

# **Einfluß der Ozonbehandlung von hochfesten Kohlenstoffasern auf deren Oberflächenchemie und mechanische Eigenschaften**

Diplomarbeit, angefertigt von  
cand. chem. Enrico Hahn  
aus Leisnig

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1995 bis Juni 1996 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. J. Hüttinger herzlich für die Themenstellung, für die Anregungen und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Desweiteren möchte ich mich bei den Herren Marcus Müller, Kurt-Martin Beinborn und Udo Zielke für ihre Hilfe und stete Diskussionsbereitschaft sowie freundliche und kollegiale Unterstützung bedanken.

Mein weiterer Dank gebührt allen anderen Angehörigen des Arbeitskreis für ihre freundliche Hilfe und Unterstützung, sowie Frau Marion Würtele, die mir bei den vielen kleinen Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>2</b>
<b>2 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Ausgangsmaterialien</b>	<b>7</b>
2.1.1 Kohlenstoffasern	7
2.1.2 Ozon	8
<b>2.2 Oberflächenbehandlung der Kohlenstoffasern</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Analytische Methoden</b>	<b>15</b>
2.3.1 Kontaktwinkelmessung	15
2.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption	19
2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie	23
2.3.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller	23
2.3.5 Monofilamentzugversuch	24
<b>3 ERGEBNISSE</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Vorbemerkung</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen</b>	<b>30</b>
<b>3.3 Kontaktwinkelmessungen an oberflächenbehandelten Kohlenstoffasern</b>	<b>31</b>
3.3.1 Variation der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionsbedingungen	31
3.3.2 Variation der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen	34
3.3.3 Vorbehandlung der Faseroberfläche	36
<b>3.4 Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption</b>	<b>38</b>
3.4.1 TPD-Spektren	38
3.4.2 Quantitative Analyse der desorbierten Gase	48
<b>3.5 Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche</b>	<b>53</b>
<b>3.6 Ergebnisse zum Zugversuch</b>	<b>57</b>
3.6.1 Ergebnisse der Monofilamentzugversuche	57
3.6.2 Festigkeiten	59
3.6.3 Elastizitäts-Module	62
3.6.4 Zerreiß-Dehnung	64
3.6.5 Weibullparameter $\sigma_0$	65
<b>4 DISKUSSION</b>	<b>68</b>
<b>5 LITERATUR</b>	<b>74</b>

## **1 Einleitung**

Das Haupteinsatzgebiet von Kohlenstoffasern sind kohlenstoffaserverstärkte Verbundwerkstoffe. Sie basieren zu etwa 90 % auf HT- (high tenacity) Kohlenstoffasern und Epoxidharz als Matrixmaterial. Das Anwendungsspektrum dieser Hochleistungsverbundwerkstoffe umfaßt die Herstellung von Sportartikeln, den Flugzeug- und Automobilbau sowie die Militär- und Medizintechnik. Die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften der kohlenstoffaserverstärkten Polymere bestehen in der hohen Festigkeit und Steifigkeit bei niedriger Dichte [1 bis 3]. Weitere Vorteile dieser Werkstoffe sind die hohe Korrosionsbeständigkeit, das gute Dämpfungsverhalten sowie die hohe Formstabilität. Bei der Herstellung von komplexen Teilen bietet sich beim Einsatz von Verbundwerkstoffen weiterhin die Möglichkeit, das Werkstück aus einem bzw. einer kleinen Anzahl von Bauteilen herzustellen.

Um bei diesen Verbundwerkstoffen herausragende mechanische Eigenschaften zu erzielen, ist eine gute Haftung zwischen der Kohlenstoffaseroberfläche und der verwendeten Polymermatrix nötig. Ist die Haftung zwischen den beiden Komponenten zu gering, so erfolgt bei der Einwirkung von Scher-, Zug- oder Druckkräften auf die Polymermatrix keine optimale Übertragung der auftretenden Kräfte auf die Faser, die Kohlenstoffasern werden aus der Matrix herausgezogen [1].

Die Haftung zwischen den beiden Komponenten des Verbundwerkstoffes kann durch chemische Bindungen, Säure-Base-Wechselwirkungen sowie mechanische Verzahnungen erreicht werden [2, 4]. Ursache für die Haftung der Kohlenstofffaser mit dem Polymer sind sauerstoffhaltige Oberflächengruppen [5]. Solche sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen lassen sich durch eine oxidative Oberflächenbehandlung (Aktivierung) der Kohlenstoffasern erzeugen.

Zur Aktivierung der Faseroberfläche sind mehrere Verfahren verfügbar. Es wird zwischen elektrochemischen und naßchemischen Methoden sowie einer Aktivierung der Oberfläche mit reaktiven Gasen unterschieden [5 bis 8].

Bei allen Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kohlenstoffasern muß allerdings beachtet werden, daß bei falschen Reaktionsbedingungen oder zu langen Reaktionszeiten die Fasern abgebaut bzw. stark angegriffen werden können, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt. Angestrebt wird deshalb eine Aktivierung der Faseroberfläche unter milden, die Faser schonenden Bedingungen.

Bei der elektrochemischen Aktivierung wird hauptsächlich die anodische Oxidation benutzt, bei der die Faser als Anode geschaltet wird. Als Reaktionsmedium können saure oder basische Elektrolyte eingesetzt werden. Ein Vorteil der anodischen Oxidation gegenüber den anderen Verfahren zur Oberflächenaktivierung ist die sehr gleichmäßige Oberflächenoxidation der Faserstränge. Aus diesem Grund ist die anodische Oxidation eine sehr häufig verwendete Methode zur Oberflächenbehandlung von Kohlenstoffasern [6].

Für die naßchemische Oberflächenbehandlung von Kohlenstoffasern werden flüssige, mehr oder weniger starke Oxidationsmedien eingesetzt. Bei diesen Oberflächenoxidationsverfahren kann man zwischen Verfahren mit reinen Verbindungen und solchen mit Mischungen von Oxidationsmitteln unterscheiden. Als Reagenzien für die naßchemische Oxidation bieten sich Salze wie Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorid, Kaliumchlorat und Ammoniumthiosulfat oder Säuren wie Schwefelsäure und Salpetersäure an [1, 6]. Sowohl bei den naßchemischen als auch bei den elektrochemischen Faseroberflächenaktivierungen fallen nach der Oxidation der Faseroberflächen ein Reinigungs- und ein Trocknungsschritt an.

Die dritte Möglichkeit der Oberflächenaktivierung ist die Oxidation der Faseroberfläche in der Gasphase, bei der im Gegensatz zu den naßchemischen Verfahren keine Reinigung bzw. Trocknung der Fasern erfolgen muß. Zur Oberflächenaktivierung kann man Sauerstoff bzw. verschiedene sauerstoffhaltige Gase, wie z. B.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_3$  einsetzen [1, 5, 6, 8]. Technisch wird als Reaktionsgas vor allem der billige Sauerstoff verwendet. Hierbei sind jedoch Temperaturen über  $300\text{ °C}$  erforderlich [5, 6, 8]. Bei diesen Temperaturen spielt das Bildungs-/Dissoziations-Gleichgewicht der sauerstoffhaltigen Gruppen, insbesondere der Carboxylgruppen, bereits eine Rolle.

Mildere und somit effektivere Reaktionsbedingungen ( $100$  bis  $150\text{ °C}$ ) sind bei der Oberflächenbehandlung der Fasern mittels Ozon möglich. Bei diesen Temperaturen, die unter der Desorptionstemperatur der gebildeten Oberflächengruppen liegen, ist nennenswerter Faserabbau noch nicht zu erwarten. Da das Ozon bei höheren Temperaturen ausreichend schnell zerfällt, muß angenommen werden, daß die dabei entstehenden O-Atome die Faseroberfläche angreifen und so zu Oberflächenreaktionen führen, die eine Faseraktivierung bei diesen milden Bedingungen ermöglichen [9, 10].

Der Angriff der verschiedenen reaktiven Spezies bei all diesen unterschiedlichen Oxidationsverfahren erfolgt bevorzugt an den Fehlstellen der Faser. Durch den Angriff der

Oxidationsreagenzien auf die Faser entstehen neue Oberflächengruppen verschiedenster Art, was wiederum zu einer Erhöhung der Reaktivität der Faseroberfläche führt [6 bis 8].

Die Oberflächenoxide lassen sich durch verschiedene spektroskopische Methoden wie z. B. Transmissions-Absorptions-, Infrarot-, Fourier-Transform-Infrarot-, Raman-, Elektronen-, Röntgen- und Photoelektronenspektroskopie sowie durch spezifische chemische Reaktionen (z. B. Neutralisationsversuche mit den Basen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ) nachweisen [1, 5 bis 8].

An den Rändern und den Fehlstellen von Kohlenstoffoberflächen können sich basische, neutrale und verschiedene saure funktionelle Gruppen bilden. Die Oberflächengruppen, die auf der Kohlenstoffoberfläche nachgewiesen werden konnten, entsprechen den funktionellen Gruppen, die aus der Polymer- und der Organischen Chemie bekannt sind; sie besitzen dementsprechend die gleiche Reaktivität [7 bis 9]. Mindestens vier saure Oberflächengruppen bilden sich bei der Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff dicht unterhalb der Entzündungstemperatur von ca. 400 °C, während basische Gruppen durch Entfernen der funktionellen Oberflächengruppen des Kohlenstoffs mittels Thermolyse, anschließendem Abkühlen unter Inertgas und späterem Sauerstoffzutritt bei Raumtemperatur erhalten werden können. Je nach Behandlung des Kohlenstoffs kann dieser demzufolge saure und basische Oberflächengruppen tragen, aber die Menge an basischen Gruppen ist stets kleiner als die von sauren Gruppen [7, 8]. Basische Oberflächenoxide weisen eine Pyronstruktur auf.

Die Analyse der sauren funktionellen Gruppen des Kohlenstoffs erfolgte mit naßchemisch-analytischen Methoden [7, 8]. Graphit besitzt zwei verschiedene Bereiche, die prinzipiell mit Sauerstoff reagieren können. Der erste Bereich, der defektfreie Graphenbereich, ist relativ inert und somit sehr reaktionsträge. Der zweite Bereich entspricht den Schichtkanten und den Fehlstellen in den Graphenbereichen des Kohlenstoffs. Je nach Behandlung des Kohlenstoffs entstehen zwei verschiedene Konfigurationen, die mit Lehnstuhl- und Zick-Zack-Konfiguration bezeichnet werden (Abbildung 1). Bei der Oxidation von Graphit mit trockenem Sauerstoff entsteht die Lehnstuhlkonfiguration, während man bei der Behandlung von Graphit mit feuchtem Sauerstoff die Zick-Zack-Form erhält [8].

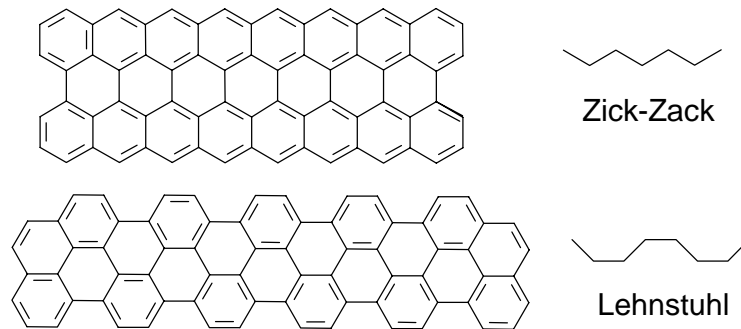


Abbildung 1: Möglichkeiten der Schichtkantenkonfiguration von Graphit.

Je nach Konfiguration werden aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Oberflächen verschiedene funktionelle Gruppen gebildet [7].

Bei der Untersuchung von mit Sauerstoff behandeltem Graphit wurden vier verschiedene saure Oberflächengruppen an der Lehnstuhl-Konfiguration, nämlich eine stark und eine schwach saure Carboxyl-, eine phenolische Hydroxyl- und eine Carbonylgruppe, nachgewiesen. Eine Zusammenstellung der möglichen funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Graphit zeigt Abbildung 2.

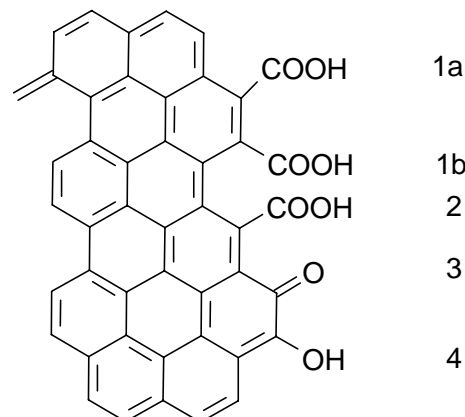


Abbildung 2: Mögliche funktionelle Gruppen auf der Graphitoberfläche [7, 8].

- 1a : schwach saure Carboxylgruppe
- 1b : stark saure Carboxylgruppe
- 2 : Carboxylgruppe
- 3 : Carbonylgruppe, die mit 2 zum Lacton reagieren kann
- 4 : phenolische Hydroxylgruppe

Benachbarte Carboxyl- und Carbonylgruppen können Lactone bilden [8].

Durch die Bildung dieser sauren Gruppen wird die Oberflächenenergie des Graphits verändert, da die Polarität der Kohlenstoffoberfläche durch die funktionellen Gruppen erhöht wird. Man kann also durch die Bildung von sauren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche oder an Fehlstellen von Graphit einen Anstieg der freien Oberflächenenergie des Kohlenstoffs erreichen.

Bei Kohlenstoffasern führt eine Oberflächenbehandlung ebenfalls zu einer Erhöhung der freien Oberflächenenergie, was mit einer Vergrößerung der Adhäsionsarbeit zwischen der Faser und einer Polymermatrix verbunden ist. Je mehr funktionelle Gruppen auf der Faseroberfläche vorliegen, desto besser ist das Haftungsvermögen zwischen der Faser und der Matrix, was zu besseren mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes führt [1, 5].

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Oberfläche einer HT-Kohlenstofffaser mit Ozon zu behandeln und die so modifizierten Kohlenstoffasern zu charakterisieren. Im Vordergrund der Untersuchungen sollten die Charakterisierung der durch die Ozonbehandlung gebildeten funktionellen Gruppen auf der Faser sowie die Messung der mechanischen Eigenschaften der Fasern stehen.

Für die Charakterisierung der durch die Oberflächenbehandlung gebildeten sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen standen die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und die Wilhelmy-Methode zur Kontaktwinkelmessung zur Verfügung. Ergänzend wurde die spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) sowie die Oberflächenstruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Zur Messung der mechanischen Eigenschaften wurde der Monofilamentzugversuch durchgeführt. Mittels dieser Zugversuche sollte eine Berechnung der Weibullparameter  $\sigma_0$ , der Zugfestigkeiten, der E-Module und der elastischen Dehnungen durchgeführt werden.



## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Ausgangsmaterialien

#### 2.1.1 Kohlenstoffasern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich das Verhalten einer HT-Kohlenstoffaser in einem Ozon/Sauerstoff bzw. Ozon/Sauerstoff/ Wasser-Gemisch untersucht.

Als Basismaterial für die Ozonbehandlung wurde eine HT-Kohlenstoffaser der Firma AKZO verwendet. Hergestellt wird diese Faser aus Polyacrylnitril, die Handelsbezeichnung lautet HTA 5000. Die Kohlenstoffaser HTA 5000 ist in mehreren Varianten erhältlich. Die industriell hergestellte und vertriebene HTA 5000 ist bereits vom Hersteller (anodisch) oberflächenoxidiert und geschlichtet (os). Verwendet wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings die unbehandelte Originalfaser (uu), die unoxidiert und ungeschlichtet vorliegt. Da diese Faser vom Hersteller noch nicht oxidiert worden ist, eignet sie sich sehr gut zum Studium von Methoden zur Oberflächenoxidation. Einige vom Hersteller angegebene oder aus den Herstellerangaben berechnete Eigenschaften der Kohlenstoffaser HTA 5000 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Faser Tenax HTA 5000.

Zugfestigkeit, MPa	3840
E-Modul, GPa	234
Zerreiß-Dehnung, %	1,64
Dichte, kg/m <sup>3</sup>	1,77
Metergewicht, g/m	0,400
Anzahl der Monofilamente pro Strang	6000
mittlerer Faserdurchmesser d, µm	6,925 <sup>1)</sup>
mittlerer Faserquerschnitt A <sub>0</sub> , m <sup>2</sup>	3,767*10 <sup>-11</sup> <sup>1)</sup>
geometrische Oberfläche, m <sup>2</sup> /g	0,326 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> berechneter Wert

### 2.1.2 Ozon

Ozon ist eine energiereichere und reaktivere Form des molekularen Sauerstoffs.

Es besitzt einen charakteristischen Geruch, der noch bei einem Ozongehalt von 2 ppm wahrnehmbar ist. Im Gegensatz zum linearen, paramagnetischen Sauerstoffmolekül ist das Ozonmolekül diamagnetisch und gewinkelt. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der Eigenschaften von Ozon.

Molmasse, g/mol	47,9982
Schmelzpunkt / Siedepunkt, °C	-192,5 / -111,9
Dichte des Gases, g/cm <sup>3</sup>	1,65
Dichte der Flüssigkeit, g/l	2,143
MAK-Wert, ppm	0,1

Ozon findet Anwendung vor allem bei der Reinigung und Sterilisation in Krankenhäusern, Schwimmbädern und Schlachthäusern, bei der Wasseraufbereitung sowie in der organischen Chemie als Oxidationsmittel.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um Ozon aus Sauerstoffmolekülen herzustellen. Die entsprechende Reaktionsgleichung zu dieser exothermen Reaktion ist in Gleichung (1) aufgeführt.



Unterscheiden kann man die verschiedenen Herstellungsmethoden nach der Art und Weise der Erzeugung der Sauerstoffatome [11]. Die Zersetzung des Sauerstoffs ist ein endothermer Prozeß, bei dem pro Mol gebildeten O-Atomen 249,3 kJ an Energie zugeführt werden müssen (Gleichung (2)).



Die Zuführung dieser Energie kann thermisch, elektrisch, photochemisch oder chemisch erfolgen [10 bis 12].

Der Gesamtprozeß der Bildung von Ozon durch die Zersetzung von Sauerstoff und der Reaktion der entstehenden Sauerstoffatome erfordert nach Beachtung der Gleichungen (1 und 2) einen Energieaufwand von 142,8 kJ pro Mol.

Die thermische Methode führt nur zu Ausbeuten  $< 1\%$ , da die erhöhte Temperatur den endothermen Zerfall des Ozons nach Gleichung (3) begünstigt; deshalb bilden sich beim Erhitzen von Sauerstoff nur Sauerstoffatome und kaum Ozon.



Ozon wird deshalb besser bei niedrigen Temperaturen durch Zufuhr von elektrischer, photochemischer oder chemischer Energie in Abwesenheit von Katalysatoren als kinetisch metastabile Substanz gewonnen und sofort aus dem Reaktionsraum entfernt, da sonst nach Gleichung (4) eine Weiterreaktion erfolgen kann [10 bis 12].



Durch die Zufuhr von Lichtenergie ist die Spaltung des Sauerstoffmoleküls über eine photochemische Reaktion möglich. Dabei wird kurzwelliges Ultraviolett-Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda < 242 \text{ nm}$  ( $E > 499 \text{ kJ}$ ) verwendet. Diese Reaktion erklärt den geringen Ozongehalt an der Oberfläche der Erde und die zunehmende Ozonkonzentration in den höheren, der intensiven ultravioletten Strahlung des Sonnenlichtes ausgesetzten Schichten der Atmosphäre [12].

Eine weit verbreitete und elegante Herstellungsmethode von Ozon basiert auf der Zuführung von elektrischer Energie im *Siemens'schen Ozonisator* [13]. Der *Siemens'sche Ozonisator* besteht aus zwei koaxialen, ineinandergesteckten, mit Wasser gekühlten Glasrohren, die leitend mit den Anschlüssen eines Transformators verbunden sind (Abbildung 3).

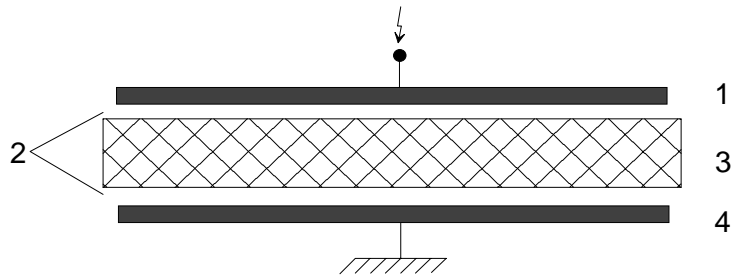


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Ozonisators [11].

- 1 : Hochspannungselektrode
- 2 : Gasspalt
- 3 : Dielektrikum
- 4 : Erdelektrode

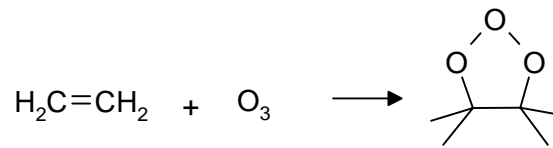
Durch die Glasrohre wird ein trockener Sauerstoffstrom geleitet. Beim Anlegen einer hohen Spannung von ca. 3000 V erfolgen „dunkle“ oder „stille“ elektrische Entladungen. Der den *Siemens'schen Ozonisator* verlassende Gasstrom besteht aus trockenem Sauerstoff und bis zu 15 % Ozon. Das so erhaltene Ozon kann durch fraktionierte Verflüssigung aus dem  $O_2/O_3$ -Gemisch entfernt werden [10, 12].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ozongenerator der Firma SORBIOS, Berlin, verwendet, mit dem Ozon nach diesem Prinzip hergestellt werden kann.

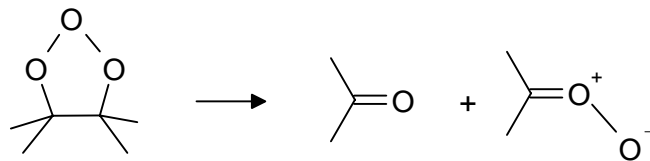
Da Ozon aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und der Absorption langwelliger Ultraviolettstrahlung mit  $\lambda < 310$  nm äußerst aggressiv und reaktiv ist, muß es nach der Reaktion vollständig zerstört werden. Zur Beseitigung von Ozon eignen sich verschiedene Katalysatoren, wie z. B. Mangandioxid, Bleidioxid, Kupferoxid oder Aktivkohle. Eine weitere Möglichkeit der Zerstörung von Ozon ist die Anwendung hoher Temperaturen, bei denen Ozon ebenfalls vollständig (nach Gleichung (3)) zerfällt [10, 12].

In der organischen Chemie wird die Oxidationsreaktion von ungesättigten Verbindungen mit Ozon, die sogenannte Ozonolyse, häufig zur Strukturaufklärung und zur Erzeugung funktioneller Gruppen angewendet. Nach Criegee [14, 15] kann im nichtwässrigen Medium ein 3-Stufen-Mechanismus angenommen werden (Abbildung 4).

a) Bildung eines Primärozonids



b) Zerfall des Primärozonids in Carbonylverbindung und Carbonyloxid



c) Addition des Carbonyloxids an eine Carbonylverbindung

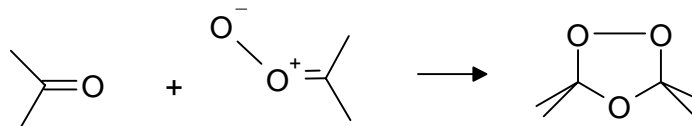


Abbildung 4: 3-Stufen-Mechanismus der Ozonolyse nach Criegee [14, 15].

