

**Kernresonanz-Strukturuntersuchungen an alternativen
Precursoren und deren Zwischenprodukten
für die Herstellung von Carbonfasern für den Massenmarkt**

Melanie Bartel, M.Sc.

Univ.-Diss.

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Applied Polymer Science“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Institut für Physik und Astronomie

der Universität Potsdam

und

dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 16.04.2020

Soweit nicht anders gekennzeichnet ist dieses Werk unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International. Dies gilt nicht für zitierte Inhalte anderer Autoren.

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.de>

Hauptbetreuerin: Prof. Dr. Svetlana Santer
Gutachter*innen: Prof. Dr. Johannes Ganster
Prof. Dr. Angela Ries

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-46930>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-469301>

Wissenschaftliche Zusammenfassung

Carbonfasern haben sich in der Luft- und Raumfahrt etabliert und gewinnen in Alltagsanwendungen wie dem Automobilbereich, Windkraft- und Sportbereich durch ihre hohen Zugfestigkeiten, insbesondere ihrer hohen E-Moduli, und ihrer geringen Dichte immer mehr an Bedeutung. Auf Grund ihrer hohen Kosten, welche sich zur Hälfte aus der Precursorherstellung, inklusive seiner Synthese und seinem Verspinnprozess, dem Lösungsspinnverfahren, ergeben, erhalten zunehmend alternative und schmelzspinnbare Precursoren Interesse. Für die Carbonfaserherstellung wird fast ausschließlich Polyacrylnitril (PAN) verwendet, das vor dem Schmelzen irreversible exotherme Zyklisierungsreaktionen aufweist, welchen sich seine Zersetzung anschließt. Eine Möglichkeit der Reduzierung der Schmelztemperatur von Polymeren ist die Einbringung von Comonomeren zur Erhöhung des freien Volumens und die Reduzierung der intermolekularen Wechselwirkungen als interne Weichmacher. Wie am Fraunhofer IAP gezeigt wurde, kann mittels 2-Methoxyethylacrylat (MEA) die Schmelztemperatur zu neuartigen PAN-basierten Precursoren verringert werden. Um den PAN-co-MEA-Precursor für die nachfolgenden Prozessschritte der Carbonfaserherstellung zu verwenden, müssen die thermoplastischen Fasern in thermisch stabile Fasern ohne thermoplastisches Verhalten überführt werden. Es wurde ein neuer Prozessschritt (Prästablisierung) eingeführt, welcher unter alkalischen Bedingungen zur Abspaltung der Comonomerseitenkette führt. Neben der Esterhydrolyse finden Reaktionen statt, welche an diesem Material noch nicht hinreichend untersucht wurden. Weiterhin stellt sich die Frage nach der Kinetik der Prästablisierung und der Ermittlung einer geeigneten Prozessführung.

Hierzu wurde die Prästablisierung in den Labormaßstab überführt und die möglichen Zusammensetzungen des aus DMSO und einer KOH-Lösung bestehenden Reaktionsmediums evaluiert. Weiterhin wurde die Behandlung bei verschiedenen Prästablisierungszeiten von maximal 30 min und Temperaturen von 40, 50 und 60 °C durchgeführt, um primär mittels NMR-Spektroskopie die chemischen Strukturänderungen aufzuklären. Die Esterhydrolyse des Comonomers, welche zur Abspaltung des 2-Methoxyethanols führt, wurde mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen detektiert.

Es wurde ein Modell aufgestellt, das die chemisch-physikalischen Strukturänderungen während der Prästablisierung aufzeigt. Die zuerst ablaufende Reaktion ist die Esterhydrolyse am Comonomer, welche vom Faserrand nach innen verläuft und durch die Präsenz des DMSO in Kombination mit der KOH-Lösung (Superbase) initiiert wird. Der zeitliche Reaktionsverlauf der Esterhydrolyse kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Der erste Bereich ab dem Prästablisierungsbeginn wird durch die Diffusion der basischen Anionen in die Faser, der zweite Bereich durch die Reaktion an der Estergruppe des Comonomers und der dritte Bereich durch letzte Reaktionen im Faserinneren und diffusiven Prozessen der Produkte und Edukte charakterisiert. Der zweite Bereich kann mit einer Reaktion pseudo 1. Ordnung abgebildet werden, da in diesem Bereich bereits eine ausreichende Diffusion der Edukte in die Faser stattgefunden hat. Bei 50 °C spielt die Diffusion im ersten Bereich im Vergleich zur Reaktion eine untergeordnete Rolle. Mit Erhöhung der Temperatur auf 60 °C kann eine im Verhältnis geringere Diffusions- als Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Die Nebenreaktionen wurden mittels ¹³C-CP/MAS-NMR-spektroskopischen, elementaranalytischen Untersuchungen sowie Doppelbrechungsmessungen charakterisiert. Während der alkalischen Esterhydrolyse beginnt die Reduzierung der Nitrilgruppen unter der Bildung von primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren. Zur Beschreibung dieser Umsetzung wurde eine Methode entwickelt, welche die Addition von ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen PAN, PAM und PAA beinhaltet. Weitere stattfindende Reaktionen sind die Bildung von konjugierten Doppelbindungen, welche insbesondere auf eine Zyklisierung der Nitrile hinweisen. Die nasschemisch initiierte Zyklisierung der Nitrilgruppen kann zu kürzeren Stabilisierungszeiten und einem besser kontrollierbaren Stabilisierungsprozess durch geringere Wärmefreisetzung und schlussendlich zu einer Kostenersparnis des gesamten Verfahrens führen. Die Umsetzung der Nitrilgruppen konnte mit einer Reaktion pseudo 1. Ordnung gut abgebildet werden. DMSO initiiert die Esterhydrolyse, wobei die KOH-Konzentration einen höheren Einfluss auf die

Reaktionsgeschwindigkeit der Ester- und Nitrilhydrolyse als die DMSO-Konzentration besitzt. Beide Reaktionen zeigen eine vergleichbare Abhängigkeit von der Temperatur. Die Erhöhung der Prästabilisierungszeit und der KOH- bzw. DMSO-Konzentration führt zur Migration niedermolekularer Bestandteile des Fasermaterials an die Oberfläche und der Bildung punktueller Ablagerungen bis hin zu miteinander verbundenen Einzelfasern. Eine weitere Erhöhung der Prästabilisierungszeit bzw. der Konzentration führt zu einem steigenden Carbonsäureanteil und zur Quellung des Fasermaterials, wodurch die Ablagerungen in das Reaktionsmedium diffundieren. Die Ablagerungen enthalten Chlor, welches durch den Waschvorgang mit HCl in das Materialsystem gelangt ist und durch Parameteranpassungen reduziert wurde. Die schmelzbaren Fasern konnten durch die Prästabilisierung erfolgreich über eine Kern-Mantel-Struktur in nicht-thermoplastische Fasern überführt werden.

Zur Ermittlung eines geeigneten Prozessfensters für nachfolgende thermische Beanspruchungen der prästabilisierten Fasern wurden drei Kriterien identifiziert, anhand welcher die Evaluation erfolgte. Das erste Kriterium beinhaltet die Notwendigkeit der vollständigen Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaft der Fasern. Als zweites Kriterium diente die Fasermorphologie. Anhand von REM-Aufnahmen wurden Faserbündel mit separierten Einzelfasern ohne Ablagerungen für die nachfolgende Stabilisierung ausgewählt. Das dritte Kriterium bezieht sich auf eine möglichst geringe Umsetzung der Nitrilgruppen, um Prästabilisierungsbedingungen mit Nebenreaktionen zu vermeiden.

Aus den Untersuchungen konnte eine Prästabilisierungstemperatur von 60 °C als geeignet identifiziert werden. Weiterhin führen hoch alkalische Zusammensetzungen des Reaktionsmediums mit KOH-Konzentrationen von 1, 1,5 und 2 M, vorzugsweise 1,5 M und 50 vol% DMSO mit Reaktionszeiten von unter 10 min zu geeigneten Fasern. Ein MEA-Anteil unterhalb von 2 mol% bewirkt eine Überführung in die Unschmelzbarkeit. Thermisch stabile und für die nachfolgende Stabilisierung geeignete Fasern besitzen weiterhin 68 – 80 mol% Nitrilgruppen, 20 – 25 mol% Carbonsäuren, bis zu 15 mol% primäre Carbonsäureamide und zyklisierte Strukturen.

Scientific Abstract

Carbon fibers have been established in the aerospace industry and gain more importance for daily applications such as in the automotive, wind power or sport sector because of their high tensile strength, high modulus and low density. The high costs of carbon fibers arises from the precursor synthesis and especially from the precursor spinning using wet-spinning, which leads to an increasing interest in alternative and in meltspinnable materials as precursors. Polyacrylonitrile (PAN) is used as precursor for carbon fiber manufacture and shows irreversible exothermic cyclic reactions before melting, followed by its decomposition. One possibility to decrease its melting temperature is the use of co-monomers increasing the free volume and reducing the intermolecular interactions acting as internal plasticizers. The Fraunhofer IAP developed a meltspinnable PAN-based material with 2-methoxyethylacrylate as co-monomer resulting in new PAN-co-MEA precursor fibers. To use the PAN-co-MEA precursor for carbon fiber production, the thermoplastic fibers have to be converted into non-meltable ones. Therefore a new process step was included named prestabilization, which leads to a scission of the co-monomer side chain. The specific timescale and kinetics of the new process step of prestabilization under alkaline conditions as well as the side reactions are still unclear. Furthermore, a specific parameter set for prestabilization is needed.

For this, the prestabilization was converted into laboratory scale. The reaction medium consists of DMSO and a KOH solution, which were varied in concentration to determine a suitable composition of the reaction medium. Further varied parameters were the reaction time with a maximum of 30 min and a temperature of 40, 50 and 60 °C. The chemical structure changes were primarily determined via NMR spectroscopy. For the study of the alkaline ester hydrolysis of the co-monomer resulting in the cleavage of the side chain, ¹H-NMR spectroscopic analysis was used.

