers“. In: *Carbon* 33.6 (1995), S. 853–858. ISSN: 00086223.

- [12] M. Sharma u. a. „Carbon fiber surfaces and composite interphases“. In: *Composites Science and Technology* 102 (2014), S. 35–50. ISSN: 02663538.
- [13] W. D. Bascom und W-J Chen. „Effect of Plasma Treatment on the Adhesion of Carbon Fibers to Thermoplastic Polymers“. In: *The Journal of Adhesion* 34.1-4 (1991), S. 99–119. ISSN: 0021-8464.
- [14] H. Bubert u. a. „Characterization of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes“. In: *Diamond and Related Materials* 12.3-7 (2003), S. 811–815. ISSN: 09259635.
- [15] K. Ma u. a. „A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 16 (2010), S. 1606–1614. ISSN: 00218995.
- [16] Tao C. Chang. „Plasma surface treatment in composites manufacturing“. In: *Journal of Industrial Technology* Volume 15.1 (1999), S. 1–7.
- [17] B. Z. Jang. „Control of interfacial adhesion in continuous carbon and kevlar fiber reinforced polymer composites“. In: *Composites Science and Technology* 44.4 (1992), S. 333–349. ISSN: 02663538.
- [18] C. U. Pittman u. a. „Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: Determination of surface functionality and effects on composite properties“. In: *Carbon* 36.1-2 (1998), S. 25–37. ISSN: 00086223.
- [19] Toray Group. <http://zoltek.com/carbonfiber/how-is-it-made/>: abgerufen am 2.11.2018.
- [20] Peter Morgan, Hrsg. *Carbon Fibers and their Composites*. Boca Raton, FL: CRC Press c/o Taylor & Francis, 2005. ISBN: 0824709837.
- [21] E. Fitzer, W. Frohs und M. Heine. „Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres“. In: *Carbon* 24.4 (1986), S. 387–395. ISSN: 00086223.
- [22] S. Damodaran, P. Desai und A. S. Abhiraman. „Chemical and Physical Aspects of the Formation of Carbon Fibres from PAN-based Precursors“. In: *The Journal of The Textile Institute* 81.4 (1990), S. 384–420. ISSN: 0040-5000.
- [23] F. R. Jones. „A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 24.1 (2010), S. 171–202. ISSN: 0169-4243.

- [24] F. Tanaka und T. Okabe. „1.4 Historical Review of Processing, Microstructures, and Mechanical Properties of PAN-Based Carbon Fibers“. In: *Comprehensive composite materials II* (2018), S. 66–85.
- [25] J. Moosburger-Will u. a. „Interaction between carbon fibers and polymer sizing: Influence of fiber surface chemistry and sizing reactivity“. In: *Applied Surface Science* 439 (2018), S. 305–312. ISSN: 01694332.
- [26] D. Wetjen u. a. „Analysis chain to determine the chemical reaction path between carbon fiber surface, sizing and resin“. In: *20th International Conference on Composite Materials Copenhagen, 19-24th July 2015* (2015).
- [27] Z. Dai u. a. „Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion“. In: *Applied Surface Science* 257.15 (2011), S. 6980–6985. ISSN: 01694332.
- [28] Y.-Q. Wang u. a. „X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 22. Comparison between Surface Treatment of Untreated and Previously Surface-Treated Fibers“. In: *Chemistry of Materials* 12.4 (2000), S. 1100–1107. ISSN: 0897-4756.
- [29] Y. Xie und P. M. A. Sherwood. „X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces“. In: *Chem Mater.* 2 (1990), S. 293–299.
- [30] P. E. Vickers u. a. „The surface chemistry and acid–base properties of a PAN-based carbon fibre“. In: *Carbon* 38.5 (2000), S. 675–689. ISSN: 00086223.
- [31] U. Zielke, K.J Hüttinger und W.P Hoffman. „Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry“. In: *Carbon* 34.8 (1996), S. 983–998. ISSN: 00086223.
- [32] D. A. Waldman, Y. L. Zou und A. N. Netravali. „Ethylene/ammonia plasma polymer deposition for controlled adhesion of graphite fibers to PEEK“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 9.11 (1995), S. 1475–1503. ISSN: 0169-4243.
- [33] J. Jäger, J. Moosburger-Will und S. Horn. „Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy“. In: *Journal of Materials Science* 48.19 (2013), S. 6803–6810. ISSN: 0022-2461.
- [34] C. Kunzmann, J. Moosburger-Will und S. Horn. „High-resolution imaging of the nanostructured surface of polyacrylonitrile-based fibers“. In: *Journal of Materials Science* 51.21 (2016), S. 9638–9648. ISSN: 0022-2461.