Welche Reaktionsprodukte letztendlich entstehen, hängt von den jeweiligen Reaktionsbedingungen und vor allem vom verwendeten Lösungsmittel ab.

Üblicherweise arbeitet man im nichtwässrigen, säuren- und basenfreien Medium bei tiefen Temperaturen und unter milden Reaktionsbedingungen. Da unter diesen Reaktionsbedingungen das entstehende Ozonid nicht weiter oxidiert werden kann, ist eine reduktive Aufarbeitung mit Zinkstaub in Eisessig notwendig. Unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen können keine Carboxylgruppen gebildet werden, auch ein Angriff auf aromatische Doppelbindungen ist nicht möglich [14].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen mit Reaktionstemperaturen zwischen 60 °C und 100 °C reagiert ein entstehendes Ozonid sofort zu den Endprodukten der Reaktion wie z. B. Carboxylgruppen oder Lactonen.

Wird als Lösungsmittel Wasser verwendet, so entsteht wegen der schnellen Hydrolyse des Zwitterions nicht das Primärozonid, sondern die Reaktion erfolgt über Bildung und Zerfall

eines Hydroperoxids direkt zu den möglichen Reaktionsprodukten [14, 16]. Diese Reaktion ist in Abbildung 5 dargestellt.

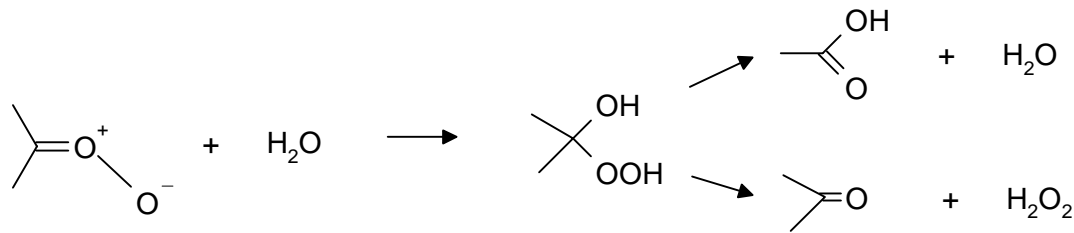
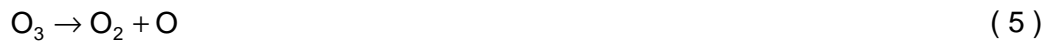


Abbildung 5: Ozonolyse in Gegenwart von Wasser [14, 16].

Ozon kann aber auch durch Wasser zersetzt werden. Diese Reaktion verläuft entweder über einen kationischen oder radikalischen Mechanismus. Folgender Reaktionsverlauf (Gleichungen (5-8)) ist eine in der Literatur diskutierte Möglichkeit für die direkte Reaktion von Ozon mit Wasser [11, 16 bis 20].



Als Abbruchreaktion ist unter anderem die in Gleichung (9) aufgeführte Rekombinationsreaktion anzunehmen:



Die Ozon-Wasser-Reaktion ist bei der Ozonbehandlung von Kohlenstoffasern mit feuchtem Ozon zu beachten, da das Ozon zum Teil durch Wasser an der Faseroberfläche unter Radikalbildung zersetzt werden kann.

## 2.2 Oberflächenbehandlung der Kohlenstoffasern

Die Behandlung der Kohlenstoffasern mit Ozon erfolgte in einer kontinuierlich betriebenen Apparatur, deren schematischer Aufbau in Abbildung 6 dargestellt ist. Die Anlage besteht aus zwei Wickelrollen (1) und (7) mit Motoren, auf denen die Fasern auf- bzw. abgewickelt werden können. Zum Aufwickeln der mit Ozon behandelten Kohlenstoffasern wird eine Glasrolle mit bekanntem Umfang verwendet. Mit Hilfe der Motoren ist bei Kenntnis des Umfanges der Aufwickelrolle und der Länge der Reaktionszone die Reaktionszeit, d. h. die Verweilzeit der Faser im Reaktor, einstellbar. Als Reaktor wird ein Glasrohr mit zwei verschieden langen und separat beheizbaren Heizzonen (4) und (5) verwendet. An den beiden Heizzonen werden während der Reaktion die gewünschten Temperaturen eingestellt.

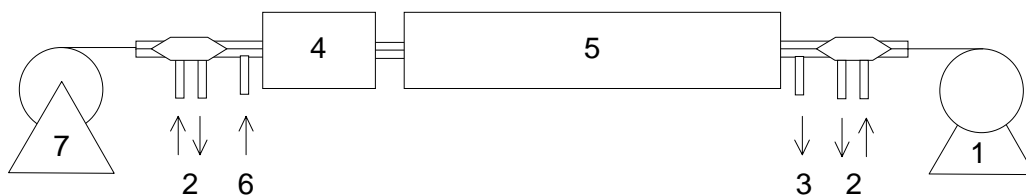


Abbildung 6: Apparatur zur Ozonbehandlung von Kohlenstoffasern [21].

- 1 : Wickelrolle für die unbehandelte Faser
- 2 : Luftkammern zur Rückführung des Reaktionsgases
- 3 : Sauerstoff-Ausgang
- 4 : 1. Heizzone (0,1m Länge, 10 mm Durchmesser des Reaktorrohres)
- 5 : 2. Heizzone (0,4m Länge, 10 mm Durchmesser des Reaktorrohres)
- 6 : O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> bzw. O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O-Eingang
- 7 : Wickelrolle, ozonbehandelte Faser (40 mm Durchmesser)

Der Sauerstoff wird mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 20 l/h durch den Ozongenerator geleitet; hinter diesem befindet sich ein Ozonanalysator zum Einstellen der Ozonkonzentration. Für die Reaktion muß fett- und kohlenwasserstofffreier Sauerstoff verwendet werden, weil sonst durch Nebenreaktionen die Ozonausbeute stark abgesenkt werden würde. Ebenfalls ist vom Einsatz von Luft zur Ozonerzeugung abzusehen, da entstehende Stickoxide die Ozonerzeugerröhre des SORBIOS-Ozongenerators zerstören könnten. Nach dem im Ozon/Sauerstoff-Gemisch mittels Ozonanalysator eine Ozonkonzentration von 0,75 % (= 15 g/m<sup>3</sup>) eingestellt wurde, gelangt das Gasgemisch entweder direkt oder über den optional verwendbaren Wasserdampfsättiger (Abbildung 7) in die Reaktionsapparatur.

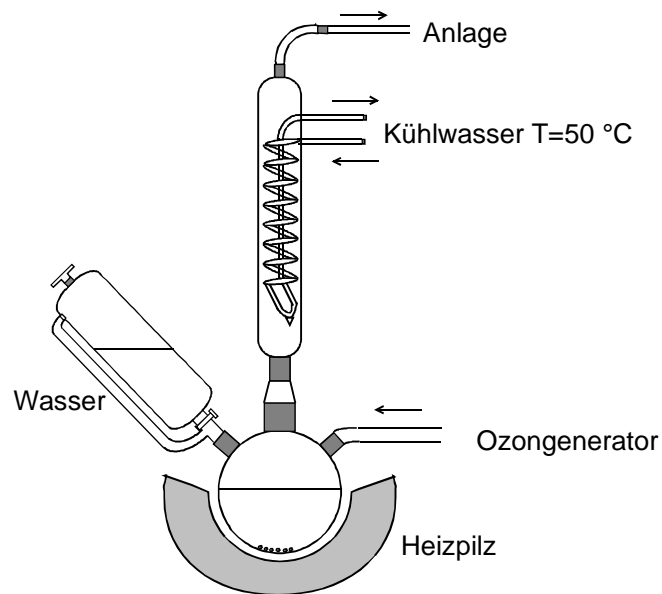


Abbildung 7: Wasserdampfsättiger zum Einbringen von Wasserdampf in den  $O_3/O_2$ -Gasstrom.

Das  $O_3/O_2$ - oder  $O_3/O_2/H_2O$ -Gemisch wird im Gegenstrom zur Kohlenstofffaser geführt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß das Ozon in der zweiten Heizzone bei einer Temperatur von 300 °C zersetzt werden kann und man so mit Hilfe der durch die thermische Zersetzung entstehenden O-Atome eine Aktivierung der Kohlenstoffaseroberfläche erreicht [9]. Dies führt zu besseren Ergebnissen bei der Oberflächenbehandlung. Die erste Heizzone wird für die eigentliche Reaktion zwischen Ozon und der Kohlenstoffaseroberfläche auf Temperaturen zwischen 60 °C und 100 °C eingestellt.

Nach der Reaktion werden die Fasern von der Glasrolle auf ein Teflongestell abgewickelt, mittels Extraktion gereinigt und getrocknet.

Zum Entfernen von Verunreinigungen auf der Faseroberfläche nach der Behandlung der Kohlenstofffasern mit Ozon wurde ein Soxhlet-Extraktor verwendet. Alle Fasern wurden 24 Stunden mit destilliertem Wasser extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Kohlenstofffasern 12 Stunden bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet. Die eigentliche Trocknung erfolgte 4 Stunden bei  $2 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar in einer Hochvakuumapparatur bei einer Temperatur von 110 °C [21].



## 2.3 Analytische Methoden

### 2.3.1 Kontaktwinkelmessung

Mit der Kontaktwinkelmessung kann man physikalisch-chemische Wechselwirkungen an der Kohlenstoffaseroberfläche untersuchen. Die Meßmethode basiert auf dem Prinzip von Wilhelmy und Naumann. Sie dient ausschließlich der Untersuchung von Oberflächen. Durchgeführt wurden die Kontaktwinkelmessungen nach einer modifizierten Ein-Flüssigkeitsmethode [22 bis 24].

#### Waagenaufbau und Meßdurchführung

Zur Messung wurde eine Sartorius-Mikrowaage mit einer Empfindlichkeit von  $1 \mu\text{g}$  benutzt, deren Gehäuse auf einem Wägetisch gelagert ist. Im oberen Teil dieses Gehäuses ist der Wägebalken eingebaut. An den zwei Enden des Wägebalkens befindet sich jeweils ein Haken. Einer der Haken des Wägebalkens dient als Referenzhaken und befindet sich in einem Glasgehäuse, während der andere Haken, der als Meßhaken bezeichnet wird, durch eine Tür in der Vorderseite des Waagengehäuses zugänglich ist (Abbildung 8).

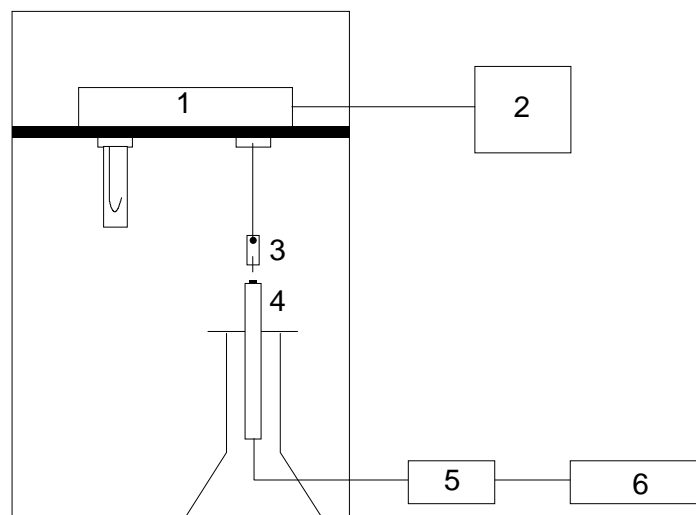


Abbildung 8: Aufbau einer Mikrowaage zur Bestimmung von Kontaktwinkeln an Fasern.

1 : Wägebalkengehäuse

2 : Waagenelektronik mit Display

3 : Blättchen mit Faser

4 : Hebezyylinder

5 : Schaltkasten für Hebezyylinderumkehr

6 : Stromversorgung des Hebezyinders

Zur Probenpräparation werden die Monofilamente auf ein jeweils 5\*10 mm großes Papierblättchen geklebt, in das ein kleines Loch eingestanzt wurde. Die einzelnen Monofilamente werden dann mit Hilfe einer Pinzette in den Meßhaken der Sartorius-Mikrowaage so eingehängt, daß die Monofilamentachse im Lot zum darunterliegenden, unbenetzbaren Teflonblättchen liegt. Auf dem unbenetzbaren Teflonblättchen wird die Meßflüssigkeit (Wasser mit verschiedenen pH-Werten) mittels einer kleinen Spritze vorsichtig aufgebracht. Die Größe des so erzeugten Flüssigkeitstropfens liegt im Bereich eines großen Stecknadelkopfes.

Um Fremdioneneinflüsse auszuschliessen, müssen ungepufferte Meßlösungen aus HCl bzw. NaOH und bidestilliertem Wasser verwendet werden. Das Teflonblättchen liegt auf einem Hebezyylinder, der mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min auf- und abbewegt werden kann. Mit Hilfe dieses Hebezyinders, dessen manuelle Steuerung außerhalb des Waagengehäuses angeordnet ist, kann man das Monofilament in den Tropfen hinein- bzw. herausbewegen.

Beim Eintauchen des Monofilamentes in den Flüssigkeitstropfen kann man eine Gewichtszunahme an einem digitalen Display ablesen, welches sich ebenfalls außerhalb des Waagengehäuses befindet. Diese Gewichtszunahme ist ein direktes Maß für die Anspringkraft bei der Benetzung der Faser. Zieht man die Faser wieder aus dem Tropfen heraus, kann man eine weitere Gewichtszunahme messen, die ein direktes Maß für die Abreißkraft ist, die man aufwenden muß, um den Flüssigkeitsfilm wieder von der Faser zu entfernen [23].

Das Verhältnis von Anspring- und Abreißkraft entspricht dem Kosinus des Kontaktwinkels (Gleichung (10)).

$$\cos\Theta = \frac{F_{\text{Anspring}}}{F_{\text{Abreiß}}} \quad (10)$$

Der Kosinus des Kontaktwinkels und somit auch der Kontaktwinkel sind auf diese Weise direkt bestimmbar.

### Zusammenhang zwischen Kräften, Kontaktwinkeln und Oberflächenenergien

Der Zusammenhang zwischen der Haftung einer Flüssigkeit auf einer Feststoffoberfläche und der Adhäsionsarbeit wird durch die DUPRE-Gleichung beschrieben (Gleichung (11)):

$$W_{SL} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (11)$$

$W_{SL}$  : Adhäsionsarbeit in der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit,  $\text{mJ/m}^2$

$\gamma_{sv}$  : freie Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase,  $\text{mJ/m}^2$

$\gamma_{sl}$  : freie Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit,  $\text{mJ/m}^2$

$\gamma_{lv}$  : freie Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Gasphase,  $\text{mJ/m}^2$

Von den drei Grenzflächenenergien ist lediglich die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Gasphase experimentell zugänglich. Die Oberflächenenergie  $\gamma_{lv}$  der Meßflüssigkeit (Wasser) wurde dem Handbook for Chemistry and Physics [25] entnommen. Bei der Messung der Adhäsionsarbeit in Abhängigkeit vom pH-Wert müßte man eigentlich die Abhängigkeit der Oberflächenenergie der Meßflüssigkeit von gelösten Ionen (z. B.  $\text{Na}^+$ ) berücksichtigen. Da die Oberflächenenergie von Wasser aber kaum von den zur pH-Werteinstellung verwendeten Ionen abhängt und der Fehler bei einer Vernachlässigung dieser Abhängigkeit sehr gering ist, kann man einen konstanten Wert von  $\gamma_{lv}=72,8 \text{ mJ/m}^2$  für die Oberflächenspannung von Wasser annehmen. Als Meßflüssigkeit wurde Wasser mit den pH-Werten 2, 3, 5, 7, 9, 11 und 13 verwendet. Zur Einstellung der pH-Werte wurden 0,1 molare HCl- und 0,1 molare NaOH- Lösungen eingesetzt. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter ROTH pH 320 SET bestimmt.

Nach YOUNG besteht folgender Zusammenhang zwischen den einzelnen Oberflächenenergien (Gleichung (12)):

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\Theta \quad (12)$$

Durch Kombination der YOUNG- mit der DUPRE-Gleichung ergibt sich die YOUNG-DUPRE-Beziehung.

$$W_{SL} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos\Theta) \quad (13)$$

Aus dem Kontaktwinkel  $\Theta$  kann somit die Adhäsionsarbeit  $W_{SL}$  nach Gleichung (13) berechnet werden.

Die YOUNG-DUPRE-Beziehung gilt nur für filmfreie Oberflächen. Bei Bedeckung der Oberfläche mit einem Flüssigkeitsfilm muß noch der Spreitungsdruck  $\Pi$  beachtet werden. Die YOUNG-DUPRE-Beziehung muß dadurch folgendermaßen modifiziert werden:

$$W_{SL} = \gamma_L \cdot (1 + \cos\Theta) - \Pi$$

Der Spreitungsdruck darf nur bei Kontaktwinkeln vernachlässigt werden, die größer als  $90^\circ$  sind.

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 (14)).

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{AB} \quad (14)$$

Der dispersive Anteil der Adhäsionsarbeit läßt sich aus dem geometrischen Mittel der dispersiven Anteile der freien Oberflächenenergien des Festkörpers und der Meßflüssigkeit nach Gleichung (15) berechnen [24].

$$W_{SL}^D = 2 \cdot (\gamma_{sv}^D \gamma_{sl}^D)^{0,5} \quad (15)$$

Wenn der Säure-Base-Anteil der Adhäsionsarbeit vernachlässigbar klein ist, so entspricht die Adhäsionsarbeit dem dispersiven Anteil (Gleichung (16)).

$$W_{SL} \approx W_{SL}^D \quad (16)$$

Der Säure-Base-Anteil der Adhäsionsarbeit ist für die Haftung der Kohlenstoffasern an einer Polymermatrix entscheidend. Um eine optimale Haftung zwischen den Kohlenstoffasern und der Polymermatrix zu erreichen, muß die Adhäsionsarbeit bzw. der Säure-Base-Anteil der Adhäsionsarbeit maximal sein. Durch die Wahl eines geeigneten Oxidationsverfahrens ist es somit möglich, die Adhäsionsarbeit über den Säure-Base-Anteil zu verändern [23, 26 bis 29].

### 2.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption

Die Temperatur Programmierte Desorption (TPD) bietet eine Möglichkeit, das thermische Verhalten von funktionellen Gruppen von Kohlenstoffasern zu untersuchen.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Arten von Temperaturprogrammierter Desorption:

1. STEP-TPD: Bei der STEP-TPD wird die Desorption durch schrittweise Programmierung der Temperatur über mehrere isotherme Schritte steigender Temperatur erreicht.
2. LINEARE TPD: Im Unterschied zur STEP-TPD wird bei der LINEAREN TPD die Temperatur kontinuierlich mit einer bestimmten Aufheizgeschwindigkeit bis zur Endtemperatur erhöht.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die LINEARE TPD angewendet.

Die durch Zersetzung von Oberflächengruppen entstehenden oder desorbierten Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) werden mit ND-IR-Analysatoren (nichtdispersive Infrarotdetektoren BINOS, Fa. Rosemount) registriert. Man erhält nach der Auswertung die Desorptionsgeschwindigkeit der infolge thermischer Zersetzung funktioneller Gruppen entstehenden Gase in Abhängigkeit der Temperatur. Aus der Form dieser Desorptionsspektren kann man auf die Art der funktionellen Gruppen schließen [21]. Durch Integration der Fläche unter dieser Desorptionskurve wird die Gesamtmenge der entstehenden Gase berechnet. Dieser Wert kann dann zur Charakterisierung bzw. zum Vergleich unterschiedlich behandelter Fasern und Faserarten mitbenutzt werden.

In Tabelle 3 sind die Desorptionstemperaturen und die dazugehörigen desorbierten Gase verschiedener sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen aufgeführt [21].

Tabelle 3: Desorptionstemperaturen verschiedener Oberflächengruppen [21].

$T_{\text{des}}$ , °C	desorbiertes Gas	Oberflächengruppe
50-150	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> physikalisch adsorbiert
200-250	CO <sub>2</sub>	stark saure Carboxylgruppen
350-400	CO <sub>2</sub>	neutrale und schwach saure Gruppen mit zwei Sauerstoffatomen (z. B. Carbonylgruppen, Lactone, Lactole, Anhydride)
550-600	CO <sub>2</sub>	Peroxide
400-450	CO	Anhydride
600-700	CO	Phenole, Hydrochinone
800-900	CO	Carbonyle, Chinone
>1000	CO	Pyrone, Chromene

Aufgrund der Trocknung der mit Ozon behandelten und der reinen Fasern im Hochvakuum mit  $1,5 \cdot 10^{-5}$  bis  $8,5 \cdot 10^{-6}$  mbar bei 110 °C ist es nicht möglich, das physikalisch adsorbierte CO<sub>2</sub> zu bestimmen, da das so entstehende CO<sub>2</sub> bereits desorbiert wurde.

### Aufbau und Durchführung der Messung

Der schematische Aufbau der zur Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeiten von CO und CO<sub>2</sub> benutzten Anlage ist in Abbildung 9 dargestellt. Sie besteht aus einer Gasversorgung, einem Quarzglasreaktor, ND-IR-Analysatoren und einer Meßwerterfassung.

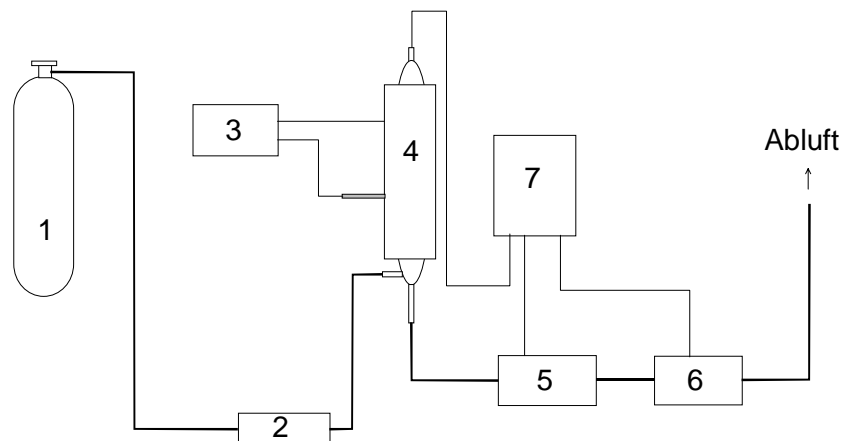


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der TPD-Apparatur.

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| 1 : Argongasflasche                    | 5 : CO-Binos               |
| 2 : Durchflußregler und Oxysorbpatrone | 6 : CO <sub>2</sub> -Binos |
| 3 : Regler/Transformator               | 7 : Computer mit Meßkarte  |
| 4 : Ofen mit Quarzglasreaktor          |                            |

Das als Schutzgas verwendete Argon 4.8 mit einer vom Hersteller angegebenen Reinheit von 99,998 % ( $\equiv$  max. 1,07  $\mu\text{mol/h O}_2$ ) wurde einer Gasflasche entnommen. Die Reinheit des Schutzgases reicht nicht aus; deshalb wurde zwischen der Argongasflasche und dem Quarzglasreaktor eine Oxysorbpatrone angebracht, um den noch im Argon vorhandenen Sauerstoff zu entfernen ( $\equiv$  max. 0,036  $\mu\text{mol/h O}_2$ ).