For the chemical and physical structure changes during the prestabilization a model was proposed. The first reaction is the ester hydrolysis from fiber edge to interior initiated by the superbase composed of DMSO and KOH solution. The chronological sequence of MEA reduction can be subdivided in three areas. The first area from the beginning of prestabilization is characterized by the diffusion of the basic anions in the fiber. In the second area the reaction of the ester hydrolysis takes place which can be fitted in this area by a reaction of pseudo 1. order. The third area is characterized by reaction of the last co-monomers and the diffusion of the products out of the fiber. At 50 °C compared to the reaction, the diffusion of the anions into the fiber is a secondary effect. An increase in temperature to 60 °C shifts the diffusion/reaction balance to a higher reaction velocity. The side reactions were detected via ¹³C-CP/MAS-NMR spectroscopy, elemental analysis and measurements of the birefringence. During the alkaline ester hydrolysis, the nitrile groups reacted to primary carbon acid amides and afterwards to carbon acids. This reaction path was described via a new developed technique consisting of the addition of ¹³C-CP/MAS-NMR spectra of model substances PAN, PAM and PAA. Further side reactions were the generation of conjugated double bonds, which indicate cyclization. The wet-chemical initiated cyclization of the nitrile groups could lead to shorter stabilization times and a more controllable stabilization process because of less heat release and in the end it could lead to a less expensive process. The sum of overall nitrile reactions could be described with a reaction of pseudo 1. order. The ester hydrolysis is initiated because of the presence of DMSO but the reaction velocity of the ester hydrolysis and the hydrolysis of nitrile groups are more influenced by the KOH concentration than by the DMSO concentration. Both reactions show a similar dependence on temperature. Low-molecular weight components of the precursor migrate out of the fiber to the surface to form punctual deposits with increasing prestabilization time and concentration. These deposits contain chlorine from the washing process with HCl which was reduced with optimized parameters. Because of changed chemical structure with increasing carbon acids the fiber swells and leads to interconnected single fibers without deposits. The meltable fibers were successfully converted to non-meltable ones via a core-shell structure.

To determine a suitable parameter set of the prestabilization for the subsequent thermal processing step of stabilization, three criteria were identified. The first necessary criterion denotes the thermal stability of the fibers. The second criterion is an unchanged or insignificant changed fiber morphology, respectively. Via the evaluation of SEM images fiber morphologies without deposits and without interconnected single fibers were chosen for a suitable parameter set for subsequent stabilization. The third criterion was a low conversion of the nitrile groups to have precursors with low amount of side reactions.

The investigations lead to a temperature for prestabilization of 60 °C. Furthermore, reaction media with a high alkaline content of 1, 1.5 and 2 M KOH, especially 1.5 M KOH, with 50 vol% DMSO and reaction times of less than 10 min result in suitable fibers. The MEA content should be less than 2 mol% to convert the meltable in non-meltable fibers. Thermal stable and for the stabilization suitable fibers also contain 68 – 80 mol% nitrile groups, 20 - 25 mol% carbon acids, up to 15 mol% primary carbon acid amides and cyclic structures.

Abkürzungsverzeichnis

Griechisches Alphabet

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
α_i		Nullstellen der Bessel-Funktion 1. Gattung, 0. Ordnung $J_0(x)$, mit Laufindex i
γ	[1/sT]	Gyromagnetisches Verhältnis
δ	[ppm]	Chemische Verschiebung
δ_C	[ppm]	Chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne
δ_{CS}		Anisotropieparameter
δ_H	[ppm]	Chemische Verschiebung der ^1H -Kerne
Δn		Doppelbrechung
Δn_a		Doppelbrechung der amorphen Bereiche
Δn_c		Doppelbrechung der kristallinen Bereiche
η_{CS}		Asymmetrieparameter
θ	[°]	Halber Beugungswinkel
Θ	[°]	Polarwinkel des Magnetfeldes im rotierenden Koordinatensystem
λ	[nm]	Wellenlänge
ν_0	[Hz]	Larmorfrequenz
σ_{iso}		Abschirmparameter / Spur des Tensors der chemischen Verschiebung
φ	[°]	Azimutwinkel des Magnetfeldes im rotierenden Koordinatensystem
ω_0	[rad]	Kreisfrequenz der Larmorfrequenz

Lateinisches Alphabet

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
A		Integral der Signale aus den NMR-Spektren
AA		Acrylsäure
AM		Acrylamid
AN		Acrylnitril
B		Kation einer allgemeinen Base BOH
\vec{B}_0		Externes Magnetfeld entlang der z-Achse
\vec{B}_1		Magnetfeld des eingestrahlten Hochfrequenzpulses in x-Richtung
BF		Bruchfläche einer Einzelfaser
C_{Base}	[mol/l]	Basen-Konzentration
$C_{Base,0}$	[mol/l]	Initiale Basen-Konzentration
$C_{KOH,ges}$	[mol/l]	KOH-Konzentration im Reaktionsmedium
C_{KOH}	[mol/l]	Konzentration der verwendeten KOH-Lösung
C_{MEA}	[mol/l]	MEA-Konzentration in der Faser
$C_{MEA,0}$	[mol/l]	Initiale MEA-Konzentration in der Faser
CFK		Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CN		Signale der Nitrilgruppen im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum
CP		cross polarization (Kreuzpolarisation)

CX		Signale der funktionellen Gruppen an der PAN-Hauptkette im ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektrum
<i>d</i>	[m]	Abstand benachbarter Kerne im Festkörper
<i>D</i>	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient basischer Anionen im Reaktionsmedium
DB		Signale bei 110/115 und 135 ppm im ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektrum
DG		Dehydrogenierungsgrad
DMA		Dynamisch-mechanische Analyse
DP		Signale im Bereich von 170 – 185 ppm im ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektrum
DSC		Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>E_A</i>	[J/mol]	Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung
EDX		Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>f_a</i>		Hermans Orientierungsfaktor der amorphen Bereiche
<i>f_c</i>		Hermans Orientierungsfaktor der kristallinen Bereiche
FK		Festkörper
GPC		Gelpermeationschromatographie
<i>h</i>	[Js]	Plancksches Wirkumsquantum
<i>H_{CS}</i>	[J]	Hamilton Operator der chemischen Verschiebung
<i>H_{DD}</i>	[J]	Hamilton Operator der dipolaren Kopplung
<i>H_{ext}</i>	[J]	Hamilton Operator externer Kopplungen
<i>H_{ges}</i>	[J]	Summe aller Hamilton Operatoren
<i>H_{int}</i>	[J]	Hamilton Operator interner Kopplungen
<i>H_J</i>	[J]	Hamilton Operator der indirekten Kopplung
<i>H_Q</i>	[J]	Hamilton Operator der Quadrupol-Kopplung
<i>H_{RF}</i>	[J]	Hamilton Operator des Hochfrequenzfeldes
<i>H_Z</i>	[J]	Hamilton Operator der Zeeman-Aufspaltung
HK		Signal der isolierten Einfachbindungen der Hauptkette im Bereich von 10 - 45 ppm im ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektrum
HWB	[Hz]	Halbwertsbreite
<i>i</i>		Laufindex
<i>I</i>		Signalintensität der NMR-Spektren
ICP-OES		Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITA		Itaconsäure
<i>J</i>	[kg/m ² s]	Drehimpuls
<i>J₀</i>		Bessel-Funktion 1. Gattung, 0. Ordnung
<i>J₁</i>		Bessel-Funktion 1. Gattung, 1. Ordnung
<i>k</i>		Allgemeine Reaktionskonstante
<i>k₀</i>	[mol/m ³ s]	Reaktionskonstante 0. Ordnung / pseudo 0. Ordnung
<i>k_{0,int}</i>	[mol/m ³ s]	Reaktionskonstante pseudo 0. Ordnung, aus den NMR-Spektrenintegralen ermittelt
<i>k_{0,fit}</i>	[mol/m ³ s]	Reaktionskonstante pseudo 0. Ordnung, aus den Fits der NMR-Spektren ermittelt
<i>k₁</i>	[1/s]	Reaktionskonstante 1. Ordnung / pseudo 1. Ordnung
<i>k₂</i>	[m ³ /mol·s]	Reaktionskonstante 2. Ordnung
<i>k_B</i>	[m ² kg/sK]	Boltzmann Konstante
<i>m</i>		Magnetquantenzahl
<i>M_n</i>	[g/mol]	Zahlengemittelte Molmasse
<i>M_w</i>	[g/mol]	Gewichtsgemittelte Molmasse
<i>M_y</i>	[A/m]	Makroskopische Magnetisierung in y-Richtung
<i>M_z</i>	[A/m]	Makroskopische Magnetisierung in z-Richtung

MA		Methylacrylat
MAA		Methacrylsäure
MAS		magic angle spinning
MEA		2-Methoxyethylacrylat
n		Polymerisationsgrad
$N_{\uparrow\uparrow}$		Besetzungszahl des Energieniveaus mit parallel ausgerichtetem Kerndipol zum externen Magnetfeld
$N_{\downarrow\downarrow}$		Besetzungszahl des Energieniveaus mit antiparallel ausgerichtetem Kerndipol zum externen Magnetfeld
N/C		Atomares Verhältnis des Stickstoff- zu Kohlenstoffanteils
NG		Nitrilgrad
NMR		Kernmagnetische Resonanz
O/C		Atomares Verhältnis des Sauerstoff- zu Kohlenstoffanteils
OF		Oberfläche einer Einzelfaser
OG_{hkl}		Orientierungsgrad aus den WAXS-Planfilmaufnahmen der (hkl) Netzebene
PAA		Poly(acrylsäure)
PAM		Poly(acrylamid)
PAN		Poly(acrylnitril)
PAN-co-AA		Poly(acrylnitril-co-acrylsäure)
PAN-co-ITA		Poly(acrylnitril-co-itaconsäure)
PAN-co-MAA		Poly(acrylnitril-co-methacrylsäure)
PAN-co-MAA-co-ITA		Poly(acrylnitril-co-methacrylsäure-co-itaconsäure)
PAN-co-MEA		Poly(acrylnitril-co-2-methoxyethylacrylat)
PDI		Polydispersität
PEG		Polyethylenglykol
pK_S		pK_S -Wert
pK_B		pK_B -Wert
q		Stoßfaktor
r		Radiale Zylinderkoordinate
r_F	[m]	Filamentradius
R	[kgm ² /s ² molK]	Universelle Gaskonstante
R^2		Bestimmtheitsmaß der Kurvenanpassung
R^2_0		Bestimmtheitsmaß der Kurvenanpassung unter der Annahme einer Reaktion pseudo 0. Ordnung
R^2_1		Bestimmtheitsmaß der Kurvenanpassung unter der Annahme einer Reaktion pseudo 1. Ordnung
REM		Rasterelektronenmikroskop
RT	[°C]	Raumtemperatur (23 °C)
S/N		Signal/Rausch-Verhältnis
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur
T_1	[s]	Longitudinale Relaxation
T_2	[s]	Transversale Relaxation
WAXS		Röntgenweitwinkelstreuung
X_c	[%]	Kristallinitätsgrad

