

Untersuchungen zur Aktivierung einer Ultra-Hochmodul-Kohlenstoffaser durch eisenkatalysierte Oxidation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Enrico Hahn

aus Leisnig

Dekan : Prof. Dr. M. Ballauf
1. Gutachter : Prof. Dr. K.J. Hüttinger
2. Gutachter : Prof. Dr. H. Bockhorn

Tag der mündlichen Prüfung : 12.05.2000

Meinen Eltern
und
meiner Marion
gewidmet

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1996 bis Mai 2000 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe.

Herrn Professor Dr. K.J. Hüttinger danke ich für die Themenstellung, für seine Anregungen und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Allen Kollegen und Mitarbeitern danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und freundliche Unterstützung.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Chemische Technik danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	4
2.1	Ausgangsmaterialien	4
2.1.1	Kohlenstoffaser	4
2.1.2	Matrixpolymer	5
2.1.3	Chemikalien	5
2.1.3.1	Ferrocen	5
2.1.3.2	Gase	6
2.1.3.2.1	Ozon	6
2.1.3.2.2	Sonstige Gase	7
2.1.3.3	Lösungsmittel	7
2.2	Präparative Methoden	8
2.2.1	Reinigung der Faser	8
2.2.2	Oxidative Behandlung der Faser mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff/Ozon	9
2.2.3	Herstellung und Charakterisierung von Monofilamentverbundkörpern	9
2.3	Analytische Methoden	12
2.3.1	Temperatur Programmierter Desorption	12
2.3.2	Bestimmung von Kontaktwinkeln	15
2.3.3	Mechanische Charakterisierung von Monofilamenten	17
2.3.4	Thermogravimetrische Untersuchungen	19
2.3.5	Mikroskopische und spektroskopische Methoden	20
2.3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	20
2.3.5.2	Rastersondenmikroskopie	20
2.3.5.3	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	22
2.3.5.4	Auger-Photoelektronen-Spektroskopie	25

3 Ergebnisse	26
3.1 Reinigung der Faser	26
3.2 Oxidationen	30
3.2.1 Nichtisotherm	30
3.2.2 Quasiisotherm	34
3.3 Oberflächenmorphologie	39
3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	39
3.3.2 Rasterkraftmikroskopie	47
3.3.3 Rastertunnelmikroskopie	51
3.4 Oberflächenchemie	57
3.4.1 Temperatur Programmierte Desorption	57
3.4.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	60
3.4.3 Auger-Photoelektronen-Spektroskopie	61
3.4.4 Kontaktwinkelmessungen	66
3.5 Faser-Matrix-Haftung	70
4 Zusammenfassung und Diskussion	73
5 Literaturverzeichnis	79
A Anhang	84
A.1 Verwendete Symbole und Abkürzungen	84
A.2 Fehlerbetrachtungen	86

Kurzfassung

Kohlenstoffasern werden vorzugsweise für die Verstärkung von Polymeren verwendet. Hierfür muß die Oberfläche der Faser aktiviert sein, d.h. spezifische sauerstoffhaltige Oberflächengruppen besitzen. Bei Hochmodul- und insbesondere Ultra-Hochmodul-Kohlenstoffasern versagen die klassischen naßchemischen Verfahren der Aktivierung aufgrund der hohen Perfektion der Graphitstruktur, da bei diesen Methoden bevorzugt die Ränder der Graphenschichten oder Defekte in den Graphenschichten oxidiert werden. Um dennoch eine Aktivierung durch funktionelle Gruppen zu erreichen, müssen in den perfekten Graphenschichten Fehlstellen erzeugt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Aktivierung der Oberfläche einer Ultra-Hochmodul-Kohlenstofffaser eine katalysierte Oxidation mit Hilfe von Eisen als Katalysator untersucht. Primäres Ziel war es, eine homogene Verteilung des Katalysators auf der Faseroberfläche zu erreichen. Dies gelang durch Imprägnieren der Faseroberfläche mit Ferrocen. Hierbei spielt das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle; eine homogene Verteilung wurde mit Hilfe von 1-Methyl-pyrrolidin-2-on (NMP) erreicht. Der Nachweis erfolgte mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie und Auger-Photoelektronen-Spektroskopie.

Ein weiteres Ziel bestand in der Konvertierung des Katalysatorausgangsstoffes Ferrocen in Eisen bzw. Eisenoxid. Ferrocen sublimiert bereits bei Temperaturen unter 100 °C. Für eine Oxidation mit Sauerstoff ist jedoch eine Temperatur von über 300 °C erforderlich. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß eine Voroxidation des Ferrocens mit Ozon bei Raumtemperatur nicht erforderlich ist; auf der Faseroberfläche befindliches Ferrocen sublimiert nicht, zumindest nicht quantitativ, und kann somit mit Hilfe von Sauerstoff oxidiert werden.

Es wurden Oxidationsuntersuchungen bei konstantem Temperaturanstieg und bei konstanter Temperatur mit Hilfe einer Mikrowaage durchgeführt. Proben aus den vorzugsweise bei 450 °C durchgeführten quasiisothermen Experimenten wurden bezüglich ihrer Mikro- und Nanostruktur mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie und bezüglich ihrer Oberflächenchemie durch Temperatur Programmierter Desorption und Electron Spectroscopy for Chemical Analysis sowie durch die Bestimmung der Adhäsionsarbeit aus Benetzungsversuchen mit wäßrigen Lösungen (pH = 2 - 13) charakterisiert.

Der Effekt der Aktivierung der Faseroberfläche wurde durch Adhäsionsversuche mit Polycarbonat untersucht. Es wurden Monofilamente in Polycarbonat eingebettet und die Abstände der Spannungsspitzen mit Hilfe polarisierten Lichtes bestimmt. Der kleinste Abstand zwischen solchen Spannungsspitzen und damit die stärkste Adhäsion wurden nach einer halbstündigen Oxidation bei 450 °C einer Faser, die mit einer Lösung von 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägniert war, erzielt. Nach dieser Behandlung zeigt die Faser keinen meßbaren Masseverlust; die Oberfläche ist nur insignifikant verändert. Die nach unterschiedlichen Oxidationsbehandlungen bestimmte Adhäsion von Polycarbonat läßt sich vor allem mit den aus den Benetzungsversuchen ermittelten Adhäsionsarbeiten korrelieren, hiermit wurden die in früheren Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

1 Einleitung

Kohlenstoffasern werden hauptsächlich für die Verstärkung von Polymeren verwendet. Diese Verbundwerkstoffe basieren zu etwa 90 % auf HT- (high tenacity) Kohlenstoffasern und Epoxidharz als Matrix. Anderen Kohlenstoffaserarten (IM = intermediate modulus fibers; HM = high modulus fibers; UHM = ultra high modulus fibers) wird ein stetig wachsender Marktanteil zugeschrieben. Mit diesen Fasern können Verbundwerkstoffe mit hoher Steifigkeit hergestellt werden, was sie für Spezialanwendungen interessant werden läßt.

Das Anwendungsspektrum von kohlenstoffaserverstärkten Polymeren, die zu den Hochleistungsverbundwerkstoffen gezählt werden, erstreckt sich von der Sportartikelindustrie über den Flugzeug- und Automobilbau bis hin zur Militär- und Medizintechnik. Die außergewöhnlichen Eigenschaften von kohlenstoffaserverstärkten Polymeren sind unter anderem die hohe Festigkeit und Steifigkeit bei niedriger Dichte [1–4]. Weitere Vorteile dieser Werkstoffe sind die hohe Korrosionsbeständigkeit, das gute Dämpfungsverhalten sowie die hohe Formstabilität.

Um bei den kohlenstoffaserverstärkten Verbundwerkstoffen die Fasereigenschaften optimal ausnutzen zu können, ist eine maximale Haftung der Polymermatrix an der Kohlenstoffaseroberfläche erforderlich. Nur in diesem Fall können die auf die Matrix einwirkenden Kräfte auf die Faser optimal übertragen werden [1].

Als Ursachen der Haftung werden mechanische Verzahnungen und chemische Wechselwirkungen, d. h. Säure-Base-Wechselwirkungen und chemische Bindungen diskutiert [2, 5]. Der Beitrag der mechanischen Verzahnung zur Haftung ist schwer abschätzbar. Er steigt in jedem Fall mit der Rauigkeit der Faseroberfläche an. Diese Rauigkeit impliziert eine vergrößerte Oberfläche, die auch die chemischen Wechselwirkungen begünstigt. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß optimale mechanische Eigenschaften des Verbundkörpers dann erreicht werden, wenn die Adhäsionsenergie in der Grenzfläche zwischen Faseroberfläche und Matrix die Kohäsionsenergie der Polymermatrix übersteigt [3, 6–11].

Die chemischen Wechselwirkungen basieren hauptsächlich auf sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche. Diese sind als funktionelle Gruppen aus der organischen Chemie bekannt und besitzen dementsprechend die gleiche Reaktivität [3, 12–14]. Man unterscheidet zwischen neutralen und basischen Oberflächengruppen mit chinon- oder pyronartigen Strukturen, sowie sauren Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Die chemi-

schen Wechselwirkungen der Polymermatrix basieren im wesentlichen auf sauren Oberflächengruppen [3, 6, 7, 10, 11, 13–20]. Sie lassen sich durch eine Behandlung mit flüssigen Oxidationsmitteln wie Salpetersäure (HNO_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Hummer's Reagenz (NaNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4) oder gasförmigen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff auf der Kohlenstoffaseroberfläche erzeugen [3, 6, 10, 13–20]. Industriell wird zur Bildung von sauren Oberflächengruppen hauptsächlich die anodische Oxidation verwendet [3].

Die Erfolge dieser oxidativen Behandlungen sind durch die Anisotropie des Graphitgitters begrenzt [3, 21–24]. Defektfreie Graphenschichten sind gegen einen oxidativen Angriff weitgehend inert. Dieser erfolgt bevorzugt an Kanten und Fehlstellen der Graphenschichten. Aufgrund dieser Anisotropie der Reaktivität wird der Erfolg einer Oberflächenbehandlung maßgeblich durch die kristalline Perfektion bestimmt [3, 25–27].

Kohlenstoffasern werden aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften in folgende Typen eingeteilt:

1. HT-Fasern (high tenacity fibers)
2. IM-Fasern (intermediate modulus fibers)
3. HM-Fasern (high modulus fibers)
4. UHM-Fasern (ultra high modulus fibers)

Die kristalline Perfektion, und damit der Elastizitätsmodul, steigt in der Reihenfolge HT-, IM-, HM-, UHM-Kohlenstoffaser an. Ultra-Hochmodul-Kohlenstoffasern besitzen deshalb große, graphitische Bereiche mit wenigen Oberflächendefekten [3, 28].

Zudem wird die Kohlenstoffaseroberfläche durch Graphenschichten gebildet, die parallel zur Faseroberfläche verlaufen. Die voranstehend aufgeführten Oxidationsbehandlungen zur Erzeugung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Faseroberfläche führen deshalb lediglich zur Ausdehnung der Oberflächendefekte und es gelingt somit nicht, eine gleichmäßige Belegung der Faseroberfläche mit funktionellen Gruppen zu erzeugen [29, 30].

Aus der Literatur ist bekannt, daß perfekte Graphenschichten mit Hilfe eines Plasmas oder einer katalysierten Oxidation angegriffen werden können [12, 21, 22, 28, 31–37]. Letzteres ist nur mit Hilfe eines geeigneten Katalysators möglich. Mit Silber lassen sich Punkt- und Liniendefekte, mit Eisen lediglich Punktdefekte erzeugen [33, 34]. In der vorliegenden Arbeit wurde das technisch relevantere Eisen als Katalysator untersucht.

Es ist offensichtlich, daß eine Erzeugung von homogen auf den Graphenschichten verteilten Punktdefekten nur gelingt, wenn der Katalysator zu Beginn der Reaktion entsprechend homogen verteilt auf der Faseroberfläche vorliegt. Bei Verwendung von wäßrigen Salzlösungen, wie z. B. Eisennitratlösungen, kann eine derartige Verteilung nicht erwartet werden, da die Adsorption dieser Salze bevorzugt an Defektstellen erfolgt. Aus diesem Grund wurde als Katalysatorausgangsstoff Ferrocen verwendet. Von diesem wurde angenommen, daß es mit dem π -System der Graphenschichten wechselwirkt und somit nicht bevorzugt an Fehlstellen adsorbiert wird. Dadurch sollte eine homogene Verteilung von Ferrocen auf der Faseroberfläche möglich sein. Ferrocen wurde auf die Faseroberfläche durch Imprägnieren mit Lösungen aus organischen Lösungsmitteln aufgebracht.

Die Auswahl des Lösungsmittels erfolgte unter Berücksichtigung seiner Polarität und seines Siedepunktes. Als schwach polares Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt wurde Dichlormethan verwendet, als dipolar aprotisches Lösungsmittel mit basischem Charakter und hohem Siedepunkt 1-Methyl-pyrrolidin-2-on (NMP). Aufgrund des basischen Charakters konnte erwartet werden, daß NMP an Fehlstellen mit saurem Charakter adsorbiert und somit eine Adsorption von Ferrocen an diesen Stellen behindert.

Das auf die Faseroberfläche aufgebrachte Ferrocen wurde mit Sauerstoff bzw. mit einem Ozon-Sauerstoffgemisch oxidiert, wodurch neue Fehlstellen gebildet wurden. Diese katalysierte Oxidation der Faser wurde in einer Mikro-Thermowaage sowohl mit konstantem Temperaturanstieg als auch bei verschiedenen konstanten Temperaturen untersucht.

Zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur im μm - und nm -Bereich vor und nach einer Oxidation wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) verwendet. Die chemischen Veränderungen der Faseroberfläche vor und nach einer Oxidation wurden mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) in Form der Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), der Auger-Photoelektronen-Spektroskopie (AES) und der Messung von Adhäsionsarbeiten über die Bestimmung von Kontaktwinkeln (CAM, Contact Angle Measurement) nach Wilhelmy untersucht. Die Wirkung der katalysierten Oxidation auf die Faser-Matrix-Haftung wurde durch die Untersuchung von Monofilamentverbundkörpern aus Polycarbonat (Hochtemperaturthermoplast) als Matrixpolymer bestimmt. Dieses Polymer ist durchsichtig, so daß sich mit einem Auflichtmikroskop bei Betrachtung mit polarisiertem Licht die Spannungsverläufe identifizieren lassen. Als Maß für die Faser-Matrix-Haftung kann der Abstand zwischen den auftretenden Spannungsspitzen auf der Faseroberfläche angenommen werden.

2 Experimentelles

2.1 Ausgangsmaterialien

2.1.1 Kohlenstofffaser

Als Ultra-Hochmodul-Kohlenstofffaser wurde die Faser Thornel P120 der Firma Amoco Performance Products Inc., Greenville, South Carolina, verwendet. Diese Faser wird aus Mesophasenpech hergestellt und besitzt laut Hersteller einen hohen Elastizitätsmodul von ca. 830 GPa [3, 38–40]. Dies entspricht etwa 80 % des Wertes eines Graphiteinkristalls. Einige typische, vom Hersteller angegebene Eigenschaften der Faser sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Vom Hersteller¹ angegebene Eigenschaften der Faser Thornel P120.

Zugfestigkeit, MPa	2540
E-Modul, GPa	832
Zerrei-Dehnung, %	0,31
Dichte, g/cm ³	2,181
Metergewicht, g/m	0,323
Anzahl der Monofilamente pro Strang	2000
mittlerer Faserdurchmesser, μ m	9,71

¹ Datenblatt „P120 carbon fiber“, Amoco Performance Products Inc.

Kohlenstofffasern sind üblicherweise oberflächenbehandelt und besitzen eine Schlichte. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde von der Firma Amoco eine P120-Faser ohne diese Behandlungen bereitgestellt. Im Laufe der Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, daß die Faseroberfläche verunreinigt war, wodurch eine Reinigung der Faser nötig wurde.

2.1.2 Matrixpolymer

Für die Herstellung von Monofilament-Verbundkörpern zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung wurde der Hochtemperatur-Thermoplast Makrolon 2400 (Polycarbonat, Abbildung 1(a)) der Firma Bayer AG, Leverkusen, verwendet. Dieses Polymer wurde als reines, nicht stabilisiertes Granulat geliefert. Es basiert auf dem Bisphenol A (Abbildung 1(b)) und zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegen viele Chemikalien und Lösungsmittel aus¹.

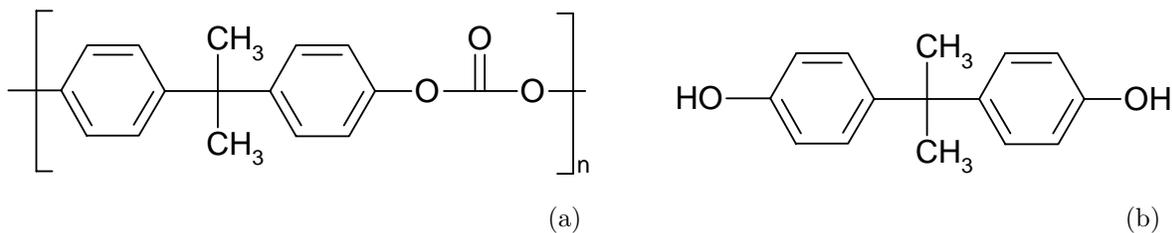


Abbildung 1: Struktur von (a) Polycarbonat und (b) Bisphenol A.

2.1.3 Chemikalien

2.1.3.1 Ferrocen

Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) wurde als Ausgangsmaterial für den zur Oxidation der Kohlenstofffaseroberfläche verwendeten Eisenoxiddkatalysator verwendet.

Ferrocen wird industriell als Katalysator zur Aushärtung von Polyesterharzen, als Verbrennungskatalysator und im pharmazeutischen Bereich eingesetzt [41, 42].

Ferrocen ist ein Vertreter der Metallocene, die zu den Sandwichverbindungen gehören. Die parallel angeordneten Cyclopentadienylringe stehen beim Ferrocen auf „Lücke“ (Abbildung 2). Als Besonderheit der Aromaten-Übergangsmetall-Komplexe gilt, daß sie keine direkte Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung aufweisen, sondern koordinative Bindungen (π -Bindungsanteile) besitzen [41, 43, 44].

¹Datenblatt „Anwendungstechnische Informationen - Makrolon“ des Geschäftsbereiches „Kunststoffe“, Bayer AG

Das in dieser Arbeit verwendete Ferrocen wurde von den Chemischen Werken Pluto, Herne, bezogen.

Die Reinheit wurde mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie geprüft; es konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Eigene Messungen zeigten, daß Ferrocen unter Umgebungsdruck bei Temperaturen ab ca. 70 °C sublimiert. Laut Literatur besitzt es einen Schmelzpunkt von 173 °C, wird bei Temperaturen über 465 °C zersetzt [41, 44, 45] und reagiert mit Sauerstoff bei Temperaturen ab etwa 550 °C [44, 46, 47]. Mit Ozon wird bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion beobachtet [48].

Bei eigenen Oxidationsuntersuchungen von Ferrocen in strömendem Sauerstoff wurde eine sehr heftige Reaktion bereits bei Temperaturen unter 350 °C festgestellt.

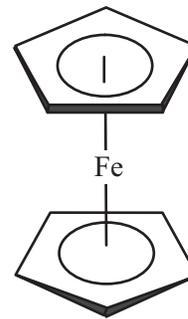


Abbildung 2: Schematisches Modell von Ferrocen.

2.1.3.2 Gase

2.1.3.2.1 Ozon

Ozon wurde für die Oxidation von Ferrocen auf der Faseroberfläche bei Raumtemperatur verwendet. Dieser Vorgehensweise liegt die Vorstellung zu Grunde, daß Ferrocen bei Temperaturen über 70 °C vor Beginn der Oxidation mit Sauerstoff sublimiert, durch eine Reaktion mit Ozon bei Raumtemperatur aber stabilisiert werden kann. Im Laufe der Untersuchungen hat sich allerdings überraschenderweise gezeigt, daß bei einer Oxidation mit Sauerstoff selbst bei Temperaturen bis 600 °C keine bzw. keine quantitative Sublimation des Ferrocens erfolgt.

Das Ozon wurde aus reinem Sauerstoff mit einem Ozongenerator der Firma Sorbios, Berlin, erzeugt; dieser arbeitet nach dem Prinzip des Siemens'schen Ozonisators [41, 49–51]. Der Ozongehalt im Sauerstoffgasstrom wurde mit einem Ozonanalysator Ozomat GM der Firma Anseros, Tübingen, bestimmt.

Bei den Untersuchungen wurde eine Ozonkonzentration von 15 g/m³ verwendet; dies entspricht bei einem Sauerstoffstrom von 10 l/h einem Ozongehalt von ca. 0,7 Vol.-%.

2.1.3.2.2 Sonstige Gase

Zur oxidativen Behandlung der Faseroberfläche sowie zur Erzeugung von Ozon wurde Sauerstoff mit einer Reinheit von über 99,995 % und einem Wasseranteil von unter 5 vpm² eingesetzt. Als Schutzgas für die Temperatur Programmierter Desorption und zur Herstellung von Monofilament-Verbundkörpern wurde Argon mit einer Reinheit von mindestens 99,998 % verwendet.

Alle Gase und Gasgemische wurden von der Firma Messer Griesheim, Frankfurt/Main, bezogen.

2.1.3.3 Lösungsmittel

Für die Extraktionen zur Reinigung der Faser und für die Herstellung von Ferrocenlösungen zum Imprägnieren der Faseroberfläche wurden Dichlormethan und 1-Methylpyrrolidin-2-on (NMP, Abbildung 3) verwendet.

Beide Lösungsmittel wurden von der Firma Sigma Aldrich, Deisenhofen, bezogen; sie besitzen nach Herstellerangaben mindestens eine Reinheit von 99,8 % (Dichlormethan) bzw. 99,0 % (NMP).

Laut Literatur ist Dichlormethan schwach polar, besitzt einen niedrigen Siedepunkt von 40 °C und hat eine geringe Oberflächenspannung von 26,5 mJ/m² [52, 53]. NMP ist dipolar aprotisch, eine Lewis-Base und hat einen Siedepunkt von 203 °C [52–54]. In der Literatur [54] wird für NMP eine Oberflächenspannung von 40,7 mJ/m² angegeben, was durch eigene Messungen nach der Wilhelmy-Methode (Kapitel 2.3.2) mit einem Wert von 41,3 mJ/m² ± 4,5 % bestätigt wurde. NMP ist weiterhin sehr stabil und unreaktiv. Aufgrund seiner Eigenschaften eignet es sich sehr gut als Lösungsmittel für Polymere wie z. B. Polycarbonat und Polyester [55].

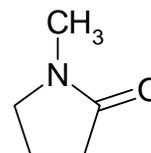


Abbildung 3: Strukturformel von NMP.

²volume per million

2.2 Präparative Methoden

2.2.1 Reinigung der Faser

Es wurde festgestellt, daß sich auf der Oberfläche der Faser Thornel P120 Verunreinigungen befinden, deshalb wurden Methoden gesucht, mit denen die Faseroberfläche optimal gereinigt werden kann.

Versuche zur Reinigung der Faseroberfläche von leicht flüchtigen Verunreinigungen durch Ausheizen der Faser bei 200 °C im Ultra-Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) waren nicht erfolgreich.

Aus diesem Grund wurden Extraktionen mit Hilfe der Soxhlettechnik durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Lösungsmittel mit steigender Polarität getestet: NMP (13,3), Dichlormethan (20,4) und Wasser (54,8). Die Zahlen in den Klammern entsprechen den Akzeptorzahlen nach Gutmann [53].

Wie bei der Darstellung der Ergebnisse im Kapitel 3.1 gezeigt wird, gelang die beste Reinigung der Faser durch eine Extraktion mit Dichlormethan.

Deshalb wurde eine Reinigung der P120-Faser vor den Versuchen nach folgender Vorgehensweise durchgeführt:

1. Extraktion der Faser mit Dichlormethan (24 h)
2. Entfernung der Lösungsmittel-Reste im Ultra-Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) bei 200 °C (24 h)

Eine derart mit Dichlormethan gereinigte Faser wird im folgenden als P120*-Faser bezeichnet.

2.2.2 Oxidative Behandlung der Faser mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff/Ozon

Die Behandlung der Faser mit Sauerstoff erfolgte in einem Rohrreaktor aus Quarzglas, dessen Innendurchmesser 38 mm betrug. Zum Aufheizen des Reaktors auf max. 600 °C wurde ein regelbarer Ofen, dessen Zone konstanter Temperatur 70 mm betrug, eingesetzt. Der Sauerstoffstrom betrug 10 l/h (n. t. p.)³. Zur präparativen Oxidation der Fasern wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min verwendet.

Der gleiche Reaktor wurde für die Behandlung der Fasern mit einem Ozon-Sauerstoff-Gasgemisch verwendet. Zur Herstellung des Ozons wurde Sauerstoff vor Eintritt in den Reaktor durch einen Ozongenerator der Firma Sorbios, Berlin, geleitet. Der Ozongehalt wurde direkt vor Eintritt des Gases in den Reaktor mit einem Ozonanalysator Ozomat GM der Firma Anseros, Tübingen, bestimmt. Bei den Versuchen wurde eine Ozonkonzentration von 15 g/m³ bei einem Sauerstoffstrom von 10 l/h verwendet. Dies entspricht einem Ozongehalt von 0,7 Vol.-%.

Das im Abgas enthaltene Ozon wurde in einem mit Aktivkohle gefülltem Rohr zerstört.

2.2.3 Herstellung und Charakterisierung von Monofilamentverbundkörpern

Die verwendete Ultra-Hochmodul-Kohlenstofffaser ist extrem spröde, scher- und druckempfindlich, so daß die Herstellung von Verbundkörpern im Labor aufgrund der kleinen Krümmungsradien der Wickelrollen und der hohen Preßdrücke nicht möglich ist. Es wurde deshalb nach einer anderen Möglichkeit für die Charakterisierung der Faser-Matrix-Haftung gesucht. Als geeignet erwies sich die Untersuchung von speziellen Monofilamentverbundkörpern.

Diese Monofilamentverbundkörper bestehen aus einer Polycarbonatschicht mit einer Dicke von mindestens 2 mm, in die Monofilamente mit Abständen von mindestens 5 mm eingebettet sind. Zur Herstellung dieser Verbundkörper wurden die Monofilamente auf einem Objektträger aus Glas ausgelegt und mit einer 10 %-igen Lösung von Polycarbonat in Dichlormethan überschichtet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde das Polymer unter Argon als Schutzgas bei 250 °C aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur 3 h gehalten. Voraussetzung für eine blasenfreie Polymerschicht ist eine niedrige Aufheizgeschwindigkeit; 1 K/min erwies sich als geeignet.

³normal temperature and normal pressure

Beim Abkühlen der Probe schrumpft das aufgeschmolzene Polymer, während die Faser in axialer Richtung dimensionsstabil bleibt. Dadurch entstehen in der Faser vor allem entlang der Faserachse Druck- und Zugspannungen. Den Spannungsabbau in Polymeren kann man mittels polarisiertem Licht beobachten [32, 56, 57]; er ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

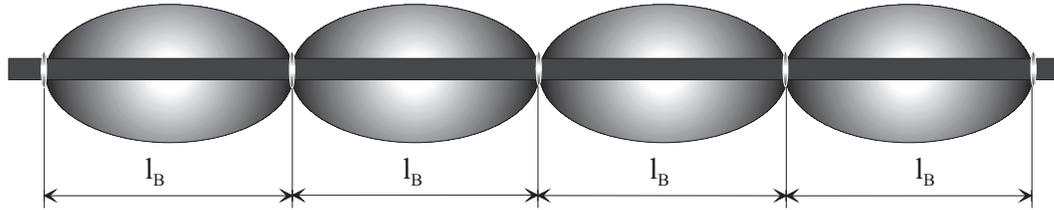


Abbildung 4: Schematisches Modell des Spannungsverlaufes an der Faser-Matrix-Grenzfläche.

Die Knotenpunkte entsprechen Spannungsspitzen (maximaler Streß) in der Faser-Matrix-Grenzfläche [32, 56, 57]. Je nach Haftung des Polymers an der Faseroberfläche variiert der Abstand l_B der Spannungsspitzen; er kann deshalb als ein Maß für die Faser-Matrix-Haftung in einem Monofilamentverbundkörper verwendet werden. Bei starker Adhäsion ergeben sich kleine l_B -Werte und umgekehrt.

Es ist offensichtlich, daß reproduzierbare l_B -Werte nur dann erhalten werden können, wenn die Spannungen zwischen der Faser und der Polymerschicht nicht von Spannungen zwischen dem Objektträger und der Polymerschicht überlagert werden.

Aus diesem Grund wurde auf den Objektträger aus Glas vor dem Versuch eine Polydimethylsiloxan-Schicht aufgebracht. Hierdurch wurde eine nicht-polare Oberfläche mit extrem niedriger freier Oberflächenenergie erzeugt. Vor der Beschichtung mit Polydimethylsiloxan wurde das Glasplättchen entfettet und mit 5%-iger Salzsäure eine Stunde lang ausgekocht, danach gewaschen und getrocknet. Bei dieser Behandlung wird eine hohe Konzentration von OH-Gruppen auf der Oberfläche des Objektträgers gebildet, die für eine optimale Bindung des Polydimethylsiloxans nötig ist. Nach dem Aufbringen des Polydimethylsiloxans aus einer 1%-igen Dichlormethanolösung wurde der Objektträger zur Aushärtung des Polydimethylsiloxans bei 360 °C zwei Stunden lang mit feuchtem Sauerstoff behandelt. Durch diese Behandlung werden Si-O-Si-Bindungen gebildet, die für die Anbindung des Polydimethylsiloxans an den Objektträger verantwortlich sind.