Der Argongasstrom wurde mit einem zwischen der Oxysorbpatrone und dem Quarzglasreaktor angeordneten Feindosierventil geregelt. In den Quarzglasreaktor wurden ca. 3 g der Kohlenstoffasprobe 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 CO<sub>2</sub> noch H<sub>2</sub> und Verunreinigungen, z. B. verschiedene aromatische und aliphatische Verbindungen sowie nicht sauerstoffhaltige Desorptionsprodukte, enthalten [21]. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde zwischen dem Quarzglasreaktor und den ND-IR-

Analysatoren ein Aromatenfilter eingebaut. Nach diesem Filter strömt das Gasgemisch in einen CO<sub>2</sub>-ND-IR-Analysator und danach durch einen CO-ND-IR-Analysator, die beide kontinuierlich die für das entsprechende Gas zutreffende Konzentration in Volumenprozent anzeigen. An den ND-IR-Analysatoren wurde zur Erfassung der angezeigten Werte ein Computer mit einer entsprechenden Meßkarte angeschlossen. Dieser Computer registrierte auch die am Reaktor gemessene Temperatur.

Vor dem Versuch wurde der Reaktor nach dem Einbringen der Fasern mit gereinigtem und sauerstofffreiem Argon gespült. Nach Einstellung eines Argon-Gasstromes von 8 l/h mittels Blasenähler wurde der Reaktor mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min bis zu einer Endtemperatur von 1050 °C aufgeheizt. Die Endtemperatur wurde etwa 30 min konstant gehalten.

In Tabelle 4 sind die bei der TPD-Messung verwendeten Parameter aufgeführt.

---

Tabelle 4: Parameter der TPD-Messungen.

---

Einwaage, g	2-3
Starttemperatur, °C	Raumtemperatur
Endtemperatur, °C	1050
Aufheizgeschwindigkeit, K/min	10
Volumenstrom, l/h	8
Meßbereich CO-ND-IR-Analysator	0-0,1 Vol %
Meßbereich CO <sub>2</sub> -ND-IR-Analysator	0-0,03 Vol %
Haltezeit bei der Endtemperatur, h	0,5

---



### 2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Von allen Versuchen wurden Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie auf Fehlstellen in Oberflächen- und Bruchstellenbereichen untersucht. Die Fasern wurden vor der Untersuchung auf einen runden Aluminiumteller mit Hilfe eines doppelseitigen Klebestreifens aufgeklebt. Zur besseren Ableitung der Elektronen bzw. zur Vermeidung von Aufladungen und damit zur Verbesserung der Bildschärfe wurde die Probe mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

### 2.3.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller

Es gibt mehrere Methoden zur Oberflächenbestimmung von Substanzen. In dieser Arbeit wurde die weit verbreitete Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [31] angewendet. Bei dieser Art der Oberflächenbestimmung mittels Tieftemperaturadsorption eines Inertgases muß im Vakuum gearbeitet werden. Als Inertgas wurde Stickstoff eingesetzt. Wegen der sehr geringen spezifischen Oberfläche der untersuchten Kohlenstofffasern von ca. 0,23 bis 2,2 m<sup>2</sup>/g wäre nach den Herstellerangaben des Adsorptionsmeßgerätes eine Einwaage von über 15 g zu empfehlen. Da die Probenhalter der Apparatur jedoch nur ein sehr kleines Volumen haben, konnten pro Messung maximal 6 g der Kohlenstofffaser eingewogen werden.

Das zur BET-Messung benutzte Gerät OMNISORB 100CX arbeitet nach dem statisch-volumetrischen Prinzip, wonach die adsorbierten Gasvolumina durch Messung der Druckänderung, die durch die Adsorption eines Teils des bekannten Inertgasvolumens hervorgerufen wird, berechnet werden. Über die Messung der Adsorptionsisothermen ist die Berechnung der spezifischen Oberfläche der untersuchten Kohlenstofffasern möglich.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt über das zur Bildung einer Monoschicht verbrauchte Gasvolumen mittels Gleichung (18).

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{p(C-1)}{p_0 V_m C} \quad (17)$$

$p$  : Adsorptionsgleichgewichtsdruck, Pa

$p_0$  : Sättigungsdruck des Adsorptionsgases, Pa

$V_a$  : Adsorbiertes Gasvolumen bei Gleichgewichtsdruck, m<sup>3</sup>

$V_m$  : Adsorptionsvolumen für die Monoschicht, m<sup>3</sup>

$C$  : Konstante für die Adsorptionsenergie

### 2.3.5 Monofilamentzugversuch

Bei einer oxidativen Behandlung von Kohlenstoffasern können sich die mechanischen Kenngrößen ändern, aus diesem Grund wurden Monofilamentzugversuche durchgeführt.

Mit dem Zugversuch kann man testen, wie sich eine bestimmte Probe mit dem Meßquerschnitt  $A_0$  und der Meßlänge  $l_0$  bei einachsiger, kontinuierlicher und momentfreier Zugbeanspruchung verhält. Zur Messung wird die Probe in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mit konstanter Traversengeschwindigkeit verformt. Die sich einstellende Zugkraft  $F$  wird in Abhängigkeit von der in Belastungsrichtung auftretenden totalen Probenverlängerung  $\Delta l = l - l_0$  bis zum Probenbruch registriert.

Aus dem Zugprüfversuch können mehrere Kenngrößen eines vorgegebenen Werkstoffes (Probe) bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde zur Durchführung der Monofilamentzugversuche eine INSTRON-Universalzugprüfmaschine vom Typ 1114 eingesetzt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 10 dargestellt ist.

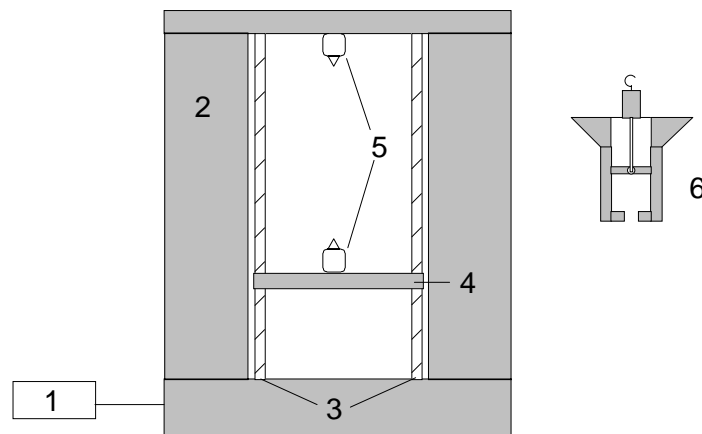


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Universalprüfmaschine.

1 : Schreiber

2 : Gehäuse

3 : Spindeln

4 : bewegliche Traverse

5 : Meßdosen mit Probenhalter

6 : Vergrößerung des Probenhalters

Um Monofilamente mit einer Zugprüfmaschine messen zu können, müssen die zu untersuchenden Fasern erst in einen speziellen Rahmen aus Papier eingeklebt werden (Abbildung 11a). Auf diese Weise läßt sich sicherstellen, daß die Faserlänge bei allen Monofilamenten 30 mm beträgt. Nach dem Einkleben der Faser in den Rahmen wird dieser in die Zugprüfmaschine eingespannt und auf beiden Seiten durchgeschnitten (Abbildung 11b-c).

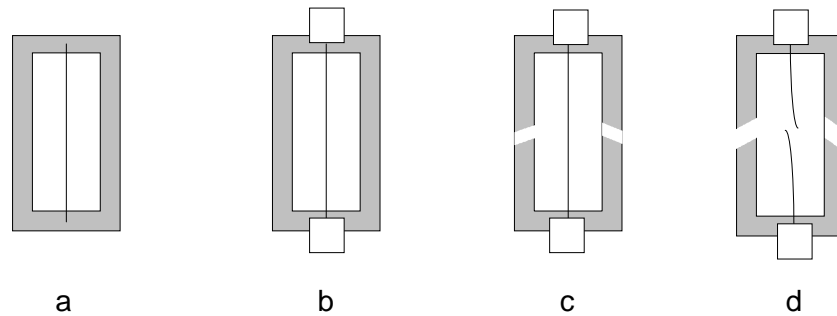


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Einspannens einer Faserprobe.

Jetzt ist man in der Lage, die genau 30 mm lange Faser kontinuierlich bis zum Bruch zu dehnen (Abbildung 11d) [2].

Vom Schreiber werden während der Messung Kraft-Weg-Diagramme aufgezeichnet. Aus dem Kraft-Weg-Diagramm wird mit Hilfe der Schreiber-, der Traversengeschwindigkeit, dem mittleren Faserquerschnitt und der Einspannlänge das Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm berechnet, aus dem man die Zugfestigkeit, die elastische Dehnung, den Elastizitätsmodul und den Weibullparameter erhalten kann. Die zur Messung verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Parameter zur Berechnung der Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramme.

Traversengeschwindigkeit, mm/min	1
Schreibergeschwindigkeit, cm/min	30
Mittlerer Faserausgangsquerschnitt $A_0$ , $m^2$	$3,767 \cdot 10^{-11}$
Mittlerer Faserdurchmesser $d$ , m	$6,925 \cdot 10^{-6}$
Einspannlänge $l_0$ , mm	30

Der mittlere Faserausgangsquerschnitt  $A_0$  in  $m^2$  und der mittlere Faserdurchmesser  $d$  in  $m$  eines Monofilamentes können aus den vom Hersteller der Fasern angegebenen Werten für die Dichte  $\rho$  und das Metergewicht  $M_L$  nach Gleichung (19) berechnet werden. Man muß zur Berechnung des Faserquerschnitts für eine Faser noch die Anzahl der Monofilamente eines Faserstranges kennen und in die Berechnung mit einbeziehen. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden ausschließlich 6k-Fasern mit 6000 Monofilamenten pro Faserstrang verwendet.

$$A_0 = \frac{M_L}{6000\rho} = \pi r^2 = \frac{1}{4}\pi d^2 \quad (18)$$

$M_L$  : Metergewicht der Faser (0,4 g/m)

$\rho$  : Dichte der Faser (1,77 kg/m<sup>3</sup>)

$d$  : Faserdurchmesser, m

$r$  : Faserradius, m

Führt man Zugversuche mit derselben Probenart, aber verschiedenen Probenabmessungen durch, so erhält man unterschiedliche Kraft-Dehnungs-Diagramme. Zur Vermeidung dieses Problems werden bezogene Größen eingeführt und spezielle Parameter wie z. B.  $l_0$  konstant gehalten. Als *Nennspannung*  $R_n$  bezeichnet man die auf den Probenausgangsquerschnitt  $A_0$  bezogene Kraft (Gleichung (20)):

$$R_n = \frac{mg}{A_0} = \frac{F}{A_0} \quad (19)$$

$R_n$  : Nennspannung, N/m<sup>2</sup>

$m$  : von der Zugprüfmaschine aufgezeichnete Masse, g

$F$  : aus der Masse berechnete Kraft, N

$g$  : Erdbeschleunigung (9,81 m/s<sup>2</sup>)

Als *effektive* oder *wahre* Spannung wird die nach Gleichung (21) auf den jeweiligen Probenquerschnitt  $A$  bezogene Zugkraft bezeichnet.

$$R = \frac{F}{A} \quad (20)$$

*Totale Dehnung* nennt man die auf die Ausgangslänge bezogene relative Längenänderung  $\varepsilon$  (Gleichung 22)):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (21)$$

$\varepsilon$  : relative Längenänderung, %

$l_0$  : Einspannlänge, mm

$l$  : Faserlänge beim Bruch, mm

Die Spannung, bei der ein Bruch auftritt, wird auch *maximale Zugfestigkeit* genannt. Im linearen Bereich, nur dieser tritt bei der in dieser Arbeit untersuchten HT-Kohlenstofffaser auf, gilt das Hook'sche Gesetz (Gleichung (23)).

$$R = E\varepsilon \quad (22)$$

Der Parameter E wird *Elastizitätsmodul* genannt; er stellt die Steigung im Nennspannungs-Totaldehnungs-Diagramm dar und wird nach Gleichung (24) berechnet.

$$E = \frac{R}{\varepsilon} \quad (23)$$

Bei der Berechnung der voranstehend beschriebenen Werte muß eine Mittelung über ca. 40-50 Monofilamentmessungen durchgeführt werden, denn es treten aufgrund des unterschiedlichen Versagensverhaltens der einzelnen Monofilamente Schwankungen auf.

### Weibull-Statistik

Der *Weibullparameter*  $\sigma_0$  ist ein aus der Statistik berechnetes Maß für eine 63 %-ige Versagenswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Zugfestigkeit. Man kann den Weibullparameter nach verschiedenen Arten berechnen. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Methode der linearen Regression verwendet [32]. Bei dieser Methode kann man die Weibullparameter  $m$  und  $\sigma_0$  nach Gleichung (25) bestimmen.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-p} \right) \right] = -m \ln \sigma_0 + m \ln \sigma \quad (24)$$

Dabei bedeuten:

$p$  : Versagenswahrscheinlichkeit

$\sigma$  : Zugfestigkeit

Zur Bestimmung der Weibullparameter werden die Werte für die Zugfestigkeit aufsteigend sortiert und die einzelnen Punkte nach obiger Gleichung berechnet, in ein Diagramm eingezeichnet. Aus der durch die erhaltenen Punkte gelegten Ausgleichsgeraden kann man den Weibullmodul  $m$  als Steigung der Ausgleichsgeraden und den Normierungsfaktor  $\sigma_0$  als Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der y-Achse erhalten.

In dieser Arbeit wird bei der Deutung der Ergebnisse der Zugfestigkeitsmessungen ausschließlich auf den durch die Weibullstatistik erhaltenen Wert für  $\sigma_0$  und auf den Wert für den E-Modul zurückgegriffen, da bei der Mittelung der Zugfestigkeiten und der elastischen Dehnung eine sehr große Schwankung der Werte auftritt, der nur durch eine statistische Auswertung Rechnung getragen werden kann. Zum Vergleich werden aber alle erhaltenen Werte (Festigkeit, E-Modul, elastische Dehnung und Weibullparameter  $\sigma_0$ ) angegeben.

### **3 Ergebnisse**

#### **3.1 Vorbemerkung**

Bei allen durchgeführten Versuchen zur Ozonbehandlung der Kohlenstofffaser Tenax HTA 5000 wurden bestimmte Parameter nicht verändert. Die konstantgehaltenen Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt:

Tabelle 6: Konstante Parameter der Anlage zur Ozonbehandlung von Kohlenstofffasern.

Parameter	eingestellter Wert
Sauerstoffstrom, l/h	20
Ozonkonzentration, g/m <sup>3</sup>	15 ± 3
Druck	Umgebungsdruck (offenes System)

Bei allen Versuchsreihen wurde die Auswirkung der Ozonbehandlung der HT-Kohlenstofffaser in Abhängigkeit von der Verweilzeit untersucht. Der Ozongehalt betrug bei allen Versuchen 0,75-Vol.%. Verändert wurden bei den einzelnen Versuchen nur die Temperaturen der zwei Heizzonen. Bei einer Versuchsreihe wurde der O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gasstrom mit Wasserdampf beladen. Die Wasserdampf Temperatur betrug bei den durchgeführten Versuchen 50 °C, was einer Wasserdampfkonzentration von 12-Vol.% entspricht.

Aus früher durchgeführten Arbeiten zur Oberflächenbehandlung von verschiedenen HT-Kohlenstofffasern ist bekannt, daß bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Verweilzeit von 60 s gute Ergebnisse im bezug auf die Faseraktivierung zu erwarten sind [21, 33, 34]. Weiterhin ist aus diesen Arbeiten bekannt, daß eine Vorbehandlung der Faser ebenfalls zu einer Verbesserung der Faseraktivierung führt, weshalb als Ausgangsparameter die Temperaturen der Heizzonen auf 100 °C bzw. 300 °C eingestellt wurden.

Im folgenden wird eine Versuchsbezeichnung verwendet, bei der die Verweilzeit der Faser im Reaktor in Sekunden vor der Reaktionsumgebung (trocken: ohne Wasserdampfzusatz; feucht: mit Wasserdampfzusatz) angegeben wird.

### 3.2 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

Eine Probe von jeder unbehandelten bzw. oberflächenbehandelten Faser wurde mit einer 10000-fachen Auflösung untersucht. Bei der Untersuchung dieser Proben wurde besonderer Wert auf die Erkennung von sichtbaren Fehlstellen im Oberflächenbereich gelegt.

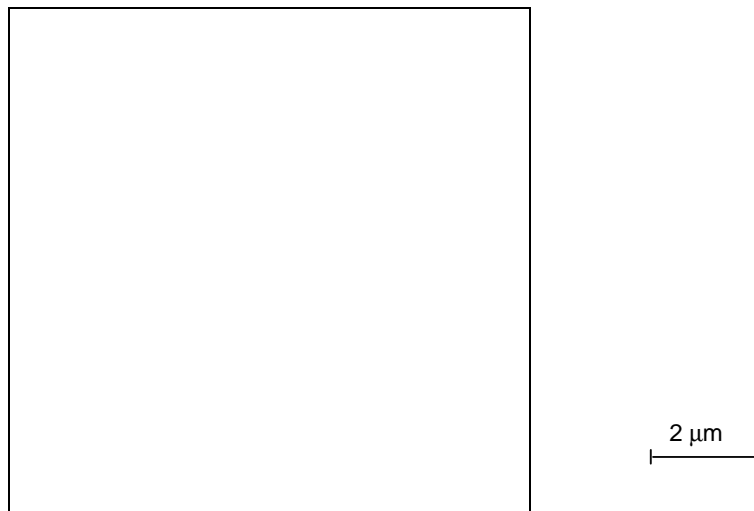


Abbildung 12: REM-Aufnahme der unbehandelten Faser (Rolle 1).

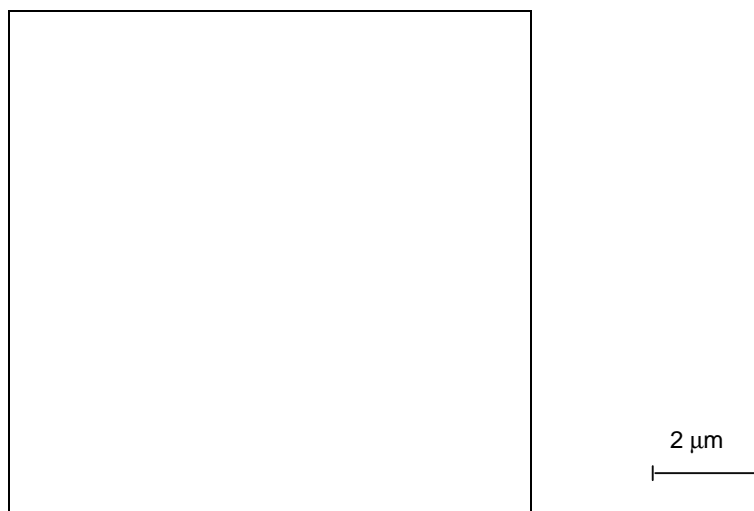


Abbildung 13: REM-Aufnahme einer mit trockenem Ozon bei 100 °C/300 °C behandelten Faser (Verweilzeit 54 s).



In den Abbildungen 12 und 13 sind exemplarisch zwei der aufgenommenen REM-Bilder wiedergegeben.

Anhand dieser Bilder ist ersichtlich, daß bei den behandelten Faserproben keine sichtbare Schädigung der Faseroberfläche im Rahmen der Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskopes erfolgte. Die Aufnahmen können deshalb nicht zu einem Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen verwendet werden.

### **3.3 Kontaktwinkelmessungen an oberflächenbehandelten Kohlenstoffasern**

#### **3.3.1 Variation der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionsbedingungen**

Ein erstes Ziel der Untersuchungen zur Aktivierung der Kohlenstoffasern mit Ozon war es, den Einfluß von Wasserdampf aufzuklären. Dazu wurde der in Abbildung 7 auf Seite 14 dargestellte Wasserdampfsättiger in die Apparatur zur Ozonbehandlung eingebaut. Dadurch konnte gesättigter Wasserdampf, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, mit einer konstanten Temperatur von 50 °C dem Ozon/Sauerstoff-Gemisch zugeführt werden. Die Zusammensetzung des Ozon/Sauerstoff-Gemisches war stets dieselbe; der Wasserdampfgehalt betrug immer 12 Vol.%. Dies entspricht einem Wasserdampfpartialdruck von 12,3 kPa [25]. Diese Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 100 °C in der ersten und 300 °C in der zweiten Heizzone durchgeführt. Zunächst sollen die Ergebnisse der Untersuchungen mit Wasserdampf betrachtet werden.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit dem feuchtem Ozon/Sauerstoff-Gemisch sind in Abbildung 14 wiedergegeben; alle Einzeldaten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

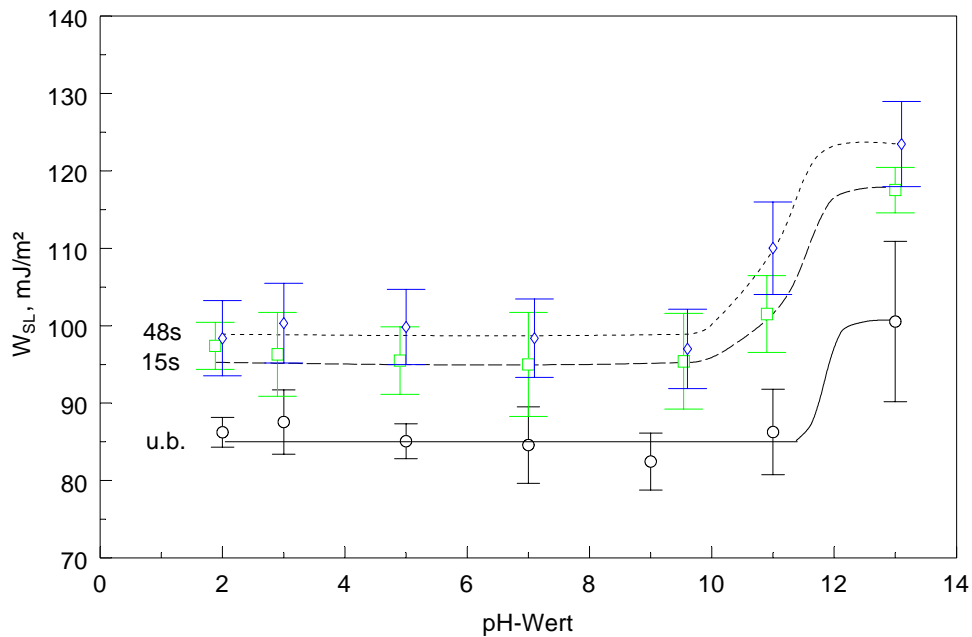


Abbildung 14: Adhäsionsarbeit in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer 100 °C/300 °C-O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O-Behandlung.

Abbildung 14 zeigt die Adhäsionsarbeit in Abhängigkeit des pH-Wertes der Meßlösungen der unbehandelten Faser sowie nach Verweilzeiten von 15 s und 48 s. Die unbehandelte Kohlenstofffaser hat eine Adhäsionsarbeit von etwa 85 mJ/m<sup>2</sup> im pH-Wert-Bereich von 2 bis 11. Oberhalb von pH10 steigt die Adhäsionsarbeit auf etwa 100 mJ/m<sup>2</sup> an.