Inhaltsverzeichnis

WISSENSCHAFTLICHE ZUSAMMENFASSUNG	I
SCIENTIFIC ABSTRACT	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	V
INHALTSVERZEICHNIS	IX
1 EINLEITUNG	1
2 ZIELSTELLUNG	3
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK	4
3.1 Polyacrylnitril PAN und PAN-Copolymere	4
3.1.1 Chemische und supramolekulare Struktur	4
3.1.2 Röntgenweitwinkel- und Doppelbrechungsuntersuchungen	5
3.1.3 Thermische Phasenübergänge	6
3.2 Kommerzielle Carbonfaserherstellung	8
3.2.1 Kommerzielle PAN-Precursoren	8
3.2.2 Stabilisierung, Carbonisierung und Graphitisierung	9
3.3 ComCarbon® Technologie zur Carbonfaserherstellung	11
3.3.1 Alternative PAN-co-MEA-Precursoren	11
3.3.2 Prästabilisierung	12
3.3.3 Stabilisierung und Carbonisierung	12
3.4 Alkalische Behandlung von PAN und PAN-Copolymeren	13
3.4.1 KOH/DMSO als Superbase	13
3.4.2 Makrokinetische Aspekte	14
3.4.3 Mikrokinetische Aspekte	15
3.4.3.1 Alkalische Esterhydrolyse	15
3.4.3.2 Alkalische Hydrolyse von Nitrilgruppen	17
3.4.3.3 Zyklisierung von Nitrilgruppen und funktionellen Gruppen von Comonomeren	18
3.4.3.4 Vernetzungsreaktionen an Nitrilgruppen	19
3.5 Kernmagnetische Resonanz (NMR) Spektroskopie	20
3.5.1 NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten	21
3.5.1.1 ¹ H- und ¹³ C-NMR-Untersuchungen an PAN und PAN-Copolymeren	22
3.5.2 NMR-Spektroskopie an Festkörpern	23
3.5.2.1 ¹³ C-CP/MAS-NMR-Untersuchungen an stabilisierten PAN-basierten Fasern	24
4 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	26
4.1 Verwendete Materialien	26
4.2 Prästabilisierung schmelzgesponnener PAN-co-MEA-Precursoren	26
4.2.1 Vorversuche zur Mischbarkeit von KOH-Lösung/DMSO und Auswahl finaler Parameter	27
4.2.2 Prästabilisierung der PAN-co-MEA-2-Precursoren für die Stabilisierung	28
4.3 Stabilisierung prästabilisierter PAN-co-MEA-2-Precursoren	28
4.4 Materialcharakterisierung	29

4.4.1	Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie.....	29
4.4.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	29
4.4.2.1	Bestimmung des Comonomeranteils an Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure.....	29
4.4.2.2	Bestimmung des Nitril- und des Dehydrogenierungsgrades.....	30
4.4.2.3	Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung.....	31
4.4.3	Bestimmung der elementaren Zusammensetzung.....	31
4.4.4	Thermische Untersuchungen.....	32
4.4.5	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie.....	32
4.4.6	Bestimmung der Doppelbrechung und Röntgenweitwinkelstreuung.....	33
4.4.7	Gelpermeationschromatographie.....	33
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	34
5.1	Vergleichende Charakterisierung des PAN-co-MEA- und des kommerziellen Precursors	34
5.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung hinsichtlich der chemischen Struktur.....	34
5.1.2	GPC-Untersuchung hinsichtlich des Molekulargewichts.....	35
5.1.3	WAXS-Untersuchung hinsichtlich der supramolekularen Struktur.....	35
5.1.4	REM-Untersuchung hinsichtlich der Fasermorphologie.....	36
5.1.5	Problematik hinsichtlich der Untersuchung der thermischen Eigenschaften.....	38
5.2	Strukturänderungen bei der Prästabilisierung von PAN-co-MEA-Precursoren.....	40
5.2.1	Extremum des Reaktionsmediums: 100 % wässrige KOH-Lösung.....	40
5.2.2	Extremum des Reaktionsmediums: 90 vol% DMSO.....	41
5.2.3	Einfluss der KOH-Konzentration im Reaktionsmedium.....	43
5.2.4	Einfluss der DMSO-Konzentration im Reaktionsmedium.....	46
5.2.5	Einfluss der Prästabilisierungstemperatur.....	48
5.2.6	Änderung der äußeren Erscheinung der prästabilisierten Fasern.....	52
5.2.7	Esterhydrolyse am Comonomer.....	53
5.2.7.1	Zeitlicher Verlauf der MEA-Reduzierung.....	54
5.2.8	Reduzierung der Nitrilgruppen.....	58
5.2.9	Reaktion der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren über primäre Carbonsäureamide.....	63
5.2.9.1	Methodenentwicklung – Addition von ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren von PAN, PAM und PAA.....	63
5.2.9.2	Bestimmung des AN-, AM- und AA-Anteils mittels Addition der ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren.....	64
5.2.9.3	Überprüfung der entwickelten Methodik mittels Titration der COOH-Gruppen.....	65
5.2.9.4	Weiterführende Untersuchungen mittels CHNS-O-Elementaranalyse.....	66
5.2.10	Bildung von zyklischen Strukturen durch Reaktion der Nitrilgruppen.....	69
5.2.11	Untersuchungen zur Bildung von Vernetzungen.....	73
5.2.12	Änderung der Fasermorphologie der prästabilisierten PAN-co-MEA-Precursoren.....	75
5.2.12.1	Porenbildung und Bruchverhalten.....	77
5.2.13	Räumliche Auflösung von Fremdatomen in den prästabilisierten Fasern.....	78
5.2.13.1	Chlorverbindungen.....	80
5.2.13.2	Variation der Parameter des Waschvorgangs hinsichtlich Chlorverbindungen.....	82
5.3	Thermische Eigenschaften prästablierter PAN-co-MEA-Precursoren.....	83
5.3.1	Thermomikroskopische Untersuchungen.....	83
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Prästabilisierung.....	86
5.4.1	Einfluss der DMSO- und KOH-Konzentration sowie der Temperatur.....	89
5.5	Auswahl eines geeigneten Prozessfensters für die Prästabilisierung.....	90

5.6	Strukturänderungen bei der Stabilisierung prästabilisierter PAN-co-MEA-2-	
	Precursoren.....	93
5.6.1	NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen an ausgewählten Fasern	93
5.6.1.1	Einfluss der Stabilisierungszeit	93
5.6.1.2	Einfluss der Faserspannung	95
5.6.1.3	Einfluss der Stabilisierungstemperatur.....	96
5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stabilisierung.....	98
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	99
	LITERATURVERZEICHNIS.....	XI
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	XVII
	TABELLENVERZEICHNIS.....	XXI
	DANKSAGUNG.....	XXIII
	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	XXV

1 Einleitung

Polyacrylnitril (PAN) ist in einer Vielzahl an alltäglichen Anwendungen wie beispielsweise im textilen, Automobil- oder Luftfahrtbereich als Faser wiederzufinden. Als nassgesponnene Chemiefaser wird sie für textile Anwendungen oftmals mit Baum- oder Schafwolle kombiniert und ist unter Markennamen wie dralon® und Orlon® [1] bekannt. Die Fasern zeichnen sich insbesondere durch eine geringe Wasseraufnahme, eine hohe Bauschfähigkeit und einen wollähnlichen Charakter aus [2]. Neben dem textilen Applikationsbereich stellen PAN-Fasern für die Carbonfaserherstellung den hauptsächlich verwendeten Precursor dar. Carbonfasern werden primär als Verstärkungskomponente in kohlenstofffaserverstärkten Materialien bzw. Kunststoffen (CFK) verwendet. Sie bieten ein gefragtes Eigenschaftsportfolio wie hohe Zugfestigkeiten, hohe E-Moduli, Chemikalien-, Temperaturbeständigkeit, eine hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit und eine geringe Dichte, was sie insbesondere im Leicht-, Automobilbau, der Luftfahrt und weiteren Anwendungsfeldern interessant macht [2].

Im Jahr 2017 betrug der weltweite Bedarf an Carbonfasern etwa 70,5 kt, was einem Wachstum von ungefähr 11 % zum Vorjahr entspricht [3]. Der zukünftige Bedarf an Carbonfasern für das Jahr 2022 wird auf etwa 120,5 kt geschätzt und bildet ein stetiges Wachstum ab, welches durch die Entwicklung neuer Materialien und einem fortwährenden Ausbau der Produktionskapazitäten carbonfaserproduzierender Firmen gestärkt wird [3]. Als Matrices der carbonfaserverstärkten Materialien werden vorzugsweise Polymere eingesetzt, wobei davon etwa 69 % Duromere, 29 % Thermoplaste und 2 % Elastomere und sonstige verarbeitet werden. Die Hauptanwendungsbereiche der CFK sind die Luft- und Raumfahrt, militärische Ausrüstung, der Automobilsektor, Windenergie sowie der Sport- und Freizeitbereich [3]. Ein wesentlicher Nachteil von Carbonfasern sind ihre hohen Kosten, welche sich in der Größenordnung von 21 €/kg [4] und 100 €/kg [5] befinden. Etwa 51 % [6] der Kosten resultieren aus der Herstellung der Precursorfasern inklusive Synthese, wobei insgesamt etwa 41 % auf den Spinnprozess entfallen [7]. Die thermischen Prozesse, finale Oberflächenbehandlungen, Schlichtung und Aufwicklung ergeben etwa 49 % der Kosten und sind weitgehend unabhängig vom Precursormaterial. Auf Grund der hohen mechanischen Eigenschaften und der geringen Dichte von Carbonfasern von etwa 1,8 g/cm³ [8], im Vergleich zu 2,5 g/cm³ von Glasfasern [9], bestehen Bestrebungen zur Einführung in Massenmärkten von Alltagsanwendungen wie beispielsweise dem Automobilbereich als low-cost Carbonfasern.

Ausgehend von den ersten Forschungsaktivitäten zu Carbonfasern von Edison 1880, basierend auf biobasierten Materialien wie Bambus und Baumwolle [10], wurden weiterführende Forschungen zu alternativen Precursormaterialien aufgenommen. Ein prominenter und kommerziell verfügbarer Vertreter ist Pech, mit welchem ultra-hoch-modulige (UHM) Fasern mit E-Moduli von bis zu 735 GPa erzielt werden können [4], wobei die Herstellung der Carbonfasern durch die inhomogene und niedermolekulare Struktur von Pech sehr komplex ist [11]. Weitere derzeit untersuchte alternative Precursoren sind Cellulose, Lignin sowie Polyethylen (PE) [11]. Insbesondere die geringeren finalen mechanischen Eigenschaften bei Verwendung dieser Precursoren und die noch nicht vollständig abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten, führen weiterhin zu dem hauptsächlich verwendeten Precursormaterial PAN.

