OPEN ACCESS
OPUS AUGSBURG

Universität Augsburg
Universitätsbibliothek

Strukturanalyse der Oberfläche und des Volumens von Polyacrylnitril-basierten Fasern

Christina Kunzmann

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Kunzmann, Christina. 2020. "Strukturanalyse der Oberfläche und des Volumens von Polyacrylnitril-basierten Fasern." Augsburg: Universität Augsburg.

Nutzungsbedingungen / Terms of use: **licgercopyright**

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under th conditions:
Deutsches Urheberrecht
Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:
https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/



Strukturanalyse der Oberfläche und des Volumens von Polyacrylnitril-basierten Fasern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von
Christina Kunzmann

Augsburg, August 2019

Universität
Augsburg
University

Erstgutachter:	Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter:	Prof. Dr. M. Kupke

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2019

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis V
1 Einleitung 1
2 Grundlagen 5
2.1 Herstellung von Polyacrylnitril-basierten Fasern 5
2.1.1 Synthese von Polyacrylnitril 5
2.1.2 Herstellung von Polyacrylnitrilfasern 6
2.1.3 Stabilisierung und Carbonisierung von Polyacrylnitrilfasern 8
2.1.4 Oberflächenbehandlung und Beschichtung der Carbonfaser 9
2.2 Strukturelle Eigenschaften von Polyacrylnitril-basierten Fasern 10
2.2.1 Fasermorphologie 10
2.2.2 Grundlagen der Kristallisation von Polymeren 17
2.2.3 Kristallisation in Polyacrylnitril-basierten Fasern 20
2.3 Einfluss des strukturellen Aufbaus auf die Eigenschaften von Polyacrylnitril-basierten Fasern 26
3 Methoden zur Faser-Charakterisierung 31
3.1 Rasterkraftmikroskopie 31
3.1.1 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops 31
3.1.2 Erhöhung der Auflösung durch die Wahl einer geeigneten Spitze 33
3.1.3 Rauheitsbestimmung 38
3.2 Elektronenmikroskopie 39
3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie 39
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie 41
3.3 Röntgendiffraktometrie 41
3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 43
3.5 Mechanische Prüfung 43

4 Experimentelles ... 45

4.1 Faserproben ... 45
4.2 Reinigung der Faseroberfläche ... 47
4.3 Anodische Oxidation von Carbonfasern ... 52
4.4 Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie ... 52
4.5 Kristalline Eigenschaften der verwendeten Polyacrylnitrilfasern ... 54
4.6 Bestimmung der Querschnittsfläche und des Durchmessers ... 55
4.7 Mechanische Kennwerte ... 58

5 Oberflächenstruktur von Polyacrylnitril-basierten Fasern ... 61

5.1 Untersuchung der fibrillären Oberfläche ... 61

5.1.1 Fibrillenstruktur verschiedener Polyacrylnitrilfasern ... 61
5.1.2 Entwicklung der Fibrillenstruktur entlang eines industriellen Carbonfaserherstellungsprozesses ... 65

5.2 Untersuchung der Feinstruktur mittels hochauflösender Spitze der Rasterkraftmikroskopie ... 67

5.2.1 Feinstruktur verschiedener Polyacrylnitrilfasern ... 67
5.2.2 Feinstruktur entlang eines industriellen Carbonfaserherstellungsprozesses ... 76
5.2.3 Untersuchung der Feinstruktur von Carbonfasern unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften ... 82

6 Volumenstruktur von Polyacrylnitril-basierten Fasern ... 93

6.1 Untersuchungen der Feinstruktur des Volumens entlang eines industriellen Carbonfaserherstellungsprozesses ... 93

6.1.1 Feinstruktur in Faserquerschnitten ... 93
6.1.2 Feinstruktur in Faserlängsschnitten ... 100

6.2 Fibrillenstruktur im Faservolumen ... 103

6.2.1 Separation der Fibrillen von Polyacrylnitrilfasern mittels Ultraschallbad ... 104
6.2.2 Untersuchung der Fibrillen von technischer Polyacrylnitrilfaser aus dem Separationsprozess mittels Rasterelektronenmikroskop ... 105

6.2.3 Untersuchung der Feinstruktur separierter Fibrillen mittels Rasterkraftmikroskop 109
6.2.4 Untersuchung der separierten Fibrillen mittels Transmissionselektronenmikroskop 112
6.2.5 Vergleich der Fibrillenstruktur im Faservolumen unterschiedlicher Polyacrylnitrilfasern 114
7 Modellvorstellung für die Strukturbildung Polyacrylnitril-basierter Fasern 117
8 Zusammenfassung und Ausblick 121
Referenzen 127
Abbildungsverzeichnis 143
Tabellenverzeichnis 147
Publikationen und Konferenzbeiträge 149
Danksagung 151

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
CF	Carbonfaser
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EBD	Elektronenstrahlverdampfung (Electron Beam Deposition)
HT	Hochtemperatur
H_2O	Wasser
LT	Niedertemperatur
MEK	Methylethylketon = Butanon
MeOH	Methanol
NH_4HCO_3	Ammoniumhydrogencarbonat
oxPAN	oxidiertes Polyacrylnitril
OF	Oberfläche
PAN	Polyacrylnitril
R_a	mittlere Rauheit
rel	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskop (X-ray Photoelectron Spectroscope)
XRD	Röntgendiffraktion (X-ray Diffraction)

1 Einleitung

Das Einsatzgebiet von Fasern aus Polyacrylnitril entwickelte sich über mehrere Jahrzehnte von einer rein textilen Anwendung zum hochtechnischen Edukt für Carbonfasern im Bereich der Faserverbundmaterialien, welche als neue Werkstoffe in innovativen Leichtbaukonzepten zunehmend Anwendung finden. Carbonfasern besitzen aufgrund ihrer geringen Dichte ein geringes Gewicht und weisen gleichzeitig durch ihre graphitähnliche Struktur in Faserlängsrichtung eine hohe Zugfestigkeit und ein hohes Elastizitätsmodul in diese Richtung auf, so dass Carbonfasern als verstärkende Fasern für Faserverbundmaterialien verwendet werden. Die umgebende Matrix, in welche die Fasern in Verbundmaterialien eingebettet sind, bindet die Fasern in der gewünschten Form und überträgt und verteilt die Spannungen im Werkstoff. Durch diesen Strukturaufbau führt ein Fehler im Material nicht sofort zum Versagen des ganzen Bauteils. Carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) überzeugen beispielsweise durch hohe Zug- und Biegefestigkeiten, einem hohen E-Modul, ein geringes Gewicht sowie eine hohe chemische Beständigkeit und werden in der Fertigung von Bauteilen in den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie, Sport- und Medizintechnik und im Energiesektor eingesetzt.[1–4]

Die Eigenschaften der Carbonfasern spielen dabei für die Faserverbundeigenschaften eine entscheidende Rolle und resultieren aus der Mikrostruktur und deren Orientierung innerhalb der Faser. Deshalb kommen großtechnisch nur Carbonfasertypen zum Einsatz, deren Ausgangsmaterialen reproduzierbar hohe Materialkennwerte der resultierenden Carbonfasern ergeben. Relevant sind hierfür Fasern auf der Basis von Polyacrylnitril oder Pech.[2, 5, 6] Pech-basierte Carbonfasern haben einen hohen Grad an orientierten graphitischen Strukturen, so dass sie sich insbesondere durch eine hohe Steifigkeit und eine thermische sowie elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Im Unterschied zu Polyacrylnitril-basierten Carbonfasern erreichen sie geringere Festigkeitswerte. [5, 7–9] Pech-basierte Carbonfasern finden aufgrund höherer Produktionskosten Anwendung im Hochleistungsbereich, wie beispielsweise der Raumfahrt, und nehmen nur einen geringen Prozentanteil der eingesetzten Carbonfasern ein. Durch die geringeren Produktionskosten sowie die erreichbare hohe Festigkeit haben 98 % der verwendeten Carbonfasern Polyacrylnitril als Ausgangsmaterial.[2]

Für die Carbonfaserherstellung werden die Polyacrylnitrilfasern als Präkursor im Wesentlichen in zwei Schritten thermisch behandelt. Die Fasern werden zuerst

durch eine Oxidation in eine thermisch stabilisierte Faser überführt und anschließend unter inerter Atmosphäre carbonisiert.[10] Die Qualität der resultierenden Carbonfaser ist hierbei stark abhängig von der Qualität der Präkursorfaser.[11] Es wurden intensive Entwicklungsarbeiten im Bereich der Polyacrylnitril-Faserherstellung sowie der Prozessierung zur Carbonfaser durchgeführt, so dass heute ein breites Angebot an Polyacrylnitril-basierten Carbonfasern mit unterschiedlichen mechanischen Kennwerten auf dem Markt vorhanden ist.[12] Die Optimierung der Eigenschaften von Carbonfasern steht aufgrund der Entwicklung neuer Anwendungsbedingungen und Werkstoffe jedoch weiterhin im Fokus der Forschung und Wissenschaft. Um die Qualität der resultierenden Carbonfaser effektiv zu verbessern, besteht das Interesse die Eigenschaften von Präkursorfasern und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern umfassend zu untersuchen.[13] Hierbei ist ein Ansatzpunkt die Charakterisierung der Struktur von Polyacrylnitril-Fasern auf der Oberfläche und im Volumen, deren Entwicklung entlang der Carbonfaserherstellung und der Einfluss dieser Polyacrylnitril-Fasermerkmale auf die mechanischen Kennwerte. Die Oberfläche ist für die Anbindung der resultierenden Carbonfaser an die umgebende Matrix im Faserverbund von Bedeutung. Neben chemischen Bindungen durch funktionelle Gruppen spielt die Rauheit der Oberfläche bei der mechanischen Verzahnung von Faser und Matrix ebenfalls eine wichtige Rolle. Der Aufbau und die Struktur des Faservolumens sind essenziell für die mechanischen Kennwerte. Ein wichtiges Kriterium für eine gute Fasereigenschafft ist eine geringe Defektdichte der Faser. Defektstrukturen führen zu frühem mechanischem Versagen und mindern die Zugfestigkeit der Faser. Für die Qualität der Faser sind dabei sowohl Strukturen auf der Oberfläche sowie im Volumen der Faser wichtig.[11]

Ziele der Arbeit

Im Fokus dieser Arbeit steht die strukturelle Untersuchung verschiedener Polyacrylnitril-basierter Fasern, die alle aus großtechnischen Anlagen entnommen sind. Hierbei sollen sowohl die Struktur der Faseroberfläche durch moderne, hochauflösende Analytikmethoden charakterisiert als auch neue Einblicke in den strukturellen Aufbau des Faservolumens gegeben werden. Die Untersuchung der Faserstruktur soll dabei zum Verständnis der Faserbildung und der Entwicklung des mikrostrukturellen Aufbaus beitragen.

Der erste Teil der Arbeit untersucht die Oberflächenstruktur von Polyacrylnitril-basierten Fasern mittels Rasterkraftmikroskopie. Da werksbedingt die Faseroberfläche mit einer Beschichtung vorliegt, ist für die Untersuchung der Oberfläche eine Reinigung nötig. Es werden daher Versuchsreihen zur Oberflächenreinigung für Polyacrylnitrilfasern sowie für Fasern aus der Stabilisierungs- und Carbonisierungsreihe angelegt. Für die Erfassung der fibrillären Oberflächenstruktur werden zuerst drei verschiedene Typen von Polyacrylnitrilfasern charakterisiert und miteinander verglichen. Dabei handelt es sich um Fasern aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen, die im technischen und textilen Bereich eingesetzt werden. Es wird weiterhin die Entwicklung der Fibrillenstruktur einer technischen Polyacrylnitrilfaser entlang des Herstellungsprozesses zur Carbonfaser untersucht. Hierfür stehen Fasern sowohl nach verschiedenen Stabilisierungsschritten als auch nach der Carbonisierung im Niedertemperatur- und im Hochtemperaturofen zur Verfügung. Die entsprechenden Fasern sind aus einer industriellen Carbonfaserproduktionsanlage entnommen und bilden eine Versuchsreihe. Während sich der Teil des Kapitels mit der mikroskopischen Untersuchung der Fibrillen auf der Oberfläche befasst, wird im zweiten Teil diese fibrilläre Oberflächen durch den Einsatz einer sehr hochauflösenden Sonde des Rasterkraftmikroskops auf weitere Strukturen im Nanometerbereich untersucht. Zusätzlich werden die Eigenschaften dieser sogenannten Feinstruktur von fünf Typen von Carbonfasern mit unterschiedlichen mechanischen Kennwerten erfasst und korreliert. Für diese Gegenüberstellung werden kommerzielle Carbonfasern auf der Basis von Polyacrylnitril herangezogen.

Im zweiten Teil der Arbeit liegt der Fokus auf der strukturellen Untersuchung des Faservolumens. Die Fasern aus der Carbonisierungsreihe werden mittels Quer- und Längsschnitten auf die Nanostrukturen des Volumens hin untersucht, um eine Korrelation mit der Feinstruktur an der Oberfläche zu schaffen. Zudem werden zur Darstellung des fibrillären Charakters im Faservolumen die drei zur Verfügung stehenden Polyacrylnitril-Fasertypen in ihre Fibrillen separiert. Die Untersuchungen umfassen dabei die Analyse der strukturellen Eigenschaften mittels mikroskopischer Analytik, wie der Rasterkraftmikroskopie, der Rasterelektronenmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse aus dieser Arbeit wird abschließend ein erweitertes Strukturmodell für Polyacrylnitrilfasern vorgestellt, welches die nano- und mikroskaligen Strukturen sowohl der Oberfläche als auch die des Volumens berücksichtigt.

2 Grundlagen

2.1 Herstellung von Polyacrylnitril-basierten Fasern

2.1.1 Synthese von Polyacrylnitril

Aus chemischer Sicht ist Polyacrylnitril (PAN) ein Makromolekül, welches aus vielen kovalent gebundenen monomeren Einheiten von Acrylnitril besteht. Die Herstellung von PAN erfolgt meistens mittels Polymerisation von Acrylnitril in Lösung oder in Suspension.[4, 10] Bei der Lösungsmittelpolymerisation wird ein Lösungsmittel gewählt, in dem sowohl das eingesetzte Acrylnitril als auch das entstandene PAN löslich sind. Als Lösungsmittel eignen sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den stark polaren Nitrilgruppen stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAc), oder auch wässrige Lösungen von Zinkchlorid, Natriumthiocyanat und Salpetersäure.[2, 14] Der Vorteil der Lösungsmittelpolymerisation liegt in der direkten Weiterverwendbarkeit der resultierenden Polymerlösung als Spinnmasse für das Nassspinnen zur PAN-Faser, welches in Kapitel 2.1.2 erläutert wird. Jedoch müssen Reste vom Monomer oder entstandene Nebenprodukte vor dem Spinnen entfernt werden. Die Suspensionspolymerisation liefert hingegen eine sehr hohe und reine Ausbeute von PAN, da PAN bei der wasserbasierten Umsetzung aufgrund seiner Unlöslichkeit in Wasser ausfällt und abfiltriert werden kann. Das Polymer kann dabei als feines Pulver gewonnen werden. Als Mechanismus der Polymerisation ist die radikalische Initiierung in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

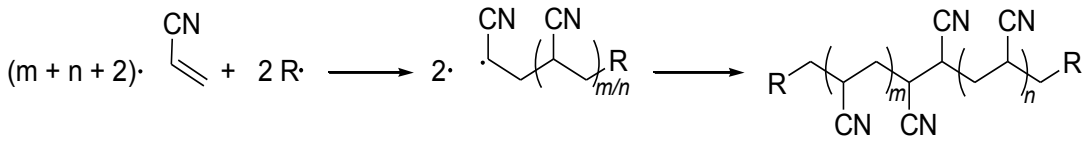


Abbildung 1: Radikalische Polymerisierung von Acrylnitril.

Bei der radikalischen Polymerisation erfolgt der Kettenstart durch den Angriff eines Radikals auf die Doppelbindung des Monomers Acrylnitril. Durch das Aufbrechen der

Pi-Bindung geht das Radikal mit dem Monomer eine kovalente Bindung ein, welches durch das freie Elektron selbst zum Radikal wird. Ein erneuter Angriff auf ein weiteres Monomer führt zum Wachstum der Kette. Diese radikalische Addition kann durch Rekombination zweier Radikale oder eine Disproportionierungsreaktion beendet werden.

Für eine hohe Qualität von PAN-Fasern ist es wichtig, dass das eingesetzte Polymer eine möglichst hohe Molmasse besitzt, welche durch eine hohe Kettenlänge erreicht wird.[15] Üblich sind für solche Anwendungen Molmassen mit einem M_w von 120000-260000 g/mol.[16] In der Industrie erfolgt die Polymerisation unter Zugabe von Comonomeren, welche die weiteren Verarbeitungseigenschaften beeinflussen.[17, 18] Beispielsweise werden Methylacrylat und Methylmethacrylat als Weichmacher eingesetzt, um die Spinnbarkeit der Faser zu verbessern. In der PAN-Faser-Herstellung für textile Anwendungen werden chemische Binder wie Vinylacetat zum Färben miteingebracht. Bei der technischen PAN-Faser hingegen sollen die zugegebenen Copolymere die Reaktivität des PANs beeinflussen und für eine Quervernetzung während der thermischen Behandlung sorgen.[18] Hierbei ist in der Literatur der Einsatz von Itaconsäure und Methacrylsäure zu finden. Durch Einsatz dieser Copolymere wird der Beginn der an Luft stattfindenden und stark exotherm ablaufenden Reaktionen zu niedrigeren Temperaturen verschoben und die Exothermie verringert.

2.1.2 Herstellung von Polyacrylnitrilfasern

PAN wird in der Faserindustrie zu Endlosfasern, sogenannten Filamenten, durch Lösungsmittelspinnen gesponnen.[19] Das Lösungsmittelspinnen wird unterteilt in die Prozesse des Nass- und des Trockenspinnens sowie des Luftspalt-Spinnens. Im CFK Bereich sind ausschließlich Carbonfasern (CF) im Einsatz, deren polymere Präkursorfasern aus dem Nassspinnen gewonnen werden.[10] Die in dieser Arbeit verwendeten Fasern sind alle im Nassspinnverfahren hergestellt, so dass dieser Prozess genauer erläutert wird und in Abbildung 2 schematisch dargestellt ist.

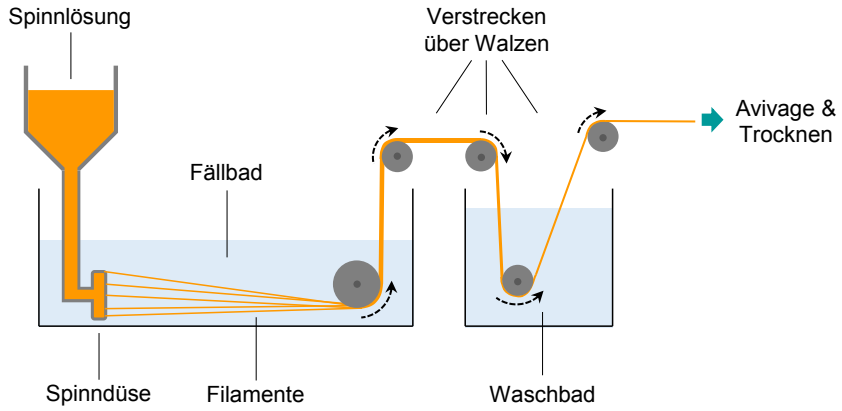


Abbildung 2: Nassspinnprozess von Polyacrylnitril.

Beim Nassspinnprozess wird das Polymer gelöst, diese Spinnlösung (15-30 wt% PAN) entgast und durch eine Spinndüse in ein Koagulationsbad extrudiert.[19] Als Lösungsmittel für PAN eignen sich sehr polare Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Zinkchlorid oder Natriumthiocyanat.[14] Über die Anzahl der Düsenöffnungen der Spinndüse wird die Größe des sich ergebenen Bündels, des sogenannten Rovings, bestimmt. Dabei sind eine Anzahl von 100-500000 Filamente pro Roving üblich, deren Nomenklatur ab 1000 Filamente mit 1K angegeben wird. [10]

Das Koagulationsbad dient zum Ausfällen des Polymers in einem Nichtlösungsmittel, welches jedoch mit dem Lösungsmittel der Spinnlösung mischbar ist. Beim Eintauchen in dieses Fällmittel bildet sich durch Ausfällen des Polymers an den Grenzflächen eine PAN-Membran, durch die das Nichtlösungsmittel in und das Lösungsmittel aus den gesponnenen Fäden diffundiert.[20] Dadurch reichert sich das Polymer in den Fäden an, und die Fasern werden durch die daraus entstehende Phaseninversion verfestigt.[21, 22] Bei diesem Prozess beeinflussen verschiedene Faktoren die Diffusionsrate, wie z. B. das Molekulargewicht des Polymers, die Viskosität und die Konzentration der Polymerlösung sowie die Temperatur und Zusammensetzung des Koagulationsbads. Die Diffusionsrate hat wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Struktur der gewonnenen Fasern, wie die Faserform oder die Homogenität innerhalb der Faser.[23–25]

Nach der Koagulation werden die Filamente verstreckt. Dabei wird die Vorzugsrichtung der Molekülketten in Faserrichtung erhöht und der Durchmesser der Faser verringert.[26] Anschließend durchlaufen die Filamente mehrere Waschbäder um das Lösungsmittel zu entfernen, bevor sie aviviert und getrocknet werden. Bei der

Avivierung wird die Oberfläche der Filamente mit einem polymeren Film versehen, der die Faser weicher, geschmeidiger und gleitfähiger macht.[19] Durch die geringere Reibung und die reduzierte statische Aufladung werden die nachfolgenden Prozesse der Fertigung und die Handhabung der Fasern erleichtert.

2.1.3 Stabilisierung und Carbonisierung von Polyacrylnitrilfasern

PAN ist ein teilkristalliner Thermoplast, dessen Schmelztemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Um eine thermische Umsetzung zur Carbonfaser zu ermöglichen, muss die Polymerfaser für die nachfolgende Carbonisierung unter hohen Temperaturen vorbehandelt werden, um eine temperaturstabile Faser zu erzeugen.[27, 28] Hierfür wird im Prozessschritt der Stabilisierung das Faserbündel an Luft bei Temperaturen von 200-300 °C umgesetzt. Durch die exotherm ablaufenden Reaktionen muss dieser Prozessschritt kontrolliert durchgeführt werden.[27] Die Farbe der ursprünglich weißen Polyacrylnitrilfasern ändert sich bei der Stabilisierung durch die Bildung von farbgebenden Verbindungen von gelb über rot-braun zu schwarz.[29] Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die Stabilisierungsreaktionen aufgrund der vielfältigen chemischen und physikalischen Strukturveränderungen nicht vollständig geklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Durch Reaktionen wie Oxidation, Zyklisierung, Dehydrierung und Vernetzung des Polyacrylnitrils entstehen N-haltige Leiterstrukturen, welche ähnlich zu dem von JOHNSON et al. präsentierten Strukturvorschlag sind, welcher in Abbildung 3 dargestellt ist.[27, 30–32]

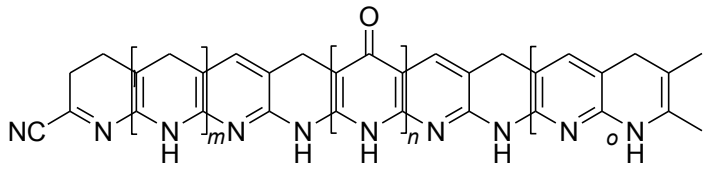


Abbildung 3: Leiterstruktur von stabilisierten PAN nach JOHNSON et al.[31]

Während der thermischen Stabilisierung ist ein physikalischer und chemischer Schrumpf der Faser zu beobachten. Der physikalische Schrumpf findet in einem Temperaturbereich von etwa 120-170 °C statt aufgrund von Relaxationsprozessen der vorher verstreckten Molekülketten. [2] Versuche haben gezeigt, dass die Qualität der resultierenden Carbonfaser gesteigert werden kann, wenn die Faser während des

Prozessschrittes der Stabilisierung verstreckt wird und dadurch der physikalische Schrumpf teilweise verhindert wird.[33] Das Verstrecken führt zur weiteren Orientierung der Molekülstruktur, wodurch die chemischen Reaktionen begünstigt werden.[34, 35] Der chemische Schrumpf erfolgt in Abhängigkeit von der Heizrate bei Umsetzungstemperaturen von 200-270 °C durch Vernetzungsreaktionen der Moleküle und den daraus resultierenden geringeren Abständen.

In der anschließenden Carbonisierung unter inerten Bedingungen wird die stabilisierte Faser in einem zweistufigen Prozessschritt zur Kohlenstofffaser pyrolysiert, so dass graphitähnliche Strukturen in der Faser entstehen. Nach dem Durchlaufen eines Niedertemperaturofens mit Temperaturen bis zu 600 °C nimmt mit zunehmender Temperatur im anschließenden Hochtemperaturofen der Kohlenstoffanteil der resultierenden Faser zu und die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffaser werden erhöht.[27, 36] Bei Endtemperaturen um die 1000-1600 °C werden hochfeste Carbonfasern (HT) erhalten, während Fasern zum Erreichen eines hohen E-Modul (HM) bei Temperaturen von bis zu 3000 °C graphitisiert werden.

2.1.4 Oberflächenbehandlung und Beschichtung der Carbonfaser

Durch die Graphitartige Struktur, welche nach der Carbonisierung und der Graphitisierung vorliegt, sind die Kohlenstoffatome an der Oberfläche der Faser weitgehend gesättigt, so dass die Fasern aufgrund von wenigen funktionellen Gruppen eine unpolare Oberfläche aufweisen. Dies führt zu einer sehr geringen Ankopplung an die polymere Matrix im Verbundsystem, was die mechanischen Eigenschaften stark verringert. Um gute Eigenschaften des Verbundwerkstoffs zu erhalten, ist eine starke Anbindung an das polare Harzsystem nötig.[37] Aus diesem Grund wird die Reaktivität der Oberfläche durch eine anschließende Behandlung gesteigert, indem polare Gruppen auf der Oberfläche der Faser erzeugt werden. Von Bedeutung für die Industrie ist hier die anodische Oxidation, bei der die Behandlung der Oberfläche elektrochemisch erfolgt.[38–40]

Um die Fasern für weitere Prozessschritte in der Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen zu schützen und zur einfacheren Handhabung, wird eine polymere Beschlichtung aufgebracht. Die in der CFK-Produktion verwendeten Harze basieren häufig auf Epoxiden, weshalb sich die Schlichte häufig ebenso aus einem polaren und epoxidhaltigen System zusammensetzt. Bei der Beschlichtung ist es wichtig, dass der

Auftrag gleichmäßig und dünn um jedes einzelne Filament aus dem Faserbündel erfolgt, um die Faser vollständig zu schützen.

2.2 Strukturelle Eigenschaften von Polyacrylnitril-basierten Fasern

2.2.1 Fasermorphologie

Die Eigenschaften der PAN-Fasern sowie der aus ihnen resultierenden Carbonfasern sind bestimmt durch deren strukturellen Aufbau. Einer der maßgebenden Prozessschritte für die Strukturbildung ist die Koagulation bei der Herstellung der PAN-Faser, die von vielen unterschiedlichen Parametern wie der Molmasse des Polymers, dem Anteil und der Art des Comonomers, der Viskosität und Konzentration der Polymerlösung oder der Temperatur und Zusammensetzung des Koagulationsbads abhängt, welche wiederum die Diffusionsrate beeinflussen.[24, 41, 42] Die Auswirkungen auf die resultierende Struktur und Kristallinität der PAN-Faser sind nach heutigem Stand der Literatur nicht umfassend geklärt. Die Kinetik und das Phasengleichgewicht spielen jedoch für die Morphologie der PAN-Faser eine wichtige Rolle.[24, 43] Durch den Eintritt der Spinnlösung in das Fällmittel (Nichtlösemittel) des Koagulationsbads kommt es zur Phaseninversion, bei der sich das gelöste Polymer verfestigt. Dabei ist der Mechanismus der Entmischung in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase ausschlaggebend für die äußere Erscheinung und die innere Struktur der Faser. In der Literatur wird die Änderung der Zusammensetzung für ein ternäres Polymer-Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-System mit einem isothermen Phasendiagramm beschrieben (siehe Abbildung 8), welches auf der kontinuierlichen Thermodynamik von Polymerlösungen basiert.[21, 22, 44]

Das Diagramm zeigt einen stabilen 1-Phasenbereich, der durch die Binodale vom 2-Phasenbereich abgegrenzt wird. Innerhalb des 2-Phasenbereichs gibt es eine weitere Unterteilung in den metastabilen Bereich zwischen der Binodalen und der Spinodalen und dem instabilen Bereich, der von der Spinodalen eingeschlossen ist. Die Binodale und Spinodale fallen am Kritischen Punkt zusammen. Die Phasentrennung in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase verläuft für jeden Bereich unterschiedlich. Im metastabilen Bereich oberhalb des kritischen Punkts (Bereich 1 in

Abbildung 4) separiert sich die polymerarme Phase als kleine Tröpfchen aus Lösungs- und Fällmittel in der polymerreichen Phase, so dass eine poröse, zellulare Struktur resultiert. Unterhalb des kritischen Punktes (Bereich 3 in Abbildung 4) verhalten sich die Phasen invers und die polymerreiche Phase scheidet sich als kleine Polymerpartikel mit runder Form ab. Führt der Lösemittel-Nichtlösemittel-Austausch in den instabilen Bereich (Bereich 2 in Abbildung 4), findet die Phasentrennung als sogenannte spinodale Entmischung statt und es bilden sich bikontinuierliche Strukturen aus. Aufgrund von starken Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel mit dem Nichtlösungsmittel diffundiert das Lösungsmittel schneller aus der polymerreichen Phase heraus, als das Nichtlösungsmittel hinein. Dadurch reichert sich die polymerreiche Phase an und es können physikalische Wechselwirkungen zwischen den Molekülketten des Polymers auftreten, welche zur Verfestigung der polymerreichen Phase führen. Für das Aussehen und die Größe der Polymerstrukturen ist nicht nur der jeweilige Entmischungsvorgang, sondern auch der Zeitpunkt des Verfestigens verantwortlich, da aufgrund von Wachstumsprozessen die Porosität oder die Partikelgröße zunehmen können. In der Literatur von Witte et al. wird berichtet, dass nach dem Verfestigen sogar zwei dieser Strukturtypen im gleichen polymeren Material beobachtet werden konnten. [21]

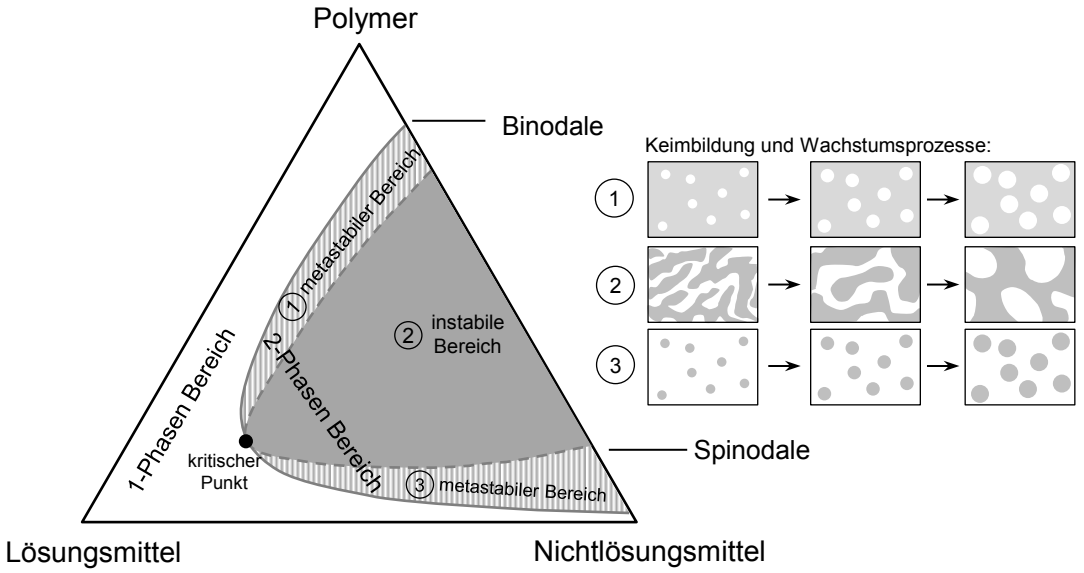


Abbildung 4: Schematisches isothermes Phasendiagramm von ternären Polymer-Lösemittel-Nichtlösungsmittel-Systemen. Nach [45].

Die beschriebene Entmischung und Phaseninversion startet bei der Faserherstellung an der Oberfläche der Spinnfäden beim Eintauchen in das Koagulationsbad. Durch den direkten Kontakt mit dem Nichtlösungsmittel bildet sich eine Membran an der Oberfläche aus, durch welche das Nichtlösemittel weiter in das Faserinnere hinein und das Lösungsmittel aus der polymerreichen Phase heraus diffundiert. Hohen Diffusionsraten des Lösungsmittels aus der Faser können zur Abgrenzung der Membran als Haut nah vom flüssigen Kern führen. Dominiert diese gegenüber der Diffusion des Lösungsmittels in die Faser, kann es zum Kollaps der runden Fasern kommen, wodurch sich ein nierenförmiger Faserquerschnitt ausbildet.[24, 46] Dieses charakteristische Strukturmerkmal bleibt während allen weiteren Prozessschritten einschließlich der Carbonisierung erhalten.[2, 4, 47, 48] Nicht runde Querschnitte besitzen inhomogenere chemische und physikalische Eigenschaften, weshalb Präkursorfasern mit rundem Querschnitt bevorzugt werden.[24, 47]

Durch das Herausdiffundieren des Lösungsmittels aus der polymerreichen Phase, reichert sich diese an, verfestigt sich und bildet die Matrix der Faser.[20, 21] Durch die anschließenden Wasch- und Trocknungsschritte wird das Lösungsmittel-Nichtlösemittel-Gemisch entfernt, wodurch Hohlräume gebildet werden.[21, 49] In welchen Bereich der zugrunde liegende Weg bei der Phaseninversion von PAN-Fasern führt, ist stark abhängig von den Herstellungsbedingungen. Im Falle einer spinodaler Entmischung entstehen allgemein größere Poren als bei der Phasentrennung im binodalen Bereich. Wachstumsprozesse führen zudem zu einer Vergröberung der jeweiligen Struktur, wodurch ebenfalls größeren Poren gebildet werden können. Poren stellen Fehlstellen innerhalb der Faser dar und mindern die Festigkeit, weshalb möglichst wenige und kleine Poren in der Faserherstellung bevorzugt werden. Aus diesem Grund ist die Feineinstellung der Parameter des Koagulationsbads ein wichtiges Kriterium in der Produktion, um eine gut strukturierte und qualitativ hochwertige Faser zu erhalten.

Direkt nach dem Koagulieren werden die Fasern über mehrere Schritte entlang der Faserachse verstreckt. Das Verstrecken hat dabei große Auswirkungen auf die Struktur der Faser, da sich aus der Matrixstruktur des porösen Netzwerks Fibrillen bilden, die durch die entstandenen Hohlräume abgegrenzt sind (siehe Abbildung 5).[24, 47] Die Fibrillen orientieren sich durch die Streckung vorzugsweise entlang der Faserachse und sind charakteristisch für PAN-basierte Fasern.

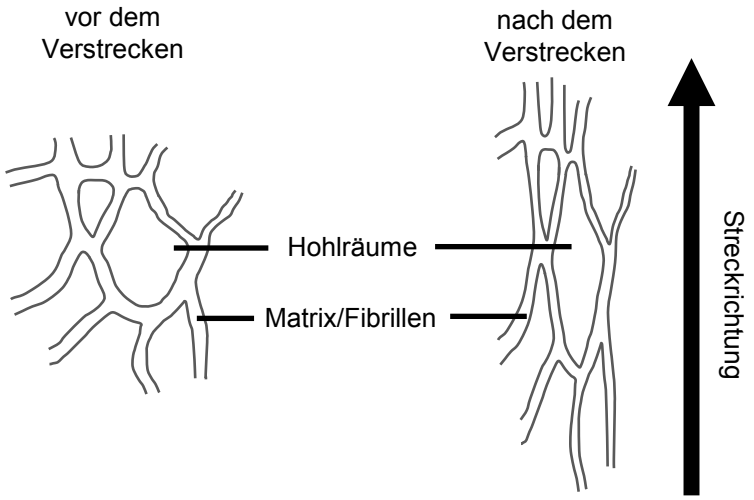


Abbildung 5: Schematische Abbildung der Netzwerkstruktur und der Fibrillenbildung einer PAN-Faser a) vor und b) nach dem Strecken entlang der Faserachse. Nach [4, 47].

In der Literatur werden Fibrillen von PAN-Fasern mit einem Durchmesser von 5-400 nm beschrieben.[47, 50–54] Unterschiede in der Polymerisation, dem Spinnprozess, dem Verstrecken oder anderen Produktionsbedingungen haben Einfluss auf die Fibrillenbildung und können den Durchmesser verändern. In der Literatur wird zudem eine Hierarchie der Fibrillenstruktur in der Faser diskutiert, in der ein größeres Fibrillenbündel teils als Makro-Fibrille bezeichnet wird, welches sich in dünne Mikro-Fibrillen unterteilen lässt.[43, 50, 51, 53, 55] Die Nomenklatur ist dabei nicht einheitlich in der Literatur verwendet. So werden in Ref. [43] Fibrillen mit einem Durchmesser von 7-12 nm als Mikro-Fibrillen und die Fibrillenbündel mit 1-2 µm als Makro-Fibrillen bezeichnet, während in Ref. [50] die PAN-Faser in drei Kategorien unterteilt wird. Hiernach bestehen Makro-Fibrillen von 3-4 µm Durchmesser aus Fibrillen mit 300-400 nm Durchmesser, die sich wiederum sich in 15-45 nm breite Mikrofibrillen unterteilen lassen.[50] Nach dem Modell von WANG et al., das schematisch in Abbildung 6 gezeigt ist, kann eine Fibrille mit einem Durchmesser von etwa 450 nm in mehrere dünne Mikrofibrillen von etwa 200 nm Durchmesser unterteilt werden.[53] Dieses Modell beruht auf Separationsversuchen, bei denen PAN-Fasern im Ultraschallbad mit unterschiedlichen Parametern von Zeit und Lösungsmittelkonzentration geätzt werden und sich dabei die Fibrillen schichtartig von der Faser ablösen.[52, 53] Die Hohlräume zwischen den Fibrillen werden als schwache Bindungsstellen gesehen,

an denen Lösungsmittel eindringen kann, so dass die Fibrillen gespreizt und voneinander separiert werden.[51, 56–61]

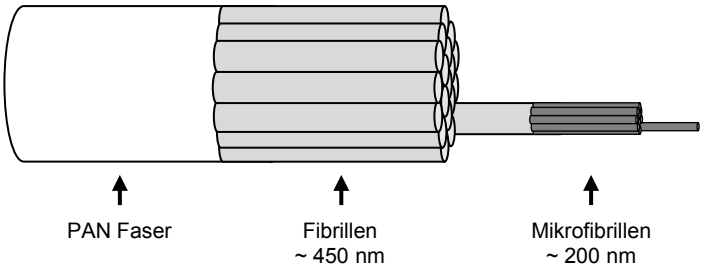


Abbildung 6: Model der Fibrillen in einer PAN-Faser nach WANG et al.[53]

Die Fibrillen an der Oberfläche geben der Faser eine geriffelte Textur, welche in den Bildern des Rasterelektronenmikroskops zu sehen ist (Abbildung 7). Der fibrilläre Charakter der Fasern bleibt entlang des Produktionsprozesses, d.h. sowohl nach der Stabilisierung als auch der Carbonisierung, erhalten.[62] Untersuchungen von QIAN et al. ergaben, dass die Anzahl der Fibrillen während der Stabilisierung abnimmt und die Fibrillen nach der Carbonisierung deutlicher hervortreten.[62] Es wurde angenommen, dass diese Strukturveränderung einhergeht mit der chemischen Umwandlung von Polyacrylnitril zur Leiterstruktur in der stabilisierten PAN-Faser. Diese Veränderung der Oberfläche konnte auch durch Rauheitsbestimmung erfasst werden. Die Rauheit nahm nach der Stabilisierung ab und stieg nach der Carbonisierung wieder an.[62] GUTMANN et al. beobachteten nur eine sehr kleine Änderung der Rauheit auf der Faseroberfläche entlang des Carbonisierungsprozesses und vermuteten, dass die Rauheit von der Präkursorfaser bestimmt wird.[63]

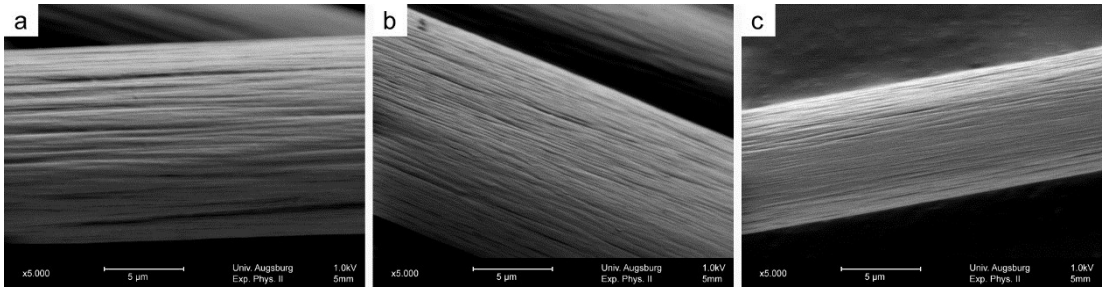


Abbildung 7: REM Aufnahmen von (a) PAN-, (b) oxidierten PAN- und (c) Carbonfasern bei 5000-facher Vergrößerung.

Neben dem Mechanismus der Phasentrennung der Spinnlösung, durch den eine poröse Polymerstruktur erhalten wird, werden in der Literatur noch zwei weitere Möglichkeiten zur Bildung von Poren bei der Faserherstellung beschrieben. Solche Art Poren sind in den digitalmikroskopischen Aufnahmen von PAN-Fasern in Abbildung 8 zu sehen. Abbildung 8a zeigt PAN-Fasern nach dem Koagulationsbad, deren Faserachse vom linken zum rechten Bildrand verläuft (Pfeil). Innerhalb der Fasern ist eine Vielzahl von großen Hohlräumen mit Durchmessern von 6 - 15 µm zu sehen. Blasen, die als runde oder ovale und eingeschlossene Hohlräume ähnlich wie in Abbildung 8a am rechten Rand (orange Markierung) zu sehen sind, entstehen durch Gasbläschen, welche in der Polymerlösung der Spinnmasse bereits vor dem Spinnen vorhanden sind.[64] Die tropfenförmigen Hohlräume (grüne Markierung) in der Abbildung entstehen hingegen während des Spinnens im Koagulationsbad durch ein erhöhtes Eindringen der Flüssigkeit des Fällbads.[47] Die Ursache für das Eindringen wird in der Literatur auf Störstellen in Spinnlöchern der Spinndüse zurückgeführt, wodurch Schwachstellen auf den Spinnfäden entstehen. Beim anschließenden Streckprozess kann beobachtet werden, dass sich beide Formen von makroskopischen Hohlräumen in Streckrichtung verzerren (Abbildung 8b), so dass sie dünn und lang werden (Abbildung 8c). Bleibende Hohlräume mindern die mechanischen Kennwerte, weshalb die am Ende der Herstellung resultierende Polyacrylnitrilfaser frei von Blasen sein sollte. Durch ein Entgasen der Spinnlösung vor dem Spinnen sowie ein optimiertes Verstrecken der Spinnfäden können diese Hohlräume vermieden oder entsprechend verjüngt werden, so dass sie am Ende der Produktion keinen nennenswerten Durchmesser besitzen und in der optischen Mikroskopie nicht mehr nachweisbar sind (Abbildung 8d).

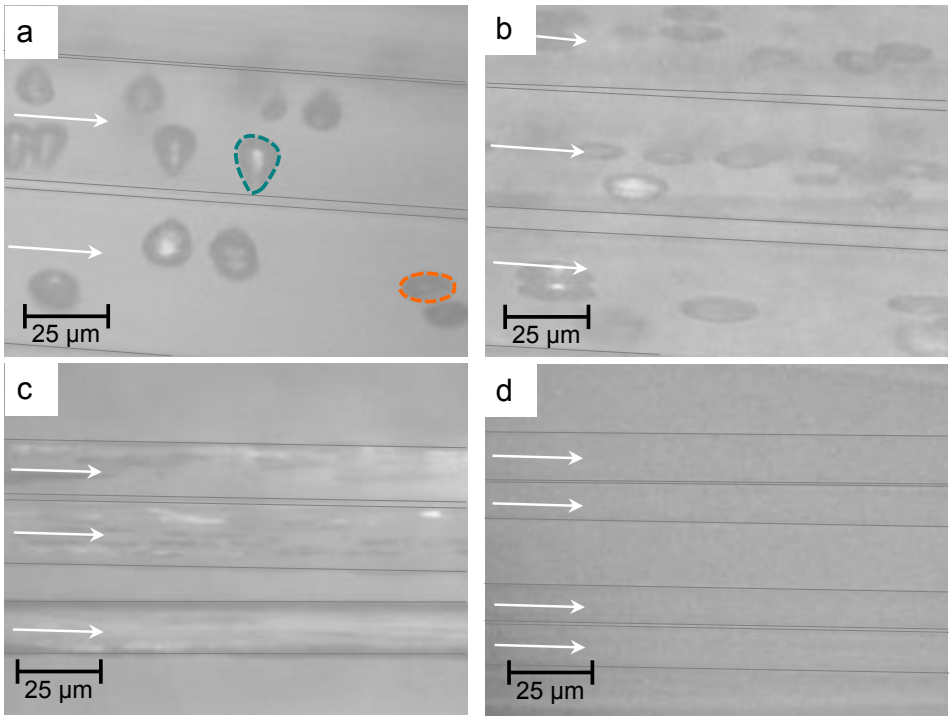


Abbildung 8: Mikroskopische Aufnahmen von PAN-Fasern a) nach der Koagulation, b)+c) nach verschiedenen Streckprozessen und d) nach Abschluss des Produktionsprozesses.

Durch das Verstrecken während des gesamten Produktionsprozesses wird die Faserstruktur orientiert und der Faserdurchmesser verkleinert sich. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, haben die Fasern nach der Koagulation einen Durchmesser von etwa 50 µm. Dieser hat sich nach dem Verstrecken etwa halbiert und bis zur fertigen Präkursorfaser auf ungefähr 15 µm verkleinert. Während des Stabilisierungsschritts unterliegt die Faser durch die ablaufenden chemischen Reaktionen einem weiteren Schrumpf, so dass der Faserdurchmesser sich auf etwa 10 µm reduziert. Durch die anschließende Carbonisierung nimmt der Durchmesser weiter ab und man erhält Carbonfasern von etwa 5-7 µm Durchmesser.[27, 65]

Während sich der Faserdurchmesser verkleinert, nimmt die Dichte der Faser entlang der Prozesskette zu. PAN-Fasern haben eine typische Dichte von 1,18 g/cm^3. Durch die Stabilisierung erhöht sich die Dichte auf etwa 1,40 g/cm^3.[66, 67] Die Dichte von Carbonfasern hängt von deren Kohlenstoffgehalt und Kristallinität ab und variiert je nach Fasertyp. Die Werte der Dichte beginnen bei etwa 1,75 g/cm^3 für

hochfeste Carbonfasern und gehen bis über 1,90 g/cm^3 für graphitisierte Fasern. Der Gehalt des Kohlenstoffs in der Faser kann durch die Endtemperatur beeinflusst werden. Je höher die Temperatur im Carbonisierungsverfahren, desto höher der Kohlenstoff-Anteil der resultierenden Faser.