Nach einer Verweilzeit von 15 s, bezogen auf die erste Heizzone, steigt die Adhäsionsarbeit im pH-Wert-Bereich von 2 bis 10 auf etwa 95 mJ/m<sup>2</sup> an. Oberhalb des pH-Wertes von 10 erfolgt ein Anstieg der Adhäsionsarbeit auf etwa 120 mJ/m<sup>2</sup>. Die Adhäsionsarbeit liegt demzufolge über den gesamten pH-Wert-Bereich höher als bei der unbehandelten Faser; der Anstieg oberhalb des pH-Wertes von etwa 10 ist nach einer Behandlung mit feuchtem Ozon größer als bei der unbehandelten Faser.

Verlängert man die Verweilzeit bei der Behandlung mit feuchtem Ozon auf 48 s, so läßt sich ein erneuter Anstieg der Adhäsionsarbeit über den gesamten pH-Bereich erkennen. Dieser erneute Anstieg bei einer Verweilzeit von 48 s ist aber im Vergleich zur 15 s Behandlung geringer. Die längere Ozonbehandlung bewirkt über den gesamten pH-Wert-Bereich eine weitere Anhebung der Adhäsionsarbeit um etwa 5 mJ/m<sup>2</sup>.

Die analogen Untersuchungen mit trockenem Ozon sind in Abbildung 15 wiedergegeben. Das Ergebnis der Untersuchungen der unbehandelten Originalfaser ist zum Vergleich ebenfalls wieder dargestellt.

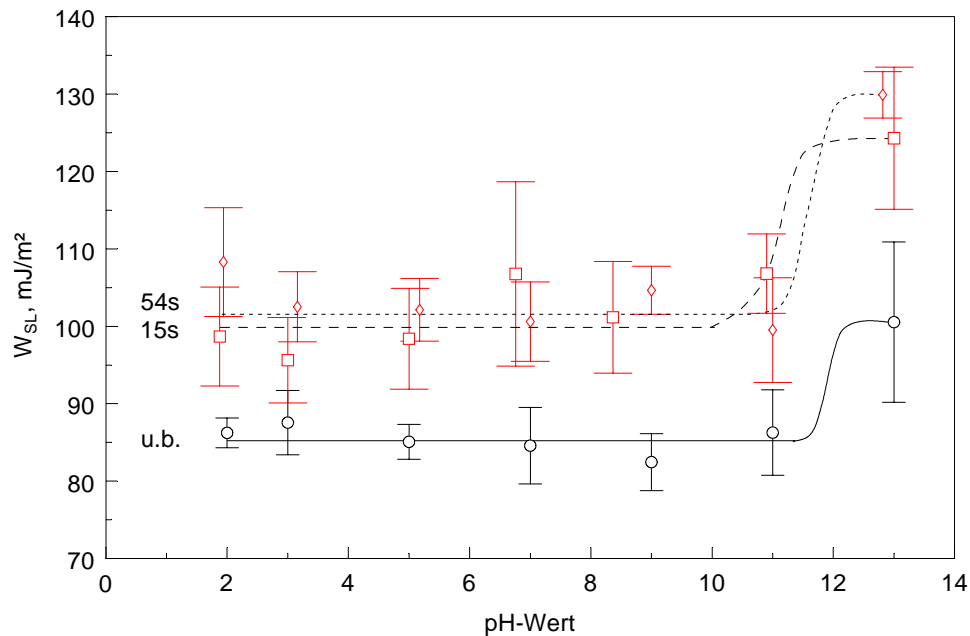


Abbildung 15: Adhäsionsarbeit als Funktion des pH-Wertes bei einer 100 °C/300 °C-O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Behandlung.

Nach 15 s Ozonbehandlung sind die Adhäsionsarbeiten über den gesamten pH-Bereich stärker angestiegen als nach der Behandlung mit feuchtem Ozon. Die prinzipielle Abhängigkeit vom pH-Wert ändert sich jedoch nicht. Der Effekt einer Verlängerung der Behandlungszeit auf 54 s ist gering. Man kann davon ausgehen, daß er im Bereich der Fehlerschwankungen liegt.

Tabelle 7: Adhäsionsarbeit  $W_{SL}$  in  $\text{mJ/m}^2$  mit Standardabweichung bei verschiedenen pH-Werten.

	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
unbehandelt	86,2	87,6	85,1	84,6	82,5	86,3	100,6
	±2,2 %	±4,7 %	±2,7 %	±5,9 %	±4,5 %	±6,4 %	±10,3 %
15 s feucht	97,4	96,3	95,5	95,0	95,4	101,5	117,5
	±3,0 %	±5,4 %	±4,3 %	±6,7 %	±6,2 %	±4,9 %	±2,9 %
48 s feucht	98,4	100,3	99,8	98,4	97,0	110,0	123,5
	±4,9 %	±5,1 %	±4,9 %	±5,1 %	±6,2 %	±5,3	±4,4 %
15 s trocken	98,7	95,6	98,4	106,8	101,3	106,8	124,3
	±6,5 %	±5,8	±6,5 %	±11,2 %	±7,1 %	±4,8 %	±7,4 %
54 s trocken	108,3	102,5	102,1	100,6	104,7	99,5	129,9
	±6,5 %	±2,5 %	±4,0 %	±5,1 %	±3,0 %	±6,8 %	±2,3 %

### 3.3.2 Variation der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen war die Klärung des Einflusses der Reaktionstemperatur in der ersten Heizzone auf die Aktivierung der Kohlenstoffaser mit trockenem Ozon. Dazu wurden die Versuche bei Temperaturen von 60 °C in der ersten und 300 °C in der zweiten Heizzone durchgeführt. Die analogen Versuche mit trockenem Ozon und einer Reaktionstemperatur von 100 °C in der ersten Heizzone wurden bereits im Abschnitt 3.3.1 besprochen.

Die Ergebnisse der Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C zeigt Abbildung 16, während die einzelnen gemessenen Werte in Tabelle 8 zusammenfassend aufgeführt sind.

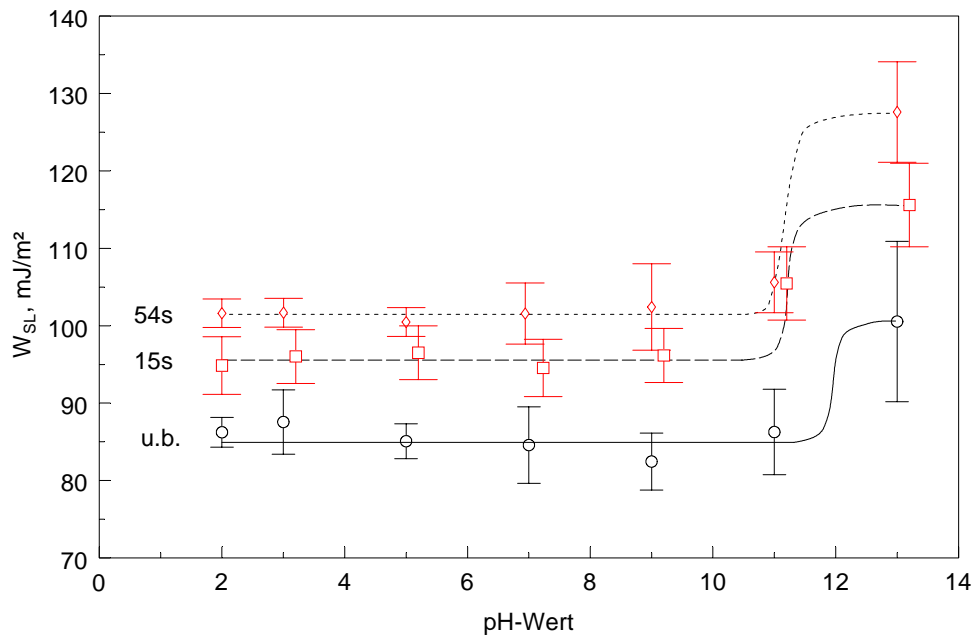


Abbildung 16: Adhäsionsarbeit als Funktion des pH-Wertes bei einer 60 °C/300 °C-O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Behandlung.

Die Werte für die unbehandelte Faser wurden zum Vergleich auch in dieses Diagramm eingezeichnet.

Nach einer Verweilzeit von 15 s steigt die Adhäsionsarbeit im pH-Wert-Bereich von 2 bis 10 auf etwa 95 mJ/m<sup>2</sup> an, was den Werten für eine 100 °C-Ozonbehandlung entspricht. Oberhalb des pH-Wertes von 10 erfolgt ein Anstieg der Adhäsionsarbeit auf etwa 116 mJ/m<sup>2</sup>. Die Adhäsionsarbeit steigt demzufolge über den gesamten pH-Wert-Bereich an. Der Anstieg oberhalb des pH-Wertes von etwa 10 ist auch bei diesem Versuch größer als bei der unbehandelten Faser. Der Maximalwert bei pH13 ist aber mit 115,6 mJ/m<sup>2</sup> bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C um ca. 8 mJ/m<sup>2</sup> geringer als der Maximalwert bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C.

Verlängert man die Verweilzeit bei der Behandlung mit trockenem Ozon auf 54 s, so lässt sich ein erneuter Anstieg der Adhäsionsarbeit über den gesamten pH-Bereich erkennen. Die längere Ozonbehandlung bewirkt über den gesamten pH-Wert-Bereich eine Anhebung der Adhäsionsarbeit um etwa 6 mJ/m<sup>2</sup>. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit 100 °C und 60 °C und einer Verweilzeit von 54 s sind sowohl in der Abhängigkeit der Adhäsionsarbeit vom pH-Wert als auch bei den einzelnen Meßwerten sehr ähnlich. Die Unterschiede liegen im Fehlerbereich der einzelnen Messungen. Bei einer Verweilzeit von

54 s macht sich also eine Absenkung der Reaktionstemperatur von 100 °C auf 60 °C in den Werten für die Adhäsionsarbeiten nicht bzw. kaum bemerkbar.

Tabelle 8: Adhäsionsarbeit  $W_{SL}$  in  $\text{mJ/m}^2$  mit Standardabweichung bei verschiedenen pH-Werten.

	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
15 s trocken	94,9	95,6	96,5	94,1	96,2	105,5	115,6
	±3,9%	±4,0%	±3,6%	±3,2%	±3,6%	±4,5%	±4,7%
54 s trocken	101,6	101,8	100,5	101,9	102,4	105,6	127,6
	±1,8%	±2,0%	±1,8%	±4,8%	±5,6%	±3,9%	±6,5%

### 3.3.3 Vorbehandlung der Faseroberfläche

In der in Abbildung 6 (Seite 13) dargestellten Anlage zur Ozonbehandlung von Kohlenstoffasern wird das Reaktionsgas ( $\text{O}_3/\text{O}_2$  oder  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) im Gegenstrom zur Faser geführt. Bei diesem Versuch wurde der Einfluß der Temperatur der zweiten Heizzone untersucht. Dazu wurde die Temperatur der zweiten Heizzone von 300 °C auf Raumtemperatur (23 °C) gesenkt. Als Reaktionstemperatur wurden 100 °C beibehalten. Die Verweilzeit in der ersten Heizzone betrug 60 s. Die aus den Kontaktwinkelmessungen berechneten Adhäsionsarbeiten sind in Abbildung 17 in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. In Tabelle 9 sind die einzelnen Meßwerte aufgeführt.

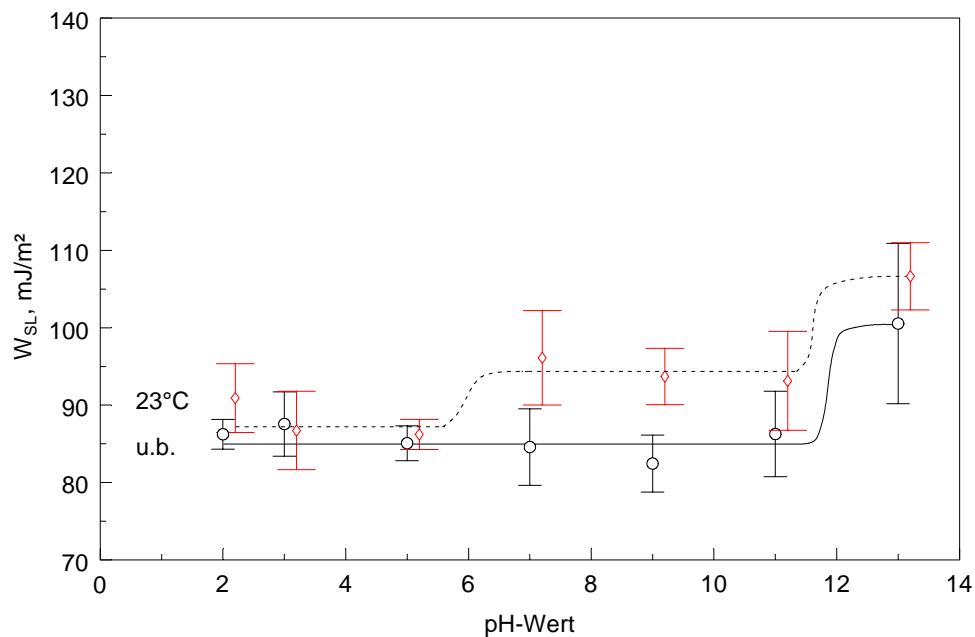


Abbildung 17: Adhäsionsarbeit als Funktion des pH-Wertes bei einer 100 °C/23 °C- O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> - Behandlung.

Die Werte für die unbehandelte Faser wurden zum Vergleich auch in diesem Diagramm wieder mit eingezeichnet.

Im Bereich pH2 - pH5 ist der Anstieg der Adhäsionsarbeit durch die Ozonbehandlung sehr gering und liegt noch im Fehlerbereich der Werte für die unbehandelte Faser. Es findet in diesem pH-Bereich also keine Erhöhung der Adhäsionsarbeit durch eine Ozonbehandlung statt. Im pH-Wert-Bereich von 6 bis 11 ist jedoch eine Steigerung der Adhäsionsarbeit auf etwa 94 mJ/m<sup>2</sup> feststellbar. Dieser Wert entspricht in etwa den Werten, die auch bei den anderen Versuchen mit trockenem Ozon erhalten wurden. Der Wert für die Adhäsionsarbeit bei pH13 ist mit 100 mJ/m<sup>2</sup> im Verhältnis zu den Werten der anderen Behandlungen mit trockenem Ozon sehr gering.

Tabelle 9: Adhäsionsarbeit  $W_{SL}$  in mJ/m<sup>2</sup> mit Standardabweichung bei verschiedenen pH-Werten.

	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
60 s trocken	90,9	86,7	86,2	96,1	93,7	93,1	106,6
	±4,9 %	±5,8 %	±2,2 %	±6,4 %	±3,9 %	±6,8 %	±4,1 %

Bei einer Ozonbehandlung ohne Faservorbehandlung tritt also im Bereich von pH 2 bis 5 kein Anstieg der Adhäsionsarbeiten auf, es werden also keine Gruppen gebildet, die in diesem pH-Bereich Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Meßflüssigkeit eingehen können [21].

### **3.4 Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption**

#### **3.4.1 TPD-Spektren**

Die in diesem Abschnitt aufgeführten TPD-Spektren wurden mit der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Anlage aufgenommen.

Nach der Aufnahme der Spektren wurden die erhaltenen Werte mit Hilfe eines Computerprogrammes nach der Methode des gleitenden Durchschnitts geglättet. Aufgetragen wurde die Desorptionsgeschwindigkeit der desorbierten Gase in mol/(g\*h) in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Die Abhängigkeit der CO-Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde in allen Spektren als gestrichelte Linie eingezeichnet, während die für die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit erhaltenen Werte mit einer durchgezogenen Linie verbunden wurden.

Zuerst sollen die Spektren der unbehandelten Originalfasern, die in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt sind, betrachtet werden. Für diese Versuche wurden Fasern ein- und derselben Charge, aber von zwei verschiedenen Rollen verwendet. Abbildung 18 zeigt das TPD-Spektrum der unbehandelten Originalfaser der Rolle 1.



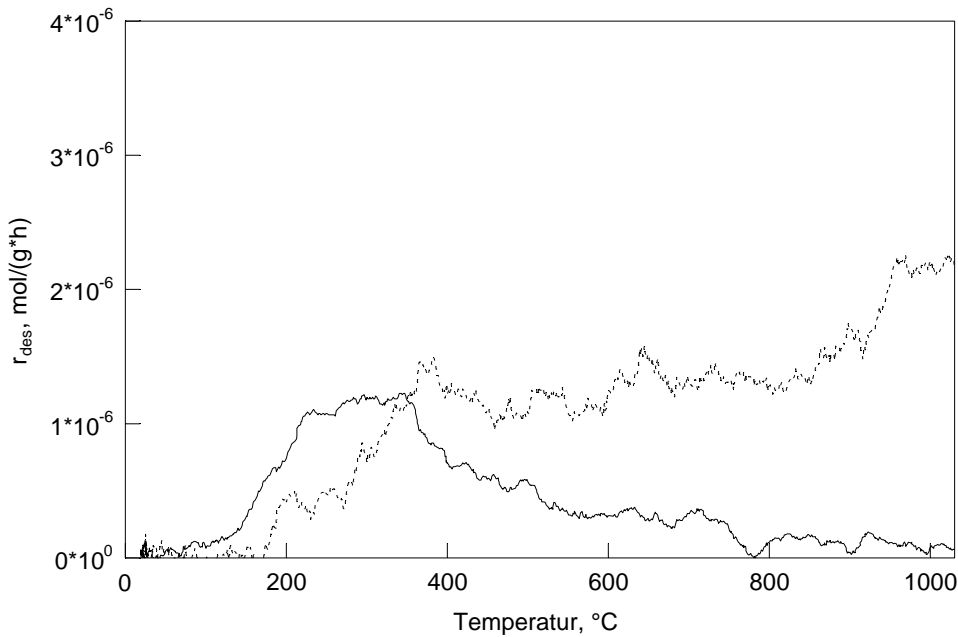


Abbildung 18: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für unbehandelten Fasern der Rolle 1; (—) CO<sub>2</sub>, (----) CO.

Das in Abbildung 18 dargestellte Spektrum zeigt einen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit ab einer Temperatur von 150 °C. Im Temperaturbereich von 400 °C bis ca. 800 °C fallen die Werte für die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten wieder langsam ab. Der Maximalwert der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C ist mit etwa 1,2 µmol/(g\*h) sehr niedrig.

Die CO-Desorptionsgeschwindigkeit steigt ab einer Temperatur von etwa 200 °C bis zu einem Wert von etwa 1,5 µmol/(g\*h) bei ca. 400 °C an. Zwischen 400 °C und etwa 850 °C ist der Wert für die CO-Desorptionsgeschwindigkeit annähernd konstant. Ab 850 °C steigt die CO-Desorptionsgeschwindigkeit erneut bis zu einem Wert von 2,2 µmol/(g\*h) bei 1000 °C an.

Das analog erhaltene Spektrum der unbehandelten Faser der Rolle 2 ist in Abbildung 19 dargestellt.

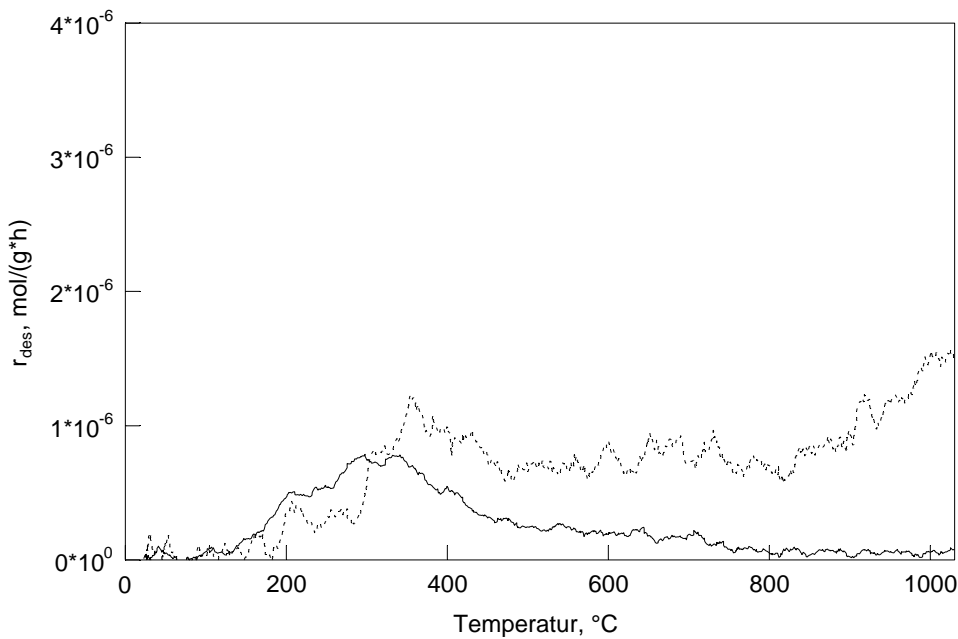


Abbildung 19: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für unbehandelten Fasern der Rolle 2; (—) CO<sub>2</sub>, (----) CO.

Die Spektren der Fasern der Rollen 1 und 2 sind sehr ähnlich. Die Maximalwerte der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit der Rolle 2 sind um etwa 0,5 μmol/(g\*h) niedriger als die Werte für die Rolle 1. Die maximale CO-Desorptionsgeschwindigkeit der Rolle 2 ist dagegen nur um etwa 0,3 μmol/(g\*h) niedriger als der entsprechende Wert der Rolle 1.

Auf den unbehandelten Fasern sind demzufolge nur wenige sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen vorhanden, was mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen übereinstimmt.

Fasern der Rolle 2 wurden nur für den Versuch mit Temperaturen von 100 °C in der ersten und Raumtemperatur (23 °C) in der zweiten Heizzone verwendet. Das TPD-Spektrum der Faser dieses Versuches zeigt Abbildung 20. Um dieses Spektrum mit dem Spektrum der unbehandelten Faser der Rolle 2 besser vergleichen zu können, wurde dieselbe Skala verwendet.

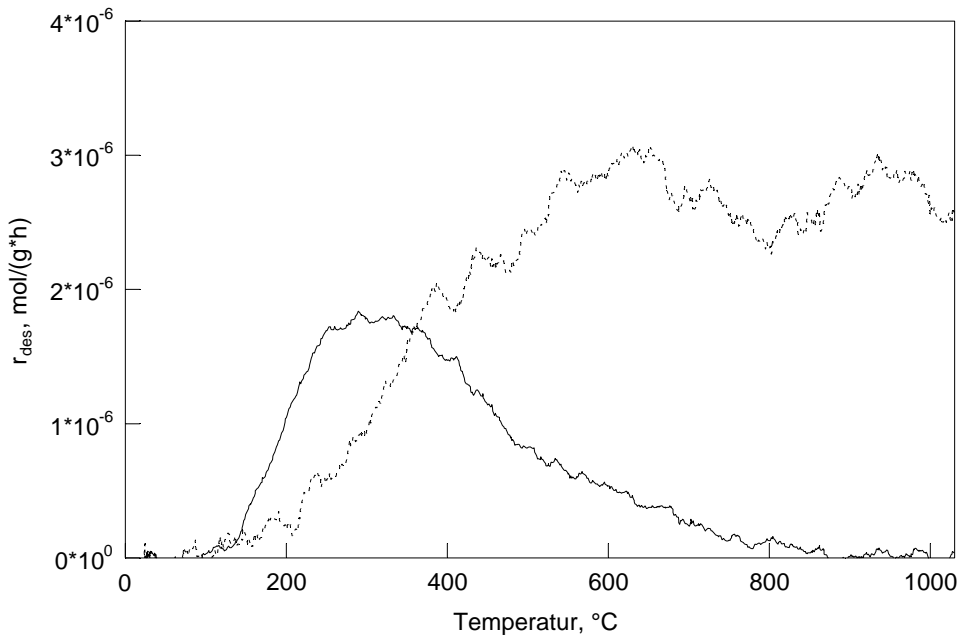


Abbildung 20: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit trockenem Ozon bei 23 °C im Vorofen und 100 °C Reaktionstemperatur behandelten Faser der Rolle 2 (Verweilzeit 60 s); (—) CO<sub>2</sub>,(----) CO.