Momentan werden industriell maßgeschneiderte PAN-Copolymere mit einem Comonomeranteil von maximal 5 mol% in einem etablierten Prozess für die thermischen Behandlungsschritte verwendet. Ausgehend von PAN-basierten Carbonfasern existieren Forschungsarbeiten, welche eine kostengünstigere Verarbeitung von PAN-Copolymeren zu Fasern thematisieren [12], [13], [14]. PAN beginnt vor seinem Schmelzen thermisch zu zersetzen, wodurch es nicht thermoplastisch verarbeitet werden kann [15] und die Fasern somit über ein Nassspinnverfahren prozessiert werden. Eine wesentliche Kostenersparnis ließe sich durch die Verarbeitung im Schmelzspinnverfahren mit etwa 1 €/kg im Vergleich zum bisherigen Lösungsspinnverfahren mit etwa 6 €/kg generieren [7]. Diese Kostendifferenz ergibt sich unter anderem aus den höheren Durchsätzen. Während im Nassspinnverfahren Spinnengeschwindigkeiten bis 100 m/min [16] üblich sind, können beim Schmelzspinnverfahren Spinnengeschwindigkeiten von mehreren tausend m/min

realisiert werden [16]. Beim Nassspinnverfahren wird eine Spinnlösung verwendet, welche aus dem für das zu verspinnende Material geeignete Lösungsmittel und dem Polymer besteht, und eine Ausbeute von etwa 15 bis 20 % zulässt [8], wohingegen mittels Schmelzspinnverfahren nahezu 100 % Ausbeute erzielt werden. Innerhalb des Lösungsspinnverfahrens werden hohe Mengen an Lösungsmittel verbraucht, welche in einer Rückgewinnung dem Prozess erneut zugeführt werden und somit im Vergleich zum Schmelzspinnen einen ineffizienteren und umweltunfreundlicheren Prozess ergeben. Um kostengünstige Carbonfasern mit einem ökologischeren und wirtschaftlicheren Prozess für den Massenmarkt zu realisieren, müsste eine Systemlösung der Schmelzspinnbarkeit und der weiterführenden Verarbeitung von PAN zu Carbonfasern entwickelt werden.

Hierzu muss PAN zunächst thermoplastifiziert werden, um einen Schmelz- bzw. Erweichungsvorgang thermisch unterhalb der Zersetzungs- und der für PAN charakteristischen exothermen Zyklisierungstemperatur zu realisieren. In polymeren Materialien kann durch die Erhöhung des freien Volumens, der Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen, der Beeinflussung der Kristallitgröße und des Kristallinitätsgrades die Schmelztemperatur bzw. die Glasübergangstemperatur reduziert werden. PAN zeichnet sich durch seine von den Nitrilgruppen hervorgerufenen starken intermolekularen Dipol-Wechselwirkungen und seiner bisher weitestgehend akzeptierten parakristallinen Struktur aus. Um die Zugänglichkeit von PAN für den Schmelzspinnprozess zu erhöhen, besteht eine wesentliche Möglichkeit in der Reduzierung der durch die Nitrilgruppen generierten intermolekularen Wechselwirkungen. Hierfür können innere und äußere Weichmacher verwendet werden. Äußere Weichmacher wie Wasser oder Glycerin lagern sich durch ihre Partialladungen innerhalb des Moleküls an den Nitrilgruppen an und verringern somit den intermolekularen Zusammenhalt [17]. Innere Weichmacher bezeichnen Comonomere, welche zum einen als Defekt innerhalb der Kettenstruktur hinsichtlich der Kristallisation wirken und zum anderen den intermolekularen Abstand durch sterische Hinderung infolge von Seitenketten erhöhen und somit ebenfalls zur Reduzierung der Dipol-Wechselwirkungen führen [18].

Es existieren bereits einige Arbeiten zur Schmelzspinnbarkeit von PAN durch den Einsatz von Comonomeren. Diese Konzepte zeigen jedoch keine Verfahrensweise für die nachfolgenden thermischen Prozessschritte zur Herstellung von Carbonfasern auf, welche die Unschmelzbarkeit der Fasern unter Stabilisierungsbedingungen von 200 – 300 °C voraussetzen. Das Fraunhofer IAP entwickelte die ComCarbon® Technologie, mit welcher der vollständige Prozess der Carbonfaserherstellung [19] auf PAN-Basis mit einem schmelzspinnbaren Copolymer [7], [20], [21], [22] abgebildet werden konnte. Das neuartige Materialsystem PAN-co-MEA besitzt etwa 10 mol% 2-Methoxyethylacrylat als Comonomerkomponente und ermöglicht das Schmelzspinnen bei einer Temperatur von 215 °C. Die thermischen Prozessschritte der Stabilisierung und Carbonisierung wurden für dieses neue Materialsystem unter angepassten Parametern erfolgreich durchgeführt [19]. Um die Durchführbarkeit der thermischen Prozesse zu gewährleisten, muss ein im Vergleich zur kommerziellen Carbonfaserherstellung zusätzlicher Prozessschritt eingeführt werden, welcher Prästabilisierung genannt wird [7]. Die Prästabilisierung ist ein nasschemischer Prozess, mit welchem die Überführung der thermoplastischen zu nicht-thermoplastischen Fasern realisiert wird. Unter alkalischen Bedingungen wird die Seitenkette des Comonomers, das 2-Methoxyethanol, abgespalten, sodass eine dem kommerziellen PAN-Precursor ähnliche chemische Zusammensetzung resultiert. Neben der Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften, kommt es bei diesem Prozess zu teilweise miteinander verbundenen Einzelfilamenten und zu Nebenreaktionen, welche die Weiterverarbeitung erschweren und bisher noch nicht hinreichend aufgeklärt wurden. Weiterführende Untersuchungen zu diesem konkreten Prozessschritt der Prästabilisierung innerhalb der ComCarbon® Technologie könnten ein geeignetes Prozessfenster eröffnen, mit welchem eine stabile Prozessführung zur Herstellung von kostengünstigen Carbonfasern für den Massenmarkt etabliert werden kann.

2 Zielstellung

Basierend auf der steigenden Nachfrage nach kostengünstigen Carbonfasern für Alltagsanwendungen und der vielversprechenden, Mitte der 2010'er Jahre neu entwickelten ComCarbon® Technologie, wird der zusätzlich eingeführte Prozessschritt der Prästabilisierung näher untersucht. Bisher prästabilisierte Fasern konnten erfolgreich konvertiert werden, führten jedoch zu teilweise miteinander verbundenen Einzelfilamenten und neben der Comonomerseitenkettenabspaltung zu weiteren auftretenden Reaktionen, welche den Stabilisierungsprozess in erheblichem Maße beeinflussen. Während der Stabilisierung bei Temperaturen von 200 – 300 °C relaxieren die Molekülketten in Abhängigkeit der Faserspannung. Miteinander verbundene Einzelfilamente in einem Multifilamentgarn würden zu einem ungleichmäßigen Schrumpf führen, was in einem Abriss der Filamente resultieren kann. Die Stabilisierungsbedingungen werden in hohem Maße von der chemischen Struktur des Precursors beeinflusst. Ein erhöhter Anteil an Säuregruppen führt beispielsweise zur Reduzierung der Zyklisierungstemperatur und zur frühzeitigen Bildung von heteroaromatischen Strukturen bei geringeren Temperaturen im Vergleich zum kommerziellen PAN-Precursor. Eventuell auftretende Nebenreaktionen bzw. ungeeignete Prozessbedingungen in der Prästabilisierung können innerhalb einzelner Chargen zu differierenden chemischen Strukturen und somit zur Änderung der optimalen Stabilisierungsparameter führen.

Ziel der Untersuchungen ist die Identifizierung und Beschreibung vorrangig ablaufender chemischer Reaktionen sowie makrokinetischer Prozesse während der Prästabilisierung und die Erarbeitung geeigneter Prozessparameter, welche zu kontrollierbaren und reproduzierbaren, behandelten Precursoren für weiterführende thermische Prozessschritte führen. Hierzu soll die Prästabilisierung im Labormaßstab durchgeführt werden, um grundlegende Erkenntnisse als Basis für Untersuchungen im Technikumsmaßstab außerhalb dieser Arbeit zu gewinnen.

Die Einführung eines zusätzlichen Prozessschrittes der Prästabilisierung unter alkalischen Bedingungen wurde patentiert [21] und erfolgt bisher nicht-industriell im Technikumsmaßstab unter Verwendung einer Kombination aus 40 – 99,9 % einer wässrigen 3 – 15 M alkalischen, zumeist KOH-Lösung und zu 0,1 – 60 % eines für PAN geeigneten Lösungsmittels, zumeist DMSO in einem Temperaturbereich von 40 – 65 °C bei Reaktionszeiten von 10 – 60 s. Im Labormaßstab sollen die wesentlichen Parameter der Prästabilisierung unter besonderer Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs untersucht werden. Die wesentlichen zu variierenden Parameter sind

- a) Reaktionszeit
- b) KOH-Konzentration im Reaktionsmedium
- c) DMSO-Konzentration im Reaktionsmedium
- d) Temperatur.

Unter Variation ausgewählter Randbedingungen und moderaten Parametereinstellungen, sollen chemische Strukturänderungen erfasst werden. Die Detektion dieser Strukturänderungen soll primär mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie erfolgen. Weiterhin wird der Verlauf der morphologischen Änderungen in Hinsicht auf die Einzelfilamente und möglicher Verbindungen an den Grenzflächen analysiert, um Parameterbereiche mit vereinzelbaren Einzelfilamenten zu bestimmen. Eine genügende Prästabilisierung kann anhand der Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften ermittelt werden. Gemäß den bisherigen Vorstellungen zur Prästabilisierung, soll die Behandlung unter alkalischen Bedingungen zur Esterhydrolyse und somit zur Abspaltung der Comonomerseitenkette und schließlich zu nicht-thermoplastischen Faser führen. Mittels thermischer Untersuchungen sollen jene Parametergrenzen bestimmt werden, ab welchen eine für die nachfolgenden thermischen Behandlungen unschmelzbare Faser erzeugt wird. Schlussendlich sollen die primären chemisch-physikalischen Strukturänderungen identifiziert und beschrieben werden und für den Labormaßstab geeignete Parametergrenzen aufgezeigt werden.