2.2.2 Grundlagen der Kristallisation von Polymeren

Die makroskopischen und physikalischen Eigenschaften eines Polymers resultieren aus den Wechselwirkungen der Polymerketten und deren Anordnung zueinander. Bei Thermoplasten wechselwirken die Polymerketten über intermolekulare Bindungen.[68] Ein solcher Festkörper kann in seiner Struktur der Polymerketten kristallin, teilkristallin oder amorph vorliegen. Die Molekülketten von amorphen Polymeren besitzen keine Fernordnung.[69] Das bedeutet, die langen Ketten der Moleküle liegen ungeordnet als Knäuel vor und sind miteinander verschlauft (Abbildung 9 links).[70] Um zu kristallisieren, müssen sich die Moleküle entschlaufen und sich regelmäßig zueinander mit gleichbleibendem Abstand anordnen. Eine perfekt regelmäßige Kristallstruktur findet man in polymeren Einkristallen, wie beispielweise auch für PAN, die unter idealen Bedingungen im Labor hergestellt werden können.[71–73] Die dafür notwendige Entschlaufung und Kettenstreckung erschweren jedoch die Bildung einer perfekten kristallinen Struktur, so dass außerhalb idealer Laborbedingungen meist eine unvollständige Kristallisation erfolgt. Folglich bildet sich eine teilkristalline Struktur aus, in der die kristallinen Bereiche in einer amorphen Umgebung liegen. Diese Modellvorstellung wird als Zweiphasenmodel bezeichnet.[74, 75]

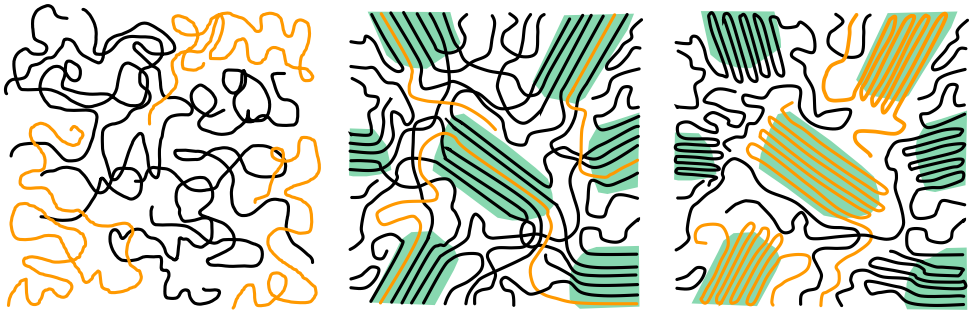


Abbildung 9: Schematische Modelle einer amorphen (links) und teilkristallinen Polymerstruktur mit Fransenkeimen (Mitte) und Faltungskeimen (rechts). Nach [70, 76].

Im teilkristallinen Zustand gehört eine Polymerkette meist sowohl einem kristallinen als auch einem amorphen Bereich an. Im Model der Fransenkeime (fringed micelle model) richten sich die Kettenabschnitte von verschiedenen Molekülketten parallel zueinander aus (Abbildung 9 Mitte).[75, 77, 78] In einem weiteren Modell der Kristallisation faltet sich eine einzelne Molekülkette regelmäßig und bildet einen Faltungskeim aus (chain-folding model), der in einer amorphen Umgebung liegt (Abbildung 9 rechts).[79] Durch das regelmäßige Falten bildet die Polymerkette kleine Kristallite, die durch das weitere Anlagern von gefalteten Molekülen aus der Polymerlösung wachsen können und sogenannte Lamellen ausbilden (Modell von Lauritzen-Hoffman; Abbildung 10 links).[79, 80] Die heutige gängige Annahme ist eine Weiterentwicklung dieses Modells mit Berücksichtigung der irregulären Faltung, das sogenannten Schaltbrett-Modell (Abbildung 10 rechts).[81] Eine lange Molekülkette kann mehrere solch gefalteter lamellarer Bereiche ausbilden, welche durch ungeordnete Kettensegmente miteinander verbunden sind. Es können die Polymerketten einer Lamelle ober- und unterhalb aus- und wieder in das Gefüge eintreten und die ungeordneten Kettensegmente bilden dabei lose Schlaufen. Ebenso können sich die gefalteten Molekülketten in unterschiedliche Lamellen einfügen und werden durch das ungeordnete Kettensegment verbunden. Diese Unregelmäßigkeiten in der Faltung und an den Rändern der Lamelle führen zu einer Unterbrechung der kristallinen Anordnung und es bildet sich eine Vielzahl von Kristalliten aus, welche durch amorphe Bereiche miteinander verbunden sind. Die amorphen Bereiche werden sowohl durch verschiedenen ungeordneten Kettensegmenten gebildet als auch durch Molekülketten, welche nicht in die Kristallite oder Lamellen eingebunden sind und sich um dieses Gefüge herum befinden.[82]

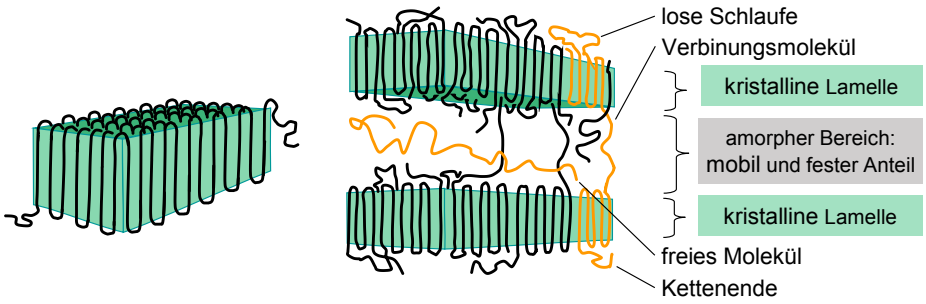


Abbildung 10: Schematische Struktur der Bildung von Lamellen nach dem Modell der regulären Faltung (links) und dem Schaltbrett (rechts).[70, 83]

Ohne ein Verstrecken sind die kristallinen und amorphen Bereiche eines teilkristallinen Polymers isotrop verteilt. Dabei bilden Polymere oft kristalline Überstrukturen aus. Ohne Vorzugsrichtung ergeben sich kugelförmige Sphärolithe, bei denen die Lamellen radial wachsen und dabei Größen von 0,1 – 1 mm erreichen können.[80, 84] Werden Scherkräfte auf das Polymer in Lösung oder in der Schmelze ausgeübt, so dass die Moleküle sich in einer Strömung befinden, zum Beispiel durch das Spinnen bei der Faserherstellung, werden die Molekülketten entlang dieser Krafteinwirkung orientiert.[85] Die Abbildung 11 zeigt, wie amorphe Knäuel gedehnt und gestreckt werden und sich die Molekülketten zueinander in Richtung der Strömung ausrichten können. Dadurch bilden sich partiell parallel geordnete Bereiche aus. Diese gleichmäßig geordneten Bereiche sind kleine Kristallite innerhalb der Fibrille und werden auch Nadelkristalle oder Shish genannt. Sie sind umgeben von weniger parallel geordneten Molekülen, welche als amorphe Bereiche beschrieben werden. Durch die kristallinen und amorphen Domänen erhält auch das verstreckte Gefüge eine teilkristalline Struktur. Ist bei der Kristallisation die Relaxationszeit jedoch größer als der Fließgradient, dann können sich die Polymerketten auch gefaltet anordnen und statt Nadelkristalliten werden Lamellen ausgebildet.[86] Es konnte nachgewiesen werden, dass Polymere, die in Nadelstruktur kristallisieren, kristalline Überstrukturen ausbilden können, welche als Shish-Kebab bezeichnet werden (siehe Abbildung 12).[76, 85, 87–89] Dabei fungieren die Nadelkristalle der Fibrillen (Shish) als Nukleationskeime, um die sich Faltungskristalle anordnen und zu Lamellen heranwachsen, welche senkrecht zur Faserachse gerichtet sind (Kebab).[90, 91]

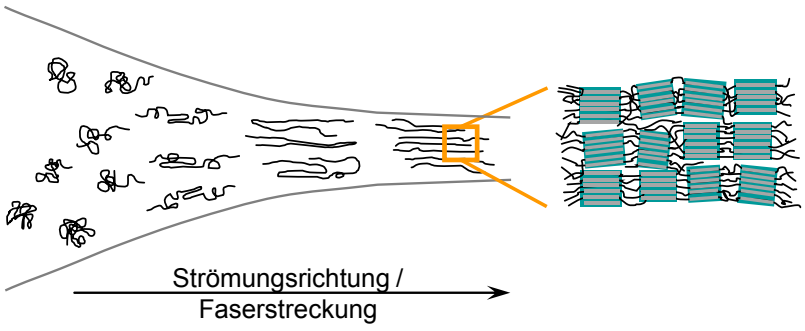


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer anisotropen Anordnung der Polymerketten durch das Spinnen. Nach [85].

Nach dem Model von KELLER et al. können sich auch ineinandergreifende Shish-Kebab-Strukturen ausbilden.[89] Mechanische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei manchen Polymeren durch die Shish-Kebab-Strukturen eine Verstärkungswirkung erreicht wird, da durch das Verzahnen keine bevorzugten Gleitebenen vorhanden sind.[92–95] Durch eine Steigerung des Kristallisationsgrads können zudem die Steifigkeit, die Festigkeit, und der Verschleißwiderstand des polymeren Materials erhöht werden.[92–95]

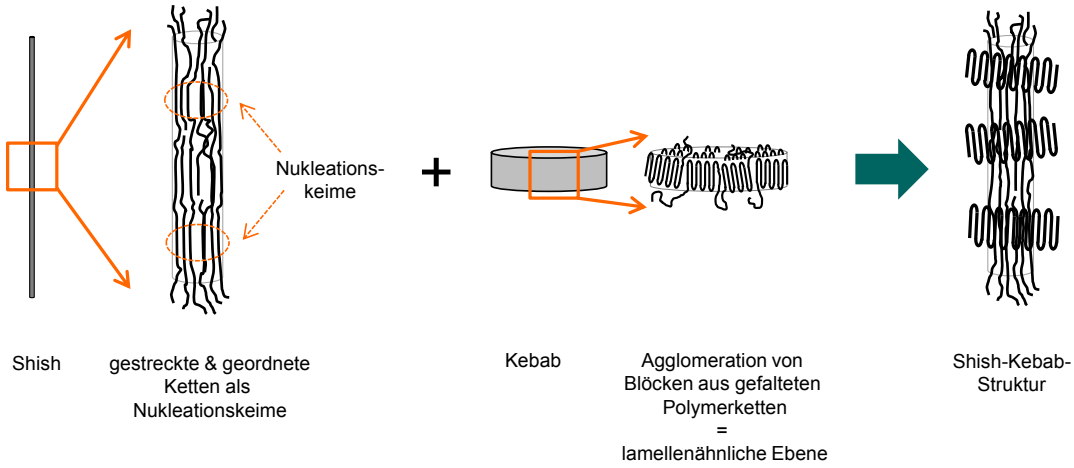


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Shish-Kebab-Struktur. Nach [91].

2.2.3 Kristallisation in Polyacrylnitril-basierten Fasern

Aufgrund der starken Polarität der Nitrilgruppen von PAN, welche ataktisch angeordnet sind, bilden die Polymerketten eine helikale Molekülstruktur, bei der die Nitrilgruppen vom Kohlenstoffgerüst nach außen gerichtet sind. [96–98] In der Literatur konnten unter idealen Laborbedingungen Einkristalle von PAN nachgewiesen werden.[71–73] Jedoch kristallisiert PAN meistens als ein teilkristalliner Thermoplast, bei dem die Moleküle sowohl geordnet als auch nicht geordnet auftreten, wie beispielweise auch in sphärolithischen Überstrukturen oder unter Strömungsbedingungen als lamellare Gebilde.[28, 56, 73, 99]

Faserförmiges PAN besitzt einen hierarchischen Aufbau bezüglich der Anordnung der Molekülketten, welcher in Abbildung 13 skizziert ist. Infrarotmessungen von PAN-Fasern zeigen, dass sich die Molekülketten in Streckungsrichtung und somit entlang der Faserachse orientieren.[66] Kleinwinkelröntgendiffraktionsmessungen geben

eine Periodizität in Faserrichtung wieder, die auf eine abwechselnde kristalline und amorphe Phase hindeuten.[28, 56] Aus Weitwinkelröntgendiffraktionsmessungen geht hervor, dass die Moleküle der kristallinen Bereiche, die vereinfacht als stäbchenförmig angesehen werden können, durch die Wechselwirkungen der Nitrilgruppen pseudo-hexagonal senkrecht zur Faserachse angeordnet sind.[100] In der Literatur wird von Kristallitgrößen im Bereich von 3,8 nm bis 14,5 nm berichtet, die einen Netzebenabstand von 0,525 nm aufweisen. [66, 101–103]

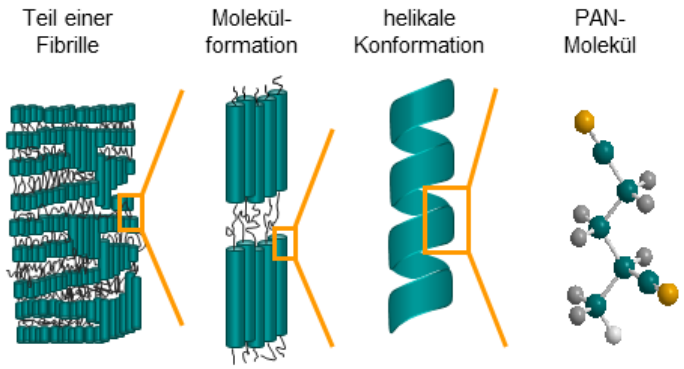


Abbildung 13: Hierarchischer Aufbau einer PAN-Faser. Nach [104].

Durch Separationsversuche an PAN-Fasern im Ultraschallbad, bei denen die amorphen Anteile der Fibrillen durch ein Lösungsmittel entfernen werden, konnten Fibrillen mit glatter Oberfläche und einem Durchmesser von 70 – 200 nm sowie Fibrillen mit einem kristallinen Polymergerüst von 100 – 350 nm Durchmesser, welches sich aus Lamellen mit einer Dicke von 15-45 nm zusammensetzt, erhalten werden.[52, 53] Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchen zeigen Dichteunterschiede innerhalb der dünnen Fibrillen, die auf eine lamellare Struktur mit einer Dicke von 10 nm hindeuten. [52]

Im Stabilisierungsschritt zur Herstellung von Carbonfasern wandelt sich die chemische Struktur des Polyacrylnitrils um. Die Größe der PAN Kristallite nimmt mit fortschreitender Stabilisierung ab.[56, 102, 105–107] Die Bildung und Ausprägung graphitischer Kristallite nimmt während der Carbonisierung mit steigender Temperatur zu.[108, 109] Anders als bei reinem Graphit ist die Gitterstruktur der Kristallite in Carbonfasern geprägt von Defekten, wie Fehlstellen und Versetzungen in der Graphen-Ebene, die sich beispielsweise durch Spaltungen, Verzweigungen und Faltungen

ausbilden und zu einer sogenannten turbostratischen Struktur führen.[109–111] Bei Graphit liegen die Kohlenstoffatome alle in sp^2-hybridisierter Form vor, die Basalebenen sind parallel zueinander ausgerichtet und bilden ein hexagonales Kristallgitter (Abbildung 14 links) mit definierter Ordnung c-Richtung. Während in den Ebenen die Kohlenstoffe kovalent stark gebunden sind, treten zwischen den Basalebenen schwache Van-der-Waals Kräfte auf, wodurch die Ebenen leicht gegeneinander abgleiten können.

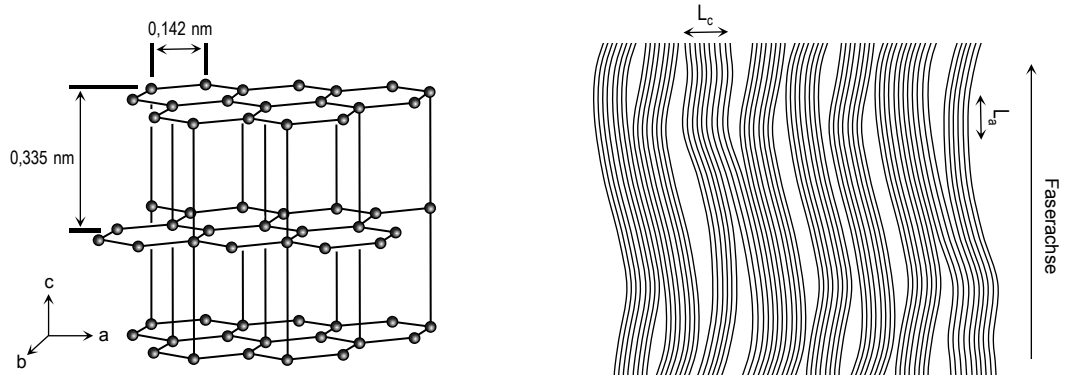


Abbildung 14: (links) Struktur des Graphits mit schichtartigem Aufbau, (rechts) turbostratisch-graphitische Bänder in Carbonfasern.

Der turbostratische Graphit ist eine Modifikation der Graphitstruktur, bei dem die Basalebenen schichtartig geordnet aber von Defekten unterbrochen sind.[112] Fehlstellen, Faltungen, Verzweigungen oder Drehen der Gitterstruktur im turbostratischen Graphit führen zu einem höheren Netzebenenabstand zwischen den Schichten. Während der Abstand zwischen den Ebenen bei Graphit 0,335 nm beträgt, liegen die Netzebenenabstände bei einer hochfesten Carbonfaser bei 0,355 nm. Durch die Defekte des turbostratischen Graphits treten vermehrt sp^3-hybridisierte Kohlenstoffe auf, wodurch zusätzlich kovalente Bindungen in c-Richtung entstehen und die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Ebenen gestört werden. Dies hat zur Folge, dass die Schichten des turbostratischen Graphits keine definierte laterale Verschiebungsrichtung untereinander ausbilden und dadurch eine erhöhte Festigkeit und bessere mechanische Kennwerte des Materials erhalten werden. Mit zunehmender Carbonisierungstemperatur erhöht sich nicht nur der Kohlenstoffanteil der Faser, sondern Strukturdefekte können ausgeglichen und die graphitische Kristallstruktur verbessert werden.[113] Die kristallinen Ebenen sind in den Carbonfasern als soge-

nannte graphitische Bänder sichtbar, die sich zwischen den amorphen Bereichen abzeichnen und im Transmissionselektronenmikroskop zu erkennen sind (Abbildung 14 rechts). Die Stapelhöhe der kristallinen Ebenen wird dabei durch die Kristallitgröße L_c in c-Richtung angegeben, während die Größe der Kristallite entlang der Faserachse als L_a bezeichnet wird. In mancher Literatur werden solche Bänder mit einer Dicke von mehreren Graphen-Ebenen und einer Länge von mehreren Mikrometern auch als Mikrofibrillen benannt.[5, 112] Während sich die graphitischen Bandstrukturen an den Randbereichen der Faser parallel zur Faserachse ausbilden, liegen im Faserinneren weniger orientierte Strukturen vor.[109] Diese strukturellen Beobachtungen der Kern-Mantel-Struktur korrespondieren mit den Untersuchungen kristalliner Eigenschaften, bei denen die Randzone der Faser größere Kristalle mit höherer Orientierung als der innere Bereich aufweist.[109] Aus diesen Beobachtungen heraus entstand ein dreidimensionales Modell nach BENNET und JOHNSON, welches die unterschiedlichen Ordnungen der graphitischen Ebenen innerhalb einer Faser aufzeigt (siehe Abbildung 15).[111] Am Rand der Faser bildet sich ein Bereich mit mehreren solchen Ebenen aus. Die Orientierung der kristallinen Strukturen entlang der Faserachse ist nicht perfekt und nimmt durch Spaltungen oder Faltungen der Ebenen ins Faserinnere kontinuierlich ab, wo kaum Orientierung mehr ersichtlich ist. Bei steigender Carbonisierungstemperatur und damit fortschreitender Graphitisierung nehmen die Abmessungen der Bänder infolge des Kristallwachstums zu.[7] Abbildung 15 zeigt schematisch die Ausbildung solcher Bänder in Abhängigkeit der Temperatur nach Ref. [7]. Die Lücken zwischen den Bändern sind amorphe Bereiche, die in der Literatur oftmals als Poren bezeichnet werden, jedoch kein echtes Loch im Material darstellen.[10, 109, 114, 115]

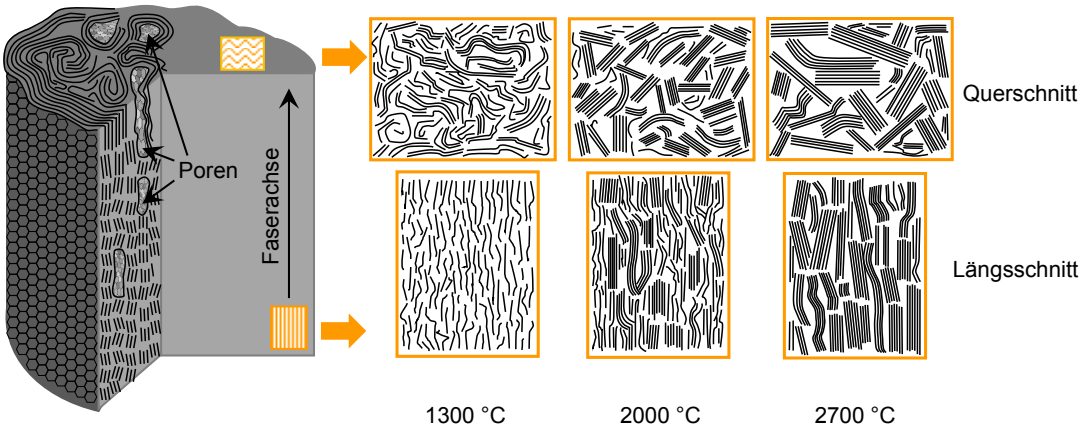


Abbildung 15: Schematisches Modell der graphitischen Strukturen in einer Carbonfaser mit Kern-Mantel-Struktur nach verschiedenen Carbonisierungstemperaturen. Nach [111] und [7].

Während sich die Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie auf die Strukturen des Carbonfaservolumens beziehen, kann die Carbonfaseroberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden. Durch die Leitfähigkeit des Kohlenstoffs konnten in atomarer Auflösung an der Oberfläche lokale Graphit-ähnliche Strukturen von Basalebenen nachgewiesen werden.[116] Die Oberfläche der Carbonfaser ist jedoch nicht homogen graphitisiert, sondern die Graphenstruktur wird aufgrund des turbostratischen Kohlenstoffs durch viele Defekte unterbrochen.[116–118] Diese Strukturdefekte verschwinden mit steigender Carbonisierungstemperatur durch die zunehmende Graphitisierung. In der Literatur wird zudem beschrieben, dass die Oberfläche von Carbonfasern granulare Strukturen besitzt, welche mittels Rastertunnelmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen wurden.[117–121] Die Untersuchungen in der Literatur ergaben, dass diese Granulen eng aneinander liegen, vorzugsweise entlang der Faserachse orientiert und homogen über die gesamten Carbonfaseroberfläche verteilt sind. Li et al. und Shi et al. berichteten von einer spiralen Anordnung der Granulen, die durch eine verworrene Bänderstruktur der Mikrofibrillen nach dem Model von Diefendorf et al. erklärt wird.[5, 120–122] Basierend auf STM-Untersuchungen stellt die Arbeitsgruppe von Li et al. ein Strukturmodell für Carbonfasern vor und bezeichnet die Granulen als Mesodomänen mit einer Zylinder-ähnlichen Form, die sich aus vielen Mikrokristalliten zusammenset-

zen (siehe Abbildung 16).[120] Durch die hohen Temperaturen während der Graphitisierung wachsen diese Kristallite zusammen und bilden größere Graphitebenen, die als schmale Bänder in den Mesodomänen zu sehen sind. Die Mesodomänen sind eng gepackt und stehen entweder übereinander oder sind seitlich miteinander verbunden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der Granulen mit steigender Carbonisierungstemperatur zunimmt.[120]

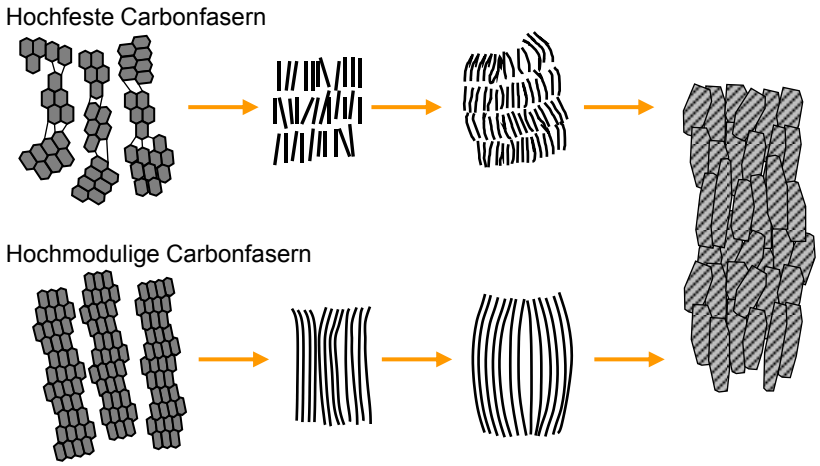


Abbildung 16: Schematisches Modell von PAN-basierten hochfesten und hochmodulen Carbonfasern basierend auf verschiedenen Struktureinheiten. Abbildung nach [120]

2.3 Einfluss des strukturellen Aufbaus auf die Eigenschaften von Polyacrylnitril-basierten Fasern

Die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern, wie die Zugfestigkeit, der E-Modul, und die Bruchdehnung sowie die thermische und elektrische Leitfähigkeit sind für die Einsatzmöglichkeiten in der Industrie von Bedeutung. Die Carbonfasern besitzen stark anisotrope Eigenschaften. Bezogen auf ihre mechanischen Kennwerte weisen sie hohe Zugfestigkeiten und E-Moduln parallel zur Faserachse auf, während diese mechanischen Eigenschaften senkrecht zur Faserachse gering sind. Üblicherweise werden die aus Datenblättern zum Vergleich herangezogenen Werte aus den axialen Messungen gewonnen.

Die Eigenschaften der Carbonfaser werden durch die Struktur und den Aufbau der Faser bestimmt, welche bereits durch die Präkursorfaser vorgegeben sind. Untersuchungen haben gezeigt, dass beispielsweise höhere mechanische Eigenschaften der PAN-Faser, wie höhere Zugfestigkeiten und ein höheres E-Modul, zur jeweiligen Steigerung der mechanischen Eigenschaft der Carbonfaser führen.[11]

Carbonfasern werden insbesondere nach ihrer Zugfestigkeit und dem E-Modul kategorisiert. Abbildung 17 zeigt eine Zusammenstellung der mechanischen Kennwerte von kommerziell erhältlichen PAN-basierten Carbonfasern des Herstellers Toray Industries Inc.[123] Carbonfasern mit hoher Zugfestigkeit werden als hochfeste (HT) Fasern bezeichnet, die in zwei Gruppen kategorisiert werden können. HT-Carbonfasern mit einem E-Modul von etwa 200-280 GPa besitzen eine Zugfestigkeit von unter 5000 MPa und liegen im Diagramm im grünen Bereich. Zudem gibt es HT-Carbonfasern mit mittleren Modulwerten (IM) von 280-350 GPa, die im gelb markierten Bereich liegen. Sie besitzen die im Moment höchsten Zugfestigkeitswerte der auf dem Markt erhältlichen Fasern. Fasern, die sich durch hohe Modulwerte von 350-600 GPa auszeichnen, werden als HM-Fasern bezeichnet und bilden den orangen Bereich im Diagramm.

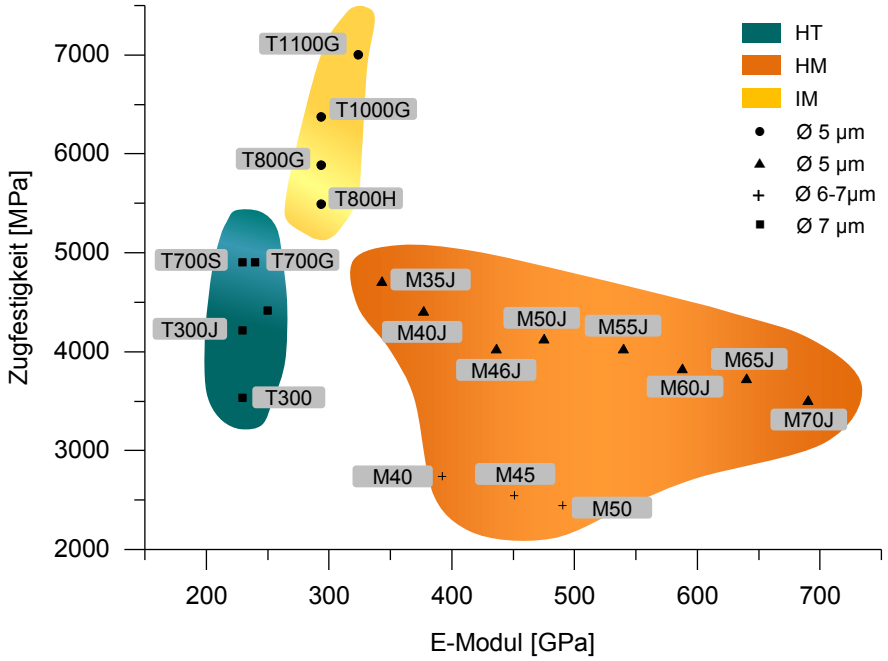


Abbildung 17: Übersicht verschiedenerer PAN-basierter Carbonfasern von Toray Industries Inc. und deren Zugfestigkeit und E-Modul. Nach [123].

Neben der Zugfestigkeit und dem E-Modul ist auch der Durchmesser der Fasern im Diagramm angegeben, so dass dessen entscheidender Effekt sowohl auf die Zugfestigkeit als auch auf den Modul der Fasern verdeutlicht wird.[124, 125] Durch die Abnahme des Faserdurchmessers von 7 µm auf 5 µm halbiert sich die Querschnittsfläche und die Anzahl der potentiellen Defekte nimmt ab. Dies führt zu höheren Werten in der Zugfestigkeit.[126, 127] Der Durchmesser der Faser beeinflusst zudem die Homogenität der kristallinen Struktur, die sich durch hohe Temperaturen ausbildet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallite von Fasern mit großem Durchmesser in der Randzone größer und mehr entlang zur Faserachse orientiert sind als im inneren Bereich der Faser.[109, 111, 125] Fasern mit kleinem Durchmesser haben entsprechend mehr Anteil der hochorientierten, kristallinen Phase. Dies wirkt sich günstig auf den E-Modul aus.[125]

Ein hoher E-Modul wird durch eine hohe Kristallinität und eine hohe Orientierung der Kristallite in der Carbonfaser erreicht. Die Temperaturbehandlung ist dabei ein wichtiger Parameter für die Bildung und das Wachstum der graphitischen Kristalle. Versuche haben den direkten Einfluss der Temperaturbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften gezeigt.[36] Wie aus der Graphik in Abbildung 18 a

hervorgeht, werden hochfeste Carbonfasern durch eine Endtemperaturbehandlung von etwa 1200-1500 °C erreicht. Die Zugfestigkeit nimmt bei Carbonisierungstemperaturen über 1500 °C wieder ab. Der E-Modul, welcher in Abbildung 18b gezeigt ist, erhöht sich hingegen mit steigender Temperatur. Durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu 3000 °C wird der Kohlenstoffanteil in der Faser weiter erhöht, und man erhält graphitisierte Fasern mit sehr hohen Moduln.

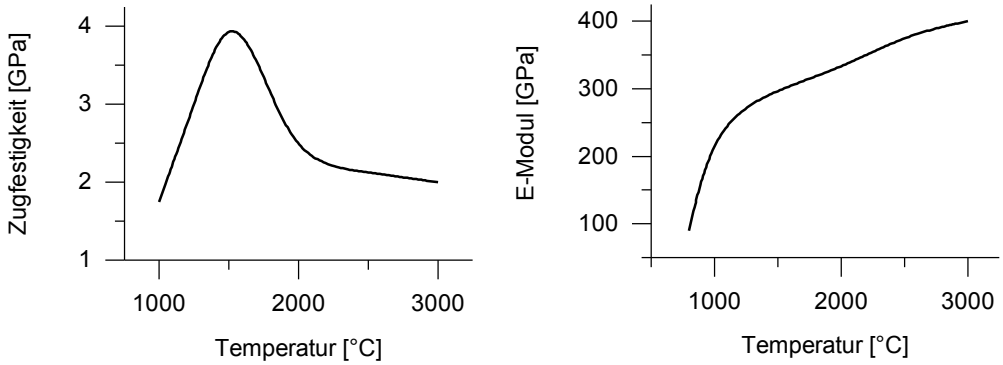


Abbildung 18: Zugfestigkeit (links) und E-Modul (rechts) von PAN-basierten Carbonfasern in Abhängigkeit der maximalen Carbonisierungstemperatur.[128, 129]

Diese Unterschiede der Fasereigenschaften lassen sich durch die kristallinen Eigenschaften erklären. Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, kommt es mit steigenden Temperaturen vermehrt zur Ausbildung von turbostratischen Graphitstrukturen. Die Inhomogenität des turbostratischen Graphits führt aufgrund von zusätzlichen sp^3-Hybridisierung zwischen den Ebenen zu erhöhter Festigkeit im Vergleich zu reinem Graphit, bei dem die Basalebenen nur über schwache Van-der-Waals Kräfte aufgrund der sp^2-Hybridisierung gebunden sind und dadurch leicht gegeneinander abgleiten können. Dadurch wird bei moderaten Temperaturen, bei denen sich die turbostratische Graphitstruktur ausbildet, eine hohe Festigkeit in Faserlängsrichtung erhalten. Bei Temperaturen über 1500 °C heilen die Defekte aus und es tritt vermehrt sp^2-Hybridiesierung auf, wodurch eine Abnahme der Zugfestigkeit resultiert. Wie im vorherigen Kapitel 2.2.1 beschrieben, führt die Ausbildung von kristallinen Bandstrukturen zu nicht-kristallinen Zwischenbereichen, die in der Literatur oftmals als Poren beschrieben werden. Mit den aus kristallographischen Messungen ermittelten Netzebenenabstände, der Dichte der Carbonfaser und unter Einbezug der Werte von reinem Graphit wird in der Literatur eine sogenannte Mikroporosität errechnet.[115, 130] In

der Literatur wird gezeigt, dass mit zunehmender Mikroporosität die Zugfestigkeit abnimmt.[10]

Ein weiterer Parameter in der Faserproduktion, welcher Einfluss auf die Struktur und somit auf die mechanischen Eigenschaften der Carbonfaser hat, ist die Verstreckung der Faser. Die Streckung während der Faserproduktion verbessert die Orientierung der Fibrillen und der Molekülketten entlang der Faserachse und der Kristallite, während sich der Durchmesser der Faser verringert.[131] Ein hoher Orientierungsgrad der PAN-Faser erhöht den Modul der Carbonfaser, da sich die graphitischen Bandstrukturen während der Carbonisierung besser ausbilden können. Die Ausrichtung der graphitische Bandstrukturen entlang zur c-Faserachse führen zu starken kovalenten Bindungen der Kohlenstoffe in Faserlängsrichtung, die Voraussetzung für ein hohen E-Modul von Carbonfasern ist.

3 Methoden zur Faser-Charakterisierung

3.1 Rasterkraftmikroskopie

3.1.1 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist es möglich Probenoberflächen mit einer Auflösung im Nanometerbereich zu charakterisieren. Die Probenoberfläche wird mit einer Spitze in x-y-Ebene abgetastet, die an der Unterseite eines Auslegers, des sogenannten Cantilevers, angebracht ist. Die Wechselwirkung mit der Spitze ergibt das Signal in der z-Richtung, welches durch eine Farbskala graphisch dargestellt wird. Durch den Einsatz von piezoelektrischen Schrittmotoren ist das Abtasten der Oberfläche in der z-Richtung mit einer Auflösung im Piko-/Nanometerbereich möglich. Bei der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, die zur Auslenkung des Cantilevers führen. Die Auslenkung wird mittels Lichtzeigermethode bestimmt, bei der ein Laserstrahl über die Rückseite des Cantilevers zu einem Multisegment-Photodetektor reflektiert wird. Aus der Position der Reflexion kann die z-Position bestimmt und das Signal graphisch in Echtzeit dargestellt werden. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt.

Durch die Wahl des zu detektierenden Wechselwirkungssignals, der Regelung zur Bewegung der Spitze sowie der Art der Bildgebung kann das AFM in verschiedenen Messmodi eingesetzt werden. Neben topographischen Untersuchungen können die Proben beispielsweise auch auf ihre elektrischen, magnetischen oder mechanischen Materialeigenschaften hin untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Messgerät Dimension ICON der Firma Bruker zur quantitativen Vermessung der Proben auf der Nanoskala in x-y-z-Richtung verwendet. Für die topographischen Untersuchungen in dieser Arbeit wird der intermittierende Modus, der sogenannte TappingMode™, gewählt. Hierbei wird der Cantilever nahe der Probenoberfläche mit konstanter Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt und die Probe periodisch kontaktiert. Durch eine relativ hohe Amplitude kann der TappingMode™ auch für Messungen an Luft durchgeführt werden. Aufgrund der Messung an Luft und der periodischen Berührung, wodurch die Kräfte zwischen Spitze und Probe

relativ gering sind, können auch Oberflächen von empfindlichen und weichen Proben reproduzierbar abgebildet werden. Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe ändern die Frequenz des Cantilevers und führen zu einer Änderung der Amplitude und der Phase. Durch die Änderung der z-Position wird die Amplitude geregelt, welche bei dieser Messung konstant gehalten wird, so dass aus den Werten der Höhenänderung das Höhenbild der AFM-Messung resultiert. Die Änderung der Phase beim Abrastern der Oberfläche kann simultan zur Topographie detektiert werden und kann zusätzliche Informationen im sogenannten Phasenbild über die Probe liefern. Die Änderung der Phase kann durch verschiedene Effekte verursacht werden. Als Beispiel seinen hier Materialunterschiede wie verschiedenen Härtegrade auf der Probenoberfläche oder kristalline und amorphe Zustände genannt. Zudem rufen Stufen in der Höhe eine Änderung in der Phase hervor, während langwellige und kontinuierliche Höhenunterschiede im Phasenbild nicht detektiert werden, so dass kleine Stufen im Phasenbild deutlich sichtbarer aufgrund des Farbkontrastes zu sehen sind als im zugehörigen Höhenbild.

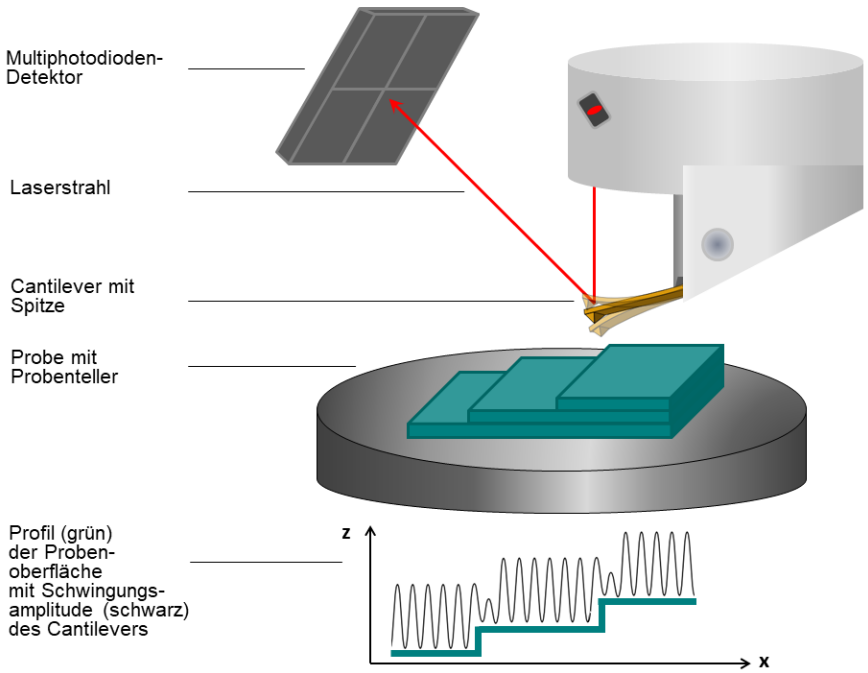


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines AFM im Tapping Modus.

Um ein Schwingen der Proben zu verhindern, werden die Faserproben zur Untersuchung an der Oberfläche mit einem doppelseitigen Kohlestoffbands auf einem Träger fixiert.

3.1.2 Erhöhung der Auflösung durch die Wahl einer geeigneten Spitze[1]

Das laterale und vertikale Auflösungsvermögen der AFM-Messung ist stark abhängig von der Spitzengeometrie.[134–137] Abbildung 20a zeigt den Einfluss der Spitze auf das Höhenprofil, welches sich durch eine Faltung aus Oberflächenstruktur und Spitzengeometrie ergibt. Das resultierende Messsignal ist als gestrichelte Linie in Orange dargestellt. Während der Radius R der Spitze die Abbildung des Kantenradius der Probenstruktur beeinflusst, spiegelt sich der Öffnungswinkel θ der Spitze in der Verbreiterung der Strukturen wider. Ein großer Öffnungswinkel führt zu einem kleinen Aspektverhältnis, welches das Verhältnis von Höhe zur Breite der Spitze ist. Dies spielt insbesondere eine Rolle bei Oberflächenstrukturen mit sehr geringen Abständen zueinander, was in Abbildung 20b verdeutlicht wird. Die Darstellung zeigt den Vergleich zweier unterschiedlicher Spitzenradien auf das gemessenen Höhenprofil derselben Probe, die eine eng zusammenstehende Oberflächenstruktur besitzt. Es ist schematisch das Messsignal einer herkömmlichen Standardspitze (orangene Linie) und das einer Spitze mit sehr viel kleinerem Spitzenradius und größerem Aspektverhältnis (grüne Linie) visualisiert.

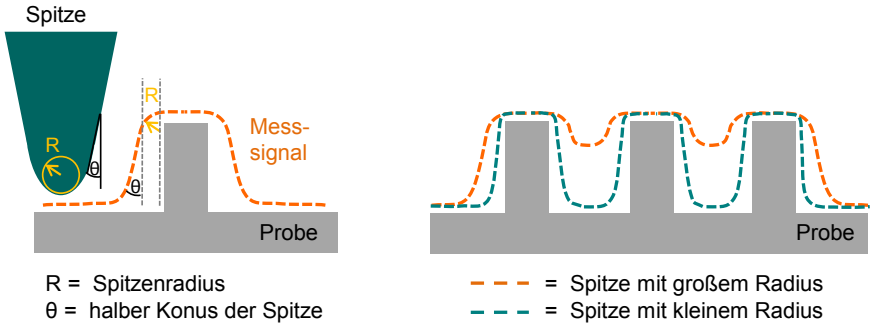


Abbildung 20: Einfluss der Spitzengeometrie auf das Messsignal (links) und schematische Darstellung einer AFM-Höhenprofilmessung mit großem (oranger Linie) und kleinem Spitzenradius (grüner Linie) (rechts).

[1] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf den Publikationen [132, 133].

Durch das kleinere Aspektverhältnis einer herkömmlichen Spitze können die einzelnen Strukturen an der Oberfläche nur teilweise aufgelöst werden. Dies führt zu einer Verbreiterung der Struktur und einer falschen Höheninformation im Höhenprofil. Im Gegensatz dazu verringert sich bei kleinerem Spitzenradius und größerem Aspektverhältnis der abgebildete Kantenradius. Diese Spitze kann die Zwischenbereiche der Strukturen abbilden, so dass das detektierte Höhenprofil näher an dem der realen Struktur liegt.

Als Standard-Spitzen für ein breites Anwendungsgebiet zur Oberflächenuntersuchung haben sich TESPA-V2 AFM-Spitzen etabliert, die einen Spitzenradius von etwa 8 nm und eine pyramidale Spitzengeometrie mit einem Öffnungswinkel von 20 ° haben. Einen kleineren Spitzenradius und ein kleineres Aspektverhältnis werden hingegen bei Spitzen erreicht, die mittels Elektronenstrahlverdampfer (EBD) hergestellt werden, wie beispielsweise SSS-NCHR Spitzen der Firma Nanotools, welche einen Spitzenradius von 2-3 nm besitzen. Bei diesem Verfahren wird amorpher, hochdichter und Diamant-ähnlicher Kohlenstoff (HDC/DLC) auf eine pyramidale Spitze abgeschieden. Die Form solcher EBD-Spitzen ist zylindrisch und weitgehend symmetrisch spitz zulaufend. Der Öffnungswinkel beträgt etwa 4-6 °. Ein Vergleich der Auflösung beider Spitzentypen anhand einer realen Oberflächenmessung ist in Abbildung 21 dargestellt, welche eine typische PAN-basierte Carbonfaseroberfläche ohne Oberflächenbehandlung präsentiert.

Die Abbildung zeigt die Höhen- und Phasenbilder mit einem Scanbereich von jeweils 500 nm x 500 nm einer unbehandelten HT-Carbonfaser, deren Achse von oben nach unten im Bild ausgerichtet ist. Die Orientierung ist mittels weißer Pfeile parallel ($\parallel$) und senkrecht ($\perp$) zur Faserachse im Bild markiert. Die oberen Bilder (Abbildung 21 a,b) sind mit einer gängigen TESPA-V2 AFM-Spitze aufgenommen. Die Bilder in der unteren Reihe (Abbildung 21 c,d) stellen die Messung der exakt gleichen Stelle auf der Carbonfaser dar, die jedoch mit einer SSS-NCHR AFM-Spitze in gleicher Scanrichtung aufgenommen sind. [132]

Die Bilder der TESPA-V2 Spitze zeigen eine wie in der Literatur beschriebene Oberfläche mit Fibrillen, die parallel zur Faserachse orientiert sind.[62] Die gesamte Oberfläche der Faser weist eine granulare Struktur auf. Abbildung 22 a,b zeigt jeweils eine vergrößerte Darstellung des weiß markierten Quadrats aus Abbildung 21 a,b, worin diese granulare Struktur deutlicher zu sehen ist.[132] Neben dem Höhen- und Phasenbild (Abbildung 22 a,b) ist zudem auch ein Höhenprofil (Abbildung 22 c)

dargestellt. Die Ellipse markiert exemplarisch eine solch beschriebene granulare Struktur.

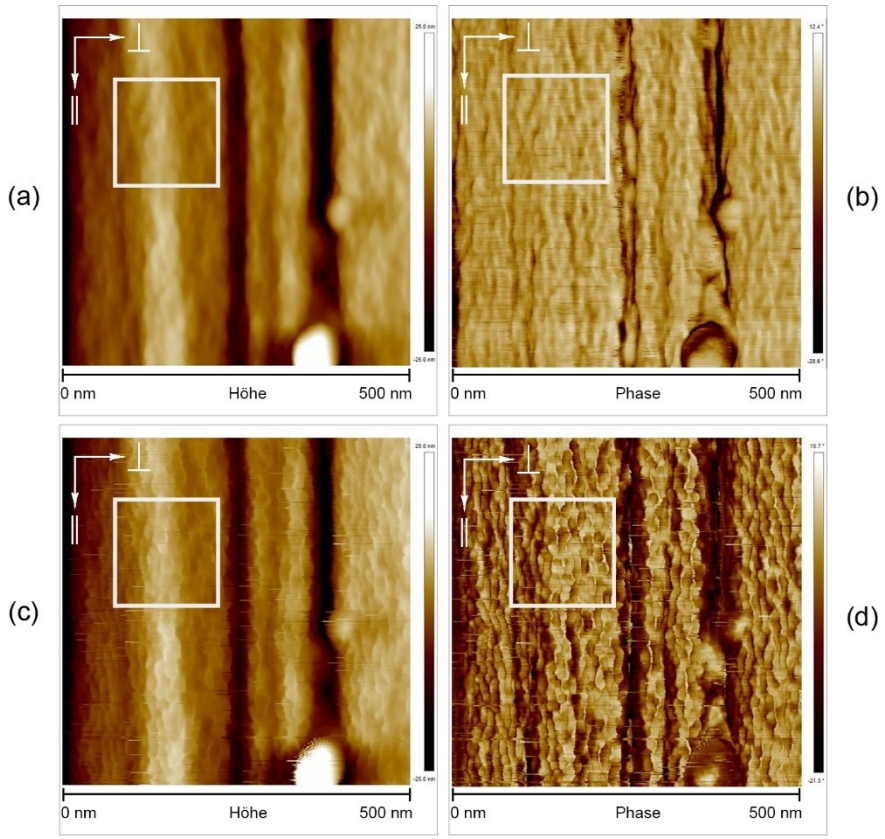


Abbildung 21: AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche einer unbehandelten Carbonfaser. Scan mit (a,b) TESPA-V2 Spitze und (c,d) SSS-NCHR Spitze. Nach [132].