Eine trockene Ozonbehandlung ohne Faservorbehandlung führt zu einem Anstieg der CO- und CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten.

Die Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten hat sich im Vergleich zur unbehandelten Faser nicht verändert. Der Maximalwert der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C hat sich mit einem Wert von 1,8  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  etwa verdoppelt, liegt aber immer noch sehr niedrig.

Die CO-Desorptionsgeschwindigkeit steigt wie bei der unbehandelten Faser ab einer Temperatur von etwa 200 °C an. Im Gegensatz zur unbehandelten Faser wird der Maximalwert der CO-Desorptionsgeschwindigkeit mit etwa 3  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  bei einer Temperatur von ca. 600 °C erreicht. Oberhalb von 650 °C sinkt die CO-Desorptionsgeschwindigkeit wieder bis auf einen Wert von 2,4  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  bei einer Temperatur von ca. 800 °C ab. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C steigt die CO-Desorptionsgeschwindigkeit wieder auf etwa 3  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  an, um ab ca. 950 °C bis zur Endtemperatur wieder leicht abzufallen. Die Erhöhung der CO-Desorptionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von etwas über 600 °C und bei ca. 900 °C ist auf die Bildung von Phenolen/Hydrochinonen bzw. Carbonylen/Chinonen zurückzuführen [21].

Alle im folgenden vorgestellten TPD-Spektren wurden von Fasern gemessen, die während der Ozonbehandlung durch Zersetzung des Ozons in der zweiten Heizzone bei 300 °C vorbehandelt wurden. In den Abbildungen 21 und 22 sind die TPD-Spektren der Fasern nach einer Behandlung mit feuchtem Ozon zu sehen. Die Abbildung 21 zeigt ein Spektrum einer 15 s lang mit feuchtem Ozon behandelten Faser.

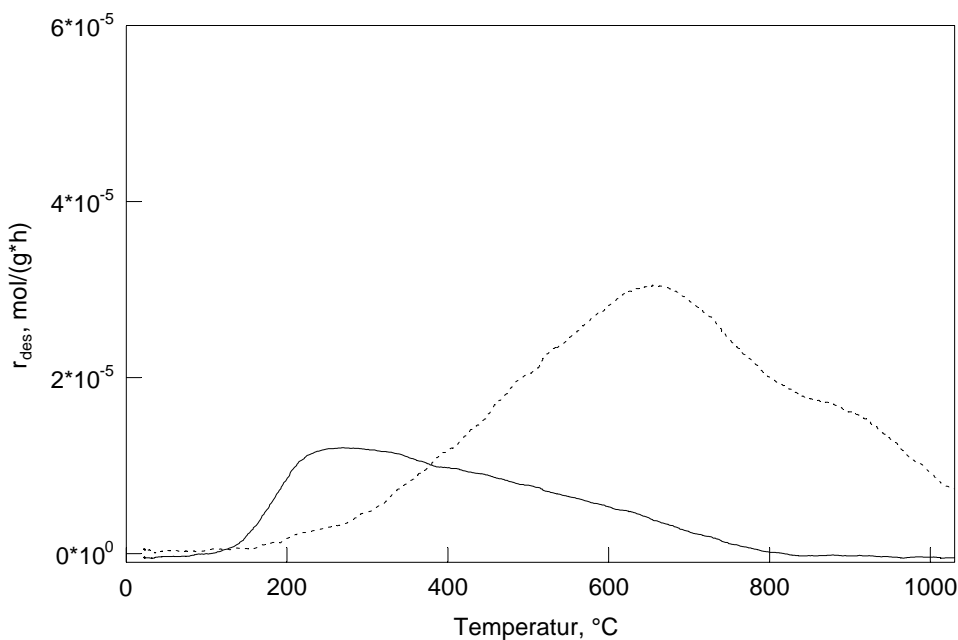


Abbildung 21: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit feuchtem Ozon behandelte Faser (Verweilzeit 15 s); (—) CO<sub>2</sub>, (----) CO.

Die CO<sub>2</sub>- und CO-Desorptionsgeschwindigkeiten werden durch eine feuchte Ozonbehandlung gegenüber der unbehandelten Faser stark erhöht.

Die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit steigt ab einer Temperatur von etwa 160 °C stark an und erreicht einen Maximalwert von 12 μmol/(g\*h) bei einer Temperatur von ca. 250 °C. Im Temperaturbereich von 250 °C bis 350 °C erfolgt keine Änderung der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit. Oberhalb 350 °C nehmen die Werte für die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit langsam ab. Erst bei etwa 800 °C ist keine CO<sub>2</sub>-Desorption mehr feststellbar.

Die CO-Desorptionsgeschwindigkeit steigt ab etwa 200 °C langsam bis zu einem Maximalwert von etwa 30,5 μmol/(g\*h) bei einer Temperatur von etwa 660 °C an. Oberhalb dieser Temperatur nehmen die Werte für die CO-Desorptionsgeschwindigkeiten wieder ab. Bei Temperaturen von etwa 480 °C und 880 °C sind in Abbildung 21 zwei weitere Maximalwerte zu sehen, die als Schultern erkennbar sind.

Verlängert man die Verweilzeit bei einer Behandlung mit feuchtem Ozon auf 48 s, so erhält man das in Abbildung 22 dargestellte Spektrum.

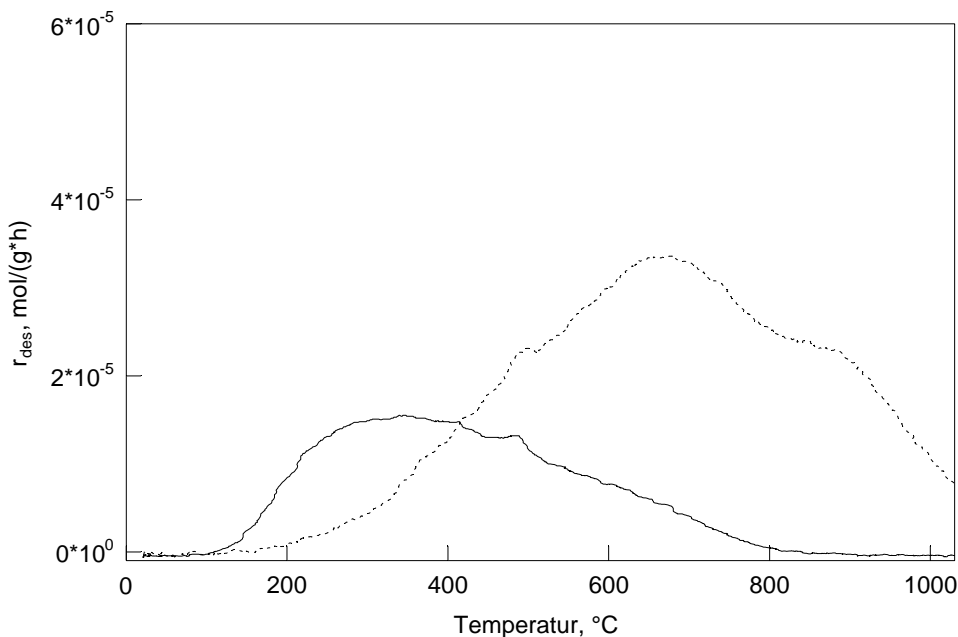


Abbildung 22: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit feuchtem Ozon behandelte Faser (Verweilzeit 48 s); (—) CO<sub>2</sub>, (----) CO.

Die prinzipielle Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei einer Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 48 s ändert sich gegenüber einer 15 s Ozonbehandlung nicht, die Werte der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten sind jedoch geringfügig um etwa 3 μmol/(g\*h) erhöht.

Die Abhängigkeit der CO-Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist der in Abbildung 21 dargestellten Abhängigkeit der CO-Desorptionsgeschwindigkeit für eine Verweilzeit von 15 s ähnlich. Der Maximalwert der CO-Desorptionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 670 °C ist um ca. 3 μmol/(g\*h) höher als bei einer Verweilzeit von 15 s. Die beiden Schultern bei Temperaturen von 480 °C bzw. 870 °C treten auch in diesem Spektrum auf.

In den Abbildungen 23 und 24 sind die TPD-Spektren der Versuche mit trockenem Ozon bei Temperaturen von 100 °C in der ersten und 300 °C in der zweiten Heizzone dargestellt.

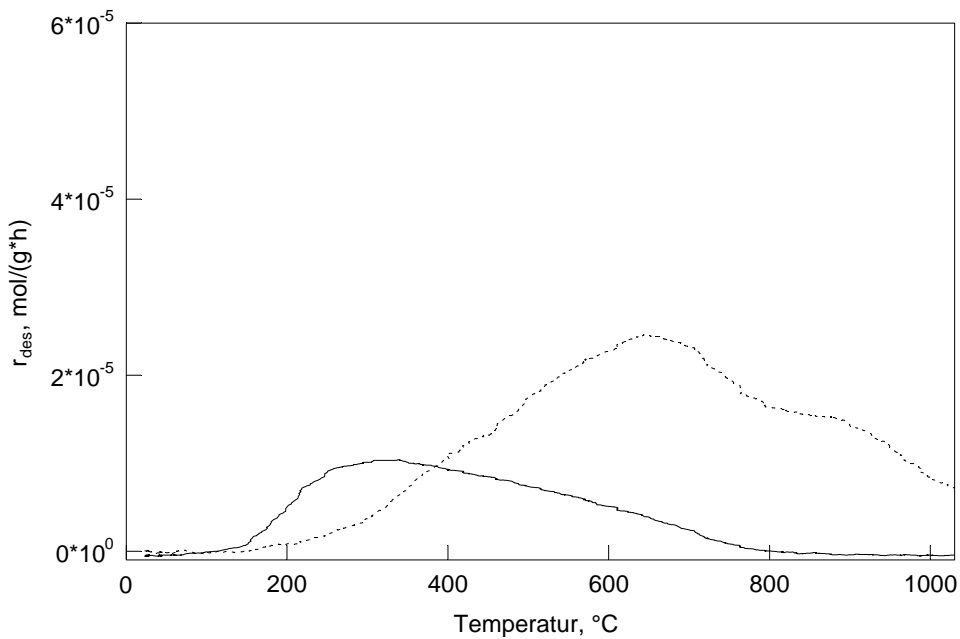


Abbildung 23: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit trockenem Ozon behandelte Faser (Verweilzeit 15 s); (—)  $\text{CO}_2$ , (----)  $\text{CO}$ .

Die  $\text{CO}_2$ -Desorptionsgeschwindigkeiten bei einer Behandlung mit trockenem Ozon und einer Verweilzeit von 15 s weisen die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur auf, wie die  $\text{CO}_2$ -Desorptionsgeschwindigkeiten bei einer Behandlung mit feuchtem Ozon. Die Werte liegen um  $1,7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  geringfügig unter denen einer Faserbehandlung mit feuchtem Ozon.

Eine Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 54 s bei einer Behandlung der Faser mit trockenem Ozon führt zu einer Steigerung der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Desorptionsgeschwindigkeiten (Abbildung 24).

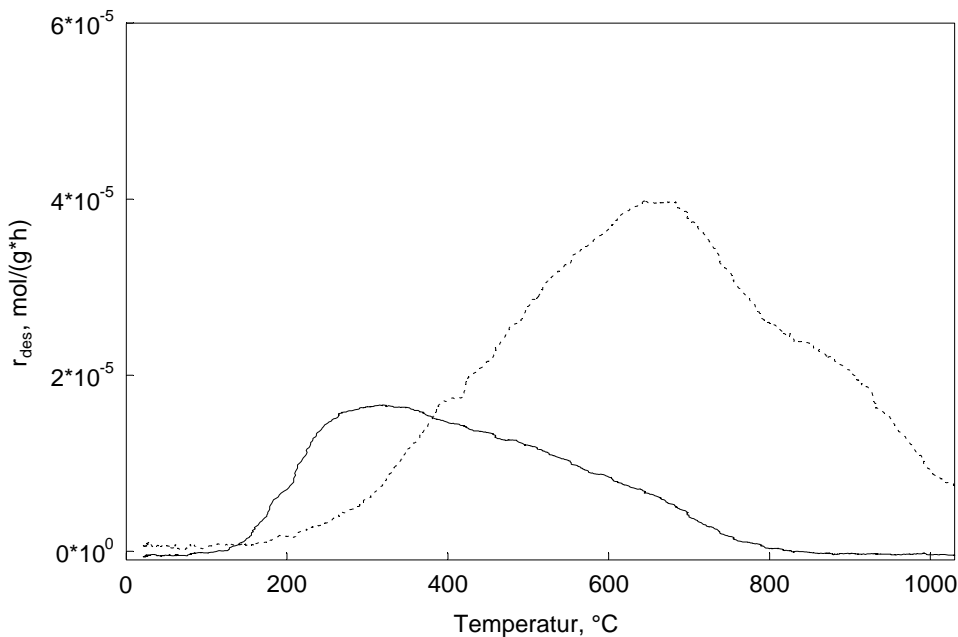


Abbildung 24: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit trockenem Ozon behandelte Faser (Verweilzeit 54 s); (—) CO<sub>2</sub>, (----) CO.

Die prinzipielle Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur ändert sich durch die Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 54 s nicht. Die Werte für die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten erhöhen sich gegenüber den Werten für eine Verweilzeit von 15 s um 6,3 μmol/(g\*h). Der Maximalwert für die Faseraktivierung mit feuchtem Ozon liegt mit 15,4 μmol/(g\*h) nur um 1,2 μmol/(g\*h) niedriger als der Maximalwert für die Behandlung mit trockenem Ozon bei einer Verweilzeit von 54 s.

Eine Erhöhung der Verweilzeit führt bei der CO-Desorption zu einem starken Anstieg des Maximalwertes bei einer Temperatur von 660 °C um 15,1 μmol/(g\*h). Die Werte für die CO-Desorptionsgeschwindigkeiten sind um 16,2 μmol/(g\*h) höher als die durch eine Behandlung mit feuchtem Ozon erhaltenen Maximalwerte. Die Abhängigkeit der CO-Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur bleibt jedoch erhalten.

Die Ergebnisse nach einer trockenen Faseraktivierung bei 60 °C sind in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.

Der Verlauf der CO- und CO<sub>2</sub>-Desorption ist identisch mit dem nach einer Aktivierung bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C erhaltenen Spektren. Die Reaktionstemperatur hat

somit keinen Einfluß auf die Art und die relative Konzentration der einzelnen Oberflächengruppen.

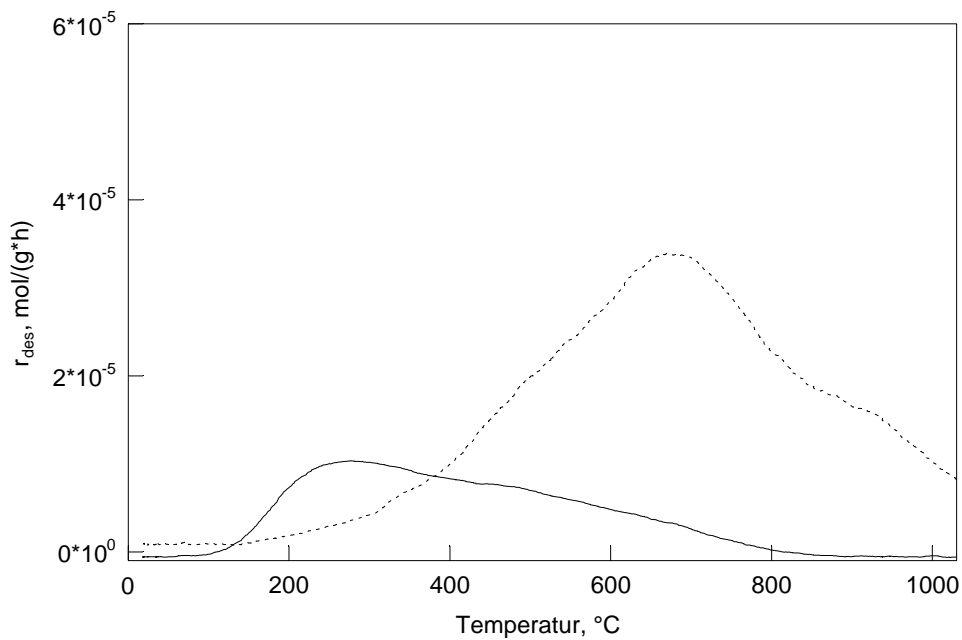


Abbildung 25: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit trockenem Ozon bei  $60^{\circ}\text{C}$  behandelte Faser (Verweilzeit 15 s); (—)  $\text{CO}_2$ , (- - -)  $\text{CO}$ .

Die Maximalwerte der  $\text{CO}_2$ -Desorptionsgeschwindigkeiten sind bei beiden Reaktionstemperaturen unabhängig von der Verweilzeit.

Der Maximalwert der  $\text{CO}$ -Desorptionsgeschwindigkeit ist bei dem Versuch mit einer Reaktionstemperatur von  $60^{\circ}\text{C}$  und einer Verweilzeit von 15 s um  $9 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  höher als bei dem entsprechenden Versuch mit  $100^{\circ}\text{C}$ .



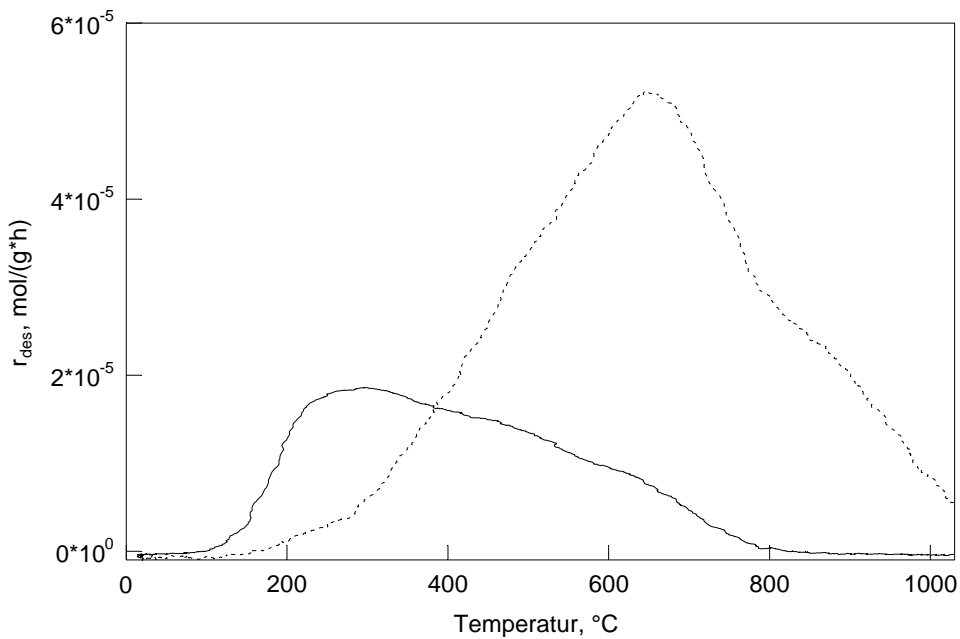


Abbildung 26: Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit trockenem Ozon bei  $60^{\circ}\text{C}$  behandelte Faser (Verweilzeit 54 s); (—)  $\text{CO}_2$ , (- - -)  $\text{CO}$ .

Eine Erhöhung der Verweilzeit bei einer Reaktionstemperatur von  $60^{\circ}\text{C}$  führt zu einer starken Steigerung des Maximalwertes der  $\text{CO}$ -Desorptionsgeschwindigkeit um  $18,4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ . Gegenüber einer Reaktionstemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  führt eine Senkung der Reaktionstemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  auf  $60^{\circ}\text{C}$  zu einer Steigerung der  $\text{CO}$ -Desorptionsgeschwindigkeit um  $12,2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ .

### 3.4.2 Quantitative Analyse der desorbierten Gase

Zur quantitativen Analyse der TPD-Spektren wurden die CO- und CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeiten mit Hilfe eines Computerprogrammes integriert. Nach der Integration wurden die entsprechenden Werte für die desorbierten Mengen an CO<sub>2</sub>, CO und Sauerstoff ermittelt und in Abhängigkeit von der Verweilzeit in ein Diagramm eingezeichnet. Alle berechneten Werte sind am Ende dieses Abschnitts in den Tabellen 10 bis 12 zusammengefaßt.

In Abbildung 27 sind die für die CO-Desorption erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Verweilzeit für alle durchgeführten Versuche aufgetragen.

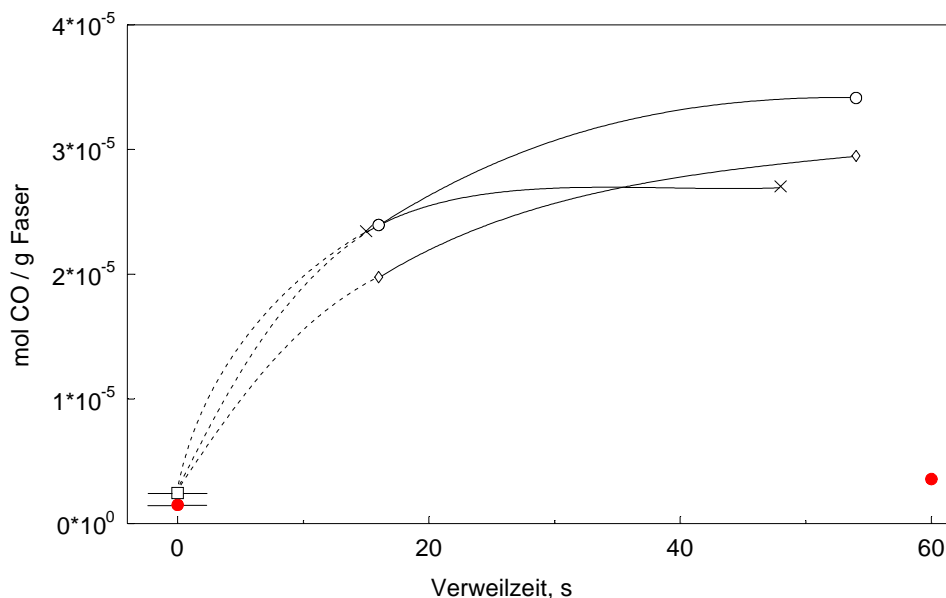


Abbildung 27: Desorbierte CO-Mengen aus den Oberflächenbehandlungen der Fasern; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (∇) 100 °C/300 °C, (O) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C).

Die desorbierte CO-Menge bei dem Versuch ohne Zersetzung des Ozons in der zweiten Heizzone bei 300 °C ist mit 3,58 µmol pro Gramm Faser der niedrigste gemessene Wert für eine aktivierte Faser. Da dieser Versuch mit Fasern der Rolle 2 durchgeführt wurde, ist der entsprechende Wert für die unbehandelte Faser der Rolle 2 mit eingezeichnet (●).

Die Versuche zur Behandlung der Fasern mit trockenem Ozon zeigen einen starken Anstieg der desorbierten CO-Mengen in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Bis zu einer Verweilzeit

von 15 s erfolgt die größte prozentuale Steigerung. Eine Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 54 s führt zu einer weiteren Steigerung der desorbierten CO-Menge, sie ist im Vergleich zur Menge bei einer 15 s Ozonbehandlung aber nicht mehr so stark.