Die so hergestellten Monofilament-Verbundkörper wurden mit einem Lichtmikroskop MEF 4M der Firma Leica-Reichert, Wien, untersucht. Eingesetzt wurde polarisiertes Licht im Auflichtmodus bei einer 200-fachen Vergrößerung, der Polarisator war fest eingestellt. Der am Mikroskop vorhandene Interferenzkontrast-Einsatz war immer ausgeschaltet, da ansonsten die Spannungen nur unzureichend bzw. nicht erkennbar waren. Die Kalibrierung des Lichtmikroskopes wurde mit einer Auflichtkalibriervorlage der Firma Leica-Reichert durchgeführt.

Zur Auswertung wurden Bereiche aller Fasern der Probe fotografiert und die l_B - Werte mit einer Schieblehre ausgemessen. Als Ergebnis dieser Auswertung wurde der Mittelwert und die Standardabweichung des Abstandes von mindestens 60 einzelnen Spannungspunkten erhalten. Diese Werte wurden nach der in Kapitel A.2 beschriebenen Methode statistisch ausgewertet, wodurch die l'_B - Werte erhalten wurden. Diese werden als Maß für die Faser-Matrix-Haftung angegeben.

2.3 Analytische Methoden

2.3.1 Temperatur Programmierte Desorption

Die Temperatur Programmierte Desorption (TPD) bietet eine Möglichkeit, die thermische Stabilität von funktionellen Gruppen auf Kohlenstoffasern zu untersuchen.

Es wurde die Lineare TPD angewendet, bei der die Temperatur kontinuierlich mit einer bestimmten Aufheizgeschwindigkeit bis zu einer bestimmten Endtemperatur erhöht wird.

Die durch die Zersetzung der verschiedenen Oberflächengruppen entstehenden oder von der Faseroberfläche desorbierten Gase (CO, CO₂, CH₄, H₂) werden mit ND-IR-Analysatoren (nichtdispersiver Infrarotdetektor, BINOS, Fa. Fisher-Rosemount, Wessling) registriert [6, 10, 13, 14, 32, 58–60]. Man erhält nach der Auswertung die Desorptionsgeschwindigkeit der infolge thermischer Zersetzung funktioneller Gruppen oder durch Desorption entstehenden Gase in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der Form dieser Desorptionsspektren kann man auf die Art der funktionellen Gruppen schließen [6]. Durch Integration der Fläche unter der Desorptionskurve kann die Gesamtmenge der entstehenden Gase berechnet werden. Der Wert wird zur Charakterisierung bzw. zum Vergleich unterschiedlicher Fasern benutzt.

In Tabelle 2 sind die Desorptionstemperaturen und die dazugehörigen desorbierten Gase verschiedener sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen aufgeführt [6].

Man muß allerdings beachten, daß es mehrere Faktoren gibt, die eine eindeutige Zuordnung der Desorptionspeaks zu bestimmten funktionellen Gruppen erschweren. So wird die charakteristische Desorptionstemperatur einer funktionellen Gruppe durch experimentelle Faktoren wie die Aufheizgeschwindigkeit und durch chemisch-physikalische Faktoren wie die Porosität, die elektronischen Verhältnisse im aromatischen Grundgerüst, Nachbargruppen und die Art und Weise der Anbindung der funktionellen Gruppe an die Randatome (Zick-Zack- oder Lehnstuhl-Konfiguration) beeinflußt. Katalytisch aktive Substanzen, wie z. B. Alkalimetallionen, beeinträchtigen ebenfalls die genaue Zuordnung der Desorptionstemperatur zu einer funktionellen Gruppe [26, 27, 61, 62]. Bei hohen Temperaturen hat zudem das Boudouard-Gleichgewicht einen mehr oder weniger großen Einfluß auf die Desorption von CO bzw. CO₂. Aus diesen Gründen werden in Tabelle 2 nur Desorptionbereiche angegeben.

Tabelle 2: Desorptionstemperaturen verschiedener sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen.

T_{des} , °C	desorbiertes Gas	Oberflächengruppen
50–150	CO ₂	CO ₂ physikalisch adsorbiert
200–250	CO ₂	stark saure Carboxylgruppen
350–400	CO ₂	neutrale und schwach saure Gruppen mit 2 Sauerstoffatomen (z. B. Carbonylgruppen, Lactone, Lactole, Anhydride)
500–600	CO ₂	Peroxide
400–450	CO	Anhydride
600–700	CO	Phenole, Hydrochinone
800–900	CO	Carbonyle, Chinone
> 1000	CO	Pyrone, Chromene

Der schematische Aufbau der zur Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeiten von CO und CO₂ benutzten Anlage ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Bildung von Methan und Wasserstoff wurde bei der verwendeten Faser nicht beobachtet.

Die Anlage besteht aus einer Gasversorgung, einem Quarzglasreaktor, ND-IR-Analysatoren und einer Meßwerterfassung.

Das als Schutzgas verwendete Argon 4.8 mit einer vom Hersteller angegebenen Reinheit von 99,998 % (\equiv max. 1,07 μ mol/h O₂) wurde einer Gasflasche entnommen. Die Reinheit des Schutzgases reicht für die bei dieser Messung detektierten Sauerstoffmengen nicht aus; deshalb wurden zwischen der Argongasflasche und dem Quarzglasreaktor zwei Oxysorbpatronen angebracht, um den noch im Argon vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Dadurch wurde ein Sauerstoffgehalt von maximal 0,036 μ mol/h im Argongasstrom erreicht.

In den Quarzglasreaktor wurden ca. 2 g der Kohlenstoffaserverprobe eingebracht. Der Quarzglasreaktor wurde von außen mittels eines durch einen Regler gesteuerten Ofens kontrolliert aufgeheizt. Das während des Aufheizens aus dem Quarzglasreaktor ausströmende Argon kann neben CO und CO₂ noch Verunreinigungen, z. B. verschiedene aromatische und aliphatische Verbindungen sowie nicht sauerstoffhaltige Desorptionsprodukte, enthalten. Um diese zu entfernen, wurde zwischen dem Quarzglasreaktor und den ND-IR-Analysatoren ein Aromatenfilter eingebaut. An den ND-IR-Analysatoren wurde zur

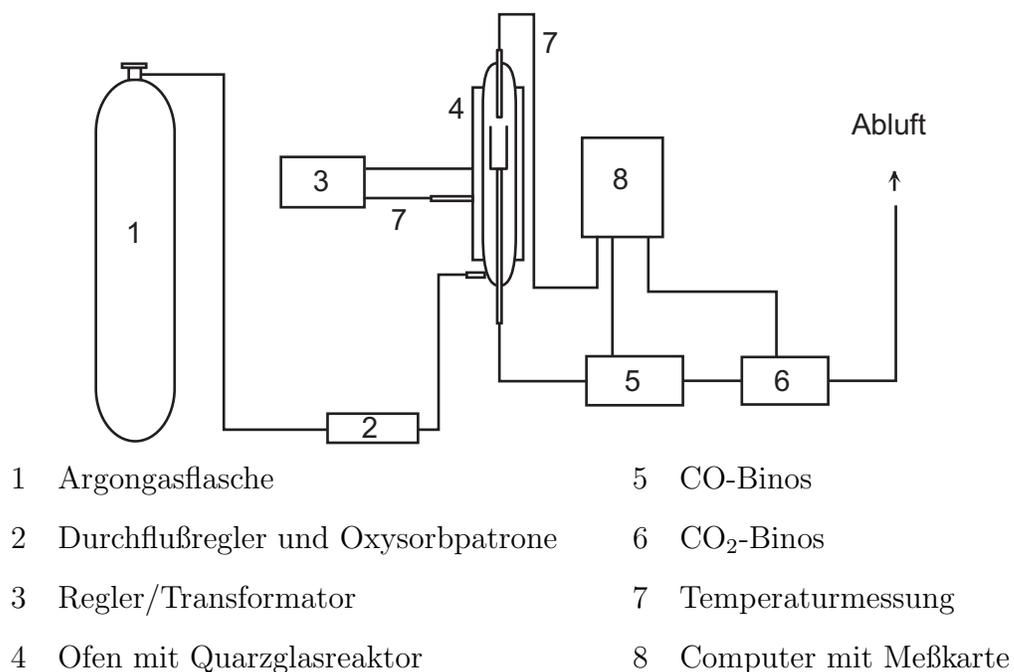


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der TPD-Apparatur.

kontinuierlichen Erfassung der angezeigten Werte ein Computer mit einer entsprechenden Meßkarte angeschlossen. Dieser registrierte auch die im Reaktor direkt über der Probe gemessene Temperatur.

Nach dem Einstellen eines Argon-Gasstromes von 8 l/h mittels Blasenähler wurde der Reaktor mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1050 °C aufgeheizt. Die Endtemperatur von 1050 °C wurde etwa 30 min konstant gehalten.

2.3.2 Bestimmung von Kontaktwinkeln

Mit spektroskopischen Methoden zur Analyse der Oberflächenchemie von Feststoffen erhält man Informationen über ein mehr oder weniger großes Oberflächenvolumen. Für physikalisch-chemische Wechselwirkungen ist jedoch die zweidimensionale Oberfläche entscheidend. Diese kann mit Hilfe von Benetzungsversuchen charakterisiert werden, entweder durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel oder, wie in vorangegangenen Arbeiten vorgeschlagen, durch Verwendung von wäßrigen Lösungen mit pH-Werten von 2-13 [6]. Solche Lösungen haben dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser [52], so daß vom pH-Wert abhängige Kontaktwinkel allein auf unterschiedliche Säure-Base-Wechselwirkungen zurückgeführt werden können [6-8].

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wurde eine Mikrowaage S3-DV (Wägegenauigkeit bis 0,1 μg) der Firma Sartorius, Göttingen verwendet. Monofilamente der Faser wurden auf ein 5 * 10 mm großes Papierplättchen aufgeklebt. Das Plättchen wurde in den Meßhaken der Mikrowaage so eingehängt, daß die Monofilamentachse senkrecht nach unten zeigte. Die darunter befindliche Meßflüssigkeit wurde mittels eines Hebezyinders mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min zunächst auf- und danach abwärts bewegt.

Beim Eintauchen des Monofilamentes in die Meßflüssigkeit tritt infolge der Benetzung der Faseroberfläche eine Gewichtszunahme auf. Wird die Faser wieder aus der Meßflüssigkeit herausgezogen, erfolgt eine weitere Gewichtszunahme. Diese Gewichtsänderungen sind der Anspring- bzw. Abreißkraft proportional [6, 10, 63, 64].

Aus dem Verhältnis von Anspring- und Abreißkraft läßt sich der Kontaktwinkel θ berechnen (Gleichung (1)):

$$\cos \theta = \frac{F_{\text{Anspring}}}{F_{\text{Abreiß}}} \quad (1)$$

Die Adhäsionsarbeit W_{SL} ergibt sich nach der Young-Dupre-Gleichung aus dem Produkt der Oberflächenspannung der Meßflüssigkeit (γ_{lv}) und dem Kosinus des Kontaktwinkels (Gleichung (2)):

$$W_{SL} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (2)$$

Die so erhaltene Adhäsionsarbeit W_{SL} setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen, dem dispersiven Anteil W_{SL}^D und dem Säure-Base-Anteil W_{SL}^{AB} , zusammen (Gleichung (3)):

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{AB} \quad (3)$$

Der dispersive Anteil der Adhäsionsarbeit läßt sich aus dem geometrischen Mittel der dispersiven Anteile der freien Oberflächenenergien des Festkörpers (γ_{sv}^D) und der Meßflüssigkeit (γ_{sl}^D) nach Gleichung (4) berechnen [63, 64].

$$W_{SL}^D = 2 \sqrt{\gamma_{sv}^D \gamma_{sl}^D} \quad (4)$$

Wenn der Säure-Base-Anteil der Adhäsionsarbeit vernachlässigbar klein ist, entspricht die Adhäsionsarbeit dem dispersiven Anteil (Gleichung (5)):

$$W_{SL} \approx W_{SL}^D \quad (5)$$

Zur Bestimmung des Säure-Base-Anteils W_{SL}^{AB} muß also der dispersive Anteil W_{SL}^D bekannt sein. Dieser kann durch Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels, wie z. B. Diiodmethan, nach Gleichung (5) bestimmt werden.

2.3.3 Mechanische Charakterisierung von Monofilamenten

Für die optimale Verstärkung eines Verbundkörpers spielen die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffaser eine entscheidende Rolle. Durch Monofilamentzugversuche wurden die Zugfestigkeit, der Zugmodul und die Zerreidehnung eines Monofilamentes mit dem Meßquerschnitt A_0 und der Meßlänge l_0 bei einachsiger, kontinuierlicher und momentfreier Zugbeanspruchung bestimmt. Die Messungen wurden nach der ASTM-Norm D3375-79 [65] durchgeführt. Zur Messung wurden jeweils mindestens 40 Proben nacheinander in eine Universalzugprfmaschine vom Typ 1114 der Firma Instron, Darmstadt, eingespannt und mit konstanter Traversengeschwindigkeit verformt. Die sich einstellende Zugkraft F wird in Abhängigkeit von der in Belastungsrichtung auftretenden totalen Probenverlngerung $\Delta l = l - l_0$ bis zum Probenbruch mit einem Schreiber registriert [1, 10].

Aus dem erhaltenen Kraft-Weg-Diagramm wurde unter Berücksichtigung des mittleren Faserquerschnitts, der Einspannlänge, der Traversengeschwindigkeit und der Schreibergeschwindigkeit das Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm erhalten, aus dem man die Zugfestigkeit, die elastische Dehnung und den Elastizitätsmodul nach Gleichung (6) berechnen kann. Gleichung (6) setzt die Gültigkeit des Hook'sche Gesetzes voraus, was bei der untersuchten Faser gegeben ist.

$$\sigma = E \epsilon \quad (6)$$

In Gleichung (6) bedeuten σ die Spannung, bei der der Bruch auftritt, ϵ ist die totale Dehnung und E der Elastizitätsmodul; er stellt die Steigung im Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm dar.

Die zur Berechnung der mechanischen Eigenschaften verwendeten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Der Faserquerschnitt A_0 wurde aus dem Metergewicht der Faserstränge aus 2000 Monofilamenten und der mittleren Faserdichte berechnet.

Tabelle 3: Parameter zur Berechnung der Nennspannungs- Totaldehnungs-Diagramme.	
Traversengeschwindigkeit, mm/min	1
Schreibergeschwindigkeit, cm/min	30
Mittlerer Faserausgangsquerschnitt A_0 , m	$7,405 \cdot 10^{-11}$
Mittlerer Faserdurchmesser d , μm	9,71
Einspannlänge l_0 , mm	30

Sprödbrechende Fasern weisen ein statistisches Versagensverhalten auf, was zu großen Schwankungen der erhaltenen Meßwerte führt. Zur Ermittlung der Ergebnisse aus den einzelnen Meßwerten wurde deshalb eine statistische Auswertung nach Weibull [66, 67], welche im Anhang A.2 beschrieben ist, durchgeführt. Der so erhaltene Weibullparameter σ_0 ist ein Maß für eine 63,2 %-ige Versagenswahrscheinlichkeit P_f der Faserprobe bei einer bestimmten Zugfestigkeit σ . Der Weibullparameter m gibt die Streuung der Meßwerte um σ_0 an (Gleichung (7)):

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = -m \sigma_0 + m \ln(\sigma) \quad \text{mit} \quad P_f = \frac{n - 0,5}{N} \quad (7)$$

Zur Auswertung wurden die Werte für die Zugfestigkeit σ aufsteigend sortiert, die einzelnen Punkte nach Gleichung (7) berechnet und in ein Diagramm eingezeichnet. Der Weibullparameter m entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden, der Normierungsfaktor σ_0 dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der y-Achse ($\sigma_0 = \sigma$).

2.3.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Bei der Thermogravimetrie wird mit Hilfe einer Thermowaage die Masse bzw. Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Mit dieser Methode wurde das Oxidationsverhalten der Faser untersucht.

Zur Bestimmung des Masseverlustes bei verschiedenen Oxidationsbehandlungen wurde eine Thermowaage auf Basis einer Mikrowaage S3-DV (Wägegenauigkeit bis $0,1 \mu\text{g}$) der Firma Sartorius, Göttingen, verwendet. Für die Aufnahme der Faserprobe mit einer Masse von 5 - 8 mg diente ein Quarzglasschälchen, welches mit einem Platindraht (Länge ca. 300 mm) am Wägebalken befestigt wurde und sich in der Hauptheizzone des Ofens befand. Als Reaktor wurde ein Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 28 mm verwendet. Während des Versuchs wurden die Temperatur direkt unter der Probe und die Massenänderung mit Hilfe eines Computers aufgezeichnet und später als Temperatur-Masseverlust-Diagramm ausgewertet.

Alle Oxidationsversuche wurden mit einem Sauerstoffgasstrom von 2 l/h und einer Aufheizgeschwindigkeit von $0,3 \text{ K/min}$ durchgeführt. Dabei wurden zwei verschiedene Arten der thermogravimetrischen Analyse angewendet:

1. Nichtisotherme Thermogravimetrie: Die Faser wurde von Raumtemperatur mit $0,3 \text{ K/min}$ auf 800°C aufgeheizt und nach dem Erreichen der Temperatur ungerregelt abgekühlt. Mit dieser Methode wurde der Beginn der Faseroxidation untersucht.
2. Quasiisotherme Thermogravimetrie: Die Faser wurde ebenfalls mit $0,3 \text{ K/min}$ bis zur jeweiligen Temperatur aufgeheizt; diese Temperatur wurde anschließend bis zu 30 h konstant gehalten. Diese Versuche dienten der Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Faser.

2.3.5 Mikroskopische und spektroskopische Methoden

2.3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zur Untersuchung der Faseroberfläche vor und nach einer Oxidation herangezogen.

Für die Messungen standen zwei verschiedene Mikroskope zur Verfügung, das Joel JSM 6300F der Firma Joel, Japan, und das LEO Gemini 1530 von LEO, Oberkochen⁴. Das LEO Gemini besitzt im Gegensatz zum Joel JSM einen Inlensdetektor, der senkrecht über der Probe angeordnet ist. Mit Hilfe dieses Detektors ist ein sehr kurzer Abstand zwischen Probe und Detektor möglich, so daß man Bilder mit einer hohen Auflösung und einer guten Tiefenschärfe erhalten kann.

Zur Erhöhung der Aufnahmequalität und zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Proben wurden diese mit einer dünnen Platinschicht bedampft, welche auf den erhaltenen Aufnahmen nicht sichtbar ist. Gold kommt zur Bedampfung dieser Proben nicht in Frage, da es aufgrund seiner Größe bei den hier verwendeten Auflösungen stark stören würde.

2.3.5.2 Rastersondenmikroskopie

Die rastersondenmikroskopischen Verfahren eignen sich hervorragend für die Untersuchung von Festkörperoberflächen. Zu diesen Methoden zählen die in dieser Arbeit verwendeten Atomic Force Microscopy (AFM, Rasterkraftmikroskopie) und Scanning Tunneling Microscopy (STM, Rastertunnelmikroskopie). Bei beiden Verfahren wird die Oberfläche zeilenweise abgetastet und man erhält orts aufgelöst Informationen über die Oberfläche bis in atomare Bereiche hinein [68–72].

Zwei besondere Vorteile dieser Methoden sind das hohe Auflösungsvermögen und die Möglichkeit, unter atmosphärischem Druck zu messen.

⁴Für die Möglichkeit zur Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen danke ich Frau Prof. Dr. Gerthsen, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine scharfe Spitze, die an einem weichen Federhebel (Cantilever) befestigt ist, mittels eines Piezoelements über die Probe geführt. Die bei den Messungen zwischen der Festkörperoberfläche und der Spitze auftretenden Kräfte führen zu einer Auslenkung des Cantilevers, die als Signal detektiert wird. Aus diesem Signal erhält man Informationen über die Morphologie der Probenoberfläche [68–72].

Für die rasterkraftmikroskopischen Messungen stand ein Rasterkraftmikroskop der Firma Scientific Instrument, Sunnyvale, Kanada, zur Verfügung. Die Basis und der Kopf der verwendeten Meßapparatur waren Eigenkonstruktionen des Instituts für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe [72]. Die Aufnahmen wurden mit einer konstanten Kraft von ungefähr 10^{-8} N durchgeführt⁵.

Im Gegensatz zur Rasterkraftmikroskopie wird bei der Rastertunnelmikroskopie zwischen der scharfen Spitze und der Probe ein Tunnelstrom gemessen, was bedeutet, daß die Probe leitfähig sein muß. Während der Messung wird die Spitze über die Probe geführt, an der ein Strom anliegt. In Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche ändert sich der zwischen der Spitze und der Probe auftretende Tunnelstrom, woraus ein Signal erzeugt wird.

Für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen im Submikrometerbereich wurde das Rastertunnelmikroskop Nanoscope II der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, eingesetzt. Gemessen wurde unter Luft mit einem konstanten Tunnelstrom von 2 nA [28, 35]⁶.

⁵Für die Durchführung der rasterkraftmikroskopischen Messungen danke ich den Mitarbeitern (besonders Herrn Yalman) des Arbeitskreises von Prof. Schimmel, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe.

⁶Für die Durchführung der rastertunnelmikroskopischen Messungen danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. W.P. Hoffman, Phillips Laboratory, Edwards Air Force Base, USA.

2.3.5.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie kann man die Art und relative Menge von funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche bestimmen.

Bestrahlt man ein Atom mit monochromatischem Licht, dessen Photonen eine höhere Energie als die Ionisierungsenergie der Elektronen des Atoms in den entsprechenden Atomorbitalen besitzen, so können diese Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen (ionisiert) werden. Dabei muß die Energie $\Delta E = E_{n'} - E_n$ mit $n \rightarrow \infty$ aufgebracht werden. Erfolgt die Ionisierung durch elektromagnetische Strahlung, so spricht man vom Photoeffekt und die resultierenden Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet [50, 73].

Nach der Ionisierung kann der Ausgangszustand z. B. durch den Sprung eines Elektrons von einer höheren Schale in die Lücke eines tieferen Energieniveaus wieder hergestellt werden. Dabei wird die Differenz der Bindungsenergien der beteiligten Schalen als Energie frei, die als Strahlung gemäß $\Delta E = h \cdot \nu$ emittiert werden kann.

Da bei einer Ionisierung die eingestrahlte Energie meistens höher ist als die zur Ionisierung benötigte Energie, kann die überschüssige Energie als kinetische Energie auf das herausgelöste Elektron übertragen werden (Gleichung (8)):

$$E_{Photon} = E_{Ionisierung} + E_{kinetisch} \quad (8)$$

Die überschüssige kinetische Energie des herausgelösten Elektrons wird detektiert und man erhält ein Photoelektronen-Spektrum mit Informationen über die Orbitalionisierungsenergien des jeweiligen Atoms.

Bei den Photoelektronenspektren unterscheidet man zwischen Photoelektronenspektren aus den äußeren Orbitalen (Photo Electron Spectroscopy, PES) und solchen aus den inneren Orbitalen (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) [50].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ESCA-Messungen an Kohlenstoffasern durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde ein AEI (Kratos) ES200B Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer mit nicht-monochromatischer Al- K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) und einem Druck von ca. $4 \cdot 10^{-8}$ Pa eingesetzt. Die Aluminiumanode wurde mit einer Spannung von 10 kV und einem Strom von 12 mA betrieben⁷.

Zur Kalibrierung der Anlage wurde vor jeder Messung die Au-4f₇-Linie (84,00 eV) und der Energieabstand der Cu-2p_{3/2}-Linie (932,70 eV) überprüft [10].

Jede Probe wurde mit einem Leitpad der Firma Merck, Bruchsal, auf einem Kupferplättchen (6 x 22 mm) fixiert. Der Durchmesser des Meßstrahls betrug ca. 6 mm, die Eindringtiefe ca. 5 - 10 nm [73]. Bei jeder Messung wurde die Oberfläche mindestens dreimal abgerastert.

Mit einem Computerprogramm wurden die Kurven unter Beachtung der Peakenergien und der Halbwertsbreiten gefittet [6, 7, 10]. Die Untergrundkorrektur wurde nach Shirley [74] durchgeführt. Das Gauss-Lorentz-Verhältnis beim Fitten wurde immer konstant auf 0,90 für den C_{1s}- bzw. 0,75 für den O_{1s}-Peak eingestellt [6, 10]. Der Anteil der Lorentzfunktion läßt sich nach $Lo = 1 - Ga$ berechnen. Aus den gefitteten Daten wurde das O_{1s} : C_{1s}-Verhältnis bestimmt, welches zum Vergleich der verschiedenen Oxidationsstufen herangezogen werden kann [6, 10]. Aus diesem Wert sind Informationen über die Zu- oder Abnahme des Sauerstoffgehaltes eines kleinen Volumens der Faseroberfläche erhältlich [6–8].

Die Peakzerlegung und die Bestimmung der jeweiligen Peakflächen erfolgte durch Zerlegung der gemessenen C_{1s}- und O_{1s}-Peaks unter Beachtung der in Tabelle 4 dargestellten funktionellen Gruppen.

⁷Für die Hilfe bei der Durchführung der XPS-Analysen in Form der Electron Spectroscopy for Chemical Analysis danke ich Herrn Dr. Halbritter, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Technik und Umwelt, Karlsruhe.

Tabelle 4: Übersicht über die funktionellen Gruppen, die bei der Zerlegung der ESCA-Spektren berücksichtigt wurden.

Spektrum	Peak-Nr.	Bindungsenergie, eV	HWHM ¹	funktionelle Gruppe
C _{1s}	1	284,6	1,2 - 1,3	aromatisch
	2	285,3	1,3 - 1,4	aliphatisch
	3	286,1	1,3 - 2,1	Ethergruppen
	4	286,4	1,3 - 2,1	Keto-Enol-Gleichgewicht
	5	287,6	1,5 - 1,7	Carbonylgruppen
	6	289,1	1,3 - 1,6	carboxylartige Gruppen
	7	290,6	1,3 - 1,6	carbonatartig gebundener C
O _{1s}	8	531,1	1,2 - 1,7	Ketone
	9	532,3	1,8 - 2,2	Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen

¹ HWHM = Halbwertsbreite des Peaks (half width at half maximum).

Der C_{1s}-Wert für den Plasmon-Peak (291,3 eV) wurde nicht berücksichtigt, da er nicht beobachtet werden konnte.

Für die Zerlegung und die Berechnung der Fläche des O_{1s}-Peaks wurden nur die Peaks der Carbonyl- und Hydroxylgruppen beachtet, da höhere Bindungsenergien nicht mehr auf chemische Bindungen, sondern auf Aufladungen zurückzuführen sind.

Alle durch die Zerlegung erhaltenen Peakflächen müssen noch durch den entsprechenden Streuquerschnitt des jeweiligen Elementes ($\delta_c = 0,25$, $\delta_o = 0,66$) dividiert werden. Durch Addition der entsprechenden Peakflächen wurde das O_{1s} : C_{1s}-Verhältnis berechnet.

2.3.5.4 Auger-Photoelektronen-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Art der auf der Faseroberfläche vorhandenen Elemente wurde neben der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie auch die Auger-Photoelektronen-Spektroskopie (AES) herangezogen.

Im Gegensatz zu den Photoelektronen entstehen die sogenannten Auger-Elektronen aus bereits ionisierten Atomen oder Molekülen. Der durch Herauslösen eines Elektrons durch ein Photon freigewordene Platz in einer inneren Atomschale kann durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder besetzt werden. Durch die dabei freiwerdende Energie kann wiederum ein anderes Elektron aus einer Atomschale herausgelöst werden, welches als Auger-Elektron bezeichnet wird [50, 73].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auger-Photoelektronen-Spektroskopie zur Bestimmung von Eisen auf der Faseroberfläche eingesetzt. Zur Aufnahme der Auger-Elektronenspektren stand ein PHI 600 der Firma Physical Electronics, Minneapolis, zur Verfügung⁸. Die Oberfläche wurde mit Sekundärelektronen dargestellt, während die Spektren mit Auger-Elektronen aufgenommen wurden. Eingesetzt wurde eine Spannung von 10 kV, ein Strom von 100 nA und ein Strahldurchmesser von ca. 25 nm.

Zur Bestimmung der Eisenverteilung der mit NMP imprägnierten Faser stand zusätzlich ein PHI 680 derselben Firma zur Verfügung. Mit diesem kann aufgrund der Erzeugung des Elektronenstrahls mittels Feldemission eine höhere Strahldichte und ein Strahldurchmesser von 20 nm erreicht werden. Durch die Detektion mittels Channelplates wird die Intensität bei diesem Gerät um das 10-fache erhöht, wodurch auch kleinste Eisenmengen auf der Faseroberfläche bestimmt werden können.

⁸Für die Durchführung dieser Messungen danke ich Herrn E. Nold vom Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Technik und Umwelt, Karlsruhe.

3 Ergebnisse

3.1 Reinigung der Faser

Bei Untersuchungen der Oberfläche der P120-Faser mittels Rasterelektronen-, Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (siehe Kapitel 3.3.1-3.3.3) wurden nur unscharfe Aufnahmen erhalten, die für eine Kohlenstofffaser untypisch sind [28, 35, 72]. Außerdem sind mittels Rasterelektronenmikroskopie auf der Faseroberfläche Bereiche mit schwarzen Flecken zu erkennen (siehe Kapitel 3.3.1). Daraus mußte gefolgert werden, daß die Faseroberfläche entgegen den Angaben des Herstellers verunreinigt oder sogar geschichtet ist.