Durch die Untersuchung der Oberfläche der Carbonfaser mit einer SSS-NCHR AFM-Spitze wird aufgrund der verbesserten lateralen und vertikalen Auflösung eine neue Struktureigenschaft sichtbar. Die Oberfläche weist hier eine offenporige Struktur auf, die sowohl in den Höhen- als auch Phasenbildern sichtbar ist und als Strukturmerkmal der gesamten Faseroberfläche charakterisiert werden kann. Anhand der Region in Abbildung 21 und Abbildung 22 wird deutlich, dass die zuvor beschriebene granulare Struktur ein Artefakt dieser porösen Oberfläche ist und eine Art Seitenwand der Poren darstellt. In Abbildung 22 c,f ist jeweils ein Höhenprofil von der gleichen Scanzeile aus den Messungen zu sehen und exemplarisch das gleiche Strukturmerkmal

mit einer orangefarbenen Ellipse markiert. Es wird deutlich, dass durch das Abrastern der porösen Oberfläche mit der SSS-NCHR Spitze sowohl die Feinstruktur detaillierter abgebildet werden kann und es somit nicht zu einem Verbreiterungseffekt und der daraus resultierenden granularen Struktur kommt, als auch diese Spitze deutlich besser in die Zwischenbereiche passt und die steilen Seitenwände abbilden kann, so dass es zur Darstellung der Poren kommt. [132, 133]

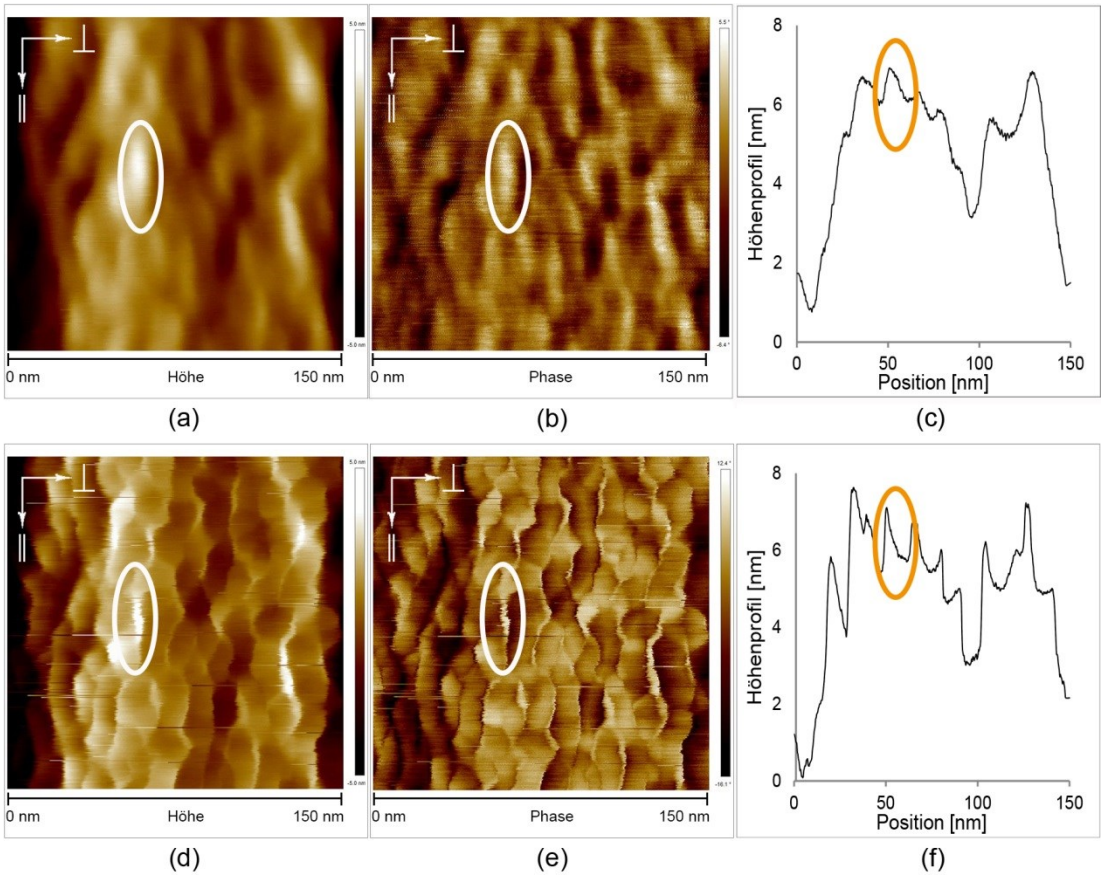


Abbildung 22: AFM Höhen- und Phasenbilder mit zugehörigem Höhenprofil der Oberfläche einer Carbonfaser. Scan mit einer (a-c) TESPA-V2 Spitze und (d-f) SSS-NCHR Spitze. Nach [132].

In der Literatur werden granulare Oberflächenstrukturen von Carbonfasern beschrieben, die auf Bildern zu sehen sind, welche mittels Rastertunnelmikroskop (STM) erhalten wurden. [117, 122, 138] STM-Spitzen, welche mit der hochauflösenden SSS-NCHR-AFM-Spitze vergleichbar wären, sind zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht

erhältlich. Bei der Oberflächenanalyse mittels STM wird die Probe im Idealfall mit einem einzelnen Atom am Spitzenende untersucht, wodurch eine atomare Auflösung erreicht werden könnte. Das Messsignal beim STM ist ein Tunnelstrom, der entsteht, wenn zwischen einer leitfähigen Probe und der Spitze eine Spannung angelegt wird. Da polymere Materialien, wie die PAN- oder oxidierten PAN-Fasern, im Vergleich zu Carbonfasern sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, eignet sich die STM jedoch nicht für alle Faserproben. Des Weiteren hängt die laterale Auflösung der STM ebenso von der Spitzenbeschaffenheit, deren Geometrie und der Probenoberfläche ab. Insbesondere spielt der Öffnungswinkel der Spitze eine Rolle. Eine STM-Spitze besitzt im Idealfall am Ende zwar nur ein Atom, aber sie kann dennoch ein kleines Aspektverhältnis haben. Bei Untersuchung von sehr glatten Probenoberflächen, wie Monolayern, ist dies nicht weiter zu berücksichtigen und eine atomare Auflösung ist möglich. Bei rauen Oberflächen, wie die der nanostrukturierten Carbonfasern, kann es allerdings je nach Spitzenform vorkommen, dass es bei der Messung zu einer geringeren Auflösung der Oberflächenstrukturen kommt. Dies könnte möglicherweise zu Fehlinterpretationen bezüglich der strukturellen Beschaffenheit führen.

Ebenso muss bei der Interpretation von STM-Bildern darauf geachtet werden, dass sie keine Abbildung der Topographie darstellen, sondern die Strukturen mit konstantem Tunnelstrom an der Oberfläche widergeben, d.h. zur Bildgebung fließen die Topographie und die elektronische Struktur ein. Anhand der Gegenüberstellung in Abbildung 23 kann das laterale Auflösungsvermögen einer gängigen STM-Spitze mit dem der beiden verwendeten AFM-Spitzen verglichen werden. Die Abbildung 23 zeigt drei Bilder der gleichen Stelle einer Carbonfaser, die mit drei unterschiedlichen Spitzen gemessen sind (von links nach rechts: STM-Pt, AFM-TESPA-V2 und AFM-SSS-NCHR Spitze). Die Faserachse ist von oben nach unten orientiert. Am unteren Bildrand ist ein gebrochenes Faserende zu sehen, das als Wiedererkennungsmerkmal bei der Messung diente. Die Bilder der STM-Pt und AFM-TESPA-V2 Messung zeigen granulare Strukturen, die zueinander sehr ähnlich sind. Nach dem aus STM-Messungen hergeleitetem Modell nach Li et al. (Kapitel 2.2.3) werden solche Granulen als Mesodomänen bezeichnet, die sich aus Mikrokristalliten zusammensetzen.[120] Wie bereits im vorangegangenen Teil dieses Kapitels näher beschrieben, kann durch die Vergleichsmessung mit einer dünnen AFM-SSS-NCHR Spitze (Abbildung 23 rechts) gezeigt werden, dass diese granularen Strukturen auf Spitzenverbreiterungseffekten beruhen. In der Abbildung zeichnen sich vor allem am rechten und linken Bildrand die Seitenwände der porösen Struktur als helle, filigrane Strukturen ab, die entlang der

Faserachse orientiert sind. Aus diesem Grund ist eine erneute Betrachtung der in der Literatur beschriebenen Oberflächenstruktur unerlässlich und ein neues Modell zur Beschreibung der Morphologie der Faser notwendig.

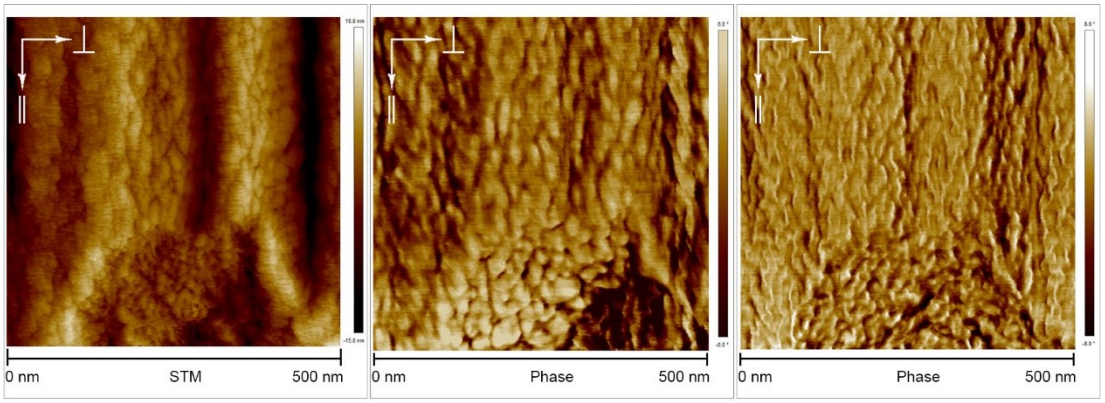


Abbildung 23: Bilder der Oberfläche einer unbehandelten Carbonfaser aus STM- und AFM-Messungen mit STM-Pt (links) AFM-TESPA-V2 (Mitte) und AFM-SSS-NCHR Spitze (rechts).

3.1.3 Rauheitsbestimmung

Für die Evaluierung der Oberflächenrauheit werden die Messungen aus der Rasterkraftmikroskopie herangezogen. Dabei hat sich ein Verfahren etabliert, welches die individuelle Form und Faserkrümmung der Probe Zeile für Zeile im Einzelnen berücksichtigt. Nach der Methode von JÄGER et al. wird von den Rohdaten ein variabler Untergrund nach EILERS subtrahiert.[139] Für jede Strukturgröße muss der Parameter des variablen Untergrunds gefunden und definiert werden. Je nach Anpassung des Untergrunds erlaubt es die Methode, aus nur einer Messung die Rauheit verschiedener Strukturgrößen einzeln hervorzuheben, indem je nach Parametereinstellung größere Strukturen für die Berechnung herausgefiltert werden. Somit kann beispielsweise die Rauheit, die durch die Fibrillen entsteht, unterschieden werden von der Rauheit, die durch sehr kleine Nanostrukturen an der Oberfläche generiert wird.[139–141]

3.2 Elektronenmikroskopie

Als weiteres bildgebendes Untersuchungsverfahren wird in dieser Arbeit die Elektronenmikroskopie verwendet, deren Grundlage auf der Welleneigenschaft von Elektronen beruht. Elektronen haben eine sehr viel kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht, wodurch das Auflösungsvermögen in der Mikroskopie sehr viel höher ist. Die Wellenlänge λ eines Elektrons berechnet sich dabei aus Planck'schen Wirkungsquantum h geteilt durch den Impuls des Teilchens p. Der Impuls ist abhängig von der Masse des Elektrons m_e und der Energie, welche sich aus der Elementarladung eines Elektrons e und der Beschleunigungsspannung U_b berechnet (siehe Gleichung 1).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2 \cdot m_e \cdot e \cdot U_b)^{1/2}} \tag{1}$$

In dieser Arbeit werden sowohl die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt, bei denen die Elektronen mittels einer Feldemissionskathode erzeugt und durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden. Ausführliche Beschreibungen der beiden Methoden sind in der Literatur von REIMER und GOLDSTEIN gegeben.[142, 143]

3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann mittels hoher Beschleunigungsspannung ein Durchstrahlen der Probe erreicht werden, wenn diese ausreichend dünn ist. Hierfür sind Proben von unter 100 nm Dicke nötig. Aus TEM-Messungen werden daher Informationen aus dem Volumen der Probe erhalten. Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit steht ein JEM-2100 F der Firma JEOL zur Verfügung, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV arbeitet. Durch die Beziehung in Gleichung 1 führt dies bei der verwendeten Beschleunigungsspannung zu einer Wellenlänge der Elektronen von 0,0251 Å und ermöglicht somit eine reelle laterale Auflösung von 0,1-0,2 nm, mit der eine direkte Abbildung der Probe erreicht werden kann. Damit der Elektronenstrahl nicht vor oder hinter der Probe von Gasmolekülen absorbiert wird, liegt im Mikroskop ein Hochvakuum von 10^{-6} Pa an. Der Elektronenstrahl wird durch magnetische Linsen kontrolliert, deren Brennweite durch den Spulenstrom verändert werden können. Mit einer parallelen Ausrichtung des Elektronenstrahls wird im TEM im sogenannten Hellfeldmodus gearbeitet. Im

Hellfellmodus werden nach dem Durchstrahlen der Probe die gebeugten Strahlen durch eine Objektivblende ausgeblendet. Der Strahlenverlauf ist in Abbildung 24 (links) gezeigt. Der Kontrast in den Bildern entsteht hauptsächlich durch gestreute Elektronen und ist abhängig von der Dicke und Dichte der Probe sowie der Ordnungszahl der wechselwirkenden Atome. Eine dickere oder dichtere Probe führt zu mehr Streuzentren und erscheint dadurch auf dem Schirm dunkler. Da der Wirkungsquerschnitt der elastischen Streuung mit der Ordnungszahl wächst, erscheinen Stellen mit Atomen kleinerer Ordnungszahl heller und mit Atomen höherer Ordnungszahl dunkler.

In einem weiteren Modus, dem sogenanntem Dunkelfeldmodus (siehe Abbildung 24 (rechts)), können Kristallite im TEM gut sichtbar gemacht werden. Elektronenstrahlen werden an Kristallen nach dem BRAGG'schen Gesetz gebeugt. Bei Dunkelfeldaufnahmen wird mit Hilfe einer Apertur ein Reflex ausgewählt und die Strahlen dieses Reflexes zur Abbildung verwendet, so dass das resultierende Bild einen umgekehrten Kontrast wie die Hellfeldaufnahme besitzt. Es muss beachtet werden, dass ein solches Bild nur die Kristallite zeigt, deren Kristallebenen eine Ebenenschar des ausgewählten Reflexes bilden, und nicht alle vorhandenen Kristallite in der Probe wiedergeben, welche durch Verkippung und Verdrehen nicht parallel zueinander liegen.

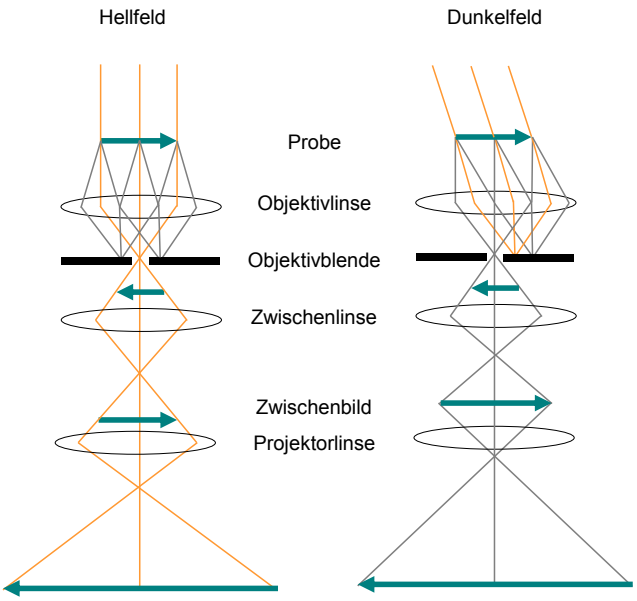


Abbildung 24: Schematischer Strahlengang eines TEM im Hellfeld- (links) und Dunkelfeldmodus (rechts).

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) kann die Morphologie der Faserproben mit einfacher Probenpräparation großflächig untersucht werden. Bei einem homogenen Material, wie beispielsweise PAN- oder Carbonfasern, können überwiegend Informationen der Oberfläche erhalten werden. Hierfür wird mit einem gebündelten primären Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe gerastert. Die Energie des Strahls ist dabei deutlich geringer als im TEM und wird im Allgemeinen zwischen 3 und 30 keV gewählt. Die aus der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt resultierenden Strahlen können zur Erzeugung eines Bildes genutzt werden. Die Informationstiefe liegt bei etwa 10 nm. Die Bilder entstehen durch unterschiedliche Intensitäten der detektierten Strahlung als Hell- oder Dunkel-Bereich. Die in dieser Arbeit gezeigten Topographien werden mit einem Inlense-Detektor analysiert, der sensitiv für Sekundärelektronen ist, welche nahe der Faseroberfläche entstehen. Die laterale Auflösung liegt ungefähr bei 10-15 nm.

Statische Aufladungen der Probe durch den Elektronenstrahl führen zu einer Unschärfe in den Bildern. Um dies zu vermeiden, muss die Leitfähigkeit der Proben für die Untersuchungen erhöht werden. Aus diesem Grund werden die zu untersuchenden Fasern oder TEM-Grids auf einen metallischen Träger mit einem kohlenstoffhaltigen Klebeband fixiert und zusätzlich mit einem Metall besputtert. Dies hat den Vorteil, dass auch Schädigungen der Proben durch den Elektronenstrahl reduziert werden. Die Proben in dieser Arbeit werden mit Platin besputtert, da Platin im Gegensatz zu dem üblicherweise verwendeten Gold eine bessere Leitfähigkeit besitzt und eine kleinere Körnung beim Sputtervorgang bildet. So kann für Aufnahmen bei sehr hohen Vergrößerungen eine bessere Auflösung erzielt werden. Die Untersuchungen in dieser Arbeit werden an einem Feldemissions-REM des Typs LEO Gemini 982 der Firma Carl Zeiss AG durchgeführt.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung der kristallinen Struktureigenschaften werden die verwendeten PAN-Fasern und Carbonfasern mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktion (XRD) an einer Seifert 3003 PTS XRD-Anlage analysiert. Als Röntgenquelle steht eine Kupferanode mit Cu-$K_{\alpha,1}$ und Cu-$K_{\alpha,2}$ zur Verfügung. Die Fasern werden im Versuchsaufbau als

Bündel in den Probenhalter eingespannt und in Abhängigkeit der Winkel 2θ und χ gemessen. Bei der 2θ-Messung stehen die Fasern senkrecht zur Diffraktionsebene bei einem χ-Winkel von 0 °. Bei der χ-Messung wird ein 2θ-Winkel gewählt und bei diesem Winkel die Faser aus ihrer senkrechten Faserachse um den Winkel χ herausgekippt. Eine ausführliche Beschreibung der Methode und Probenhandhabung finden sich in der Literatur von FRENZEL.[66] Aufgrund von konstruktiver Interferenz an kristallinen Festkörpern können mit der Gleichung nach BRAGG Netzebenenabstände d berechnet werden (siehe Gleichung 2). In dieser Gleichung ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ der Braggwinkel, der den Winkel zwischen der Gitterebene und dem Röntgenstrahl beschreibt unter dem Interferenz auftritt.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \tag{2}$$

Über die Scherrer-Formel (Gleichung 3) werden mittels der Halbwertsbreite der gemessenen Reflexe und ihrer Position θ die Kristallitgröße L_c berechnet. Dabei ist k der Debye-Scherrer-Faktor (hier 0,89), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und FWHM die Halbwertsbreite des Reflexes.

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \tag{3}$$

Mit Hilfe der 2θ-Messung kann zudem ein Maß für die Kristallinität K einer Faserprobe bestimmt werden, indem die Fläche von der Messkurve und die einer Basislinie nach Gleichung 4 ins Verhältnis gesetzt wird. Die Fläche unter der Basislinie stellt den amorphen Anteil der Messung dar, die darüber liegende Fläche den kristallinen Anteil.

$$K = \frac{\int Messung - \int Untergrund}{\int Untergrund} \tag{4}$$

Um die Orientierung der Kristallite bezogen auf die Faserachse zu ermitteln, werden Daten der χ-Messungen herangezogen. Durch das Kippen der Probe kann die Winkelverteilung der Kristallite um die Faserachse bestimmt werden. Durch die Halbwertsbreite des erhaltenen Reflexes der χ-Messungen kann so auf die Orientierung der Kristallite geschlossen werden.

Zudem kann mit Hilfe des Netzebenenabstands und der Dichte der Faserprobe die in der Literatur vorgeschlagene Größe der Mikroporosität berechnet werden mit d_{002}(Graphit)=0,335 nm und ρ(Graphit)=2,26 g/cm^3 (Gleichung 5). [115]

$$Mikroporosität = \frac{\rho(CF)\cdot d_{002}(CF)}{\rho(Graphit)\cdot d_{002(Graphit)}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine oberflächensensitive Messmethode mit einer Informationstiefe von 5-30 Å, die in dieser Arbeit zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Faseroberfläche verwendet wird. Das Prinzip dieser Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt und wird von HÜFNER näher beschrieben.[144] Durch monochromatisches Röntgenlicht werden Photoelektronen aus den Rumpfniveaus der Oberflächenatomen der Probe gelöst, falls die übertragene Energie größer ist als deren Bindungsenergie und Austrittsarbeit. Die Bindungsenergie der jeweiligen Elektronen ist abhängig vom Atomtyp sowie dessen chemischer Umgebung, wodurch jedes Photoelektron eine charakteristische Energie für das jeweilige Orbital besitzt. Die Anzahl der Photoelektronen wird in Abhängigkeit ihrer Energie mit Hilfe eines Halbkugeldetektors erfasst und in Form eines Spektrums abgebildet. Durch die Auftragung der Intensität des Signals kann über die Fläche des jeweiligen Peaks und unter Berücksichtigung von element- und orbitalspezifischen Sensitivitätsfaktoren der prozentuale Anteil des Elements auf der Oberfläche ermittelt werden. Die Untersuchungen müssen im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Die XPS-Spektren werden mit monochromatischer Al-K_α Strahlung einer Omicron XM 1000 Röntgenröhre an einem EA 125 Elektronenanalysator der Firma Omicron NanoTechnology GmbH gemessen.

3.5 Mechanische Prüfung

Die aus Datenblättern zum Vergleich herangezogenen Werte werden üblicherweise aus axialen Messungen gewonnen, weshalb auch die in dieser Arbeit ermittelten mechanischen Kennwerte aus Einzelfaserzugversuchen parallel zur Faserachse ermittelt werden. Aus den erhaltenen Kraft-Dehnungs-Kurven werden die Kenngrößen Zugfes-

tigkeit und E-Modul gewonnen. Die Zugfestigkeit R_z ergibt sich aus der maximalen Spannung im Material, bei der die Faser unter Zugbelastung versagt. Sie wird definiert aus dem Verhältnis der maximalen Kraft F_{max} und der Querschnittsfläche A der Faser, die senkrecht zur Zugrichtung steht (Gleichung 6).

$$R_z = \frac{F_{max}}{A} \tag{6}$$

Als Maß des Widerstands der Faser gegen die Verformung kann der Wert des E-Moduls herangezogen werden. Der E-Modul E berechnet sich aus dem Verhältnis der Änderung der Spannung $\Delta\sigma$ und der Dehnung $\Delta\varepsilon$ in Zugrichtung (Gleichung 7).

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F/A}{\Delta L/L_0} \tag{7}$$

Während in die Spannungsänderung die Kraftänderung ΔF und Querschnittsfläche A eingehen, definiert sich die Dehnungsänderung aus der Längenänderung ΔL bezogen auf die Ausgangslänge L_0.

4 Experimentelles

4.1 Faserproben

Die Untersuchungen und Versuche werden an den in diesem Kapitel vorgestellten PAN-basierten Fasern durchgeführt (siehe Tabelle 1-3). Die Bezeichnungen, welche sich in den Tabellen in Klammern befinden, geben interne Nummerierungen wieder. Die PAN-Fasern PAN_1 und PAN_2 sind Präkursorfasern für die Carbonfaserherstellung. PAN_1 stammt aus der Versuchsreihe A eines industriellen Entwicklungsprozesses, zu dem keine weiteren Herstellerdaten aufgeführt werden können; PAN_2 ist eine PAN-Faser der Firma Bluestar. Die Untersuchungen werden mit einer weiteren PAN-Faser aus dem textilen Anwendungsbereich, PAN_3 der Firma Dralon (Typ L900), ergänzt.

Zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung entlang eines Carbonfaserherstellungsprozesses steht eine Reihe von insgesamt 10 Fasern zur Verfügung, die aus einem Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozess entnommen sind. Die Fasern werden als Versuchsreihe A eingruppiert. In Tabelle 2 werden diese Fasern aufgeführt und beschrieben.

Zum Vergleich der strukturellen Eigenschaften von kommerziellen Carbonfasern unterschiedlicher Materialeigenschaften werden in dieser Arbeit zudem Carbonfasern der Firma Toray Industries Inc. untersucht. In Tabelle 3 sind die unterschiedlichen Fasertypen und deren Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 1: Zur Verfügung stehende PAN-Fasern.

Probe	Beschreibung	Anwendung
PAN_1	PAN-Faser aus Versuchsreihe A (A410)	technischer Präkursor für CF-Herstellung
PAN_2	PAN-Faser der Firma Bluestar (G30)	technischer Präkursor für CF-Herstellung
PAN_3	PAN-Faser der Firma Dralon (B1)	textiler Einsatzbereich

Tabelle 2: Fasern der Versuchsreihe A.

Probe	Beschreibung
PAN_1	PAN-Faser aus Versuchsreihe A (A410)
oxPAN_1	nach Stabilisierungsschritt 1 (A411)
oxPAN_2	nach Stabilisierungsschritt 2 (A412)
oxPAN_3	nach Stabilisierungsschritt 3 (A413)
oxPAN_4	nach Stabilisierungsschritt 4 (A414)
oxPAN_5	nach Stabilisierungsschritt 5 (A415)
oxPAN_6	nach Stabilisierungsschritt 6 (A416)
LT_CF	nach Niedertemperatur-Carbonisierung (A417)
HT_CF	nach Hochtemperatur-Carbonisierung (A418)
EPO_CF	nach anodischer Oxidation und Beschlichtung von HT_CF (A419)

Tabelle 3: Kommerzielle Carbonfasern der Firma Toray Industries Inc. mit unterschiedlichen Eigenschaften und mechanischen Kennwerten.[145–148]

Probe	Zugfestigkeit [MPa]	Elastizitätsmodul [GPa]	Durchmesser [µm]	Dichte [g/cm^3]
T1000G	6300	294	5	1,80
T700S	4900	230	7	1,80
T300	3500	230	7	1,76
M40J	4400	377	5	1,77
M40	2700	392	7	1,81

4.2 Reinigung der Faseroberfläche[2]

Für eine bessere Handbarkeit bei den anschließenden Prozessschritten wird am Ende der PAN-Faserproduktion ein polymeres Finish, die sogenannte Avivage, auf die Oberfläche der PAN-Fasern aufgebracht.[19] Bei den Carbonfasern wird hierfür eine epoxidhaltige Schlichte verwendet. Durch diese Beschichtung sind die Strukturen auf der Faseroberfläche überdeckt, so dass für detaillierte strukturelle Oberflächenuntersuchungen diese in einem ersten Behandlungsschritt entfernt werden muss. Je nach Fasertyp wird dies chemisch oder thermisch in dieser Arbeit umgesetzt. Fasertypen, die noch keinen hohen Endtemperaturbehandlungen im Prozess unterzogen waren, werden chemisch gereinigt, um mögliche Strukturveränderungen während der thermischen Umsetzung zu vermeiden.

Für die Oberflächenuntersuchung der drei verschiedenen PAN-Fasertypen werden aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der jeweiligen Avivage verschiedene Verfahren durchgeführt und anschließend die Elementzusammensetzung der Oberfläche der Fasern mittels XPS kontrolliert.[133, 149] Der Reinigungsvorgang wird so lange durchgeführt, bis die Elementzusammensetzungen der Faseroberflächen unverändert bleiben. Die Versuchsparameter, wie das verwendete Lösungsmittel, die Temperatur und Behandlungszeit, die am erfolgreichsten für die Prozedur sind, sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die technischen PAN-Fasern PAN_1 besitzen eine siliziumhaltige Avivage und können mit einer 0,1 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat (TBAF) in Tetrahydrofuran (THF) bei 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur gereinigt werden.[149] Jedoch konnten anhand von AFM-Messungen partiell Abscheidungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden, die durch eine mögliche Salzausfällung bedingt sein können. Bessere Ergebnisse können mit Rühren in Methanol bei Raumtemperatur erzielt werden. Die technischen PAN-Fasern PAN_2 besitzen keine siliziumhaltige Avivage. Versuche mit 2-Butanon (Methylethylketon; MEK) bei Raumtemperatur und sechsstündigem Rühren ergeben für diese Fasern eine sehr gute Reinigung. Die textilen Fasern PAN_3 werden mit seifigem

[2] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf der Publikation [133].

Wasser 5 Stunden gekocht und anschließend mit heißem destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Reinigen aller PAN-Fasertypen werden die PAN-Fasern mehrmals mit destilliertem Wasser und 2-Propanol gewaschen und bei 40 °C für 8 Stunden getrocknet, bevor sie für weitere Untersuchungen präpariert werden.

Tabelle 4: Versuchsparameter der Reinigung von PAN-Fasern.

Probe	Lösungsmittel	t [min]	T [°C]
PAN_1	TBAF in THF od. MeOH	1080	20
PAN_2	MEK	300	20
PAN_3	H_2O + RCOONa	300	98

AFM-Untersuchungen der Oberflächenrauheit können als zusätzliches Indiz hergenommen werden, um den Reinigungsvorgang zu überprüfen. Hierfür werden die Fasern mit einer Fläche von 5 µm x 5 µm und 512 Pixel pro Rasterlinie gemessen. Aus neun Messungen wird ein Mittelwert der Rauheit R_a für die Fibrillen und Nanostrukturen nach JÄGER et al. gebildet, die in den Diagrammen in Abbildung 25 dargestellt sind.[139] Während die Werte der Fibrillenrauheit sich vor und nach dem Reinigungsprozess innerhalb der Standardabweichung nicht unterscheiden, werden deutliche Unterschiede in der Nanorauheit sichtbar. Die Faseroberflächen vor dem Reinigen weisen typische Nanorauheitswerte von 0,7-0,9 nm auf. Durch den Reinigungsvorgang wird die glatte Schicht der Avivage entfernt und es werden Oberflächenstrukturen auf kleiner Nanoskala frei. Die Nanorauheit erhöht sich auf etwa 1,1-1,3 nm.

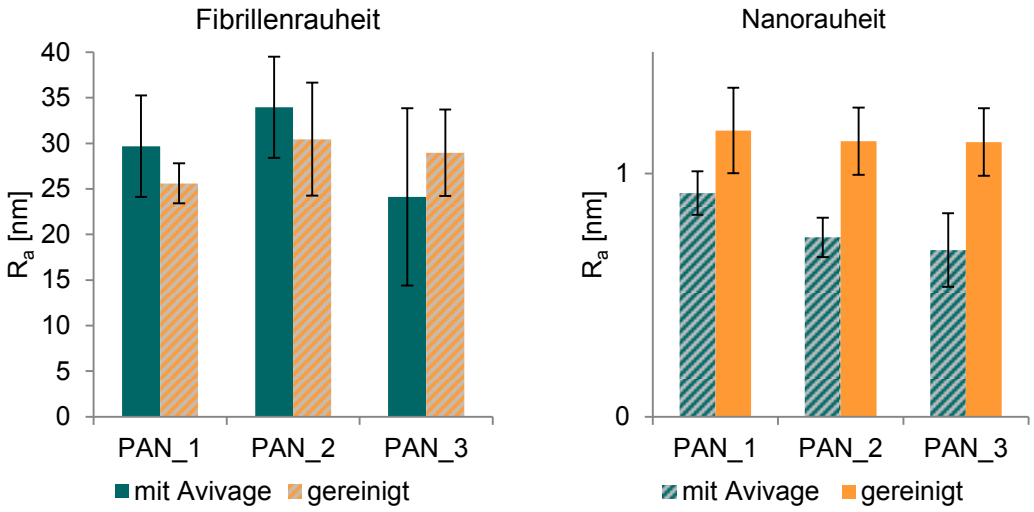


Abbildung 25: Fibrillen- (links) und Nanorauheit (rechts) von PAN-Fasern jeweils vor und nach der Oberflächenreinigung.

Die Avivage der technischen PAN_1-Faser, welche die Präkursorfaser der Versuchsreihe A ist, enthält als Bestandteile Silizium und Sauerstoff, so dass sie mittels chemischer Oberflächenanalyse entlang des weiteren Herstellungsprozesses zur Carbonfaser, d.h. entlang der Versuchsreihe A, gut beobachtet werden kann. Die aus den XPS-Spektren ermittelten Werte der chemischen Oberflächenzusammensetzung der Reihe A sind in dem Diagramm in Abbildung 26 aufgetragen. Alle Elemente, die auf der Präkursorfaser detektiert werden, bleiben über die gesamten Stabilisierungsschritte weitgehend konstant. Aus der chemischen Oberflächenzusammensetzung kann interpretiert werden, dass die Avivage während der Stabilisierung in ihrer Zusammensetzung unverändert auf der Oberfläche bleibt. Erst die Behandlung bei hohen Temperaturen im LT-Ofen führt zur thermischen Entfernung der Avivage, so dass eine Abnahme des Silizium- und Sauerstoffgehalts erkennbar ist. Die Faseroberfläche kommt zum Vorschein, wodurch die Konzentration des Kohlenstoffs ansteigt und noch nicht vollständig umgesetztes Polyacrylnitril als Anteil von Stickstoff mit 11,1 % nach dem LT-Ofen detektiert wird. Der Stickstoffanteil verringert sich durch weitere Umsetzungen nach der Carbonisierung im Hochtemperaturofen auf 0,7 %. Durch die abschließende Beschlichtung der Faser am Ende des Produktionsprozesses sinkt der Kohlenstoffgehalt auf der Faseroberfläche, während der Gehalt an Sauerstoff aufgrund der Epoxidschlichte wieder ansteigt.

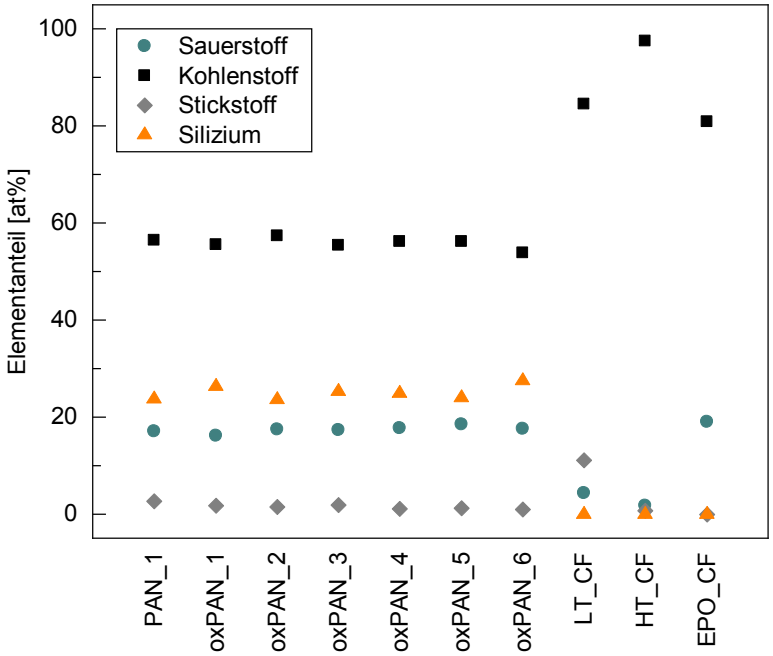


Abbildung 26: Elementzusammensetzung der Oberfläche von Versuchsreihe A.

Zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung entlang der technischen Carbonfaserherstellung, müssen die verschiedenen Fasertypen der Versuchsreihe A gereinigt und für jede Faser die Reinigungsprozedur angepasst werden, um die Reste der Avivage zu entfernen. Die geeigneten Versuchsparameter, wie das verwendete Lösungsmittel oder die Temperatur und Behandlungszeit, wurden in der Arbeit von Ref. [150] untersucht. Die Parameter, welche die erfolgreichste Reinigung erzielten, sind in Tabelle 4 aufgelistet. Wie die zugehörige PAN_1-Faser können oxidierte Fasern zu Beginn der Stabilisierungsreihe mit einer 0,1 molaren Lösung von TBAF in THF bei Raumtemperatur unter Rühren gereinigt werden. Ab dem dritten Stabilisierungsschritt wird zusätzlich eine anschließende Reinigung mit MeOH benötigt und ab dem vierten Stabilisierungsschritt ist die Reinigung mit reinem Methanol in einer Soxleth-Apparatur erfolgreichsten. Durch die Perkolation von reinem MeOH können noch vorhandene Rückstände der Avivage auf den Fasern entfernt werden.

Tabelle 5: Versuchsparameter der Reinigung stabilisierter Fasern der Versuchsreihe A.

Probe	Lösungsmittel	t [min]	T [°C]
oxPAN_1	TBAF in THF	1080	20
oxPAN_2	TBAF in THF	1080	20
oxPAN_3	TBAF in THF + MeOH	1080 + 120	20
oxPAN_4	MeOH	420	20
oxPAN_5	MeOH	300	20
oxPAN_6	MeOH	300	20

Die Entschlichtung der Carbonfasern kann auf zwei verschiedene Wege erfolgen. In vorangegangenen Arbeiten konnte die Faseroberfläche mittels MEK entschlichtet werden.[151, 152] Hierfür werden die Fasern für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur in MEK gerührt und anschließend in einer Extraktionshülse in einen Soxleth-Aufsatz überführt und das Lösungsmittel weitere 1,5 Stunden am Sieden gehalten. Durch die reaktiven Gruppen auf der Oberfläche bleiben jedoch geringfügige Mengen an Schlichte chemisch gebunden, die sich nur bei hohen Temperaturen entfernen lassen.[153] Für die Oberflächenuntersuchungen der Carbonfasern wird daher eine weitere Entschlichtungsprozedur, die thermische Entschlichtung, untersucht. Bei der thermischen Entschlichtung werden die Fasern unter Inertgas mit einer Heizrate von 20 K/min auf 735 °C geheizt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Da Carbonfasern bereits im Herstellungsprozess mit höheren Temperaturen behandelt wurden, kann angenommen werden, dass es zu keinen strukturellen Änderungen bei Temperaturen von 735 °C kommt. Durch eine zusätzliche Oberflächenanalyse mittels AFM können keine Schlichterückstände mehr nachgewiesen werden. Somit wird für alle in diese Arbeit untersuchten Carbonfasern die thermische Entschlichtung bei Carbonfasern gewählt und durchgeführt.

4.3 Anodische Oxidation von Carbonfasern

Um den Einfluss der elektrochemischen Oberflächenbehandlung auf die Struktur der Faseroberfläche zu untersuchen, wird die Faser HT_CF in einem elektrolytischen Bad anodisch oxidiert.[154] Als Elektrolyt dient eine 3%-ige Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung (NH_4HCO_3). Die Parameter Stromstärke (I) und Verweilzeit (t) der Probe HT_CF_Anodisch_1 entsprechen in etwa einer Standard-Oberflächenbehandlung. Bei den beiden anderen Versuchsproben sind hingegen die Parameter so gewählt, dass sie eine extreme Oxidation hervorrufen, um gezielt die Oberfläche der Faser anzugreifen. Das elektrolytische Bad weist nach diesen starken anodischen Oxidationen schwarze Rückstände auf, die auf einen Abtrag des Materials deutet. Die jeweils verwendeten Stromstärken und Verweilzeiten sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Parameter Stromstärke und Verweilzeit der anodischen Oxidation.

	I [A]	t [s]
HT_CF_AnOx1	0,3	40
HT_CF_AnOx2	1,2	180
HT_CF_AnOx3	1,2	360

4.4 Probenpräparation für die Transmissions-elektronenmikroskopie

Damit Proben für die Untersuchung mit dem TEM geeignet sind, müssen sie ausreichend dünn sein. Um einen guten Kontrast in den Bildern zu erreichen, sollte die Probendicke unter 100 nm betragen. Proben, die eine größere Dicke aufweisen, müssen zuvor entsprechend gedünnt werden. Eine gängige Methode ist die Präparation mittel Precision Ion Polishing System (PIPS), bei der mit Hilfe eines Argon-Ionenstrahls Material abgetragen wird. Zwei sich kreuzende Strahlen, deren Ionenenergie und Einstrahlwinkel zur Probe variiert werden können, werden auf die Mitte der Probe fokussiert. Die Fasern werden hierfür auf einen geeigneten TEM-Trägerring geklebt.

Durch das Ionendünnen werden die Fasern in der Mitte vom Strahl soweit gedünnt, bis die Faserdicke für die Transmission von Elektronenstrahlen geeignet ist. Durch die Energie der Ionenstrahlen eignet sich diese Präparation nicht für PAN-Fasern.

Eine weitere Präparationsmethode für TEM-Proben sind Ultramikrotomschnitte, die in dieser Arbeit verwendet werden, um das Faservolumen quer und längs zur Faserachse zu untersuchen. Damit die Fasern geschnitten werden können, werden kleine Faserbündel mittels entsprechender Einbettformen quer und längs in Harz eingebettet (siehe Abbildung 27).

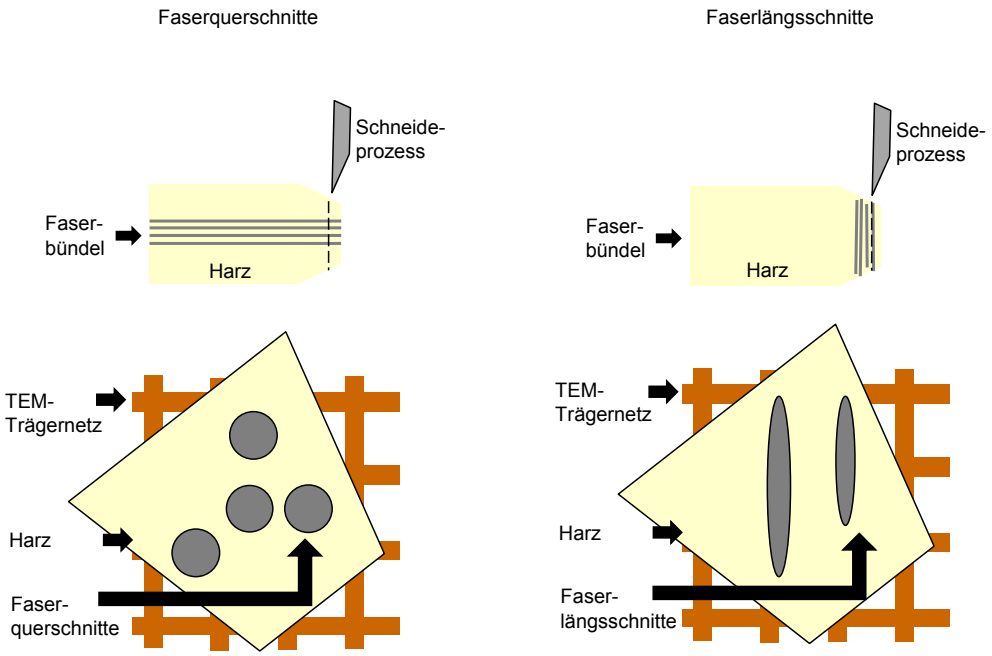


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Präparation von Ultramikrotomschnitten von Faserquer- (links) und Faserlängsschnitten (rechts).

Die ausgehärteten Harzblöcke werden anschließend für die Schnitte am Ultramikrotom verarbeitet, indem die Schnittfläche auf ein Minimum um die eingebetteten Fasern getrimmt wird. Damit Schnitte eine Dicke von nur 50-100 nm erreichen können, wird ein Diamantmesser verwendet. Nach dem Schneiden werden die Probenscheibchen in einem Wasserbad aufgefangen und auf einem TEM-Grid platziert. Die untersuchten Ultramikrotomschnitte dieser Arbeit wurden von der ITA Technologietransfer GmbH in Aachen präpariert.

4.5 Kristalline Eigenschaften der verwendeten Polyacrylnitrilfasern[3]

Für die Röntgendiffraktionsmessungen werden Faserbündel von 14 cm Länge und einer Masse von etwa 70 mg präpariert. Somit wird die gleiche Menge an Fasern bei den Messungen analysiert und die Ergebnisse sind besser vergleichbar. Die Diffraktogramme der drei PAN-Fasertypen sind in Abhängigkeit des Winkels 2θ in Abbildung 28 dargestellt. Wie bereits aus der Literatur bekannt, liegen die Reflexe der PAN-Fasern bei 17° und 29°.[66, 155] Ein Vergleich der Intensitäten der drei Fasertypen zeigt einen klaren Trend der Reflexintensität von PAN_1 > PAN_2 > PAN_3. Da amorphe Bereiche der Faser nicht zu den Bragg-Reflexen beitragen, können aufgrund der Intensitäten qualitative Rückschlüsse auf die Menge der kristallinen Anteile der jeweils untersuchten Faser gezogen werden. Des Weiteren kann über die Breite des 100-Reflexes bei PAN-Fasern die Größe der Kristallite mithilfe der Scherrer-Formel aus Gleichung 3 ermittelt werden. Die Kristallitgröße verhält sich analog zur Kristallinität zu PAN_1 > PAN_2 > PAN_3. Das bedeutet, die technischen PAN-Fasern besitzen größere Kristallite als die textile PAN-Faser. Die Ausrichtung der Kristallebenen in Faserrichtung wird durch den Grad der Orientierung angegeben und spiegelt ebenfalls das Verhältnis von PAN_1 > PAN_2 > PAN_3 wider. Eine qualitative Übersicht der Kristallinität, Kristallitgröße und Kristallorientierung ist in Tabelle 7 dargestellt. Die Unterschiede können auf vielfältige Gründe, wie chemische Zusammensetzung und Herstellungsparameter, zurückzuführen sein und stellen ein umfangreiches Thema dar, welches in dieser Arbeit nicht näher untersucht wird. Eine mögliche Ursache kann durch die Streckung während der PAN-Faser-Herstellung gegeben sein. Durch die Streckung verringern sich die Abstände der Polymerketten und ihre Ordnung wird erhöht, so dass eine Kristallisation mit Ausrichtung in Faserlängsrichtung begünstigt wird.

[3] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf der Publikation [133].

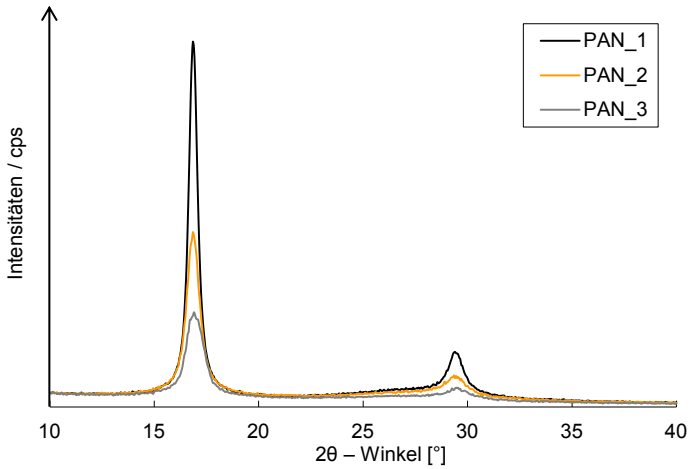


Abbildung 28: XRD Messung von PAN_1, PAN_2 und PAN_3.

Tabelle 7: Relativer Grad der Kristallinität, Kristallitgröße und Kristallorientierung von PAN_1, PAN_2 und PAN_3.