3 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

3.1 Polyacrylnitril PAN und PAN-Copolymere

Polyacrylnitril (PAN) wird bisher erdölbasiert hergestellt und wurde erstmalig 1929 von Heuck und Fikentscher [23] synthetisiert, sodass in den frühen 1940'er Jahren die erste PAN-Faser in den USA von DuPont namens Orlon® industriell hergestellt werden konnte [24]. PAN wird aus Acrylnitril (AN) über die Zugabe eines Initiators polymerisiert. Da sich das Monomer AN nur zu geringen Anteilen in Wasser löst, findet die Reaktion über eine Heterophasenpolymerisation, einer Kombination aus Fällungs- und Emulsionspolymerisation, statt [7]. Ein Charakteristikum der Fällungspolymerisation ist die Unlöslichkeit von PAN in seinem Monomer [25]. Die Anwendungen von PAN erstrecken sich auf einem weiten Gebiet, in welchem es zumeist als Faser verwendet wird. Eine Anwendung erschließt sich im textilen Bereich unter Produktnamen wie dralon® der Dralon GmbH. Oftmals werden PAN-Copolymere mit einem Comonomer-Anteil kleiner 15 % eingesetzt, um die Prozessierbarkeit, Färbbarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Neben den textilen Anwendungen wird AN als Komponente in Terpolymeren eingesetzt. Prominente Vertreter sind Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), welche als Konstruktionswerkzeuge und in Spielwaren (Legosteine) Verwendung finden, eine hohe Festigkeit, Beständigkeit gegen Alterung besitzen und vielseitig einsetzbar sind [26]. Einige Eigenschaften von PAN sind Vor- und Nachteil zugleich. Auf Grund seiner hohen Schmelztemperatur von etwa 320 °C [27], unterhalb welcher exotherme Zyklisierungsreaktionen sowie die Zersetzung des Polymers einsetzen, kann es nicht thermoplastisch verarbeitet werden. Da sich PAN in polaren Medien wie DMSO und DMF löst, kann es mittels Lösungsspinnverfahren in die Faserform überführt werden. Innerhalb des Lösungsspinnens wird zwischen Nass- und Trockenspinnen unterschieden, wobei maßgebend die Endanwendung über das Spinnverfahren entscheidet. Abgesehen vom textilen Applikationsbereich ist eine weitere primäre Anwendung von PAN-Fasern die Verwendung als Precursor für die Carbonfaserherstellung.

3.1.1 Chemische und supramolekulare Struktur

PAN ist ein lineares Polymer, welches aus Acrylnitril polymerisiert wird und verschiedene Taktizitäten aufweisen kann. Gemäß Udakhe et al. [28] liege PAN hauptsächlich ataktisch mit einem Verhältnis von hetero-/syndio-/isotaktisch von etwa 2/1/1 vor. Die allgemeinen Strukturformeln von AN und PAN sind in Abbildung 1 dargestellt. Bis heute existieren im Wesentlichen zwei Modelle zur Beschreibung der supramolekularen Struktur von PAN-Fasern. Zum einen findet die physikalische Struktur mittels der für thermoplastische Kunststoffe üblichen Einteilung in amorphe und kristalline Bereiche zu semikristallinen Materialien statt. Zum anderen werden unterschiedlich geordnete amorphe Bereiche ähnlich einem Flüssigkristall bzw. einem Parakristall angenommen. Allerdings könne eine eindeutige Zuordnung von PAN als klassisch amorph oder semikristallin nicht getroffen werden [15]. Einige Veröffentlichungen geben aus Röntgenweitwinkelstreuungs-Untersuchungen konkrete hexagonale und orthorhombische Einheitszellen der kristallinen Bereiche für PAN an. Anghelina et al. [29] beschreiben die bisher vielseitig akzeptierte Ansicht, dass PAN aus verschiedenen übergeordneten Strukturen besteht, welche zweidimensionale parakristalline Strukturen beinhalten, die eine hexagonale Nahordnung der Molekülketten gemäß der Abbildung 2 (b) aufweisen. Warner et al. [30] beschreiben PAN-Fasern mit einer flüssigkristallin ähnlichen Struktur. Es wird angenommen, dass PAN-Fasern aus Fibrillen und gestreckten Hohlräumen bestehen. Die schematische Darstellung des Aufbaus einer Fibrille ist in der Abbildung 2 (c) aufgezeigt. Die Fibrillen setzen sich aus amorphen unorientierten Bereichen mit einer Ausdehnung von etwa 30 – 70 Å und etwa 50 – 100 Å orientierten Bereichen zusammen. Die orientierten Bereiche sind vorzugsweise in Richtung der Faserachse angeordnet und erinnern somit an einen nematischen Flüssigkristall. Gemäß Andrews et al. [31] bildet PAN einen Parakristall aus, wobei sich seine Annahmen auf die Kristallisation von PAN unter Erhalt der Transparenz des Materials stützen und ein Dipol gebundenes Netzwerk innerhalb einer durch van-der-Waals-Kräfte

gebundenen Matrix angenommen wird. Udakhe et al. [28] beschreiben innerhalb dieser Modellvorstellung eine akzeptierte Möglichkeit der Anordnung der Molekülketten in den geordneten Bereichen der Fibrillen. Zwischen den Nitrilgruppen wirken bei geringen Abständen gemäß dem Lennard-Jones Potential repulsive Kräfte. Um eine geringe potentielle Energie mit attraktiven Kräften zu erzielen, muss ein möglichst hoher Abstand der Nitrilgruppen im Molekülverbund erreicht werden. Zur Realisierung des maximal möglichen Abstandes der intramolekularen Nitrilgruppen, liegen die Hauptketten, wie in der Abbildung 2 (a) dargestellt, helikal vor. In diesem Schema befinden sich die Molekülketten in einem imaginären Zylinder, in welchem die Nitrilgruppen nach außen gerichtet sind und benachbarte Ketten diesen zur Ausbildung von Dipol-Dipol-Paaren durchdringen [30].

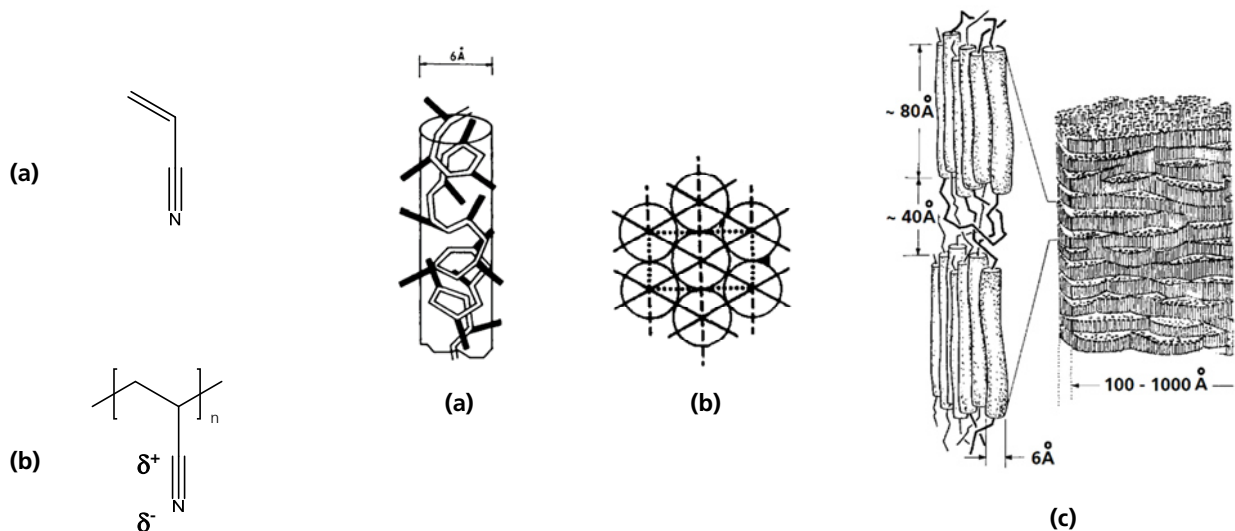


Abbildung 1: Strukturformel von (a) Acrylnitril (AN) und (b) Polyacrylnitril (PAN)

Abbildung 2: Modellvorstellung der supramolekularen Struktur von PAN-Fasern: (a) helikale Molekülkette innerhalb eines geordneten Bereichs [116], (b) hexagonale Nahordnung der helikalen Ketten [117] und (c) der Aufbau einer Fibrille [30]

PAN wird häufig als Copolymer eingesetzt. Die Einführung von mindestens einem Comonomer führt in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge zur Abstandserhöhung der Nitrilgruppen und somit zur Reduzierung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [28]. Weiterhin wirken Comonomere als Defekt der chemischen wie auch supramolekularen Struktur und führen zu einer Erhöhung des amorphen Anteils und beeinflussen je nach Modellvorstellung die Kristallisierung bzw. die Nahordnung der Molekülketten.

Informationen zum Kristallinitätsgrad, der Kristalldicke und möglichen kristallinen Orientierungen können mittels Röntgenuntersuchungen gewonnen werden, wobei eine Charakterisierung der Gesamtorientierung inklusive orientierter amorpher Bereiche mittels Doppelbrechungsuntersuchungen möglich ist.

3.1.2 Röntgenweitwinkel- und Doppelbrechungsuntersuchungen

Mittels Röntgenstrukturuntersuchungen können Informationen über die Nah- und Fernordnung innerhalb eines Materials gewonnen werden. Wichtige zu bestimmende Eigenschaften sind der Kristallinitätsgrad und der Orientierungsfaktor. Auf Grund der detektierbaren Nahordnung einer möglichen parakristallinen Struktur, können für PAN mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) Reflexe bei etwa 17° und 29° [32] gemessen werden. Der Reflex bei 17° kann einer hexagonalen (100) Ebene zugeordnet werden, welche sich gemäß Anghelina et al. [29] auf die hexagonale Anordnung der helikalen Molekülketten bezieht. Aus den azimutalen Ausdehnungen der Reflexe kann ein Orientierungsgrad bzw. der Hermans Orientierungsfaktor

abgeschätzt werden, wobei die Gesamtorientierung mittels Doppelbrechung erfasst und mit dem aus den Röntgenuntersuchungen bestimmten Hermans Orientierungsfaktor korreliert werden kann.