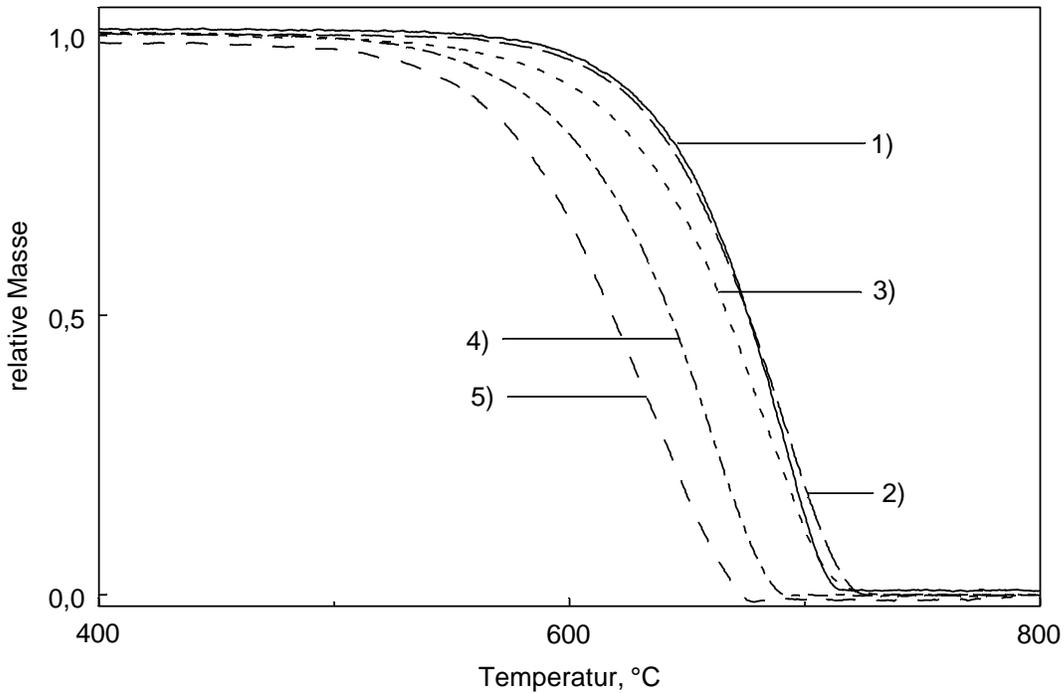


Abbildung 6: Relativer Masseverlust der P120-Faser in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Reinigungen; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; (1) P120; (2) P120 im Ultra-Hoch-Vakuum ausgeheizt; (3) P120 mit Wasser extrahiert; (4) P120 mit NMP extrahiert; (5) P120 mit Dichlormethan extrahiert (P120*).

Es wurden Versuche zur Reinigung der Faseroberfläche mittels Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Das Ergebnis der Reinigung wurde mit Hilfe von Oxidationsstudien und der Bestimmung von Oberflächengruppen mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis untersucht.

Die Oxidationsuntersuchungen wurden in einer Thermowaage bei konstantem Temperaturanstieg von 0,3 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Sie zeigt die relative Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Ausheizen im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) und die Extraktion mit Wasser haben keinen signifikanten Effekt auf die Reaktivität der Faser. Die größte Änderung der Reaktivität und des Sauerstoffgehaltes der Faser wird mit Dichlormethan als Lösungsmittel erreicht. Es ist überraschend, daß bei dieser Extraktion die Temperatur der beginnenden Faseroxidation um mehr als 60 K zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Damit ist ausgeschlossen, daß es sich bei der Verunreinigung um eine rein organische Substanz handelt.

Außerdem wurden die gereinigten Fasern mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis untersucht (Abbildung 7). Die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 2.3.5.3 beschrieben.

Bei der extraktiven Reinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln hat Wasser mit einem $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis von 0,097 den kleinsten und Dichlormethan mit einem $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis von 0,0482 den größten Effekt auf das $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis. Dadurch werden die Ergebnisse der Oxidationsstudien bestätigt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Peakzerlegung der ESCA-Spektren für verschiedene Reinigungsmethoden (siehe Abbildung 7).

Faserbehandlung	$O_{1s}:C_{1s}$	$C_{ar}, \%$	$C_{alk}, \%$	COR, %	$R_2C=O, \%$	COOR, %
1	0,1557	51,76	27,40	12,64	4,79	3,41
2	0,1027	63,48	23,22	8,05	4,20	1,04
3	0,0970	64,57	8,21	19,54	4,75	2,93
4	0,0862	46,25	19,57	27,33	3,70	3,15
5	0,0482	76,36	9,15	11,31	3,18	0,00

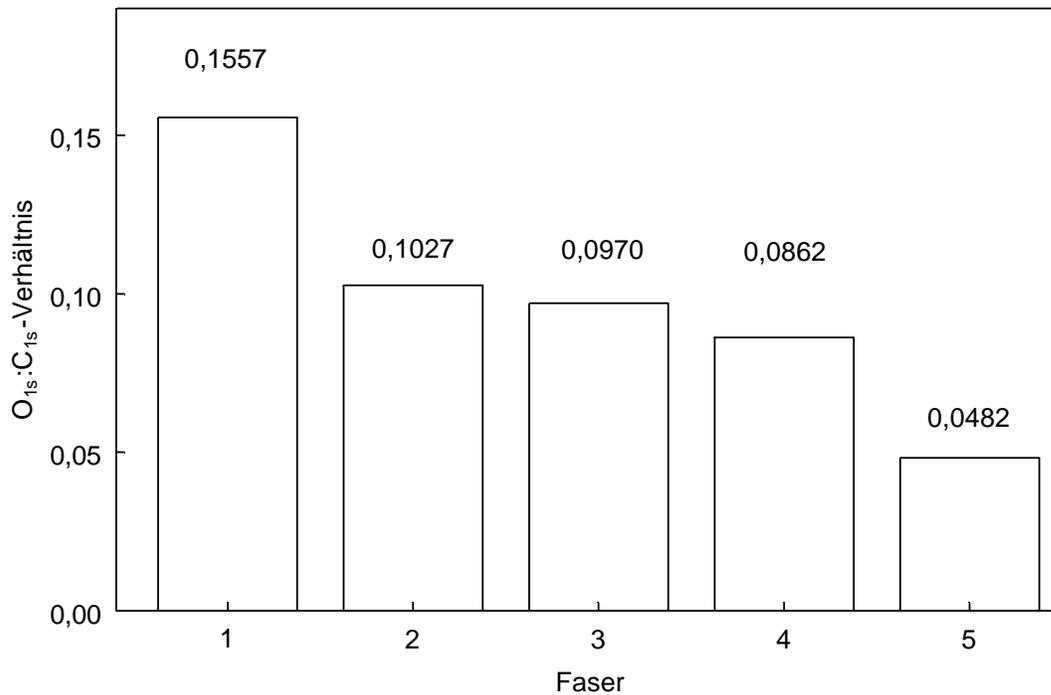


Abbildung 7: O_{1s}:C_{1s}-Verhältnis aus den ESCA-Untersuchungen der P120-Faser in Abhängigkeit von der Reinigungsmethode (1) P120; (2) P120 im UHV ausgeheizt; (3) P120 mit Wasser extrahiert; (4) P120 mit NMP extrahiert; (5) P120 mit CH₂Cl₂ extrahiert (P120*).

Ein genaueres Bild liefert die Darstellung der Einzelergebnisse der C_{1s}-Peakzerlegung, die in Tabelle 5 dargestellt sind. Da durch die O_{1s}-Peakzerlegung nur die Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppen erfaßt werden können und die Aussage dieses Verhältnisses keine neuen Erkenntnisse ergibt, wurde auf die Darstellung der Ergebnisse der O_{1s}-Peakzerlegung verzichtet.

Anhand der in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse kann man erkennen, daß die Extraktion mit Dichlormethan zu einer Zunahme der Konzentration an aromatischen und zu einer Abnahme der Konzentration von aliphatischen Oberflächengruppen führt. Aus dem Ergebnis läßt sich ableiten, daß die Verunreinigung der Faser aliphatische Bestandteile enthält. Präparative Extraktionsversuche mit Dichlormethan wurden mit Ansätzen von bis zu 50 g Faser durchgeführt. Beim Eindampfen des Lösungsmittels wurde in keinem Fall ein Rückstand erhalten. Der aliphatische Anteil und die Oxidationsinhibierung durch die Verunreinigung könnten auf ein Polysiloxan hinweisen, welches vom Hersteller zur besseren Handhabung der Fasern eingesetzt wird. Hierdurch ließe sich die starke Inhibierung der Oxidation erklären. Die Tatsache, daß kein Destillationsrückstand erhalten

werden konnte, ist kein Widerspruch zu dieser Vermutung, da ein Siloxan bei der Verdampfung des Lösungsmittels mit der Oberfläche des Glaskolbens reagieren kann.

Sämtliche Versuche, mit spektroskopischen Methoden die Verunreinigung nachzuweisen, waren mit Ausnahme der Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Abnahme des aliphatischen Anteils durch die Reinigung) nicht erfolgreich.

3.2 Oxidationen

3.2.1 Nichtisotherm

Wie im vorangehenden Kapitel gezeigt wurde, konnten im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Oberflächenmorphologie Verunreinigungen auf der Faseroberfläche festgestellt werden, die sich auf das Oxidationsverhalten der Faser auswirken.

Die Ergebnisse zur katalysierten Oxidation der P120-Faser sind in Abbildung 8 wiedergegeben. Sie zeigen die relative Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur für die P120-Faser sowie für die P120-Faser nach einer Imprägnierung mit unterschiedlichen Ferrocenkonzentrationen in Dichlormethan (Abbildung 8(a)) und in NMP (Abbildung 8(b)).

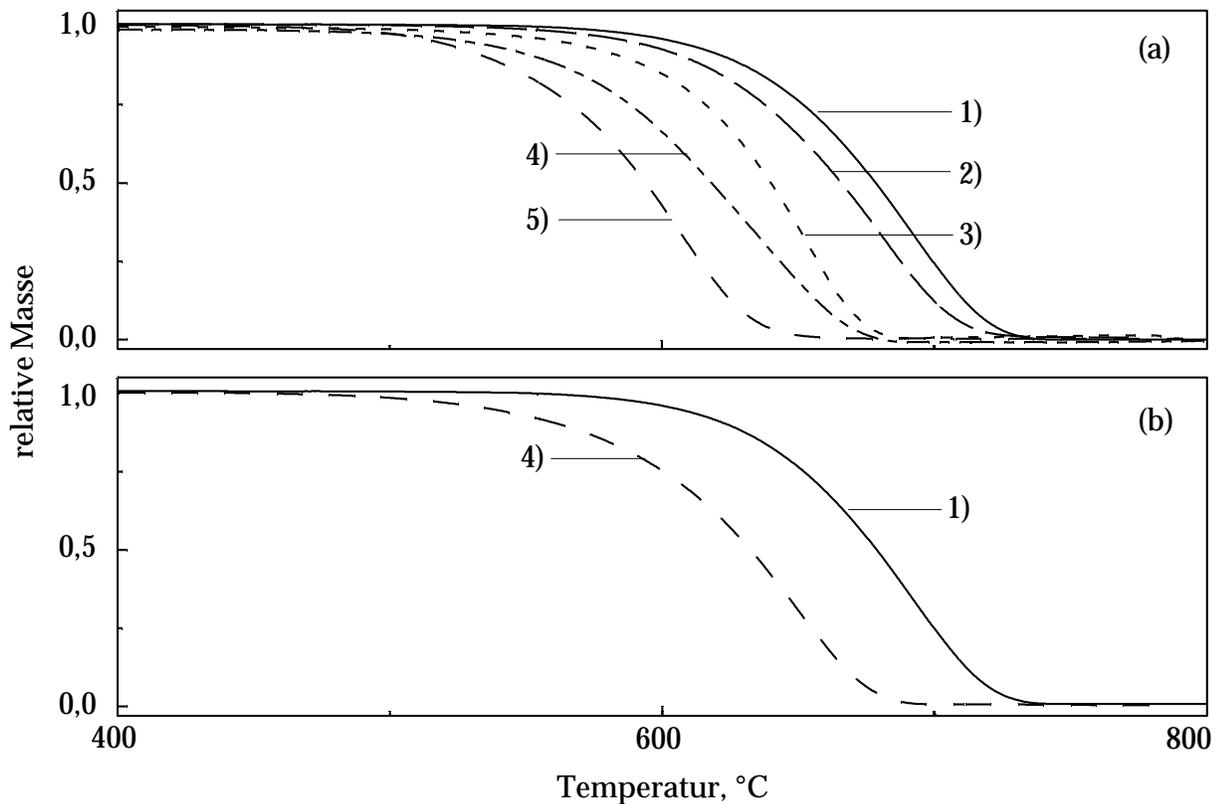


Abbildung 8: Relativer Masseverlust der P120-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Temperatur; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; (a) Imprägnierung mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel; (b) Imprägnierung mit NMP als Lösungsmittel; (1) P120, (2) P120 mit $0,002 \text{ mol/l}$ Ferrocen, (3) P120 mit $0,005 \text{ mol/l}$ Ferrocen, (4) P120 mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen, (5) P120 mit $0,025 \text{ mol/l}$ Ferrocen.

In Abbildung 8(a) ist ein starker Einfluß der Ferrocenkonzentration auf das Oxidationsverhalten der Faser bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel zu erkennen. Mit NMP als Lösungsmittel und einer Ferrocenkonzentration von 0,01 mol/l ist zwar eine deutliche Verschiebung der Abbrandtemperatur zu niedrigeren Temperaturen zu erkennen, sie ist jedoch etwas schwächer als im Falle von Dichlormethan bei gleicher Ferrocenkonzentration (Abbildung 8(b)). Die geringere katalytische Wirkung nach einer Imprägnierung mit NMP als Lösungsmittel könnte darauf zurückgeführt werden, daß bei der Imprägnierung mit Dichlormethan ein höherer Anteil an Verunreinigungen entfernt wurde. Es wird nachfolgend gezeigt, daß eine Imprägnierung der gereinigten Faser mit NMP als Lösungsmittel zu einer stärkeren katalytischen Aktivität führt.

Die Ergebnisse analoger Studien zum Oxidationsverhalten der P120*-Faser sind in Abbildung 9 dargestellt.

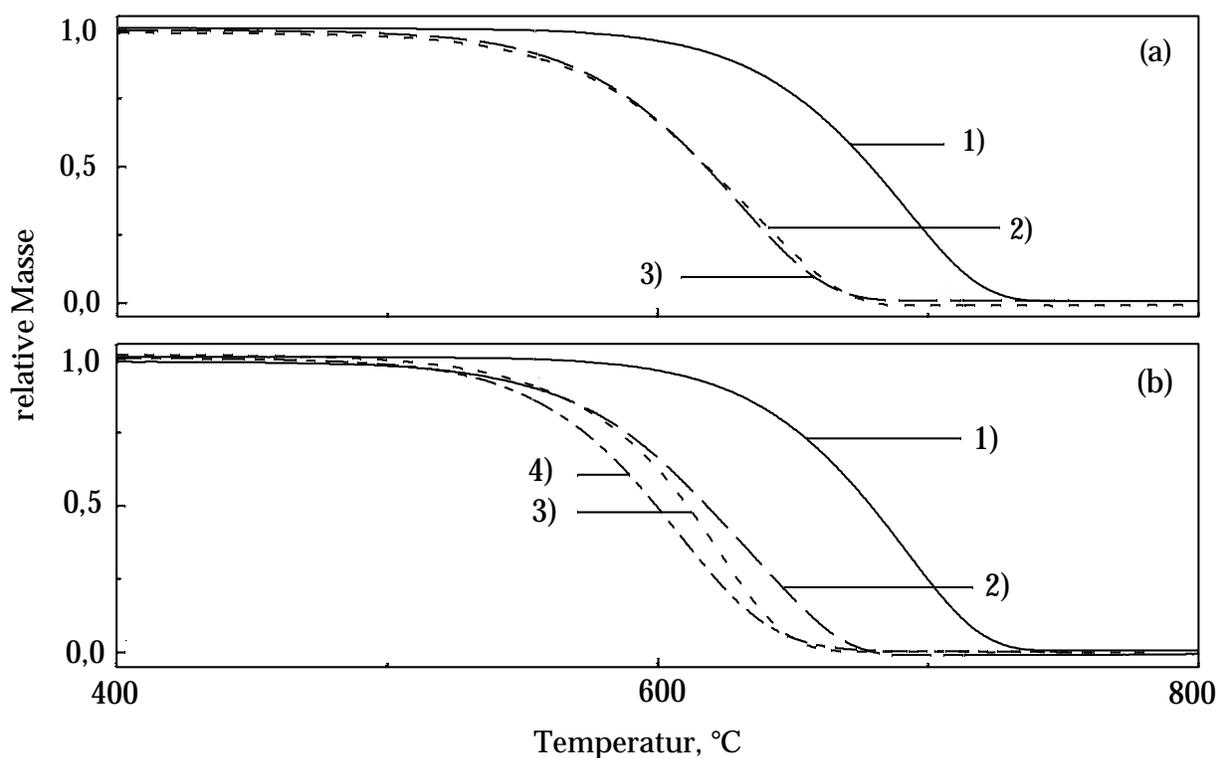


Abbildung 9: Relativer Masseverlust der P120-Faser und der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Temperatur; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; (a) Imprägnierung mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel; (b) Imprägnierung mit NMP als Lösungsmittel; (1) P120, (2) P120*, (3) P120* mit 0,01 mol/l Ferrocen, (4) P120* mit 0,025 mol/l Ferrocen.

Aus Abbildung 9(a) folgt, daß eine Imprägnierung der P120*-Faser mit Ferrocen unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel nicht zu einer beschleunigten Oxidation führt. Ein katalytischer Effekt wird aber unter Verwendung von NMP als Lösungsmittel erzielt, wie sich aus Abbildung 9(b) ersehen läßt. Sie zeigt zudem, daß bei einer Erhöhung der Ferrocenkonzentration die Oxidation beschleunigt wird. Die Gründe hierfür werden später an Hand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Augerspektren, die die Ferrocenverteilung auf der Faseroberfläche zeigen, diskutiert.

Das Überraschende an den Ergebnissen, insbesondere von Abbildung 9 ist, daß mit Ferrocen eine katalytische Aktivität erzielt wird, und daß die Ferrocenkonzentration der Imprägnierlösung zudem einen Einfluß auf die katalytische Aktivität aufweist. Reines Ferrocen, in das Quarzglasschälchen der Thermowaage eingewogen, sublimiert im Sauerstoffgasstrom bei Temperaturen über 70°C , wie in Abbildung 10 gezeigt ist. Aufgrund seiner Oxidationsstabilität ist außerdem davon auszugehen, daß Ferrocen bei diesen Temperaturen noch nicht von Sauerstoff oxidiert wird.

Es wurden deshalb Versuche zur katalysierten Oxidation der Fasern durchgeführt, wobei die imprägnierten Fasern zunächst bei Raumtemperatur eine Stunde mit Ozon behandelt wurden. Ozon ist im Gegensatz zu Sauerstoff in der Lage, Ferrocen bei tiefen Temperaturen zu oxidieren. Dies wurde durch Versuche mit einer dünnen Schicht von Ferrocen auf einem Glasplättchen gezeigt. Das Ferrocen färbte sich durch eine einstündige Ozonbehandlung braun, was einer Oxidation des Ferrocens entspricht. Als Reaktionsprodukte entstehen Polymere aus den Cyclopentadienylringen und Eisenoxide [46–48].

Die Ergebnisse der Oxidationsuntersuchungen mit entsprechend vorbehandelten Fasern sind in Abbildung 10 wiedergegeben.

Diese Ergebnisse entsprechen weitgehend denen aus Abbildung 9(b). Das bedeutet, daß das Ferrocen auf der Faseroberfläche auch ohne Voroxidation mit Ozon bis zu Temperaturen von nahezu 500°C , bei denen die Faseroxidation mit Sauerstoff einsetzt, verbleibt.

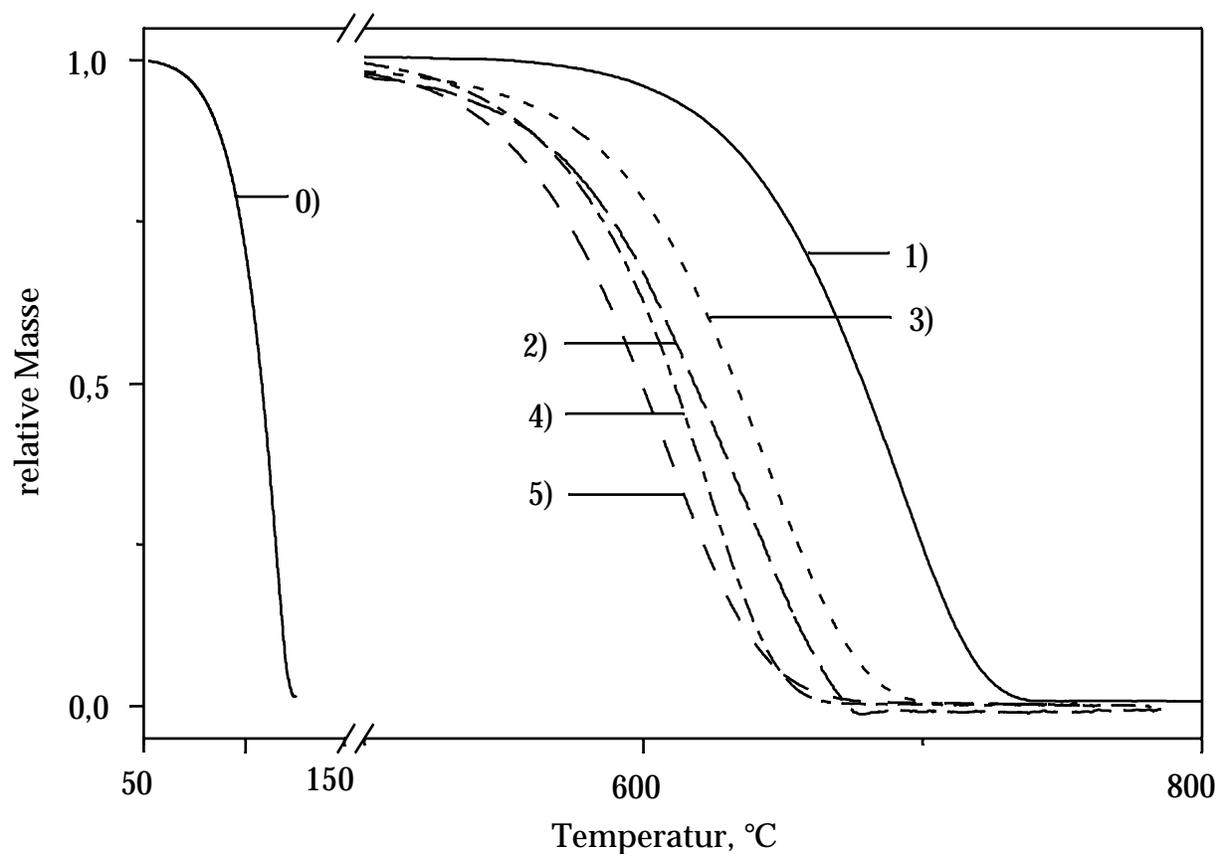


Abbildung 10: Relativer Masseverlust der P120-Faser sowie der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen nach einer 1-stündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Temperatur; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; NMP als Lösungsmittel für Ferrocen; (0) reines Ferrocen, (1) P120, (2) P120*, (3) P120* mit $0,005 \text{ mol/l}$ Ferrocen, (4) P120* mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen, (5) P120* mit $0,025 \text{ mol/l}$ Ferrocen.

3.2.2 Quasiisotherm

Zur Bestimmung der nichtkatalysierten Oxidation wurden bei verschiedenen Temperaturen thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug wie bei den nichtisothermen Experimenten 0,3 K/min.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der P120*-Faser ohne Imprägnierung mit Ferrocen sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Oxidationstemperatur wurde von 450 °C stufenweise auf 500 °C erhöht, wodurch der Beginn der Oxidation festgestellt wurde.

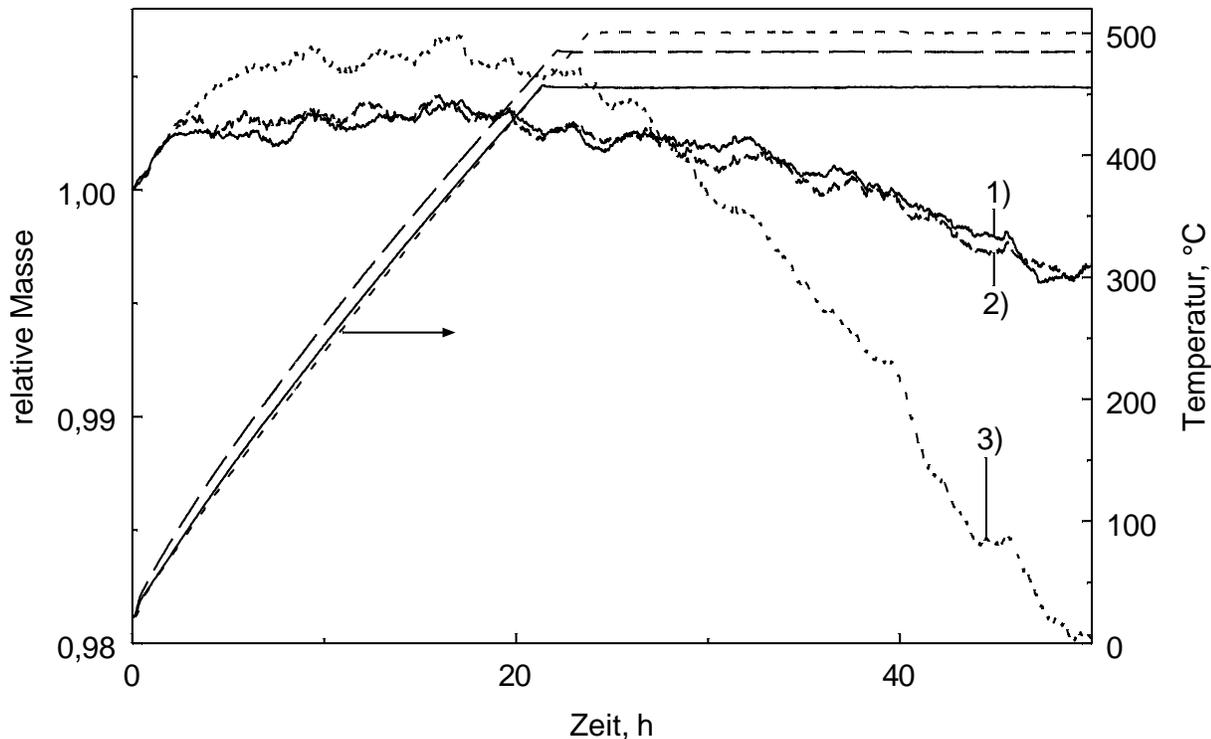


Abbildung 11: Relativer Masseverlust der P120*-Faser ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Reaktionstemperaturen; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; (1) P120*, Temperatur = 450 °C; (2) P120*, Temperatur = 485 °C; (3) P120*, Temperatur = 500 °C.

Die Ergebnisse der Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und 485 °C sind nahezu identisch; der gesamte Masseverlust beträgt bei beiden Versuchen nur 0,64 %. Die Oxidation ist bei diesen Temperaturen also noch sehr gering und der Fehler bei der Messung ist in diesem Bereich größer als der meßbare Masseverlust.

Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur auf 500 °C führt dagegen zu einem Masseverlust von 2,50 %, was auf eine beginnende, stärkere Oxidation der P120*-Faser bei dieser Temperatur schließen läßt.

Die nichtisothermen Untersuchungen zeigen bei einer katalysierten Oxidation eine bei etwa 450 °C einsetzende Oxidation der Faser. Bei dieser Temperatur wurde deshalb die katalysierte Oxidation der Faser genauer untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen der P120-Faser bei 450 °C mit und ohne Ferrocen sind in Abbildung 12 dargestellt.

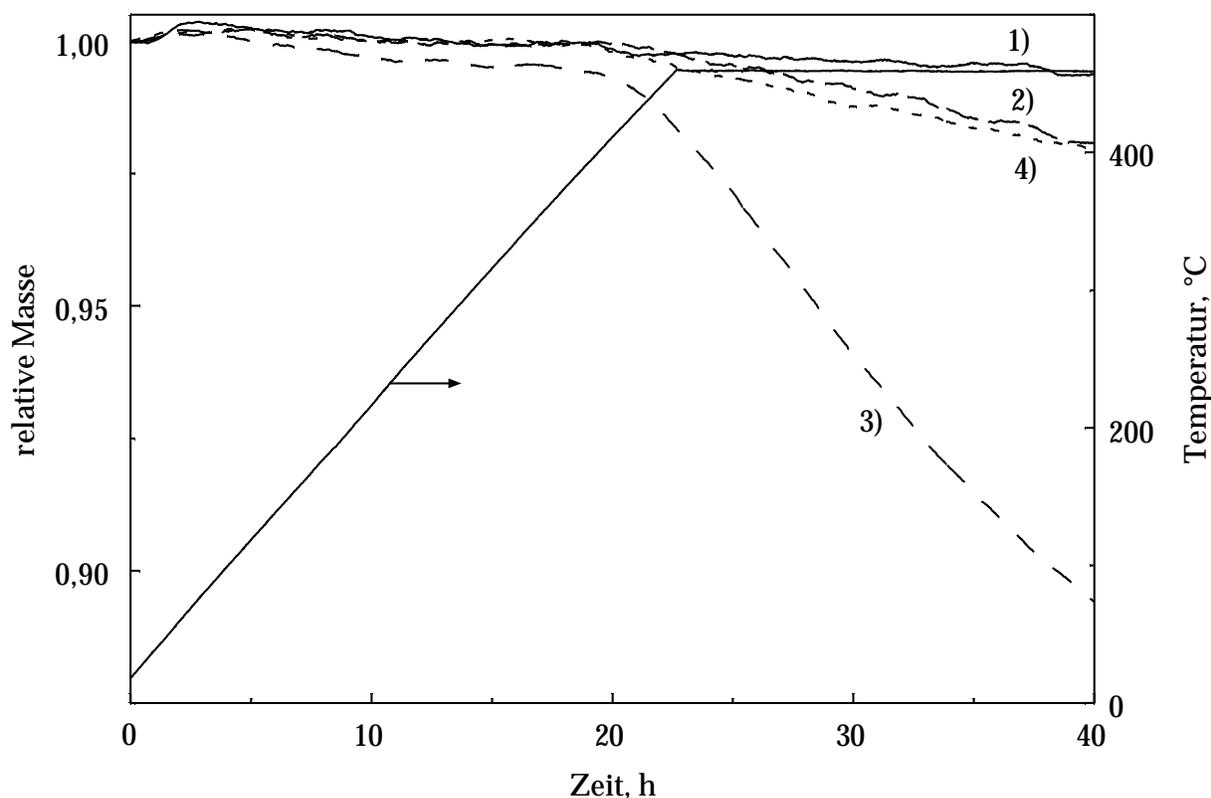


Abbildung 12: Relativer Masseverlust der P120-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Temperatur = 450 °C; (1) P120, (2) P120 mit 0,005 mol/l Ferrocen in CH_2Cl_2 imprägniert, (3) P120 mit 0,01 mol/l Ferrocen in CH_2Cl_2 imprägniert, (4) P120 mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägniert.