	Kristallinität	Kristallitgröße	Kristallorientierung
PAN_1	hoch	groß	hoch
PAN_2	mittel	mittel	mittel
PAN_3	gering	klein	gering

4.6 Bestimmung der Querschnittsfläche und des Durchmessers

Zur Bestimmung der Querschnittsfläche und des Faserdurchmessers wird ein schmales Faserbündel der zu untersuchenden Faserprobe um eine Kunststoffhalterung gewickelt und in einer Einbettform mit Epoxidharz EpoFix der Firma Struers im Verhältnis Harz zu Härter 8,3:1 kalt eingebettet. Nach einer Aushärtezeit von 12h können die Harzrohlinge aus der Form genommen und weiterbearbeitet werden. Hierfür werden die Probenkörper abgedreht, die Oberfläche geschliffen und in einem abschließenden Poliervorgang für die optische Mikroskopie vorbereitet. Basierend auf Ergebnissen von

vorangegangen Arbeiten werden alle Faserproben der Versuchsreihe A in einem Einbettwinkel von 90° präpariert. Für die Carbonfaser HT_CF hingegen werden bessere Schliffbilder mit einem Einbettwinkel von 45° erhalten.[156] Es werden jeweils 4-6 unterschiedliche Stellen von jeder Probe mit einem Digitalmikroskop VHX-600 der Firma Keyence in 2000-facher Vergrößerung und einer Auflösung von 3200x2400 Pixeln aufgenommen. Bilder von Fasern, die unter einem Winkel von 45° eingebettet wurden, müssen zur Bestimmung der Querschnittsfläche korrigiert werden. Aus den Aufnahmen werden die Flächen der Faserquerschnitte mit Hilfe der Software ImageJ erfasst und daraus die Querschnittsflächen und die Durchmesser berechnet. Die Evaluierung der entsprechenden Mittelwerte erfolgt anhand von etwa 200 Faserquerschnitten und ist in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Ermittelte Querschnittsflächen und Durchmesser von Fasern der Versuchsreihe A.

Probe	Querschnittsfläche [µm²]	Durchmesser [µm]
PAN_1	115,8 ± 7,7	12,1 ± 0,4
oxPAN_4	98,4 ± 7,8	11,2 ± 0,5
oxPAN_5	97,5 ± 6,5	11,1 ± 0,4
oxPAN_6	91,1 ± 9,7	10,8 ± 0,6
LT_CF	60,8 ± 4,6	8,8 ± 0,4
HT_CF	37,5 ± 3,8	6,9 ± 0,3
EPO_CF	34,5 ± 3,8	6,7 ± 0,3

Aus Ref. [63] und Ref. [66] sind die Werte für die Fasern PAN_2 und PAN_3 bekannt. Sie besitzen mit 12,2 µm ± 0,4 µm und 11,4 µm ± 0,5 µm einen ähnlichen Faserdurchmesser wie PAN_1.

Mit steigender Temperatur wird über den gesamten Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozess eine Reduzierung des Faserdurchmessers um 43 % beobachtet. Während der Stabilisierung nimmt der Faserdurchmesser nur geringfügig um 11 % ab, von 12,1 µm der PAN_1 auf 10,8 µm der oxPAN_6. Ein starker radialer Schrumpf um 19 % ist im nächsten Prozessschritt zur LT_CF zu beobachten. Der Durchmesser reduziert sich anschließend durch die Carbonisierung im Hochtemperaturbereich um

weitere 22 % auf einen Faserdurchmesser von 6,9 µm. Durch die anschließende Oberflächenbehandlung verkleinert sich der Faserdurchmesser nochmals um 3 %.

Als Ursache des radialen Schrumpfs während der Stabilisierung an Luft werden in der Literatur die chemischen Reaktionen, wie zum Beispiel die intramolekulare Zyklisierung, sowie die Verstreckung diskutiert.[10, 65, 157] Während der Temperaturbehandlung im ersten Carbonisierungsschritt (LT_CF) ist der größte Masseverlust zu beobachten.[138] Dort finden sowohl noch weitere Vernetzungsreaktionen statt sowie die Freisetzung von Molekülen mit hohem Molekulargewicht und eine beginnende Ausbildung der turbostratischen Graphitstruktur. Diese Änderungen beziehen sich auf die Ordnung senkrecht zur Faserachse, so dass der strukturelle Einfluss in eine radiale Abnahme des Faserquerschnitt resultiert.[10, 157, 158] Weitere Carbonisierungsschritte bei Temperaturen höher als 1000 °C ergeben in der Literatur kontroverse Ergebnisse bezogen auf den Faserdurchmesser. Untersuchungen von Gutmann et al. zeigten eine Sättigung des Faserquerschnitts ab Temperaturen von 1000 °C, die durch die eingeschränkten Bewegungen der sich ausbildenden planaren Graphitstrukturen erklärt wird.[158] Hingegen wurde in den Versuchen von Hanna et al. eine Abnahme des Faserdurchmessers von mehr als 32 % durch einen Temperaturanstieg von 1000 °C auf 1400 °C beobachtet. Eine ähnlich große Reduzierung in den Faserquerschnitten wird in der vorliegenden Arbeit beobachtet und zeigt die Komplexität des strukturellen Verhaltens der Fasern und deren Empfindlichkeit auf die jeweiligen Versuchsparameter und die genaue Materialzusammensetzung. Die Abnahme im HT-Carbonisierungsschritt kann jedoch nicht ausschließlich durch die chemische Umsetzung erklärt werden, da bei hohen Temperaturen die Freisetzung von Molekülen mit geringem Molekulargewicht dominiert.[36] Eine denkbarer Effekt könnte sein, dass durch das Kristallwachstum während den hohen Carbonisierungstemperaturen zuvor vorhandene Strukturdefekte ausgeglichen werden und die Ebenen sich besser zueinander orientieren können, wodurch die Netzebenenabstände sich mit steigender Temperatur verringern.[10] Das nochmals leichte Absenken der Querschnittsfläche durch die anodische Oxidation korreliert mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.[159, 160] Da in diesem Prozessschritt keine Temperaturbehandlung stattfindet, die eine Verdichtung der Struktur begründen würde, kann die Abnahme des Faserdurchmessers nur durch einen Abtrag der Faser an der Oberfläche erklärt werden.

4.7 Mechanische Kennwerte

Für die Zugversuche werden einzelne Filamente der zu untersuchenden Fasern zwischen zwei Klemmbacken einer zwickiLine Z5.0 der Firma Zwick mit einer Testlänge von 20 mm eingespannt. Während die Klemmbacken mit definierter Geschwindigkeit auseinanderfahren, wird kontinuierlich die Kraft gemessen. Aus dem so erhaltenen Kraft-Dehnungs-Diagramm können mit den in Kapitel 4.6 ermittelten Querschnittsflächen der Faser die Zugfestigkeit und der E-Modul bestimmt werden. Die Werte werden über 20 Messungen gemittelt und sind in Abbildung 29 aufgetragen.

Ein Vergleich der drei PAN-Fasern zeigt (siehe Tabelle 9), dass sie sich in den mechanischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Wie aus der Literatur bekannt, besitzen die technischen Präkursorfasern sowohl höhere Zugfestigkeiten als auch höhere E-Moduln als die textilen Fasern. Die technischen Fasern PAN_1 haben eine 40 % höhere Zugfestigkeit und ein 9 % höheren E-Modul als die technischen Fasern PAN_2.

Tabelle 9: Zugfestigkeiten und E-Moduln der Fasern PAN_1, PAN_2 und PAN_3.

	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
PAN_1	671,0 ± 98,5	8,2 ± 2,1
PAN_2	570,2 ± 112,6	7,5 ± 2,0
PAN_3	342,2 ± 240,6	2,4 ± 2,5

Die mechanischen Eigenschaften entlang der Versuchsreihe A verändern sich mit zunehmender Behandlungstemperatur. Mit steigender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit während der Stabilisierung kontinuierlich leicht ab, während der E-Modul weitestgehend stabil bleibt. Dieser Verlauf korrespondiert mit Ergebnissen in der Literatur, in der die Abnahme als Ordnungsverlust der Moleküle durch intramolekulare Zyklisierungsreaktionen gedeutet wird.[66, 67, 161] Ein sprunghafter Anstieg der Zugfestigkeit und des E-Moduls ist ab dem ersten Carbonisierungsschritt (LT-CF) zu sehen, bei dem sich die Werte mehr als verdoppeln. Als Grund hierfür sind heterozyklische Vernetzungsreaktionen senkrecht zur Faserachse und die beginnende

Ausbildung von turbostratischen Graphitstrukturen wahrscheinlich. Die größte Veränderung tritt beim nächsten Schritt mit dem Ende der Carbonisierung ein, bei der sich die Werte der Faser LT_CF zur Faser HT_CF für die Zugfestigkeit um mehr als 300 % und für den E-Modul um mehr als 600 % erhöhen. Durch die hohen Temperaturen während der HT-Carbonisierung bilden sich die turbostratischen Graphitstrukturen weiter aus, die sich zudem durch die Streckung während der Herstellung entlang der Faserachse ordnen und orientieren. Somit verbessern sich die mechanischen Eigenschaften der Faser.[128] Nach der anodischen Oxidation und Beschlichtung ist eine weitere Erhöhung der Zugfestigkeit bei der EPO_CF Fasern zu beobachten. Dieser Effekt kann vermutlich auf eine geringere Schädigung der beschlichteten Fasern zurückgeführt werden, welche bei der Handhabung, wie dem Aufrollen, dem Transport, dem Abrollen und der Präparation für die Zugversuche, entstehen können. Die Beschlichtung der EPO_CF schützt die Fasern vor solchen Schädigungen, so dass im Gegenzug bei der korrespondierenden HT_CF ohne Beschlichtung vermutlich höhere Schäden entstanden sind, wodurch die HT_CF eine geringere Zugfestigkeit hat.

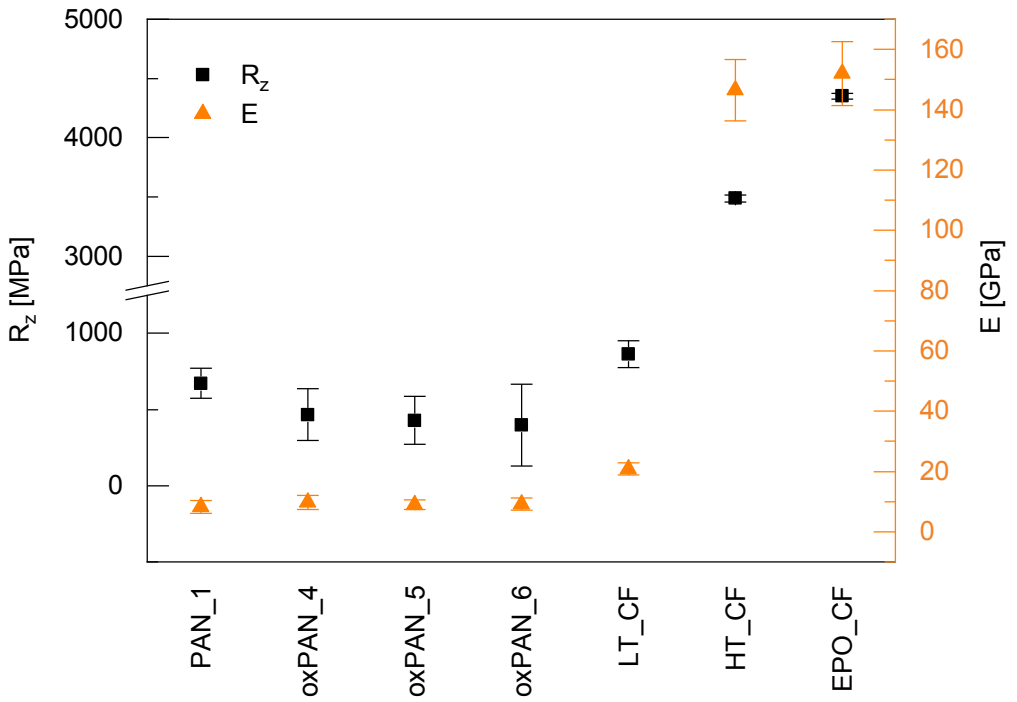


Abbildung 29: Zugfestigkeiten und E-Moduln der Fasern der Versuchsreihe A.

5 Oberflächenstruktur von Polyacrylnitril-basierten Fasern

5.1 Untersuchung der fibrillären Oberfläche

5.1.1 Fibrillenstruktur verschiedener Polyacrylnitrilfasern

Für die strukturelle Untersuchung der Oberfläche werden die PAN-Fasern nach dem Entfernen der Avivage mittels AFM charakterisiert. Für die Messungen werden Standard TESPA-V2 Spitzen verwendet. In Abbildung 30 sind exemplarisch jeweils ein Höhen- und das zugehörige Phasenbild eines 5 µm x 5 µm großen Bereichs der drei verschiedenen PAN-Fasertypen (PAN_1, PAN_2, PAN_3) dargestellt. Die Oberfläche der PAN-Fasern wird charakterisiert durch Fibrillen, die sich entlang der Faserachse größtenteils parallel zueinander anordnen. Im Höhenbild erscheinen dabei mehrere Fibrillen zusammengelagert zu einem breiteren Fibrillenbündel. In den zugehörigen Phasenbildern lassen sich zusätzlich feine und dünne Einzelfibrillen visualisieren, die sich durch die geringe Höhendifferenz nur schwach im Höhenbild hervorheben. Basierend auf dieser Beobachtung werden die Fibrillen zur Bestimmung ihrer Breite senkrecht zur Faserachse vermessen und nach ihrer Breite in drei Gruppen aufgeteilt: Makro-, Meso-, und Mikro-Fibrillen. Die Fibrillen der technischen PAN-Faser PAN_1 verlaufen über mehrere Mikrometer entlang der Faserachse gleichbleibend breit. Die Makro-Fibrillen sind im Mittelwert 620 nm ± 168 nm (52 Fibrillen) breit und haben im Durchschnitt an der Oberfläche drei Meso-Fibrillen mit einer Breite von 199 nm ± 65 nm (140 Fibrillen). Die jeweiligen Werte in Klammern geben die Anzahl der vermessenen Fibrillen wieder. Die feinen Mikro-Fibrillen besitzen eine Breite von 34 nm ± 9 nm (490 Fibrillen). Die Untersuchungen mittels AFM deuten auf keine signifikanten Defekte in der Oberflächenstruktur der Faser PAN_1 hin.

Im Gegensatz zu PAN_1 besitzt die technische PAN-Faser PAN_2 eine deutlich unterschiedliche Oberflächenstruktur. Es sind mehrere Stellen in den AFM-Bildern sichtbar, bei denen die Fibrillenoberfläche nicht gleichmäßig texturiert ist, sondern sich einzelne feine Fibrillen von der Oberfläche ablösen, die durch diese Fibrillierung auf den anderen Fasern aufliegen. Die Fibrillen sind weitestgehend parallel zur Faserachse, jedoch erscheinen die Fibrillen an sich nicht gleichmäßig breit

über den gescannten Bereich von 5 µm. Die Evaluierung der Fibrillenbreite ergibt einen Durchmesser der Makro-Fibrillen von 651 nm ± 191 nm (50 Fibrillen). Die Meso-Fibrillen sind etwas breiter als die der Faser PAN_1 und haben eine durchschnittliche Breite von 274 nm ± 85 nm (79 Fibrillen). Die Mikro-Fibrillen haben wiederum eine sehr ähnliche Größe wie die zuvor beschrieben technischen PAN_1 Fasern von 28 nm ± 9 nm (378 Fibrillen).

Wie die beiden technischen PAN-Fasern haben die Fasern der PAN_3 Probe für textile Anwendungen eine fibrilläre Oberfläche, die sich aber nicht so deutlich an allen Bereichen hervorhebt. Die Fibrillen an sich haben oftmals eine inhomogene Breite und sind weniger gleichmäßig entlang der Faserachse orientiert. Der Durchmesser der Makro-Fibrillen ist mit einer Breite von 966 nm ± 369 nm (40 Fibrillen) signifikant breiter als der von technischen Präkursoren. Die relativ große Standardabweichung zeigt, dass die Fibrillen sich in ihrer Breite stark unterscheiden. Stärker als bei PAN_2 ist auf der Textur der Oberfläche eine Unordnung zu sehen, die nicht nur von Meso- und Mikro-Fibrillen stammt. Es sind an mehreren Stellen granulare Strukturen zu erkennen, wie beispielsweise im linken unteren Bildbereich von Abbildung 30 f. Solche granularen Strukturen sind bereits auf der PAN-Faser vor dem Entfernen der Avivage häufiger zu sehen und könnten bei den Messungen nach der Reinigungsprozedur darauf hindeuten, dass noch Rückstände der Avivage vorhanden sind. Die Evaluierung der Meso-Fibrillen ergibt breitere Fibrillen als bei PAN_1 mit einer durchschnittlichen Breite von 307 nm ± 103 nm (132 Fibrillen). Die deutlichste Veränderung bezogen auf die beiden technischen Fasern betrifft jedoch die Untersuchung der Mikro-Fibrillen, die in geringer Anzahl auf der Faseroberfläche zu sehen sind mit einer großen durchschnittlichen Breite von 114 nm ± 63 nm (142 Fibrillen).

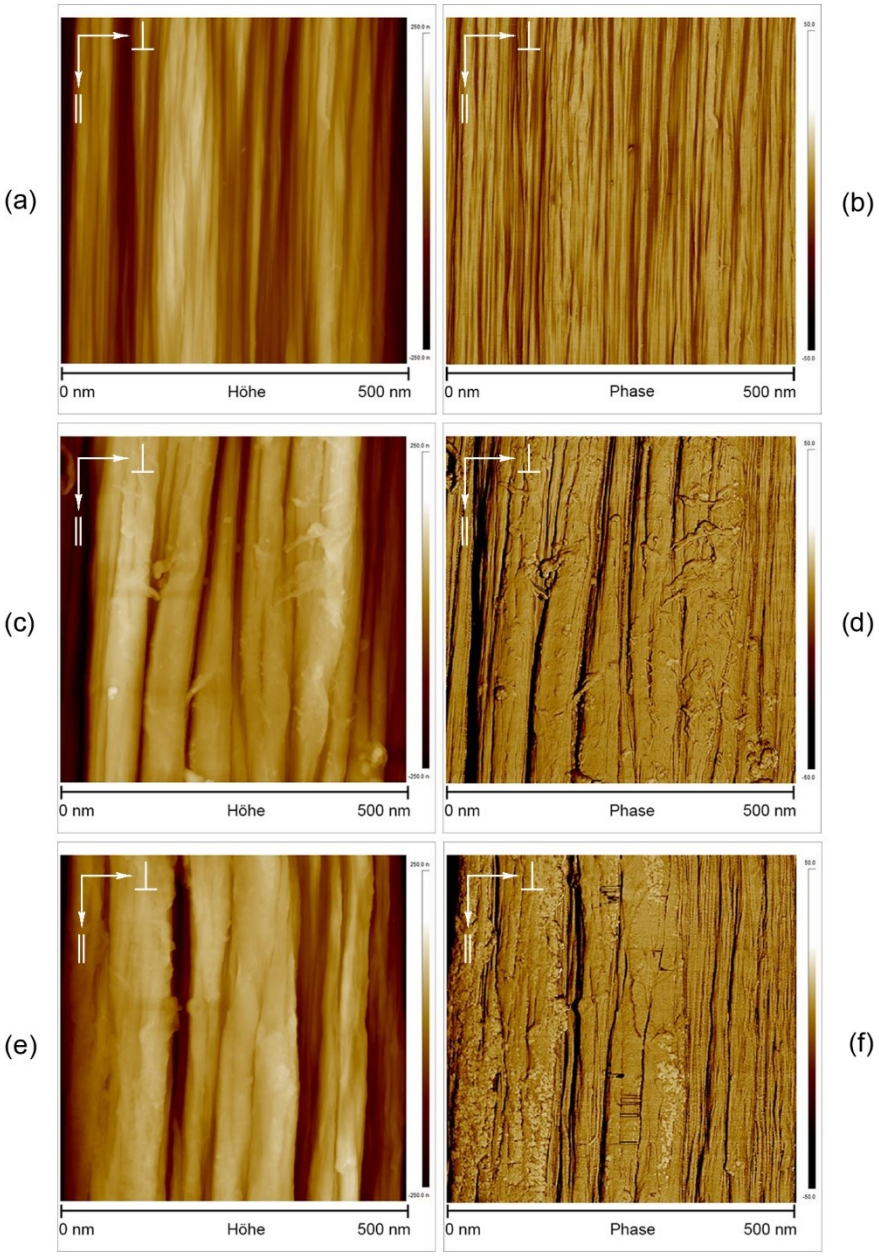


Abbildung 30: AFM Höhen- und Phasenbilder von PAN-Fasern:
(a,b) PAN_1, (c,d) PAN_2 und (e,f) PAN_3 Fasern.

Die Diagramme der Rauheitsanalyse nach JÄGER et al. der drei PAN-Fasertypen nach der Reinigung der Oberfläche sind in Abbildung 31 gegenübergestellt. Werden die jeweiligen Fibrillen als zylinderförmiges Modell angenommen, wie in Kapitel 2.2.1 dargestellt, stehen Breite und Höhe im Zusammenhang, so dass ein kleinerer Durch-

messer der Fibrille zu einem kleineren Höhenunterschied führt und sich dadurch die Rauheit verringert. Mit dieser Annahme zeigen die Breiten der Mesofibrillen denselben Trend wie die Fibrillenrauheit. Während die Fasertypen PAN_2 und PAN_3 sowohl ähnliche Werte in der Fibrillenrauheit als auch in der Breite der Mesofibrillen aufweisen, besitzt die PAN_1-Faser etwas geringere Werte für die Fibrillenrauheit, was auf die Vielzahl der schmalen Meso-Fibrillen zurückzuführen sein könnte. Die Nanorauheit zeigt hingegen keinen Unterschied zwischen den Faseroberflächen der verschiedenen PAN-Fasertypen.

Ein Bezug zwischen den Fibrillenbreiten und den in Kapitel 4.6 ermittelten Faserdurchmessern ist nicht ersichtlich. Jedoch korrelieren die Breiten der Mikro-Fibrillen mit den mechanischen Kennwerten aus den Einzelfaserzugversuchen in Kapitel 4.7. Die technischen PAN-Fasern mit den schmäleren Fibrillen haben sowohl eine höhere Zugfestigkeit als auch einen höheren E-Modul als die textile Faser. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die technischen PAN-Fasern im Herstellungsprozess mehr gestreckt wurden und die Molekülketten somit eine größere Orientierung besitzen. Diese Vermutung wird sowohl durch die XRD-Daten als auch im äußeren Erscheinungsbild der fibrillären Oberfläche bekräftigt.

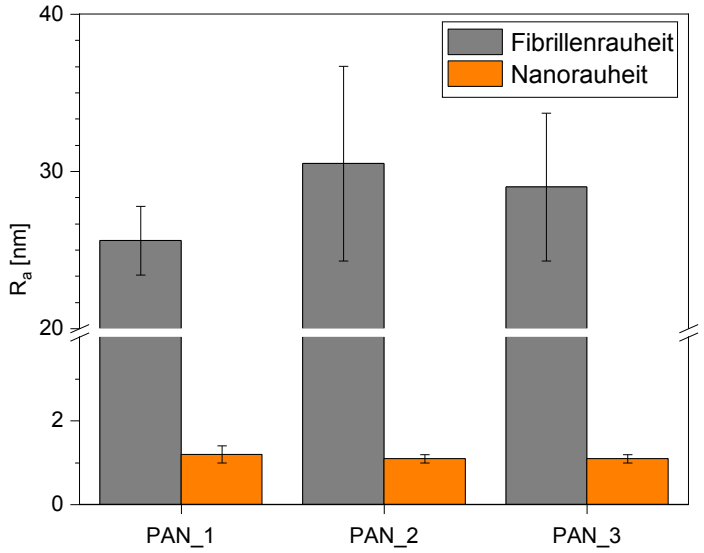


Abbildung 31: Fibrillen und Nanorauheit der Oberfläche von PAN_1, PAN_2 und PAN_3.

5.1.2 Entwicklung der Fibrillenstruktur entlang eines industriellen Carbonfaserherstellungsprozesses

Die fibrillären Strukturen einer PAN-Faser und deren Entwicklung während des Umwandlungsprozesses zur Carbonfaser sind ein wichtiger Aspekt für ein umfassendes Verständnis des Herstellungsprozesses. Mikroskopische Untersuchungen der Faseroberfläche mittels AFM geben Auskunft über die Eigenschaften der Fibrillen. In dieser Arbeit werden die Fibrillen einer Versuchsreihe entlang eines technischen Carbonfaserherstellungsprozesses basierend auf der Präkursorfaser PAN_1 (Versuchsreihe A) nach der Reinigung der Oberfläche untersucht. Es werden analog zu der Präkursorfaser die Fibrillenbreiten analysiert und die Rauheit bestimmt.

Wie bereits bei der Präkursorfaser PAN_1 ist das Erscheinungsbild der Fibrillen auf der Oberfläche für alle Faserproben dieser Reihe homogen. Die Fibrillen verlaufen über mehrere Mikrometer gleichbleibend breit entlang der Faserachse. Diese Vororientierung bleibt bei den Stabilisierungsschritten sowie der Carbonisierung erhalten und es sind keine Defekte in der Oberflächenstruktur sichtbar. Die Fibrillen lassen sich nach ihrer optischen Erscheinung ebenso wie die der PAN-Fasern in die drei Gruppen Makro, Meso- und Mikro-Fibrillen unterteilen. Der Verlauf der Fibrillenbreite wird im Diagramm in Abbildung 32 dargestellt.

Eine Änderung der Breite der Makro-Fibrillen ist innerhalb des Fehlerbereichs, der relativ groß ist, nicht signifikant. Die Betrachtung der absoluten Werte zeigt den Trend einer Abnahme der Fibrillenbreite ab dem fünften Stabilisierungsschritt, d.h. ab der Probe oxPAN_5. Dies könnte durch eine beginnende Schrumpfung der Fibrillen aufgrund der kontinuierlichen Abnahme des Faserdurchmessers (siehe Kapitel 4.6), begründet sein. Im Bereich der Meso-Fibrillenbreite tritt eine deutliche Veränderung erst ab der ersten Carbonisierungsstufe (LT-CF) mit einer Halbierung der Breite ein. Dieser Einbruch der Breite geht einher mit der starken Abnahme des Faserdurchmessers (siehe Kapitel 4.6). Die Mikro-Fibrillen bleiben jedoch in ihrer Breite über den gesamten Herstellungsprozess unverändert und es können keine signifikanten Änderungen ausfindig gemacht werden.

Die Rauheit der Fibrillenstruktur, welche nach der Methode von JÄGER ausgewertet wurde, variiert entlang des Herstellungsprozesses und folgt dem gleichen Trend wie die Breite der Makro-Fibrillen (siehe Abbildung 32).[150] Es ist keine Änderung der Nanorauheit zu beobachten.

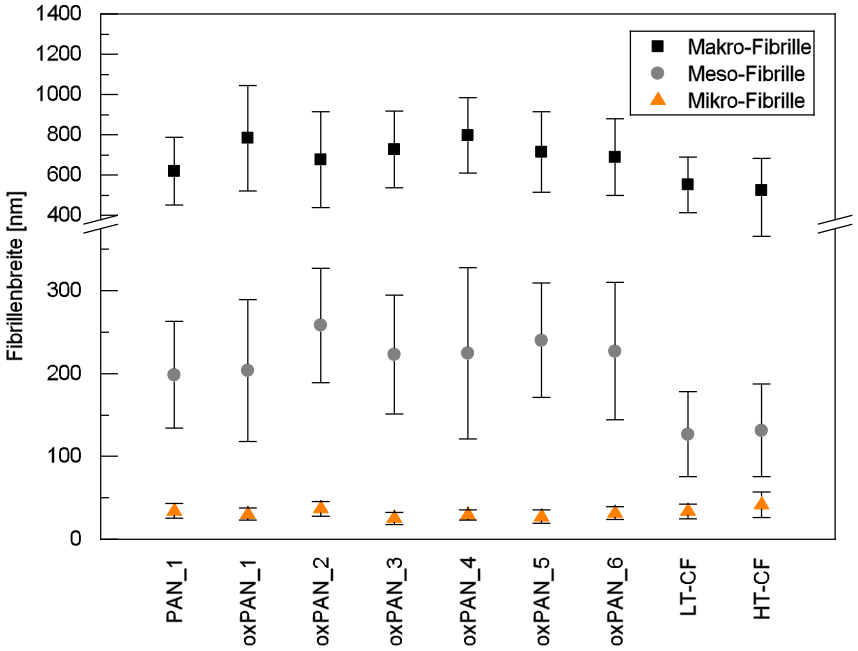


Abbildung 32: Fibrillenbreite der Makro- (schwarz), Meso- (grau) und Mikro-Fibrillen (orange) entlang der Fasern der Versuchsreihe A.

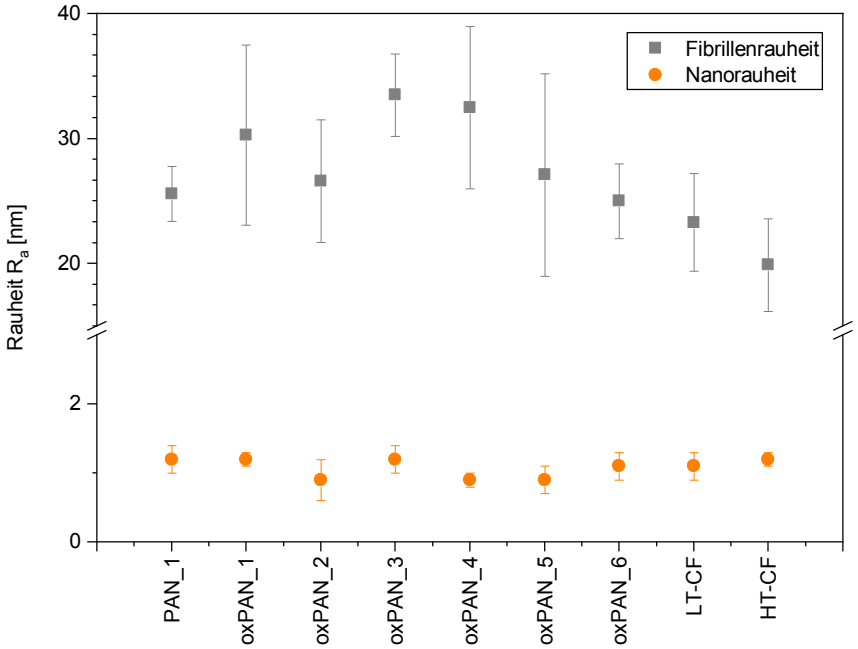


Abbildung 33: Rauheit der Faseroberfläche entlang der Fasern der Versuchsreihe A.

5.2 Untersuchung der Feinstruktur mittels hochauflösender Spitze der Rasterkraftmikroskopie[4]

5.2.1 Feinstruktur verschiedener Polyacrylnitrilfasern

Mittels hochauflösender AFM SSS-NCHR Spitze wird die Oberfläche der drei PAN-Fasertypen an mehreren Stellen mit einem Bildausschnitt von 500 nm x 500 nm untersucht, um Strukturen auf den Fibrillen detailliert zu analysieren. Abbildung 34 zeigt das Höhen- und Phasenbild der technischen PAN-Faser PAN_1. Die Oberfläche ist überdeckt mit einer Avivage. Beide Abbildungen, Höhen- (rechts) und Phasenbild (links), zeigen die gewohnte fibrilläre Struktur der Faser entlang der Faserachse. Zusätzlich ist eine schwach ausgeprägte nanoskalige Feinstruktur zu erkennen. Um diese Nanostrukturen deutlich sichtbar zu machen, müssen die Strukturen freigelegt werden indem die Avivage der Fasern mit einem geeigneten Verfahren entfernt wird. Diese Reinigung der Faseroberfläche wurde in Kapitel 4.2 im Detail vorgestellt.

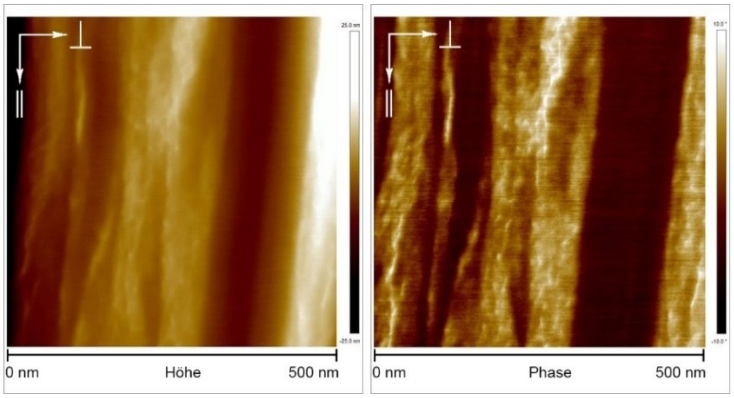


Abbildung 34: AFM Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) der PAN-Faser PAN_1 ohne Reinigungsprozedur.

Nach dem Entfernen der Avivage ist die Nanostruktur auf der Faseroberfläche von PAN_1, PAN_2 und PAN_3 klar und deutlich sowohl im Höhen- als auch im

[4] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf den Publikationen [132, 133].

Phasenbild sichtbar. Durch das äußere Erscheinungsbild lassen zwei verschiedene Arten der Feinstruktur beschreiben. Es sind mehrfach Bereiche über mehrere hundert Nanometer in Breite und Länge auf der Oberfläche anzufinden, in denen sich Poren um eine Art Inselstruktur hervorheben (Abbildung 35), während auf dem überwiegenden Teil der Fasern eine Porenstruktur vorliegt, die sehr dicht und gleichmäßig verteilt ist (Abbildung 36).

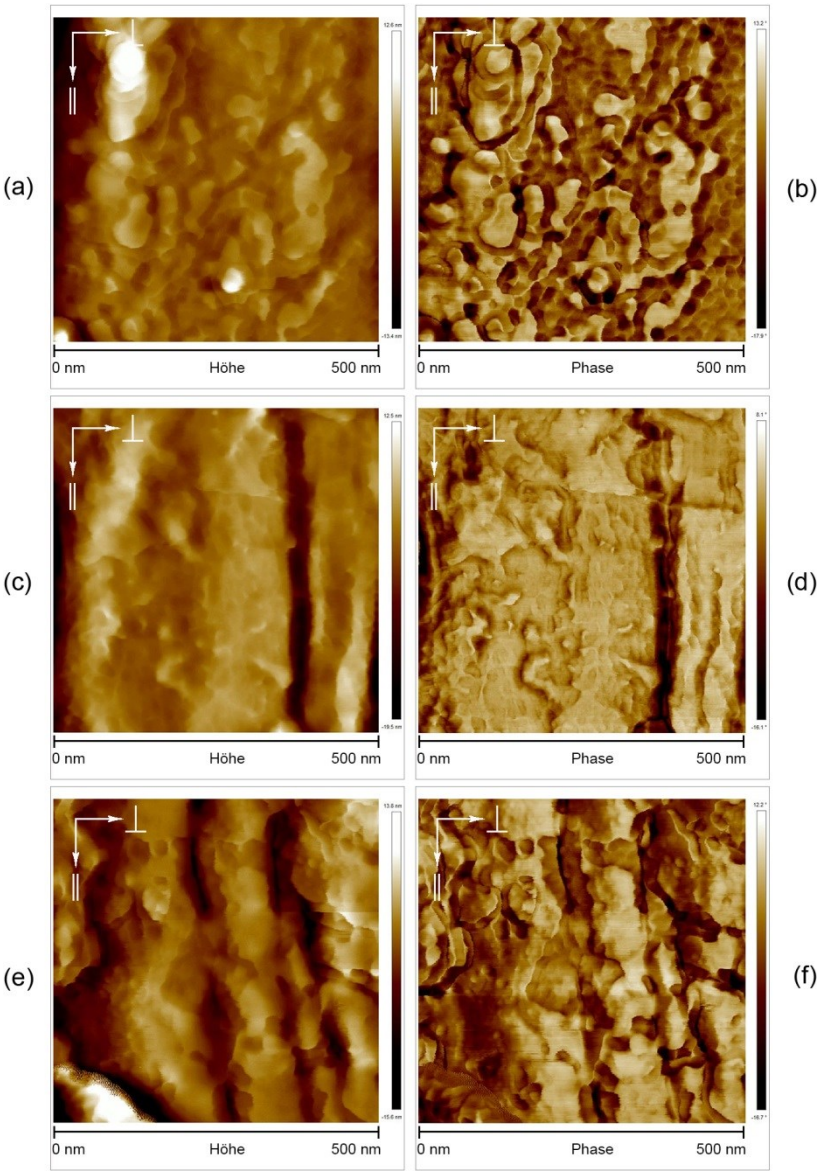


Abbildung 35: Höhen- und Phasenbilder von PAN-Fasern mit bikontinuierlichen Strukturen an der Oberfläche: (a,b) PAN_1, (c,d) PAN_2 und (e,f) PAN_3.

Die Bereiche mit den Inselstrukturen setzten sich für alle drei PAN-Fasertypen meist aus Strukturelementen zusammen, welche eine relativ glatte Oberfläche besitzen. Es existieren zudem Poren, die um die Insel herum angeordnet sind. Die Poren liegen dicht nebeneinander und haben keine sichtbare Orientierung entlang der Faserachse. Eine solche Struktur ist in der Literatur oftmals in der Membrantechnik beschrieben und wird als bikontinuierliche Struktur bezeichnet.

Neben den bikontinuierlichen Strukturen stellen Poren in einem dichten Netzwerk ein wesentliches Oberflächenmerkmal aller drei PAN-Fasertypen dar, welches sich auf der restlichen fibrillären Faseroberfläche befindet (Abbildung 36). Diese Poren sind nur durch schmale Zwischenbereiche abgetrennt, die das Fasermaterial darstellen und in dieser Arbeit als Stege bezeichnet werden.

Bei der technischen PAN_1-Faser fällt auf, dass die Poren teilweise kettenähnlich entlang der Faserachse angeordnet sind. Einige Zwischenstege auf der Oberfläche haben eine brückenähnliche Struktur, die weitestgehend quer zur Faserachse ausgebildet ist und zwischen mehreren Poren und auch Fibrillen hinweg verläuft. In manchen Bereichen hat es den Anschein, wie wenn mehrere Stege zwischen den Poren nahezu parallel in die gleiche Richtung orientiert sind. Die Größe der Poren kann in Breite und Länge bezogen zur Faserachse ermittelt werden. Hierfür wird aus mehreren verschiedenen Bereichen der Faseroberfläche die Porenstruktur vermessen. Die ermittelten Porengrößen sowie die Stegbreite sind in Tabelle 10 aufgelistet. Durch das Seitenverhältnis a_s von Länge zu Breite der Poren kann die Form der Poren mittels eines Zahlenwertes ausgedrückt werden. Dies beträgt bei PAN_1-Fasern 1,3, d.h. die Poren sind länglich in Faserrichtung. Die Tiefe der Poren der Faser PAN_1 wird mittels AFM-Messung auf 2,4 nm $\pm$ 1,1 nm (94 Poren) bestimmt.

Nach IUPAC werden Poren in Abhängigkeit ihrer Größe in drei Gruppen unterteilt: Mikroporen < 2 nm, Mesoporen 2 - 50 nm und Makroporen > 50 nm.[162] Laut Definition sind solche Strukturen nur als Poren zu bezeichnen, wenn ihre Tiefe größer als ihr Porenbreite ist. Ansonsten würden die Strukturen nur als Oberflächenrauheit bezeichnet werden.[162] Jedoch wird die Möglichkeit der Erfassung der Porentiefe stark durch die Geometrie der Spitze beschränkt (siehe Kapitel 3.1), so dass die ermittelte Tiefe der Poren keine festzusetzende Größe darstellt und die Strukturen in dieser Arbeit dennoch als Poren bezeichnet werden. Aufgrund ihres Durchmessers werden diese Poren nach IUPAC in die Kategorie der Mesoporen eingruppiert.

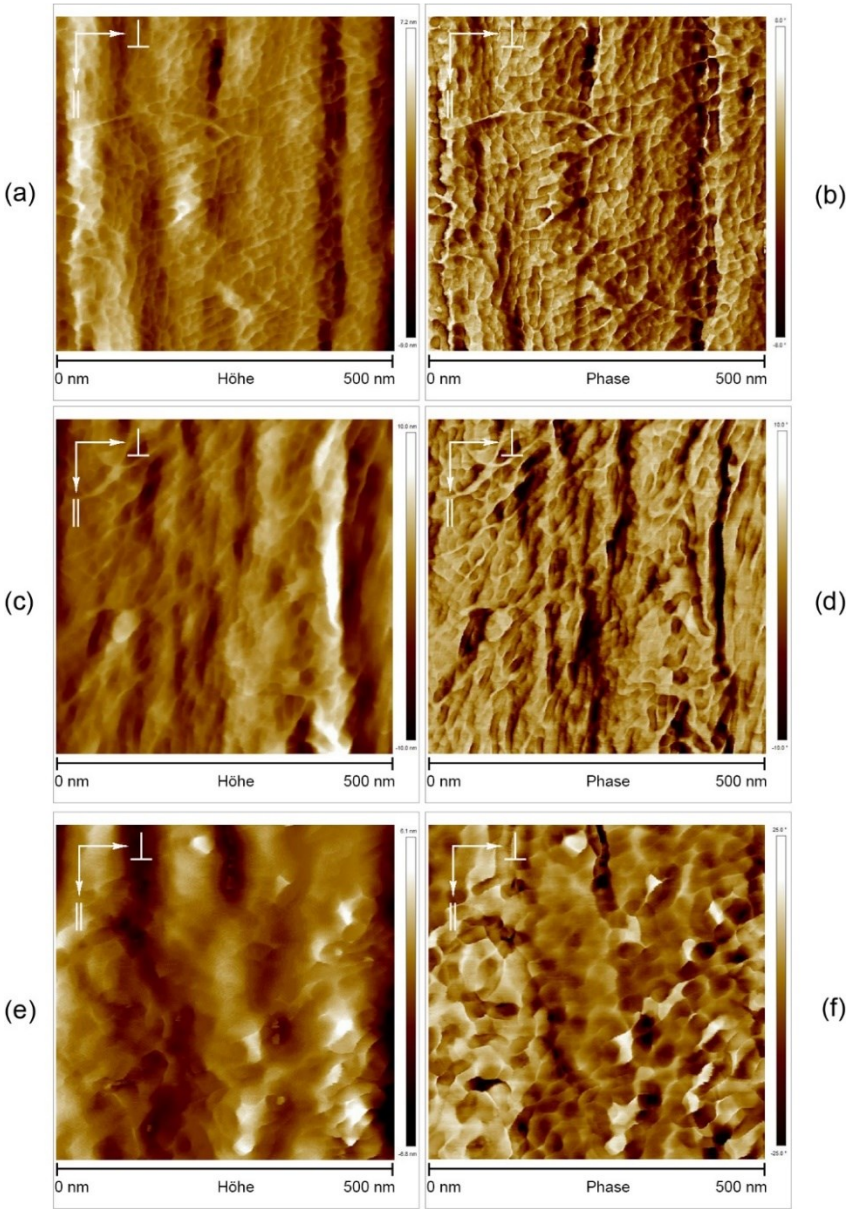


Abbildung 36: Höhen und Phasenbilder von PAN-Fasern:
(a, b) PAN_1, (c, d) PAN_2 und (e, f) PAN_3.

Die Histogramme in Abbildung 37 a,b zeigen die Häufigkeitsverteilung der Breite und Länge der Poren von PAN_1. Beide Verteilungen sind unimodal und das Histogramm der Porenbreite weist weitestgehend eine symmetrische Verteilung auf. Die maximale Porenlänge entspricht knapp der doppelten maximalen Porenbreite und besitzt eine rechtsschiefe Verteilung mit einem Faktor nach PEARSON von 0,6. [163] Die Tatsache,

dass die Poren länger als breit sind, könnte aus der Streckung während der Präkursorfaserherstellung resultieren. So könnten ursprünglich runden Poren durch die unidirektionale Streckung entlang der Faserachse in diese Richtung eine Strukturänderung erfahren und mit der Streckung der Fasermatrix geformt worden sein. Zusätzlich treten Strukturen auf, die den Anschein haben, als wenn Poren zusammengewachsen wären und sich vereinigen. Dies könnte die relativ breite Längenverteilung im Histogramm erklären. Um die Poren verschiedener Proben zu vergleichen wird die Porenfläche ohne Berücksichtigung der genauen Porengeometrie vereinfacht als Ellipse angenommen und deren Fläche als effektive Porenfläche A_{eff} in dieser Arbeit angegeben. Diese beträgt für PAN_1 144 $nm^2 \pm 90$ nm^2.

Analog zu Faserprobe PAN_1 wird die Faser PAN_2 mittels AFM untersucht, nachdem die Avivage entfernt wurde. Die Oberfläche zeigt ebenfalls eine poröse Struktur im Nanometerbereich, die in den Höhen- und Phasenbildern der AFM-Aufnahmen in Abbildung 36 c,d zu sehen ist. Die Auswertung der Porenbreite und Porenlänge, deren Seitenverhältnis und die effektive Porenfläche sowie die Stegbreite von PAN_2 ist in Tabelle 10 aufgeführt. Während die Porenbreite ähnlich zu den Poren von PAN_1 ist, liegt die mittlere Porenlänge von PAN_2 bei etwas höheren Werten. Dadurch ergeben sich etwas größere Werte für das Seitenverhältnis und die effektive Porenfläche als wie bei PAN_1. Die Poren sind mit 2,3 nm ± 1,2 nm (81 Poren) gleich tief wie die der PAN_1-Fasern. Im Unterschied zu den Poren von PAN_1 sind die Poren von PAN_2 weniger gut entlang Faserachse orientiert. Auch bei diesem Fasertyp sind Poren sichtbar, die zusammengewachsen sind und sich vereinigt haben. Die Betrachtungen der AFM-Bilder von PAN_2 decken sich mit den Histogrammen in Abbildung 37 c,d. Die unimodale Verteilung der Porenbreite ist ähnlich schmal und ebenso symmetrisch wie die von PAN_1-Fasern. Das Maximum der Porenlänge ist etwas nach rechts verschoben zu größeren Werten mit einer rechtsschiefen Verteilung, wobei das Pearson‘sche Schiefemaß hier bei 0,7 liegt.

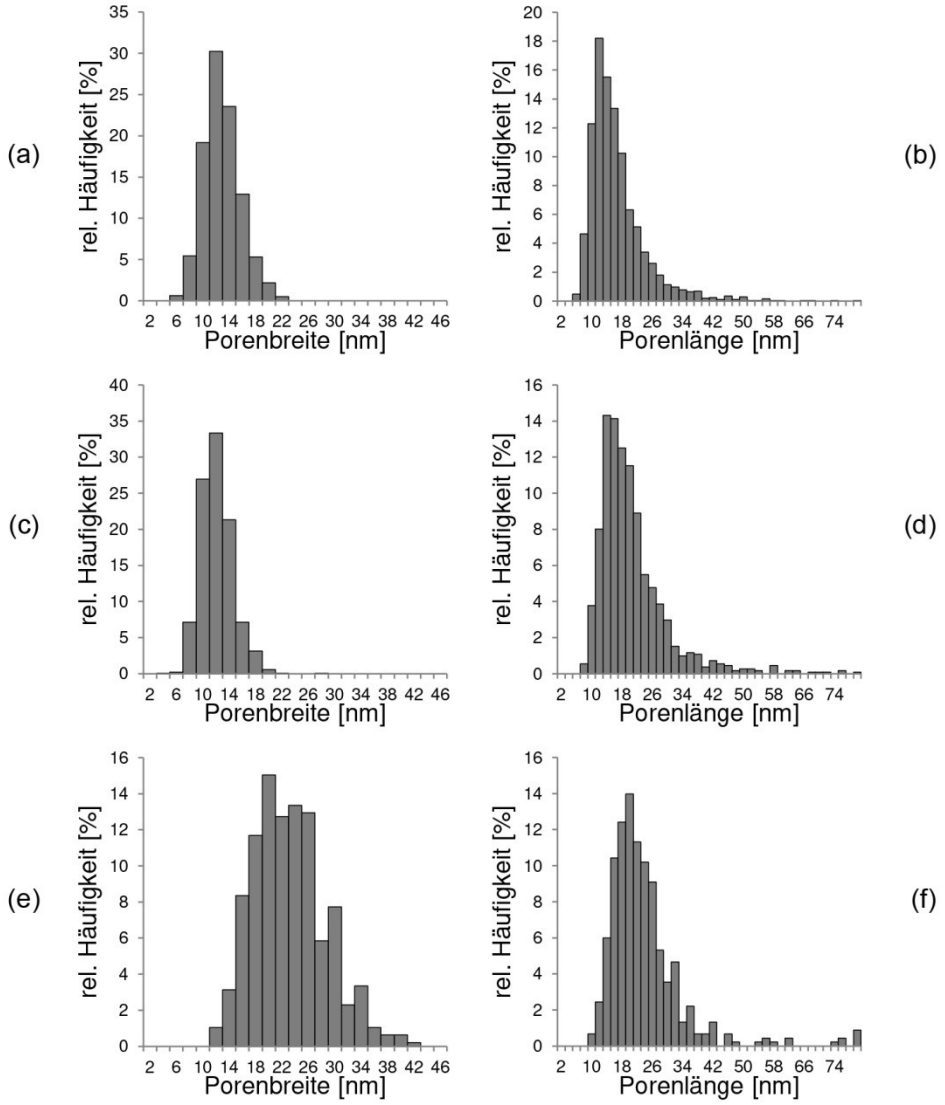


Abbildung 37: Histogramme der Porenbreite und Porenlänge von PAN-Fasern: (a, b) PAN_1, (c, d) PAN_2 und (e, f) PAN_3.