Man kann in Abbildung 27 erkennen, daß bei einer trockenen Oberflächenaktivierung der Faser mit einer Reaktionstemperatur von 60 °C über die gesamte Verweilzeit eine um ca. 20 % größere CO-Menge desorbiert wird, als bei dem entsprechenden Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 100 °C.

Eine Behandlung der Faser mit feuchtem Ozon führt ebenfalls zu einer Erhöhung der desorbierten CO-Menge. Bis zu einer Verweilzeit von 15 s ist diese Erhöhung identisch mit der Zunahme der desorbierten CO-Menge bei einer Behandlung mit trockenem Ozon bei 60 °C. Eine Erhöhung der Verweilzeit bei der Behandlung mit feuchtem Ozon führt im Gegensatz zur Behandlung mit trockenem Ozon zu einer Erhöhung der desorbierten CO-Menge um nur 15 %.

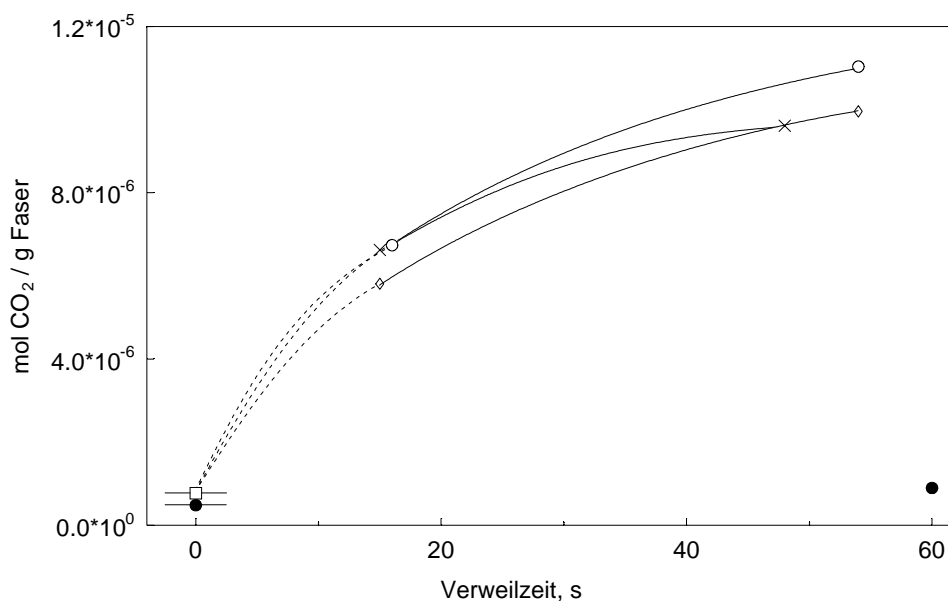


Abbildung 28: Desorbierte CO<sub>2</sub>-Mengen aus den Oberflächenbehandlungen der Fasern; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊): 100 °C/300 °C, ○: 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Die Abhängigkeit der desorbierten CO<sub>2</sub>-Mengen von der Verweilzeit für alle Versuche ist in Abbildung 28 dargestellt.

Die Werte für die desorbierten  $\text{CO}_2$ -Mengen liegen bei allen Versuchen unter den Werten für die desorbierten CO-Mengen, aber die Abhängigkeit von der Verweilzeit ist bei beiden Gasen gleich.

In Abbildung 29 ist die Gesamtmenge an desorbiertem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Verweilzeit für alle durchgeführten Versuche aufgeführt.

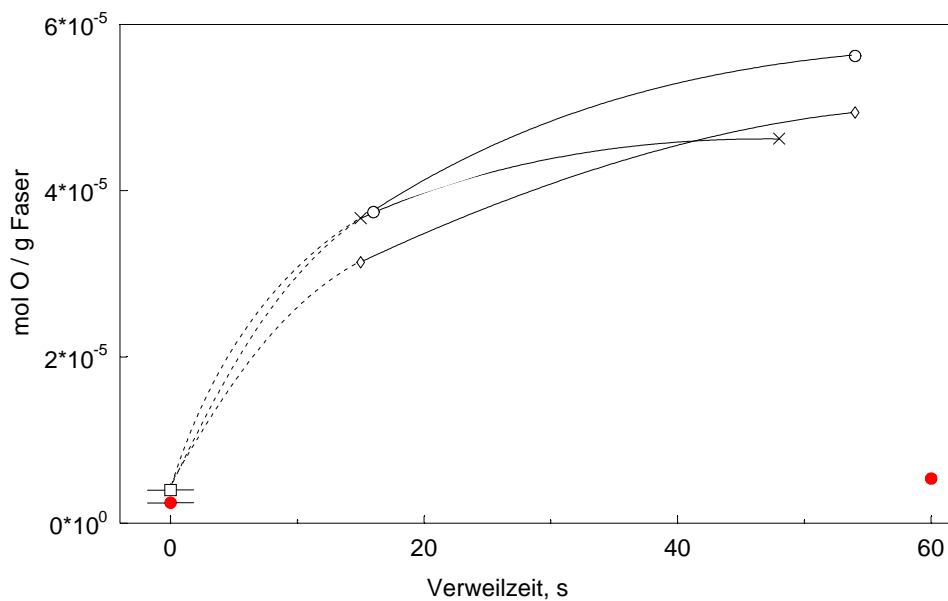


Abbildung 29: Desorbierte Sauerstoff-Mengen aus den Oberflächenbehandlungen der Fasern, Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Da sich die desorbierte Sauerstoffmenge aus den Werten für die desorbierten CO- und  $\text{CO}_2$ -Mengen zusammensetzt, erhält man die gleiche Abhängigkeit der desorbierten Sauerstoffmenge von der Verweilzeit wie bei den beiden gemessenen Gasen.

Zum Vergleich der einzelnen Werte eines Versuches wurde das Verhältnis der  $\text{CO}_2$ - und CO-Werte gebildet und in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Abbildung 30 aufgetragen.

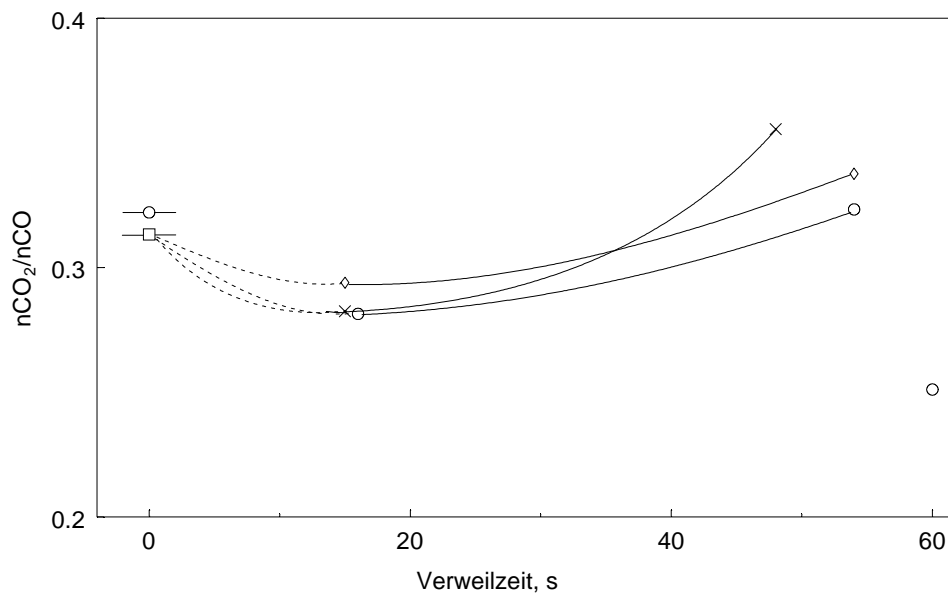


Abbildung 30: Verhältnis der desorbierten  $\text{CO}_2$ -Mengen zu den desorbierten CO-Mengen aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Der kleinste Wert für das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis wurde mit 0,251 bei einer trockenen Faseraktivierung ohne Ozonzersetzung in der zweiten Heizzone bei 300 °C und einer Verweilzeit von 60 s erhalten. Der CO-Wert ist also bei diesem Versuch im Verhältnis zum  $\text{CO}_2$ -Wert ungewöhnlich hoch.

Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, nimmt das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis bis zu einer Verweilzeit von 15 s bei allen Versuchen zur Faserbehandlung mit trockenem und feuchtem Ozon infolge der Faservorbehandlung ab. Mit steigender Verweilzeit führt bei allen Versuchen die Faseraktivierung wieder zum Ansteigen des  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses. Eine trockene Faseraktivierung mit einer Reaktionstemperatur von 60 °C führt im Vergleich zu den Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 100 °C im gesamten Verweilzeitbereich zu einem niedrigeren  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis.

Die Behandlung der Kohlenstoffaser mit feuchtem Ozon bei 100 °C führt zu einem Abfall des  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses analog der Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 60 °C. Eine Erhöhung der Verweilzeit führt bei der Behandlung mit feuchtem Ozon allerdings zu einem sehr starken Anstieg des  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses auf einen Wert von 0,355.

In den Tabellen 10 bis 12 sind alle aus den TPD-Messungen erhaltenen Werte für die CO<sub>2</sub> -, CO- und Sauerstoffmengen, nach Reaktionsparametern geordnet, aufgeführt.

Tabelle 10: Desorbierte CO-, CO<sub>2</sub>-und O-Mengen bei trockener und feuchter Ozonbehandlung bei Heizzonentemperaturen von 100 °C/300 °C.

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	CO <sub>2</sub> , μmol/g	CO, μmol/g	CO <sub>2</sub> /CO	O, μmol/g
unbehandelt	0	0,77	2,46	0,313	4,00
feucht	15	6,62	23,45	0,283	36,70
	48	9,61	27,04	0,355	46,26
trocken	15	5,81	19,77	0,294	31,38
	54	9,95	29,48	0,338	49,39

Tabelle 11: Desorbierte CO-, CO<sub>2</sub>-und O-Mengen bei trockener Ozonbehandlung bei Heizzonentemperaturen von 100 °C/23 °C (Rolle 2).

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	CO <sub>2</sub> , μmol/g	CO, μmol/g	CO <sub>2</sub> /CO	O, μmol/g
unbehandelt	0	0,48	1,50	0,322	2,47
trocken	60	0,90	3,58	0,251	5,37

Tabelle 12: Desorbierte CO-, CO<sub>2</sub>- und O-Mengen bei trockener Ozonbehandlung bei Heizzonentemperaturen 60 °C/300 °C.

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	CO <sub>2</sub> , μmol/g	CO, μmol/g	CO <sub>2</sub> /CO	O, μmol/g
unbehandelt	0	0,77	2,46	0,313	4,00
trocken	15	6,74	23,94	0,282	37,42
	54	11,03	34,13	0,323	56,20

### 3.5 Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Eine Ozonbehandlung führt bei jedem Versuch zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche (Abbildung 31). Die gemessenen Werte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

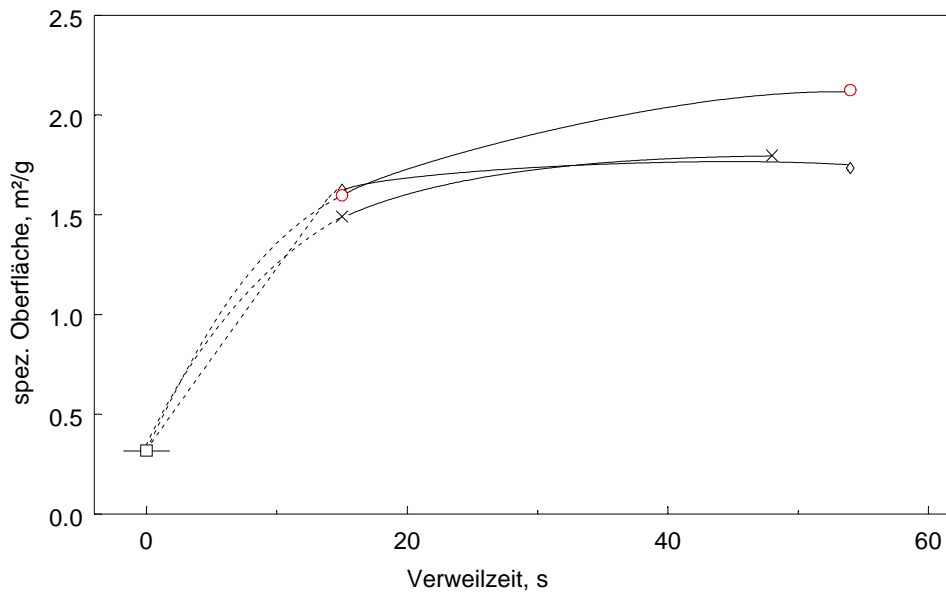


Abbildung 31: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Verweilzeit aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (◇) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, wurde bei allen Versuchen mit einer Verweilzeit von 15 s etwa die gleiche Zunahme der spezifischen Oberfläche gefunden.

Eine Erhöhung der Verweilzeit bei einer Faserbehandlung mit trockenem Ozon von 15 s auf 54 s führt nur zu einem geringen Anstieg der spezifischen Oberfläche. Bei einer Verweilzeit von 54 s führt eine Ozonbehandlung bei 60 °C mit einem Wert von 2,12 m<sup>2</sup>/g im Vergleich zu einer Reaktionstemperatur von 100 °C zu einer größeren Steigerung der spezifischen Oberfläche.

Bei einer Faserbehandlung mit feuchtem Ozon erfolgt bei einer Verweilzeit von 15 s ein Anstieg der spezifischen Oberfläche analog der Behandlung mit trockenem Ozon. Eine

Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 48 führt zu einer weiteren Steigerung der spezifischen Oberfläche um 5,0 %.

Die spezifische Oberfläche der Faser, die ohne Faservorbehandlung in der zweiten Heizzone mit Ozon behandelt wurde, konnte aus Mangel an Fasermaterial nicht bestimmt werden.

In Tabelle 13 sind alle gemessenen Werte für die spezifische Oberfläche aufgeführt.

Tabelle 13: BET-Oberfläche unterschiedlich behandelter Kohlenstoffasern.

Reaktionstemperatur, °C	Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	Oberfläche, m <sup>2</sup> /g
0	unbehandelt	0	0,32
100	feucht	15	1,49
100		48	1,80
100	trocken	15	1,63
100		54	1,64
60		15	1,60
60		54	2,12

Interessant ist die Korrelation der gemessenen spezifischen Oberflächen (Tabelle 13) mit den entsprechenden mechanischen Eigenschaften der Fasern (Tabellen 14 bis 16, Seite 57). Zu diesem Zweck wurden die gemessenen Weibullparameter  $\sigma_0$  in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche aufgetragen (Abbildung 32).



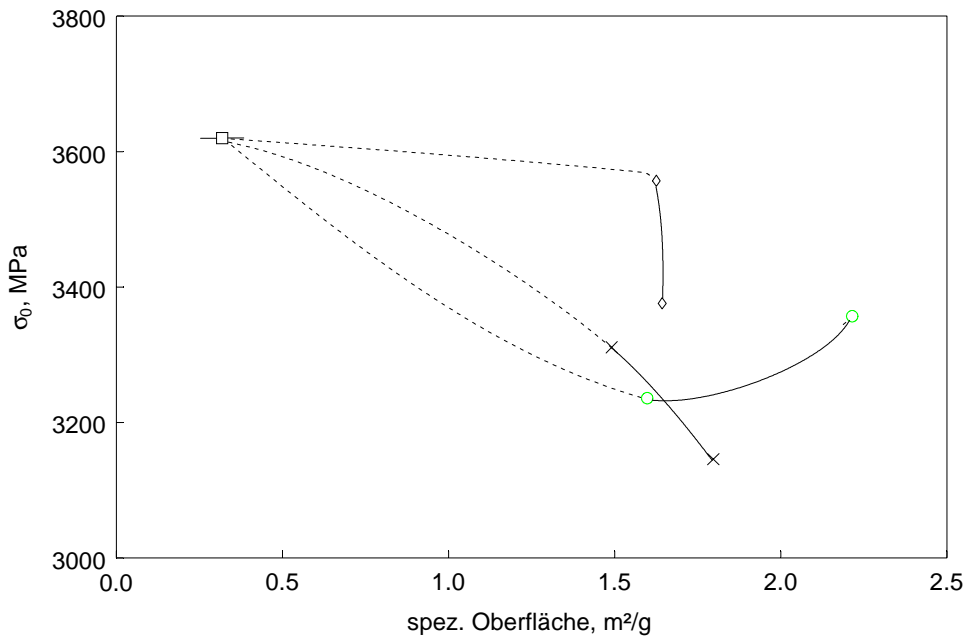


Abbildung 32: Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Weibullparameter  $\sigma_0$ ; Behandlung mit trockenem Ozon bei ( $\diamond$ ) 100 °C/300 °C, ( $\circ$ ) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei ( $\times$ ) 100 °C/300 °C.

Eine Ozonbehandlung von 15 s führt bei allen Versuchen zu einem Abfall des Weibullparameters  $\sigma_0$  bei gleichzeitiger Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Nach einer Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 100 °C ist ein Abfall des Weibullparameters  $\sigma_0$  um 1,75 % bei gleichzeitiger Erhöhung der spezifischen Oberfläche auf 1,63 m<sup>2</sup>/g festzustellen. Bei der analog durchgeführten Faserbehandlung mit feuchtem Ozon wurde eine Abnahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  um 8,54 % gefunden. Die Zunahme der spezifischen Oberfläche auf 1,49 m<sup>2</sup>/g fällt gegenüber der Faserbehandlung mit trockenem Ozon geringer aus. Eine Senkung der Reaktionstemperatur in der ersten Heizzone von 100 °C auf 60 °C führt dagegen bei einer Behandlung mit trockenem Ozon zu einem Abfall des Wertes für den Weibullparameter  $\sigma_0$  auf 3236 MPa. Der Wert für die spezifische Oberfläche steigt auf 1,60 m<sup>2</sup>/g an.

Eine Erhöhung der Verweilzeit ist bei einer Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 100 °C mit einer Abnahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  um 5,10 % gegenüber einer Verweilzeit von 15 s verbunden. Eine Zunahme der spezifischen Oberfläche tritt nicht auf. Eine Behandlung der Faser mit feuchtem Ozon führt dagegen bei einer Verweilzeit von 48 s zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche auf 1,80 m<sup>2</sup>/g, während der Weibullparameter  $\sigma_0$  auf einen Wert von 3146 MPa sinkt. Eine Verlängerung der Verweilzeit ist bei einer

Faserbehandlung mit trockenem Ozon und einer Reaktionstemperatur von 60 °C mit einer überraschenden Zunahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  und der spezifischen Oberfläche verbunden. Die Zunahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  ist allerdings darauf zurückzuführen, daß die mechanischen Eigenschaften der Faser innerhalb der Faserrolle schwanken (siehe Abschnitt 3.6.5). Deshalb wurde eine relative Auftragung aller Werte des Weibullparameters  $\sigma_0$  gegen die spezifische Oberfläche in Abbildung 33 gewählt. So sollen die Schwankungen der mechanischen Eigenschaften durch einen Bezug auf die entsprechenden Werte für die unbehandelte Faser ausgeglichen werden. Der relative Wert für  $\sigma_0$  ergibt sich aus dem Quotienten des Wertes für  $\sigma_0$  nach und vor der Oberflächenbehandlung.

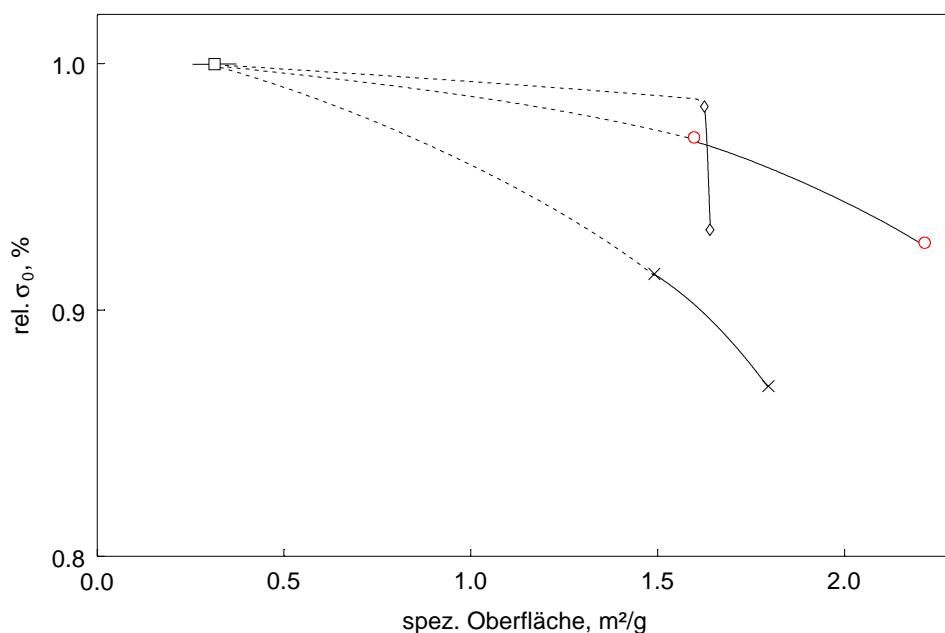


Abbildung 33: Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und dem relativen Weibullparameter  $\sigma_0$ ; Behandlung mit trockenem Ozon bei ( $\diamond$ ) 100 °C/300 °C, ( $\circ$ ) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei ( $\times$ ) 100 °C/300 °C.

Die Korrelation der relativen Weibullparameter  $\sigma_0$  mit der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Fasern ergibt für die Versuche mit einer Reaktionstemperatur von 100 °C die selben Abhängigkeiten wie sie in Abbildung 32 dargestellt sind.

Die Lage des Wertes für eine Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 60 °C und 15 s wird in bezug zu den Werten der anderen Versuche durch die Beachtung des für diesen Faserabschnitt gemessenen Wertes für die unbehandelte Faser verändert. Mit einer relativen Änderung des Weibullparameters  $\sigma_0$  von 3 % liegt diese Verschlechterung

zwischen den Werten für eine Behandlung der Faser mit trockenem (1,77 %) und feuchtem (8,54 %) Ozon bei 100 °C.

### 3.6 Ergebnisse zum Zugversuch

#### 3.6.1 Ergebnisse der Monofilamentzugversuche

Alle Werte, die durch Monofilamentzugversuche erhalten wurden, sind in den Tabellen 14 bis 16 dargestellt. Die einzelnen Ergebnisse der Monofilamentzugversuche werden in den Diagrammen an den entsprechenden Stellen in diesem Kapitel besprochen.

Tabelle 14: Ergebnisse der Monofilamentzugversuche zur Faserbehandlung mit trockenem und feuchtem Ozon bei Heizzonentemperaturen von 100 °C./300 °C.

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	Weibullparameter $\sigma_0$ , MPa	Zugfestigkeit, MPa	E-Modul, GPa	Dehnung, %
unbehandelt	0	3620	3302	232	1,41
			±27,8%	±11,7%	±18,1%
feucht	15	3311	3025	231	1,36
			±29,4%	±7,3%	±17,8%
	54	3146	2887	228	1,26
			±21,5%	±7,44%	±18,0%
trocken	15	3557	3258	230	1,41
			±21,4%	7,2%	±18,2%
	54	3376	3139	229	1,38
			±18,8%	±8,4%	±18,1%

Tabelle 15: Ergebnisse der Monofilamentzugversuche zur Faserbehandlung mit trockenem und feuchtem Ozon bei Heizzonentemperaturen von 60 °C/300 °C.