Die P120-Faser zeigt, wie die P120*-Faser, bei einer Haltezeit von 20 h einen kaum meßbaren Masseverlust. Dies bedeutet, daß diese Faser bei 450 °C mit Sauerstoff ebenfalls nicht in meßbarem Umfang reagiert. Imprägniert man die P120-Faser mit 0,005 mol/l Ferrocen in Dichlormethan oder mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP, so ist ein Masseverlust von ca. 2 % meßbar. Eine Verdopplung der Ferrocenkonzentration bei Verwendung von Dichlormethan

als Lösungsmittel führt zu einem starken Anstieg des Masseverlustes auf ca. 11 %. Der katalytische Effekt ist also ab einer Konzentration von 0,005 mol/l Ferrocen in Dichlormethan deutlich sichtbar, während bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel selbst bei einer Ferrocenkonzentration von 0,01 mol/l nur ein geringer Masseverlust feststellbar ist.

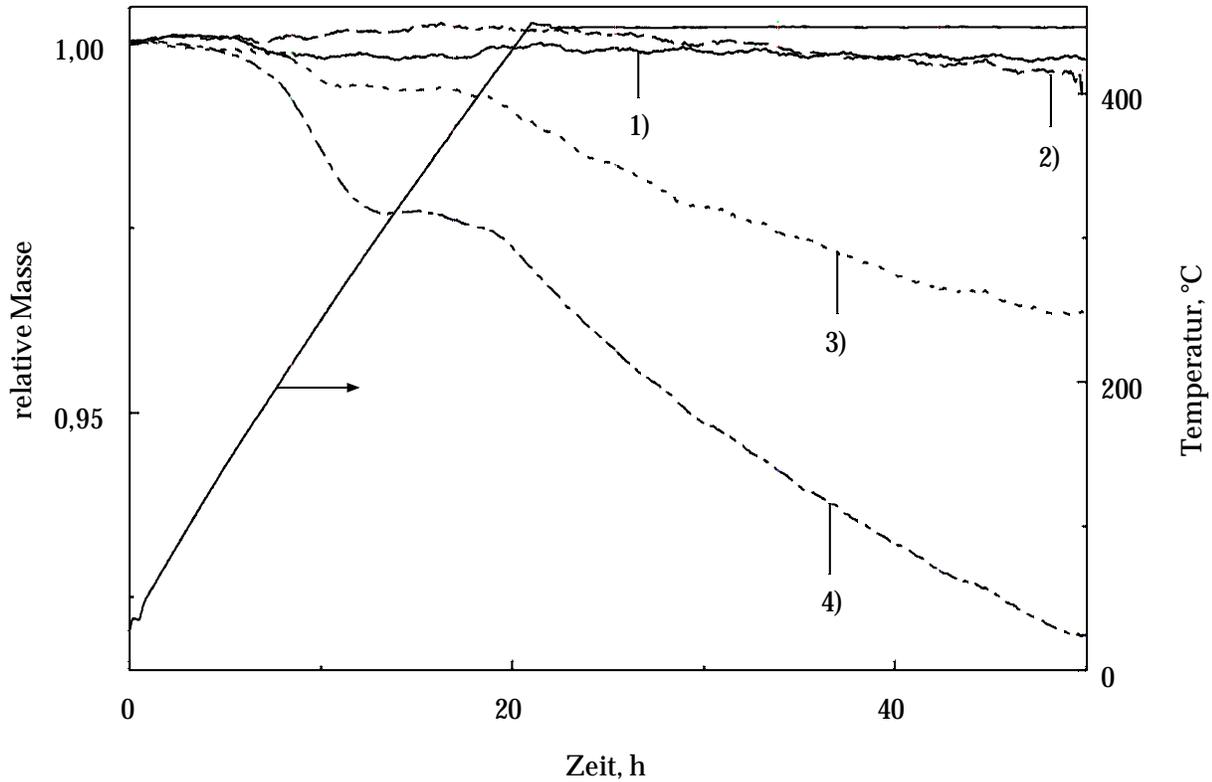


Abbildung 13: Relativer Masseverlust der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Temperatur = 450 °C ; (1) P120*, (2) P120* mit 0,01 mol/l Ferrocen in CH_2Cl_2 imprägniert, (3) P120* mit 0,005 mol/l Ferrocen in NMP imprägniert, (4) P120* mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägniert.

Die Ergebnisse der analogen Untersuchungen mit der P120*-Faser sind in Abbildung 13 aufgeführt. Die P120*-Faser zeigt bis zu einer Haltezeit von 30 h keinen Masseverlust. Ein ähnliches Ergebnis liefert die mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierte P120*-Faser. Auch hier liegt der meßbare Masseverlust im Rahmen des Meßfehlers. Dies steht im Widerspruch zur P120-Faser, bei der mit Dichlormethan als Lösungsmittel eine deutliche katalytische Aktivität bei dieser Ferrocenkonzentration feststellbar war. Bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel für Ferrocen ist ab einer Ferrocenkonzentration

von 0,005 mol/l aufgrund eines Masseverlustes von 3 % ein deutlicher katalytischer Effekt feststellbar. Der katalytische Effekt erhöht sich mit steigender Ferrocenkonzentration bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel. Weiterhin ist bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel im Bereich von 120 °C bis 300 °C ein zusätzlicher Masseverlust feststellbar. Dieser Masseverlust tritt nicht auf, wenn die Faser nur mit NMP (ohne Ferrocen) imprägniert wird. Ein Einfluß von NMP, z. B. durch unvollständiges Verdampfen nach der Imprägnierung, kann daher ausgeschlossen werden.

Wie im Fall der nichtisothermen Untersuchungen wurde die Oxidation von imprägnierten Fasern untersucht, die bei Raumtemperatur mit Ozon vorbehandelt wurden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 wiedergegeben. Sie zeigen, daß eine Vorbehandlung mit Ozon zu einer Verringerung der Oxidation führt. Sie zeigen außerdem, daß der Masseverlust in der Aufheizphase im Bereich von 120 °C bis 300 °C durch die Ozonbehandlung drastisch vermindert ist. Daraus kann man schließen, daß bei Verwendung von NMP ein Teil des Ferrocens absublimiert, aber immer noch genügend auf der Faseroberfläche zurückbleibt.

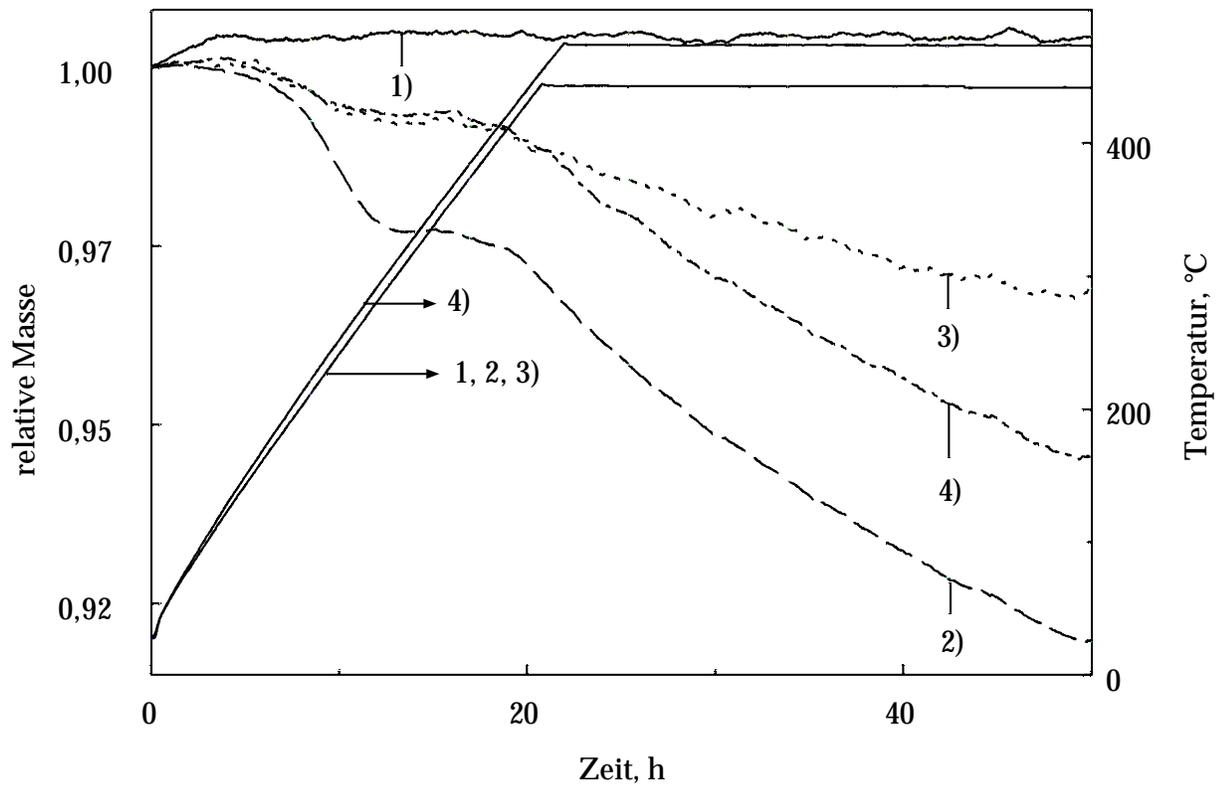


Abbildung 14: Relativer Masseverlust der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Temperatur; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; NMP als Lösungsmittel; Temperatur = 450°C (1-3) bzw. 475°C ((4)); (1) P120*, (2) P120* mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen in NMP imprägniert, (3) P120* mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen in NMP imprägniert nach einer 1-stündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur, (4) P120* mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen in NMP imprägniert nach einer 1-stündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur.

3.3 Oberflächenmorphologie

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden die Effekte der Reinigung der P120-Faser (Abbildungen 15 und 16), der Imprägnierung der Faseroberfläche mit Lösungen von Ferrocen in Dichlormethan und in NMP (Abbildung 17), der Oxidation der P120*-Faser (Abbildung 18), der Oxidation der P120*-Faser mit Ferrocen bei 450 °C und verschiedenen Zeiten (Abbildung 19) bzw. verschiedenen Temperaturen (Abbildung 20), sowie der Stabilisierung des Ferrocens vor der Oxidation durch eine Ozonbehandlung (Abbildung 21) untersucht.

Die Bilder 15(a) - 15(d) zeigen eine Bruchfläche der P120-Faser (Abbildung 15(a)), sowie die Mantelfläche in verschiedenen Vergrößerungen (Abbildungen 15(b) - 15(d)). Die Aufnahme der Bruchfläche läßt eine Radialstruktur erkennen, die für Fasern auf Basis von Polyaromatenmesophasenpech typisch ist [11, 30, 32, 38–40, 75–77]. Trotz dieser ausgeprägten Radialstruktur ist davon auszugehen, daß die Schichten an der Faseroberfläche parallel zu dieser orientiert sind [11, 30, 32, 38–40, 75–77]. Die Mantelfläche läßt bei geringer Vergrößerung (Abbildung 15(b)) partikelartige Ablagerungen erkennen, bei höheren Vergrößerungen (Abbildungen 15(c) und 15(d)) sind zusätzlich filamentartige Strukturen zu beobachten. Auffällig sind weiterhin die schwarzen Bereiche auf der Faseroberfläche, die wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

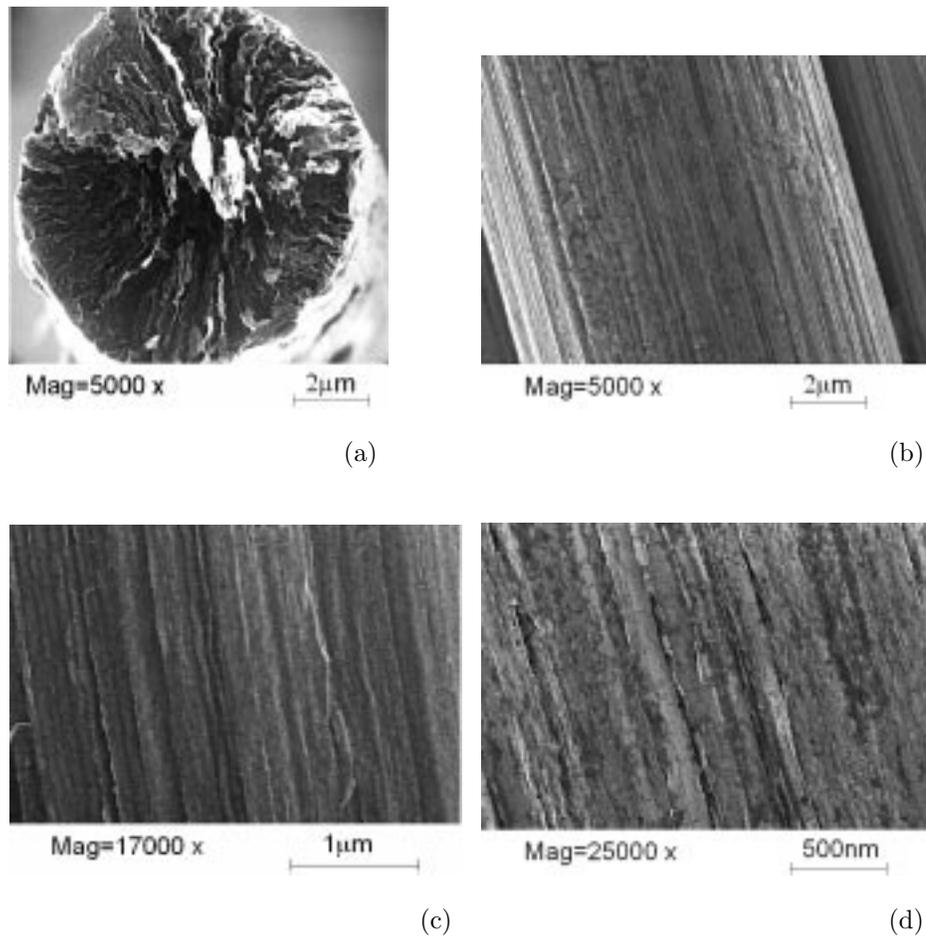


Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer P120-Faser. (a) Aufnahme einer Bruchfläche (5000-fache Vergrößerung); (b)-(d) Aufnahmen der Mantelfläche: (b) 5000-fache Vergrößerung, (c) 17000-fache Vergrößerung und (d) 25000-fache Vergrößerung.

Zur Dokumentation des Effektes einer Reinigung der P120-Faser mit Dichlormethan sind in Abbildung 16 Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt.

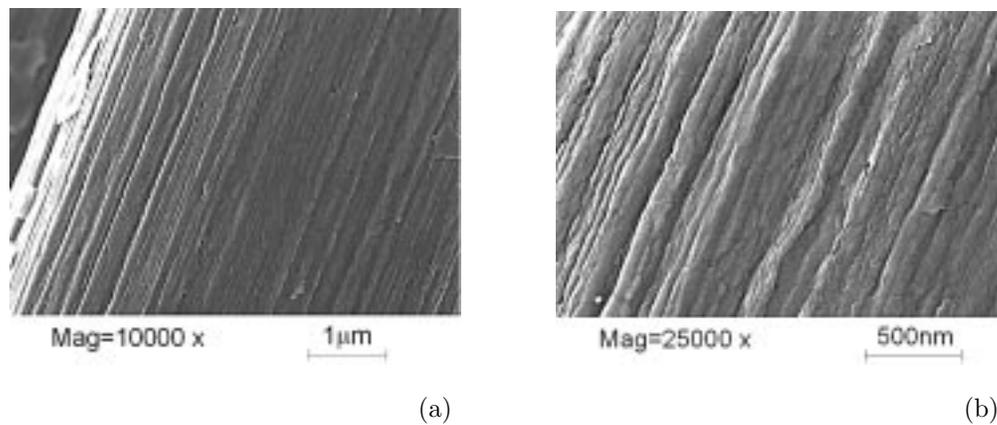


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser. (a) 10000-fache Vergrößerung und (b) 25000-fache Vergrößerung.

Es lassen sich in Abbildung 16(a) noch vereinzelt Ablagerungen von Teilchen erkennen. Die filamentartigen Ablagerungen sind jedoch nicht mehr zu beobachten, die Oberfläche erscheint insgesamt wesentlich glatter; auch die schwarzen Bereiche sind nicht mehr zu beobachten.

Eine Imprägnierung der Faseroberfläche mit Ferrocen zeigt einen starken Einfluß des Lösungsmittels (Abbildung 17). Bei Verwendung von Dichlormethan (Abbildung 17(a)) ist die Oberfläche mit Kügelchen (Durchmesser ca. 20 - 70 nm) gleichmäßig bedeckt. Verwendet man die gleiche Ferrocenkonzentration von 0,01 mol/l, jedoch NMP als Lösungsmittel (Abbildung 17(b)), so läßt sich näherungsweise keine Veränderung der Faseroberfläche zu der vor einer Imprägnierung (Abbildung 16) erkennen. Das gleiche Ergebnis erhält man auch im Falle von Dichlormethan, wenn die Ferrocenkonzentration auf 0,005 mol/l verringert wird.

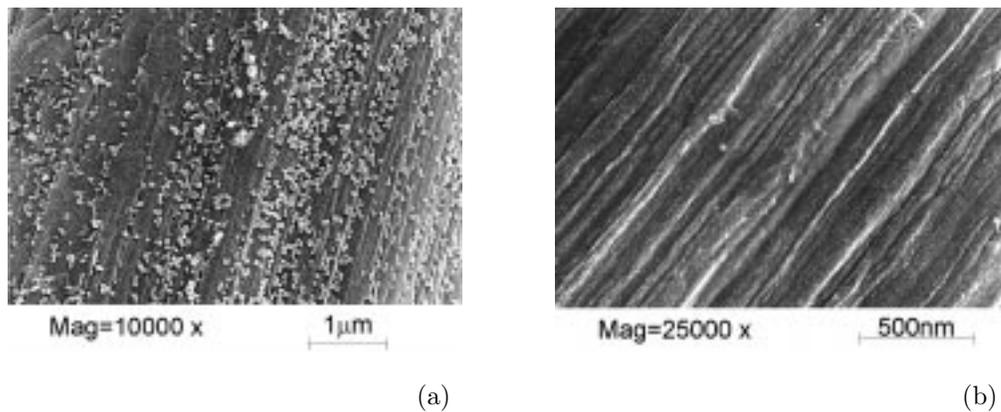


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser nach der Imprägnierung mit 0,01 mol/l Ferrocen in verschiedenen Lösungsmitteln. (a) CH_2Cl_2 , 10000-fache Vergrößerung und (b) NMP, 25000-fache Vergrößerung.

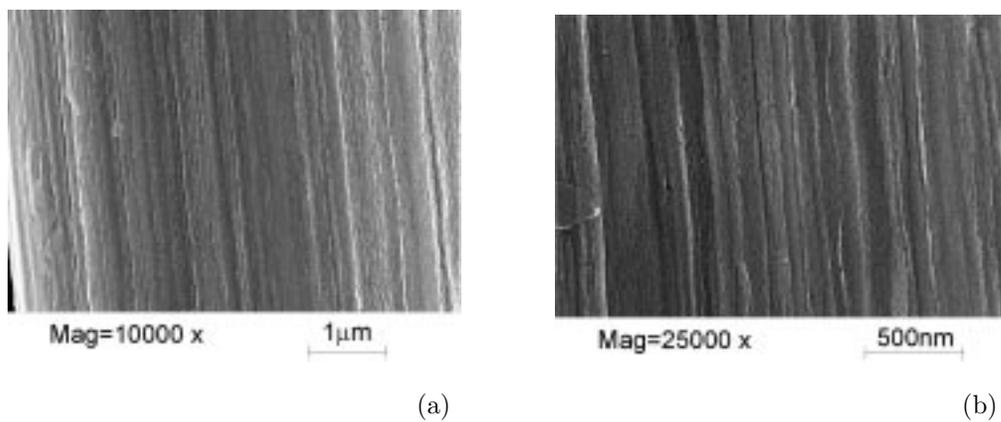


Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 20 h; (a) 10000-fache Vergrößerung, (b) 25000-fache Vergrößerung.

Die Oxidation der P120*-Faser bei 450 °C ließ bis zu einer Haltezeit von 30 h keine Massenänderung erkennen. Aufnahmen der Mantelfläche nach einer 20-stündigen Sauerstoffoxidation sind in Abbildung 18 wiedergegeben.

Bei höherer Vergrößerung läßt sich im Vergleich zur P120*-Faser vor der Oxidation eine minimale Aufrauhung der Faseroberfläche im Nanobereich feststellen. Die Faser wird also nur schwach angegriffen, was den geringen Masseverlust erklärt.

Eine Oxidation der P120*-Faser nach einer Imprägnierung mit Ferrocen (0,01 mol/l Ferrocen in NMP) führt zu drastischen Änderungen der Oberflächenmorphologie.

Nach einer ebenfalls 20-stündigen Sauerstoffoxidation bei 450 °C (Abbildung 19(d)) läßt sich eine ausgeprägte Fibrillarstruktur erkennen. Man kann vermuten, daß die Oberflächenschicht der Faser, die parallel zur Faseroberfläche verläuft, fast völlig abgetragen wurde. Nach einer 5-stündigen Sauerstoffoxidation (Abbildung 19(c)) ist die ursprüngliche Struktur der Faseroberfläche noch erkennbar; es resultiert ein Masseverlust von 4,8 % (Abbildung 13). Dieser Masseverlust ist für die angestrebte Aktivierung der Faseroberfläche ohne deren Schwächung zu hoch.

Nach einer Oxidationsdauer von 30 min läßt sich bei geringer Vergrößerung eine besonders homogene Oberflächenstruktur (Abbildung 19(a)) beobachten, bei höherer Vergrößerung (Abbildung 19(b)) zeigt sich dagegen eine minimale Aufmürbung der Faseroberfläche im Nanobereich. Diese Oberflächenstruktur ist vergleichbar derjenigen, die sich nach einer 20-stündigen Oxidation der P120*-Faser ohne Ferrocen (Abbildung 18) ergibt.

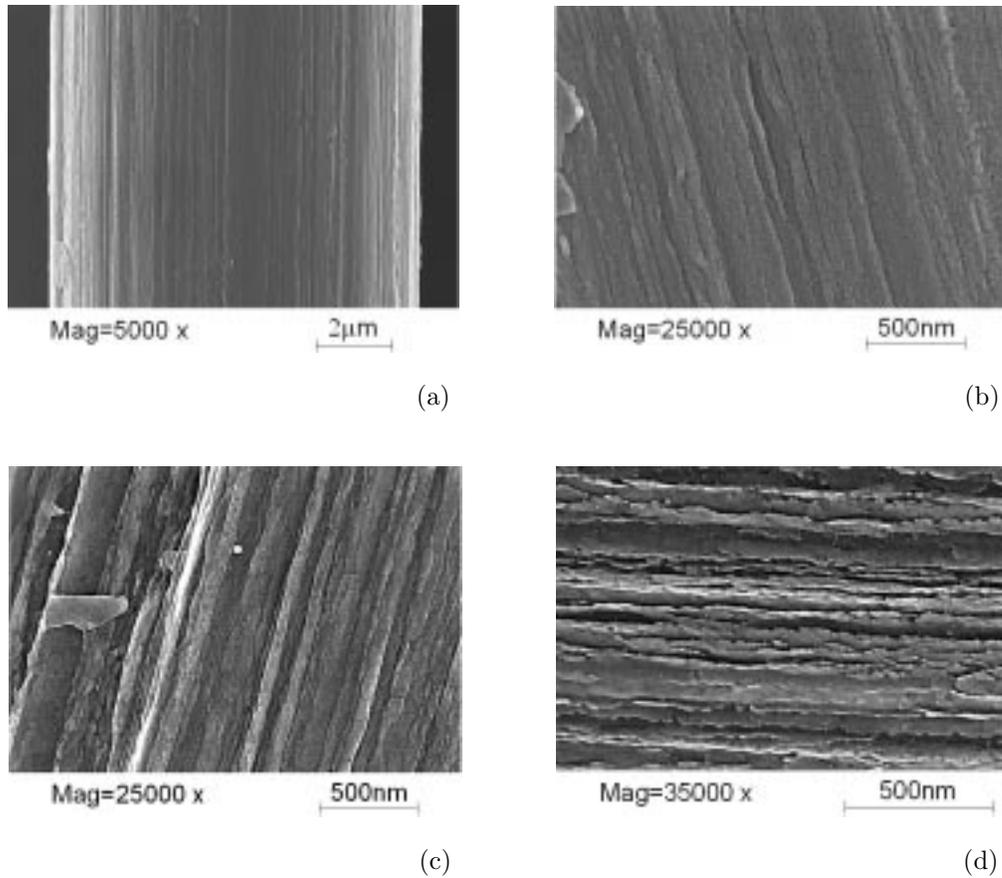


Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 10$ K/min (a, b) bzw. 0,3 K/min (c, d); (a) Haltezeit = 0,5 h, 5000-fache Vergrößerung; (b) Haltezeit = 0,5 h, 25000-fache Vergrößerung; (c) Haltezeit = 5 h, 25000-fache Vergrößerung; (d) Haltezeit = 20 h, 35000-fache Vergrößerung.

Die gleiche Oxidationsbehandlung der P120*-Faser mit Ferrocen (0,01 mol/l in NMP) bei 500 °C führt zu einer drastischen Änderung der Oberflächenstruktur (Abbildung 20).

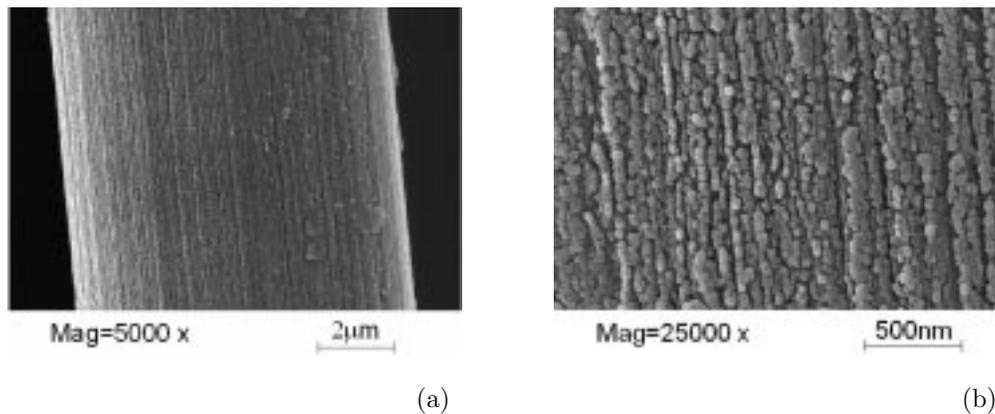


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer 30-minütigen Sauerstoffbehandlung bei 500 °C; (a) 5000-fache Vergrößerung, (b) 25000-fache Vergrößerung; $dT/dt = 10 \text{ K/min}$.

Es ist aufgrund der thermogravimetrischen Untersuchungen der P120*-Faser bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 11) zu vermuten, daß bei dieser Temperatur der katalysierten Oxidation eine nicht-katalysierte Oxidation überlagert wird. Dies impliziert, daß die Oxidation auch an den Stellen einsetzt, an denen sich der Katalysator nicht befindet, so daß reaktive Bereiche der Faseroberfläche simultan oxidiert werden. Es ergibt sich hierdurch eine maikolbenartige Oberflächenstruktur.

Die Aufnahmen der Mantelfläche der P120*-Faser nach einer Oxidation von 20 h bei 450 °C, wobei nach der Imprägnierung zur Stabilisierung des Ferrocens eine Oxidation mit Ozon bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, sind in Abbildung 21 wiedergegeben.