Abbildung 36 e,f zeigt die Oberfläche von Probe PAN_3, einer PAN-Faser für den textilen Anwendungsbereich. Die textile PAN-Faser besitzt wie die beiden zuvor betrachteten technischen Präkursorfasern eine nanostrukturierte Oberfläche mit Poren gleicher Tiefe von 2,1 nm ± 1,1 nm (127 Poren). Die Porengrößen von PAN_3 sind in Tabelle 10 aufgelistet. Während die Stege zwischen den Poren die gleiche Dicke zu den technischen PAN-Fasern haben, unterscheiden sich die Poren der textilen PAN_3 in

ihrer Breite und Länge deutlich von den technischen PAN-Fasern. Dies wird durch einen Vergleich der Histogramme (Abbildung 37 e,f) sichtbar. Sowohl die Porenbreite als auch die Porenlänge sind größer, wodurch sich die effektive Porenfläche erhöht. Durch die fehlende Vorzugsrichtung der Porenlänge sind diese nahezu rund und spiegelt sich auch im Seitenverhältnis wider. Die Porenbreite an der Oberfläche variiert dabei über einen deutlich breiteren Bereich als die der technischen Präkursoren. Ein weiterer Unterschied zu den technischen Fasern besteht darin, dass keine sichtbare Orientierung der Poren entlang der Faserachse vorhanden ist und ebenso zusammengewachsene Poren keine sichtbare Vorzugsrichtung haben. Auch das Seitenverhältnis a_s der beiden Porendimensionen zeigt keine Orientierung, so dass all diese Beobachtungen darauf hindeuten, dass die Faser PAN_3 während des Spinnprozesses weniger stark gestreckt wird.

Tabelle 10: Porengrößen der Faseroberfläche von PAN_1, PAN_2 und PAN_3. Werte in Klammer geben jeweils die vermessene Anzahl an.

Probe	Porenbreite ⊥ [nm]	Porenlänge ∥ [nm]	A_{eff} [nm^2]	a_s	Stegbreite [nm]
PAN_1	11,7 ± 3,0 (2048)	16,7 ± 7,7 (2061)	144 ± 90	1,4	4,3 ± 3,7 (368)
PAN_2	11,1 ± 2,4 (1379)	19,7 ± 10,2 (1111)	172 ± 109	1,8	4,4 ± 1,7 (449)
PAN_3	22,2 ± 2,7 (479)	22,4 ± 9,6 (451)	401 ± 244	1,0	3,3 ± 2,1 (397)

Für alle drei PAN-Fasertypen ist die poröse Feinstruktur ein wesentliches Merkmal der Faseroberfläche und wird erstmalig in dieser Arbeit mikroskopisch charakterisiert. Bei allen Fasern wird eine annähernd gleiche Tiefe der Poren gemessen. Durch die Abhängigkeit der vertikalen Auflösung von der Spitzengeometrie ist jedoch ein Vergleich nicht sinnvoll. Aus diesem Grund kann die Rauheit keine reale Eigenschaft der Faseroberfläche, sondern nur die Auflösungsgrenze der Spitze darstellen. Die Orientierung und die Porenlänge zeigt ähnliche Trends wie die in Kapitel 5.1 ermittelten Mikro-Fibrillenbreiten. Die beiden technischen Fasern weisen sowohl sehr schmale Mikro-Fibrillen als auch kleine Poren auf der Oberfläche auf. Im Gegensatz dazu besitzt die textile Faser PAN_3 breitere Mikro-Fibrillen und Poren. Die längliche Form der Poren lässt Rückschlüsse auf die Streckung während der Faserherstellung zu und lässt eine deutlich höhere Streckung bei technischen PAN-Fasern vermuten. Diese strukturellen Unterschiede korrelieren zum Teil mit den XRD-Messungen, aus welchen

hervorgeht, dass die technischen PAN-Fasern eine bessere Orientierung hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur besitzen als die textile PAN-Faser. Bezüglich der Stegbreite der Poren, welche die Matrix der Faser darstellen, ist keine Korrelation zu kristallographischen Werten sichtbar. Während ein deutlicher Unterschied in den Kristallitgrößen ermittelt werden kann, unterscheiden sich die Stegbreiten der drei PAN-Fasertypen an der Oberfläche nicht.

Die poröse Feinstruktur der PAN-Fasern könnte zu Beginn des Spinnprozesses entstehen und ihren Ursprung während des Faserspinnens im Koagulationsprozess haben. Es wäre denkbar, dass die beobachtet Poren an der Oberfläche Teil einer zellulare Struktur sind, welche sich während der Entmischung der polymerreichen und polymerarmen Phase bildet und aus der Keimbildung der polymerarmen Phase des metastabilen Bereiches im ternären Polymer-Lösungsmitte-Nichtlösungsmittel-Systems (siehe in Kapitel 2.2.1) entsteht.

Um diese Vermutung zur Porenbildung zu bestätigen, wird im Folgenden ein Vergleich gezogen. Hierfür wird PAN-Pulver in DMSO gelöst und anschließend in Methanol ausgefällt. Die Herstellung dieses koagulierten PAN wurde von Herrn Prof. Dr. Ruhland durchgeführt. Das ausgefällte PAN und das PAN-Pulver werden mittels AFM und SSS-NCHR Spitze untersucht und die Oberfläche beider Proben verglichen. Die Abbildung 38 a,b zeigt das PAN-Pulver mit seiner granularen Oberfläche. Die Probe weist keine poröse Struktur auf. Hingegen ist in Abbildung 38 c,d die Oberfläche des ausgefällten PANs mit deutlich sichtbaren Poren sowohl im Höhen- als auch im Phasenbild gezeigt. Die Poren liegen weitestgehend einzeln vor und haben eine annähernd runde Form, vermutlich wegen der fehlenden Streckung. Sie sind gleichmäßig ohne Vorzugsorientierung verteilt. Die Poren haben eine durchschnittliche Breite von 12,6 nm $\pm$ 2,6 nm (318 Poren), die ähnlich zu den ermittelten Poren auf der PAN-Fasern ist. Dieser Vergleich zeigt, dass die Poren im nanoskaligen Bereich erst durch das Eindringen des Fällmittels in das Polymer entstehen. Es kann angenommen werden, dass die Poren auf der Oberfläche der PAN-Fasern in ähnlicher Weise ihren Ursprung durch das Koagulieren haben.

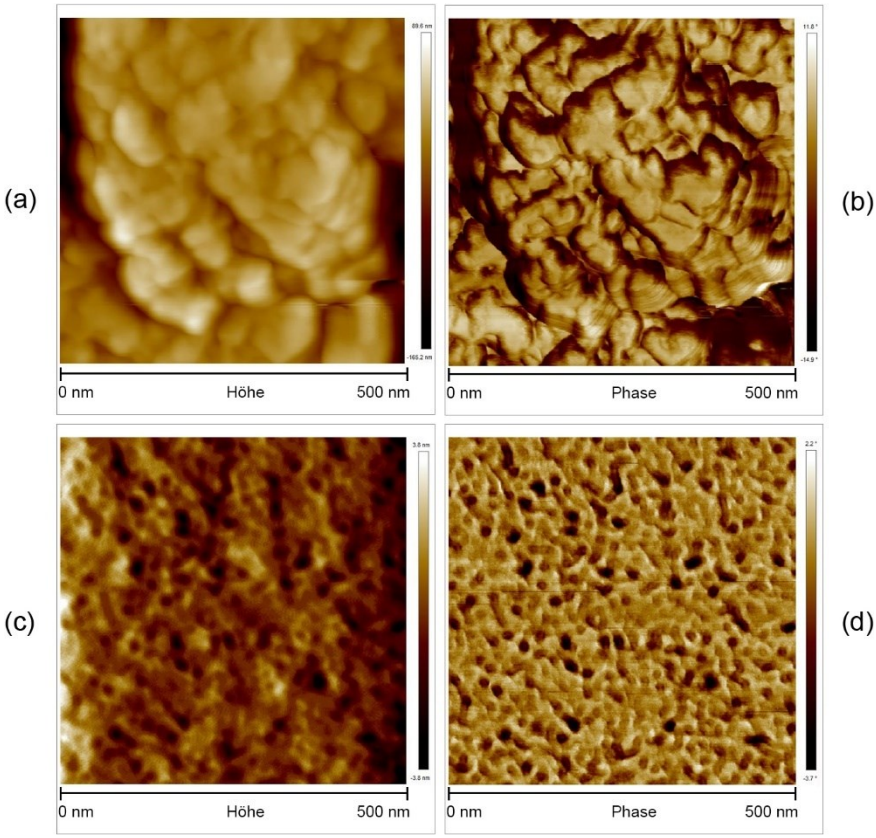


Abbildung 38: AFM-Höhen- und Phasenbilder von PAN:
(a, b) PAN-Pulver und (c, d) PAN nach Fällung in MeOH.

Für weitere Untersuchungen der Porenstruktur an der Oberfläche werden die PAN-Fasern mittels BET-Messungen charakterisiert. Sie beruhen auf Gasadsorptionsmessungen, die nach der BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)-Methode ausgewertet werden und sich besonders für poröse Materialien eignen, deren Porengröße im Bereich von 0,3-100 nm liegen.[164–166] Durch diese indirekte Messmethode werden Informationen über die Größe der Faseroberfläche an einem ganzen Faserbündel gewonnen und es können somit weitere Rückschlüsse auf die Porenstruktur erhalten werden. Anhand von Literaturdaten werden für die BET-Messungen Oberflächenwerte von < 1 m^2/g erwartet, weshalb Krypton als Adsorptiv gewählt wurde.[167, 168] Die Messungen wurden von der Firma Quantachrome GmbH nach DIN ISO 9277 bei 77 K mit einer Probenmenge von 1-2 g durchgeführt. Die erhaltenen Werte aus der BET-Messung liegen wie erwartet unter 1 m^2/g und betragen für PAN_1 0,41 m^2/g, für PAN_2 0,36 m^2/g und für PAN_3 0,45 m^2/g. Der Fehler wird von der Firma

Quantachrome auf 0,005 m^2/g angegeben. Aufgrund der kleinen Werte aus den BET-Messungen kann darauf geschlossen werden, dass keine Porenkanäle ins Faserinnere vorhanden sind. Die BET-Werte der drei verschiedenen PAN-Faseroberflächen verhalten sich wie $BET_{PAN_2} < BET_{PAN_1} < BET_{PAN_3}$. Die textile Faser PAN_3 besitzt die größte spezifische Oberfläche. Dies korreliert mit den AFM-Messungen, da die PAN_3 die größten Poren besitzt. Jedoch war die Erwartung aufgrund der sehr ähnlichen Porengrößen von PAN_1 und PAN_2, dass sich die spezifischen Oberflächen der BET-Messungen ähneln. Der Unterschied in den beiden spezifischen Oberflächen ist nicht direkt zu erklären. Aus der Literatur ist bekannt, dass die fibrilläre Struktur mit der spezifischen Oberfläche korreliert. Je kleiner dabei die Fibrillen sind, desto größer ist die spezifische Oberfläche.[169, 170] Dieser Effekt könnte sich hier auf die beiden technischen PAN-Fasern auswirken. Da die Makro- und Meso-Fibrillen der PAN_1 etwas kleiner sind, könnte dies zu einer größeren spezifischen Oberfläche führen. Die BET-Messungen deuten darauf hin, dass die mittels AFM gemessene Porenstruktur keinen großen Einfluss auf eine Oberflächenvergrößerung hat.

5.2.2 Feinstruktur entlang eines industriellen Carbonfaserherstellungsprozesses[5]

Die Proben der Versuchsreihe A, d.h. die Fasern PAN_1 bis HT-CF, wurden entlang eines industriellen Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozesses entnommen, so dass sich an ihnen die Entwicklung der Feinstruktur auf der Faseroberfläche untersuchen lässt. Analog zu vorangegangenen Messungen werden die Oberflächen der Fasern oxPAN_2, oxPAN_4, oxPAN_6 (Abbildung 39) sowie LT_CF und HT_CF (Abbildung 40) nach entsprechender Reinigung (siehe Kapitel 4.2) mittels AFM und SSS-NCHR Spitze mit einer Scangröße von 500 nm x 500 nm analysiert.

Auf allen Faseroberflächen entlang des Herstellungsprozesses tritt eine poröse Feinstruktur im Nanometerbereich auf, die ein ähnlich charakteristisches Erscheinungsbild wie das der korrespondierenden Faser PAN_1 hat. Im Unterschied zur PAN-Faser sind auf den Oberflächen der temperaturbehandelten Fasern keine der in Kapitel 5.2.1 beschrieben bikontinuierlichen Strukturen zu sehen. Ebenso befinden sich auf den temperaturbehandelten Fasern keine der in Kapitel 5.2 beschriebenen, quer zur Faserachse liegenden, brückenähnlichen Stege über mehrere Poren, welche zum

[5] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf der Publikation [132].

Teil auch Fibrillen miteinander verbinden. Insgesamt treten die Stege, welche zwischen einzelnen Poren liegen, ab der LT_CF-Faser weniger signifikant hervor. Diese Beobachtung kann auf verschiedene Gründe zurückzuführen sein. Sowohl die chemischen Reaktionen und die damit verbundene Freisetzung von Edukten während dem Einfluss der Temperaturbehandlung als auch das weitere Verstrecken vor allem während der Stabilisierungsschritte sind als Ursache hierfür denkbar. Die Evaluierung der Porengrößen der Versuchsreihe A ist in Tabelle 11 aufgelistet. Mit steigender Temperatur im Stabilisierungsprozess nimmt die Porenbreite senkrecht zur Faserachse geringfügig um 9 % von 11,7 nm auf 12,7 nm der oxPAN_6 zu. Eine weitere Vergrößerung um 13 % findet nach der ersten Carbonisierung im Niedertemperaturofen von oxPAN_6 zu LT_CF statt. Die Vergrößerung kann aus der Freisetzung von großen Molekülen aufgrund der stattfindenden chemischen Reaktionen in diesen Temperaturbereichen resultieren. Die Auswertung der Porenbreite von HT_CF ergibt dann eine Verkleinerung der Poren um 15 % bezüglich der LT_CF. Diese Entwicklung könnte ein Effekt aufgrund des Schrumpfens im Faserquerschnitt sein.

Der Schrumpf der Faser ist jedoch während der gesamten Reihe zu beobachten und nicht nur im letzten Temperaturbereich. Denkbar wäre, dass die Masseverluste, welche aufgrund der Freisetzung von Molekülen zunächst als Vergrößerung der Poren auf Nanoebene sichtbar werden, nach und nach durch Vernetzungsreaktionen, Anordnung und Ausbildung turbostratischer Strukturen kompensiert werden, die sich auch als Schrumpf auf den Faserquerschnitt auf Mikroebene und die Zunahme der Dichte mit steigender Temperatur auswirken. Da im letzten Carbonisierungsschritt nur noch die Freisetzung von kleinen Molekülen nachgewiesen kann, vergrößern sich die Poren nicht mehr und der Anteil des Schrumpfens aufgrund der Verdichtung der graphitischen Ebenen dominiert, was in einer Verkleinerung der Poren resultiert.

Durch das Seitenverhältnis a_s von Länge zu Breite der Poren kann die Form der Poren mittels eines Zahlenwertes ausgedrückt werden. Die Auswertung der Porenlängen bleibt zu Beginn der Temperaturbehandlung konstant und zeigt am Ende der Carbonisierung einen kleinen Trend zu größeren Werten, der sich auch im Seitenverhältnis widerspiegelt. Die in Kapitel 5.2 beschriebene Streckung der Faser während des Herstellungsprozesses kann bei der HT_CF nicht die Ursache für die länglichen Poren sein, da während der Carbonisierung normalerweise keine Verstreckung der Faser stattfindet. Vielmehr führt das Fehlen von Zwischenstegen zu einem Vereinen der Poren.

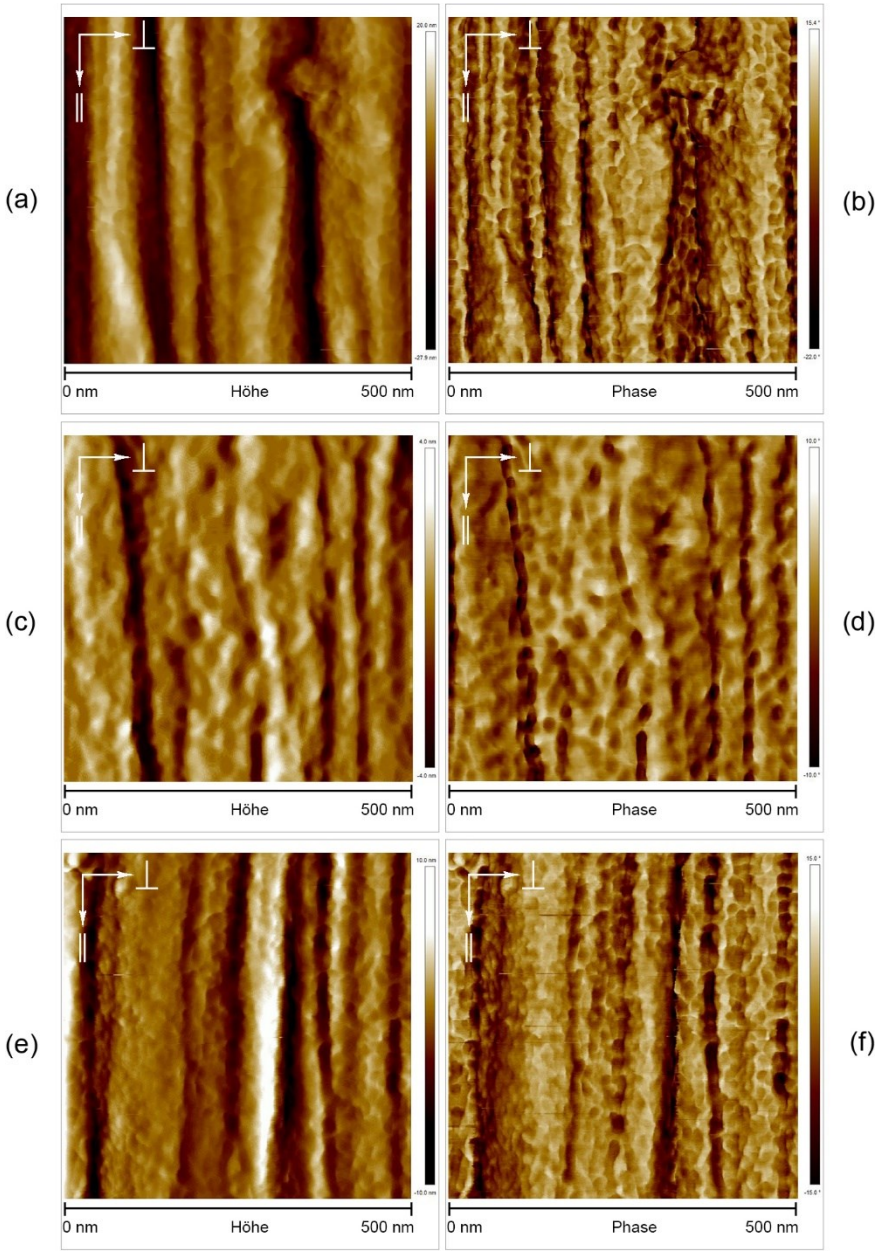


Abbildung 39: AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche stabilisierter Fasern: (a,b) oxPAN_2, (c,d) oxPAN_4 und (e,f) oxPAN_6.

Die Stegbreiten ändern sich innerhalb ihrer Fehlerbereiche nicht. Die Betrachtung der absoluten Werte zeigt den Trend, dass mit der Zunahme der Porenbreite die Stegbreite abnimmt. Bei niedrigen Stabilisierungstemperaturen lassen sich keine Änderungen der Stegbreite ermitteln, erst bei steigender Temperaturbehandlung ab dem letzten

Stabilisierungsschritt oxPAN_6 ist eine geringfügige Abnahme der Stegbreite sichtbar. Eine weitere Abnahme der Stegbreite tritt beim ersten Carbonisierungsschritt auf. Die Stegbreite bleibt während des zweiten Carbonisierungsschritts weitestgehend stabil. Dies könnte durch das Wachstum der Kristallite in der Fasermatrix begründet sein. Die Stegbreite der Faser HT_CF beträgt 3,3 nm ± 2,1 nm und entspricht einer typischen Stapelhöhe für graphitische Kristallite (L_c) von HT-Carbonfasern, welche sich in der Fasermatrix ausbilden.[10, 158, 171, 172]

Tabelle 11: Porengrößen der Faseroberfläche entlang der Versuchsreihe A. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an.

Probe	Porenbreite ⊥ [nm]	Porenlänge ∥ [nm]	A_{eff} [nm^2]	a_s	Stegbreite [nm]
PAN_1	11,7 ± 3,0 (572)	16,7 ± 7,7 (518)	144 ± 90	1,4	4,3 ± 3,7 (368)
oxPAN_2	11,9 ± 3,7 (641)	15,3 ± 5,4 (666)	143 ± 76	1,4	4,9 ± 1,9 (362)
oxPAN_4	11,8 ± 2,7 (283)	12,4 ± 4,2 (289)	115 ± 30	1,2	4,5 ± 1,8 (382)
oxPAN_6	12,7 ±2,9 (400)	12,5 ± 3,8 (399)	125 ± 53	1,0	3,8 ± 1,5 (259)
LT_CF	14,3 ± 3,2 (559)	14,4 ± 0,3 (734)	162 ± 41	1,0	2,3 ± 0,9 (224)
HT_CF	12,2 ± 2,7 (723)	22,4 ± 9,6 (560)	215 ± 117	1,8	3,3 ± 2,1 (694)

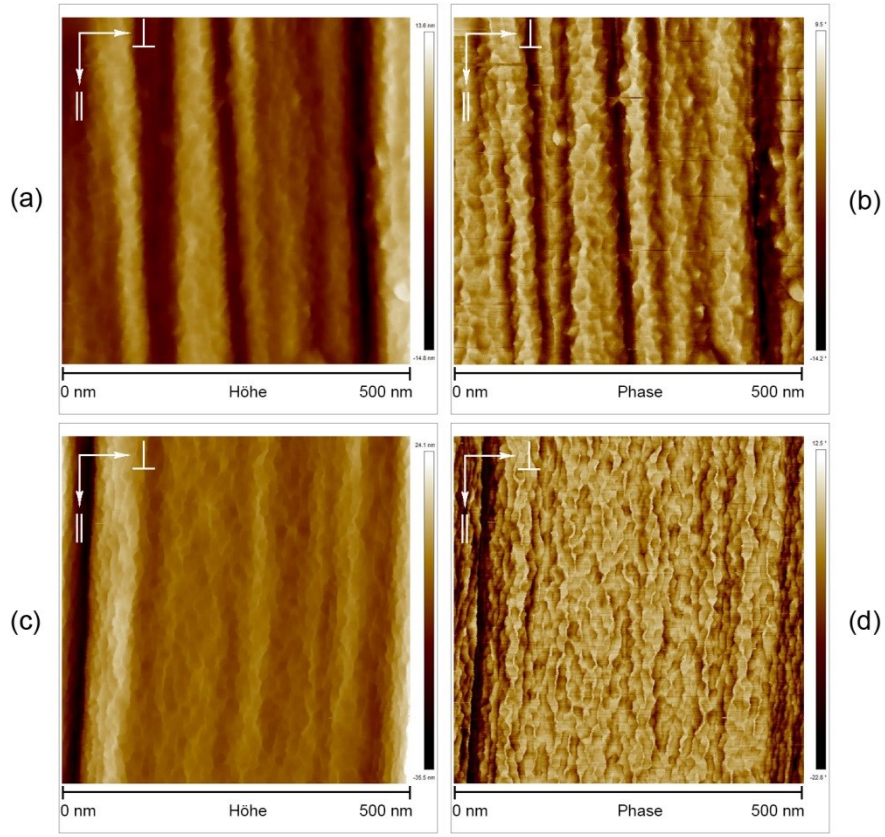


Abbildung 40: AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche carbonisierter Fasern: (a,b) LT_CF und (c,d) HT_CF.

Zur Komplettierung der Analyse der strukturellen Entwicklung entlang der Prozesskette wird im nächsten Schritt die Oberfläche nach der anodischen Oxidation betrachtet. Da eine Reduzierung des Faserquerschnitts auf einen Abtrag der Faseroberfläche hindeutet, könnte hier eine strukturelle Änderung der porösen Struktur erwartet werden. Hierfür wird die unbehandelte Carbonfaser HT_CF mit verschiedenen Versuchsparametern anodisch oxidiert. Die Versuchsparameter sind in Kapitel 4.3 aufgelistet. Während AnOx1 einer Oberflächenbehandlung aus dem industriellen Prozess entspricht, wurden die Parameter für AnOx2 und AnOx3 sehr viel stärker gewählt, um eine möglichst große Auswirkung auf die Oberfläche zu erzielen. Die drei Fasertypen werden mittels SSS-NCHR-Spitze analysiert. Alle Faseroberflächen haben trotz ihrer unterschiedlich starken Behandlung ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, welches sich nicht signifikant von der unbehandelten Faser HT_CF unterscheidet. In Abbildung 41 sind exemplarische Phasenbilder zu sehen. Die Poren charakterisieren

die Oberfläche aller Fasertypen in gleicher Weise, so dass keine signifikanten Strukturunterschiede auch bei starker Oberflächenbehandlung zu sehen sind. Ein Vergleich der Rauheit nach JÄGER et al. zeigt keine signifikanten Unterschiede innerhalb des Fehlers sowohl in der Fibrillen- als auch in der Nanorauheit zwischen den drei Carbonfasern nach der jeweiligen anodischen Oxidation und der unbehandelten Faser HT_CF. (siehe Abbildung 42). Jedoch deuten die Beobachtungen der schwarzbraunen Rückstände im Elektrolytbad nach der anodischen Oxidation (Kapitel 4.3) sowie die Ergebnisse der Querschnittsbestimmung (Kapitel 4.6) auf einen Materialabtrag während dieses Behandlungsschrittes hin. Daraus lässt sich schließen, dass die poröse Struktur der Faseroberfläche eine Weiterführung der inneren Struktur im Faservolumen ist, so dass ein Materialabtrag an der Oberfläche zu keiner erfassbaren Änderung der Oberflächenstruktur führt.

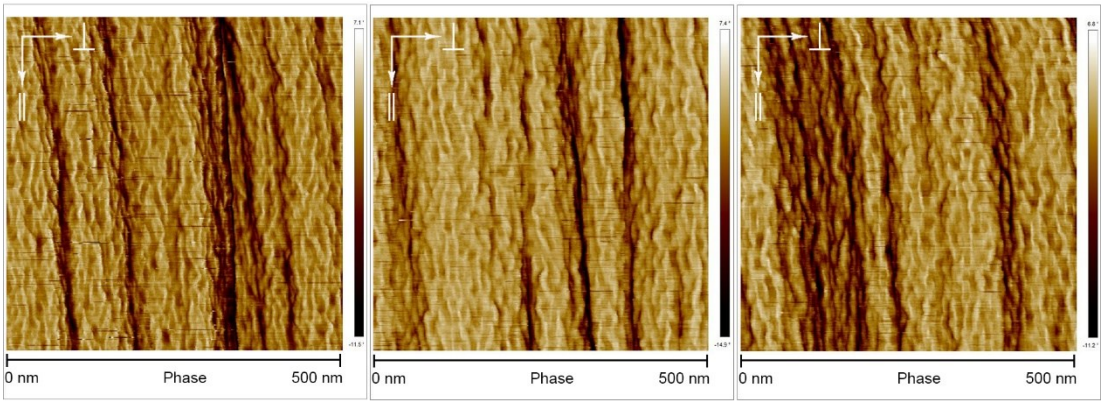


Abbildung 41: AFM Phasenbilder der Oberfläche von anodisch oxidierten Carbonfasern vom Typ HT_CF: HT_CF_AnOx1 (links), HT_CF_AnOx2 (Mitte) und HT_CF_AnOx3 (rechts).

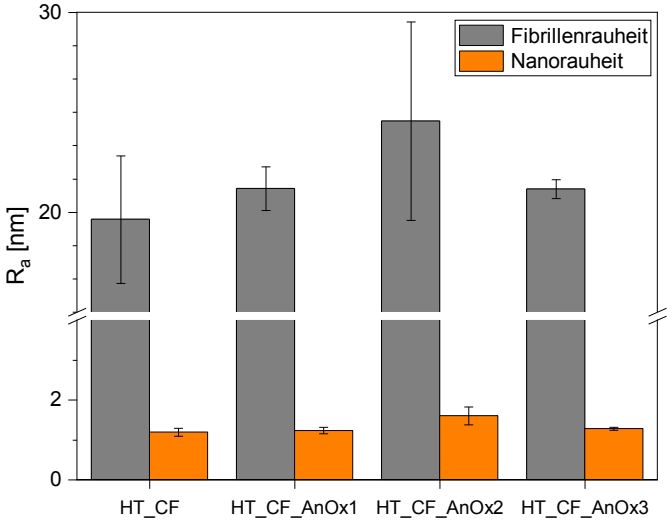


Abbildung 42: Rauheit der Faseroberfläche nach anodischen Oxidationen im Vergleich zur unbehandelten Carbonfaser vom Typ HT_CF.

5.2.3 Untersuchung der Feinstruktur von Carbonfasern unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften[6]

Die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern resultieren aus deren strukturellen Eigenschaften. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob andere PAN-basierte Carbonfasern ebenfalls eine poröse Feinstruktur besitzen und gegebenenfalls mögliche Korrelationen zwischen den porösen Eigenschaften und den mechanischen Eigenschaften bestehen. Hierfür werden die Oberflächen von Carbonfasern unterschiedlicher Zugfestigkeiten und E-Moduln mittels AFM und SSS-NCHR Spitze analysiert. Es werden Carbonfasern des Herstellers Toray Industries Inc. verwendet und thermisch entschlichtet (Kapitel 4.2). Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 12 aufgelistet. Abbildung 43 zeigt die AFM Höhen- und Phasenbilder von HT-Carbonfasern T1000G mit hoher Zugfestigkeit und erhöhtem Modul (Abbildung 43 a,b), T700S mit hoher Zugfestigkeit und niedrigem Modul (Abbildung 43 c,d) und T300 mit mittlerer Zugfestigkeit und niedrigem Modul (Abbildung 43 e,f). Abbildung 45 zeigt exemplarisch die Oberflächen von HM-Carbonfasern M40 mit niedriger Zugfestigkeit und hohem Modul (Abbildung 45 a,b) sowie M40J mit erhöhter Zugfestigkeit und einem hohen Modul (Abbildung 45 c,d). Die AFM-Messungen ergeben, dass alle

[6] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf der Publikation [132].

Fasern eine poröse Oberflächenstruktur im Nanobereich aufweisen. Die Evaluierung der Porenbreite ergibt eine durchschnittliche Größe zwischen 8-15 nm, die mit der Reihenfolge T1000G < T700S < T300 < M40J < M40 zunimmt. Die exakten Werte aus der Evaluierung sind in der Tabelle 12 angegeben. Die Verteilung der Porenbreite ist in den entsprechenden Histogrammen in Abbildung 44 und Abbildung 46 dargestellt. Alle Fasern besitzen eine unimodale Porenbreite mit einer symmetrischen Verteilung. Neben der unterschiedlichen Breite weisen die Poren der verschiedenen Fasertypen zudem eine signifikant unterschiedliche Porenlänge auf. Die Poren der Carbonfaser T700S besitzen ein Verhältnis von Länge zu Breite von 1,0, d.h. sie sind überwiegend rund und einzeln von der Fasermatrix umschlossen. Hingegen wirken die Poren auf der Oberfläche der Faser T300 langgezogen, mehrere sind zusammengefügt und bilden kanalähnliche Poren. Das Seitenverhältnis ist mit 2,3 deutlich höher als bei der Faser T700S, jedoch noch relativ gering im Vergleich zu Carbonfasern mit hohem E-Modul wie T1000G, M40J und M40, bei denen diese zusammengewachsenen Poren stark ausgeprägt sind. Hier werden Seitenverhältnisse von 3,3-3,8 beobachtet. Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, sieht man den Effekt der zusammengewachsenen Poren durch eine starke Asymmetrie der Verteilungskurven der Porenlänge in den Diagrammen in Abbildung 44 und Abbildung 46.

Tabelle 12: Porendimensionen der kommerziellen Carbonfasern. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an.

Probe	R_z [MPa]	E [GPa]	Porenbreite [nm]	Porenlänge [nm]	A_{eff} [nm^2]	a_s	Ø [µm]
T1000G	6300	294	8,3 ± 2,1 (1207)	31,3 ± 18,0 (850)	204 ± 145	3,8	5
T700S	4900	230	9,7 ± 2,0 (1474)	10,0 ± 2,7 (1765)	76 ± 29	1,0	7
T300	3500	230	11,6 ± 2,2 (743)	27,1 ± 14,1 (1404)	247 ± 154	2,3	7
M40J	4400	377	12,6 ± 2,6 (1144)	41,8 ± 22,8 (631)	414 ± 272	3,3	5
M40	2700	392	14,2 ± 3,1 (876)	50,5 ± 25,0 (814)	563 ± 344	3,6	7

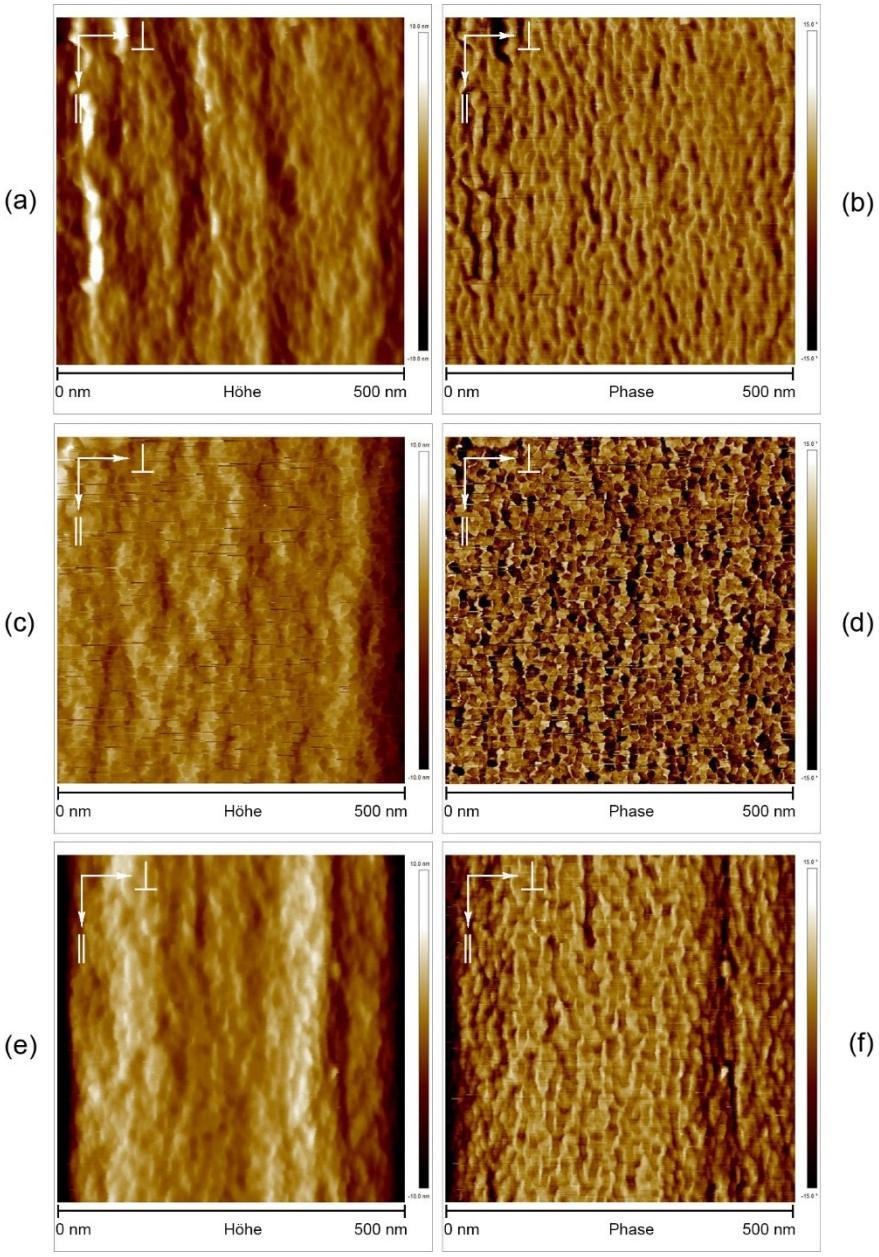


Abbildung 43: AFM Höhen- und Phasenbilder von HT-Carbonfasern: (a, b) T1000G, (c, d) T700S und (e, f) T300 von Toray Industries Inc.

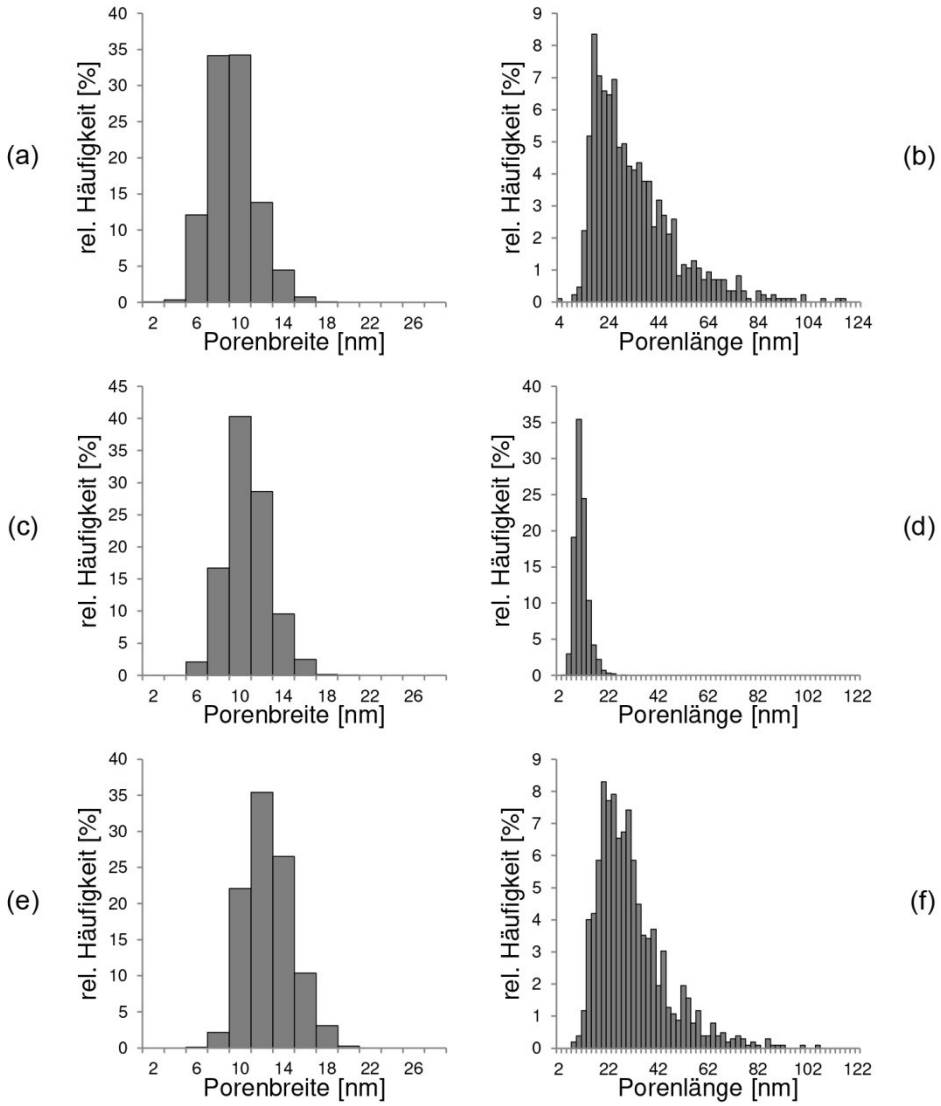


Abbildung 44: Histogramm der Porenbreite und Porenlänge von HT-Carbonfasern: (a, b) T1000G, (c, d) T700S und (e, f) T300 von Toray Industries Inc.

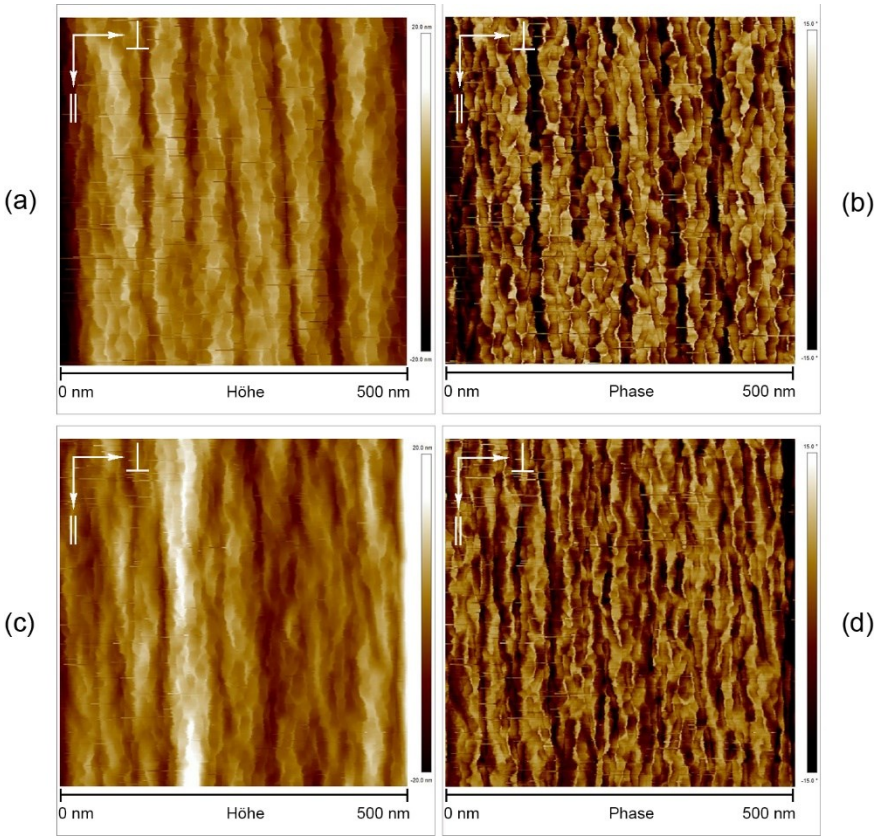


Abbildung 45: AFM Höhen- und Phasenbilder von HM-Carbonfasern: (a,b) M40 und (c,d) M40J.

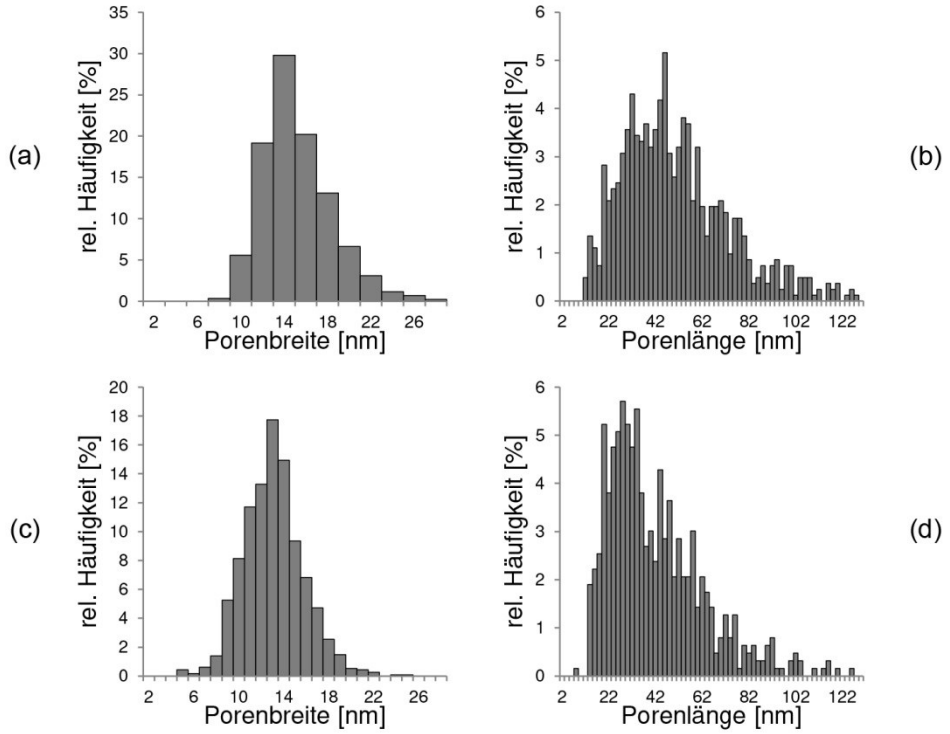


Abbildung 46: Histogramm der Porenbreite und Porenlänge von HM-Carbonfasern: (a, b) M40 und (c, d) M40J von Toray Industries Inc.

Ein Vergleich der Porendimensionen mit den mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Carbonfasertypen zeigt schwache Trends. Das Diagramm in Abbildung 47 stellt den Zusammenhang zwischen der Zugfestigkeit und der effektiven Porenfläche A_{eff} dar. Zusätzlich sind der Durchmesser und der Fasertyp im Diagramm gekennzeichnet. Während die mit grau markierten Fasern einen Durchmesser von 7 µm haben, besitzen die beiden orange markierten Fasern einen Durchmesser von 5 µm. Wie aus der Literatur bekannt ist, weisen Fasern innerhalb ihrer Eingruppierung in hochfeste oder hochmodule Carbonfasern höhere Zugfestigkeiten auf, wenn ihr Durchmesser kleiner ist. Es kann angenommen werden, dass durch die geringere Querschnittsfläche bei kleinerem Durchmesser weniger Defekte vorhanden sind, woraus eine höhere Zugfestigkeit resultiert. Jedoch ist der Faserdurchmesser nicht das allein entscheidende Strukturmerkmal für eine hohe Zugfestigkeit. Unter Einbezug der effektiven Porenfläche kann innerhalb beider Durchmesser ein Zusammenhang gesehen werden. Die Zugfestigkeit der Fasern nimmt jeweils mit zunehmender Porenfläche ab.

Diese Abnahme könnte durch einen Kerbeffekt der Poren an der Oberfläche, die als Defektstellen angesehen werden, begründet werden.

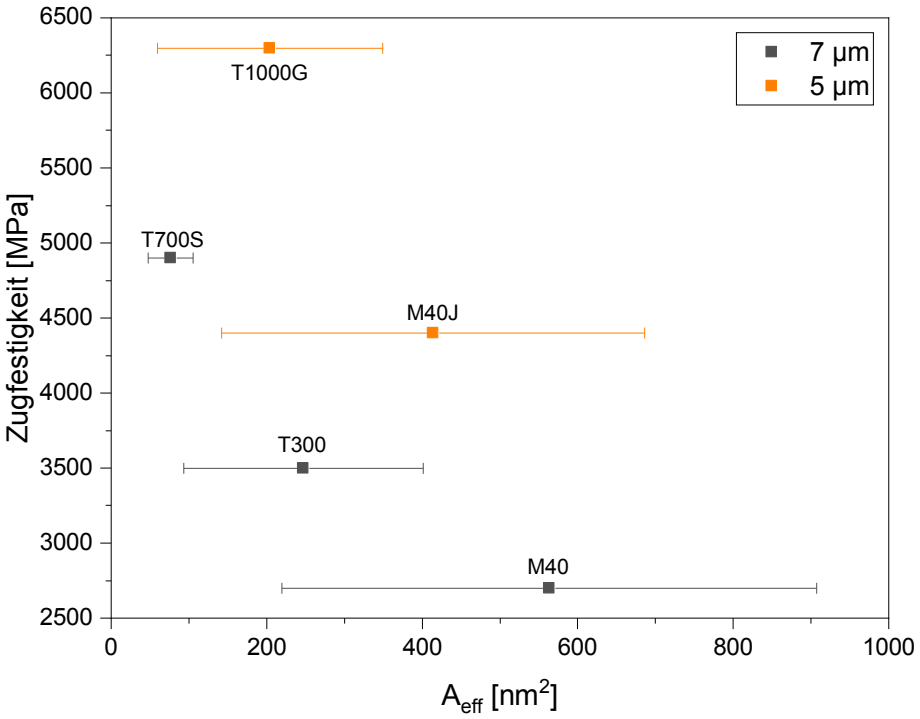


Abbildung 47: Korrelation von Zugfestigkeit und effektiven Porenfläche auf der Oberfläche von PAN-basierten Carbonfasern.