- [35] A. Kafi u. a. „Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites“. In: *Composites Science and Technology* 94 (2014), S. 89–95. ISSN: 02663538.
- [36] J. Moosburger-Will u. a. „Methyltrimethoxysilane plasma polymerization coating of carbon fiber surfaces“. In: *Surface and Coatings Technology* 311 (2017), S. 223–230. ISSN: 02578972.
- [37] P. Denison und F. R. Jones. „A Quantification and Investigation of Surface Microporosity in Carbon Fibres Using Labelling and XPS“. In: *Surface and Interface Analysis* 12 (1988), S. 455–460.
- [38] J.-S Lee und T.-J Kang. „Changes in physico-chemical and morphological properties of carbon fiber by surface treatment“. In: *Carbon* 35.2 (1997), S. 209–216. ISSN: 00086223.
- [39] J. Liu u. a. „Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution“. In: *Applied Surface Science* 256.21 (2010), S. 6199–6204. ISSN: 01694332.
- [40] A. Bismarck u. a. „Basic and acidic surface oxides on carbon fiber and their influence on the expected adhesion to polyamide“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 159.2-3 (1999), S. 341–350. ISSN: 09277757.
- [41] Y. Hou, T. Sun und H. Wang. „A gradient anodic oxidation method for treating polyacrylonitrile-based high-modulus carbon fibers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 121.2 (2011), S. 1059–1066. ISSN: 00218995.
- [42] SGL Carbon GmbH; *Product Literature on Sigrafil C30 T050*.
- [43] Z. Li u. a. „Influence of surface properties on the interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites“. In: *Surface and Interface Analysis* 46.1 (2014), S. 16–23. ISSN: 0142-2421.
- [44] G. Hammer und Drzal L.T. „Graphite fiber surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy and polar/dispersive free energy analysis“. In: *Applications of Surface Science* 4.3-4 (1980), S. 340–355.
- [45] J. Schultz, L. Lavielle und C. Martin. „The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites“. In: *The Journal of Adhesion* 23.1 (2007), S. 45–60. ISSN: 0021-8464.
- [46] H. Zhang u. a. *Effect of Anodic oxidation treatment on surface properties of PAN-based carbon fiber*. Beijing, 2013.
- [47] W. H. Lee, J. G. Lee und P. J. Reucroft. „XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ “. In: *Applied Surface Science* 171.1-2 (2001), S. 136–142. ISSN: 01694332.

- [48] A. Fukunaga und S. Ueda. „Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices“. In: *Composites Science and Technology* 60.2 (2000), S. 249–254. ISSN: 02663538.
- [49] M.R Alexander und F.R Jones. „Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres—Part II, analysis of derivatised surface functionalities by XPS, and TOF SIMS“. In: *Carbon* 33.5 (1995), S. 569–580. ISSN: 00086223.
- [50] J. Moosburger-Will u. a. „Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers“. In: *Applied Surface Science* 453 (2018), S. 141–152. ISSN: 01694332.
- [51] E. M. Liston, L. Martinu und M. R. Wertheimer. „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 7.10 (1993), S. 1091–1127. ISSN: 0169-4243.
- [52] J. Kathi und K. Y. Rhee. „Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane“. In: *Journal of Materials Science* 43.1 (2008), S. 33–37. ISSN: 0022-2461.
- [53] P. Commerçon und J. P. Wightman. „Surface Characterization of Plasma Treated Carbon Fibers and Adhesion to a Thermoplastic Polymer“. In: *The Journal of Adhesion* 38.1-2 (2006), S. 55–78. ISSN: 0021-8464.
- [54] J. Felix, P. Gatenholm und H. P. Schreiber. „Plasma modification of cellulose fibers: Effects on some polymer composite properties“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 51.2 (1994), S. 285–295. ISSN: 00218995.
- [55] J. Paredes. „Atomic-scale scanning tunneling microscopy study of plasma-oxidized ultrahigh-modulus carbon fiber surfaces“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 258.2 (2003), S. 276–282. ISSN: 00219797.
- [56] R. Smiley und Delgass W.N. „AFM, SEM and XPS characterization of PAN-based carbon fibres etched in oxygen plasmas“. In: *Journal of Materials Science* 28.13 (1993), S. 3601–3611. ISSN: 00222461.
- [57] A. Bismarck, M. E. Kumru und J. Springer. „Influence of Oxygen Plasma Treatment of PAN-Based Carbon Fibers on Their Electrokinetic and Wetting Properties“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 210.1 (1999), S. 60–72. ISSN: 00219797.
- [58] C. Jones und E. Sammann. „The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces“. In: *Carbon* 28.4 (1990), S. 509–514. ISSN: 00086223.