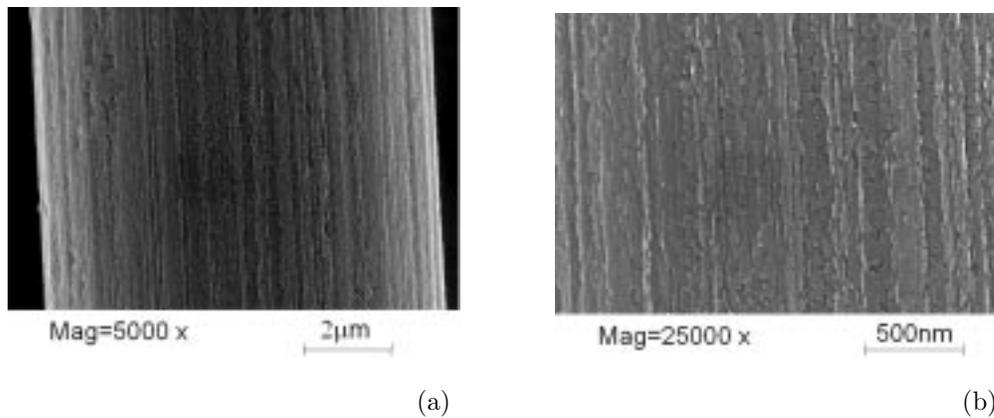


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer einstündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur und anschließender Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 20 h; (a) 5000-fache Vergrößerung und (b) 25000-fache Vergrößerung.

Vergleicht man die Oberfläche mit derjenigen, die nach gleicher Oxidationsbehandlung, jedoch ohne vorherige Stabilisierung des Ferrocens, erhalten wurde, so ergibt sich eindeutig ein schwächerer Angriff der Faseroberfläche. Dafür lassen sich Ätzgrübchen erkennen, die auf einen lokalen Angriff mit Hilfe von Nanopartikeln schließen lassen. Es ist bemerkenswert, daß die mit Ozon vorbehandelte Faser langsamer reagiert als die ohne Ozonbehandlung (Abbildung 14). Es ist weiterhin festzustellen, daß bei Untersuchungen nach der Ozonbehandlung keine Nanopartikel mehr beobachtet werden konnten. Die Faseroberfläche zeigte wie diejenige nach einer einfachen Imprägnierung keine offensichtliche Veränderung im Vergleich zur nichtimprägnierten P120*-Faser.

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wurden ausgewählte Faserproben untersucht. Die Abbildung 22 zeigt einen Vergleich zwischen der P120- und der P120*-Faser. Auf der linken Seite ist jeweils die Originalaufnahme, auf der rechten Seite die dazugehörige dreidimensionale Berechnung aufgeführt.

Im Fall der P120-Faser ist keine klare Oberflächenstruktur zu erkennen, die Faseroberfläche ist vermutlich mit einem Film bedeckt, wie ein Vergleich mit der gereinigten Faser zeigt. Im letzteren Fall erkennt man andeutungsweise eine Maiskolbenstruktur, die im Rasterelektronenmikroskop bei ähnlicher Vergrößerung nicht erkennbar ist, sich aber nach massiver Oxidation bei 500 °C (Abbildung 20) herausbildet. Bemerkenswert ist zudem, daß die rasterkraftmikroskopische Aufnahme der P120-Faser keine filamentartigen Strukturen erkennen läßt. In Bezug auf die Reaktivität der P120-Faser im Vergleich zur P120*-Faser ist die Information aus der rasterkraftmikroskopischen Abbildung aussagekräftiger als die aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme.

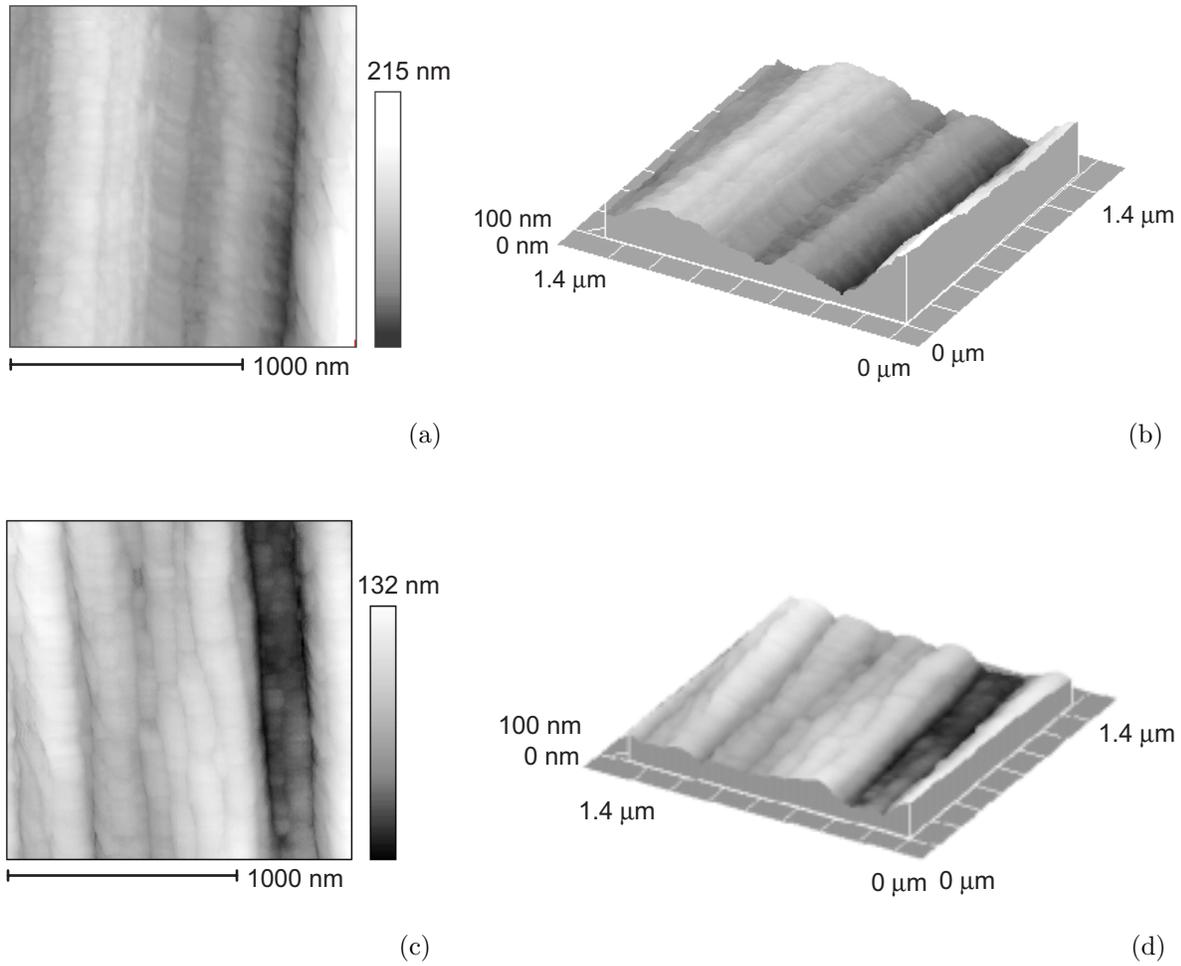


Abbildung 22: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer P120- und einer P120*-Faser; (a) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ -Aufnahme der P120-Faser; (b) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme der P120-Faser (dreidimensionale Berechnung der Oberflächenstruktur) (c) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme der P120*-Faser; (d) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme der P120*-Faser (dreidimensionale Berechnung der Oberflächenstruktur).

In den Abbildungen 23 und 24 sind Faseroberflächen nach einer katalysierten Oxidation (0,01 mol/l Ferrocen in NMP) bei 450 °C und einer Oxidationsdauer von 5 h bzw. 20 h wiedergegeben.

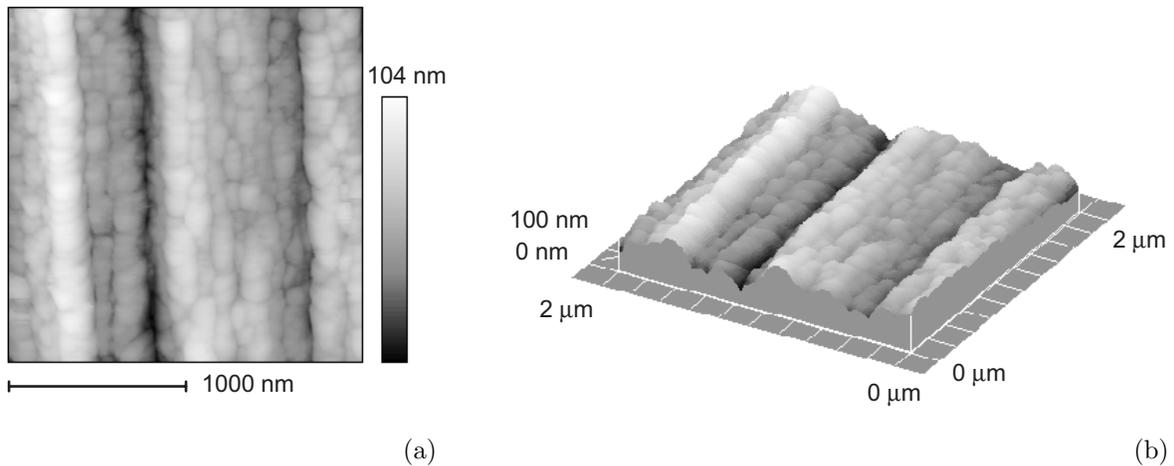


Abbildung 23: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 5 h; (a) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme; (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme (dreidimensionale Berechnung der Oberflächenstruktur).

Nach 5-stündiger Oxidation tritt die maiskolbenartige Struktur der Oberfläche klar hervor. Diese war auf den rasterelektronenmikroskopischen Bildern (Abbildung 19(c)) ebenfalls nicht zu erkennen. Demgegenüber lassen sich nach einer 20-stündigen Oxidation (Abbildung 24) ähnliche Schlußfolgerungen ziehen wie aus den entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die Oberflächenschicht der Faser ist abgetragen und die Fibrillen sind freigelegt (Abbildung 19(d)). Interessant ist, daß in der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme die Maiskolbenstruktur noch andeutungsweise zu erkennen ist.

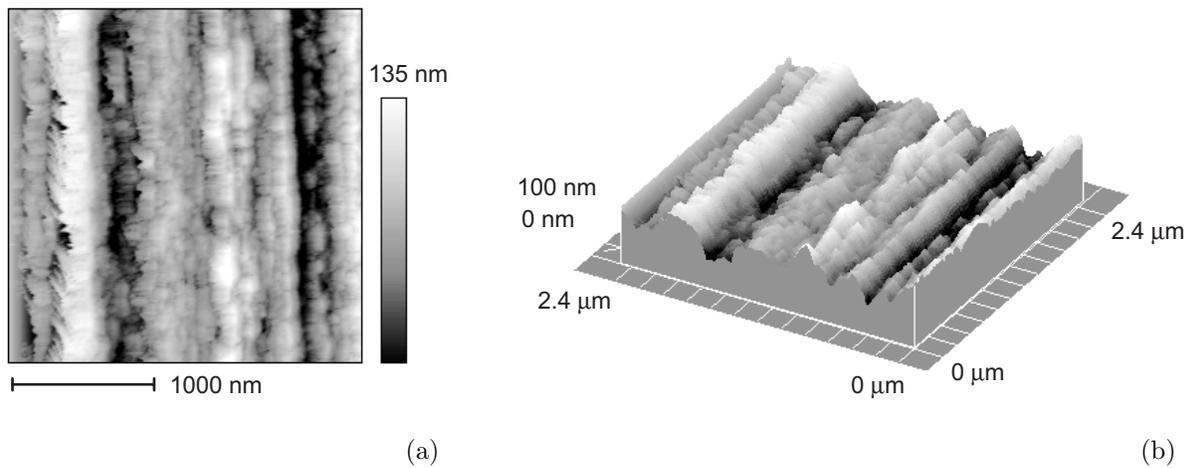


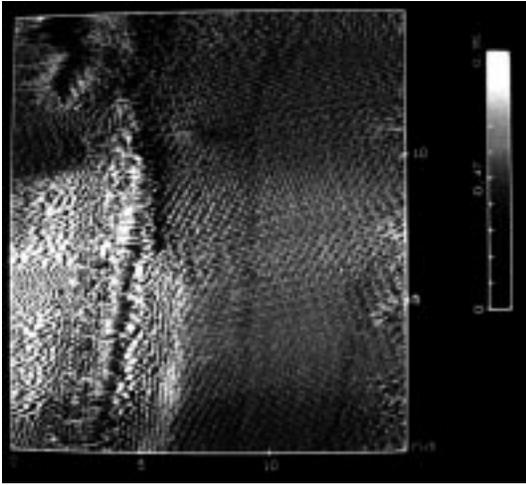
Abbildung 24: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 20 h; (a) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme; (b) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ - Aufnahme (dreidimensionale Berechnung der Oberflächenstruktur).

3.3.3 Rastertunnelmikroskopie

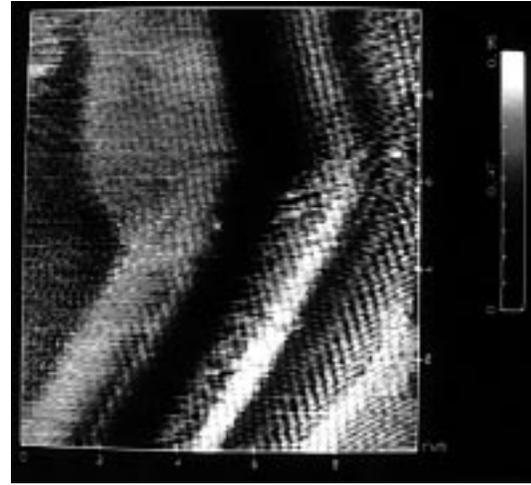
Für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an Faseroberflächen wurden die P120-Faser, die P120*-Faser, die P120*-Faser nach einer Oxidation bei 450 °C (20 h), die P120*-Faser nach Imprägnierung mit Ferrocen und anschließender Oxidation bei 450 °C (20 h) sowie dieselbe Faser, wobei vor der Oxidation eine Ozonbehandlung (1 h bei Raumtemperatur) durchgeführt wurde, verwendet. Insgesamt sind die rasterelektronenmikroskopischen und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen aussagekräftiger als die entsprechenden rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen.

Der Effekt der Reinigung der Faseroberfläche der P120-Faser ist in Abbildung 25 zu sehen. Die P120*-Faser war sehr gut aufzunehmen und es konnten scharfe Aufnahmen der Faseroberfläche erhalten werden, während bei allen anderen Untersuchungen aufgrund von Schlierenbildung erhebliche Schwierigkeiten bei der Probenaufnahme auftraten.

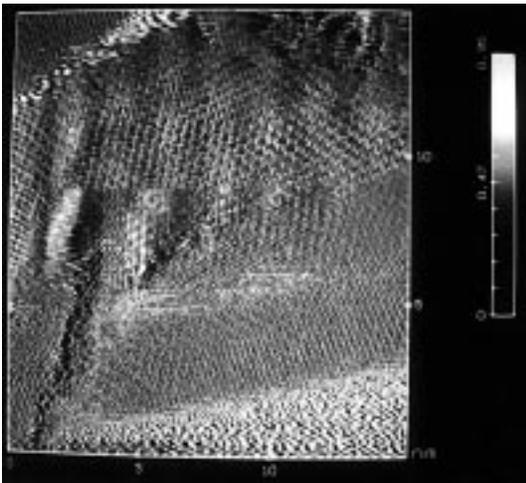
Bei der P120-Faser gelangen nur verschmierte, unscharfe Aufnahmen (Abbildungen 25(a) und 25(b)); diese Beobachtungen können als Hinweis auf einen Oberflächenfilm gedeutet werden. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen der P120*-Faser (Abbildungen 25(c) und 25(d)) große, geordnete, graphitische Bereiche.



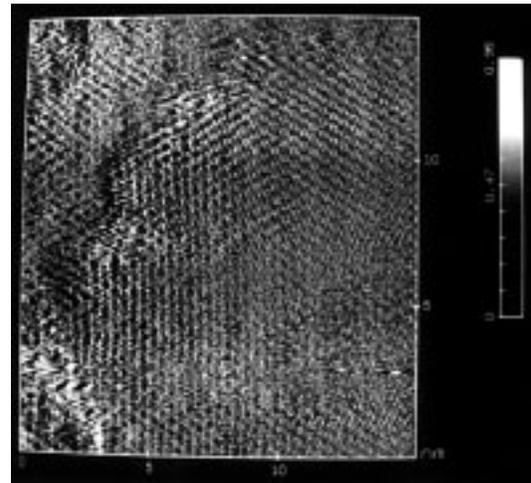
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 25: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der P120-Faser (a, b) und der P120*-Faser (c, d); (a) $15 \times 15 \text{ nm}^2$; (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$; (c, d) $15 \times 15 \text{ nm}^2$.

Nach Oxidation der P120*-Faser bei 450 °C (20 h) lassen sich lokale Angriffe erkennen, daß heißt, graphitische Bereiche wurden offensichtlich nicht in nennenswertem Umfang angegriffen.

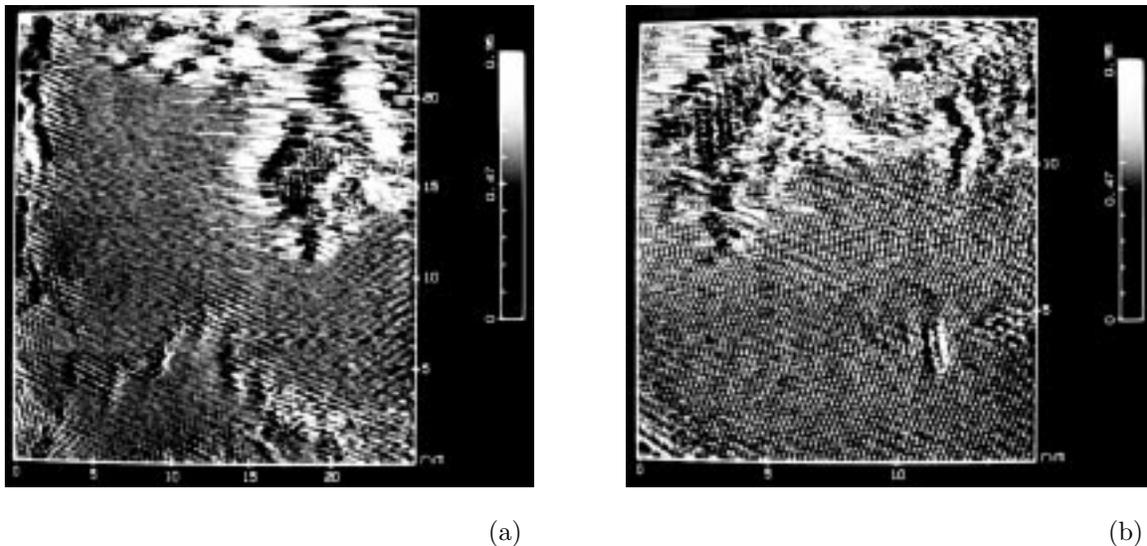


Abbildung 26: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 20 h; (a) $25 \times 25 \text{ nm}^2$; (b) $15 \times 15 \text{ nm}^2$.

Die Oxidation nach einer Imprägnierung mit Ferrocen (0,01 mol/l Ferrocen in NMP) führt zu einem Angriff der Graphenschichten, wie in Abbildung 27 zu sehen ist.

In Abbildung 27 ist weiterhin ein punktuell verstärkter Angriff, ein sogenanntes Pitting, zu erkennen.

Der Effekt einer vorangeschrittenen katalysierten Oxidation läßt sich aus Abbildung 28 entnehmen. Die graphitischen Bereiche der Faseroberfläche sind völlig zerstört. Die dadurch freigelegten inneren Strukturen wirken als Kerbstellen, wodurch die mechanischen Eigenschaften (z. B. die Festigkeit) sehr stark verschlechtert werden.

Die mit dem Rastertunnelmikroskop ermittelten Oberflächenstrukturen stimmen mit den entsprechenden rasterkraftmikroskopischen Bildern überein.

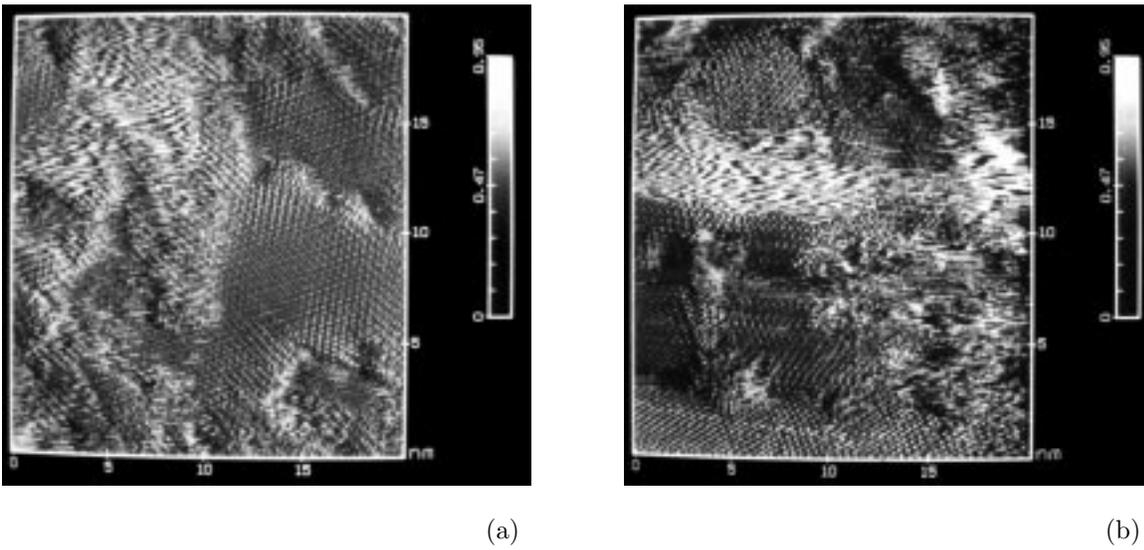
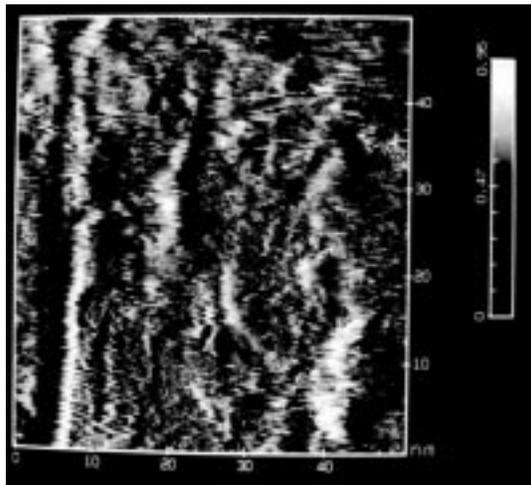
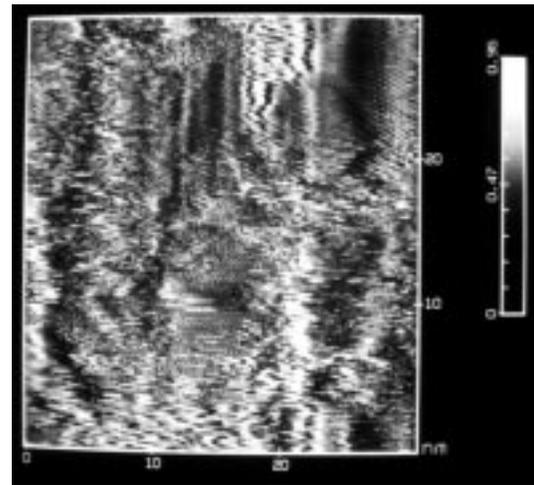


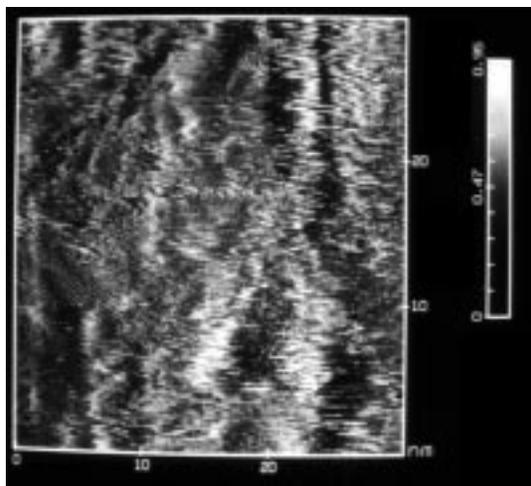
Abbildung 27: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$; Haltezeit = 5 h; (a), (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$.



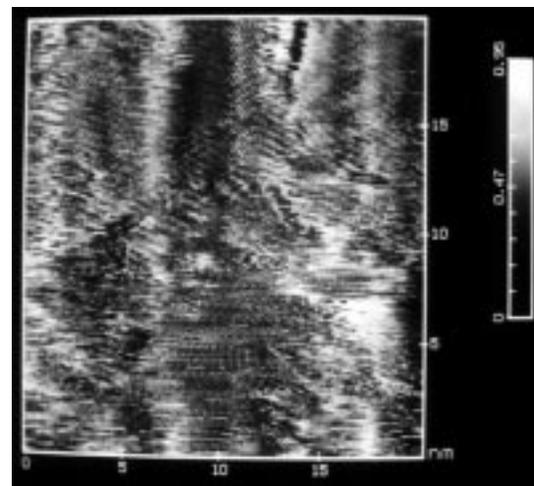
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 28: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer einstündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur und anschließender Sauerstoffbehandlung bei 450 °C; $dT/dt = 0,3$ K/min; Haltezeit = 20 h; (a) 50 x 50 nm²; (b) 30 x 30 nm²; (c) 30 x 30 nm²; (d) 20 x 20 nm².

Anhand der in diesem Kapitel aufgeführten Bilder der Faseroberfläche ist eine Schädigung der Faser durch eine Oxidation sehr gut zu erkennen. Diese starke Faserschädigung, vor allem durch eine lange Oxidation, führt zu einer starken Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. In Tabelle 6 sind einige mechanische Eigenschaften der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer 20-stündigen Oxidation angegeben.

Tabelle 6: Tabellarische Übersicht der mechanischen Eigenschaften der P120*-Faser und der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer 20-stündigen Oxidation in Sauerstoff.

Eigenschaft	Hersteller ¹ / Literatur ²	P120*	P120* nach Oxidation
E-Modul, GPa	832	538	502
Zugfestigkeit, MPa	2540	1722	1025
Weibullfestigkeit, MPa ³	–	1923	1191
Zerrei-Dehnung, %	0,310	0,325	0,192

¹ Datenblatt der P120-Faser von der Firma Amoco Performance Products, Inc.

² Literatur: [3, 38–40]

³ siehe auch Kapitel 2.3.3 und A.2

Für die P120-Faser wurden dieselben Werte wie für die P120*-Faser ermittelt, deshalb sind zum Vergleich nur die Werte für die P120*-Faser wiedergegeben. Die Faser verfügt über einen wesentlich niedrigeren E-Modul als vom Hersteller angegeben. Da die Zerrei-Dehnungen in erster Näherung übereinstimmen, ergibt sich aufgrund des geringen E-Moduls eine niedrigere Festigkeit.

Eine 20-stündige katalysierte Oxidation hat einen geringen Einfluß auf den E-Modul, daraus ergibt sich, daß die stark verminderte Festigkeit aus einer Abnahme der Bruchdehnung in Folge einer höheren Anzahl von Defekten resultiert.

3.4 Oberflächenchemie

3.4.1 Temperatur Programmierte Desorption

Zur Bestimmung der Art der sauerstoffhaltigen Gruppen sowie des Sauerstoffgehaltes der gesamten Faser wurde die Temperatur Programmierte Desorption verwendet (siehe Kapitel 2.3.1). Untersucht wurden die P120- und P120*-Fasern. Beide unterscheiden sich nicht voneinander und zeigen, wie erwartet, nur sehr schwache CO₂- und CO-Peaks, aus denen keine neuen Informationen gewonnen werden können. Deshalb wurde auf die Darstellung der CO₂- und CO-Desorptionsspektren dieser Fasern verzichtet. Weiterhin wurde die mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierte P120*-Faser nach einer Oxidation bei 450 °C (0,5 h, 5 h und 20 h Oxidationszeit) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 wiedergegeben.

Nach allen Oxidationszeiten sind die desorbierten CO₂- und CO-Mengen stark angestiegen. Nach Oxidationszeiten von 0,5 h und 20 h ergeben sich ähnliche Desorptionsspektren für CO₂ (Abbildung 29 (a)). Die Temperaturen für die maximalen Desorptionsgeschwindigkeiten liegen bei 365 °C und ca. 490 °C. Nach einer 20-stündigen Oxidation ergibt sich im Vergleich zur 5-stündigen Oxidation ein höherer CO₂-Peak.

Nach 5-stündiger Oxidation sind die Desorptionsspeaks mit Ausnahme desjenigen bei 490 °C weniger ausgeprägt; zudem erstreckt sich die CO₂-Desorption bis zu höheren Temperaturen.

Im Falle der CO-Desorption ergibt sich erneut eine Übereinstimmung der Temperaturen für die maximale Desorptionsgeschwindigkeit für Oxidationszeiten von 0,5 h und 20 h (Abbildung 29(b)). Diese Temperaturen liegen bei ca. 700 °C und 790 °C. Demgegenüber sind die Desorptionsspeaks nach 5-stündiger Oxidation deutlich zu höheren Temperaturen (770 °C bzw. 900 °C) verschoben. Nach 5-stündiger Oxidation wird sowohl die maximale Menge an CO wie auch an CO₂ desorbiert. Es ist auffallend, daß die CO₂-Desorption bei hohen Temperaturen sehr stark abfällt und dieser Abfall mit dem starken Anstieg der CO-Desorption korreliert. Vermutlich hat diese Korrelation ihre Ursache in der Boudouard-Reaktion. Dennoch kann der CO-Peak bei ca. 700 °C (0,5 h und 20 h Oxidationsdauer) bzw. 770 °C (5 h Oxidationsdauer) nicht ausschließlich der Boudouard-Reaktion zugeschrieben werden, da die CO-Bildungsgeschwindigkeit um ca. eine Größenordnung höher ist als die CO₂-Bildungsgeschwindigkeit.