Neben der Zugfestigkeit kann auch eine Korrelation der Porengröße zu den E-Modulwerten vermutet werden. Während die T700S mit sehr kleine Porenlänge und sehr kleinem Seitenverhältnis a_s eine sehr kleine effektive Porenfläche besitz und ein Standard-E-Modul um die 230 GPa aufweist, haben die Carbonfasern mit hohem E-Modul deutlich größere Porenlängen und somit eine deutlich größere effektive Porenfläche (siehe Abbildung 48). Es hat aus struktureller Sicht den Anschein, dass diese Fasern eine sehr viel größere Streckung während des Prozesses erfahren haben, als Fasern mit geringerem E-Modul. Als Ausnahme ist die Faser T300 zu nennen, die, wie in Abbildung 48 zu sehen, zwar ein geringes E-Modul aufweist jedoch auf der Oberfläche auch längere Poren besitzt und somit eine größere effektive Porenfläche als die T700S zeigt. Die Beobachtung der gestreckten Strukturen deckt sich mit der aus

der Literatur bekannten Modellvorstellung, dass eine Streckung der Faser eine Orientierung der Molekülketten entlang der Faserachse bewirkt. Die Orientierung der Molekülketten scheint ein entscheidendes Kriterium für die Bildung von graphitischen Bandstrukturen unter hoher Temperaturbehandlung zu sein. Das gerichtete Wachstum von graphitischen Kristalliten entlang der Faserachse führt zu starken kovalenten Bindungen des Kohlenstoffs in Faserlängsrichtung, die wiederum einen hohen Modul der resultierenden Carbonfaser bewirken.[173]

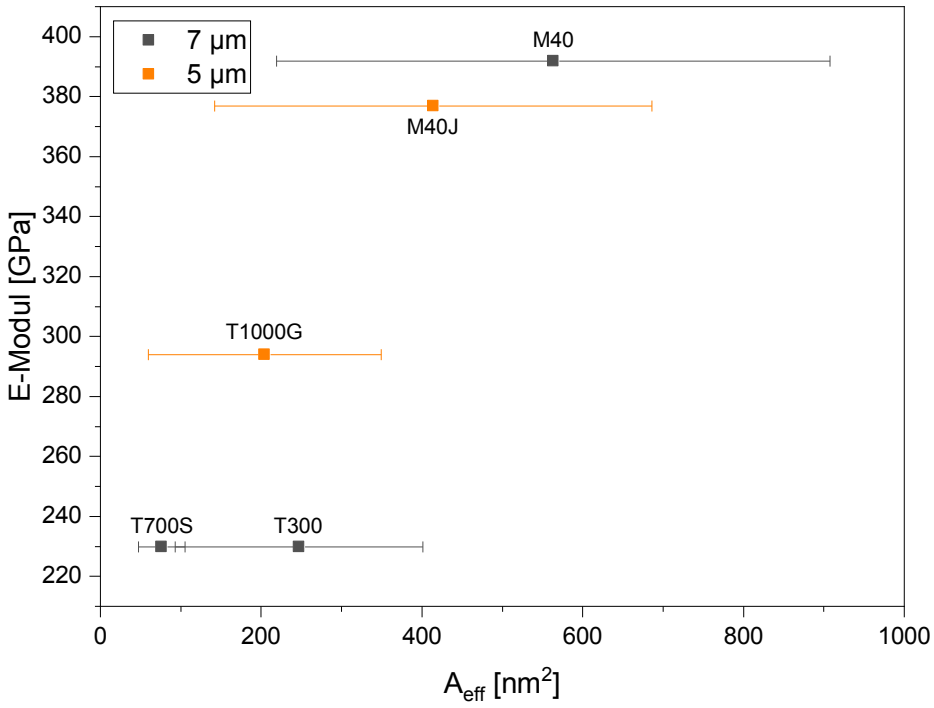


Abbildung 48: Korrelation von E-Modul und effektiven Porenfläche auf der Oberfläche von PAN-basierten Carbonfasern.

Ob die beobachtete Streckung der Poren bereits während der Präkursorfaserproduktion stattfindet oder erst während der thermischen Behandlungsschritte, wie der Stabilisierung oder dem sogenannten *hot stretching* während der Graphitisierung [2], lässt sich an dieser Stelle aufgrund von fehlenden experimentellen Nachweisen nicht klären.

Da die Poren einen Leerraum im Fasermaterial darstellen, ist besonders die Auswertung der Stegbreite zwischen den Poren für einen Vergleich mit den kristallinen Eigenschaften, die aus der Fasermatrix resultieren, von Bedeutung. Die Ergebnisse der Evaluierung der Stegbreite sowie die kristallinen Eigenschaften sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die Fasern sind hierfür nach absteigenden Werten der Zugfestigkeit aufgeführt. Die Breite der Stege zwischen den Poren entspricht der gleichen Dimension wie die mittels XDR gemessene Stapelhöhe L_c der Kristallite. Nur innerhalb der Fasermatrix können die Kristallite angesiedelt sein. Der jeweilige L_c-Wert ist etwas kleiner als die Breite der Stege. Dies korreliert gut mit der Vorstellung, dass die Kristallite eingebunden sind in einer amorphen Umgebung. Da das Wachstum der Kristalle nur innerhalb des Fasermaterials stattfinden kann, bedeutet dies, dass die Kristallitgröße beschränkt wird von der Stegbreite.

Tabelle 13: Stegbreite, Kristallitgröße L_c, Netzebenenabstand und errechnete Mikroporosität von verschiedenen PAN-basierten Carbonfasern von Toray Industries Inc.

	Stegbreite [nm]	L_c [nm]	d(002) [nm]	Mikroporosität nach [115]
T1000G	3,3 ± 1,2 (293)	1,60	0,353	16,1
T700S	3,4 ± 1,8 (513)	1,44	0,350	16,7
T300	2,6 ± 1,3 (320)	1,45	0,351	18,4
M40J	3,1 ± 1,7 (490)	3,38	0,344	19,6
M40	4,7 ± 2,4 (308)	4,31	0,343	18,1

Die berechneten Mikroporositäten (Gleichung 5 in Kapitel 3.3) sind für die kommerziellen Carbonfasern in Tabelle 13 mitaufgeführt. Ein Vergleich mit den Porendimensionen, welche aus AFM-Bildern ermittelt wurden, lässt jedoch keine Korrelation erkennen. Da die Mikroporosität nur aus kristallinen Messdaten ermittelt wird, werden auch amorphe Anteile und nicht nur echte Poren im Material berücksichtigt, so dass diese Beschreibung der Porosität in dieser Arbeit nicht weiter erfasst wird.

Mikroskopisch können Kristallite mittels Dunkelfeldaufnahmen im TEM sichtbar gemacht werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass ein solches Bild nicht alle vorhandenen Kristallite in der Probe wiedergibt. In der Literatur werden solche

Dunkelfeldaufnahmen von PAN-basierten Carbonfasern beschrieben.[108, 113, 174] Allen gemeinsam ist, dass im Unterschied zu Pech-basierten Carbonfasern kleinere Kristallite und eine geringere kristalline Orientierung entlang der Faserachse beobachtet werden.[7, 113] Innerhalb der PAN-basierten Carbonfasern können Unterschiede zwischen hochfesten Fasern und hochmodulen Fasern ausgemacht werden. Während sich in den Hellfeldaufnahmen von PAN-basierten Carbonfasern die graphitische Struktur als dunkle, relativ kurze und dünne Bänder wiederspiegelt, die ein verworrenes und nur schwach entlang der Faserachse orientiertes Bild in der helleren amorphen Umgebung ergibt, sind in den Dunkelfeldaufnahmen die einzelne Kristallite als weiße Stellen sichtbar. Als exemplarisches Beispiel ist in Abbildung 49 eine Hell- und Dunkelfeldaufnahme der Carbonfaser M40 zu sehen. Die Faser weist ein hohes E-Modul und große Kristallite in c-Richtung auf. Dies entspricht der Richtung, senkrecht zur Faserachse ($\perp$), in der die Kristallite aus den TEM-Aufnahmen eine durchschnittliche Größe von etwa 4,6 nm haben. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Stapelhöhe L_c aus XRD-Messungen und der aus AFM-Bildern gemessenen Stegbreite.

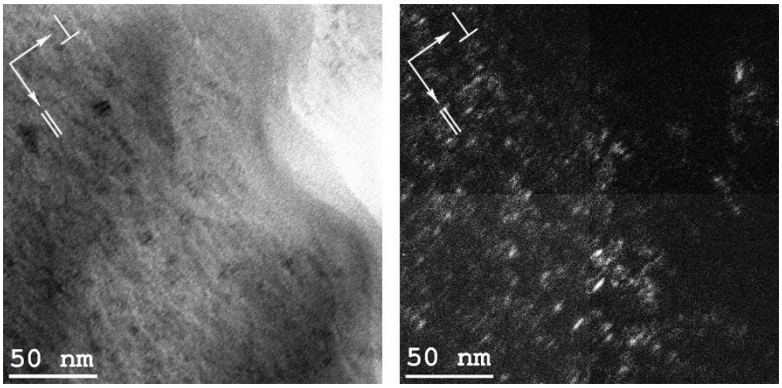


Abbildung 49: (links) Hell- und (rechts) Dunkelfeld TEM Aufnahme von einer Carbonfaser M40 Toray, präpariert mittels PIPS.

Da die TEM-Untersuchungen Strukturen innerhalb einer bis zu 100 nm dicken Faserprobe darstellen, kann keine direkte Korrelation zu den Strukturen der oberflächensensitiven AFM-Messungen gezogen werden. Durch die Transmissionsmessungen können sich mehrere Ebenen solcher Porenstrukturen überlagern und gegenseitig verdecken, so dass eine konkrete Zuordnung nicht möglich ist und die Interpretation erschwert wird.

6 Volumenstruktur von Polyacrylnitril-basierten Fasern

6.1 Untersuchungen der Feinstruktur des Volumens entlang eines industriellen Carbonfaser-herstellungsprozesses

Während sich die bisherigen Untersuchungen dieser Arbeit mit den Strukturen auf der Faseroberfläche beschäftigt haben, ist ein weiterer wichtiger Aspekt in Bezug auf die strukturellen Untersuchungen die Erfassung der Volumenstruktur. Die nachgewiesene poröse Struktur auf der Faseroberfläche legt die Frage nahe, ob ähnliche Strukturen auch im Faservolumen vorhanden sind. Aus diesem Grund wurden für die Analyse Ultramikrotomschnitte angefertigt (siehe Kapitel 4.4), da durch die Verwendung eines Diamantmessers ein sehr glatter Schnitt auch bei harten Proben erhalten werden kann. Da die Präparation der Ultramikrotomschnitte aufwändig und kostspielig ist und Durchmesserbestimmung die größte Veränderung ab dem letzten Oxidationsschritt ergab, beschränken sich die Untersuchungen auf die vier Fasertypen PAN_1, oxPAN_6, LT_CF und HT_CF. Die Fasern werden sowohl in Quer- als auch im Längsschnitt betrachtet, mit Ausnahme der HT_CF, da hier keine Probenpräparation in Längsrichtung trotz mehrfacher Versuche gelungen ist.

6.1.1 Feinstruktur in Faserquerschnitten[7]

Durch die Präparation von Faserquerschnitten erhält man einen Schnitt senkrecht zur Faserachse. Abbildung 50 a,b zeigt das Höhen- und Phasenbild des Querschnitts einer PAN_1-Faser (10 µm x 10 µm), welches mit einer Standard-Spitze TESPA-V2 gemessen wurde. Die Faser ist gut sichtbar und kann deutlich vom umgebenden Harz unterschieden werden. Für die Analyse der Nanostrukturen im Faservolumen werden Bereiche mittels SSS-NCHR Spitze mit einer Größe von 500 nm x 500 nm aufgenommen. Um die Homogenität innerhalb des Faserquerschnitts zu überprüfen, wird sowohl

[7] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf der Publikation [175].

im Randbereich als auch im Zentrum des Querschnitts gemessen. Abbildung 50 c,d repräsentiert einen Ausschnitt aus dem im Übersichtsbild grün markiertem Randbereich der Faser PAN_1, die Abbildung 50 e,f zeigt exemplarisch ein Bild aus dem Zentrum der Faser (orange Markierung). Ähnlich wie an der Oberfläche der Faser existieren sowohl im Randbereich als auch im Zentrum des Faserquerschnittes Poren im nanoskaligen Bereich, welche im Höhen- wie auch im Phasenbild zu erkennen sind. Diese poröse Feinstruktur im Volumen wird erstmalig in dieser Arbeit beobachtet und untersucht. Die Poren sind annähernd rund, dicht angeordnet und isotrop über die Fläche verteilt. Jede Pore ist umgeben von einer Porenwand und es sind keine benachbarten Poren zusammengewachsen. Im Unterschied zu den Oberflächenmessungen zeigen die Stegbreiten der Poren im Faserquerschnitt deutlich höhere Werte im Bereich von 5-18 nm. Es gibt in diesen Querschnitten keine Strukturen, die direkt auf Fibrillen schließen lassen, wie sie auf der Oberfläche zu sehen sind. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Fibrillen im Faservolumen vollständig umgeben sind von polymerem, amorphem Restmaterial, welches eine Unterscheidung nicht möglich macht.

Die Vermessung der Poren erfolgt quer (Porenbreite a) und längs (Porenbreite b) zum aufgenommenen Bild. Im Unterschied zur Oberflächenanalyse sind diese im Querschnitt in beiden Richtungen senkrecht zur Faserachse. Die Evaluierung der Porengröße ist in Tabelle 14 aufgelistet. Es ist ein kleiner Unterschied zwischen den Poren der Randzone und denen im Zentrum der Faser erkennbar, der innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Die Poren im Zentrum sind geringfügig kleiner als die der Randzone. Das Aspektverhältnis liegt in beiden Bereichen nahezu bei 1, was auf eine runde Form der Poren hinweist. Dieser Unterschied zur Porenform auf der Oberfläche ($a_{s,OF}$=1,3) ist vermutlich durch die unterschiedlichen Betrachtungsrichtungen gegeben. Während die Streckung parallel zur Faser erfolgt und somit einen Einfluss auf longitudinale Strukturgrößen der Faseroberfläche hat, liegen die in diesem Kapitel analysierten Poren im Querschnitt des Volumens senkrecht zur Faserachse. Somit kann ein Vergleich zur Faseroberfläche nur mit der Dimension der Porenbreite an der Oberfläche gezogen werden. Die Breite der Poren an der Oberfläche liegt mit 11,7 nm ± 3,0 nm etwas über den ermittelten Werten im Faserquerschnitt.

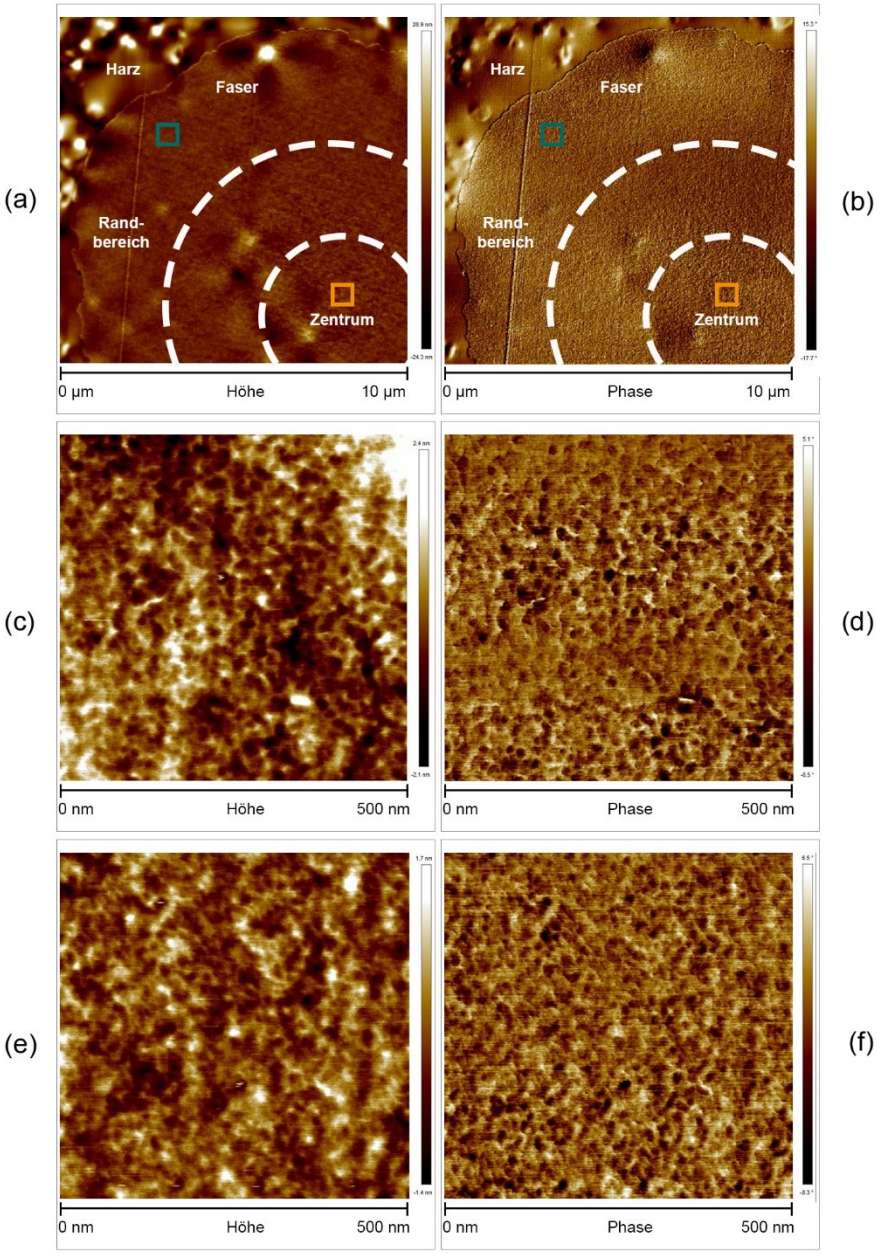


Abbildung 50: AFM Höhen- und Phasenbild eines Faserquerschnitts von PAN_1: (a,b) Übersicht mit 10 µm x 10 µm, Detailaufnahmen mit je 500 nm x 500 nm (c,d) aus der Randzone und (e,f) vom Zentrum. Nach [175].

Die AFM-Untersuchungen der Faserquerschnitte von oxPAN_6, LT_CF und HT_CF ergeben sehr ähnliche Ergebnisse. Als Vergleich ist in Abbildung 51 exemplarisch je ein Phasenbild aus der Randzone und dem Zentrum der jeweiligen Faserprobe gezeigt. Auf allen Bildern sind ähnliche Poren mit runder Form in allen Bereichen sichtbar, die gleichmäßig im Faservolumen verteilt liegen. Kleine Unterschiede in der Porenbreite a und b können durch die Orientierung der eingebetteten Faser bedingt sein, da eine absolute senkrechte Präparation zur Schneiderichtung nicht erreicht werden kann. Des Weiteren weisen die Poren der Querschnitte keine Vorzugsorientierung oder fibrilläre Strukturen auf. In den Phasenbildern der Probe LT_CF und HT_CF sind vertikale Strukturen sichtbar, die jedoch nicht mit einer Fibrillenstruktur in Verbindung gebracht werden dürfen, sondern vielmehr Artefakte durch das Schneiden der Proben sind. Es ist zudem ersichtlich, dass diese präparativen Artefakte die Porenstruktur nicht beeinflussen. Auch die Evaluierung dieser Poren ist in Tabelle 14 aufgeführt. Die Poren am Ende der Stabilisierung (oxPAN_6) haben sowohl in der Randzone als auch im Zentrum eine gleich große effektive Porenfläche, die sich um 48 % bzw. 59 % gegenüber der Ausgangsfaser PAN_1 erhöht. Die Entwicklung der Porenfläche der Versuchsreihe A ist in Abbildung 52 zusammengefasst. Ein deutlicher Unterschied in den Porendimensionen ist besonders im nächsten Prozessschritt ersichtlich. Die Porenfläche von LT_CF erhöht sich bezogen auf die Werte der Poren der Fasern oxPAN6 um 60 % in der Randzone und um 26 % im Zentrum. Eine weitere signifikante Änderung in der Porengröße findet während der Carbonisierung im Hochtemperaturofen statt. Die Evaluierung der AFM-Messungen der HT_CF ergibt hier eine Verkleinerung der effektiven Porenfläche um 51 % im Randbereich und 66 % im Zentrum bezüglich der LT_CF-Faser.

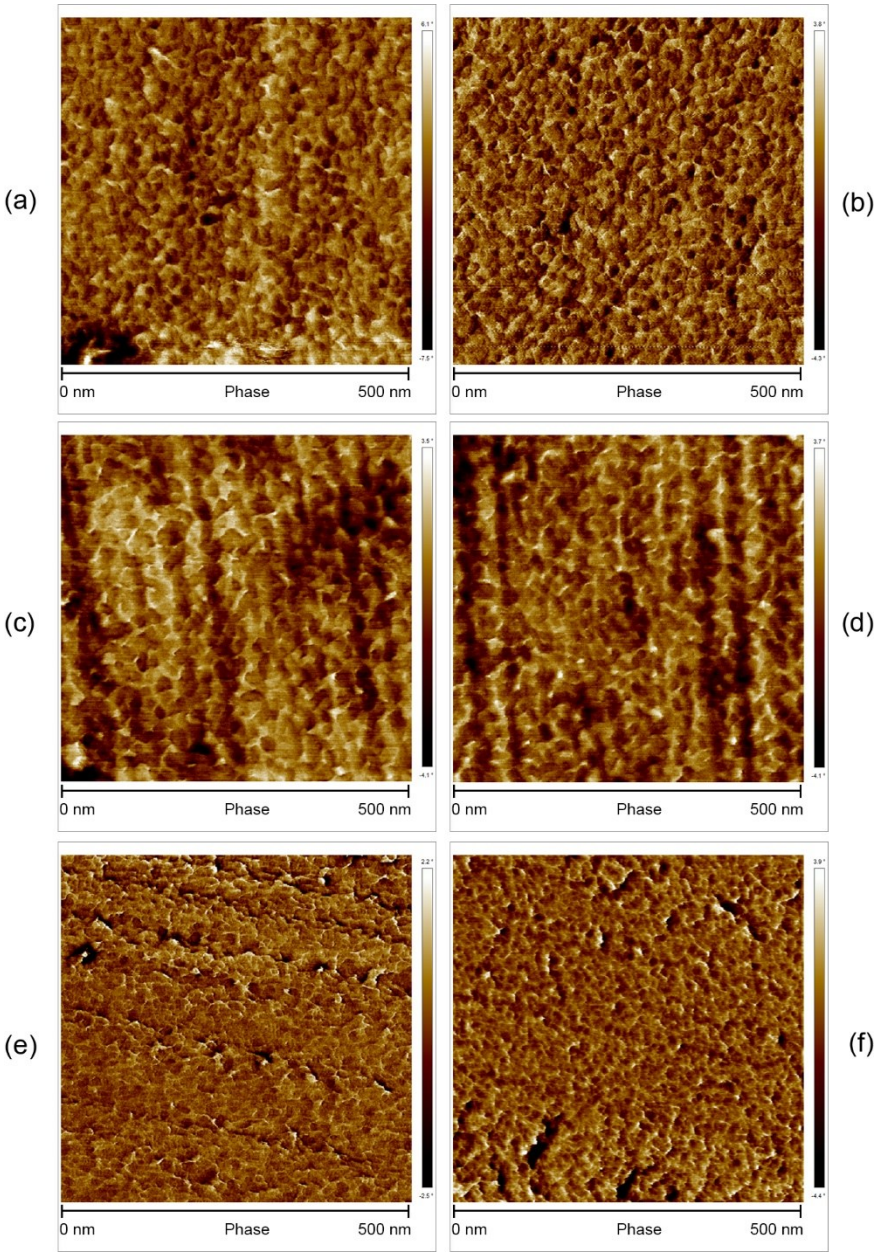


Abbildung 51: AFM-Phasenbilder des Faserquerschnitts jeweils aus dem Randbereich (links) und dem Zentrum (rechts) der Fasern:
(a,b) oxPAN_6, (c,d) LT_CF und (e,f) HT_CF.

Ein Vergleich der Porendimensionen in den Faserquerschnitten über die gesamte Prozessreihe zeigt zwei Trends. Mit zunehmender Temperaturbehandlung ist eine Kern-Mantel-Struktur nachzuweisen, bei der sich in der Randzone größere Poren als

im Zentrum ausgebildet haben. Die entsprechenden Poren auf der Oberfläche weisen stets größere Werte auf und korrelieren mit dieser Beobachtung. Allgemein wird eine Kern-Mantel-Struktur in der Literatur vor allem bezogen auf TEM und kristallographische Untersuchungen immer wieder diskutiert. Ihr Ursprung ist unter anderem auf den Koagulationsprozess in der Herstellung der PAN-Faser, eine inhomogene Stabilisierung und Carbonisierung durch Temperaturgradienten oder Diffusionseffekte zurückzuführen.[10, 176] Der zweite Trend in dieser Versuchsreihe ist die Entwicklung der Porengröße entlang der Prozessschritte, die sowohl in der Randzone als auch im Zentrum der Faser gleich verläuft und mit dem Trend der Entwicklung auf der Faseroberfläche korreliert. Die Porengröße steigt mit zunehmender Behandlungstemperatur bis zur LT_CF an und hat eine starke Abnahme im letzten Carbonisierungsschritt zur HT_CF. Die Vergrößerung der Poren während der Stabilisierung und insbesondere der Carbonisierung im Niedertemperaturofen kann wieder durch die chemische Umsetzung von PAN und die damit verbundene Freisetzung von Molekülen begründet sein, die in diesen Temperaturbereichen dominant sind. Die Unterschiede der Porengröße innerhalb der LT_CF weisen auf eine inhomogene Umsetzung der Reaktionen und der freiwerdenden Gase hin, die die Ausprägung einer Kern-Mantel-Struktur begünstigen. Als Grund für die Abnahme der Porengröße zur fertigen Carbonfaser kann wie in vorangegangenen Kapiteln die Ausbildung von graphitischen Strukturen genannt werden, bei denen sich die Ordnung der graphitischen Ebenen erhöht und sich die Abstände verringern. Die Schlussfolgerung ist eine Verdichtung und der zu beobachtende Schrumpf senkrecht zur Faserachse. Das gegensätzliche Verhalten der Poren zur Entwicklung des Faserquerschnitts, bei dem ein Schrumpf entlang der ganzen Prozesskette ermittelt werden kann, ist wieder durch eine Kompensation dieser gleichzeitig stattfinden Prozessen zu erklären (Kapitel 5.2.2).

In der Literatur wird angegeben, dass die Dichte einer PAN-basierten Carbonfaser meist einen Wert um etwa 1,8 g/cm^3 erreicht.[10] Als Ursache hierfür werden die geringer als Graphit geordnete turbostratische Kohlenstoffstruktur und die Mikroporosität der Fasern genannt. Für eine nähere Beschreibung dieser Mikroporosität werden kristalline Strukturdaten herangezogen. Dabei handelt es sich jedoch eher um ein Verhältnis von kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen, bei denen nicht zwischen amorphen Material und Poren im Sinne von Leerräumen unterschieden werden kann.[115, 130] Die Poren auf Nanoebene innerhalb des Faservolumens, welche bisher ausschließlich in Modellzeichnung aufgeführt sind, werden in dieser Arbeit erstmalig mikroskopisch nachgewiesen.

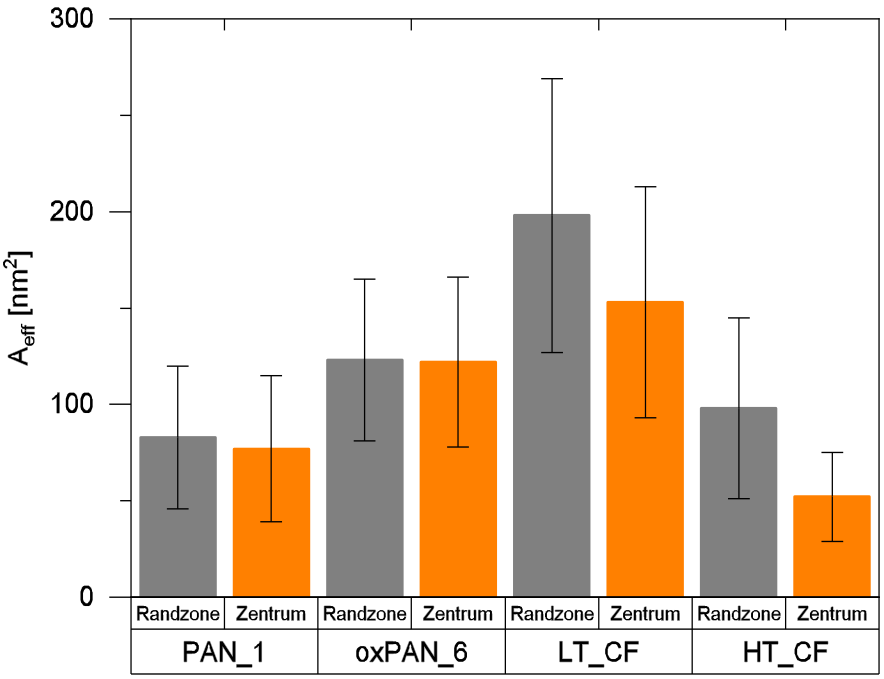


Abbildung 52: Effektive Porenfläche in der Randzone und im Zentrum der Faserquerschnitte von PAN_1, oxPAN_6, LT_CF und HT_CF.

Tabelle 14: Porendimensionen im Faserquerschnitt von PAN_1, oxPAN_6, LT_CF und HT_CF. Werte in Klammer geben die vermessene Anzahl von Poren an.

Probe	Region	Porenbreite a [nm]	Porenbreite b [nm]	A_{eff} [nm^2]	a_s
PAN_1	Randzone	10,3 ± 2,9 (965)	10,3 ± 2,9 (977)	83 ± 37	1,0
	Zentrum	9,6 ± 2,6 (1029)	10,2 ± 3,5 (995)	77 ± 38	1,1
oxPAN_6	Randzone	12,0 ± 2,7 (2237)	13,1 ± 2,6 (1869)	123 ± 42	1,1
	Zentrum	12,0 ± 2,6 (1923)	12,9 ± 3,1 (1683)	122 ± 44	1,1
LT_CF	Randzone	15,2 ± 3,5 (1413)	16,6 ± 3,6 (1378)	198 ± 71	1,1
	Zentrum	13,8 ± 3,3 (1045)	14,1 ± 3,6 (1055)	153 ± 60	1,0
HT_CF	Randzone	11,2 ± 2,9 (1441)	11,1 ± 3,7 (1426)	98 ± 47	1,0
	Zentrum	8,1 ± 2,3 (1532)	8,1 ± 2,2 (1427)	52 ± 23	1,0

6.1.2 Feinstruktur in Faserlängsschnitten

Die Analyse der Fasern im Längsschnitt beschränkt sich auf die Proben PAN_1, oxPAN_6 und LT_CF, da aufgrund der Sprödigkeit mit zunehmender Temperaturbehandlung die Präparation von der Faser HT_CF nicht gelungen ist. Analog zu vorangegangenen Messungen werden die Längsschnitte mit AFM und SSS-NCHR Spitzen mit einer Scangröße von 500 nm x 500 nm gemessen. Die entsprechenden Höhen- und Phasenbilder sind in Abbildung 54 zu sehen. Die Evaluierung der Porendimensionen erfolgt quer und längs zum Faserlängsschnitt und ist in Tabelle 15 aufgelistet.

Es kann auch in allen Faserlängsschnitten eine Porenstruktur im Nanometerbereich ermittelt werden, die erstmalig in dieser Arbeit vorgestellt wird. Die Dimension der Poren weist längs zur Faserachse größere Werte auf als quer zur Faserachse, d.h. die Poren sind länglich. Je nach exakter Orientierung der eingebetteten Faser können jedoch unterschiedliche Schnittflächen erhalten werden (siehe Abbildung 53). Idealerweise sollten alle Fasern im Harz parallel zur Schnittrichtung des Ultramikrotoms eingebettet vorliegen. Experimentell lassen sich die Fasern jedoch nicht exakt im gleichen Winkel fixieren, so dass es entsprechenden zu einer leichten Verkippung der Fasern im Harzblock kommen kann, welche sich je nach Winkel auf die Schnittfläche der Fasern und der Poren auswirkt. Durch diese Abhängigkeit kann das Erscheinungsbild der Porenlänge nur qualitativ gedeutet werden, so dass die Auswertung der Porenlänge keine absolute Größe der vorhandenen Poren im Faservolumen darstellt. Aus diesem Grund ist in Tabelle 15 kein Seitenverhältnis der Porendimensionen angegeben.

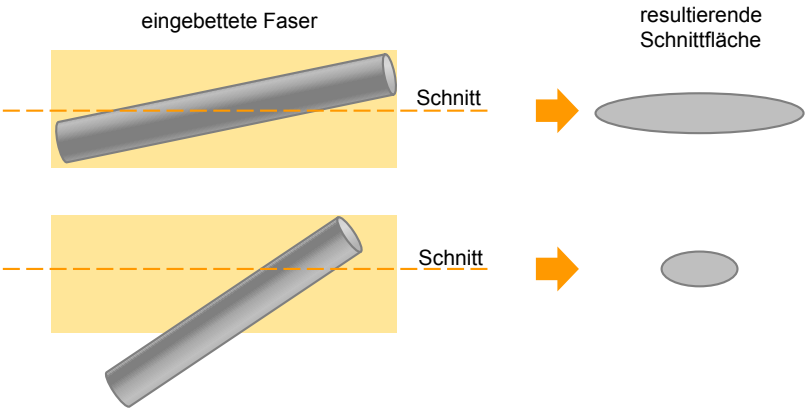


Abbildung 53: Schnittfläche in Abhängigkeit der Faserorientierung im Einbettmittel.

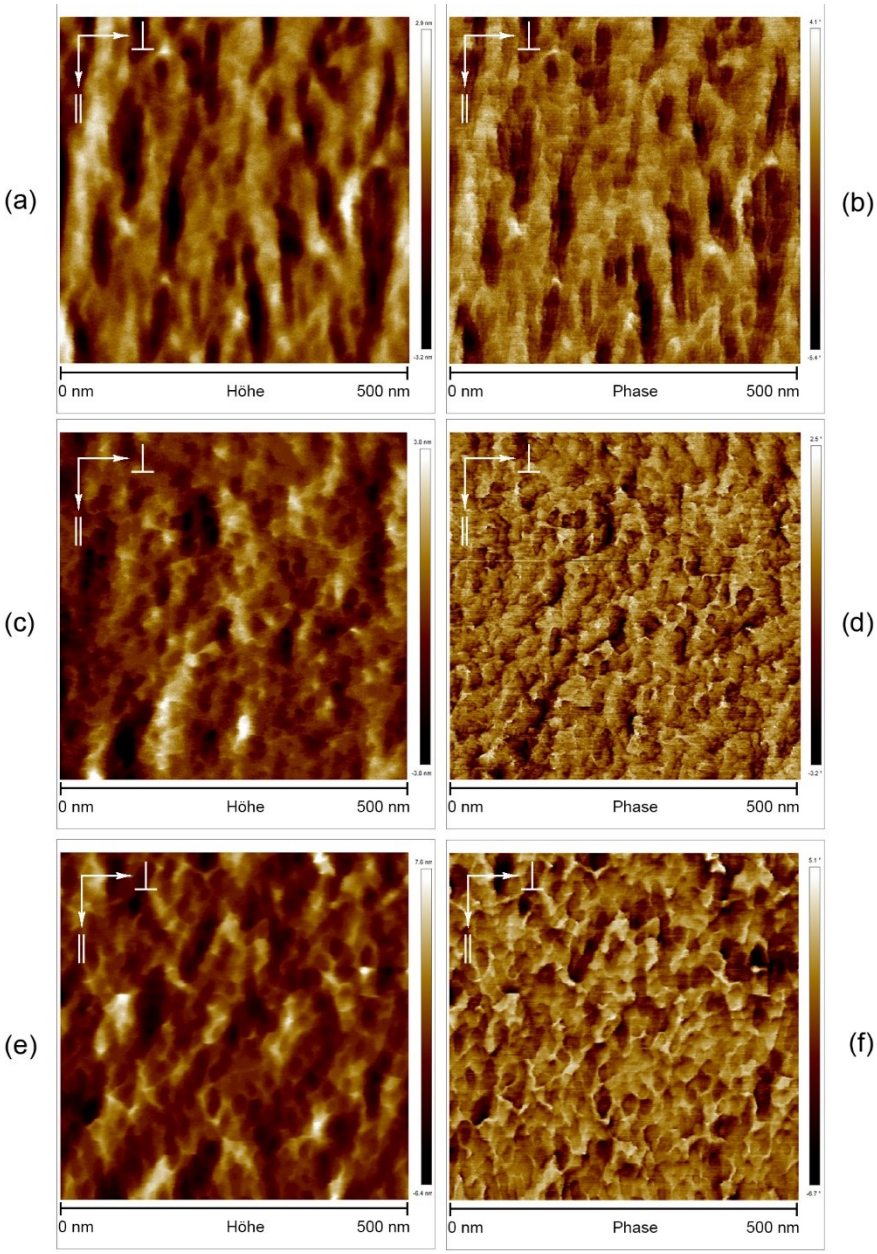


Abbildung 54: AFM Höhen- und Phasenbilder der Faserlängsschnitte im Zentrum: (a,b) PAN_1, (c,d) oxPAN_6 und (e,f) LT_CF.

Es werden die Faserlängsschnitte sowohl im Randbereich als auch im Zentrum der Faser untersucht. Wie in den Höhen- und Phasenbildern in Abbildung 54 zu sehen ist, sind in allen Fasertypen quer zur Faserachse Poren im nanoskaligen Bereich ähnlich zu denen der Oberfläche und im Querschnitt vorhanden. Im Unterschied zu den Poren

im Faserquerschnitt aus Kapitel 6.1.1, können in den Längsschnitten keine Unterschiede bezüglich des Randbereichs oder des Zentrums ausfindig gemacht werden (siehe Tabelle 15). Aus diesem Grund ist in Abbildung 54 exemplarisch nur ein Bild je Fasertyp aus dem Zentrum gezeigt. Ein Vergleich der ermittelten Werte entlang dieser Faserreihe zeigt, dass sich die Breite der Poren mit steigender Temperatur bis zur LT_CF vergrößert. Dies steht in Übereinstimmung mit den Werten aus den Faserquerschnitten und der Oberfläche.

Tabelle 15: Porendimensionen der kleinen Poren im Faserlängsschnitt von PAN_1, oxPAN_6 und LT_CF. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an.

Probe	Region	Porenbreite ⊥ [nm]	Porenlänge ∥ [nm]	A_{eff} [nm^2]
PAN_1	Randzone	12,8 ± 4,7 (3333)	17,2 ± 12,8 (2967)	173 ± 162
	Zentrum	16,2 ± 4,0 (224)	32,9 ± 21,2 (879)	419 ± 326
oxPAN_6	Randzone	16,7 ± 4,2 (752)	19,6 ± 6,4 (1120)	257 ± 120
	Zentrum	16,9 ± 3,8 (697)	19,7 ± 5,2 (636)	261 ± 102
LT_CF	Randzone	18,2 ± 4,4 (899)	23,7 ± 6,8 (866)	339 ± 143
	Zentrum	18,3 ± 4,3 (614)	22,4 ± 6,1 (641)	322 ± 131

Im Faserlängsschnitt der Faser PAN_1 (siehe Abbildung 54 a,b) werden zudem besonders ausgeprägte längliche Poren entlang der Faserachse sichtbar. Ihre Länge variiert über einen großen Bereich von 70-200 nm. Ähnlich wie an den Faseroberflächen hat es den Anschein, als ob kleine Poren vereint wurden und sich dadurch kleine Kanäle in Form von länglichen Poren bilden. Da die Orientierung dieser Poren entlang der Zugrichtung der Faser ist, wäre es denkbar, dass die Ausbildung der länglichen Poren aus der Streckung während der Herstellung resultiert. Die Bereiche zwischen solch länglichen Poren, in dem die kleineren Poren liegen, könnten als eine Art Fibrillen gedeutet werden, die vielfach miteinander vernetzt sind und ihre Abgrenzung voneinander erschwert, so dass keine regelmäßige Breite zu erkennen ist. Es muss zudem berücksichtigt werden, dass man durch den Längsschnitt einen undefinierten Bereich im Faservolumen erhält und die Breite zwischen zwei länglichen Poren keine Aussage über einen möglichen Fibrillendurchmesser zulässt. Untersuchungen der oxPAN_6 und LT_CF Proben (Abbildung 54) zeigen eine nicht ganz so ausgeprägt längliche Form dieser Poren, dennoch sind auch dort Porenkanäle zu erkennen, die vor

allem in den Höhenbildern sichtbar werden. Da zudem die Fibrillenstruktur weniger deutlich ist, kann angenommen werden, dass diese Beobachtungen auf die Winkelabhängigkeit der eingebetteten Faser bezüglich des Ultramikrotimschnitts zurückzuführen ist, wodurch die Interpretation der Struktur und ihr Verlauf erschwert werden.

6.2 Fibrillenstruktur im Faservolumen[8]

Die bisherigen Untersuchungen des Faservolumens in dieser Arbeit zeigen keine direkt sichtbaren Fibrillen, wie sie auf der Faseroberfläche in Kapitel 5.1 zu sehen sind. Es wird dadurch vermutet, dass die Fibrillen im Faservolumen umgeben sind von amorphem Restmaterial, welches keine eindeutige Unterscheidung der Fibrillen ermöglicht. Für die Darstellung der Fibrillen im Faservolumen müssen sie daher aus dem Faserbulk heraus separiert werden. Eine bewährte Methode ist die Behandlung der Fasern in Lösungsmittel im Ultraschallbad, bei der durch Kavitation und Lösungsmittel die Fibrillen separiert werden können.[53, 56–61] Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigender Temperatur entlang des Stabilisierungsprozesses zunehmend chemische Umsetzungen und Verknüpfungsreaktionen stattfinden, die dazu führen, dass sich die Fibrillen weniger leicht separieren. Bei Temperaturen höher 255 °C sind die Fibrillen miteinander so stark vernetzt, dass die Fasern nicht mehr in Fibrillen separiert werden können.[51, 179] Da der wichtigste strukturgebende Prozessschritt in der Herstellung der PAN-Faser liegt, werden in dieser Arbeit die drei zu Verfügung stehenden PAN-Fasern (PAN_1, PAN_2 und PAN_3) zur Fibrillenseparation herangezogen und deren Fibrillenstruktur untersucht.

Um während der Separation im Ultraschallbad eine Bewegung der PAN-Moleküle zu verhindern und damit eine Änderung der Mikro- und Nanostrukturen der Fibrillen auszuschließen, muss die Arbeitstemperatur so gewählt werden, dass sie unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur liegt. Aus der Literatur sind Glasübergangstemperaturen von PAN von etwa 100-120 °C bekannt.[180] Da die Parameter Molmasse, Verzweigungsgrad, Taktizität, thermische Behandlung und chemische Zusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur oder Schmelztemperatur haben, wird die Glasübergangstemperatur mit Dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) ermittelt. [181] Hierfür werden kurze

[8] Dieser Abschnitt beruht zu Teilen in überarbeiteter Form auf den Publikationen [177, 178].

Faserbündel von etwa 3 cm Länge gleichmäßig in den Probenhalter gespannt und in einem Temperaturintervall von 25-150 °C gemessen. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen liegen bei diesen PAN-Fasern zwischen 104-115 °C.[182]

6.2.1 Separation der Fibrillen von Polyacrylnitrilfasern mittels Ultraschallbad

Für die Separation der Fibrillen werden die jeweiligen PAN-Fasern in kleine Stücke von etwa 2 mm Länge geschnitten und in 5 ml DMSO-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen von 80-95 % gegeben. Um eine konstante Lösungsmittelkonzentration über den Versuchszeitraum zu gewährleisten, werden die Gefäße verschlossen. Die Suspension wird in ein Ultraschallbad bei 75 °C mit unterschiedlichen Verweilzeiten gehalten und anschließend filtriert. Eine schematische Darstellung des Vorgangs ist in Abbildung 55 zu sehen.

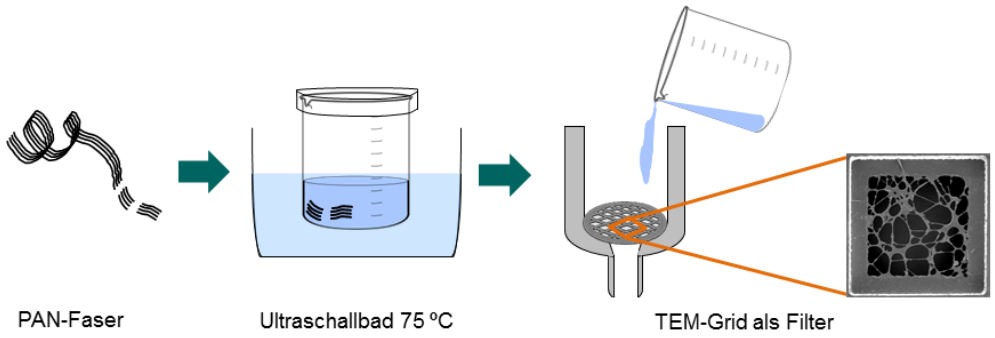


Abbildung 55: Schematischer Ablauf der Fibrillenseparation im Ultraschallbad.

Zur mechanischen Trennung auf Nanoebene wird hierfür ein TEM-Grid mit Lacey-Film gewählt. Diese Probenträger besitzen ein feines metallisches Netz, welches zusätzlich mit einem unregelmäßig gelöcherten Kohlenstofffilm überzogen ist. Durch diesen Film können die festen Anteile der Suspension gefiltert werden, während das Filtrat durch die Zwischenräume des Films abgezogen werden kann. Für die Filtration von Proben solch kleiner Dimensionen wurde in dieser Arbeit ein Trichter aus Teflon gefertigt, der zusammen mit dem TEM-Grid als Nutsche fungiert. Um ein Ausfällen gelösten Materials zu verhindern, muss die Trennung der noch heißen Suspension erfolgen. Hierfür wird die Nutsche mit einer Saugflasche und angeschlossener Memb-

ranpumpe verwendet, um durch den angelegten Unterdruck eine rasche Filtration innerhalb von etwa 20 Sekunden zu gewährleisten. Im Diagramm in Abbildung 56 ist der zeitliche Temperaturverlauf der Suspension nach Herausnahme aus dem Ultraschallbad zu sehen. Die Temperatur sinkt während der Filtrationsdauer, die als grauer Bereich im Diagramm markiert ist, um weniger als 5 °C ab, so dass dies zu vernachlässigen ist. Anschließend wird die auf dem Filter gesammelte Probe mit Wasser gewaschen.

Der Lacey-Film ist soweit stabil, dass die befilmten Grids trotz Filtration mit angelegtem Unterdruck weitgehend unbeschädigt bleiben. Die Grids können nach der Filtration ohne weiteren Präparationsschritt für die TEM-Analyse verwendet werden. Für die Untersuchungen mittels REM oder AFM werden die Grids zusätzlich auf einem Kohleband fixiert.