- [59] A. Ricard. „The production of active plasma species for surface treatments“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30.16 (1997), S. 2261–2269. ISSN: 0022-3727.
- [60] A. Felten u. a. „Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃, and CF₄ treatments“. In: *Journal of Applied Physics* 98.7 (2005), S. 074308. ISSN: 00218979.
- [61] Carol Jones. „Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon fibre surfaces“. In: *Surface and Interface Analysis* 20.5 (1993), S. 357–367.
- [62] G.S Sheu und S.S Shyu. „Surface modification of Kevlar 149 fibers by gas plasma treatment“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 8.5 (1994), S. 531–542. ISSN: 0169-4243.
- [63] M. R. Alexander und F. R. Jones. „Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres: III. Chemical state, source and location of surface nitrogen“. In: *Carbon* 34.9 (1996), S. 1093–1102. ISSN: 00086223.
- [64] P. G. de Gennes. „Wetting: Statics and dynamics“. In: *Reviews of Modern Physics* 57.3 (1985), S. 827–863. ISSN: 0034-6861.
- [65] Q. Wu u. a. „Effect of sizing on interfacial adhesion of commercial high strength carbon fiber-reinforced resin composites“. In: *Polymer Composites* 37.1 (2016), S. 254–261. ISSN: 0272-8397.
- [66] I. H. Loh, R. E. Cohen und R. F. Baddour. „Modification of carbon surfaces in cold plasmas“. In: *Journal of Materials Science* 22.8 (1987), S. 2937–2947. ISSN: 00222461.
- [67] J. Moosburger-Will u. a. *Ammonia plasma treatment of carbon fibers: Influence on interaction between fibers and polymeric sizing: ECCM18*. Athen, 2018.
- [68] E. Mäder. „Study of fibre surface treatments for control of interphase properties in composites“. In: *Composites Science and Technology* 57.8 (1997), S. 1077–1088. ISSN: 02663538.
- [69] M. Greisel. „Faser-Matrix-Anbindung in carbonfaserverstärkten thermoplastischen Polymeren: Charakterisierung mittels Einzelfaser-Push-out Untersuchungen und intralaminarer Schubbeanspruchung“. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2017.
- [70] E. Fitzer und R. Weiss. „Effect of surface treatment and sizing of c-fibres on the mechanical properties of cfr thermosetting and thermoplastic polymers“. In: *Carbon* 25.4 (1987), S. 455–467. ISSN: 00086223.
- [71] Stefan Richler. „Gezielte Erzeugung mikroskopischer Schädigungsarten von Faserverbundwerkstoffen in Kombination mit Schallemissionsanalyse“. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2016.

- [72] unbekannter Autor. *Hexcel HexFlow RTM 6 Product Data*. Hrsg. von Hexcel Corporation.
- [73] F. Hoecker und J. Karger-Kocsis. „Surface energetics of carbon fibers and its effects on the mechanical performance of CF/EP composites“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 59.1 (1996), S. 139–153. ISSN: 00218995.
- [74] Jan Jäger. „Aspekte der Faser-Matrix-Wechselwirkung in carbonfaserverstärkten Polymeren“. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2014.
- [75] Wolfgang Mueller. „Faser-Matrix-Anbindung in keramischen Faserverbundwerkstoffen: Einzelfaser-Push-out Untersuchungen und Entwicklung einer Siliziumoxycarbid-Faserbeschichtung“. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2013.
- [76] L. Y. Yuan, S. S. Shyu und J. Y. Lai. „Plasma surface treatments on carbon fibers. II. Mechanical property and interfacial shear strength“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 42.9 (1991), S. 2525–2534. ISSN: 00218995.
- [77] Moosburger-Will J., Bauer M., Laukmanis E., Wetjen D., Manske T., Schmidt-Stein F. et al. *Surface treatment of carbon fibers: influence on fiber-matrix adhesion in carbon fiber reinforced polymers. SAMPE Conference 17 14-16th 2017*. Stuttgart, 2017.
- [78] A. Battisti u. a. „Single fiber push-out characterization of interfacial properties of hierarchical CNT-carbon fiber composites prepared by electrophoretic deposition“. In: *Composites Science and Technology* 95 (2014), S. 121–127. ISSN: 02663538.
- [79] E. M. Liston. „Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review“. In: *The Journal of Adhesion* 30.1-4 (1989), S. 199–218. ISSN: 0021-8464.
- [80] Perkin-Elmer Corporation, Hrsg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data For Use in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. USA, 1979.
- [81] D. Briggs und M. P. Seah, Hrsg. *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. 2. Aufl. Bd. 1. Chichester [u.a.]: Wiley, 1996. ISBN: 0-471-92081-9.
- [82] D. A. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold“. In: *Physical Review B* 5.12 (1972), S. 4709–4714. ISSN: 0163-1829.
- [83] Y. Xie und P. M. A. Sherwood. „X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. Part 13. Valence-band studies of oxidized fibers interpreted by X.alpha. calculations“. In: *Chemistry of Materials* 3.1 (1991), S. 164–168. ISSN: 0897-4756.