Die Doppelbrechung Δn setzt sich gemäß der Gleichung (1) aus dem Kristallinitätsgrad X_c , dem Hermans Orientierungsfaktor der kristallinen Bereiche f_c , sowie des Anteils an amorphen Strukturen und dem Hermans Orientierungsfaktor der amorphen Bereiche f_a zusammen [33].

$$\Delta n = X_c \Delta n_c f_c + (1 - X_c) \Delta n_a f_a \quad (1)$$

Die Doppelbrechung ist von der Orientierung abhängig. PAN-Fasern weisen eine negative bzw. keine Doppelbrechung auf [34]. Eine negative Doppelbrechung resultiert beim Durchtritt durch das Material, aus einem geringeren Brechungsindex des außerordentlichen, im Vergleich zum ordentlichen Strahl. PAN besitzt Nitrilgruppen, welche weitestgehend senkrecht zur Faserachse orientiert sind und in hohem Maße polarisierbar sind. Diese spezielle Konformation der funktionellen Gruppen von PAN und die lokalen Dipole führen zu einer negativen Doppelbrechung [35]. Fasern werden nach dem Spinnprozess einer Reckung unterzogen, welche die Molekülketten in Faserrichtung in höherem Maße orientiert und die mechanischen Eigenschaften steigert. Eine hohe Orientierung in PAN bewirkt eine Aufhebung der Effekte aus den senkrecht angeordneten Nitrilgruppen zu einem negativen und den in Faserrichtung parallel angeordneten Hauptketten zu einem positiven Doppelbrechungsanteil, welche sich überlagern und auslöschen [34], [36].

3.1.3 Thermische Phasenübergänge

Die Erhöhung der Temperatur führt im Allgemeinen zu einer einsetzenden Kettensegmentbeweglichkeit der amorphen Bereiche sowie bei höheren Temperaturen zu einer Rekristallisation und zum Schmelzen kristalliner Phasen. Die thermische Charakterisierung von PAN, insbesondere der endothermen Ereignisse sowie des Glasübergangs, wird in zahlreichen Publikationen thematisiert [27], [37], [38]. PAN zeigt in Abhängigkeit seiner Orientierung einen bzw. zwei Glasübergänge. An unorientiertem PAN in Pulverform wurden zwei Glasübergänge von 70 bis 100 °C und 140 bis 150 °C [37], [39] detektiert, wobei orientiertes PAN in Faserform einen Glasübergang bei etwa 100 °C aufweist [37]. Der Glasübergang bei 70 bis 100 °C entspricht der einsetzenden Kettensegmentbeweglichkeit durch die Reduzierung der van-der-Waals-Kräfte zwischen den Hauptketten, wobei kein realer Glasübergang zu elastischem Verhalten auftritt. Bei 140 bis 150 °C setzt die Reduzierung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der reale Glasübergang ein, welcher bei einem AN-Anteil in Copolymeren größer 80 mol% erkennbar ist [31].

Neben dem Glasübergang besitzt PAN weitere Phasenübergänge bei Erhöhung der Temperatur. Eine Besonderheit ist das Auftreten eines irreversiblen exothermen Ereignisses, in Abhängigkeit der vorliegenden Bedingungen, bei etwa 200 – 300 °C und eine anschließende Zersetzung vor dem Eintreten des endothermen Schmelzvorgangs. Der irreversibel verlaufende exotherme Prozess ist die Zyklisierung der Nitrilgruppen, bei welchem sich zyklische Strukturen ausbilden und Doppelbindungssysteme entstehen [28]. Bei PAN-Copolymerfasern ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Vor dem Einsetzen des Schmelzvorgangs beginnt die Zyklisierung, welche in Abhängigkeit des Comonomers bei geringeren bzw. höheren Temperaturen im Vergleich zum PAN-Homopolymer auftreten kann. Die Zyklisierung wird insbesondere von Comonomeren mit Säuregruppen initiiert [38].

Im Folgenden wird die Thermoplastizität und die Schmelzbarkeit, auf Grund der parakristallinen Struktur des PAN, äquivalent verwendet.

Krigbaum et al. [40] extrapolierten die mittels Lösungsmittel reduzierten Schmelztemperaturen und bestimmten eine Schmelztemperatur von PAN von etwa 317 °C. Auf Grund der exothermen Zyklisierung, kann die Schmelztemperatur von PAN mittels üblicher Charakterisierungsmethoden wie DSC, DMA oder

Thermomikroskopieaufnahmen nur unter Anpassung der Parameter erfolgen. Für die Ermittlung bzw. Extrapolation der Schmelztemperatur lieferten DSC-Messungen mit erhöhten Heizraten bzw. unter der Zugabe von Wasser im Probenbehälter reproduzierbare Ergebnisse, wobei beide Methoden eine Reduzierung der Schmelztemperatur bis vor der Zyklisierung forcieren. Die Zugabe von dipolarem Wasser als externen Weichmacher bewirkt seine Anlagerung um die polaren Nitrilgruppen, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen und somit eine Reduzierung der dipolaren Wechselwirkungen [28]. Min et al. [17] bestimmten den kritischen Wassergehalt, bis zu welchem eine Reduzierung der Schmelztemperatur zu erkennen war, zu 23 wt%, was dem theoretischen Wert der Anzahl an Nitrilgruppen entspricht. Demnach wird ein Wassermolekül je Nitrilgruppe benötigt, um die maximale Reduzierung der Wechselwirkungen zu erreichen. Bei einem Wasseranteil höher diesem Wert liegt das zusätzliche Wasser als separate Phase vor.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Schmelztemperatur sind DSC-Messungen unter Verwendung hoher Heizraten. Die Zyklisierung von PAN beginnt oberhalb des Glasübergangs, weshalb die inter- sowie intramolekularen Wechselwirkungen verringert sind und eine erhöhte Beweglichkeit der Segmente vorliegt. Die exotherme Zyklisierung beginnt im Amorphen, wodurch die freigegebene Wärme zum langsamen Schmelzen der imperfekten und kleinen Kristallite führt und die Molekülketten in die „neuen“ amorphen Bereiche migrieren und weiter zu Leiterstrukturen reagieren [32], [38]. Unter Verwendung einer hohen Heizrate ab 40 bzw. 60 K/min erfolgt die Wärmeübertragung in das Polymer so schnell, dass die Zyklisierung die kristallinen Bereiche nicht erreicht und sie somit für den Schmelzvorgang zur Verfügung stehen. Entsprechend erhöht sich die Schmelzenthalpie mit Erhöhung der Heizrate. Gupta et al. [38] führten DSC-Messungen an PAN und PAN-Copolymeren durch und bestimmten mit einer Heizrate von 80 K/min eine Schmelztemperatur von PAN von etwa 340 °C und bei 160 K/min von etwa 365 °C.

Die hohe thermische Stabilität von PAN ist in Bezug auf eine Vielzahl von Anwendungen eine positive Materialeigenschaft, welche jedoch die Prozessierbarkeit einschränkt. Udakhe et al. [28] beschreiben zwei in der Praxis relevante Möglichkeiten, um die Schmelztemperatur von PAN zu reduzieren. Zum einen kann die Zugabe eines polaren externen Weichmachers wie Wasser oder Glycerin, in Anlehnung an die Bestimmung der Schmelztemperatur mittels DSC-Messungen, durch die Abschirmung der Nitrilgruppen die Dipol-Wechselwirkungen abschwächen. Zum anderen führt der Einsatz von Comonomeren zur Reduzierung der Schmelztemperatur. Gemäß Flory [41] reduziert sich die Schmelztemperatur innerhalb des Exklusionsmodells durch die Existenz eines nicht-kristallisierbaren Monomers in den amorphen Bereichen, da durch die geringere Kristallitgröße ein höherer Anteil an Oberfläche/Volumen der Kristallite existiert. Bei einem vorhandenen Gemisch aus einem kristallisierbaren und einem nicht-kristallisierbaren Monomer in der kristallinen Phase gemäß dem Inklusionsmodell erhöht sich die Entropie beim Schmelzvorgang des kristallisierbaren Monomers, im Vergleich zu einer nur aus kristallisierbaren Monomeren bestehenden amorphen Phase, in höherem Maße. Auf Grund der Abstandserhöhung der Nitrilgruppen und somit der Senkung der Dipol-Wechselwirkungen besteht in Abhängigkeit der chemischen Struktur des Comonomers ein positiver Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Reduzierung der Schmelztemperatur. Ein weiterer Einfluss auf die Reduzierung der Schmelztemperatur ergibt sich durch die Verringerung des kristallinen Anteils innerhalb des Materials durch die Existenz eines Comonomers. In Hinblick auf die Carbonfaserherstellung werden Comonomere gezielt eingesetzt, um die Schmelztemperatur von PAN zu senken und eine Schmelzspinnbarkeit zu erreichen [28]. Eine weitere Anwendung von Comonomeren innerhalb der Carbonfaserherstellung ergibt sich aus der Kontrollierbarkeit der Stabilisierung, welche gezielt durch die Zusammensetzung des Precursors beeinflusst werden kann [4].

3.2 Kommerzielle Carbonfaserherstellung

Carbonfasern besitzen über 92 wt% Kohlenstoff und werden im Allgemeinen aus einem polymeren Precursor hergestellt [4]. Die erste Carbonfaser entwickelte und patentierte Thomas Edison 1880 innerhalb seiner Forschungen zur Glühlampe [10]. Hierfür verwendete er Baumwoll- und Bambusfasern, welche in einem Pyrolyseverfahren zu Kohlenstofffasern konvertiert wurden. Insbesondere ihre hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie Temperaturbeständigkeit überzeugten trotz der damals geringen mechanischen Eigenschaften. Die Ablösung durch die Wolframfaser verringerte die Nachfrage an Kohlenstofffasern, sodass erst 70 bis 80 Jahre später die erste Carbonfaser mit hohen mechanischen Eigenschaften 1959 aus Rayon entwickelt wurde [8]. 1961 entdeckte Shindo die besondere Eignung von PAN als Precursor für die Carbonfaserherstellung [42], welcher bis heute verwendet wird, den Hauptanteil an verwendeten Precursormaterialien einnimmt und mit welchem Carbonfasern hoher mechanischer Eigenschaften generiert werden können. Carbonfasern können hinsichtlich des verwendeten Precursors, ihrer mechanischen Eigenschaften bzw. dem finalen Temperaturprofil eingeordnet werden [43]. Die gängigste Klassifizierung bezieht sich auf die Zugfestigkeit und das E-Modul, welche mit dem finalen Temperaturprofil bei der thermischen Behandlung einhergehen. Somit können Carbonfasern in ultrahochmodulige (UHM) mit E-Moduli > 450 GPa [43] bei Temperaturen von etwa 3.000 °C [8], hochmodulige (HM) mit E-Moduli von $350 - 450$ GPa [43] bei Temperaturen von > 2.200 °C [8], Carbonfasern mit mittlerem E-Modul (IM) von $200 - 350$ GPa [43] bei etwa 1.700 °C [8], mit geringem E-Modul und hoher Zugfestigkeit (LM-HS) mit E-Moduli < 100 GPa [43] und Zugfestigkeiten von $> 3,0$ GPa [43] in einem Temperaturbereich von ungefähr 1.500 °C sowie mit super hohen Zugfestigkeiten (SHT) von $> 4,5$ GPa [43] eingeordnet werden, wobei die genauen Grenzen variieren können und der Übergang zwischen diesen Klassifizierungen fließend ist. Eine weitere Gruppierung der Carbonfasern erschließt sich durch die Vielzahl an Precursoren.