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	Weibullparameter $\sigma_0$ , MPa	Zugfestigkeit, MPa	E-Modul, GPa	Dehnung, %
unbehandelt <sup>2)</sup>	0	3336	3167	233	1,36
			±22,5%	±5,5%	±20,1%
trocken	15	3236	2926	220	1,32
			±29,0%	±8,5%	±25,3%
unbehandelt	0	3620	3302	232	1,41
			±27,9%	±11,7%	±21,1%
trocken	54	3357	3142	225	1,39
			±16,7%	±6,2%	±15,1%

<sup>2)</sup> Bezugswert für die 15 s mit Ozon behandelte Faser der Rolle 1

Tabelle 16: Ergebnisse der Monofilamentzugversuche zur Faserbehandlung mit trockenem und feuchtem Ozon bei Heizzonentemperaturen von 100 °C/23 °C (Rolle 2).

Ozonbehandlung	Verweilzeit, s	Weibullparameter $\sigma_0$ , MPa	Zugfestigkeit, MPa	E-Modul, GPa	Dehnung, %
unbehandelt	0	3440	3142	228	1,38
			±19,6%	±6,5%	±16,5
trocken	60	3092	2819	220	1,28
			±27,7%	±7,7%	±23,7%

### 3.6.2 Festigkeiten

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Werte für die Festigkeiten stellen das arithmetische Mittel von ca. 40 bis 50 Einzelmessungen dar. Das arithmetische Mittel weist eine große Standardabweichung auf. Dieser Fehler beträgt je nach Messung 16 bis 29 % des gemessenen Wertes für die Festigkeit und wurde aus Gründen der Übersicht nicht in das Diagramm für die Festigkeiten eingezeichnet; die Werte sind aber in den Tabellen mit angegeben.

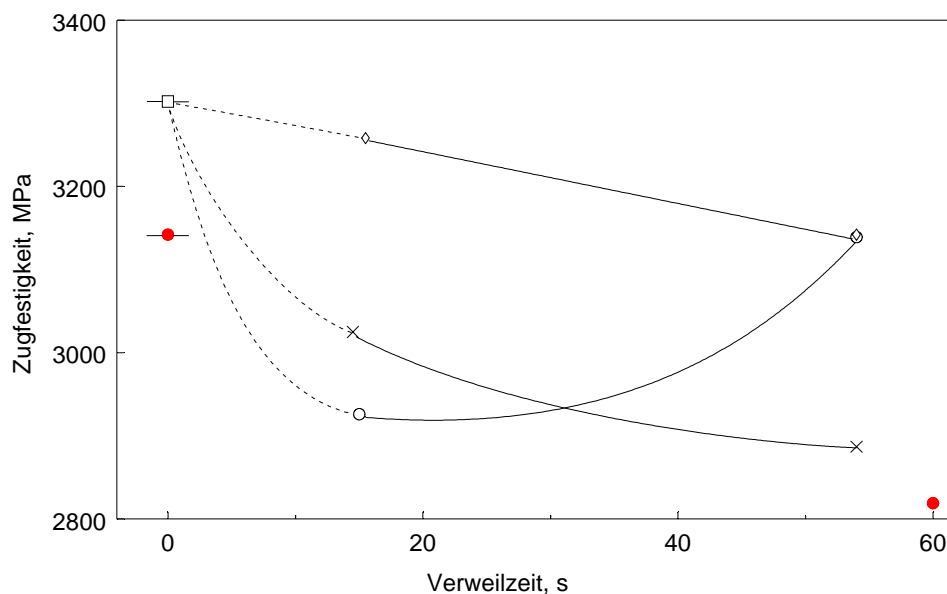


Abbildung 34: Vergleich der Festigkeiten aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◇) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Ausgehend von einer unbehandelten Faser mit einem Wert von 3302 MPa nimmt bei allen durchgeführten Versuchen zur Oberflächenbehandlung der Faser die Festigkeit ab (Abbildung 34).

Der Wert für die Festigkeit der unbehandelten Faser der Rolle 2 liegt mit 3142 MPa 160 MPa niedriger als die entsprechende Festigkeit der Faser der Rolle 1. Eine Verweilzeit von 60 s bei einer trockenen Faseraktivierung ohne Faservorbehandlung mit Fasern der Rolle 2 führt zu einer Abnahme der Festigkeit um 10,3 % auf 2819 MPa. Dies ist die niedrigste für eine ozonbehandelte Faser gemessene Festigkeit.

Bei einer Verweilzeit von 15 s fällt die Festigkeit für eine mit trockenem Ozon bei 100 °C behandelte Faser nur geringfügig auf einen Wert von 3258 MPa ab. Die analog durchgeführte Faserbehandlung mit feuchtem Ozon führt dagegen zu einer Erniedrigung der Faserfestigkeit auf 3025 MPa. Die Faserfestigkeit nimmt bei einer Behandlung mit trockenem Ozon und einer Reaktionstemperatur von 60 °C auf einen Wert von 2926 MPa ab.

Bei einer Erhöhung der Verweilzeit von 15 s auf 54 s ist eine weiterer Abfall der Faserfestigkeiten feststellbar. Eine Faseraktivierung mit trockenem Ozon bei 100 °C führt zu einer fast linearen Abnahme der Festigkeit in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Die Erhöhung der Verweilzeit bei einer Faserbehandlung mit feuchtem Ozon führt ebenfalls zu einer Abnahme der Faserfestigkeit. Diese Abnahme ist aber geringer als die Abnahme der Faserfestigkeit bei einer Verweilzeit von 15 s. Die Senkung der Reaktionstemperatur bei einer Behandlung der Faser mit trockenem Ozon von 100 °C auf 60 °C ist mit der gleichen Abnahme der Faserfestigkeit verbunden.

Bei dem Versuch mit trockenem Ozon und einer Verweilzeit von 15 s wurden Fasern verwendet, bei denen durch eine Kontrollmessung eine Abweichung in den mechanischen Eigenschaften festgestellt werden konnte, wodurch ein starker Abfall in den Werten für den E-Modul und die Zerreiß-Dehnung bei diesem Versuch erhalten wurde. Um die Versuche trotzdem untereinander vergleichen zu können, mußten die Werte für die unbehandelte Faser neu bestimmt werden. Die Werte für die behandelten Fasern wurden in Relation zu den entsprechenden Werten für die unbehandelte Faser gesetzt und in Abhängigkeit von der Verweilzeit in den Abbildungen 35, 37 und 39 eingezeichnet.

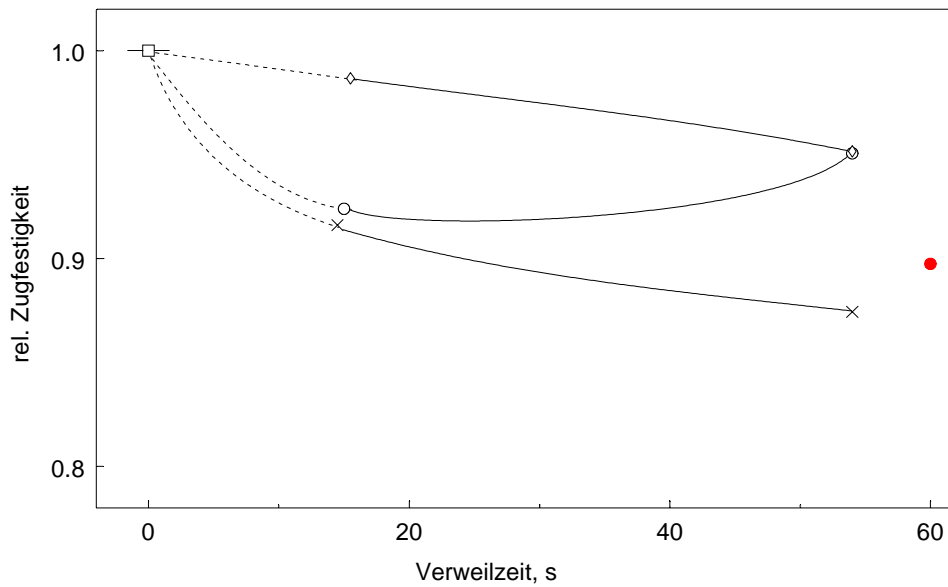


Abbildung 35: Vergleich der relativen Festigkeiten aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◇) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Eine relative Auftragung der Faserfestigkeiten gegen die Verweilzeit in Abbildung 35 macht sich nur bei den Behandlungen mit trockenem Ozon bei 60 °C und 15 s sowie bei der Faseraktivierung mit 100 °C ohne Faservorbehandlung bemerkbar.

Eine Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 100 °C ohne Faservorbehandlung und einer Verweilzeit von 60 s ist mit einer Abnahme der Faserfestigkeit von 10,3 % verbunden.

### 3.6.3 Elastizitäts-Module

Abbildung 36 zeigt die Elastizitätsmodul-Werte in Abhängigkeit von der Verweilzeit für alle durchgeführten Versuche.

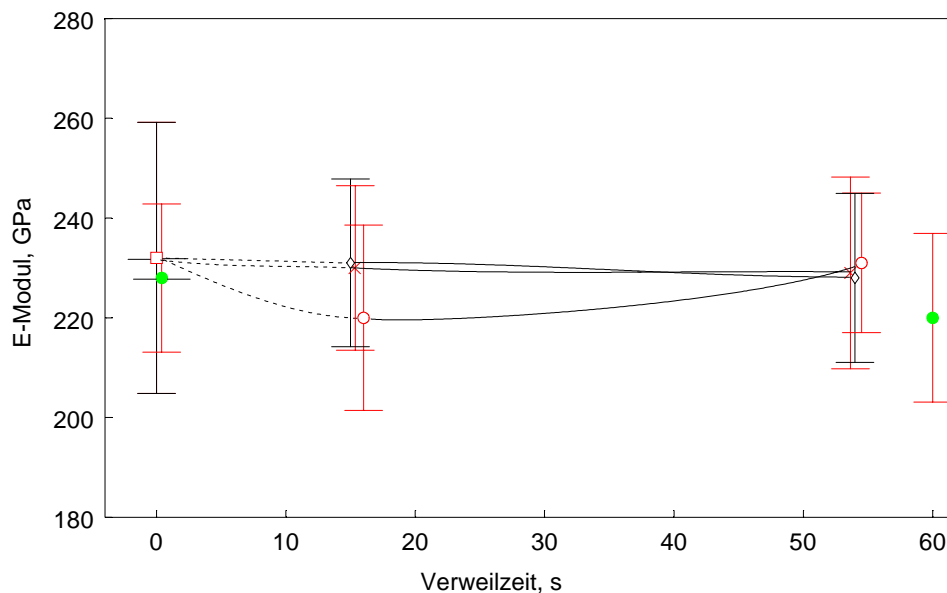


Abbildung 36: Vergleich der E-Module aus den Oberflächenbehandlungen der Faser  
Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◇) 100 °C/300 °C,  
(○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, ändert sich der E-Modul in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei den Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 100 °C nicht.

Der bei der Faserbehandlung mit trockenem Ozon ohne Faservorbehandlung und einer Verweilzeit von 60 s erhaltene Wert von 220 GPa liegt etwas niedriger als die anderen Werte. Der Wert für die unbehandelte Originalfaser der Rolle 2 wurde zum Vergleich mit eingezeichnet.

Wie schon weiter oben erwähnt, liegt der E-Modul für die mit trockenem Ozon bei 60 °C 15 s lang behandelte Faser wieder etwas niedriger als die E-Module der anderen Fasern.

Die in Abbildung 37 dargestellte Auftragung der relativen Werte für die E-Module in Abhängigkeit von der Verweilzeit zeigt, daß sich die E-Module bei einer 100 °C-Ozonbehandlung nur minimal ändern.



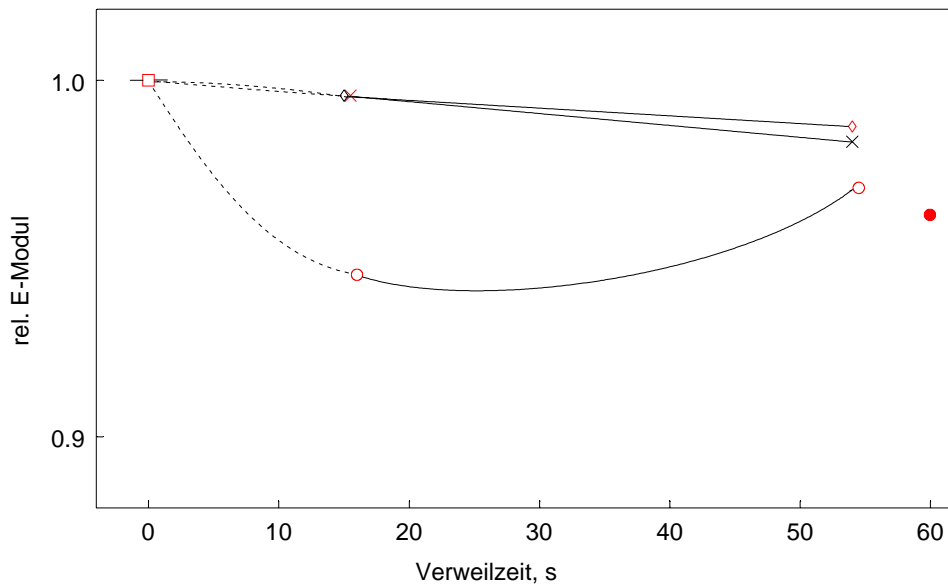


Abbildung 37: Vergleich der relativen E-Module aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ist bei einer Verweilzeit von 54 s ein deutlicher Abfall des relativen E-Moduls um 3 % festzustellen. Eine Verweilzeit von 15 s führt bei diesem Versuch sogar um eine Abnahme des E-Moduls um 5,6 %.

### 3.6.4 Zerreiß-Dehnung

Die gemessenen Werte für die Zerreiß-Dehnung der Fasern sind in Abbildung 38 aufgeführt.

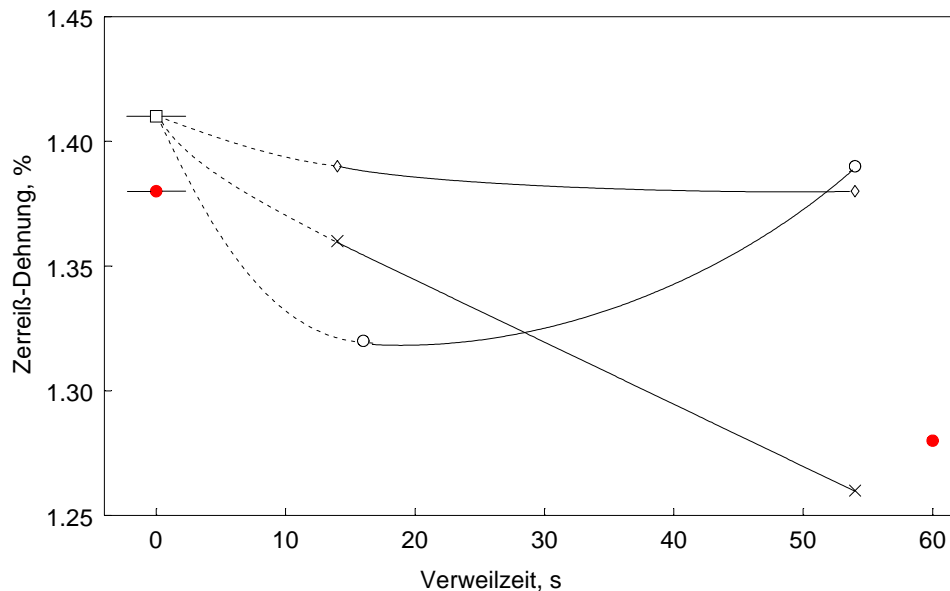


Abbildung 38: Vergleich der Zerreiß-Dehnungen aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Zerreiß-Dehnung und der Faserfestigkeit über das Hooke'sche Gesetz besteht und die E-Module sich kaum ändern, ist eine ähnliche Abhängigkeit von der Verweilzeit wie bei den Faserfestigkeiten zu verzeichnen.

Bei einer Behandlung mit feuchtem Ozon ist ein fast linearer Abfall der Zerreiß-Dehnung von 1,41 % für die unbehandelte Faser auf 1,26 % für die 48 s mit feuchtem Ozon behandelte Faser festzustellen. Bei einer Faserbehandlung mit trockenem Ozon und einer Reaktionstemperatur von 100 °C ergibt sich ein Abfall der Zerreiß-Dehnung von 1,41 % für die unbehandelte Faser auf 1,38 % nach 54 s Ozonbehandlung.

Mit einem Wert von 1,32 % ist bei einer 15 s-Behandlung mit trockenem Ozon und 60 °C wieder ein sehr starker Abfall festzustellen.

Abbildung 39 zeigt die relativen Änderungen der Zerreiß-Dehnungen in Abhängigkeit von der Verweilzeit. In dieser Darstellung ergibt sich für die mit trockenem Ozon behandelten Fasern eine sehr kleine Abnahme der Zerreiß-Dehnung. Bestätigt wird allerdings die Abnahme der relativen Zerreiß-Dehnung nach Bahndlung der Faser mit feuchtem Ozon.

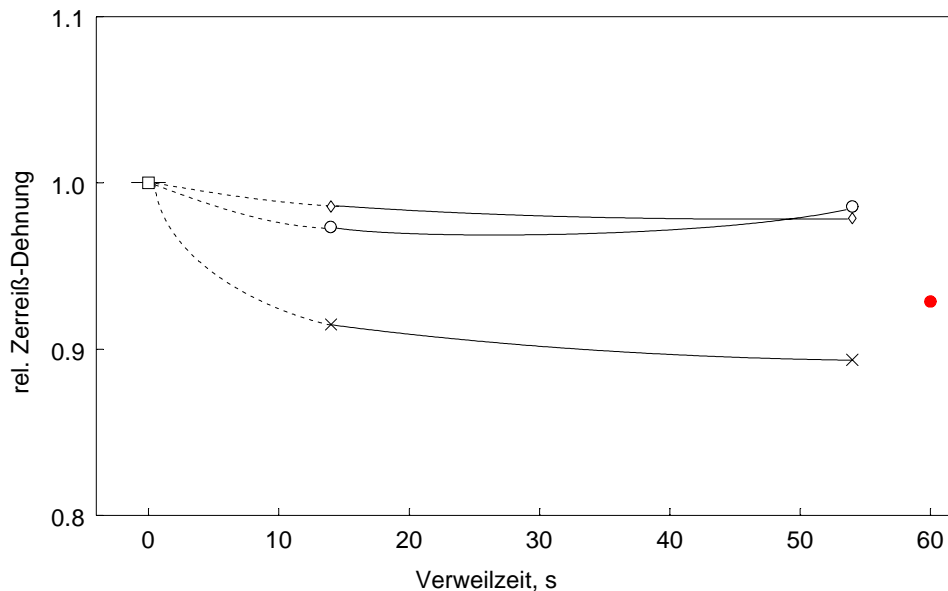


Abbildung 39: Vergleich der relativen Zerreiß-Dehnungen aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◊) 100 °C/300 °C, (O) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

### 3.6.5 Weibullparameter $\sigma_0$

Der Weibullparameter  $\sigma_0$  wurde, wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben, berechnet und ebenfalls in Abhängigkeit von der Verweilzeit aufgetragen (Abbildung 40).

Da der Weibullparameter  $\sigma_0$  durch eine statistische Auswertung erhalten wird und ein Maß für eine 63%-ige Versagenswahrscheinlichkeit ist, sind die Werte für  $\sigma_0$  immer größer als die entsprechenden aus dem arithmetischem Mittel berechneten Werte für die Faserfestigkeiten.

Die Abhängigkeit der  $\sigma_0$ -Werte von der Verweilzeit ist analog den Abhängigkeiten der Faserfestigkeiten von der Verweilzeit (Abbildung 34, Seite 59).

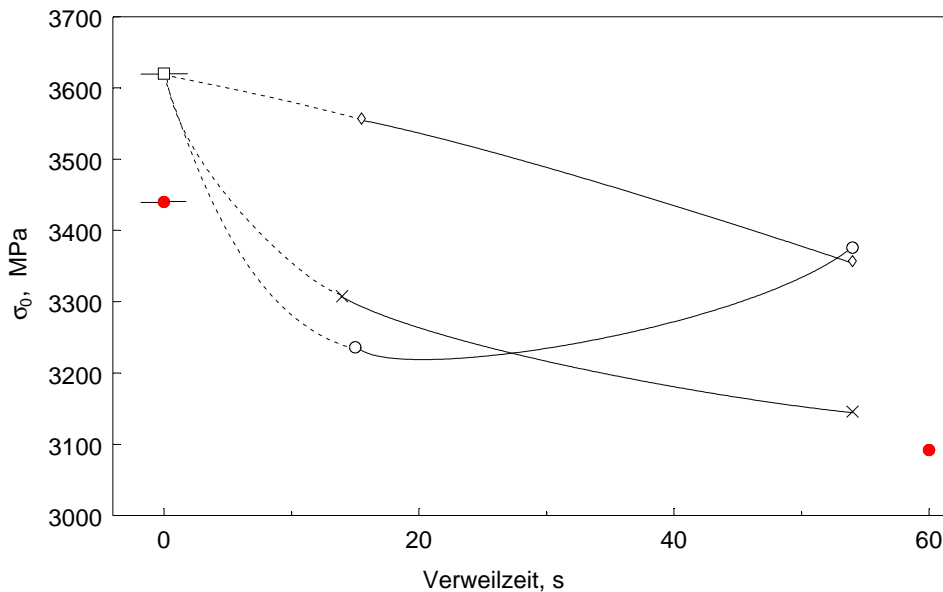


Abbildung 40: Vergleich der Weibullparameter  $\sigma_0$  aus den Oberflächenbehandlungen der Faser; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◇) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Abbildung 41 zeigt den relativen Weibullparameter  $\sigma_0$  in Abhängigkeit von der Verweilzeit. In dieser Abbildung ist zu erkennen, daß nach einer Behandlung mit trockenem Ozon kein entscheidender Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Weibullparameter  $\sigma_0$  zu erkennen ist. Eine Behandlung mit feuchtem Ozon führt dagegen zu einem Abfall des Weibullparameters  $\sigma_0$ .

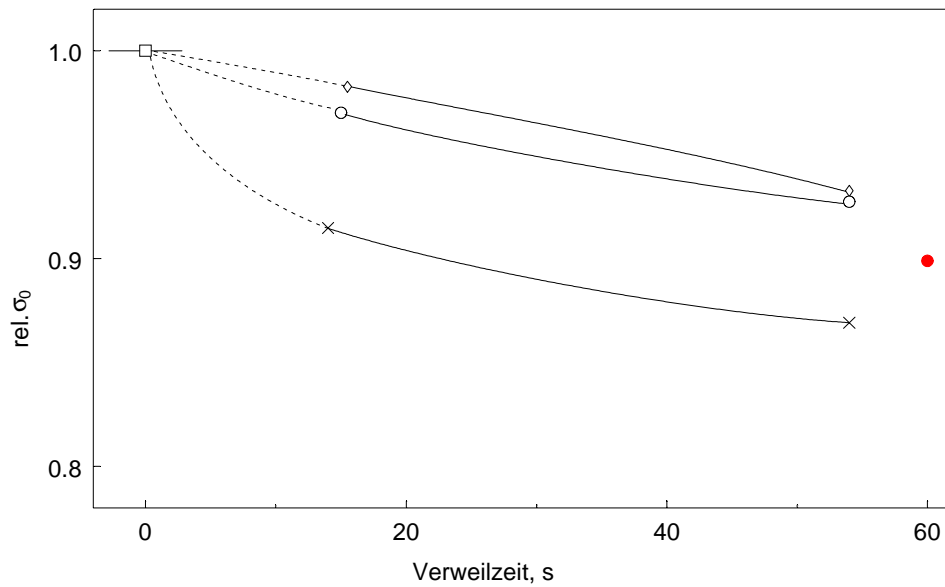


Abbildung 41: Vergleich der relativen Weibullparameter  $\sigma_0$  aus den Oberflächenbehandlungen der Fasern; Behandlung mit trockenem Ozon bei (●) 100 °C/23 °C, (◇) 100 °C/300 °C, (○) 60 °C/300 °C; Behandlung mit feuchtem Ozon bei (x) 100 °C/300 °C.