- [84] D. T. Clark und A. Harrison. „ESCA applied to polymers. XX-XI. A theoretical investigation of molecular core binding and relaxation energies in a series of prototype systems for nitrogen and oxygen functionalities in polymers“. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 19.8 (1981), S. 1945–1955. ISSN: 03606376.
- [85] R.J.J. Jansen und H. van Bekkum. „XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon“. In: *Carbon* 33.8 (1995), S. 1021–1027. ISSN: 00086223.
- [86] E. Desimoni u. a. „XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces“. In: *Surface and Interface Analysis* 15.10 (1990), S. 627–634.
- [87] C. L. Mangun u. a. „Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia“. In: *Carbon* 39.12 (2001), S. 1809–1820. ISSN: 00086223.
- [88] D. T. Clark und H. R. Thomas. „Applications of ESCA to polymer chemistry. XVII. Systematic investigation of the core levels of simple homopolymers“. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16.4 (1978), S. 791–820. ISSN: 03606376.
- [89] S. N. Magonov. „Surface Characterization of Materials at Ambient Conditions by Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM)“. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 28.1-2 (1993), S. 1–121. ISSN: 0570-4928.
- [90] Bastian Brück. *Surface characterization of carbon fibers by Atomic Force Microscopy: Roughness quantification by power spectral density, ECCM18*. Athen, 2017.
- [91] B. N. J. Persson u. a. „On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.1 (2005), R1–R62. ISSN: 0953-8984.
- [92] J. P. Boudou u. a. „Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres“. In: *Carbon* 41.1 (2003), S. 41–56. ISSN: 00086223.
- [93] F. El Feninat u. a. „Quantitative assessment of surface roughness as measured by AFM: Application to polished human dentin“. In: *Applied Surface Science* 183.3-4 (2001), S. 205–215. ISSN: 01694332.
- [94] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller. „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), S. 309–319. ISSN: 0002-7863.

- [95] R. A. W. Haul. „Bestimmung kleiner Oberflächengrößen durch Krypton-Adsorption“. In: *Angewandte Chemie* 68.7 (1956), S. 238–243. ISSN: 00448249.
- [96] M. Thommes u. a. „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), S. 160. ISSN: 1365-3075.
- [97] W. A. ZISMAN, Hrsg. *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*. Bd. 43. *Advances in Chemistry*. Washington, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964. ISBN: 0-8412-0044-0.
- [98] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong und B. Z. Newby. „Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 397 (2013), S. 169–176. ISSN: 00219797.
- [99] D. K. Owens und R. C. Wendt. „Estimation of the surface free energy of polymers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 13.8 (1969), S. 1741–1747. ISSN: 00218995.
- [100] J. F. Padday und D. R. Russell. „The measurement of the surface tension of pure liquids and solutions“. In: *Journal of Colloid Science* 15.6 (1960), S. 503–511. ISSN: 00958522.
- [101] Jianying Shang u. a. „Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 328.2 (2008), S. 299–307. ISSN: 00219797.
- [102] D. H. Kaelble. „Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids“. In: *The Journal of Adhesion* 2.2 (2008), S. 66–81. ISSN: 0021-8464.
- [103] H. J. Busscher u. a. „The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids“. In: *Colloids and Surfaces* 9.4 (1984), S. 319–331. ISSN: 01666622.
- [104] D. Y. Kwok, D. Li und A. W. Neumann. „Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/ Acid-Base Approach To Determine Interfacial Tensions“. In: *Langmuir* 10.4 (1994), S. 1323–1328. ISSN: 0743-7463.
- [105] K. F. Gebhardt. *Grundlagen der physikalischen Chemie von Grenzflächen und Methoden zur Bestimmung grenzflächenenergetischer Probleme*. IGB, 1982.
- [106] Peter-Jürgen Sell und Dieter Renzow. „Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Pigmenten“. In: *Progress in Organic Coatings* 3.4 (1975), S. 323–348. ISSN: 03009440.
- [107] J. J. Jasper. „The Surface Tension of Pure Liquid Compounds“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.4 (1972), S. 841–1010. ISSN: 0047-2689.