3.2.1 Kommerzielle PAN-Precursoren

In den 1950'er bis 1970'er Jahren fanden zahlreiche Forschungsaktivitäten zu Cellulose-basierten Carbonfasern statt, die im Vergleich zu PAN-basierten Systemen durch hohe Produktionskosten und geringe Ausbeuten nicht weiter verfolgt wurden [11]. Auf Grund der steigenden Nachfrage an umweltfreundlichen und nachhaltigen Materialien, gewinnen neben Cellulose- auch Lignin-basierte Precursoren an Attraktivität. Aromatische Strukturen stellten sich als vorteilhaft heraus, sodass Pech ebenfalls ein geeignetes Precursorsystem darstellt, jedoch einen hohen Grad an Heterogenität innerhalb seiner chemischen Struktur aufweist, aber hohe mechanische Eigenschaften der resultierenden Carbonfasern generieren kann.

Im Wesentlichen müssen Precursoren den Anforderungen der Verspinnbarkeit, der Überführung in die thermische Stabilität, der Existenz eines hohen Grads an orientierten Strukturen, der Vereinzelbarkeit der Einzelfilamente sowie im Idealfall der Existenz von Doppelbindungen bzw. aromatischen Strukturen vor der Carbonisierung genügen [44].

PAN erfüllt all diese Voraussetzungen und ergibt ein hohes mechanisches Eigenschaftsprofil der resultierenden Carbonfasern. Etwa 90 % [45] der kommerziellen Precursoren für die Carbonfaserherstellung stellen PAN-Copolymere mit einem AN-Anteil von > 95 mol% [46] dar. Exotherme Reaktionen hoher Geschwindigkeiten können während der Stabilisierung von PAN-Homopolymeren zu Faserschäden infolge des Wärmeübertrages und zur Kettenspaltung führen [4]. Auf Grund der geringen Kontrollierbarkeit solcher thermischen Prozessschritte wird PAN nicht als Homo- sondern als Copolymer eingesetzt [4]. Kommerzielle PAN-Precursoren beinhalten oftmals $0,4 - 1$ mol% Itaconsäure bzw. Acrylsäure [45] sowie Methylacrylat [47], von welchen die Strukturformeln in Abbildung 3 dargestellt sind.

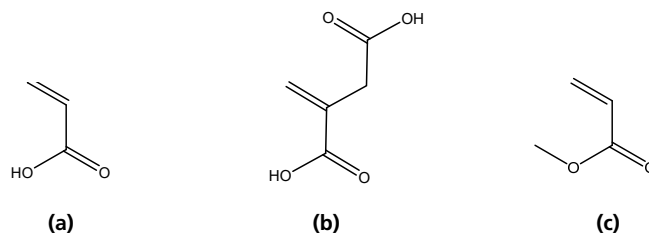


Abbildung 3: Mögliche Comonomere kommerzieller PAN-Precursoren: (a) Acrylsäure (AA), (b) Itaconsäure (ITA) und (c) Methylacrylat (MA)

3.2.2 Stabilisierung, Carbonisierung und Graphitisierung

Die thermische Behandlung der Precursoren gliedert sich im Wesentlichen in drei Prozessschritte, das sind die Stabilisierung, Carbonisierung und je nach Anwendungsbereich der finalen Fasern, die Graphitisierung. Der erste thermische Behandlungsschritt ist die Stabilisierung, welche in einem Temperaturbereich von 200 – 300 °C bei geringen Heizraten und unter oxidativen Bedingungen stattfindet. Während der Stabilisierung wird die Faser durch einen Ofen mit einer Vielzahl an Temperaturzonen unter einem kontrollierten Luftstrom geführt, welcher Sauerstoff bereitstellt, die Faser aufheizt und flüchtige Reaktionsprodukte abführt. Der Prozess verläuft unter Faserspannung, um einen Verlust mechanischer Eigenschaften durch Relaxation der Molekülketten zu vermeiden. Während der Stabilisierung finden Zyklisierungsreaktionen an den Nitrilgruppen und Dehydrogenierungs- sowie Oxidationsreaktionen an der Hauptkette statt. Die Stabilisierung von PAN-Homopolymeren führt zur rapiden Freisetzung von Reaktionswärme durch die stark exotherme Zyklisierung, was zu Defekten in der Faser und an der Faseroberfläche führt und den Prozess nur schwer kontrollieren lässt. Um einen stabilen Prozess zu gewährleisten, werden in geringen Anteilen unterhalb von 5 mol% säuregruppenenthaltende Comonomere eingesetzt, welche die Aktivierungsenergie herabsetzen und somit die Zyklisierungsreaktion initiieren. Neben der Zyklisierung und einigen sauerstoffenthaltenden Vernetzungen sowie der Sauerstoffaufnahme von etwa 8 – 10 % [48] in Form von Hydroxy- bzw. Carbonylgruppen, finden Dehydrogenierungsreaktionen an der Hauptkette statt, welche zu Doppelbindungen führen. Es entstehen stickstoffhaltige Leiterpolymere, welche für die nachfolgenden Prozessschritte für die benötigte Temperaturbeständigkeit sorgen. Ein Überblick über die chemische Strukturänderung und eine mögliche Zusammensetzung eines stabilisierten PAN-Precursors ist in der Abbildung 4 dargestellt. [11]

Unter der Annahme drei koexistierender Phasen in PAN, welche eine kristalline Phase mit geringer Fernordnung und helikalen Molekülketten, amorphe Bereiche mit ungeordneten und annähernd geordneten (pseudo-kristallinen) Strukturen beinhalten, wurde die Zyklisierung unter inerten Bedingungen und konstanter Faserlänge untersucht. Mittels WAXS- und FTIR-Messungen konnte der Beginn der Zyklisierung in den ungeordneten amorphen Bereichen bei etwa 200 °C detektiert werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf etwa 220 °C führte zu einem Anstieg der Kristallinität und der Kristallitgröße. Die Zyklisierung in den amorphen Bereichen ist schematisch in der Abbildung 5 (a) dargestellt und führt zu einer Erhöhung der starren Segmente und einer Reduzierung der Freiheitsgrade der Molekülketten. Diese Einschränkung führt zu einem Schrumpf und infolge dessen zu Spannungen im Material. Die Erhöhung der Temperatur führt zu beweglicheren Molekülketten, insbesondere an den Grenzen der pseudo-kristallinen Bereiche und zur Selbstassemblierung der Ketten an die kristallinen Bereiche infolge der Spannungen. Ab etwa 240 °C reduzierte sich der Kristallinitätsgrad und die Kristallitgröße. Die weitere Temperaturerhöhung resultiert in bewegliche Molekülketten und der Zyklisierung in den kristallinen Bereichen gemäß der Abbildung 5 (b),

wodurch die anfänglichen in kleinere Kristallite aufspalten und die zyklisierten Bereiche als Defekte fungieren. [49]

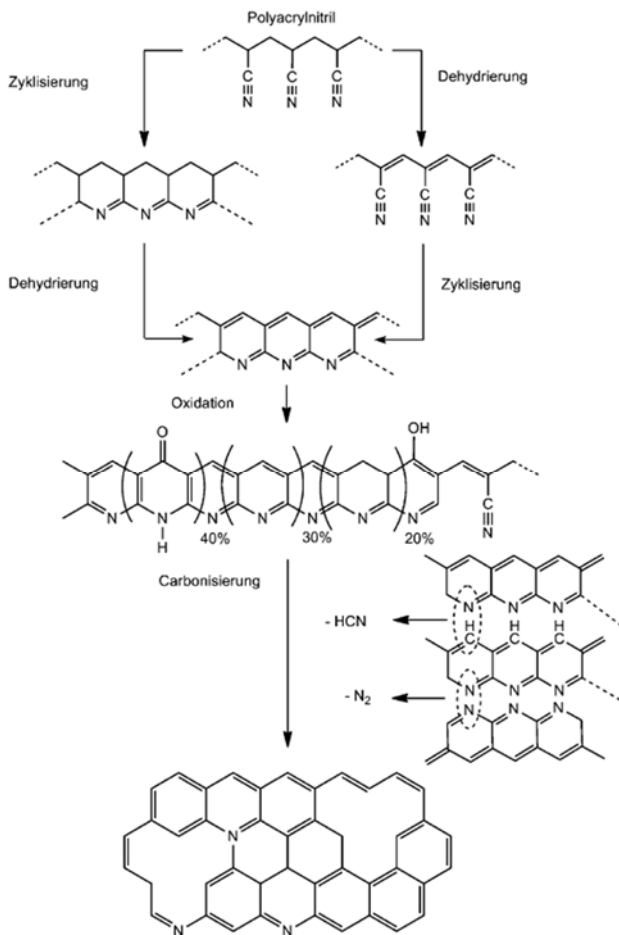
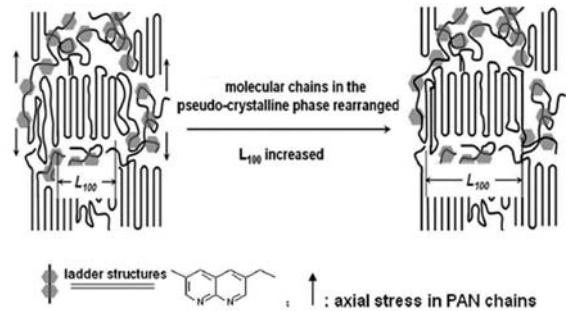
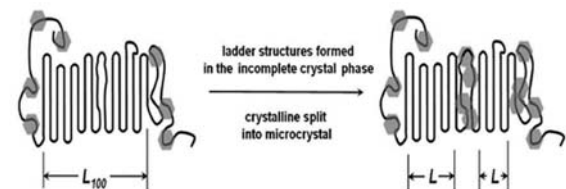


Abbildung 4: Schema der chemischen Strukturänderungen eines PAN-basierten Precursors während der Stabilisierung und Carbonisierung [11], [119], [120], [121]