Der Versuch mit trockenem Ozon bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C mit einer Verweilzeit von 60 s ohne Faservorbehandlung bei 300 °C führt zu einer Verschlechterung des Weibullparameters um etwa 10 %. Dieser Wert liegt zwischen den Werten für die Versuche mit trockenem und feuchtem Ozon.

## 4 Diskussion

Ein maßgeblicher Faktor für die mechanischen Eigenschaften von Verbundkörpern stellt die Haftung zwischen der Faseroberfläche und der Polymermatrix dar [21]. Diese Haftung wird entscheidend durch die Bildung von sauren Oberflächengruppen auf der Faser bestimmt [21 bis 24]. Ziel dieser Arbeit war es daher, die Oberfläche einer Kohlenstofffaser mit Ozon zu aktivieren und deren Eigenschaften vor und nach der Ozonbehandlung zu untersuchen.

Durch Kontaktwinkelmessungen konnte die Adhäsionsarbeit an der Faseroberfläche bestimmt werden. Die Auftragung der Adhäsionsarbeit  $W_{SL}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert im Abschnitt 3.3 (Seite 31) zeigt, daß bei allen Versuchen mit einer Faservorbehandlung nach der Faseraktivierung ein Anstieg der Adhäsionsarbeiten im basischen und sauren Bereich erfolgt. Je länger die Verweilzeit der Faser im Reaktor ist, desto höher ist die gemessene Adhäsionsarbeit. Nach einer Behandlung mit trockenem Ozon bei Reaktionstemperatur von 100 °C ist bei einer Verweilzeit von 54 s die größte Erhöhung der Adhäsionsarbeit (29,1 %) bei pH13 in bezug auf die unbehandelte Originalfaser gemessen worden. Eine Faseraktivierung mit feuchtem Ozon bei 100 °C und 54 s Verweilzeit führt unter denselben Reaktionsbedingungen bei pH13 nur zu einer Erhöhung der Adhäsionsarbeit um 22,8 %. Man kann somit folgern, daß eine Faseraktivierung mit trockenem Ozon bei der hier verwendeten Kohlenstofffaser im Gegensatz zu einer Faseraktivierung mit feuchtem Ozon zu etwas höheren Adhäsionsarbeiten führt. Die Ozonbehandlung bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C mit trockenem Ozon ergab mit einer Steigerung der Adhäsionsarbeit von 26,9 % gegenüber der unbehandelten Faser bei pH13 einen nur geringfügig niedrigeren Wert als die Faserbehandlung mit trockenem Ozon bei 100 °C. Die Reaktionstemperatur hat demnach bei diesen Versuchen nur einen geringen Einfluß auf die Höhe der Adhäsionsarbeit. Eine Erhöhung der Verweilzeit auf über 60 s ist nicht sinnvoll, da keine weitere nennenswerte Erhöhung der Adhäsionsarbeit zu erwarten ist.

Ohne eine Faservorbehandlung bei 300 °C in der zweiten Heizzone erfolgte im pH-Bereich von 2 bis 5 mit einer Steigerung der Adhäsionsarbeit um nur 1,9 % kein nennenswerter Anstieg der Adhäsionsarbeit. Dieser geringe Anstieg liegt noch im Bereich der Standardabweichung der Meßwerte. Der mit trockenem Ozon bei 100 °C ohne thermische Zersetzung des Ozons in der 2. Heizzone durchgeführte Versuch zeigte, daß ohne die Faservorbehandlung nur eine Steigerung der Adhäsionsarbeit um 6,0 % bei pH13 gegenüber der unbehandelten Faser zu erreichen ist. Entscheidend für die Größe der

Adhäsionsarbeit und die Bildung von funktionellen Oberflächengruppen ist also eine Faservorbehandlung (Abbildung 17, Seite 37).

Anhand von Kontaktwinkelmessungen konnte gezeigt werden, daß sich auf der Faseroberfläche der extrahierten unbehandelten Originalfaser nur wenige sauerstoffhaltige Gruppen befanden. Dieses Ergebnis konnte durch TPD-Messungen bestätigt werden. Die Gesamtdesorption von Sauerstoff aus den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen der Kohlenstofffaser der Rolle 1 ist mit  $4,0 \mu\text{mol}$  Sauerstoff pro Gramm Kohlenstofffaser sehr gering. Noch weniger funktionelle Gruppen befanden sich auf der unbehandelten extrahierten Faser der Rolle 2. Bei dieser Faser wurde nur eine Sauerstoffdesorption von  $2,47 \mu\text{mol}$  Sauerstoff pro Gramm Kohlenstofffaser gemessen. Die Oberflächenbehandlung der Kohlenstofffaser mit Ozon führt zu einem starken Anstieg der  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Desorptionsgeschwindigkeiten, was durch die Bildung einer großen Menge von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Faser bewirkt wird. Auffallend ist, daß bei den Versuchen, die mit einer Faservorbehandlung durchgeführt wurden, keine große Schwankung in den gemessenen integrierten Werten festzustellen ist. Ebenfalls sehen alle Spektren sehr ähnlich aus. Die Auftragung aller aus den TPD-Spektren berechneten integrierten Werte für die Desorptionsmengen der sauerstoffhaltigen Gase in Abhängigkeit von der Verweilzeit ergeben den gleichen Verlauf. Je länger demnach die Verweilzeit gewählt wird, desto langsamer steigt die Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Verweilzeit an, was einem Sättigungsbereich entspricht. Auch aus den TPD-Spektren ist somit ersichtlich, daß bei allen Versuchen mit Faservorbehandlung dieselben funktionellen Gruppen gebildet werden. Ab einer Verweilzeit von über 50 s ist kaum noch ein Einfluß auf die Menge der gebildeten sauerstoffhaltigen Gruppen festzustellen.

Wie durch Kontaktwinkelmessungen bereits gezeigt werden konnte, führt eine Faseraktivierung ohne Faservorbehandlung bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einem anderen Ergebnis. Die Gesamtmenge an desorbierten Sauerstoff wird mit  $5,37 \mu\text{mol}$  Sauerstoff pro Gramm Kohlenstofffaser nur geringfügig gegenüber der unbehandelten Faser ( $2,47 \mu\text{mol}$  Sauerstoff pro Gramm Faser) erhöht. Auffallend an diesem Spektrum (Abbildung 20, Seite 41) ist jedoch das Verhältnis der Signale bei ca.  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ . Während bei allen anderen Spektren das Signal bei ca.  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  nur als Schulter erscheint, ist die Höhe der Signale bei  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  etwa gleich groß. Das bedeutet, daß bei einer Faservorbehandlung im Verhältnis zu den gebildeten Carbonylgruppen und Chinonen mehr Anhydride, Phenole und Hydrochinone entstehen. Wenn keine Faservorbehandlung erfolgt, werden im Verhältnis zu den Anhydriden, Phenolen und Hydrochinonen mehr Chinone und Carbonylgruppen gebildet [21]. Dieses TPD-Ergebnis steht im Einklang mit den Kontaktwinkelmessungen, bei

denen bei dem Versuch ohne Faservorbehandlung eine zweite Stufe bei pH6 gemessen wurde.

Diese Ergebnisse lassen sich durch die Annahme zweier verschiedener Reaktionswege in Abhängigkeit von der Faservorbehandlung erklären.

Eine direkte Reaktion zwischen dem eingesetzten Ozon und der Faseroberfläche, die als Ozonolyse bezeichnet wird [14, 15], findet nach dem in Abbildung 4 (Seite 11) vorgestellten Schema statt. Zur Durchführung der Reaktion nach diesem Schema ist die Abwesenheit von Wasser [14, 15, 17 bis 19] und das Vorhandensein von ausreichenden Mengen an Ozon erforderlich. Bei der Faserbehandlung mit trockenem Ozon ohne Benutzung der zweiten Heizzone ist dies der Fall. Die geringen Mengen an Feuchtigkeit, die sich in der Reaktionsatmosphäre befinden, haben keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Durch die hohe Reaktionstemperatur von 100 °C ist keine Aufarbeitung nötig, da die Reaktion schnell genug zu den Endprodukten führt. Mit einem Angriff des Ozons auf aromatische Doppelbindungen an Fehlstellen ist unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu rechnen. Bei dieser Reaktion entstehen hauptsächlich Carbonyl- und Carboxylgruppen, auf der Kohlenstoffaser vorliegenden Hydroxylgruppen werden nicht angegriffen [14, 15].

Ein anderer Reaktionsverlauf ist bei einer Faservorbehandlung mit 300 °C zu erwarten. Da das Ozon im Gegenstrom zur Kohlenstoffaser geführt wird, können die in der zweiten Heizzone durch eine vollständige Ozonzersetzung bei 300 °C entstehenden O-Atome die Fehlstellen der Faseroberfläche absättigen und angreifen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eines Angriffs der Faseroberfläche durch die O-Atome. Man spricht von einer Aktivierung/Desaktivierung der Kohlenstoffaseroberfläche durch O-Atome, wenn auf der Faseroberfläche durch die O-Atome aktivierte energiereiche bzw. energiearme Zentren geschaffen werden [9]. Nach dieser Oberflächenaktivierung ist ein Angriff von molekularem Sauerstoff auf die Faseroberfläche möglich und es erfolgt ein Faserabbau.

Die O-Atome können aber auch direkte Oxidationsreaktionen eingehen. Bei dieser Reaktion wird eine mit H-Atomen abgesättigte Fehlstelle derart angegriffen, daß zuerst Hydroxylgruppen gebildet werden. Diese reagieren sofort weiter zu Carbonylgruppen und Lactonen (bzw. Estern). Weiterer atomarer Sauerstoff führt schließlich über die Bildung von Carboxylgruppen zum Faserabbau (Abbildung 42) [7, 8].



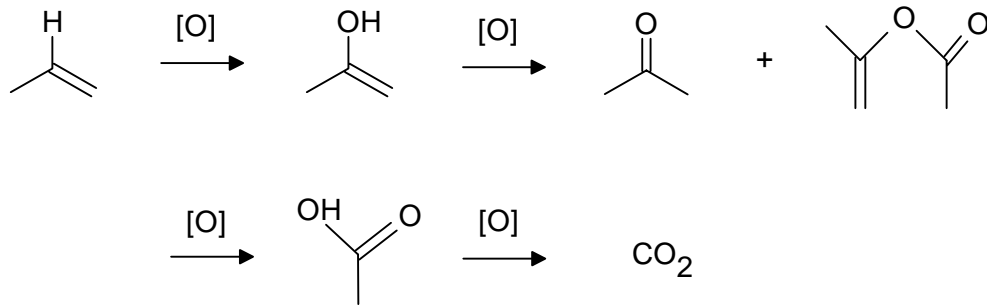


Abbildung 42: Reaktionsschema eines Angriffs von atomarem Sauerstoff auf die Faseroberfläche

Die Reaktion der O-Atome mit der Faseroberfläche kann allerdings auch zur Radikalbildung führen, da die Ränder der Fehlstellen auf der Faseroberfläche z. B. mit Wasserstoff abgesättigt sind. Dabei bilden sich durch H-Abstraktion Radikale auf der Faseroberfläche, die sehr reaktiv sind. Eine Möglichkeit des Reaktionsverlaufs ist in Abbildung 43 zu sehen.

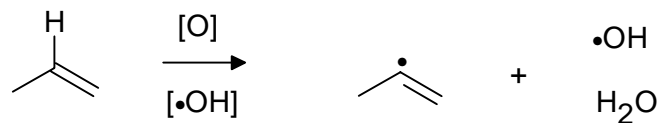


Abbildung 43: Schema einer Radikalbildung auf der Faseroberfläche

An diese Oberflächenradikale, die aktivierte Zentren darstellen, können sich jetzt verschiedene andere Radikale, wie z. B. OH-, O- und O<sub>2</sub>H-Radikale, aber auch Moleküle, wie z. B. O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> anlagern, was ebenfalls zur Bildung von neuen Oberflächengruppen führt.

Dem Reaktionsschema in Abbildung 43 ist ebenfalls zu entnehmen, daß OH-Radikale einen Angriff auf die Faseroberfläche unter H-Abstraktion durchführen können. Die OH-Radikale entstehen nicht nur aus der Reaktion der O-Atome mit der Faseroberfläche, sondern hauptsächlich aus der Reaktion von Wasser mit Ozon. Die so entstandenen OH-Radikale bilden durch H-Abstraktion wieder Wasser, welches dann wieder Ozon zersetzen kann. Es reichen also geringe Mengen Wasser aus, um diese Reaktion zu erhalten. Auf der Kohlenstoffaseroberfläche liegen in folge der Zersetzung von Ozon durch Wasser nach den Gleichungen 5 bis 9 also O-, OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale vor, die einen Anteil zur Faseraktivierung beitragen können.

Beim Zusatz von Wasserdampf zum Ozon/Sauerstoff-Gemisch ist anzunehmen, daß durch die Zersetzungsreaktion ein großer Teil des eingesetzten Ozons bereits im Wasserdampfsättiger zerstört wird. Trotzdem ist noch soviel Ozon im Reaktionsgemisch vorhanden, daß eine Aktivierung der Faseroberfläche erfolgt. Die TPD-Messungen bestätigen dies. Bei einer Verweilzeit von 15 s ist die Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von Oberflächengruppen am größten. Bei einer Verweilzeit von 54 s ist bei der Faseraktivierung mit feuchtem Ozon nur noch eine geringe Steigerung der Bildungsgeschwindigkeit festzustellen, da wahrscheinlich nicht genug Ozon zur Bildung konstanter Mengen von Radikalen über die gesamte Reaktionszeit vorhanden ist.

Die Verhältnisse der desorbierten Mengen von  $\text{CO}_2$  und CO (Abbildung 30, Seite 51) bestätigen die weiter oben dargestellten beiden Reaktionsabläufe. Bei allen Versuchen mit einer Faservorbehandlung und einer Verweilzeit von 15 s fällt das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis im Gegensatz zur unbehandelten Faser ab. Bei einer kurzen Verweilzeit werden im Verhältnis also mehr CO-haltige als  $\text{CO}_2$ -haltige Gruppen gebildet, was mit dem Angriff von O-Atomen auf die Faseroberfläche erklärt werden kann. Erhöht man die Verweilzeit, dann können CO-haltige Gruppen mit vorhandenen Radikalen, Sauerstoff- und Ozonmolekülen weiterreagieren, was zu einer stärkeren Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmengen im Vergleich zur CO-Desorption führt. Die größte Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmenge im Verhältnis zur CO-Desorption wird bei dem Versuch mit feuchtem Ozon (48 s Verweilzeit) festgestellt. Dies bestätigt die Annahme, daß bei einer langen Verweilzeit bei einer Behandlung der Faser mit feuchtem Ozon nicht genügend Ozon über den gesamten Reaktionszeitraum zur Verfügung steht. Dadurch können die durch den Angriff der zahlreichen Radikale an der Faseroberfläche entstehenden aktiven Zentren mit dem Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$ -Gruppen weiterreagieren. Die Folge ist ein starkes Ansteigen der desorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge im Verhältnis zur desorbierten CO-Menge. Das Auftreten des kleinsten Wertes für das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis bei einer Reaktion ohne Faservorbehandlung, also ohne nennenswerte Radikalbildung, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei einer Ozonolyse vorwiegend CO-haltige Gruppen, wie z. B. Carbonyle, entstehen, die mit Sauerstoff bei den verwendeten Reaktionstemperaturen nur schlecht reagieren.

Als Ursache für die Verschlechterung der Faserfestigkeiten bei den durchgeführten Faseraktivierungen ist der Angriff des Ozon/Sauerstoff-Gemisches auf die Faseroberfläche zu sehen. Dieser Angriff führt zu Faserabbau und Faserschädigungen [9, 21]. Je länger der Angriff des Ozons bzw. des Sauerstoffs auf die Faser erfolgt, desto mehr wird die Faser geschädigt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den durch die TPD-Messungen erhaltenen Aussagen über die desorbierten  $\text{CO}_2$  bzw. CO-Mengen sowie den Zugversuchen.

Die Faserschädigung hängt aber nicht nur von der Verweilzeit der Faser im Reaktor, sondern auch von den Reaktionsbedingungen ab. So ist in den Abbildungen 34 und 35 (Seite 59) zu sehen, daß bei einer Behandlung der Kohlenstofffaser mit feuchtem Ozon im Gegensatz zur trockenen Faseraktivierung ein stärkerer Abfall der Faserfestigkeit auftritt. Dies kann durch die Bildung einer großen Anzahl von Radikalen erklärt werden. Diese Radikale greifen die Faseroberfläche an und führen daher zu einem starken Faserabbau. Je mehr Radikale vorhanden sind, desto stärker ist die Zerstörung der Faser, was sich in den Werten für die Weibullparameter  $\sigma_0$  und den spezifischen Oberflächen widerspiegelt. Eine Korrelation der relativen Weibullparameter  $\sigma_0$  mit der spezifischen Faseroberfläche zeigt, daß die Abnahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  bei einer Faseraktivierung mit feuchtem Ozon und einer Verweilzeit von 15 s mit einem starken Anstieg der spezifischen Oberfläche verbunden ist. Dies bestätigt die Annahme, daß bei kurzen Verweilzeiten eine große Anzahl von Radikalen gebildet wird, die die Faseroberfläche angreifen können. Bei einer Erhöhung der Verweilzeit nimmt die spezifische Oberfläche der Faser nicht mehr so stark zu, was ebenfalls mit den durch TPD-Messungen erhaltenen Desorptionsmengen für die sauerstoffhaltigen Gase übereinstimmt. Bei einer trockenen Ozonaktivierung der Kohlenstofffaser ist das Verhalten ähnlich, aber da nicht so viele Radikale wie beim Zusatz von Wasser im Reaktor vorhanden sind, ist die Abnahme des Weibullparameters  $\sigma_0$  geringer. Der Einsatz von Wasser führt also zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, was nicht erwünscht ist. Deshalb wurden nur zwei Versuche zur Faseraktivierung mit feuchtem Ozon durchgeführt.

Eine Senkung der Reaktionstemperatur in der ersten Heizzone von 100 °C auf 60 °C bewirkt eine geringere Zersetzung des Ozons in der ersten Heizzone. Dies ist mit einem Anstieg der Ozonkonzentration in der zweiten Heizzone verbunden. Dieses Ozon wird bei 300 °C vollständig unter Bildung von O-Atomen zersetzt. Somit bewirkt eine Senkung der Reaktionstemperatur in der ersten Heizzone eine Steigerung der Konzentration von O-Atomen in der zweiten Heizzone, was eine bessere Faservorbehandlung als bei einer 100 °C-Reaktion zur Folge hat. Dadurch werden mehr CO-haltige Gruppen gebildet. Dies bewirkt ein kleineres CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnis und eine stärkere Sauerstoffdesorption bei der 60 °C-Messung im Vergleich zum 100 °C-Versuch.

## 5 Literatur

- [1] D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*  
Butterworth-Heinemann, Boston/London/Oxford/Singapore/Sydney (1995)
- [2] E. Fitzer in *Carbon fibres filaments and composites*, edited by J. L. Figueiredo, L. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Hüttinger, 169-244  
Applied Sciences Vol. 177, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London (1990)
- [3] Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, **A11**, 1-84 (1988)
- [4] K. J. Hüttinger in *Carbon fibres filaments and composites*, edited by J. L. Figueiredo, L. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Hüttinger, 245-261  
Applied Sciences, Vol. 177, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London (1990)
- [5] J. B. Donnet, *Carbon Fibers*, Marcel Decker Inc., New York
- [6] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*  
1-19 , 4. ed. Band 5, Wiley New York
- [7] H. P. Boehm, *Angew. Chem.* **78**, 617-652 (1966)
- [8] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem.* **76**, 742-751 (1964)
- [9] R. Schlögl, *Chemie in unserer Zeit* **28**, 166-179 (1994)
- [10] *CD Römpp Chemie Lexikon*  
Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart/New York (1995)
- [11] J. Nissen, *Rationelle Erzeugung und Anwendung von Ozon*  
Dissertation, TU Braunschweig (1986)
- [12] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*  
457-462, de Gruyter, Berlin; New York, 1985

- 
- [13] G. E. Kunzmann, Wasser '77 **2**, 99-105, Berlin (1978)
- [14] Criegee, Angew. Chem. **87**, 765-771 (1975)
- [15] R. Huisgen, Chemie in unserer Zeit **12**, 49 (1978)
- [16] L. Weil, Dr. B. Struif, Prof. K.-E. Quentin, Wasser '77 **2**, 294-307, Berlin (1978)
- [17] J. Hoigne, H. Bader, Water Research, **10**, 377-386 (1976)
- [18] J. Staehelin, J. Hoigne, Environ. Sci. Technol., **19**, 1206-1213 (1984)
- [19] J. Hoigne, H. Bader, Wasser '77 **2**, 261-376 Berlin (1978)
- [20] Bühler, J. Staehelin, J. Hoigne, Phys. Chem., **88**, 2560-2564 (1984)
- [21] U. Zielke, K. J. Hüttinger, Carbon **34** (1996) im Druck
- [22] K. J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, G. Krekel, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. **6**, 317 (1992)
- [23] S. M. Höhmann-Wien, Bestimmung der Adhäsionsarbeiten und Säure-Base-Wechselwirkungen an Feststoff/Flüssigkeits-Grenzflächen  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [24] J. Fowkes, J. Adhesion Sci. Techn. **1**, 7 (1987)
- [25] R. C. Weast, Handbook for Chemistry and Physics, F43, CRC Press, Cleveland, Ohio (1977)
- [26] K. J. Hüttinger, S. M. Höhmann-Wien, G. Krekel, Carbon **29** (1991)
- [27] U. Zielke, G. Krekel, K. J. Hüttinger, Proceedings. Carbon '92, 786-788, 5. International Carbon Conference, Essen (1992)

- 
- [28] S. M. Hoehmann-Wien, G. Krekel, K. J. Hüttinger, Proceedings. Carbon `92, 822-824, 5. International Carbon Conference, Essen (1992)
- [29] G. Krekel, K. J. Hüttinger, Proceedings. Carbon `92, 801-803, 5. International Carbon Conference Essen (1992)
- [30] H. D. Jakubke, H. Jeschkeit, Brockhaus Chemie, **2**, 866, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig (1987)
- [31] W. Asche, GIT Fachz. Lab. **28**, 757-759 (1984)
- [32] A. Khalili, K. Kromp, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, **5**, 255-273 (1990)
- [33] K. J. Hüttinger, G. Krekel, W. P. Hoffmann, Journal of Materials Science, **29**, 2968-2980 (1994)
- [34] K. J. Hüttinger, G. Krekel, U. Zielke, Journal of Applied Polymer Science, **51**, 737-742 (1994)