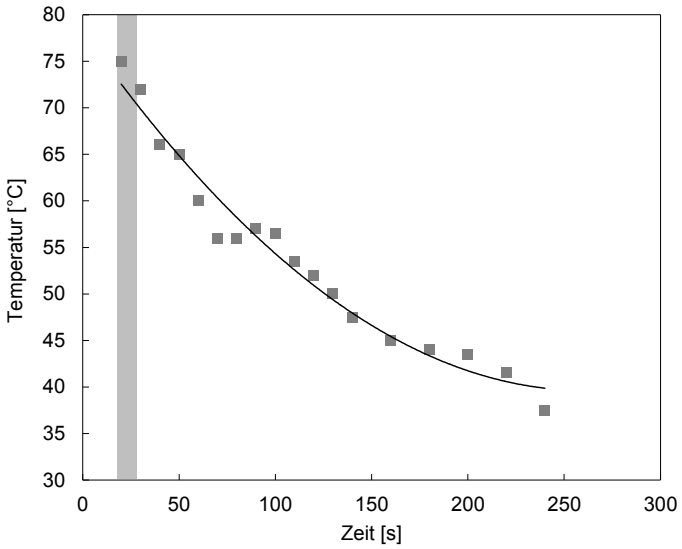


Abbildung 56: Zeitabhängiger Temperaturabfall während der Filtration.

6.2.2 Untersuchung der Fibrillen von technischer Polyacrylnitrilfaser aus dem Separationsprozess mittels Rasterelektronenmikroskop

Mittels REM kann beobachtet werden, dass sich durch die Behandlung mit dem Lösemittel die fibrilläre Struktur an der Faseroberfläche der PAN-Fasern deutlich verstärkt. Dies ist auf das Weglösen von amorphem Material zurückzuführen. Durch eine längere Dauer der Behandlung können PAN_1-Fasern im Ultraschallbad mit

90 %-iger DMSO-Lösung erfolgreich in ihre Fibrillen separiert werden kann. Neben einzelnen Fibrillen können auch Faserfragmente der ursprünglichen PAN-Faser erhalten bleiben, auf deren Oberfläche die Fibrillen teilweise noch zusammenhängen und sich in kleine Bündel davon lösen (siehe Abbildung 57a). Diese Fibrillenbündel haben unterschiedliche Durchmesser und sind zusammengesetzt aus mehreren einzelnen Fibrillen mit einer glatten Oberfläche, ähnlich zu den bereits in der Literatur beschriebenen Fibrillen.[53] Ebenso existieren in den Proben auch Bündel glatter Fibrillen, die sich gänzlich von der Faseroberfläche gelöst haben. Als Beispiel sind solche Bündel mit glatter Fibrillenoberfläche in der Abbildung 57 b gezeigt. Die Auswertung des Durchmessers der einzelnen Fibrillen mit dieser glatten Oberfläche ergibt einen Mittelwert von 65 nm ± 36 nm und bezieht sich auf die Messungen von 1017 Fibrillen bei 10 000-facher Vergrößerung. Diese Breite steht in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Werten.[50, 52, 53] Im Vergleich zu den Mikro-Fibrillen aus AFM-Oberflächenuntersuchungen in Kapitel 5.1 entsprechen die Breiten dieser Fibrillen aus dem Faservolumen, welche mittels REM-Messungen erfasst werden, etwa dem doppelten Wert. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch den hohen Kontrast in den AFM-Phasenbildern die Fibrillen deutlich besser sichtbar und die Fibrillenbreiten genauer bestimmbar sind als in den REM-Bildern. Auffallend ist auch, dass keine porösen Strukturmerkmale, wie sie in vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden, auf diesen Fibrillen sichtbar sind. Dies könnte entweder durch die schlechtere Auflösung des REM kommen oder es wäre denkbar, dass das poröse Material diese glatten Fibrillen zwar in der Faser umgibt, aber durch das Lösungsmittel weggeätzt wird, so dass nur die glatten Fibrillen verbleiben. Die Resistenz dieser glatten Fibrillen gegenüber dem Lösungsmittel legt nahe, dass die glatten Fibrillen eine kristalline Struktur besitzen.

Es existiert ein zweiter Typ von Fibrillen, der eine völlig unterschiedliche Oberflächenstruktur mit einem rauen Charakter aufweist (Abbildung 57 c). Durch die signifikanten Unterschiede der beiden beschriebenen Fibrillen werden diese in der vorliegenden Arbeit in zwei Typen kategorisiert. Fibrillen mit glatter Oberfläche werden als Typ I bezeichnet, Fibrillen mit rauer Oberfläche als Fibrillen des Typs II. In Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen rauen Fibrillen kann die Oberfläche der Fibrillen von Typ II definiert werden durch dünne lamellenähnliche Ebenen, die senkrecht zur Fibrillenachse verlaufen.[52, 53, 56] In der Literatur werden diese Lamellen der rauen Fibrillen als eng gepackte Struktur beschrieben, jedoch weisen die Lamellen in dieser Arbeit keine dichte Packung auf. Zwischen den Ebenen

existieren Abstände von 20-70 nm, welche deutlich größer sind als die poröse Feinstruktur in vorangegangen Kapiteln. Zur Veranschaulichung ist eine vergrößerte Aufnahme von drei einzelnen dieser Fibrillen mit rauer Oberfläche in Abbildung 57 d zu sehen. Die Abbildung zeigt, dass die Oberfläche einer Fibrille aus einem feinen Netzwerk von dünnen Ebenen aufgebaut ist, welche senkrecht zur Fibrillenachse orientiert sind. Zwischen den Ebenen kann zudem eine Art Unterstruktur ausfindig gemacht werden, die die Ebenen miteinander verbindet. Die dünnen Ebenen erstrecken sich teilweise quer über mehrere Fibrillen hinweg, wodurch die Fibrillen miteinander verbunden sind. Die lamellaren Ebenen haben eine durchschnittliche Dicke von 28 nm ± 11 nm (126 Ebenen). Die Werte in Klammern präsentieren die gemessene Anzahl. Die rauen Fibrillen haben einen Durchmesser von 280 nm ± 115 nm (100 Fibrillen), der deutlich größer ist als der Durchmesser der Fibrillen mit glatter Oberflächenstruktur und als die Mikrofibrillen, welche in Kapitel 5.1 an der Oberfläche erfasst wurden. Unter der Annahme, dass amorphes Material aus den Zwischenbereichen herausgelöst wird, stimmt die Breite dieser Fibrillen mit der Breite der Mesofibrillen an der Oberfläche aus in Kapitel 5.1 überein.

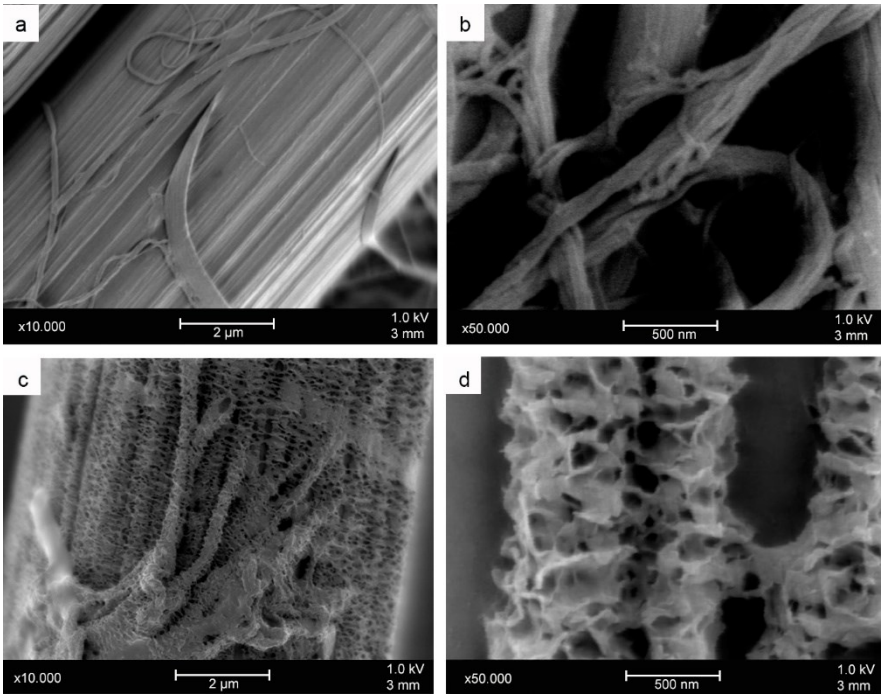


Abbildung 57: REM-Aufnahmen der Fibrillenmorphologie von PAN_1-Fasern: (a,b) glatte Fibrillen Typ I und (c,d) raue Fibrillen Typ II. Nach [178].

Die Aufnahme in Abbildung 58 zeigt einen Bereich der Oberfläche eines Faserfragments mit Fibrillen vom Typ II in unterschiedlichen Stadien des Lösungsprozesses durch die Ultraschallbadbehandlung. Die Abbildungen zeigen, dass die lamellenähnlichen Mikrostrukturen der Fibrillen vom Typ II durch das Behandeln der Fasern mit Lösungsmittel bei der Ultraschallbadprozedur hervortreten. Abbildung 58 a zeigt einen Bereich der PAN-Faseroberfläche zu Beginn des Ätzens, bei der die fibrilläre Unterstruktur noch gut sichtbar ist. Die ausgewählten Bereiche 1 und 2 werden in den Abbildung 58 a1, a2 vergrößert dargestellt. Im Bereich a1 sind kleine Erhebungen auf der ansonsten relativ glatten Oberflächenstruktur von wenigen Nanometern Breite sichtbar, die eine unregelmäßige Form besitzen. Sie haben eine längliche Form und sind senkrecht zur Faserachse orientiert. Im markierten Bereich a2 treten diese Erhebungen stärker hervor und ihre gerichtete längliche Form wird deutlich sichtbar. Zusätzlich sind kleine schwarze Stellen zu sehen, die Löcher in der Faseroberfläche sind. Es kann vermutet werden, dass diese Löcher durch den beginnenden Lösungsprozess entstehen. Diese kleinen Löcher liegen in einer Linie entlang der Faserachse und bilden sich zwischen zwei Fibrillen. Offenbar ist der Lösungsprozess in Bereich a2 bereits weiter fortgeschritten als in Bereich a1.

Abbildung 58 b zeigt ein Fragment der PAN-Faser, bei der dieser Auflösungsprozess bereits weiter vorangeschritten ist. Im Gegensatz zu Abbildung 58 a kann die Oberfläche der Faser charakterisiert werden durch eine große Anzahl von Löchern und nur kleine Bereiche der länglich geformten Erhebungen bleiben sichtbar. Zusätzlich wird die lamellenähnliche Mikrostruktur, die bereits in Abbildung 57 beschrieben wurde, sichtbar. Die höhere Vergrößerung in Abbildung 58 b1 zeigt einen Bereich, in dem diese unterschiedlichen Stadien des Lösungsprozesses gleichzeitig bestehen. Der Bereich b2 in Abbildung 58 b zeigt ausschließlich die lamellare Mikrostruktur, wie sie auch in den komplett separierten Fibrillen des Typs II gefunden wird.

In den untersuchten Bereichen scheint das polymere Material zwischen den Erhebungen kontinuierlich durch den Lösungsprozess herausgelöst zu werden. Analog treten die Erhebungen stärker hervor und dominieren das Erscheinungsbild. Es werden dünne und feine Ebenen sichtbar, die senkrecht zur Faserachse orientiert sind. Im voranschreitenden Lösungsprozess entwickeln sich dann die beobachteten Löcher. Es hat den Anschein, dass das PAN-Material zwischen den lamellenähnlichen Ebenen sich schneller in DMSO auflöst als die Lamellen selbst. Da kristallines Material eine höhere Lösungsmittelstabilität besitzt als amorphes Material, kann auf Grund der beschriebenen Beobachtungen angenommen werden, dass die Lamellen aus kristalli-

nem Polymermaterial bestehen, während das Material zwischen den Ebenen amorph ist.

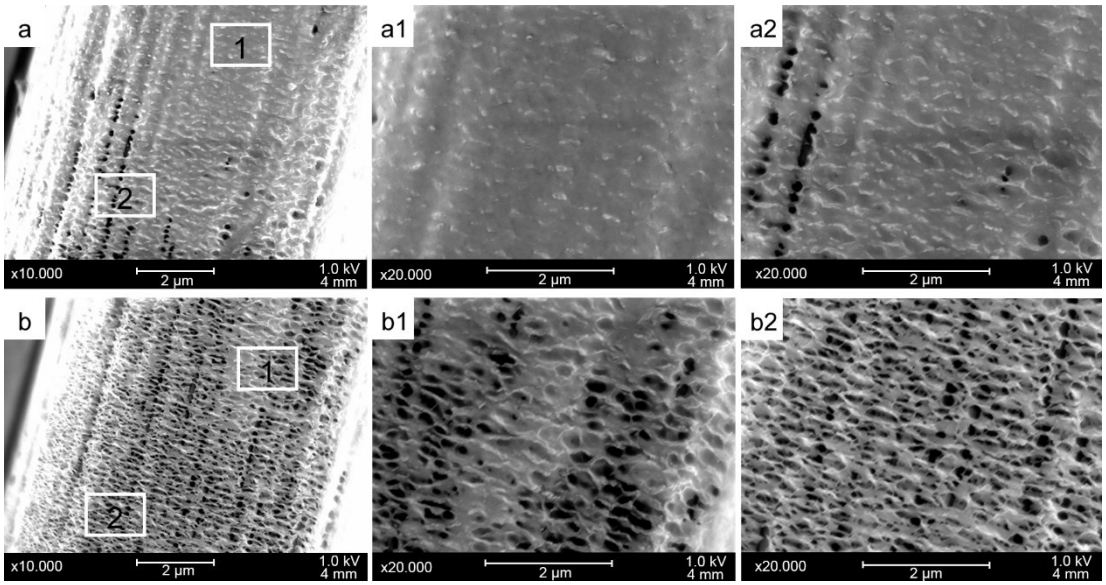


Abbildung 58: REM-Aufnahmen einer PAN_1-Faseroberfläche in unterschiedlichen Lösungsstadien: (a) Oberfläche zu Beginn des Ätzens, (b) Oberfläche in höherem Lösungsstadium mit lamellenähnlichem Netz ((a1,a2 und b1,b2 jeweils mit höherer Vergrößerung). Nach [178].

6.2.3 Untersuchung der Feinstruktur separierter Fibrillen mittels Rasterkraftmikroskop

Um detailliertere Informationen zur Oberflächenmorphologie der separierten PAN-Fibrillen auf der Nanoskala zu bekommen, werden im Folgenden die Proben mittels AFM und SSS-NCHR Spitze untersucht. Abbildung 59 zeigt AFM-Höhenbilder der Fibrillen von Typ I (Abbildung 59 a-d) und von Typ II (Abbildung 59 e,f). Für jeden Fibrillentyp werden zwei unterschiedliche Vergrößerungen gezeigt. Die weißen Quadrate in Abbildung 59 a,c markieren die Bereiche, welche entsprechend in Abbildung 59 b,d vergrößert dargestellt werden. In Abbildung 59 a ist ein Fibrillenbündel von Typ I zu sehen, welches sich von der linken oberen Ecke diagonal nach rechts unten erstreckt. Die einzelnen Fibrillen dieses Bündels sind mit weißen Pfeilen in Abbildung 59 b markiert. In Übereinstimmung mit den vorangegangenen REM-

Untersuchungen weisen die Fibrillen dieses Typ I eine glatte Oberflächentopographie auf.

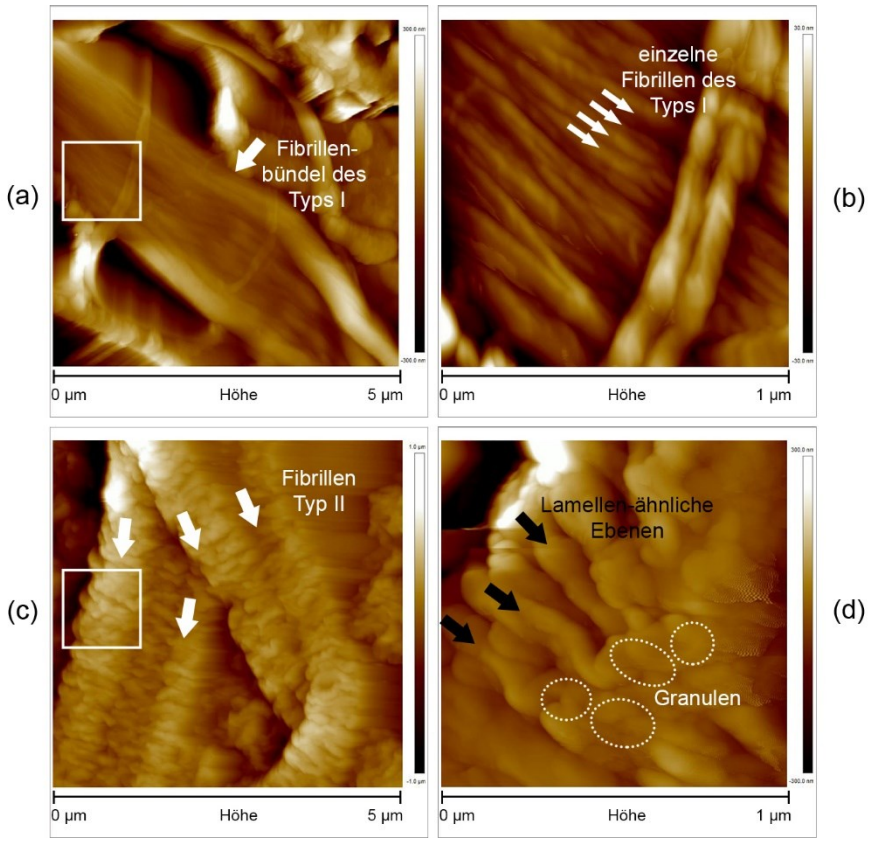


Abbildung 59: AFM Höhenbilder der PAN_1-Fibrillen:
(a, b) glatte Fibrillen Typ I und (c, d) raue Fibrillen Typ II. Nach [178].

Der Durchmesser der einzelnen Fibrillen wurde durch Auswertung mehrerer AFM-Bilder auf 23 nm ± 7 nm (497 Fibrillen) ermittelt. Dieser Wert stimmt mit dem der Mikro-Fibrillen aus den AFM-Oberflächenuntersuchungen in Kapitel 5.1 überein und bestätigt die Vermutung, dass sich die höheren Werte der REM-Messungen in Kapitel 6.2.2 auf eine geringere Auflösung und ein schwächerer Kontrast in den Bildern zurückführen lassen. Zusätzlich korreliert die Breite der Fibrillen mit den Stegbreiten der Porenstruktur, welche in der Faserquerschnitten ermittelt wurde.

Abbildung 59 c zeigt mehrere Fibrillen des Typs II. Zur Markierung dienen weiße Pfeile in der Abbildung. Der Durchmesser beläuft sich auf 461 nm ± 162 nm (11 Fibrillen), welcher etwas höher aber innerhalb der Fehlergrenzen als vergleichbar

zu den erhalten Werten der REM-Analyse in Kapitel 6.2.2 zu zählen ist. Die Fibrillen zeigen die typische lamellenähnliche Mikrostruktur, welche im vorangegangenen Kapitel 6.2.2 beschrieben wurde. Wie bei den REM-Aufnahmen verlaufen die lamellenähnlichen Ebenen senkrecht zur Fibrillenachse. Die lamellare Struktur wird bei höherer Vergrößerung in Abbildung 59 d deutlich. Drei ausgewählte lamellenähnliche Ebenen werden mit schwarzen Pfeilen markiert. Jede lamellenähnliche Ebene einzeln für sich betrachtet ist nicht glatt und die Ebenen verlaufen nicht parallel zueinander. Sie besitzen eine individuelle Form und setzen sich aus kleinen Granulen zusammen, die eine Breite von etwa 20-80 nm besitzen. Exemplarisch sind in Abbildung 59 d vier solche Granulen mit gestrichelten Ellipsen markiert. In der Literatur konnte durch AFM-Messungen gezeigt werden, dass die Oberfläche von teilkristallinen Polymeren granulare Strukturen im Nanometerbereich aufweist, welche auf einer Faltung von Polymerketten zu kleinen Kristalliten zurückzuführen sind.[183–188] Unter der Annahme, dass die in dieser Arbeit beobachtete granularen Strukturen kleine polymere Kristallite sind, die leicht verkippt zueinander orientiert sind, stehen die AFM-Ergebnisse in Einklang mit dem Lösungsverhalten, dass die Lamellen durch ihre Kristallinität stabiler als die umgebenen Bereiche sind, die vermutlich aus amorphem Polymermaterial bestehen. Somit wird die lamellenähnliche Mikrostruktur der Typ II-Fibrillen als eine kristalline Fibrillenstruktur gedeutet. Die gezeigten Fibrillen von Typ II in Abbildung 59 besitzen keine poröse Feinstruktur, wie sie anhand von Oberflächen- oder Volumenuntersuchungen in Kapitel 5.2.1 bis 6.1.2 beschrieben wurde. Jedoch konnten vereinzelt auch Fibrillen mittels AFM gerastert werden, bei denen sich schwach eine poröse Feinstruktur auf der Oberfläche abzeichnet (Abbildung 60). Die Breite der Poren variiert von 5-14 nm und steht in guter Übereinstimmung mit der beobachteten porösen Feinstruktur in vorangegangenen Kapiteln. Die Breite dieser Fibrillen liegt mit 100-180 nm deutlich über der der Fibrillen Typ I und entspricht eher der Breite der Typ-II-Fibrillen. Es wäre denkbar, dass bei diesen Fibrillen noch amorphes Material zwischen den lamellaren Ebenen vorhanden ist, welches bei den Fibrillen in Abbildung 59 c,d bereits vollständig weggelöst wurde.

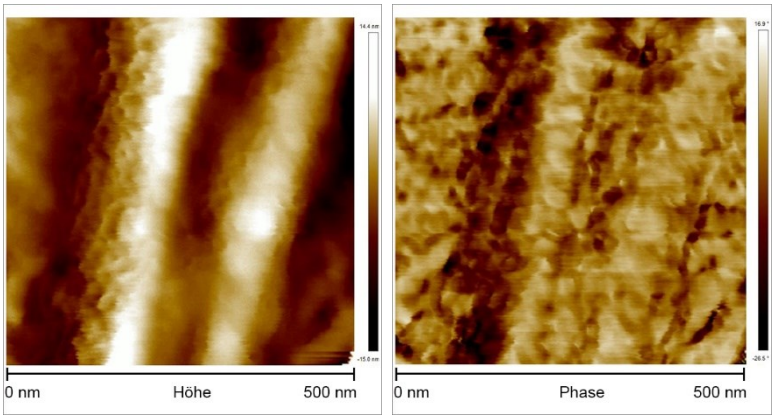


Abbildung 60: AFM Hohen- (links) und Phasenbild (rechts) von PAN_1-Fibrillen mit poröser Feinstruktur.

6.2.4 Untersuchung der separierten Fibrillen mittels Transmissionselektronenmikroskop

Um Informationen über die Volumenstruktur der separierten Fibrillen zu erhalten und die strukturellen Unterschiede der Fibrillentypen zu analysieren, werden die Proben zusätzlich am TEM untersucht. Die TEM-Bilder, die in Abbildung 61 dargestellt sind, unterstützen die Ergebnisse der REM- und AFM-Untersuchungen und bestätigen die Existenz von zwei unterschiedlichen Fibrillentypen. In Abbildung 61 rechts sind glatte Fibrillen des Typs I zu sehen, welche nur einen geringen TEM-Kontrast aufweisen. Die Fibrillen haben einen Durchmesser von 20 nm $\pm$ 11 nm (45 Fibrillen), welcher ähnlich zu den Werten aus vorangegangen Untersuchungen ist. Die Struktur im Fibrillenvolumen ist homogen und ohne weitere sichtbare Unterstrukturen, wie es für amorphe Materialien typisch ist. Obwohl keine kristallinen Bereiche in der Fibrille detektiert werden, besitzen die glatten Fibrillen eine höhere Lösungsmittelresistenz als das umgebende amorphe Material. Es kann angenommen werden, dass zwischen den parallel liegenden Molekülketten höhere intermolekulare Kräfte wirken als im rein amorphen Material, welche die Löslichkeit herabsetzen.

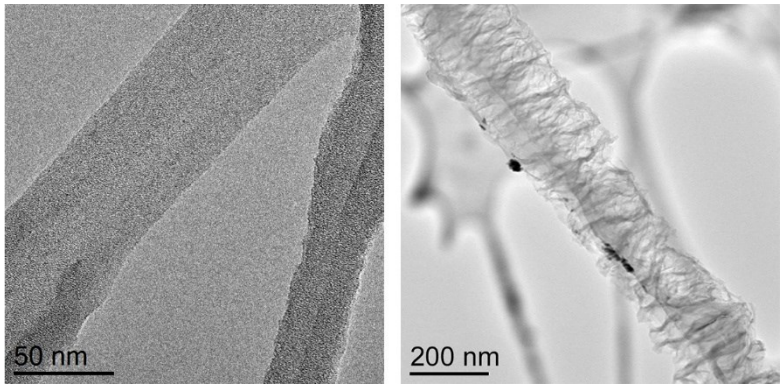


Abbildung 61: TEM-Aufnahmen der PAN_1-Fibrillen:
(links) glatten Fibrillen von Typ I und (rechts) raue Fibrillen von Typ II. Nach [178].

TEM-Bilder der Fibrillen des Typ II zeigen hingegen eine komplexe Unterstruktur. Im Zentrum der Fibrillen, die einen Durchmesser von 264 nm ± 102 nm (14 Fibrillen) haben, ist ein langer Strang ersichtlich, welcher entlang der Fibrillenachse orientiert ist. Eine solche Fibrille Typ II ist in Abbildung 61 links zu sehen und erstreckt sich von links oben nach rechts unten. Aufgrund der Transparenz des polymeren Materials für den Elektronenstrahl, kann die Projektion des gesamten Fibrillenvolumens betrachtet werden, so dass auch der Strang im Zentrum sichtbar wird. In den REM- und AFM-Analysen konnte dieser Strang nicht beobachtet werden, da bei diesen Methoden nur die Oberflächenstruktur der Fibrillen analysiert werden kann. Der Strang hat einen Durchmesser von 26 nm ± 17 nm und ähnelt dem Durchmesser der Typ-I-Fibrillen. Senkrecht zum Strang sind filigrane, lamellenähnliche Unterstrukturen sichtbar, welche eine Dicke von 10 nm ± 4 nm (72 lamellenähnliche Ebenen) haben. Es hat den Anschein, als ob diese Struktur um den Strang herum angeordnet ist. Die auffällige Unterstruktur der Fibrillen von Typ II wurde bereits am REM und AFM betrachtet und ist verantwortlich für deren raue Oberflächenerscheinung. Die Dicke der lamellenähnlichen Strukturen erscheint in den TEM-Messungen etwas schmäler, da nur Material mit ausreichend starkem Kontrast in den TEM-Aufnahmen zur Evaluierung verwendet werden kann. Ein hoher Kontrast in den TEM-Aufnahmen kann durch Dichteunterschiede, Unterschiede der Materialstärke oder unterschiedliche Kristallinitäten oder Kristallorientierungen hervorgerufen werden. Dadurch kann angenommen werden, dass die lamellenähnlichen Strukturen der rauen Fibrillen kristallin sind. Dies deckt sich mit der Interpretation der bereits aufgeführten

Ergebnisse, insbesondere dem Lösungsverhalten der Fibrillen und den granularen Strukturen der lamellenähnlichen Ebenen.
Der im TEM beobachtete Strang im Inneren der Fibrillen entspricht einer Art Shish-Struktur. Die lamellenähnlichen Ebenen, welche einen kristallinen Charakter haben, können als eine Art Kebab-Struktur identifiziert werden. Diese Anordnung wird in der Literatur als Shish-Kebab-Struktur beschrieben und ist ein typisches Erscheinungsbild für eine kristalline Überstruktur von Polymeren, die sich unter Scherströmungen oder uniaxialen Zugspannungen im Spinnprozess bilden.[91, 189] Solche Strukturen wurden bereits in der Literatur bei anderen Polymerfasern gefunden, beispielsweise bei Fasern aus Polyethylen oder Polypropylen, und in dieser Arbeit erstmals bei PAN-Fasern nachgewiesen [88, 190, 191]. Es wäre denkbar, dass die Typ II Fibrillen während des Spinnens dadurch entstehen, dass Polymerketten sich als lamellenähnlichen Ebenen um Typ-I-Fibrillen bilden.

6.2.5 Vergleich der Fibrillenstruktur im Faservolumen unterschiedlicher Polyacrylnitrilfasern

Die bisher vorgestellten Ergebnisse der Fibrillenstruktur im Volumen der PAN-Faser beziehen sich auf die technische Faser PAN_1. Um den Einfluss des Fasertyps auf die Fibrillenmorphologie zu untersuchen, werden auch die beiden PAN-Fasertypen PAN_2 und PAN_3 analog zu der technischen Faser PAN_1 mittels Lösungsprozedur in DMSO im Ultraschallbad präpariert. Eine Testserie mit unterschiedlichen Konzentrationen an DMSO wird durchgeführt, um die optimalen Parameter für jeden Fasertyp zu identifizieren. Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse sind in der Literatur [192] zu finden. Die Tabelle 16 erfasst die wichtigsten DMSO-Konzentrationen. Die Konzentrationen, welche zu niedrig sind für den entsprechenden PAN-Fasertyp, und bedingen, dass die Faser nicht in Fibrillen separiert werden kann, sind in der Tabelle hellgrau hinterlegt. Im Gegenzug sind die Konzentrationen, die zu hoch sind und dadurch zu einer vollständigen Auflösung der gesamten Faser führen, mit dunkelgrau gekennzeichnet. Die Konzentrationen, die für eine Separierung in die Fibrillen optimal für den entsprechenden Fasertyp sind, besitzen in der Tabelle einen weißen Hintergrund.

Zwischen den kristallinen Eigenschaften aus Kapitel 4.5, die ebenfalls in Tabelle 16 zusammengefasst sind, und den Lösungseigenschaften ist eine deutliche Korrelation zu sehen. Je höher die Kristallinität, Kristallitgröße und kristalline Orientierung

der PAN-Faser, desto höhere DMSO-Konzentrationen werden benötigt, um die Faser in ihre Fibrillen zu separieren. Anhand dieser erhaltenen Daten kann jedoch keine Aussage getroffen werden, welche der kristallinen Eigenschaften die Lösungseigenschaften bestimmt.

Für alle verwendeten PAN-Fasertypen konnten beide Fibrillentypen nach dem Separationsprozess identifiziert werden. Auch wenn durch die Filtration ein Verlust von Fibrillen nicht auszuschließen ist, konnte über die mikroskopischen REM-Messungen ein Eindruck über die jeweiligen Mengen der beiden Fibrillentypen gewonnen werden. Proben der Fasern vom Typ PAN_2 und PAN_3 zeigten weniger häufig die rauen Fibrillen des Typs II als die Faser PAN_1. Die Menge der Fibrillen Typs II nimmt in der Reihenfolge PAN_1 > PAN_2 > PAN_3 ab. Dies entspricht erneut der Reihenfolge der abnehmenden kristallinen Eigenschaften der Fasern, so dass ein direkter Zusammenhang zwischen den kristallinen Eigenschaften und dem Vorliegen der Fibrillen des Typ II angenommen werden kann.

Tabelle 16: DMSO-Konzentrationen für die Lösungsprozedur mittels Ultraschallbad zusammen mit kristallinen Eigenschaften von PAN_1, PAN_2 und PAN_3.

Probe	Kristalline Eigenschaften	DMSO-Konzentration (%)			
PAN_1	hoch	80	85	90	95
PAN_2	mittel	80	85	90	95
PAN_3	gering	80	85	90	95

7 Modellvorstellung für die Strukturbildung Polyacrylnitril-basierter Fasern

Basierend auf den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit und der Theorie aus der Literatur wird ein Strukturmodell vorgestellt, welches die Existenz der fibrillären Struktur und porösen Feinstruktur von PAN-Fasern erklären könnte. Die Darstellung in Abbildung 62 zeigt schematisch eine Beziehung der verschiedenen Strukturen aus dieser Arbeit, die eine Art Gefügestruktur bilden.

Der Entmischungsvorgang des Polymer-Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-System während der Koagulation ist hierbei der maßgebende Schritt der strukturellen Entwicklung. Durch Eintritt der PAN-Spinnfäden in das Nichtlösungsmittel startet ein Entmischungsvorgang, welcher ausgehend von einer PAN-Lösung als Spinnmasse, in den zwei-Phasenbereich eines ternären Phasendiagrammes führt. Aufgrund des direkten Kontaktes an der Oberfläche mit dem Nichtlösungsmittel kann sich partiell eine bikontinuierliche Struktur ausbilden. Aufgrund der nachgewiesenen porösen Struktur an der Oberfläche als auch Volumen der PAN-Fasern kann jedoch angenommen werden, dass die beschriebene Phasentrennung zu großen Teilen im metastabilen Bereich des Polymer-Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Systems stattfindet.

Durch Verstrecken der Spinnfäden werden die Molekülketten innerhalb der polymeren Phase mehr oder weniger parallel entlang der Streckrichtung orientiert. [90, 193] Durch das Herausdiffundieren des Lösungsmittels aus der polymerreichen Phase können die Molekülketten miteinander wechselwirken, so dass sich die polymerreiche Phase dort verfestigt und die getreckten Molekülketten Fibrillen von Typ I ausbilden, die in der Literatur auch als Nadelkristallite bezeichnet werden. Diese Typ-I-Fibrillen haben eine glatte Oberfläche und eine homogene Volumenstruktur mit einem Durchmesser von 10-30 nm. Sie zeichnen sich vermutlich dadurch aus, dass sie aus gestreckten Polymerketten, welche vorzugsweise parallel zur Faserachse orientiert sind, bestehen. Obwohl keine im TEM sichtbaren kristallinen Bereiche in den Typ-I-Fibrillen detektiert werden können, besitzen diese glatten Fibrillen eine höhere Lösungsmittelresistenz als das umgebende Material. Es kann dadurch angenommen werden, dass zwischen den parallel liegenden Molekülketten höhere intermolekulare Kräfte wirken, als im umgebenden Material, welches amorph ist.

Entstehen innerhalb dieser gestreckten Molekülketten Bereiche, in denen eine besonders hohe Ordnung vorliegt, können diese Bereiche als Nukleationskeime fungieren an denen sich weitere Polymerketten senkrecht zur Richtung des Shish anlagern, falten und lamellare Kristallite bilden, die zu lamellenähnliche Ebenen agglomerieren. Diese Gefügestruktur ist typisch für Bedingungen unter Scherströmungen oder uniaxialen Zugspannungen im Spinnprozess und stellen Typ II-Fibrillen dar, die in der Literatur als Shish-Kebab-Struktur beschrieben werden.[88, 90, 189–191, 194] Durch die zusätzlichen lamellenähnliche Ebenen, welche eine Dicke von etwa 5-15 nm aufweisen, unterscheiden sich diese Fibrillen des Typ II durch einen signifikant breiteren Durchmesser von 150-350 nm.

Während sich die polymerreiche Phase aufgrund der zunehmenden Wechselwirkungen der orientierten und gefalteten Molekülketten verfestigt, diffundiert das Lösungsmittel aufgrund einer Phasentrennung immer mehr aus diesen Bereich und bildet zahlreiche kleine Tröpfchen um diese gestreckten Molekülketten herum oder auch in den Bereichen zwischen den lamellenähnlichen Ebenen aus gefalteten Molekülketten. Es ist wahrscheinlich, dass in dem Bereich, in denen sich die Lösungsmitteltröpfchen ansammeln, die Polymermoleküle räumlich gehindert sind sich weiter zu orientieren und sie nach dem Verfestigen eine amorphe Phase mit einem dreidimensionalen Netzwerk bilden, in dem das ausdiffundierte Lösungsmittel die kleinen Zellen darstellt. Durch das Entfernen des Lösungsmittels bleiben an diesen Stellen Hohlräume im Polymer erhalten und bilden eine dichte und poröse Gefügestruktur mit den Fibrillen, so dass im Quer- und Längsschnitt sich keine Fibrillen abzeichnen.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass diese poröse Feinstruktur, die als Defektstruktur angesehen werden kann, über alle Prozessschritte hinweg bis zur fertigen Carbonfaser weitestgehend erhalten bleibt und nicht durch die verschiedenen Temperaturbehandlungen entlang der Stabilisierung und Carbonisierung ausheilt.

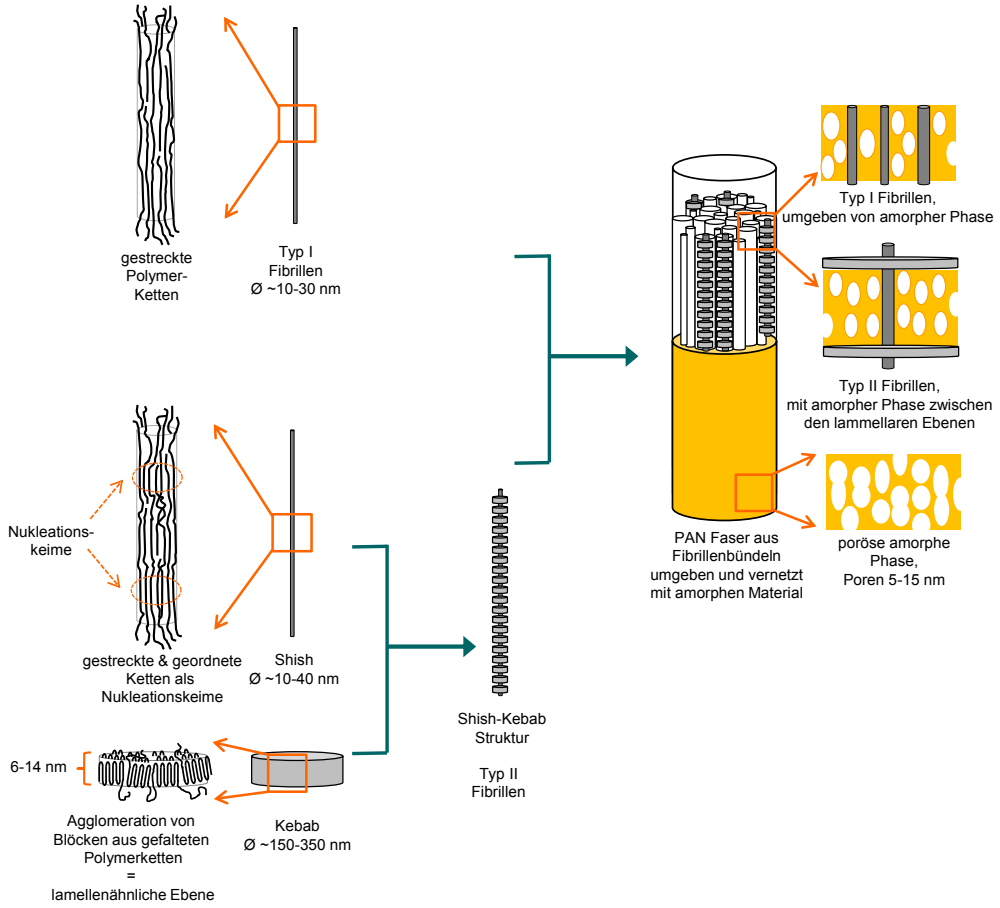


Abbildung 62: Schematisches Model der Fibrillenstruktur von PAN-Fasern mit glatten Fibrillen vom Typ I und rauen Fibrillen vom Typ II in amorpher Phase. Nach [178].

8 Zusammenfassung und Ausblick

Carbonfasern gehören auf Grund ihrer sehr guten Eigenschaften im Bereich der Faserverbundmaterialen zu einem wachsenden Markt. Dabei dominieren Polyacrylnitril- (PAN) basierte Carbonfasern. Um deren Eigenschaften für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche optimieren zu können, bedarf es eines umfangreichen Wissens über die Herstellung, den Strukturaufbau und die Einflussfaktoren auf diese Strukturen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit widmen sich den strukturellen Merkmalen von PAN-basierten Fasern an deren Oberfläche und im Volumen. Als Proben stehen sowohl verschiedene PAN-Präkursorfasern aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen als auch eine Reihe von Fasern entlang eines Carbonfaserherstellungsprozesses aus einer industriellen Testreihe zur Verfügung. Ergänzt werden die Untersuchungen durch kommerziell erhältliche Carbonfasern mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Da die Fasern herstellungsbedingt beschichtet sind, wird für die Faserproben vor der Oberflächenanalyse jeweils eine geeignete Reinigungsprozedur angewendet. Ebenso werden für einen Vergleich die Durchmesser anhand von Querschnittsbestimmungen erfasst und mechanische Kennwerte wie Zugfestigkeit und E-Modul der Fasern durch Einzelfaserzugversuche ergänzt.

Untersuchung der Oberflächenstruktur Polyacrylnitril-basierter Fasern

Im ersten Teil dieser Arbeit wird der fibrilläre Charakter an der Oberfläche verschiedener Fasern untersucht. Hierfür werden zuerst drei verschiedene PAN-Fasern aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen an ihrer Oberfläche mittels AFM analysiert. Durch die beobachteten Größen der Fibrillen werden diese eingruppiert in Makro-, Meso- und Mikro-Fibrillen. Die beiden technischen Fasern besitzen schmälere Fibrillen als die textile PAN-Faser, die zudem deutlich mehr entlang der Faserachse orientiert sind. Dieser Trend korreliert mit den kristallinen Eigenschaften aus XRD-Messungen, bei denen Fasern mit höherer Orientierung der Fibrillen ebenso eine höhere kristalline Orientierung besitzen.

Es wird weiterhin die fibrillären Entwicklung einer technischen PAN-Faser entlang eines Herstellungsprozesses zur Carbonfaser untersucht. Während die Breite der Makro-Fibrillen zum Ende der Stabilisierung leicht abnimmt, ist im Bereich der Meso-Fibrillen erst eine Abnahme in den beiden anschließenden Carbonisierungsschrit-

ten zu beobachten. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Abnahme des Faserdurchmessers wider, welcher während der Stabilisierung kontinuierlich um wenige Prozent abnimmt und analog zu den Meso-Fibrillenbreiten sich ab dem ersten Carbonisierungsschritt signifikant reduziert. Die Mikro-Fibrillen scheinen keinen Einfluss auf die Reduzierung des Faserdurchmessers zu haben. Ihre Breite bleibt während des gesamten Prozesses annähernd gleich.

Neben der fibrillären Oberflächenstruktur fokussieren sich die Untersuchungen zudem auf die Feinstruktur der Fasern, für die eine hochauflösende AFM-Spitze mit einer Auflösung im Nanometerbereich verwendet wird. Alle Fasern weisen eine poröse Struktur im Nanometerbereich von etwa 9-28 nm auf der fibrillären Oberfläche auf, die sowohl in den Höhen- als auch in den Phasenbildern zu sehen ist und erstmalig in dieser Arbeit dokumentiert wird. Die Poren der technischen PAN-Fasern sind mit einer Breite von 9-15 nm etwas kleiner als die der textilen PAN-Faser mit 17-28 nm und weisen durch ihre Anordnung und Längenausdehnung eine Vorzugsrichtung entlang der Faserachse auf, die bei der textilen Faser nicht zu sehen ist. Es hat den Anschein, dass bei den technischen PAN-Fasern die Poren durch eine Streckung währende der Faserherstellung zusammengewachsen sind. Diese Orientierung korreliert mit den kristallinen Eigenschaften. Zudem kann in einem qualitativen Experiment gezeigt werden, dass selbst hergestelltes, koaguliertes PAN eine vergleichbare poröse Feinstruktur hat und daher dieses charakteristische Strukturmerkmal auf den untersuchten Fasern auf die Koagulation während der Faserherstellung zurückzuführen ist. Es wird vermutet, dass die beobachtete poröse Struktur auf die dort stattfindende Phasentrennung im metastabilen Bereich der Keimbildung der polymerarmen Phase zurückzuführen ist. Zusätzlich können partiell an der Oberfläche aller PAN-Fasertypen Strukturen nachgewiesen werden, die den in der Literatur beschriebenen bikontinuierlichen Strukturen ähneln, welche aufgrund der Phasenseparation im spinodalen Bereich entstehen.

Diese bikontinuierlichen Strukturen können jedoch auf den Fasern entlang der Carbonisierungsreihe nicht mehr nachgewiesen werden. Hingegen bleibt die Porenstruktur über die gesamte Prozesskette erhalten. Die Betrachtung der absoluten Werte der Porendimensionen zeigt eine geringfügige Zunahme der Porengröße mit steigender Behandlungstemperatur, die mit der Freisetzung von schweren Molekülen während der chemischen Umsetzung in diesen Temperaturbereichen erklärbar ist. Eine Abnahme der Porengröße ist nach Ende der Carbonisierung zu sehen, die durch weitere Vernetzungsreaktionen und die verstärkte Ausbildung einer kristallinen Ordnung sowie den

starken Schrumpf im Faserquerschnitt erklärbar ist. Die Stegbreite zwischen den Poren nimmt hingegen zuerst geringfügig ab und bleibt dann weitestgehend unverändert. Dies könnte durch die entstehenden Kristallite, welche sich in diesem Faserbereich befinden, begründet sein. Weiter kann gezeigt werden, dass trotz extremer Parameter der Stromstärke und Verweilzeit in einem elektrolytischen Bad zur anodischen Oxidation diese poröse Feinstruktur auf allen Fasern sichtbar ist, obwohl schwarzbraune Rückstände im Bad einen Materialabtrag zeigen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die poröse Feinstruktur nicht nur eine Eigenschaft der Faseroberfläche ist, sondern ebenso im Faservolumen vorhanden ist.

Um den Einfluss der Poren auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, werden kommerzielle PAN-basierte Carbonfasern mit unterschiedlichen Zugfestigkeiten und E-Moduln mit jeweils zwei verschiedenen Faserdurchmessern auf der Faseroberfläche mittels AFM untersucht. Jede dieser fünf PAN-basierten Carbonfasern besitzt auf der Faseroberfläche eine Porenstruktur im Nanometerbereich. Je kleiner die effektive Porenfläche, umso höher ist die Zugfestigkeit der Carbonfasern bei gleichem Faserdurchmesser. Fasern mit geringerem Durchmesser weisen im Allgemeinen eine höhere Zugfestigkeit auf. Diese Beobachtung deckt sich mit der bisher bekannten Annahme, dass die Zugfestigkeit bestimmt wird durch Defektstrukturen, wie sie die beobachteten Poren darstellen. Auffällig ist bei der Betrachtung der Porenform, dass Carbonfasern mit hohen Moduleigenschaften, welche zudem eine höhere kristalline Orientierung als hochfeste Carbonfasern besitzen, eine getreckte Porenform und eine große effektive Porenfläche aufweisen. Ein Vergleich der Moduleigenschaften und der effektiven Porenfläche zeigt, dass mit der Porenfläche das E-Modul zunimmt. Dies legt die Vermutung nahe, dass Fasern mit einem hohen E-Modul während dem Herstellungsprozess stark verstreckt werden. Die Stegbreite zwischen den Poren der Carbonfasern hat in etwa die Größe der Kristallitgröße, welche aus XRD-Messungen ermittelt werden kann.

Untersuchungen der Volumenstruktur Polyacrylnitril-basierter Fasern

Die Charakterisierung des Faservolumens bezüglich ihrer Feinstruktur erfolgt quer und längs zur Faser anhand von Ultramikrotomschnitten. Es können erstmalig in dieser Arbeit sowohl im Faserquer- als auch im Faserlängsschnitt eine poröse Feinstruktur identifiziert werden. Die Evaluierung der Porendimensionen zeigt, dass die Poren im Querschnitt weitestgehend rund sind, während in den Faserlängsschnitten Poren mit unterschiedlicher Länge zu sehen sind und ihre Entwicklung entlang der Carbonfaserherstellung ähnlich zu der der Porenlänge auf der Oberfläche ist. Das Auftreten von länglichen Poren im Faservolumen zeigt, dass die Streckung der Faser während dem Herstellungsprozess sich eindeutig auf die Struktur im Faservolumen auswirkt.