- [108] R. J. Kerans und T. A. Parthasarathy. „Theoretical Analysis of the Fiber Pullout and Pushout Tests“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.7 (1991), S. 1585–1596. ISSN: 00027820.
- [109] Simon Haug. „Einfluss der anodischen Oxidation auf die Faser-Matrix-Anbindung und Mikrostruktur von carbonfaserverstärkten Verbundkeramiken entlang der Herstellungsrouten mittels Flüssigsilizierung“. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2016.
- [110] Mario Löffler. „Untersuchung der Faser-Matrix-Anbindung von plasmabehandelten Carbonfasern in duroplastischen Faserverbundwerkstoffen mittels des Einzelfaser-Push-out Versuchs“. Masterarbeit. Augsburg: Universität Augsburg, 2017.
- [111] J. Moosburger-Will u. a. „Influence of partial cross-linking degree on basic physical properties of RTM6 epoxy resin“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 52 (2013), S. 4338–4346. ISSN: 00218995.
- [112] M. Greisel u. a. „Influence of residual thermal stress in carbon fiber-reinforced thermoplastic composites on interfacial fracture toughness evaluated by cyclic single-fiber push-out tests“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 66 (2014), S. 117–127.
- [113] J. Jäger u. a. „Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 71 (2015), S. 157–167.
- [114] J. F. Evans und T. Kuwana. „Introduction of functional groups onto carbon electrodes via treatment with radio-frequency plasmas“. In: *Analytical Chemistry* 51.3 (1979), S. 358–365. ISSN: 0003-2700.
- [115] J. E. Klemberg-Sapieha u. a. „Dual-frequency N₂ and NH₃ plasma modification of polyethylene and polyimide“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 9.6 (1991), S. 2975–2981. ISSN: 0734-2101.
- [116] P. Karen, P. McArdle und J. Takats. „Comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Recommendations 2016)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 88.8 (2016), S. 122. ISSN: 1365-3075.
- [117] A. L. Allred. „Electronegativity values from thermochemical data“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 17.3-4 (1961), S. 215–221. ISSN: 00221902.
- [118] M. Bauer u. a. *Surface Aging of Carbon Fibers Activated by Anodic Oxidation: Influence on Surface Energy and Surface Chemistry: ECCM 18*. Athen, 2018.

-
- [119] G. R. Palmese und R. L. McCullough. „Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems“. In: *The Journal of Adhesion* 44.1-2 (2006), S. 29–49. ISSN: 0021-8464.

Danksagung

Eine Arbeit von diesem Umfang wäre unmöglich ohne die Mitwirkung vieler. Besonders herausstellen und meinen Dank aussprechen möchte ich hier:

Herrn Prof. Dr. S. Horn, der mir die Promotion an seinem Lehrstuhl ermöglicht hat. Mit seinen hilfreichen Anregungen und den intensiven fachlichen Diskussionen hat er wichtige Impulse für die vorliegende Arbeit gegeben. Vielen Dank zudem für die Erstellung des Erstgutachtens!

Herrn Prof. Dr. M. Heine, der das Zweitgutachten übernommen hat.

Frau Dr. Judith Moosburger-Will, die mit ihrer Betreuung bei großen und kleinen, fachlichen und organisatorischen Fragen und bei der Richtungsfindung der Arbeit beteiligt war. Auch für die Korrektur dieser Arbeit herzlichen Dank!

Den Mitarbeitern des Festkörperchemie-Lehrstuhls, in deren Labor die Plasmakammer steht, für die unkomplizierten Absprachen und Hilfe bei allfälligen Reparatur- und Instandsetzungsarbeiten.

Meinem Masteranden Mario Löffler für die Anfertigung der Einzel-faser-Push-Out-Messungen im Rahmen seiner Masterarbeit und darüber hinaus.

Den Kollegen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für das kollegiale Klima, vor allem Nadja Anderle, die für mich auf einen gesunden Füllstand meiner Teetasse geachtet hat.

Den Freunden, die ich in Augsburg kennen lernen durfte und die die Zeit hier abwechslungsreich gemacht haben.

Meinem Partner Oliver für die Ermutigung und Beratung in diversen strategischen Überlegungen und seine Korrekturen und meinem Bruder Johannes, der sich auch als Testleser betätigt hat. Meinen Eltern, die für mich da sind, wenn ich eine Auszeit brauche.