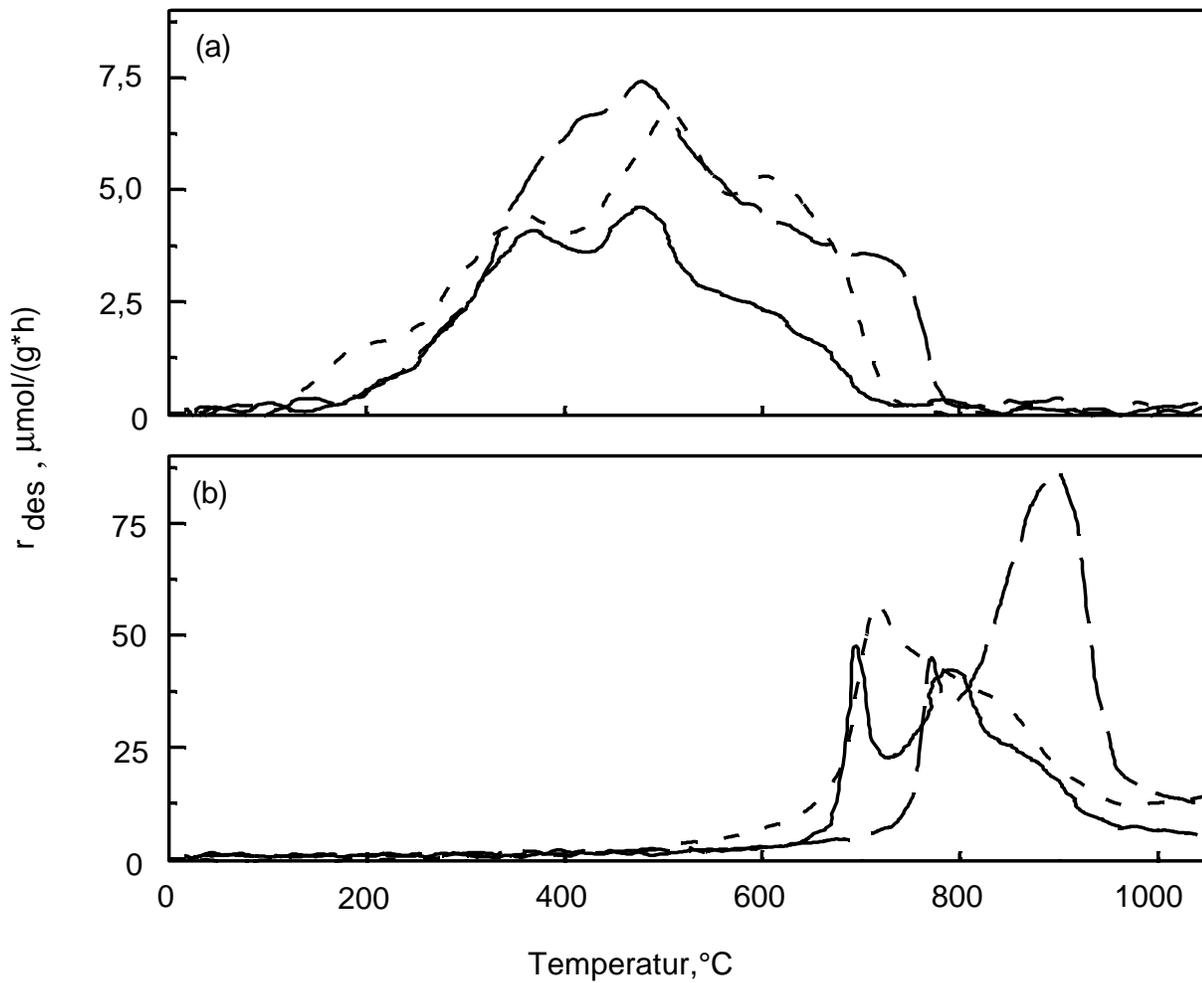


Abbildung 29: CO₂- und CO-Desorptionsspektren der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Oxidation bei 450°C; (a) CO₂-Desorptionsspektren nach Reaktionszeiten von 0,5 h (—), 5 h (---) und 20 h (-.-.); (b) CO-Desorptionsspektren nach Reaktionszeiten von 0,5 h (—), 5 h (---) und 20 h (-.-.).

Die Zuordnung der Desorptionspeaks zu den einzelnen funktionellen Gruppen ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Nach einer Oxidation sind auf der Faseroberfläche laut TPD-Spektren hauptsächlich neutrale und schwach saure Gruppen mit zwei Sauerstoffatomen (Carbonyle, Lactone, Lactole, Anhydride) und peroxidische Gruppen (CO₂-Desorption) sowie Phenole, Carbonyle und Hydrochinone / Chinone (CO-Desorption) vorhanden.

Die Ergebnisse der integralen Auswertung der Flächen der Desorptionspeaks sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Sie zeigt die bis zu einer Temperatur von 1050 °C desorbierten Gesamtmengen an CO₂ und CO sowie die daraus berechnete Menge an Sauerstoff und das Verhältnis der desorbierten Mengen von CO₂ und CO. Die entsprechenden Ergebnisse für die P120- und P120*-Faser sind vergleichend dargestellt.

Tabelle 7: Tabellarische Übersicht der TPD-Ergebnisse der P120- und P120*-Faser sowie der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach verschieden langer Behandlungszeit in Sauerstoff.

Faser	$n_{CO_2}, \mu\text{mol/g}$	$n_{CO}, \mu\text{mol/g}$	$n_O, \mu\text{mol/g}$	n_{CO_2}/n_{CO}
P120	0,264	0,997	1,525	0,265
P120*	0,260	0,962	1,482	0,270
P120* 0,5 h bei 450 °C	2,692	14,652	20,036	0,184
P120* 5 h bei 450 °C	4,179	23,775	32,133	0,176
P120* 20 h bei 450 °C	3,551	20,775	27,877	0,171

Aus diesen Werten geht hervor, daß die P120- und P120*-Fasern nur sehr wenig Sauerstoff besitzen. Durch die Oxidationsbehandlung wird die Konzentration an Gruppen, die sich unter Bildung von CO₂ und CO zersetzen (und damit der Gesamtsauerstoffgehalt der Faser) signifikant erhöht. Die maximale Menge an Sauerstoff wird nach einer 5-stündigen Oxidation desorbiert. Das Mengenverhältnis von CO₂ und CO nimmt mit steigender Oxidationsdauer geringfügig von 0,18 auf 0,17 ab.

3.4.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Der Effekt der katalysierten Oxidation der P120*-Faser bei 450 °C auf die Anzahl der sauerstoffhaltigen Gruppen wurde mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (in Form der Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) untersucht.

In Abbildung 30 und Tabelle 8 ist das $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer dargestellt. Die Sauerstoffbehandlung führt zu einem kontinuierlichem Anstieg des $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnisses von 0,087 (0,5-stündige Oxidation) auf 0,131 (20-stündige Oxidation).

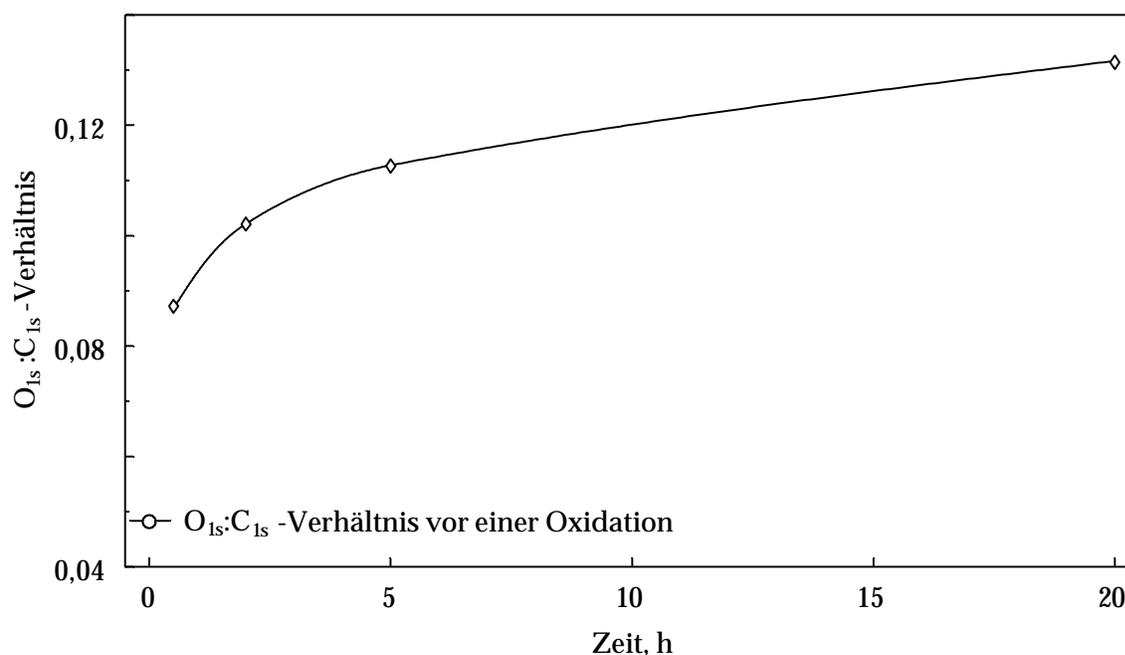


Abbildung 30: $O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach verschieden langer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C.

Tabelle 8: Tabellarische Übersicht der $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnisse der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach verschieden langer Sauerstoffbehandlung.

Behandlungszeit, h	0,5	2	5	20
$O_{1s} : C_{1s}$	0,087	0,102	0,112	0,131

Im Vergleich zum $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnis der P120*-Faser vor einer Oxidation (0,048; siehe Kapitel 3.1) erhöht sich demzufolge das $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnis etwa um den Faktor 2 bis 3.

3.4.3 Auger-Photoelektronen-Spektroskopie

Mit Hilfe der Auger-Photoelektronen-Spektroskopie wurde die Verteilung von Eisen auf der Faseroberfläche nach einer Imprägnierung mit Ferrocen untersucht.

Abbildung 31 zeigt zunächst das AES-Spektrum einer P120*-Faser. Man erkennt nur einen ausgeprägten Kohlenstoffpeak.

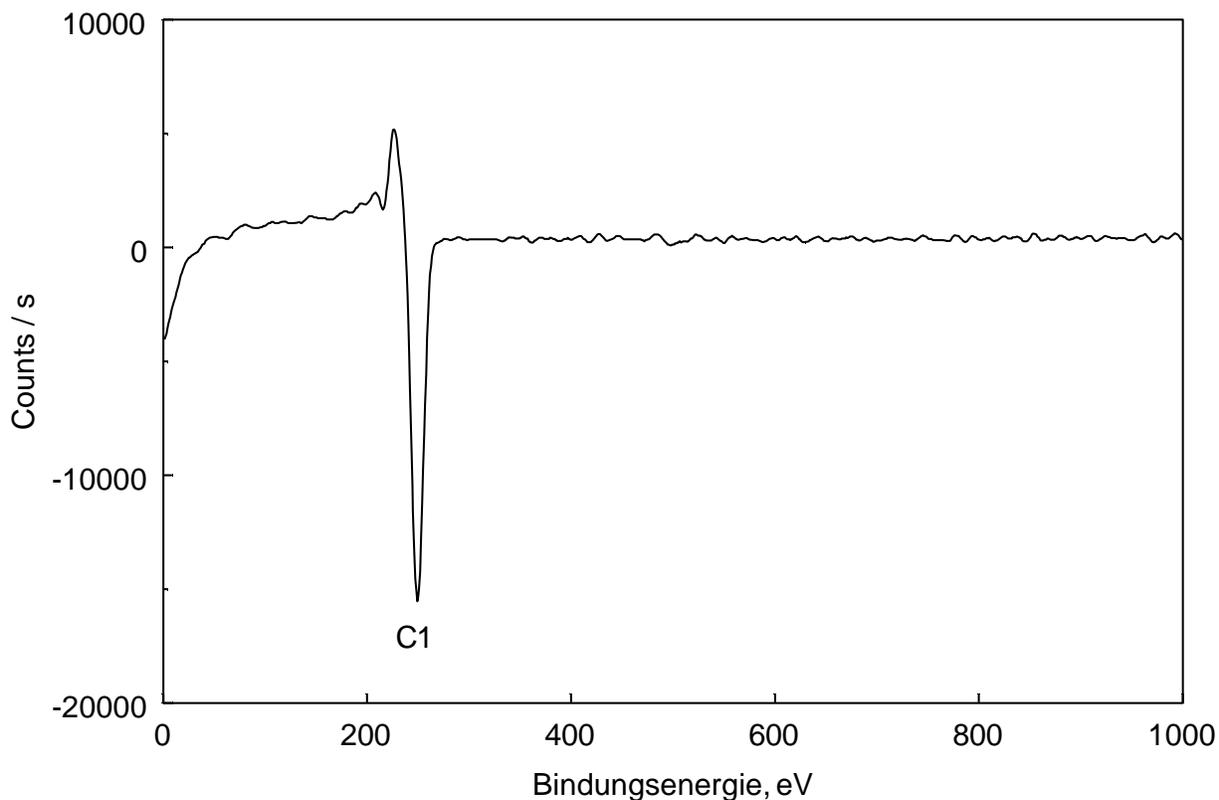


Abbildung 31: AES-Spektrum einer P120*-Faser.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Faseroberfläche nach einer Imprägnierung mit Ferrocen unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Dichlormethan und NMP) zeigen bei einer Ferrocenkonzentration von 0,01 mol/l einen eindeutigen Lösungsmittelleffekt (Abbildung 17). Die Auger-Photoelektronen-Spektroskopie wurde eingesetzt, um diesen Effekt weiter aufzuklären.

In Abbildung 32 ist ein Übersichtsbild der Oberfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierten P120*-Faser dargestellt. Die mittels Rasterelektronenmikroskopie auf der Faseroberfläche detektierten Nanopartikel sind aufgrund der geringeren Vergrößerung des AES-Übersichtsbildes nicht so deutlich zu erkennen. Die AES-Spektren wurden an drei verschiedenen Stellen der Faseroberfläche aufgenommen (Abbildung 32). Die dazugehörigen AES-Spektren sind in Abbildung 33 zusammengefaßt.

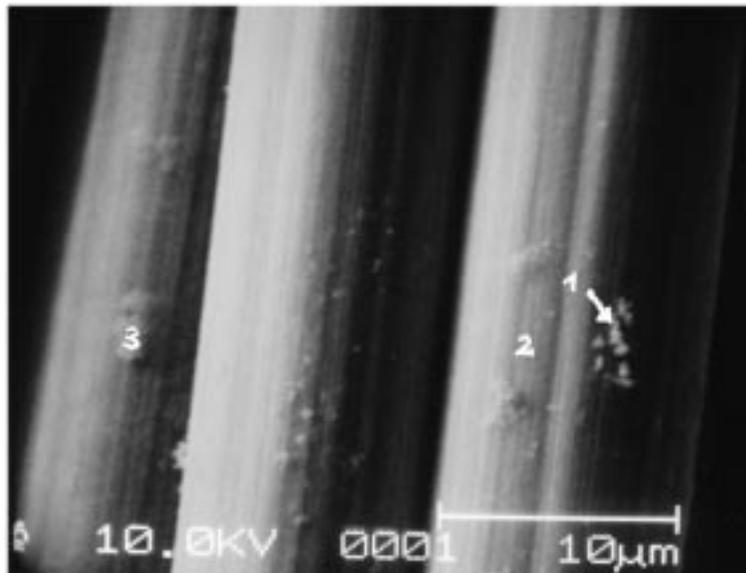


Abbildung 32: AES-Übersichtsbild einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierten P120*-Faser; Übersicht der einzelnen Meßpunkte.

Eisen konnte nur an Stellen mit Ablagerungen (Punkte 1 und 3) detektiert werden (Abbildungen 33(a) und 33(c)). Das Spektrum der Faseroberfläche am Punkt 2 (33(b)) ist identisch mit dem der unbehandelten P120*-Faser.

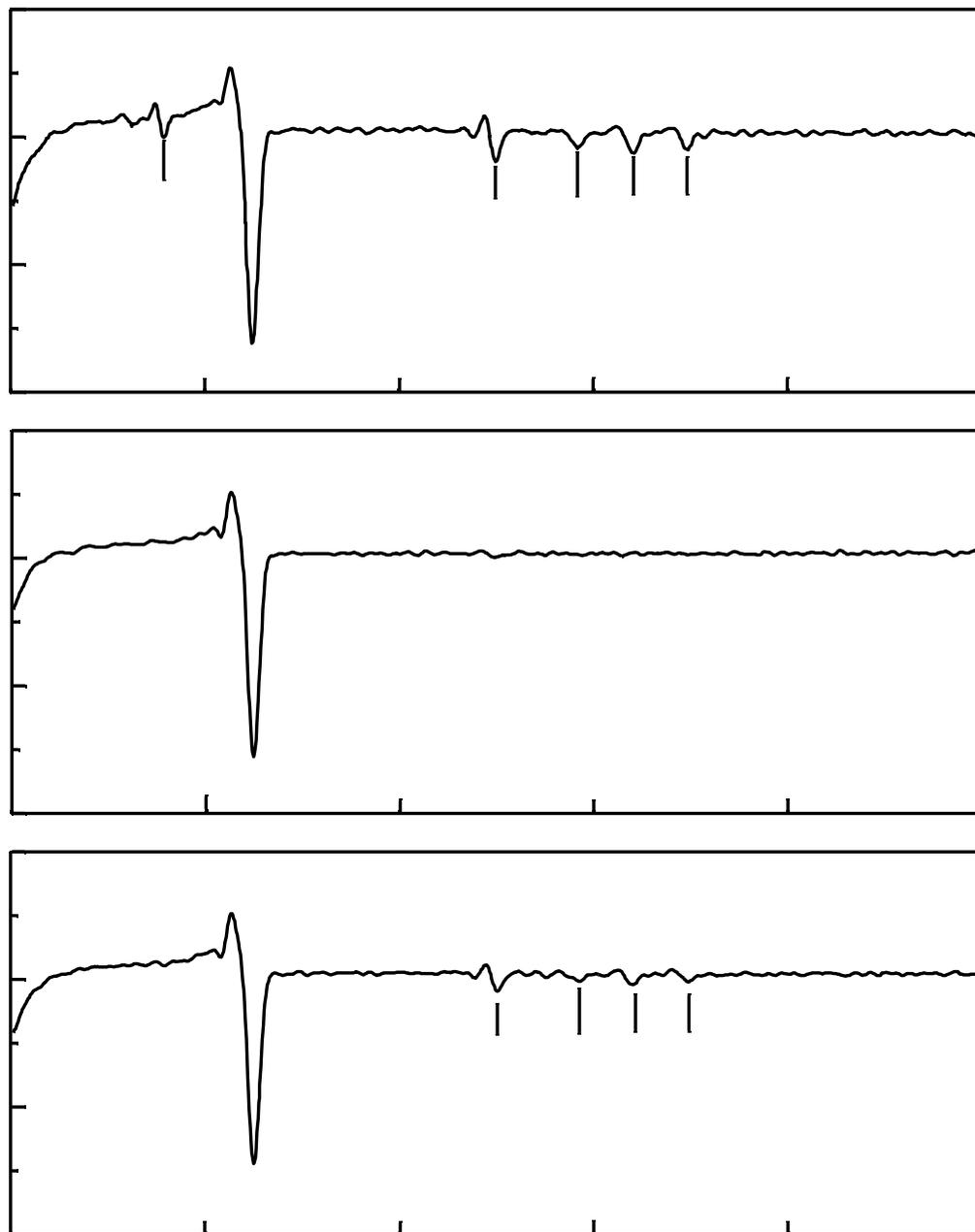


Abbildung 33: AES-Spektren einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierten P120*-Faser : Spektren an den Punkten 1 (a), 2 (b) und 3 (c) (siehe Abbildung 32).

Die AES-Messungen an der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser zeigen nur sehr kleine Eisenpeaks, die an der Nachweisgrenze des Gerätes (PHI 600) lagen. Deshalb wurden erweiterte Untersuchungen an einem zweiten AES-Gerät (PHI 680) mit einer höheren Empfindlichkeit (siehe Kapitel 2.3.5.4) durchgeführt. Da nach der Imprägnierung mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 17) keine Partikel auf der Faseroberfläche beobachtet werden konnten, wurden AES-Spektren an sieben verschiedenen Punkten aufgenommen. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 34 wiedergegeben. Es zeigt neben einem Kohlenstoffpeak auch einen Stickstoff-, einen Sauerstoff- und drei sehr kleine Eisenpeaks. Die vorliegende Eisenkonzentration liegt aber auch hier im Bereich der Nachweisgrenze.

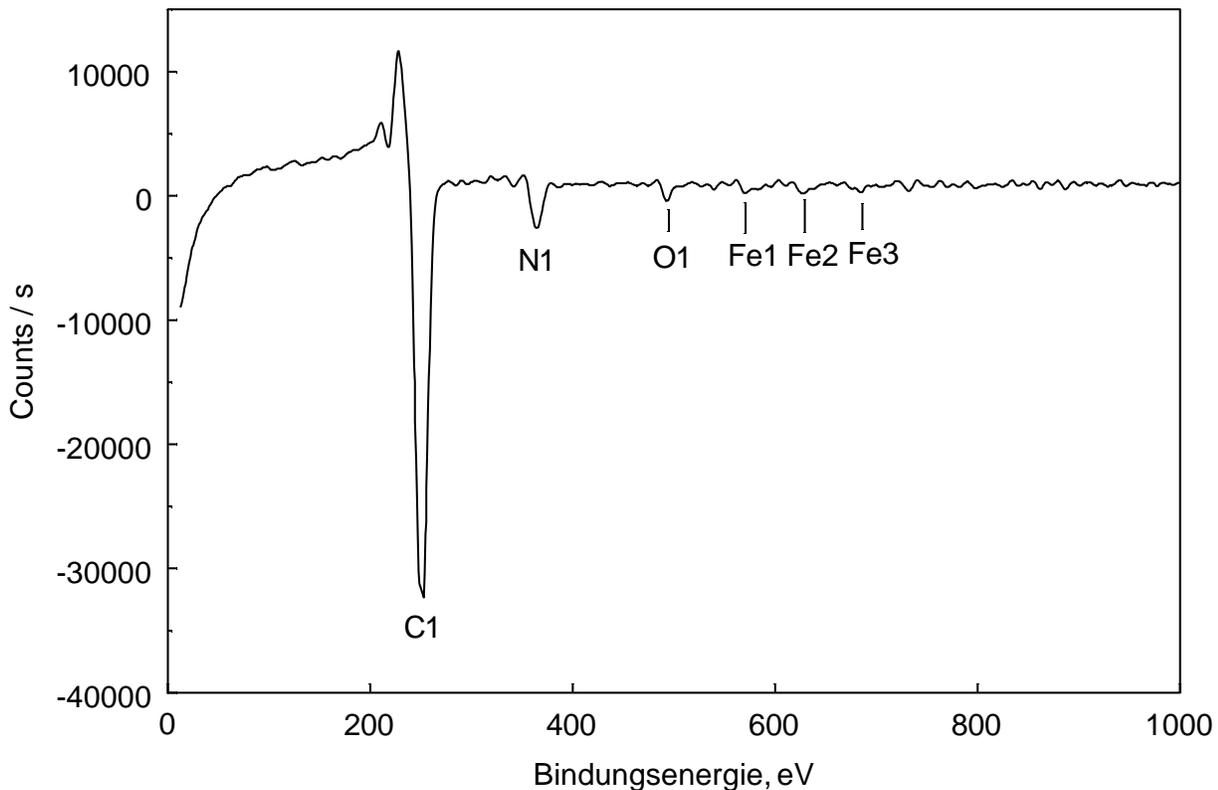


Abbildung 34: AES-Spektrum einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser.

Aus diesem Grund wurde ein integrales Übersichtsbild der Eisenverteilung an einem Faserbündel mit dem Gerät PHI 680 aufgenommen (Abbildung 35).

Das Übersichtsbild der Eisenverteilung in Abbildung 35 zeigt eine homogene Verteilung des Eisens bzw. Ferrocens. Die Homogenität der Eisenverteilung wird dadurch erhärtet, daß der Strahldurchmesser bei diesen Untersuchungen lediglich 20 nm betrug. Die Menge

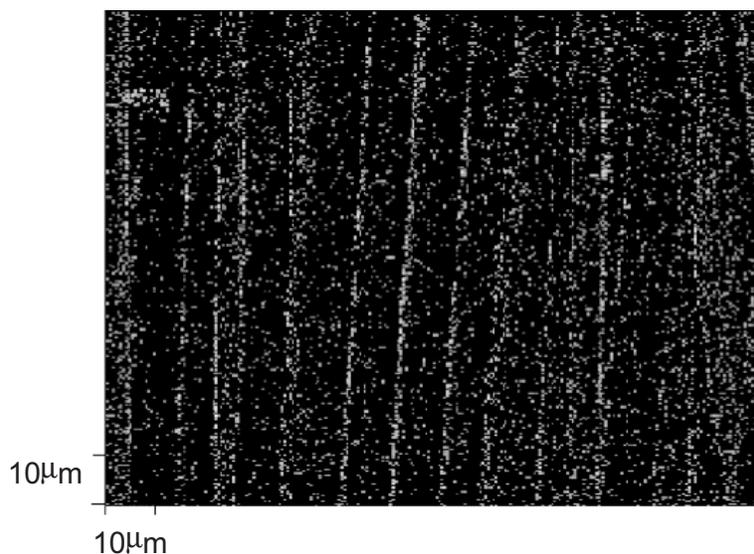


Abbildung 35: Integrales Eisen-Übersichtsbild einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser.

des detektierten Eisens ist sehr gering und man sieht in Abbildung 35, daß das Eisen zwar homogen verteilt ist, aber keine geschlossene Schicht bildet.

Die Berührungslinien der dichtgepackten Fasern lassen sich aufgrund einer scheinbaren Eisenanreicherung, die auf einen geometrischen Effekt zurückzuführen ist, erkennen. Durch den flachen Winkel des einfallenden Strahles wird bei den runden Fasern an den Rändern eine größere Oberfläche erfaßt, was zu einer vermeintlich höheren integralen Eisenkonzentration führt.

3.4.4 Kontaktwinkelmessungen

Mit den meisten spektroskopischen Verfahren erhält man, abhängig von der Eindring- und Austrittstiefe des verwendeten Strahls, Informationen über ein mehr oder weniger großes Oberflächenvolumen. Für Adhäsionsphänomäne ist jedoch die zweidimensionale Oberfläche maßgebend. Funktionelle Gruppen auf dieser zweidimensionalen Oberfläche lassen sich durch die Messung von Kontaktwinkeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, oder, wie in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung von wäßrigen Lösungen mit pH-Werten von 2-13, ermitteln. Bei dieser Vorgehensweise werden Brønsted-Säure/Base-Wechselwirkungen erfaßt, durch die man Rückschlüsse auf die funktionellen Gruppen der Faseroberfläche ziehen kann [6–8, 10, 11, 63, 78, 79].

Die Oberfläche der verwendeten P120-Faser sollte aufgrund der großen graphitischen Bereiche eine vernachlässigbare Anzahl an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen besitzen. Dies wurde dadurch bestätigt, daß die Faseroberfläche von Wasser oder wäßrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte (2-11) nicht benetzt wird. Bei einem pH-Wert von 13 wurde dagegen überraschenderweise ein Kontaktwinkel von 71° bestimmt; aus diesem ergibt sich eine Adhäsionsarbeit von $96,5 \text{ mJ/m}^2$ ($\pm 11,1\%$). Dieses Ergebnis läßt auf geringe Mengen an Hydroxylgruppen auf der Faseroberfläche schließen, was mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis bestätigt wurde. Die Adhäsionsarbeit der P120-Faser wird also überwiegend durch dispersive Lifshitz/van der Waals-Wechselwirkungen (W_{SL}^D) bestimmt. Dieser Anteil wurde mit einer annähernd unpolaren Meßflüssigkeit (Diiodmethan $\gamma_L = 50,76 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_L^D = 48,96 \text{ mJ/m}^2$ [52]) bestimmt; der polare Anteil von $\gamma_L^P = 1,8 \text{ mN/m}$ kann vernachlässigt werden. Für den dispersiven Anteil der Adhäsionsarbeit der P120-Faser wurde ein γ_{sl}^D -Wert von $50,81 \text{ mN/m} \pm 3,02\%$ gemessen. Aus diesem Wert kann nach Gleichung (4) der Lifshitz/van der Waals-Wechselwirkungsanteil der Adhäsionsarbeit von Wasser berechnet werden [10]; er beträgt $66,6 \text{ mJ/m}^2 \pm 1,5\%$.

Die P120*-Faser zeigt ein ähnliches Benetzungsverhalten wie die P120-Faser; allerdings erfolgt auch bei einem pH-Wert von 13 keine Benetzung. Dies deutet darauf hin, daß der nicht-dispersive Anteil der Wechselwirkungen der P120-Faser auf Verunreinigungen der Faseroberfläche zurückzuführen ist, was durch Messungen mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis bestätigt wird (siehe Kapitel 3.1). Der mit Diiodmethan für die P120*-Faser bestimmte Wert für die Adhäsionsarbeit ist mit dem der P120-Faser identisch.