Um den fibrillären Aufbau der Faser im Volumen zu untersuchen, werden die drei zur Verfügung stehenden PAN-Fasern in Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Lösungsmittel und verschiedenen Behandlungszeiten im Ultraschallbad in ihre Fibrillen separiert und mikroskopisch mittels REM, AFM und TEM untersucht. Durch das Lösemittel wird amorphes Polymermaterial gelöst, so dass Fibrillenstrukturen sichtbar werden, die durch die Ultraschallbehandlung voneinander getrennt werden können. Es können in allen drei PAN-Fasern zwei unterschiedliche Fibrillentypen innerhalb einer Probe erfasst werden, die sich signifikant voneinander unterscheiden. Während Fibrillen des Typs I sich durch einen schmalen Durchmesser ähnlich wie den der Mikrofibrillen auf der Oberfläche im Bereich von 10-30 nm sowie einer glatten Oberfläche auszeichnet, haben Fibrillen des Typs II einen signifikant größeren Durchmesser von 150-350 nm und eine raue, lamellenähnliche Oberflächenstruktur. Mittels TEM kann nachgewiesen werden, dass dieser Fibrillentyp II eine Shish-Kebab-Struktur besitzt, welche für PAN-Fasern erstmalig beobachtet wird. Die Shish im Zentrum hat dabei eine Breite, die der von den Typ I-Fibrillen ähnelt. Eine Korrelation mit der kristallinen Struktur der PAN-Fasern ergibt, dass für Fasern mit höheren kristallinen Eigenschaften auch höhere Konzentrationen an Lösungsmittel benötigt werden, um die Faser in ihre Fibrillen zu separieren und mehr Fibrillen von Typ II auftreten.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in einem Modell zusammengefasst, bei dem sich im Unterschied zu bisherigen Modellen PAN-Fasern aus beiden Fibrillentypen I und II zusammensetzen. Während die Fibrillen Typ I aus getreckten Molekülen bestehen und Nadelkristallite bilden, können sich zusätzlich lamellare Kristallite an Bereichen der Nadelkristallite anlagern, die eine besonders gute

Orientierung der Moleküle besitzen, so dass eine Shish-Kebab-Struktur ausgebildet wird. Zudem wird angenommen, dass die poröse Feinstruktur, die sowohl auf der Oberfläche als auch im Faservolumen nachzuweisen ist und auf die Phasentrennung im metastabilen Bereich beim Koagulieren zurückgeführt wird, im amorphen Bereich um die kristallinen Fibrillen von Typ I sowie zwischen den Kebab-Strukturen der Fibrillen von Typ II entsteht.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern neue Beiträge zur Strukturanalyse der Oberfläche und des Volumens von PAN-basierten Fasern. Dadurch können neue Informationen über die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Faserherstellung gewonnen werden. Insbesondere die Analyse der porösen Feinstruktur, welche erstmalig sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen PAN-basierter Fasern nachgewiesen werden kann, weist ein enormes Potential zur gezielten Anpassung und Verbesserung der Fasereigenschaften bezüglich der mechanischen Eigenschaften auf. Die Erkenntnisse der porösen Struktur bilden eine neue Grundlage um Zusammenhänge wie das Wachstum der Kristallite oder die Entwicklung der Dichte aus einem anderen Blickwinkel zu interpretieren und nachzuvollziehen. Zudem kann die Bestimmung dieser Feinstruktur von PAN-basierten Fasern als zusätzlicher Eingangsparameter in Simulationen einfließen, die zur Modellierung von Vorhersagen mechanischer Eigenschaften von Verbundwerkstoffen dienen und so die Genauigkeit der Simulation verbessern.

Referenzen

1. Hull D, Clyne TW (2001) An introduction to composite materials, 2nd edn. Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, Cambridge
2. Morgan P (2005) Carbon fibers and their composites. Materials Engineering, Taylor & Francis, Boca Raton, ebrary, Inc
3. Mallick PK (2007) Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition, 3rd edn. Mechanical Engineering, CRC Press, Hoboken
4. Masson JC (1995) Acrylic fiber technology and applications, M. Dekker, New York
5. Diefendorf RJ, Tokarsky E (1975) High-performance carbon fibers. Polym Eng Sci 15(3):150–159
6. Frank E, Ingildeev D, Buchmeiser MR (2017) In: Bhat G (ed) Structure and properties of high-performance fibers. WP Woodhead Publishing, Amsterdam, Boston, Cambridge, pp 7–30
7. Qin X, Lu Y, Xiao H, Wen Y, Yu T (2012) A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. Carbon 50(12):4459–4469
8. Yoon S-H, Korai Y, Mochia I, Yokogawa K, Fukuyama S, Yoshimura M (1996) Axial nano-scale microstructures in graphitized fibers inherited from liquid crystal mesophase pitch. Carbon 34(1):83–88
9. Naito K, Tanaka Y, Yang J-M, Kagawa Y (2008) Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers. Carbon 46(2):189–195
10. Frank E, Steudle LM, Ingildeev D, Spörl JM, Buchmeiser MR (2014) Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. Angew Chem Int Ed 53(21):5262–5298

11. Mittal J, Mathur RB, Bahl OP (1997) Post spinning modification of PAN fibres - a review. Carbon 35(12):1713–1721

12. Donnet J-B, Bansal RC (1990) Carbon fibers, 2nd edn. International Fiber Science and technology Series 10, Dekker, New York

13. Gupta AK, Paliwal DK, Bajaj P (1991) Acrylic Precursors for Carbon Fibers. Polymer Revs 31(1):1–89

14. Schildknecht CE (1952) Vinyl and related polymers: their preparations, properties, and applications in rubbers, plastics, fibers, and in medical and industrial arts, Wiley&Sons, New York

15. Tsai J-S, Lin C-H (1991) The effect of molecular weight on the cross section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber. J Appl Polym Sci 42(11):3045–3050

16. Wangxi Z, Jie L, Gang W (2003) Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. Carbon 41(14):2805–2812

17. Bajaj P, Surya Kumari Munuktla, Vaidya AA, Gupta DC (1989) Influence of Spinning Dope Additives and Spin Bath Temperature on the Structure and Physical Properties of Acrylic Fibers. Text Res J 59(10):601–608

18. Bajaj P, Kumari Munukutla S (1990) Effect of Spinning Dope Additives on Dyeing Behavior of Acrylic Fibers. Text Res J 60(2):113–118

19. Paul DR (1968) A study of spinnability in the wet-spinning of acrylic fibers. J Appl Polym Sci 12(10):2273–2298

20. Paul DR (1968) Diffusion during the coagulation step of wet-spinning. J Appl Polym Sci 12(3):383–402

21. van de Witte P, Dijkstra PJ, van den Berg JWA, Feijen J (1996) Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. J Membrane Sci 117(1-2):1–31

22. Cahn JW (1965) Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems. J Chem Phys 42(1):93

23. Baojun Q, Ding P, Zhenqiou W (1986) The mechanism and characterstics of dry-jet wet-spinning of acrylic fibers. Adv Polym Technol 6(4):509–529

24. Knudsen JP (1963) The Influence of Coagulation Variables on the Structure and Physical Properties of an Acrylic Fiber. Text Res J 33(1):13–20

25. Arbab S, Noorpanah P, Mohammadi N, Soleimani M (2008) Designing index of void structure and tensile properties in wet-spun polyacrylonitrile (PAN) fiber. I. Effect of dope polymer or nonsolvent concentration. J Appl Polym Sci 109(6):3461–3469

26. Fitzer E, Frohs W (1990) Modern carbon fibres from polyacrylonitrile (PAN)-polyheteroaromatics with preferred orientation. Chem Eng Technol 13(1):41–49

27. Rahaman MSA, Ismail AF, Mustafa A (2007) A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. Polym Degrad Stabil 92(8):1421–1432

28. Fink H-P, Walenta E, Frigge K, Büchtemann A, Weigel P (1990) Methoden zur Charakterisierung von Strukturumwandlungen bei der thermisch-oxidativen Stabilisierung von PAN-Fasern. Acta Polym 41(7):375–381

29. Brandrup J, Peebles LH (1968) On the Chromophore of Polyacrylonitrile. IV. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile and Other Nitrile-Containing Compounds. Macromolecules 1(1):64–72

30. Watt W, Johnson W (1975) Mechanism of oxidisation of polyacrylonitrile fibres. Nature 257:210

31. Johnson JW, Potter W, Rose PG, Scott G (1972) Stabilisation of polyacrylonitrile by oxidative transformation. Brit Poly J 4(6):527–540

32. Frank E, Hermanutz F, Buchmeiser MR (2012) Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. Macromol Mater Eng 297(6):493–501

33. Jain MK, Abhiraman AS (1987) Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres, Part 1. J Mater Sci 22(1):278–300

34. Fitzer E, Frohs W, Heine M (1986) Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. Carbon 24(4):387–395

35. Sen K, Bajaj P, Sreekumar TV (2003) Thermal behavior of drawn acrylic fibers. J Polym Sci B Polym Phys 41(22):2949–2958

36. Fitzer E, Frohs W, Heine M (1986) Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. Carbon 24(4):387–395

37. Drzal LT (1990) The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. Vacuum 41(7-9):1615–1618

38. Qian X, Wang X, OuYang Q, Chen Y, Yan Q (2012) Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation. Appl Surf Sci 259:238–244

39. Qian X, Chen L, Huang J, Wang W, Guan J (2012) Effect of carbon fiber surface chemistry on the interfacial properties of carbon fibers/epoxy resin composites. J Reinf Plast Comp 32(6):393–401

40. Tiwari S, Bijwe J (2014) Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. Proc Tech 14:505–512

41. Zlatoustova LA, Smirnova VN, Medvedev VA, Serkov AT (2002) The Macroporosity of Polyacrylonitrile Fiber. Fibre Chem 34(3):200–202

42. Arbab S, Noorpanah P, Mohammadi N, Soleimani M (2008) Designing index of void structure and tensile properties in wet-spun polyacrylonitrile (PAN) fiber. I. Effect of dope polymer or nonsolvent concentration. J Appl Polym Sci 109(6):3461–3469

43. Volkov YV, Gorbacheva VO, Fedorkina SG, Semyakina IS, Konkin AA (1976) The spinning method as a factor in the morphology of polyacrylonitrile fibre. Fibre Chem 8(2):186–188

44. Rätzsch MT, Kehlen H, Bergmann J (1983) Kontinuierliche Thermodynamik von Polymerlösungen. Z Phys Chem 264(1):318–328

45. Stropnik Č, Musil V, Brumen M (2000) Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes. Polymer 41(26):9227–9237

46. Wang Y-X, Wang C-G, Yu M-J (2007) Effects of different coagulation conditions on polyacrylonitrile fibers wet spun in a system of dimethylsulphoxide and water. J Appl Polym Sci 104(6):3723–3729

47. Craig JP, Knudsen JP, Holland VF (1962) Characterization of Acrylic Fiber Structure. Text Res J 32(6):435–448

48. Tsai J-S, Wu CJ (1993) Effect of cross-section evenness for polyacrylonitrile precursor on the properties of carbon fibre. J Mater Sci Lett 12(6):411–413

49. Albrecht W, Makschin W, Klug P, Weigel T, Gröbe V (1989) Besonderheiten der Strukturbildung bei der Koagulation von Polymermischungslösungen: Voraussetzungen und Mechanismus des Entstehens hochporöser Strukturen. Acta Polym 40(2):98–105

50. Tucker P, George W (1972) Microfibers within fibers: A review. Polym Eng Sci 12(5):364–377

51. Hu X, Wang C, Tang X, Han N, Xu J (2017) Fibrillar structure development of polyacrylonitrile fibers treated by ultrasonic etching in oxidative stabilization. Polym Adv Technol 14(3):1893

52. Wang Q, Wang C, Yu M, Ma J, Hu X, Zhu B (2010) Microstructure of fibrils separated from polyacrylonitrile fibers by ultrasonic etching. Sci China Technol Sci 53(6):1489–1494

53. Wang Q, Wang C, Bai Y, Yu M, Wang Y, Zhu B, Jing M, Ma J, Hu X, Zhao Y, Zhang M (2010) Fibrils separated from polyacrylonitrile fiber by ultrasonic etching in dimethylsulphoxide solution. J Polym Sci Polym Phys 48(5):617–619

54. Gao Q, Jing M, Wang C, Chen M, Zhao S, Qin J, Wang W (2018) Fibril microstructural changes of polyacrylonitrile fibers during the post-spinning process. Colloid Polym Sci 296(8):1307–1311

55. Ko T-H, Ting H-Y, Lin C-H, Chen J-C (1988) The microstructure of stabilized fibers. J Appl Polym Sci 35(4):863–874

56. Warner SB, Uhlmann DR (1979) Oxidative stablzation of acrylic fibres. J Mater Sci 14(8):1893–1900

57. Wang S, Cheng Q (2009) A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. J Appl Polym Sci 113(2):1270–1275

58. Ohhashi Y, Kihara M, Naiki H, Goto Y (2005) Ultrasonication-induced amyloid fibril formation of beta2-microglobulin. J Biol Chem 280(38):32843–32848

59. Fan J, Yu W-d (2009) Basic Parameter Study for the Separation of Wool Fibre Components by Ultrasonic Irradiation in Formic Acid. Res J Text App 13(2):69–74

60. Gardner KH, Blackwell J (1971) The substructure of the cellulose microfibrils from the cell walls of the algae Valonia ventricosa. J Ultra Mol Struc R 36(5-6):725–731

61. Shirahama T (1967) High-resolution electrin microscopic analysis of the analysis of the amyloid fibril. J Cell Biol 33(3):679–708

62. Qian X, Zou R, OuYang Q, Wang X, Zhang Y (2015) Surface structural evolvement in the conversion of polyacrylonitrile precursors to carbon fibers. Appl Surf Sci 327:246–252

63. Gutmann P, Laukmanis E, Moosburger-Will J, Horn S (2018) Developement of surface structure of stabilized polyacrylonitrile fibers during slow carbonization to carbon fibers. Proceeding at the 18th European Conference on Composite Materials, Athens

64. Thorne DJ (1970) Distribution of internal flaws in acrylic fibers. J Appl Polym Sci 14(1):103–113

65. Chen JC, Harrison IR (2002) Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF). Carbon 40(1):25–45

66. Frenzel R (2016) Strukturelle und chemische Veränderunge von Polyacyrlnitril und Polyacrylnitrilfasern während der thermischen Behandlung. Dissertation, Augsburg, Universität Augsburg

67. Wangxi Z, Jie L, Gang W (2003) Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. Carbon 41(14):2805–2812

68. Ehrenstein GW (2001) Polymeric materials: Structure - properties - applications, Hanser Publishers, Munich

69. Geil PH (1976) Morphology of amorphous polymers. J Macromol Sci B 12(2):173–208

70. Kaiser W (2016) Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung, 4th edn, Hanser, München

71. Klement JJ, Geil PH (1968) Growth and drawing of polyacrylonitrile crystals grown from solution. J Polym Sci A-2 Polym Phys 6(7):1381–1399

72. Lindenmeyer PH, Hosemann R (1963) Application of the Theory of Paracrystals to the Crystal Structure Analysis of Polyacrylonitrile. J Appl Phys 34(1):42–45

73. Gohil RM, Patel KC, Patel RD (1972) Morphology of Polyacrylonitrile. Angew Makromol Chemie 25(1):83–96

74. Segerman E, Stern PG (1966) Two-phase Model for Structure of Polymers. Nature 210(5042):1258–1259

75. Hermann K, Gerngross O, Abitz W (1930) X-ray studies of the structure of gelatin micelles. Z Phys Chem B (10):371–394

76. Pennings AJ, van der Mark J, Am Kiel (1970) Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. Colloid Polym Sci 237(2):336–358

77. Hearle JWS (1958) A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. J Polym Sci 28(117):432–435

78. Hearle JWS (1963) The fine structure of fibers and crystalline polymers. I. Fringed fibril structure. J Appl Polym Sci 7(4):1175–1192

79. Lauritzen JI, Hoffman JD (1960) Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. J Res NBS A Phys Ch 64(1):73–102

80. Hoffmann JD, Lauritzen JI (1961) Crystallization of Bulk Polymer With Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites. J Res NBS A Phys Ch 65(4):297–336

81. Flory PJ (1962) On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. J Am Chem Soc 84(15):2857–2867

82. Flory PJ, Yoon DY (1978) Molecular morphology in semicrystalline polymers. Nature 272(5650):226–229

83. Hoffman JD, Davis GT (1975) On the origin of the amorphous component in polymer single crystals and the nature of the fold surface. J Res NBS A Phys Ch 79A(5):613

84. Keith HD, Padden Jr FJ (1963) A phenomenological theory of spherulitic crystallization. J Appl Phys 34(8):2409–2421

85. Sawyer L, George W (1985) Evolution of Fibrous Structures Within Unstable Polymeric Fluids. Text Res J (55):415–424

86. Bonnet M (2009) Kunststoffe in der Ingenieuranwendung: Verstehen und zuverlässig auswählen, 1st edn, Vieweg+Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden

87. Pennings AJ, Am Kiel (1965) Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution. Colloid Polym Sci 205(2):160–162

88. Ohta Y, Murase H, Hashimoto T (2010) Structural development of ultra-high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shishs through hot-drawing process of gel-spun fibers. J Polym Sci B Polym Phys 48(17):1861–1872

89. Odell JA, Keller A, Miles MJ (1984) Designing high-modulus polyethylene with lamellar structures. Colloid Polym Sci 262(9):683–690

90. Somani RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS (2005) Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts. Polymer 46(20):8587–8623

91. Pennings AJ (1980) Polymer crystallization. J Cryst Growth 48(4):574–581

92. Ehrenstein GW (1990) Eigenverstärkung von Thermoplasten im Schmelze-Deformationsprozeß. Angew Makromol Chemie 175(1):187–203

93. Smook J, Torfs JC, van Hutten PF, Pennings AJ (1980) Ultra-high strength polyethylene by hot drawing of surface growth fibers. Polym Bull 2(5):293–300

94. Barham PJ, Keller A (1985) High-strength polyethylene fibres from solution and gel spinning. J Mater Sci 20(7):2281–2302

95. Pennings AJ, Schouteten CJH, Kiel AM (1972) Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. V. Tensile properties of fibrillar polyethylene crystals. J Polym Sci, C Polym Symp 38(1):167–193

96. Bashir Z (2001) The hexagonal mesophase in atactic polyacyrlonitrile: A new interpretation of the phase transitions n the polymer. J Macromol Sci B 40(1):41–67

97. Krigbaum WR, Tokita N (1960) Melting point depression study of polyacrylonitrile. J Polym Sci 43(142):467–488

98. Henrici-Olivé G, Olivé S (1979) In: Cantow H-J, Dall'Asta G, Dušek K, Ferry J, Fujita H, Gordon M, Kern W, Okamura S, Overberger CG, Saegusa T, Schulz GV, Slichter WP, Stille JK (eds) Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 123–152

99. Hinrichsen G (1972) Structural changes of drawn polyacrylonitrile during annealing. J Polym Sci, C Polym Symp 38(1):303–314

100. Allen RA, Ward IM, Bashir Z (1994) An investigation into the possibility of measuring an 'X-ray modulus' and new evidence for hexagonal packing in polyacrylonitrile. Polymer 35(10):2063–2071

101. Fazlitdinova AG, Tyumentsev VA, Podkopayev SA, Shveikin GP (2010) Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization. J Mater Sci 45(15):3998–4005

102. Tyumentsev VA, Fazlitdinova AG, Danilina EA (2014) Influence of the isothermal treatment conditions on the phase transformation of the polyacrylonitrile yarn material into the structure of thermostabilized fiber. Russ J Appl Chem 87(9):1340–1343

103. Gupta AK, Singhal RP (1983) Effect of copolymerization and heat treatment on the structure and x-ray diffraction of polyacrylonitrile. J Polym Sci Polym Phys 21(11):2243–2262

104. Wilms C, Seide GH, Gries T (2013) The relationship between process technology, structure development and fibre properties in modern carbon fibre production. Chem Eng Trans 32:1609–1614

105. Morales MS, Ogale AA (2013) Wet-spun, photoinitiator-modified polyacrylonitrile precursor fibers: UV-assisted stabilization. J Appl Polym Sci 130(4):2494–2503

106. Fazlitdinova AG, Tyumentsev VA, Podkopayev SA, Shveikin GP (2010) Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization. J Mater Sci 45(15):3998–4005

107. Wang P, Liu J, Yue Z, Li R (1992) Thermal oxidative stabilization of polyacrylonitrile precursor fiber - progression of morphological structure and mechanical properties. Carbon 30(1):113–120

108. Johnson DJ, Frank C (1980) Recent Advances in Studies of Carbon Fibre Structure. Philos T R Soc A 294(1411):443–449

109. Bennett SC, Johnson DJ (1979) Electron-microscope studies of structural heterogeneity in PAN-based carbon fibres. Carbon 17(1):25–39

110. Johnson DJ, Tyson CN (1969) The fine structure of graphitized fibres. J Phys D: Appl Phys 2(6):787–795

111. Bennett SC, Johnson DJ, Johnson W (1983) Strength-structure relationships in PAN-based carbon fibres. J Mater Sci 18(11):3337–3347

112. Perret R, Ruland W (1970) The microstructure of PAN-base carbon fibres. J Appl Crystallogr 3(6):525–532

113. Oberlin A (1984) Carbonization and graphitization. Carbon 22(6):521–541

114. Gupta A, Harrison IR, Lahijani J (1994) Small-angle X-ray scattering in carbon fibers. J Appl Crystallogr 27(4):627–636

115. Oya N, Johnson DJ (2001) Longitudinal compressive behaviour and microstructure of PAN-based carbon fibres. Carbon 39(5):635–645

116. Brown NMD, You H-X (1990) A scanning tunnelling microscopy study of PAN-based carbon fibre in air. Surf Sci 237(1-3):273–279

117. Donnet JB, Qin RY (1993) Study of carbon fiber surfaces by scanning tunneling microscopy, Part II-PAN-based high strength carbon fibers. Carbon 31(1):7–12

118. Donnet JB, Wang TK, Shen ZM (1996) Atomic scale STM study of pitch-based carbon fibers: Influence of mesophase content and heat treatment temperature. Carbon 34(11):1413–1418

119. Magonov SN, Cantow H-J (1992) Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds. Polym Bull 28(5):577–584

120. Li W, Long D, Miyawaki J, Qiao W, Ling L, Mochida I, Yoon S-H (2012) Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers. J Mater Sci 47(2):919–928

121. Paredes JI, Martínez-Alonso A, Tascón JMD (2002) Nanometer structure of carbon fibers studied by different scanning probe microscopy techniques: A comparative investigation. Fuel Process Technol 77-78:293–300

122. Shi D, Liu N, Yang H, Gao J, Jiang Y, Pang S, Wu X, Ji Z (1997) Scanning tunneling microscope study of polyacrylonitrile-based carbon fibers. J Mater Res 12(10):2543–2547

123. Torayca Fibre Products in Europe (2019) Toray Industries Inc. https://www.toray-intl.co.uk/products/carbon-fibre/fibre.aspx

124. Minus M, Kumar S (2005) The processing, properties, and structure of carbon fibers. JOM-US 57(2):52–58

125. Jones BF, Duncan RG (1971) The effect of fibre diameter on the mechanical properties of graphite fibres manufactured from polyacrylonitrile and rayon. J Mater Sci 6(4):289–293

126. Tagawa T, Miyata T (1997) Size effect on tensile strength of carbon fibers. Mater Sci Eng A-Struct (238):336–342

127. Yu W, Yao J (2006) Tensile strength and its variation of PAN-based carbon fibers. I. Statistical distribution and volume dependence. J Appl Polym Sci 101(5):3175–3182

128. Park S-J (2015) Carbon Fibers 210, Springer Netherlands, Dordrecht

129. Matsumoto T (1985) Mesophase pitch and its carbon fibers. Pure Appl Chem 57(11):1553–1562

130. Guigon M (1991) Microtexture and mechanical properties of carbon fibers: Relationship with the fiber-matrix adhesion in a carbon-epoxy composite. Polym Eng Sci 31(17):1264–1270

131. Watt W (1970) Production and Properties of High Modulus Carbon Fibres. P Roy Soc A-Math Phys 319(1536):5–15

132. Kunzmann C, Moosburger-Will J, Horn S (2016) High-resolution imaging of the nanostructured surface of polyacrylonitrile-based fibers. J Mater Sci 51(21):9638–9648

133. Kunzmann C, Peter T, Moosburger-Will J, Horn S (2016) Microscopic Surface Characterization of Technical and Textile Polyacrylonitrile Fibers. Proceeding at the 17th European Conference on Composite Materials, Munich

134. Keller DJ, Chih-Chung C (1992) Imaging steep, high structures by scanning force microscopy with electron beam deposited tips. Surf Sci 268(1-3):333–339

135. Bustamante C, Keller D, Yang G (1993) Scanning force microscopy of nucleic acids and nucleoprotein assemblies. Curr Opin Struc Biol 3(3):363–372

136. Engel A, Schoenenberger C-A, Müller DJ (1997) High resolution imaging of native biological sample surfaces using scanning probe microscopy. Curr Opin Struc Biol 7(2):279–284

137. Martínez L, Tello M, Díaz M, Román E, Garcia R, Huttel Y (2011) Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in force microscopy by attaching nanoclusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip. Rev Sci Instrum 82(2):23710

138. Lee S, Kim J, Ku B-C, Kim J, Joh H-I (2012) Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. ACES 02(02):275–282

139. Jäger J, Moosburger-Will J, Horn S (2013) Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy. J Mater Sci 48(19):6803–6810

140. Eilers PHC (2003) A Perfect Smoother. Anal Chem 75(14):3631–3636

141. Eilers PHC (2004) Parametric time warping. Anal Chem 76(2):404–411

142. Reimer L, Kohl H (2008) Transmission Electron Microscopy 36, Springer New York, New York, NY

143. Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer US, Boston, MA

144. Hüfner S (2003) Photoelectron Spectroscopy, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg

145. Toray Industries Inc. (T700S) Datenblatt

146. Toray Industries Inc. (M40) Datenblatt

147. Toray Industries Inc. (T300) Datenblatt

148. Toray Industries Inc. (T1000G) Datenblatt

149. Peter TG (2015) Entschlichtung und mikrostrukturelle Oberflächenuntersuchung von technischen und textilen Polyacrylnitril-Fasern. Bachelorarbeit, Augsburg, Universität Augsburg

150. Basílio Graca Couto, M L (2018) Evolution of fibrils on the surface of PAN based fibers from a technical process. Lab project report, Augsburg, Universität Augsburg

151. Hoffmann A (2011) Charakterisierung des Beschlichtungszustandes von Carbonfasern mit dem Rasterkraftmikroskop. Bachelorarbeit, Augsburg, Universität Augsburg

152. Richler S (2015) Gezielte Erzeugung Mikroskopischer Schädigungsarten von Faserverbundwerkstoffen in Kombination mit Schallemmissionsanalyse. Dissertation, Augsburg, Universität Augsburg

153. Moosburger-Will J, Bauer M, Laukmanis E, Horny R, Wetjen D, Manske T, Schmidt-Stein F, Töpker J, Horn S (2018) Interaction between carbon fibers and polymer sizing: Influence of fiber surface chemistry and sizing reactivity. Appl Surf Sci 439:305–312

154. Bauer M, Beratz S, Moosburger-Will J, Horn S (2017) Static anodic oxidation of carbon fibers with different electrolytes and subsequent chemical analysis of the carbon fiber surfac. Proceeding at the 21th International Conferece on Composite Materials, Xi'an

155. Frenzel R, Moosburger-Will J, Horn S (2015) Evolution of crystalline parameters during stabilization of polyacrylonitrile fibers. Proceeding at the 20th International Conferece on Composite Materials, Copenhagen, Universität Augsburg

156. Bratzdrum TA (2018) Auswirkung der anodischen Oxidation auf Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Faserquerschnitt von Carbonfasern. Bachelorarbeit, Augsburg, Universität Augsburg

157. Wu Z, Pan D, Fan X, Qian B (1987) Thermal shrinkage behavior of preoxidized polyacrylonitrile fibers during carbonization. J Appl Polym Sci 33(8):2877–2884

158. Gutmann P, Moosburger-Will J, Kurt S, Xu Y, Horn S (2019) Carbonization of polyacrylonitrile-based fibers under defined tensile load: Influence on shrinkage behavior, microstructure, and mechanical properties. Polym Degrad Stabil 163:174–184

159. Bauer M (2018) Oberflächenaktivierung von Carbonfasern mittels anodischer Oxidation - Quantitavie Untersuchung der Elementzusammensetzung und der funktionellen Gruppen. Dissertation, Augsburg, Universität Augsburg

160. Liu X, Yang C, Lu Y (2012) Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers. Appl Surf Sci 258(10):4268–4275

161. Gupta A, Harrison IR (1997) New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II. Carbon 35(6):809–818

162. Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure Appl Chem 66(8):1739–1758

163. Doane DP, Seward LE (2011) Measuring Skewness: A Forgotten Statistic? J Stat Educ 19(2):1–18

164. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl Chem 87(9-10):160

165. Teipel U (ed) (2006) Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, Band 3: 3. Symposium Partikeltechnologie, 21. - 23. Juni 2006, Fraunhofer ICT, Pfinztal, Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart

166. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 60(2):309–319

167. Jacobasch H-J (1984) Oberflächenchemie faserbildender Polymere: Akademie-Verlag 37

168. Beebe RA, Beckwith JB, Honig JM (1945) The Determination of Small Surface Areas by Krypton Adsorption at Low Temperatures. J Am Chem Soc 67(9):1554–1558

169. Lee K-Y (2018) Nanocellulose and Sustainability: Production, Properties, Applications, and Case Studies, 1st edn. Sustainability, CRC Press, Milton

170. Sehaqui H, Zhou Q, Berglund LA (2011) High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). Compos Sci Technol 71(13):1593–1599

171. Takaku A, Shioya M (1990) X-ray measurements and the structure of polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibres. J Mater Sci 25(11):4873–4879

172. Tanaka F, Okabe T (2017) In: Beaumont PW, Zweben CH, Kelly A (eds) Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Comprehensive composite materials II. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, pp 66–85

173. Edie DD (1998) The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. Carbon 36(4):345–362

174. Badami DV, Joiner JC, Jones GA (1967) Microstructure of High Strength, High Modulus Carbon Fibres. Nature 215(5099):386–387

175. Kunzmann C, Basílio Graça Couto, M. L., Moosburger-Will J, Horn S (2018) Microscopic Characterization of the Nanostructure of Polyacrylonitrile based Fiber Cross Sections. Proceeding at the 17th European Conference on Composite, Athens

176. Bennett SC (1976) Strength-structur relationships in carbon fibers. Dissertation, London, University of Leeds

177. Kunzmann C, Moosburger-Will J, Horn S (2015) Microscopic investigation of the micro-structure of fibrils of technical poylacrylonitrile fibers separated by ultrasonic etching. Proceeding at the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen

178. Kunzmann C, Schmidt-Bilkenroth G, Moosburger-Will J, Horn S (2018) Microscopic investigation of polyacrylonitrile fiber fibrils separated by ultrasonic etching. J Mater Sci 53(6):4693–4704

179. Yu M, Xu Y, Wang C, Hu X, Zhu B, Qiao K, Yuan H (2012) Heredity and difference of multiple-scale microstructures in PAN-based carbon fibers and their precursor fibers. J Appl Polym Sci 125(4):3159–3166

180. Bashir Z (1999) Polyacrylonitrile, an unusual linear homopolymer with two glass transitions. Indian J Fibre Text (24):1–9

181. Minagawa M, Kanoh H, Tanno S, Satoh M (2002) Glass-Transition Temperature (Tg) of Free-Radically Prepared Polyacrylonitrile by Inverse Gas Chromatography, 2. Macromol Chem Phys 203(17):2481–2487

182. Eitler E (2016) Charakterisierung von Fasermaterialien mittels PeakForce-QNM-Analyse. Bachelorarbeit, Augsburg, Universität Augsburg

183. Hugel T, Strobl G, Thomann R (1999) Building lamellae from blocks: The pathway followed in the formation of crystallites of syndiotactic polypropylene. Acta Polym 50(5-6):214–217

184. Strobl G (2009) Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers. Rev Mod Phys 81(3):1287–1300

185. Ogawa T, Miyaji H, Asai K (1985) Nodular Structure of Polypropylene. J Phys Soc Jpn 54(10):3668–3670

186. Hobbs JK, Farrance OE, Kailas L (2009) How atomic force microscopy has contributed to our understanding of polymer crystallization. Polymer 50(18):4281–4292

187. Loos J, Thüne PC, Niemantsverdriet JW, Lemstra PJ (1999) Polymerization and Crystallization of Polyethylene on a Flat Model Catalyst. Macromolecules 32(26):8910–8913

188. Zia Q, Radusch H-J, Androsch R (2010) In: Mendez-Vilas A, Díaz J (eds) Microscopy: Science, technology, applications and education. Formatex, Badajoz, pp 1940–1950

189. Keller A (1977) A current account of chain extension, fibrous crystallization, and fiber formation. J Polym Sci, C Polym Symp 58(1):395–422

190. Liu S, Zhang F, Zheng G, Dai K, Liu C, Shen C, Guo JZ (2016) Direct microscopic observation of shish-kebab structure in high-temperature electrospun iPP fibers. Mater Lett 172:149–152

191. Hoogsteen W, Hooft RJ, Postema AR, Brinke Gt, Pennings AJ (1988) Gel-spun polyethylene fibres. J Mater Sci 23(10):3459–3466

192. Schmidt-Bilkenroth G (2016) Mikrostrukturelle Untersuchungen mittels Fibrillenseparation von textilen und technischen Polyacrylnitrilfasern. Masterarbeit, Augsburg, Universität Augsburg

193. Zahn H (1986) Neues über den Feinbau von Textilfasern. Text Prax Int (60):7–18

194. Hu W, Frenkel D, Mathot VBF (2002) Simulation of Shish-Kebab Crystallite Induced by a Single Prealigned Macromolecule. Macromolecules 35(19):7172–7174

Abbildungsverzeichnis

1. Radikalische Polymerisierung von Acrylnitril. 5
2. Nassspinnprozess von Polyacrylnitril. 7
3. Leiterstruktur von stabilisierten PAN nach JOHNSON et al. 8
4. Schematisches isothermes Phasendiagramm von ternären Polymer-Lösemittel-Nichtlösungsmittel-Systemen. 11
5. Schematische Abbildung der Netzwerkstruktur und der Fibrillenbildung einer PAN-Faser a) vor und b) nach dem Strecken entlang der Faserachse. 13
6. Model der Fibrillen in einer PAN-Faser nach WANG et al. 14
7. REM Aufnahmen von (a) PAN-, (b) oxidierten PAN- und (c) Carbonfasern bei 5000-facher Vergrößerung. 14
8. Mikroskopische Aufnahmen von PAN-Fasern a) nach der Koagulation, b)+c) nach verschiedenen Streckprozessen und d) nach Abschluss des Produktionsprozesses. 16
9. Schematische Modelle einer amorphen (links) und teilkristallinen Polymerstruktur mit Fransenkeimen (Mitte) und Faltungskeimen (rechts). 17
10. Schematische Struktur der Bildung von Lamellen nach dem Modell der regulären Faltung (links) und dem Schaltbrett (rechts). 18
11. Schematische Darstellung einer anisotropen Anordnung der Polymerketten durch das Spinnen. 19
12. Schematische Darstellung der Shish-Kebab-Struktur. 20
13. Hierarchischer Aufbau einer PAN-Faser 21
14. (links) Struktur des Graphits mit schichtartigem Aufbau, (rechts) turbostratisch-graphitische Bänder in Carbonfasern 22
15. Schematisches Modell der graphitischen Strukturen in einer Carbonfaser mit Kern-Mantel-Struktur nach verschiedenen Carbonisierungs-temperaturen. 24
16. Schematisches Modell von PAN-basierten hochfesten und hochmodulen Carbonfasern basierend auf verschiedenen Struktureinheiten. 25
17. Übersicht verschiedenerer PAN-basierter Carbonfasern von Toray Industries Inc. und deren Zugfestigkeit und E-Modul. 27
18. Zugfestigkeit (links) und E-Modul (rechts) von PAN-basierten Carbonfasern in Abhängigkeit der maximalen Carbonisierungstemperatur. 28

19. Schematische Darstellung eines AFM im Tapping Modus. 32
20. Einfluss der Spitzengeometrie auf das Messsignal (links) und schematische Darstellung einer AFM-Höhenprofilmessung mit großem (oranger Linie) und kleinem Spitzenradius (grüner Linie) (rechts). 33
21. AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche einer unbehandelten Carbonfaser. Scan mit (a,b) TESPA-V2 Spitze und (c,d) SSS-NCHR Spitze 35
22. AFM Höhen- und Phasenbilder mit zugehörigem Höhenprofil der Oberfläche einer Carbonfaser. Scan mit einer (a-c) TESPA-V2 Spitze und (d-f) SSS-NCHR Spitze. 36
23. Bilder der Oberfläche einer unbehandelten Carbonfaser aus STM- und AFM-Messungen mit STM-Pt (links) AFM-TESPA-V2 (Mitte) und AFM-SSS-NCHR Spitze (rechts) 38
24. Schematischer Strahlengang eines TEM im Hellfeld- (links) und Dunkelfeldmodus (rechts) 40
25. Fibrillen- (links) und Nanorauheit (rechts) von PAN-Fasern jeweils vor und nach der Oberflächenreinigung 49
26. Elementzusammensetzung der Oberfläche von Versuchsreihe A. 50
27. Schematische Darstellung der Präparation von Ultramikrotomschnitten von Faserquer- (links) und Faserlängsschnitten (rechts) 53
28. XRD Messung von PAN_1, PAN_2 und PAN_3 55
29. Zugfestigkeiten und E-Moduln der Fasern der Versuchsreihe A. 59
30. AFM Höhen- und Phasenbilder von PAN-Fasern: (a,b) PAN_1, (c,d) PAN_2 und (e,f) PAN_3 Fasern. 63
31. Fibrillen und Nanorauheit der Oberfläche von PAN_1, PAN_2 und PAN_3 64
32. Fibrillenbreite der Makro- (schwarz), Meso- (grau) und Mikro-Fibrillen (orange) entlang der Fasern der Versuchsreihe A. 66
33. Rauheit der Faseroberfläche entlang der Fasern der Versuchsreihe A. 66
34. AFM Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) der PAN-Faser PAN_1 ohne Reinigungsprozedur 67
35. Höhen- und Phasenbilder von PAN-Fasern mit bikontinuierlichen Strukturen an der Oberfläche: (a,b) PAN_1, (c,d) PAN_2 und (e,f) PAN_3. 68

36. Höhen und Phasenbilder von PAN-Fasern: (a, b) PAN_1, (c, d) PAN_2 und (e, f) PAN_3. 70
37. Histogramme der Porenbreite und Porenlänge von PAN-Fasern: (a, b) PAN_1, (c, d) PAN_2 und (e, f) PAN_3. 72
38. AFM-Höhen- und Phasenbilder von PAN: (a, b) PAN-Pulver und (c, d) PAN nach Fällung in MeOH. 75
39. AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche stabilisierter Fasern: (a,b) oxPAN_2, (c,d) oxPAN_4 und (e,f) oxPAN_6. 78
40. AFM Höhen- und Phasenbilder der Oberfläche carbonisierter Fasern: (a,b) LT_CF und (c,d) HT_CF. 80
41. AFM Phasenbilder der Oberfläche von anodisch oxidierten Carbonfasern vom Typ HT_CF: HT_CF_AnOx1 (links), HT_CF_AnOx2 (Mitte) und HT_CF_AnOx3 (rechts). 81
42. Rauheit der Faseroberfläche nach anodischen Oxidationen im Vergleich zur unbehandelten Carbonfaser vom Typ HT_CF 82
43. AFM Höhen- und Phasenbilder von HT-Carbonfasern: (a, b) T1000G, (c, d) T700S und (e, f) T300 von Toray Industries Inc. 84
44. Histogramm der Porenbreite und Porenlänge von HT-Carbonfasern: (a, b) T1000G, (c, d) T700S und (e, f) T300 von Toray Industries Inc. 85
45. AFM Höhen- und Phasenbilder von HM-Carbonfasern: (a,b) M40 und (c,d) M40J. 86
46. Histogramm der Porenbreite und Porenlänge von HM-Carbonfasern: (a, b) M40 und (c, d) M40J von Toray Industries Inc. 87
47. Korrelation von Zugfestigkeit und effektiven Porenfläche auf der Oberfläche von PAN-basierten Carbonfasern. 88
48. Korrelation von E-Modul und effektiven Porenfläche auf der Oberfläche von PAN-basierten Carbonfasern. 89
49. (links) Hell- und (rechts) Dunkelfeld TEM Aufnahme von einer Carbonfaser M40 Toray, präpariert mittels PIPS 91
50. AFM Höhen- und Phasenbild eines Faserquerschnitts von PAN_1: (a,b) Übersicht mit 10 µm x 10 µm, Detailaufnahmen mit je 500 nm x 500 nm (c,d) aus der Randzone und (e,f) vom Zentrum 95
51. AFM-Phasenbilder des Faserquerschnitts jeweils aus dem Randbereich (links) und dem Zentrum (rechts) der Fasern: (a,b) oxPAN_6, (c,d) LT_CF und (e,f) HT_CF. 97

52. Effektive Porenfläche in der Randzone und im Zentrum der Faserquerschnitte von PAN_1, oxPAN_6, LT_CF und HT_CF..... 99
53. Schnittfläche in Abhängigkeit der Faserorientierung im Einbettmittel.....100
54. AFM Höhen- und Phasenbilder der Faserlängsschnitte im Zentrum: (a,b) PAN_1, (c,d) oxPAN_6 und (e,f) LT_CF.....101
55. Schematischer Ablauf der Fibrillenseparation im Ultraschallbad.....104
56. Zeitabhängiger Temperaturabfall während der Filtration.....105
57. REM-Aufnahmen der Fibrillenmorphologie von PAN_1-Fasern: (a,b) glatte Fibrillen Typ I und (c,d) raue Fibrillen Typ II.....107
58. REM-Aufnahmen einer PAN_1-Faseroberfläche in unterschiedlichen Lösungsstadien: (a) Oberfläche zu Beginn des Ätzens, (b) Oberfläche in höherem Lösungsstadium mit lamellenähnlichem Netz ((a1,a2 und b1,b2 jeweils mit höherer Vergrößerung).....109
59. AFM Höhenbilder der PAN_1-Fibrillen: (a, b) glatte Fibrillen Typ I und (c, d) raue Fibrillen Typ II.....110
60. AFM Hohen- (links) und Phasenbild (rechts) von PAN_1-Fibrillen mit poröser Feinstruktur.....112
61. TEM-Aufnahmen der PAN_1-Fibrillen: (links) glatten Fibrillen von Typ I und (rechts) raue Fibrillen von Typ II.....113
62. Schematisches Model der Fibrillenstruktur von PAN-Fasern mit glatten Fibrillen vom Typ I und rauen Fibrillen vom Typ II in amorpher Phase.....119

Tabellenverzeichnis

1. Zur Verfügung stehende PAN-Fasern. 46
2. Fasern der Versuchsreihe A. 46
3. Kommerzielle Carbonfasern der Firma Toray Industries Inc. mit unterschiedlichen Eigenschaften und mechanischen Kennwerten. 46
4. Versuchsparameter der Reinigung von PAN-Fasern 48
5. Versuchsparameter der Reinigung stabilisierter Fasern der Versuchsreihe A. 51
6. Parameter Stromstärke und Verweilzeit der anodischen Oxidation 52
7. Relativer Grad der Kristallinität, Kristallitgröße und Kristallorientierung von PAN_1, PAN_2 und PAN_3. 55
8. Ermittelte Querschnittsflächen und Durchmesser von Fasern der Versuchsreihe A 56
9. Zugfestigkeiten und E-Moduln der Fasern PAN_1, PAN_2 und PAN_3. 58
10. Porengrößen der Faseroberfläche von PAN_1, PAN_2 und PAN_3. Werte in Klammer geben jeweils die vermessene Anzahl an 73
11. Porengrößen der Faseroberfläche entlang der Versuchsreihe A. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an. 79
12. Porendimensionen der kommerziellen Carbonfasern. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an. 83
13. Stegbreite, Kristallitgröße L_c, Netzebenenabstand und errechnete Mikroporosität von verschiedenen PAN-basierten Carbonfasern von Toray Industries Inc. 90
14. Porendimensionen im Faserquerschnitt von PAN_1, oxPAN_6, LT_CF und HT_CF. Werte in Klammer geben die vermessene Anzahl von Poren an 99
15. Porendimensionen im Faserlängsschnitt von PAN_1, oxPAN_6 und LT_CF. Werte in Klammer geben die gemessene Anzahl an. 102
16. DMSO-Konzentrationen für die Lösungsprozedur mittels Ultraschallbad zusammen mit kristallinen Eigenschaften von PAN_1, PAN_2 und PAN_3. ... 115

Publikationen und Konferenzbeiträge

- J. Moosburger-Will, E. Lachner, M. Löffler, C. Kunzmann, M. Greisel, K. Ruhland, S. Horn, *Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers*, Applied Surface Science, 453, 141-152 (2018), doi:10.1016/j. apsusc.2018.05.057
- C. Kunzmann, M. L. Basílio Graça Couto, J. Moosburger-Will, S. Horn, *Microscopic characterization of the nanostructure of polyacrylonitrile based fiber cross sections*, 18th European Conference on Composite Materials (ECCM), Athens, Greece (2018)
- C. Kunzmann, G. Schmidt-Bilkenroth, J. Moosburger-Will, S. Horn, *Microscopic investigation of polyacrylonitrile fiber fibrils separated by ultrasonic etching*, Journal of Materials Science, 53, 4693-4704 (2018), doi:10.1007/s10853-017-1858-z
- J. Moosburger-Will, M. Bauer, F. Schubert, C. Kunzmann, E. Lachner, H. Zeininger, M. Maleika, B. Hönisch, J. Küpfer, N. Zschoerper, S. Horn, *Methyltrimethoxysilane plasma polymerization coating of carbon fiber surfaces*, Surface and Coatings Technology, 311 Nr. 15, 223-230 (2017), doi:10.1016/j.surfcoat.2017.01.017
- B. Brueck, T. Guglhoer, S. Haug, C. Kunzmann, M. Schulz, T. Schneck, J. Spoerl, M.R. Buchmeiser, S.R. Horn, W.M. Mueller, *Surface characterization of carbon fibers by Atomic Force Microscopy: Roughness quantification by Power Spectral Density*, 21. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Bremen, Deutschland (2017)
- C. Kunzmann, T. Peter, J. Moosburger-Will, S. Horn, *Microscopic Surface Characterization of Technical and Textile Polyacrylonitrile Fibers*, 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), Munich, Germany, (2016)
- C. Kunzmann, J. Moosburger-Will, S. R. Horn, *High-resolution imaging of the nanostructured surface of polyacrylonitrile-based fibers*, Journal of Materials Science 51, 9638-9648 (2016), doi:10.1007/s10853-016-0197-9

- C. Kunzmann, J. Moosburger-Will, S. Horn, *Microscopic investigation of the micro-structure of fibrils of technical polyacrylonitrile fibers separated by ultrasonic etching*, 20th International Conference on Composite Materials (ICCM20), Copenhagen, Denmark, (2015)
- C. Kunzmann, A. Ullrich, M. Klemm, M. Krispin and S. Horn, *Synthesis of vanadium oxide nanoparticles and characterization by TEM*, 75th Annual Meeting of the DPG and combined DPG-Spring Meeting 2011, Dresden, 03/2011, Verhandl. DPG (VI) 46, 1/O 36.59, (2011)

Danksagung

Ich habe die gute Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis sehr genossen und möchte meinen Dank an alle Kollegen richten, die dazu beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn, der mir als Lehrstuhlinhaber und Erstgutachter diese Promotion ermöglicht hat. Vielen Dank für das entgegenkommende Vertrauen und die Unterstützung während der ganzen Zeit.
- Herrn Prof. Dr. Michael Kupke für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Frau Dr. Judith Moosburger-Will, die stets ein vertrauensvoller Ansprechpartner für mich war und mich bei Fragen und Entscheidungen immer umfassend unterstützt und ermutigt hat. Vielen Dank für die gemeinsame Zusammenarbeit und die guten Gespräche sowie das Lektorat unserer Publikationen und dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Michael Heine für das Interesse an meiner Arbeit und für die Unterstützung und Beschaffung der Probenmaterialien.
- Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland für die Herstellung der Polymerfilme und die Gespräche.
- den Studenten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: B.Sc. Thomas Bratzdrum, B.Sc. Maria Basílio Graça Couto, B.Sc. Elenora Eitler, B.Sc. Anton Lamp, B.Sc. Tobias Peter und M.Sc. Gregor Schmidt-Bilkenroth.
- all meinen vielen Bürokollegen für das Zuhören und das gemeinsame Lachen. Insbesondre danke ich den Kollegen für die vielen schönen und erheiternden Momente mit bleibender Erinnerung an diese Zeit: Susanne Denzer, Dr. Ray Frenzel, Jutta Hampel, Alexander Hupfer, Dr. Jürgen Meyer, Dr. Wolfgang Müller, Dr. Simone Richler, Dr. Stefan Richler, Dr. Anna Schneller, M.Sc. Judith Seibert und Dr. Aladin Ulrich.

Ich danke meinem Mann Gerald, meinen Kindern David und Alea sowie meiner Familie für ihre Hilfe und Unterstützung. Ihr habt mir stets Geduld und Verständnis entgegengebracht und mein Leben bereichert. Vielen Dank dafür!