Alle Meßwerte in den nachfolgenden Diagrammen sind zur besseren Übersicht miteinander verbunden, die Stufen zwischen den betreffenden pH-Werten sind eingezeichnet. Die genauen Absolutwerte der Lage dieser Stufen kann jedoch mit dem verwendeten Meßaufbau nicht bestimmt werden, da der Meßfehler zu groß ist. Aufgrund der Säure-Base-Theorie erfolgt der Übergang zwischen der protonierten und deprotonierten Form jedoch in einem sehr engen pH-Bereich, weshalb die Stufen steil eingezeichnet werden müssen.

Nach einer katalysierten Oxidation der P120*-Faser mit Hilfe von Ferrocen (0,01 mol/l Ferrocen in NMP) bei 450 °C ist die Faser benetzbar. Die Adhäsionsarbeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Oxidationszeiten von 0,5 h, 5 h und 20 h sind in Abbildung 36 wiedergegeben.

Es läßt sich folgendes beobachten: Zwischen den pH-Werten 7 und 9 steigt die Adhäsionsarbeit nach allen Behandlungszeiten an; die Größe der Stufe nimmt jedoch mit zunehmender Oxidationszeit zu. Ein weiterer Anstieg der Adhäsionsarbeit läßt sich zwischen den pH-Werten 11 und 13 (Oxidationszeiten von 5 h und 20 h) bzw. bei pH-Werten von 9 bis 11 (Oxidationszeit von 0,5 h) erkennen. Weiterhin ist zu beobachten, daß der Anstieg der Adhäsionsarbeit im Bereich dieser pH-Werte mit abnehmender Oxidationszeit zunimmt, womit nach einer Oxidationszeit von 0,5 h die bereits erwähnte Verschiebung der Stufe zu kleineren pH-Werten verbunden ist. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß auf den verschieden lang behandelten Fasern ähnliche Oberflächengruppen, vermutlich jedoch in unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Nach Zielke und Kreckel [6–8, 10, 11, 18, 63, 78, 79] sollte die Stufe zwischen den pH-Werten 7 und 9 schwach sauren carboxylischen Gruppen und Lactolen, die Stufe zwischen den pH-Werten 9 und 11 stabilisierten Carbonatgruppen, phenolischen Hydroxylgruppen und Chinonen, und die Stufe zwischen den pH-Werten 11 und 13 Hydroxylgruppen zugeordnet werden.

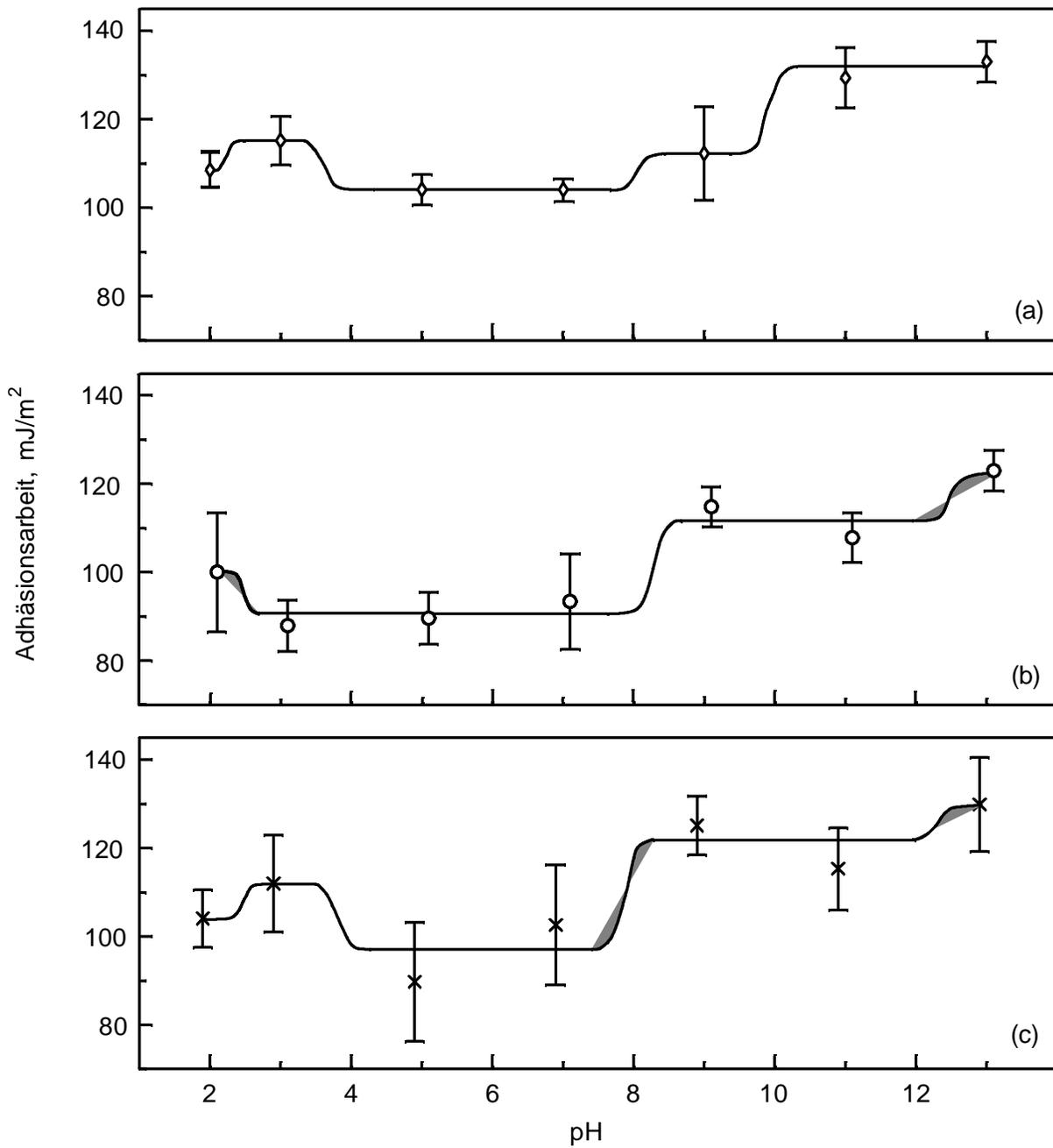


Abbildung 36: Adhäsionsarbeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für die mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierte und unterschiedlich lang bei 450 °C in Sauerstoff oxidierte P120*-Faser; (a) : 0,5 h; (b) : 5 h; (c) : 20 h.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 37 wiedergegeben. Sie zeigt die maximale Adhäsionsarbeit $W_{SL_{max}}$ bei $\text{pH} = 13$ in Abhängigkeit von der Zeit. Man erkennt zwischen einer Reaktionszeit von 0,25 h und 0,5 h einen starken Anstieg der Adhäsionsarbeit von $111,5 \text{ mJ/m}^2$ auf $133,1 \text{ mJ/m}^2$. Eine Erhöhung der Oxidationszeit führt zu einer Abnahme der Adhäsionsarbeit bis zu einem Minimum von $123,0 \text{ mJ/m}^2$ nach einer Reaktionszeit von 5 h. Nach einer Reaktionszeit von 20 h ist wieder ein Anstieg der Adhäsionsarbeit auf einen Wert von $130,0 \text{ mJ/m}^2$ feststellbar.

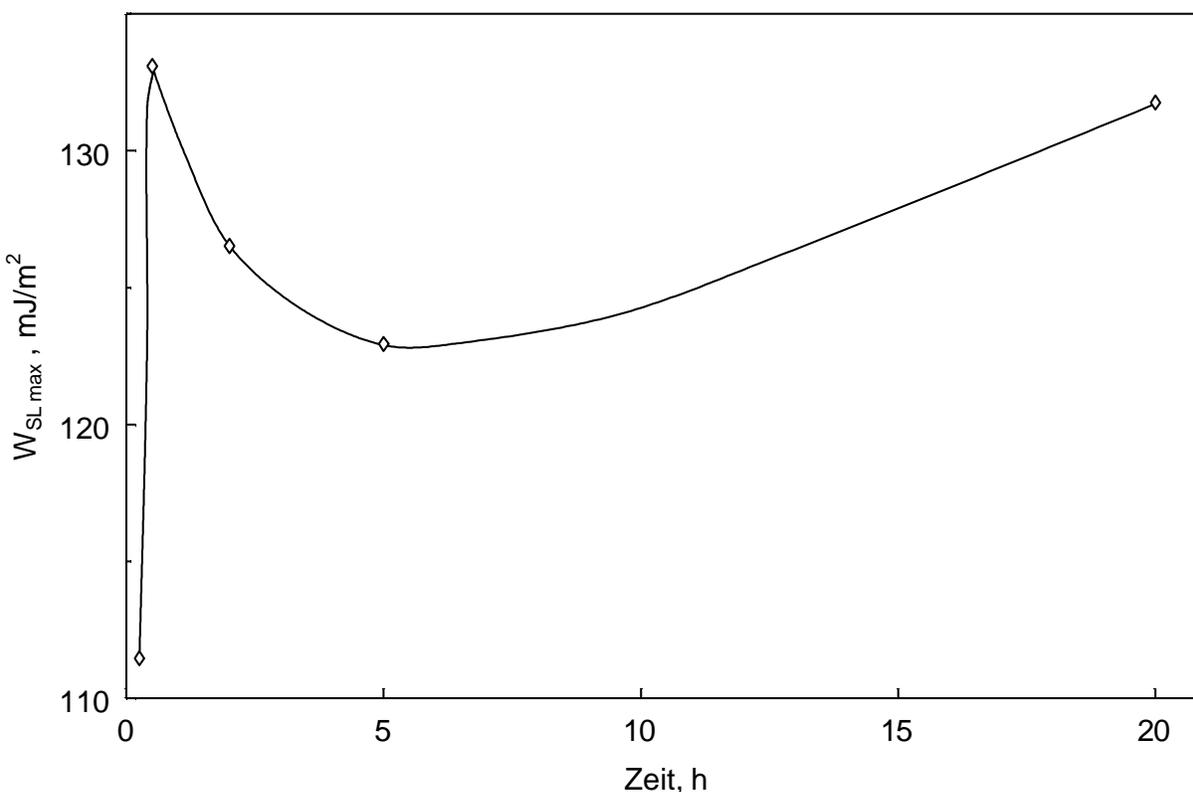


Abbildung 37: Maximale Adhäsionsarbeit bei $\text{pH} = 13$ in Abhängigkeit von der Zeit für die mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen in NMP imprägnierte und unterschiedlich lang bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in Sauerstoff oxidierte P120*-Faser.

3.5 Faser-Matrix-Haftung

Zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung wurde die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Methode verwendet. Ausgewertet wurde der Abstand zwischen den einzelnen Spannungspunkten entlang der Faserachse, l_B , da dieser Abstand ein Maß für die Faser-Matrix-Haftung darstellt. Je kleiner dieser Wert ist, umso stärker ist die Faser-Matrix-Haftung. Aus den l_B -Werten wurde nach der statistischen Methode, welche in Kapitel A.2 dargestellt ist, der l'_B -Wert bestimmt. Ein Bild der P120*-Faser in Polycarbonat, welches zum Ausmessen der l_B -Werte verwendet wurde, ist in Abbildung 38 dargestellt.

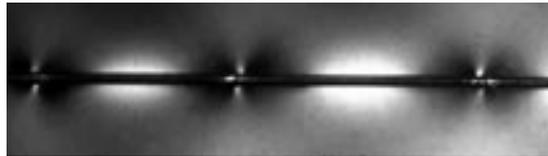


Abbildung 38: Ausschnitt aus einem 110 x 110 mm² großem Videobild der P120*-Faser in Polycarbonat.

Die l_B -Werte wurden nach verschieden langer Oxidation der P120*-Faser in Sauerstoff bzw. synthetischer Luft bestimmt. Im ersten Fall wurden sowohl die P120*-Faser als auch die mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierte P120*-Faser untersucht. Die ermittelten l'_B -Werte sind in Abbildung 39 und Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Tabelle der l'_B -Werte der P120*-Faser ohne und mit Ferrocen nach einer Behandlung bei 450 °C mit Sauerstoff bzw. der P120*-Faser mit Ferrocen und einer Behandlung mit synthetischer Luft für verschiedene Oxidationszeiten; 0,01 mol/l Ferrocen in NMP; $dT/dt = 0,3$ K/min.

Behandlungszeit	o: P120* ohne Ferrocen	◊: P120* mit Ferrocen	x: P120* mit Ferrocen
h	Sauerstoff	Sauerstoff	synthetische Luft
0,25	–	113,70	–
0,5	134,91	100,19	112,42
2,0	–	120,54	–
5,0	96,47	126,88	147,24
20,0	130,30	87,31	117,36

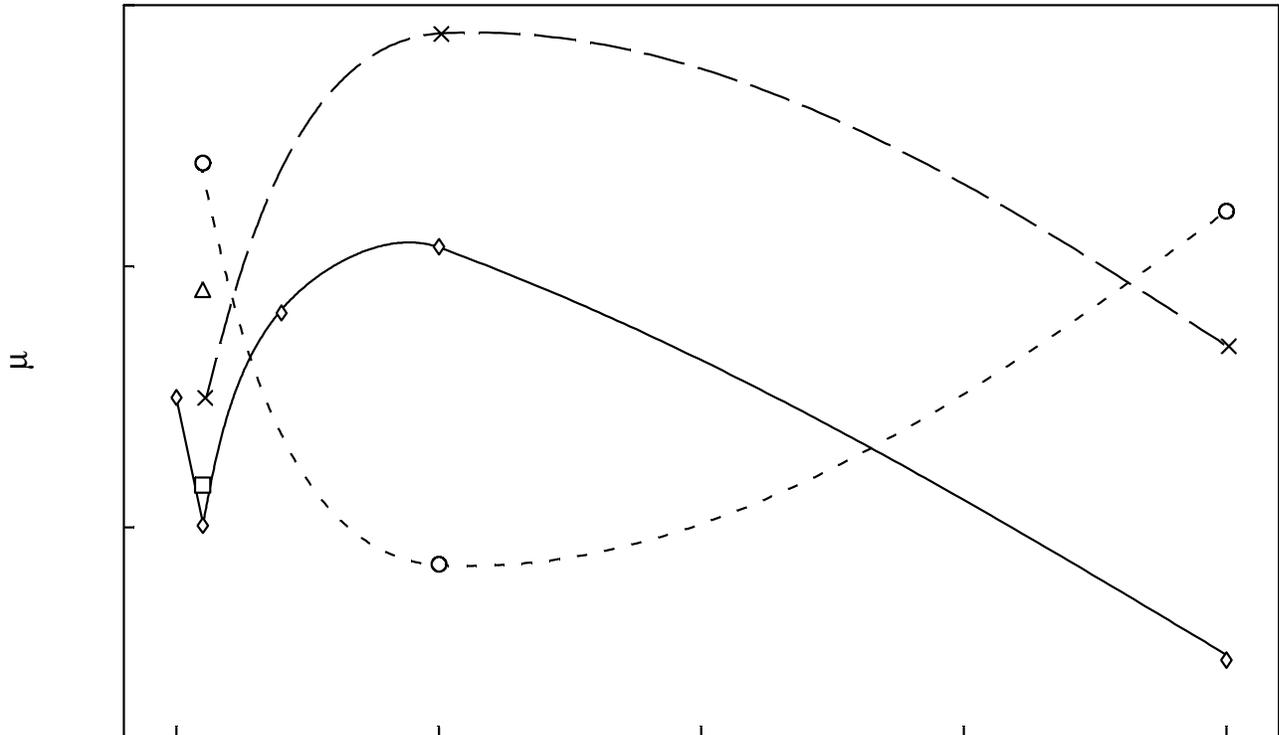


Abbildung 39: l'_B -Werte der P120*-Faser ohne und mit Ferrocen nach einer Behandlung bei 450 °C mit Sauerstoff bzw. der P120*-Faser mit Ferrocen und einer Behandlung mit synthetischer Luft für verschiedene Oxidationszeiten; 0,01 mol/l Ferrocen in NMP; $dT/dt = 0,3$ K/min; o: P120* ohne Ferrocen; \diamond : P120* mit Ferrocen, Sauerstoff; x: P120* mit Ferrocen, synthetische Luft; \square : P120* mit Ferrocen bei 425 °C, Sauerstoff; \triangle : P120* mit 0,005 mol/l Ferrocen, Sauerstoff.

Für die P120*-Faser wurde vor einer Oxidation ein l'_B -Wert von $191,61 \mu\text{m}$ erhalten. Nach einer viertelstündigen Oxidation der mit $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt der l'_B -Wert auf $113,70 \mu\text{m}$ ab. Wird die Reaktionszeit auf eine halbe Stunde erhöht, sinkt der l'_B -Wert weiter auf $100,19 \mu\text{m}$ ab. Die gleiche Oxidationsbehandlung mit synthetischer Luft ergibt dagegen einen l'_B -Wert von $112,42 \mu\text{m}$ (x: $0,01 \text{ mol/l}$ Ferrocen). Eine Verringerung der Ferrocenkonzentration auf $0,005 \text{ mol/l}$ (Δ) führt dagegen nur zu einem Abfall des l'_B -Wertes auf $122,80 \mu\text{m}$. Bei längerer Oxidationsbehandlung in Sauerstoff bzw. synthetischer Luft steigt der l'_B -Wert bis zu einer Reaktionszeit von 5 h wieder stark an, fällt bei weiterer Erhöhung der Reaktionszeit aber wieder ab. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß im Bereich von $0,5 \text{ h}$ Oxidationsdauer ein scharfes Minimum vorliegt. Anstelle weiterer Oxidationsbehandlungen im Bereich von $0,5 \text{ h}$ wurde ein zusätzlicher Versuch bei $425 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Dauer von $0,5 \text{ h}$ durchgeführt. Hierbei wurde ein l'_B -Wert von $104,05 \mu\text{m}$ (\square) erhalten.

In Abbildung 39 sind zudem l'_B -Werte wiedergegeben, die nach einer Oxidation der P120*-Faser ohne Ferrocen bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. In diesem Fall reduziert sich der l'_B -Wert nach halbstündiger Oxidation auf $134,91 \mu\text{m}$. Nach 5 h Oxidation wird dagegen ein Wert von $96,47 \mu\text{m}$ erhalten.

Auch ohne Ferrocen ergibt sich bei längerer Oxidation ein Wiederanstieg des l'_B -Wertes. Mit der P120*-Faser ohne Ferrocen resultiert demzufolge eine ähnliche Abhängigkeit des l'_B -Wertes von der Oxidationszeit wie bei der P120*-Faser mit Ferrocen. Der wesentliche Unterschied ist, daß längere Oxidationszeiten nötig sind.

4 Zusammenfassung und Diskussion

Wie in der Einleitung erwähnt, werden Kohlenstoffasern vorzugsweise für die Verstärkung von Polymeren verwendet. Eine maximale Verstärkungswirkung setzt voraus, daß die Adhäsionsenergie der Faser-Matrix-Grenzfläche größer ist als die Kohäsionsenergie der Polymermatrix [3, 6–8, 10, 11]. Dies kann durch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Faseroberfläche erreicht werden. Sie lassen sich bei Hochfest(HT)-Fasern durch verschiedene Oxidationsverfahren in hoher Oberflächendichte erzeugen [3, 6–8, 10–20].

Hochmodul- und insbesondere Ultra-Hochmodul-Kohlenstoffasern sind wesentlich graphitischer als HT-Fasern. Dies hat zur Folge, daß die Graphenschichten nicht nur perfekter und besser orientiert, sondern auch wesentlich größer sind. Mit Hilfe der verschiedenen Oxidationsverfahren werden nur Randatome der Graphenschichten angegriffen. Demzufolge führt eine starke Oxidation zu einer Vergrößerung der Defekte, nicht aber zu funktionellen Gruppen auf der Graphenschicht [3, 21–27]. Um diese Problematik zu verdeutlichen, sei auf die sogenannte Skin-Core-Struktur von Kohlenstoffasern hingewiesen [29, 30]. Diese impliziert, daß die oberflächennahen Graphenschichten der Faser mehr oder weniger parallel zur Faseroberfläche verlaufen [30, 38–40, 75–77].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Aktivierung einer Ultra-Hochmodul-Kohlenstofffaser durch eine eisenkatalysierte Oxidation. Dies setzt voraus, daß der Katalysator bzw. Katalysatorausgangsstoff möglichst molekulardispers und homogen auf der Kohlenstoffaseroberfläche verteilt vorliegt. Für das Erreichen einer derartigen Verteilung ist eine selektive Wechselwirkung des Katalysators bzw. des Katalysatorprecursors mit den Graphenschichten erforderlich. Aus diesem Grund schieden anorganische Katalysatorausgangsstoffe aus; verwendet wurde Ferrocen. Das Aufbringen des Ferrocens erfolgte durch Imprägnierung der Faser mit Lösungen zweier unterschiedlicher Lösungsmittel; Dichlormethan und 1-Methyl-pyrrolidin-2-on (NMP). Ersteres ist schwach polar und besitzt einen niedrigen Siedepunkt von 40 °C. NMP ist eine Lewis-Base; es könnte somit auf der Faseroberfläche vorliegende saure funktionelle Gruppen blockieren. Außerdem liegt der Siedepunkt von NMP mit 203 °C deutlich über dem von Dichlormethan.

Erhebliche Probleme bereitete die verfügbare Ultra-Hochmodul-Kohlenstofffaser. Es handelt sich um die P120-Faser der Firma Amoco Performance Products, Inc. (siehe auch Kapitel 2.1.1). Sie wurde als Sonderanfertigung ohne die übliche Oberflächenaktivierung und ohne Schlichte bezogen. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich aufgrund von raster-

elektronenmikroskopischen, rasterkraftmikroskopischen und rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 15 / 16, 22, 25), des Oxidationsverhaltens der Faser (Abbildung 6) sowie der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (Abbildung 7) heraus, daß die Faser geschichtet oder zumindest oberflächlich verunreinigt war. Außerdem zeigt die Faseroberfläche nicht die Perfektion, wie sie aus der Literatur [28] bekannt ist. Die Verunreinigungen führen zu einer signifikanten Inhibierung der Oxidation (Abbildung 6). Es gelang trotz umfangreicher Untersuchungen nicht, die Natur der Verunreinigungen zu identifizieren. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 25) lassen jedoch den Schluß zu, daß nicht nur aktive Zentren blockiert, sondern auch die Faseroberfläche bedeckt ist. Untersuchungen zum Entfernen der Schichte bzw. der Verunreinigungen mit Lösungsmitteln verschiedener Polarität führten zu dem Ergebnis, daß die größtmögliche Reinigung der Faser mit Dichlormethan erzielt werden kann (siehe Kapitel 3.1). Dies läßt unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen [6, 10], bei denen sich Wasser als optimales Extraktionsmittel erwies, den Schluß zu, daß die Verunreinigungen im wesentlichen unpolarer Natur sind.

Im Ergebnisteil sind vergleichende Ergebnisse der nicht-extrahierten Faser mit wiedergegeben. Die folgende Diskussion bezieht sich ausschließlich auf die mit Dichlormethan extrahierte P120-Faser. Die Entscheidung für eine katalysierte Oxidation im Vergleich zu einer nichtkatalysierten Oxidation ergibt sich bereits aus der voranstehenden Darstellung, daß bei einer nichtkatalysierten Oxidation der Sauerstoffangriff vorzugsweise an den Rändern bzw. an den Defekten der Graphenschichten erfolgt [3, 21–27]. Mit Hilfe eines molekulardispers und homogen verteilten Katalysators sollte es möglich sein, Nanodefekte in perfekten Bereichen der Graphenschichten zu erzeugen, und zwar bei Temperaturen, bei denen die nichtkatalysierte Oxidation vernachlässigbar ist [33, 34]. Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 17) haben gezeigt, daß zumindest unter Verwendung von NMP als Lösungsmittel eine molekulardisperse Verteilung des Ferrocens möglich ist.

Ferrocen sublimiert leicht bei Temperaturen über 70 °C, wie thermogravimetrische Untersuchungen (Abbildung 10) zeigen. Für eine eisenkatalysierte Oxidation ist jedoch eine Umwandlung von Ferrocen in Eisenoxid erforderlich. Um ein Sublimieren des Ferrocens auszuschließen, wurde das Ferrocen auf der Faseroberfläche zunächst mit Ozon bei Raumtemperatur oxidiert, wobei sich bereits Eisenoxid bilden kann [46–48]. Aus rasterelektronenmikroskopischen und rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 21 und 28) ergab sich nach einer Sauerstoffoxidation dieser Faser bei 450 °C ein punktueller Angriff der Faseroberfläche, der zu einer Art Lochfraß (Pitting) führte.

Aus diesem Grund wurde eine Oxidation des Ferrocens auf der Faseroberfläche mit Hilfe von Sauerstoff bei einer Temperatur von 450 °C untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß zumindest soviel Ferrocen auf der Faseroberfläche verbleibt, daß eine katalysierte Oxidation erreicht wird (Abbildungen 19, 23 / 24 und 27). Thermogravimetrische Untersuchungen sowohl bei linearem Temperaturanstieg (Abbildung 9) als auch bei einer konstanten Temperatur (Abbildung 13) ließen zudem einen Einfluß der Ferrocenkonzentration der Imprägnierlösung erkennen. Daraus ist zu folgern, daß unterschiedliche Ausgangsmengen von Ferrocen auf der Faseroberfläche auch zu unterschiedlichen Mengen an Eisenoxid führen.

Aus allen Untersuchungen geht weiterhin hervor, daß die Ferrocenverteilung auf der Faseroberfläche vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. Wird Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt, so werden auf der Faseroberfläche Nanopartikel aus Ferrocen gebildet (Abbildungen 17 und 32 / 33), die relativ fest auf der Faseroberfläche haften (Rasterkraftmikroskopie). Dagegen bildet sich mit NMP als Lösungsmittel offensichtlich eine sehr dünne, homogene Ferrocenschicht; diese Folgerung wird durch den homogenen Angriff der Faseroberfläche nach einer halbstündigen katalysierten Oxidation verstärkt (Abbildung 19(b)). Aus Untersuchungen der imprägnierten P120*-Faser vor einer Oxidation mit Hilfe der Auger-Spektroskopie ergibt sich ebenfalls eine homogene, jedoch keine filmartige Bedeckung der Faseroberfläche mit Ferrocen (Abbildungen 34 und 35).

Nach dem Vorliegen dieser Erkenntnisse wurden weiterführende Untersuchungen durch Variation der Oxidationsdauer und der Oxidationstemperatur durchgeführt. Hierbei wurde die Faseroberfläche sowohl im Bezug auf die Struktur (Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie) als auch die Chemie (Bestimmung der Adhäsionsarbeit, Temperatur Programmierter Desorption und Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) untersucht. Parallel hierzu wurden oxidierte Fasern in Polycarbonat eingebettet, um mit Hilfe der in der Matrix auftretenden Spannungen die Faser-Matrix-Haftung zu bestimmen (siehe auch Kapitel 2.2.3). Als Maß für die Faser-Matrix-Haftung wurde der Abstand zwischen den Spannungsspitzen auf der Faseroberfläche l'_B verwendet. Die Ergebnisse in Abbildung 39 zeigen, daß nach einer etwa halbstündigen katalysierten Oxidation bei 450 °C der kleinste l'_B -Wert erreicht wird, was einer maximalen Adhäsion entspricht. Der l'_B -Wert der unbehandelten Faser von 191 μm verringert sich dabei auf einen Wert von 100 μm . Bei längerer Oxidationsbehandlung nehmen die l'_B -Werte zunächst wieder zu und durchlaufen bei etwa 5 h ein Maximum (Abbildung 39).

Durch Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie läßt sich nach halbstündiger Oxidation mit Ausnahme einer leichten Aufrauung der Faseroberfläche keine signifikante Änderung erkennen (Abbildungen 19(a) und 19(b)). Nach einer Oxidationsdauer von 5 h ergibt sich dagegen eine drastische Änderung der Faseroberfläche. Sie läßt sich aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 19(c)) und insbesondere aus den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 23) entnehmen. Letztere zeigen eine maiskolbenartige Struktur, die darauf schliessen läßt, daß der verstärkte Angriff an den Rändern von BSU-Einheiten (BSU = Basic Structural Unit) erfolgt. Dies wird auch durch die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen bestätigt (Abbildung 27). Nach 20-stündiger Oxidation liegt erneut eine stark veränderte Oberflächenstruktur vor. Die Oberflächenschicht (skin) der Faser wurde zum großen Teil abgetragen (Abbildungen 19(d) und 24), so daß die Ränder der radial orientierten Graphenschichten (core) erkennbar sind [29, 30].

Die Oberflächenchemie der Faser nach Oxidationsbehandlungen wurde mit Hilfe der Temperatur Programmierter Desorption, der Electron Spectroscopy for Chemical Analysis und der Bestimmung von Adhäsionsarbeiten untersucht. Aus den Untersuchungen mit Hilfe der Temperatur Programmierter Desorption ergibt sich, daß die Faser nach 5-stündiger Oxidationsdauer die maximale Menge an Sauerstoff desorbiert (Tabelle 7). Das Verhältnis der desorbierten Mengen an CO_2 und CO nimmt mit steigender Oxidationsdauer geringfügig von 0,18 auf 0,17 ab (Tabelle 7). Der hohe Sauerstoffgehalt nach 5-stündiger Oxidation läßt sich durch die maiskolbenartige Oberflächenstruktur erklären, da diese über eine vergleichsweise große Oberfläche verfügt. Der in Form von CO_2 desorbierte Sauerstoff mit Peaktemperaturen von 365°C bzw. 490°C kann neutralen und schwach sauren Gruppen mit zwei Sauerstoffatomen bzw. peroxidischen Gruppen zugeordnet werden (siehe Tabelle 2). Ein schwacher CO_2 -Peak bei einer Temperatur von unter 200°C nach einer 20-stündigen Oxidation ist auf adsorbiertes CO_2 zurückzuführen, da stark saure Carboxylgruppen nach einer Oxidation bei 450°C nicht zu erwarten sind. Die Faser nach einer 5-stündigen Oxidation unterscheidet sich von den Fasern nach 0,5- und 20-stündiger Oxidation außerdem durch eine erst bei höherer Temperatur einsetzende CO-Desorption sowie durch einen ausgeprägten CO-Desorptionspeak bei ca. 900°C . Eine CO-Desorption bei Temperaturen von 600°C - 700°C ist auf Phenyle und Hydrochinone zurückzuführen, während bei Temperaturen von 800°C - 900°C Carbonyle und Chinone beobachtet werden können (siehe Tabelle 2).

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen ergaben die Messungen mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis einen monotonen Anstieg des $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnisses, also des Sauerstoffanteils, mit zunehmender Oxidationsdauer (Abbildung 30). Das bedeutet, daß sich der maximale Sauerstoffgehalt der oxidierten Faser nach einer 5-stündigen Oxidation nicht in einem hohen $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnis widerspiegelt.

Aus den in Abbildung 36 wiedergegebenen Adhäsionsarbeiten lassen sich Stufen bei pH-Werten von 8, 10 und 12 erkennen. Diese können nach Zielke und Krekel [6–11, 18, 63, 78, 79] schwach sauren Carboxylgruppen / Lactolen, phenolischen Hydroxylgruppen / Chinonen bzw. stark basischen Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Die Höhe der Stufe bei $pH = 8$ ist nach einer Reaktionsdauer von 0,5 h am niedrigsten. Nach einer Reaktionsdauer von 5 h bzw. 20 h ist die Höhe dieser Stufe etwa um den Faktor 3 größer. Dagegen ist die Stufe bei $pH = 10$ nur nach einer Reaktionsdauer von 0,5 h zu beobachten, während die Stufe bei $pH = 12$ bei dieser Reaktionsdauer nicht auftritt. Die Stufe bei $pH = 12$ ist nach Reaktionsdauern von 5 h und 20 h zu beobachten; die Stufen sind ebenfalls gleich groß. Es ist auffallend, daß die maximale Adhäsionsarbeit bei einem pH-Wert von 13 (W_{SLmax}) nach 0,5-stündiger Oxidation am größten ist, nach 5-stündiger Oxidation eindeutig abfällt und nach einer Oxidationsdauer von 20 h wieder ansteigt. Die Abhängigkeit der maximalen Adhäsionsarbeit bei $pH = 13$ von der Oxidationsdauer ist in Abbildung 37 wiedergegeben. Hierbei sind zusätzlich die Werte für eine Oxidationsdauer von 0,25 h und 2 h mit eingezeichnet. Ein Vergleich von Abbildung 37 mit der analogen Darstellung der l'_B -Werte in Abbildung 39 zeigt in erster Näherung eine spiegelbildliche Zeitabhängigkeit. Dies bedeutet, daß kleine W_{SLmax} -Werte großen l'_B -Werten und damit einer geringen Faser-Matrix-Haftung entsprechen. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß kein direkter Zusammenhang zwischen den W_{SLmax} - und l'_B -Werten existiert. Deshalb sei daran erinnert, daß bei früheren Untersuchungen [8–11] mit Hochfest(HT)-Fasern eine eindeutige Korrelation zwischen der interlaminaren Scherfestigkeit als Maß für die Faser-Matrix-Haftung und den W_{SLmax} -Werten erhalten wurde. Andererseits ist darauf hinzuweisen, daß das $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnis, das in diesen Arbeiten ebenfalls mit der interlaminaren Scherfestigkeit als Maß für die Faser-Matrix-Haftung korreliert werden konnte, bei den vorliegenden Untersuchungen keine eindeutige Beziehung zu den l'_B -Werten zeigt.

Bei den Untersuchungen mit Oxidationsdauern von bis zu 20 h erfolgen drastische Veränderungen der Oberflächenmikro- und Oberflächennanostruktur. Da die Haftung einer Polymermatrix an der Faseroberfläche nicht nur von chemischen Wechselwirkungen, sondern auch von mechanischen Verzahnungen bestimmt wird, ist es nicht überraschend,

daß nur eine grobe Korrelation der l'_B -Werte aus Abbildung 39 mit den maximalen Adhäsionsarbeiten erhalten wurde. Dennoch folgt aus diesen wie aus früheren Untersuchungen mit HT-Fasern, daß sich die Faser-Matrix-Adhäsion tendenziell nur mit den Adhäsionsarbeiten korrelieren läßt. In vorangegangenen Arbeiten von Zielke und Kreckel [8–11, 15–18] wurden dieselben Schlußfolgerungen gezogen.

Unter praktischen Gesichtspunkten kann man folgern, daß durch die kurzzeitige katalysierte Oxidation eine selektive Aktivierung der Faseroberfläche erfolgt. Aus Abbildung 39 ergibt sich für eine unkatalysierte 5-stündige Oxidation ein ähnlicher l'_B -Wert wie für eine 30-minütige katalysierte Oxidation. In diesem Fall ist jedoch neben dem hohen Zeitbedarf davon auszugehen, daß eine innere Oxidation der Faser und damit eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Faser erfolgt. Aufgrund der hohen Sprödigkeit der Faser ist eine Bestimmung der mechanischen Eigenschaften durch Monofilamentzugversuche sehr schwierig und mit einem extrem großen Aufwand verbunden. Zur Demonstration der durch eine starke Oxidation hervorgerufenen Faserschädigung wurde eine Messung der mechanischen Eigenschaften nach einer 20-stündigen Oxidation durchgeführt. Diese ergab im Vergleich zur unbehandelten Faser einen Abfall der Festigkeit um etwa 40%. Dies zeigt die starke Zerstörung der Faser; dadurch kann die Faser für die Herstellung von Verbundkörpern nicht mehr verwendet werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] E. Fitzer in *Carbon fibres filaments and composites*, edited by J.L. Figueiredo, L.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger, Series E: Applied Sciences, **177**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 169–244 (1990).
- [2] D.D.L. Chung, *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney (1995).
- [3] Jean-Baptiste Donnet, Tong Huan Wang, Jimmy C.M. Peng, Serge Rebouillat, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (1998).
- [4] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, **A11**, 1–84 (1998).
- [5] K.J. Hüttinger in *Carbon fibres filaments and composites*, edited by J.L. Figueiredo, L.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger, Series E: Applied Sciences, **177**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 245–261 (1990).
- [6] K.J. Hüttinger U. Zielke, W.P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 983–998 (1996).
- [7] K.J. Hüttinger U. Zielke, W.P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 999–1005 (1996).
- [8] K.J. Hüttinger U. Zielke, W.P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 1007–1013 (1996).
- [9] K.J. Hüttinger U. Zielke, W.P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 1015–1026 (1996).
- [10] U. Zielke, *Dissertation am Institut für Chemische Technik*, Universität Karlsruhe (1992).
- [11] G. Krekel, *Dissertation am Institut für Chemische Technik*, Universität Karlsruhe (1995).
- [12] R. Schlögl, *Chemie in unserer Zeit*, **28**, 166–179 (1994).
- [13] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappock, *Angew. Chem.*, **76**, 742–751 (1964).
- [14] H.P. Boehm, *Angew. Chem.*, **78**, 617–652 (1966).
- [15] K.J. Hüttinger, W.P. Hoffmann, G. Krekel, D.S. Silver, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2968 (1994).

- [16] K.J. Hüttinger, W.P. Hoffmann, G. Krekel, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3461 (1994).
- [17] K.J. Hüttinger, W.P. Hoffmann, G. Krekel, U. Zielke, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3984 (1994).
- [18] K.J. Hüttinger, W.P. Hoffmann, G. Krekel, D.S. Silver, *J. Appl. Pol. Sci.*, **51**, 737 (1994).
- [19] W.W. Wright, *Compos. Polym.*, **3**(4), 231–257 (1990).
- [20] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, J. Wiley & Sons, New York, 4. Aufl., **5**, 1–19 (1979).
- [21] H. Marsh, T.E. O'Hair, W.F.K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 274–285 (1965).
- [22] H. Marsh, T.E. O'Hair, R. Reed, *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 285–293 (1965).
- [23] R.A. Forrest, H. Marsh, C. Cornford, *Chemistry and Physics of Carbon*, **19**, 211–330.
- [24] D. Tandon, E.J. Hippo, M. Marsh, E. Sebok, *Carbon*, **35**, 35–44 (1997).
- [25] Ralph T. Yang, *Chemistry and Physics of Carbon*, **19**, 163–211 (1984).
- [26] J. M. Thomas, *Chemistry and Physics of Carbon*, **1**, 121–202 (1965).
- [27] G.R. Henning, *Chemistry and Physics of Carbon*, **2**, 1–49 (1966).
- [28] W.P. Hoffman, W.C. Hurley, T.W. Owens, H.T. Phan, *J. Mat. Sci.*, **26**, 4545–4553 (1991).
- [29] D.J. Johnson in *Carbon fibres filaments and composites*, edited by J.L. Figueiredo, L.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger, Series E: Applied Sciences, **177**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1990).
- [30] D.J. Johnson, *Chemistry and Industry*, **18**, 692–698 (1982).
- [31] P. Pattabiraman, N.M. Rodriguez, B.Z. Jang, R.T. Baker, *Carbon*, **28**, 867–878 (1990).
- [32] M.C. Paiva, *Carbon*, **36**, 71–77 (1998).
- [33] D.W. McKee, *Carbon*, **8**, 131–139 (1970).
- [34] D.W. McKee, *Carbon*, **8**, 623–635 (1970).

- [35] W.P. Hoffman, W.C. Hurley, P.M. Liu, T.W. Owens, *J. Mat. Res.*, **6**, 1685–1694 (1991).
- [36] C. Wong, R.T. Yang, *J. Chem. Phys.*, **78** (6), 3325–3328 (1983).
- [37] B.G. Wicke, K.A. Grady, *Carbon*, **25** (6), 791–797 (1987).
- [38] Yozo Korai, Seong-Hwa Hong, Isao Mochida, *Carbon*, **37**, 203–211 (1999).
- [39] T. Matsumoto, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 1553–1562 (1985).
- [40] Leonard S. Singer, *Fuel*, **60**, 839–847 (1981).
- [41] *CD-Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart and New York (1995).
- [42] H. Jungbluth, G. Lohmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **47**, 532–536 (1999).
- [43] Antonio Togni, Tamio Hayashi, *Ferrocenes*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1985).
- [44] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 8. Aufl. (1974).
- [45] M.W. Müller, W.R. Hoffmann, K.J. Hüttinger, *Fuel*, **74**, 951–959 (1995).
- [46] A.A. Pendin, P.K. Leont'evskaya, O.L. Suverneva, I. Rozenkova, V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR [Phys. Chem.]*, **293** (6), 1411–1415 (1987).
- [47] I. I. Grinval, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, **1**, 58–60 (1988).
- [48] R.G. Bulgakov, G.L. Shapirov, G.G. Kuleshov, A.A. Gavrilova, L.A. Safonova, *Izvestiya Akademii Nauk, Serya Khimicheskaya*, **12**, 2429–2430 (1995).
- [49] J. Nissen, *Rationelle Erzeugung und Anwendung von Ozon*, TU Braunschweig (1986).
- [50] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York (1985).
- [51] G.E. Kunzmann, *Wasser '77*, **2**, 99–105 (1978).
- [52] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. Weast, CRC Press, Cleveland (Ohio), 57. Aufl. (1976).

- [53] V. Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, London (1978).
- [54] *Merck Index*, Merck Inc., Whitehouse Station, New Jersey, 12. Aufl. (1996).
- [55] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, J. Wiley & Sons, New York, 3. Aufl., **19**, 514–520 (1982).
- [56] J.R. Wood, H.D. Wagner, G. Marom, Proc. R. Soc. London A, **452**, 235 (1996).
- [57] H.D. Wagner, J. Adhesion, **52**, 131 (1995).
- [58] B.R. Puri, Chemistry and Physics of Carbon, **6**, 191 (1971).
- [59] E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J.B. Donnet, Carbon, **29**, 69 (1991).
- [60] B.R. Puri, R.C. Bansal, Carbon, **1**, 451 (1964).
- [61] K.J. Hüttinger, Chemie-Ingenieur-Technik, **12**, 812 (1970).
- [62] P. L. Walker jr. G. Tremblay, J. Vastola, Carbon, **16**, 35 (1978).
- [63] K.J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, G. Krekel, J. Adhesion Sci. Technol., **6**, 317 (1992).
- [64] F.M. Fowkes, J. Adhesion Sci. Tech., **1**, 7 (1987).
- [65] *ASTM D3375-79 (überarbeitet 1989)*, ANSI (1989).
- [66] W. Weibull, *A statistical Theory of the Strength of Materials*, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag, Stockholm, **151** (1939).
- [67] A. Khalili, K. Kromp, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, **5**, 255–273 (1990).
- [68] Mathias Göken, *Untersuchungen belasteter Risse mit dem Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop*, Fortschrittberichte, VDI-Verlag, Düsseldorf, **8 (175)**, 1–84.
- [69] S.N. Magonov, Applied Spectroscopy Reviews, **28**, 1–121 (1993).
- [70] Gernot Friedbacher, ÖChemZ, **5**, 114–117 (1993).
- [71] Jane Frommer, Angew. Chem., **104**, 1325–1357 (1992).

- [72] Ilhan Yalman, *Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik*, Universität Karlsruhe (1999).
- [73] M.F. Ebel M. Grasserbauer, H.J. Dudek, *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986).
- [74] D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, **B5**, 4709 (1972).
- [75] K.J. Hüttinger, *High Temperatures-High Pressures*, **22**, 317–327 (1990).
- [76] M. Endo, *J. Mat. Sci.*, **23** (1/2), 598–605 (1988).
- [77] C.T. Herakovich, *Carbon*, **27**, 663–678 (1989).
- [78] K.J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, M. Seiferling, *Carbon*, **29**, 449 (1991).
- [79] K.J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, G. Krekel, *Carbon*, **29**, 1281 (1991).
- [80] K.A. Semendjajew I.N. Bronstein, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, **21** (1982).
- [81] *Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 4. Aufl., **1**, 300 (1972).
- [82] H. Schubert, *Mechanische Verfahrenstechnik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1977).
- [83] H. Rumpf, *Mechanische Verfahrenstechnik*, Carl Hanser Verlag, München and Wien (1975).
- [84] A.S.C. Ehrenberg, *Statistik oder der Umgang mit Daten*, VCH-Verlag, Weinheim (1986).
- [85] K. Trustrum, A.d.S. Jayalitika, *J. Mater. Sci* (1979).
- [86] J.D. Sullivan, P.H. Lauzon, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1245–1247 (1986).
- [87] P.D.T. O'Conner, *Practical Reliability and Lifetime Data*, J. Wiley & Sons, New York (1981).
- [88] J.F. Lawless, *Statistical Models and Methods of Lifetime Data*, J. Wiley & Sons, New York (1982).
- [89] L.G. Johnson, *Indust. Math.*, **2**, 1–9 (1951).

A Anhang

A.1 Verwendete Symbole und Abkürzungen

P120-Faser	: Kohlenstofffaser der Firma Thornel
P120*-Faser	: mit Dichlormethan gereinigte P120-Faser
HT-Faser	: high tenacity fiber (hochfeste Faser)
IM-Faser	: intermediate modulus fiber (Faser mit mittlerem E-Modul)
HM-Faser	: high modulus fiber (Faser mit hohem E-Modul)
UHM-Faser	: ultra high modulus fiber (Faser mit sehr hohem E-Modul)
NMP	: 1-Methyl-pyrrolidin-2-on
PC	: Polycarbonat
REM	: Rasterelektronenmikroskopie, auch Scanning Electron Microscopy
AFM	: Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie
STM	: Scanning Tunneling Microscopy, Rastertunnelmikroskopie
ESCA	: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, XPS-Methode
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
AES	: Auger-Photoelektronen-Spektroskopie
n.t.p.	: normal temperature and normal pressure
vpm	: volume per million
l_B	: einzelne Abstände der Spannungsspitzen im Monofilamentverbundkörper, μm
l'_B -Wert	: statistische Auswertung der l_B -Werte, Maß für die Faser-Matrix-Haftung
θ	: Kontaktwinkel, $^\circ$
W_{SL}	: Adhäsionsarbeit zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit, mJ/m^2
A_0	: Faserquerschnitt, m
ϵ	: totale Dehnung, %
E	: Elastizitätsmodul (E-Modul), GPa
P_f	: Versagenswahrscheinlichkeit, %

σ	:	Spannung, MPa
σ_0	:	charakterische Festigkeit, MPa
σ_u	:	Schwellspannung, MPa
m	:	Fehlerstreuungsparameter bei der Auswertung nach Weibull
λ	:	Wellenlänge der Cu-K _{α1} -Strahlung, 0,15405 nm

A.2 Fehlerbetrachtungen

Neben systematischen Fehlern, die meistens vermeidbar oder korrigierbar sind, treten auch zufällige Fehler auf. Diese sind zumeist nicht vermeidbar und unterliegen den Gesetzen der Statistik [80]. Deshalb kann ein Meßwert nur mit endlicher Genauigkeit bestimmt werden.

Die Summe der Werte einer Meßgröße, die bei mehrfacher Wiederholung eines Experimentes unter gleichen Versuchsbedingungen erhalten wird, bezeichnet man als Stichprobe vom Umfang n aus der Grundgesamtheit aller möglichen Meßwerte. Dies gilt auch für Meßgrößen, die an mehreren Meßstellen einer Probe erhalten wurden. Eine Stichprobe gilt dann als repräsentativ, wenn sich bei der Erhöhung der Anzahl der Meßwerte keine Änderung der Häufigkeitsverteilung mehr feststellen läßt [80, 81].

Den wahrscheinlichsten Wert erhält man durch Bildung des arithmetischen Mittels \bar{x} aus N Messungen (Gleichung (9)):

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} \quad (9)$$

Zu diesem Mittelwert wird üblicherweise der mittlere Fehler m der Einzelmessungen angegeben (Gleichung (10)):

$$m = \pm \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

Weiterhin wird für eine Serie von Meßwerten der mittlere Fehler m_x des Mittelwertes angegeben, der aus dem mittleren Fehler der Einzelmessungen berechnet werden kann (Gleichung (11)):

$$m_x = \pm \frac{m}{\sqrt{N}} = \pm \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

Dieser Fehler wird auch als absoluter Fehler bezeichnet und hat die gleiche Dimension wie die Meßgröße selbst. In der Praxis wird der absolute Fehler meistens noch durch den Mittelwert dividiert, wodurch man den relativen Fehler δ erhält (Gleichung (12)):

$$\delta = \frac{m_x}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (12)$$

Wenn die Streuung der Meßwerte um den Mittelwert zu groß ist, reicht die Angabe des Mittelwertes und des absoluten Fehlers oft nicht mehr aus. Untersucht man z. B. die Korngrößenverteilung eines Pulvers in Abhängigkeit von der Masse oder das Versagensverhalten sprödbrechender Körper, so ist zu erkennen, daß eine Angabe des Mittelwertes das System nur unzureichend beschreibt.

Für solche Probleme verwendet man Verteilungsfunktionen. Eine häufig eingesetzte Verteilungsfunktion ist die Normalverteilung nach Gauß (Gleichung (13)), der eine symmetrische Verteilung der Meßwerte x um den Mittelwert \bar{x} zugrunde liegt.

$$P = \exp \left[- \left(\frac{(x - \bar{x})^2}{2 \cdot \sigma^2} \right) \right] \quad (13)$$

Dabei bedeutet P die Häufigkeit des Wertes x und σ die Standardabweichung der Verteilung.

In der Technik sind die Verteilungen oft unsymmetrisch. [67, 81–84]. Eine Möglichkeit zur Beschreibung unsymmetrischer Verteilungen stellt die logarithmische Normalverteilung dar [81–84]. Die Häufigkeitsverteilung erhält man, wenn man die Häufigkeit, mit der ein Wert auftritt, in Abhängigkeit vom Meßwert aufträgt [81–84]. Meistens wird diese Funktion auf den Gesamtwert normiert, so daß man eine relative Häufigkeitsverteilung erhält. Bei einer großen Anzahl von Meßwerten ist die relative Häufigkeitsverteilung oft noch nicht aussagekräftig, so daß man eine Unterteilung in Klassen vornehmen muß [81–84]. Zur Klassenbildung wird das Gesamtintervall aller Meßwerte in kleinere Intervalle aufgeteilt und man erhält die absolute bzw. relative Klassenhäufigkeit. Addiert man jetzt die einzelnen relativen Häufigkeiten jeweils bis zu einem bestimmten Stichprobenwert, so erhält man die relative Summenhäufigkeit [81–84]. Trägt man diese Summenhäufigkeit gegen die Stichprobenwerte bzw. gegen die Klassenmitten auf, so erhält man eine treppenartige Summenhäufigkeitsfunktion [81–84].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Faserfestigkeiten und Spannungsabstände l_B (siehe Kapitel 2.3.3 bzw. 2.2.3) bestimmt. Kohlenstoffasern versagen durch Sprödbruch. Hierfür stellte Weibull auf Basis der „weakest link theory“ einen empirischen Ansatz zur Auswertung von Festigkeiten auf. Er beruht auf der Tatsache, daß schon die erste auftretende Fehlstelle zum Versagen des Körpers führen kann [66, 67].

Die vereinfachte, normierte, zweiparametrische Verteilungsfunktion nach Weibull lautet:

$$P(\sigma) = P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (14)$$

In Gleichung (14) ist die Versagenswahrscheinlichkeit P_f (%) als Funktion der Schwellspannung σ_u (MPa), der charakterischen Festigkeit σ_0 (MPa) und der Spannung σ (MPa) dargestellt. Zur Auswertung dieser Häufigkeitsverteilung wird oft das grafische Verfahren der linearen Regression angewendet. Dazu wird die Gleichung (14) durch doppeltes Logarithmieren linearisiert; man erhält Gleichung (15).

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad \sigma_u = 0 \quad (15)$$

Trägt man nun die aufsteigend sortierten Werte für $\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right)$ gegen $\ln(\sigma)$ auf, so kann man durch lineare Regression die Steigung m und σ_0 bestimmen. Die Steigung wird auch als Fehlerstreuungsparameter bezeichnet, während σ_0 die Breite eines Intervalls angibt, indem 63,2% aller Meßwerte gefunden wurden. σ_0 wird an der Stelle $P_f = 1 - \frac{1}{e} = 0,632$, an der $\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right) = 0$ und somit $\sigma_0 = \sigma$ gilt, berechnet. In der Weibullstatistik gibt die charakteristische Festigkeit σ_0 die Spannung an, bei der die Versagenswahrscheinlichkeit eines sprödbrechenden Werkstoffs 63,2% beträgt.

Die Bestimmung der Versagenswahrscheinlichkeit P_f kann nach mehreren Verfahren erfolgen [85–89]. Als geeignet für die Auswertung nach Weibull hat sich die Berechnung aus dem Quotienten der jeweiligen Messung (n) - 0,5 und der Anzahl der Gesamtmessungen (N) erwiesen [67, 89]:

$$P_f = \frac{n - 0,5}{N} \quad (16)$$

Analog zur Auswertung des Versagensverhaltens von sprödbrechenden Körpern kann man eine statistische Auswertung der aus den Spannungsabständen erhaltenen l_B -Werte mit der gleichen Exponentialfunktion durchführen (Gleichungen (17) und (18)).

$$P_f = \frac{n - 0,5}{N} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{l_B}{l'_B} \right)^k \right] \quad (17)$$

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = k \ln(l_B) - k \ln(l'_B) \quad (18)$$

Als Ergebnis erhält man einen l'_B -Wert, der die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Spannungspunktes im Wertebereich von 0-63,2% wiedergibt und einen Fehlerstreuungsparameter k , der Aussagen über die Streuung der Meßwerte um den l'_B -Wert erlaubt. Der l'_B -Wert ist ein Maß für die Faser-Matrix-Haftung.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der l'_B -Werte wurden drei Messungen an ein und derselben Probe mit jeweils bis zu 100 Meßwerten durchgeführt. Diese Messungen wurden an mehr als drei Proben, die unter den gleichen Versuchsbedingungen hergestellt wurden, durchgeführt. Die maximale Abweichung der so erhaltenen Werte betrug 3,5%.

Bei der Weibullauswertung entspricht eine Erhöhung von σ_0 einer Verbesserung der Festigkeit des untersuchten Materials, während eine Erhöhung von l'_B eine Abnahme der Faser-Matrix-Haftung bedeutet.

Abbildungsverzeichnis

1	Struktur von Polycarbonat und Bisphenol A.	5
2	Schematisches Modell von Ferrocen.	6
3	Strukturformel von 1-Methyl-pyrrolidin-2-on.	7
4	Schematisches Modell des Spannungsverlaufes an der Faser-Matrix-Grenzfläche.	10
5	Schematischer Aufbau der TPD-Apparatur.	14
6	Relativer Masseverlust der P120-Faser in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Reinigungsmethoden.	26
7	$O_{1s}:C_{1s}$ -Verhältnis aus den ESCA-Untersuchungen der P120-Faser in Abhängigkeit von der Reinigungsmethode.	28
8	Relativer Masseverlust der P120-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Lösungsmittel und Ferrocenkonzentrationen.	30
9	Relativer Masseverlust der P120-Faser und der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Lösungsmittel und Ferrocenkonzentrationen.	31
10	Relativer Masseverlust der P120-Faser sowie der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen nach einer Ozonbehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur; NMP als Lösungsmittel für Ferrocen.	33
11	Relativer Masseverlust der P120*-Faser ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Reaktionstemperaturen.	34
12	Relativer Masseverlust der P120-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Temperatur von 450 °C.	35
13	Relativer Masseverlust der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Temperatur von 450 °C für verschiedene Lösungsmittel und Ferrocenkonzentrationen.	36

14	Relativer Masseverlust der P120*-Faser mit und ohne Ferrocen in Abhängigkeit von der Zeit vor und nach einer Ozonbehandlung sowie für verschiedene Reaktionstemperaturen.	38
15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer P120-Faser.	40
16	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser.	41
17	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser nach der Imprägnierung mit 0,01 mol/l Ferrocen in verschiedenen Lösungsmitteln.	42
18	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und einer Oxidationsdauer von 20 h.	42
19	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und verschiedenen Oxidationszeiten.	44
20	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer 30-minütigen Sauerstoffbehandlung bei 500 °C.	45
21	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mantelfläche einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer einstündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur und anschließender Sauerstoffbehandlung bei 450 °C.	46
22	Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer P120- und einer P120*-Faser.	48
23	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und einer Oxidationsdauer von 5 h.	49
24	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und einer Oxidationsdauer von 20 h.	50
25	Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der P120- und der P120*-Faser.	52

26	Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und einer Oxidationszeit von 20 h.	53
27	Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer Sauerstoffbehandlung bei 450 °C und einer Oxidationszeit von 5 h.	54
28	Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer einstündigen Ozonbehandlung bei Raumtemperatur und anschließender Sauerstoffbehandlung bei 450 °C.	55
29	Übersicht der CO ₂ - und CO-Desorptionsspektren	58
30	O _{1s} :C _{1s} -Verhältnis der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach verschieden langer Sauerstoffbehandlung.	60
31	AES-Spektrum einer P120*-Faser.	61
32	AES-Übersichtsbild einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierten P120*-Faser; Übersicht der einzelnen Meßpunkte.	62
33	AES-Spektren einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in Dichlormethan imprägnierten P120*-Faser an verschiedenen Meßpunkten.	63
34	AES-Spektrum einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser.	64
35	Integrales Eisen-Übersichtsbild einer mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser.	65
36	Adhäsionsarbeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für die mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierte und unterschiedlich lang bei 450 °C in Sauerstoff oxidierte P120*-Faser.	68
37	Maximale Adhäsionsarbeit bei pH = 13 in Abhängigkeit von der Zeit für die mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierte und unterschiedlich lang bei 450 °C in Sauerstoff oxidierte P120*-Faser.	69
38	Ausschnitt aus einem 110 x 110 mm ² großem Videobild der P120*-Faser in Polycarbonat.	70

- 39 I'_B -Werte der P120*-Faser ohne und mit Ferrocen nach einer Behandlung bei 450 °C mit Sauerstoff bzw. der P120*-Faser mit Ferrocen und einer Behandlung mit synthetischer Luft für verschiedene Oxidationszeiten. . . . 71

Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften der Faser Thornel P120.	4
2	Desorptionstemperaturen verschiedener sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen.	13
3	Parameter zur Berechnung der Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramme.	18
4	Übersicht über die bei der Zerlegung der ESCA-Spektren berücksichtigten funktionellen Gruppen.	24
5	Ergebnisse der Peakzerlegung der ESCA-Spektren für verschiedene Reinigungsmethoden.	27
6	Tabellarische Übersicht der mechanischen Eigenschaften der P120*-Faser und der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach einer 20-stündigen Oxidation in Sauerstoff.	56
7	Tabellarische Übersicht der TPD-Ergebnisse.	59
8	Tabellarische Übersicht der $O_{1s} : C_{1s}$ -Verhältnisse der mit 0,01 mol/l Ferrocen in NMP imprägnierten P120*-Faser nach verschieden langer Sauerstoffbehandlung.	61
9	Tabelle der I'_B -Werte der P120*-Faser ohne und mit Ferrocen nach einer Behandlung bei 450 °C mit Sauerstoff bzw. der P120*-Faser mit Ferrocen und einer Behandlung mit synthetischer Luft für verschiedene Oxidationszeiten.	70