(a)



(b)

Abbildung 5: Verlauf der Zyklisierung (a) in den amorphen und (b) in den kristallinen Bereichen [49]

Der zweite thermische Prozessschritt ist die Carbonisierung, welche bei Temperaturen zwischen 1.200 – 1.600 °C stattfindet. Die stabilisierten Fasern gelangen in einen weiteren Ofen, in welchem das finale Temperaturprofil aufgebaut wird und sich zwischen 200 - 1.000 °C der höchste Anteil an flüchtigen Bestandteilen bildet [50]. Durch die in der Stabilisierung gebildeten Hydroxylgruppen finden zwischen 400 – 500 °C Vernetzungen statt. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 – 600 °C führt zur Denitrogenierung und der Bildung von graphitartigen Schichten im Material. Unter der Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen wie HCN, H₂O, N₂, NH₃ oder CH₄ [4] entsteht während der Carbonisierung eine turbostratische Kohlenstoffstruktur. Eine schematische chemische Struktur eines carbonisierten PAN-Precursors ist in der Abbildung 4 dargestellt und besitzt einen Kohlenstoffanteil von über 98 %, wobei verbleibende Heteroatome zumeist Stickstoff sind [51]. [11]

Als letzter thermischer Behandlungsschritt kann die Graphitisierung eingesetzt werden, welche bei Temperaturen von bis zu 3.000 °C unter inerten atmosphärischen Bedingungen stattfindet. Während der Graphitisierung findet die Ordnung und Orientierung der turbostratischen Einheiten in Faserrichtung statt, sodass ein höherer E-Modul resultiert. [4]

Im Anschluss an die thermischen Prozessschritte wird in einer oxidativen Oberflächenbehandlung das in dem späteren Applikationsbereich verwendete Matrixpolymer aufgetragen. Die Verwendung der Carbonfasern als Verstärkungskomponente in Kunststoffen (CFK) ergibt die Notwendigkeit der Erhöhung der Adhäsion zwischen den Carbonfasern und dem Matrixpolymer. Zur Realisierung wird die Faseroberfläche angeätzt, aufgeraut und mittels elektrochemischer Behandlung mit dem Matrixpolymer beschichtet. Anschließend wird die Faser aufgewickelt und der entsprechenden Endanwendung zugeführt. [11]

3.3 ComCarbon® Technologie zur Carbonfaserherstellung

Auf Grund der hohen Kosten von Carbonfasern, welche zu etwa 51 % aus der Precursorsynthese und dem Spinnprozess, 15 % aus der Stabilisierung und 23 % aus der Carbonisierung resultieren [6], besteht eine wesentliche Möglichkeit der Erhöhung der Zugänglichkeit von Carbonfasern für den Massenmarkt in der Reduzierung der Herstellungskosten, insbesondere des Spinnverfahrens des Precursors. Die ComCarbon® Technologie ist ein am Fraunhofer IAP von der Synthese [20], [21] über den Spinnprozess [22] bis hin zur Konvertierung [19] entwickeltes Verfahren zur Herstellung kostengünstiger Carbonfasern. Kommerzielle PAN-Precursoren werden bisher in einem energieintensiven, ineffizienten und umweltunfreundlichen Nassspinnverfahren hergestellt. Ziel der ComCarbon® Technologie ist die Konvertierung eines schmelzspinnbaren PAN-basierten Precursors zu einer Carbonfaser. Wesentliche Vorteile des Schmelzspinnverfahrens im Vergleich zum Lösungsspinnverfahren ergeben sich durch die um den Faktor 10 - 100 höhere Spinnengeschwindigkeit und einer Ausbeute von nahezu 100 %. Weiterhin kann auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden, was umfassend einen umweltfreundlicheren und effizienteren Verarbeitungsprozess ermöglicht. Auf Grund der Schmelzspinnbarkeit des Precursors wird ein zusätzlicher Prozessschritt eingeführt, welcher für die nachfolgenden thermischen Behandlungen die thermoplastischen Eigenschaften der Faser aufhebt. Dieser zusätzliche Prozessschritt wird Prästabilisierung genannt. Nach der Prästabilisierung können die Fasern mit optimierten Parametern in Anlehnung an das kommerzielle Precursormaterial stabilisiert, carbonisiert und graphitisiert werden. Der Anspruch an die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Fasern sollte der IM Klassifizierung genügen, um kostengünstige Carbonfasern für den Massenmarkt herzustellen.

3.3.1 Alternative PAN-co-MEA-Precursoren

Das PAN-basierte, schmelzspinnbare Precursorsystem wurde am Fraunhofer IAP entwickelt [7] und patentiert [20], [21]. Die Patente beinhalten insbesondere die Synthese von PAN-Copolymeren mit 80 – 95 mol% Acrylnitril und 5 – 20 mol% Alkoxyalkylacrylaten mit gewichtsgemittelten Molmassen von 10.000 – 150.000 g/mol, welche im Bereich von 160 – 240 °C verspinbar sind und für die Herstellung von Carbonfasern verwendet werden können. Der verwendete PAN-co-MEA-Precursor besteht aus etwa 10 mol% 2-Methoxyethylacrylat, welches in der Abbildung 6 dargestellt ist.

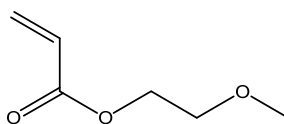


Abbildung 6: Comonomer des PAN-co-MEA-Precursors: 2-Methoxyethylacrylat

Ein solch hoher Comonomeranteil, in Kombination mit der sterischen Hinderung durch die Seitenkette, bewirkt eine Thermoplastifizierung des Materials. Durch die Existenz der Seitenkette erhöht sich der intermolekulare Abstand, was sich in erhöhtem freien Volumen äußert. Weiterhin führt das Comonomer durch seine sterische Hinderung und seiner Defektwirkung zur Reduzierung der Dipol-Wechselwirkungen

und zu geringeren Anteilen an parakristallinen Strukturen. Das für diesen Precursor entwickelte und patentierte Schmelzspinnverfahren [22] beschreibt die Verarbeitung zu Multifilamentgarnen mit einer Verstreckung um das 150 – 400-fache in einem Temperaturbereich von 150 – 230 °C.

Bisherige schmelzspinnbare PAN-Copolymere lassen keine Konvertierung zu Carbonfasern zu, da kein geeigneter Prozess zur Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften existierte.

3.3.2 Prästabilisierung

Die Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften wurde innerhalb der ComCarbon® Technologie mittels eines nasschemischen Prozesses realisiert und ebenfalls in Patenten [19], [21] beschrieben. Innerhalb der Prästabilisierung wird ein Reaktionsmedium bestehend aus 0,1 – 60 vol% eines für PAN geeigneten Lösungsmittels und einer 40 – 99,9 vol% wässrigen alkalischen Lösung, insbesondere einer KOH- bzw. NaOH-Lösung, verwendet und die Behandlung bei 40 – 65 °C für 10 – 60 s durchgeführt, um die thermoplastischen Eigenschaften der Faser aufzuheben [21]. Weiterhin wird ein Neutralisierungsbad aus einer wässrigen sauren Lösung mit einem pH-Wert < 1, bei 5 – 95 °C und einer Kontaktzeit von 10 – 60 s verwendet, um die durch die Prästabilisierung eingetragenen Alkali-Ionen in der Faser zu Salzen umzusetzen und auszutragen. Gemäß gängiger Vorstellungen wird in der Prästabilisierung die Seitenkette des Comonomers, das 2-Methoxyethanol, mittels alkalischer Esterhydrolyse abgespalten, um dem kommerziellen Precursor ähnliche chemische Strukturen zu erzielen. In diesem Fall würde der für die weiterführenden thermischen Prozesse zur Verfügung gestellte Precursor einem PAN-co-AA Copolymer entsprechen. Die Entfernung der Seitenkette verringert den Abstand zwischen den Nitrilgruppen und erhöht somit die Dipol-Wechselwirkungen, um thermisch stabilere Fasern zu erhalten. Knoop [7] konnte unter alkalischen Bedingungen mit einer 4,5 M KOH-Lösung und 50 vol% DMSO bei 63 °C und einer Prästabilisierungszeit von 50 s die thermoplastischen Eigenschaften des PAN-co-MEA-Precursors aufheben. Allerdings war der Prozess unter diesen Bedingungen schwer kontrollierbar. Neben der erwarteten Esterhydrolyse fanden weitere Reaktionen statt, welche nicht näher untersucht wurden. Bisher wurde der zeitliche Verlauf der Esterhydrolyse, die auftretenden Nebenreaktionen der Prästabilisierung sowie die Morphologie der Fasern noch nicht hinreichend untersucht, würden jedoch das Potential dieses Prozessschrittes weiter ausschöpfen.

3.3.3 Stabilisierung und Carbonisierung

Die weiterführenden thermischen Prozessschritte des prästabilisierten PAN-co-MEA-Precursors sollten im Idealfall jenen des kommerziellen PAN-Precursors ähneln. Die Stabilisierungsversuche fanden am Fraunhofer IAP statt, wurden erfolgreich in Anlehnung an konventionelle Stabilisierungsöfen durchgeführt [52] und patentiert [19]. Innerhalb eines kontinuierlichen Verfahrens wurde das Multifilamentgarn bei 180 – 260 °C, für 30 – 60 min unter einer oxidierenden Atmosphäre, wie Luft, und einer Reckung von 50 – 110 % stabilisiert. Zur Beschreibung des Stabilisierungsfortschritts wurde im Rahmen des Patents ein Stabilisierungsgrad eingeführt, welcher das durch Festkörper-NMR-Messungen bestimmte Verhältnis aus umgesetzten zu initialen Nitrilgruppen beschreibt und zu 30 – 47 % ermittelt wurde. An die Stabilisierung schließt sich eine Präcarbonisierung unter inerten Bedingungen bei 300 – 1.000 °C, für 10 – 100 min an, bei welcher IM-Carbonfasern mit einem Kohlenstoffanteil von über 80 % erzielt werden können. Mit einer nachfolgenden Carbonisierung bei 1.000 – 2.000 °C für 5 – 60 min kann ein Kohlenstoffanteil von über 90 % realisiert werden. Eine Graphitisierung kann optional bei 2.000 – 3.000 °C durchgeführt werden. Auf Grund der neu entwickelten Technologie mit dem neuartigen schmelzspinnbaren Precursormaterial, sind neben dem Patent des Fraunhofer IAP [19] keine weiteren Veröffentlichungen zur Stabilisierung oder Carbonisierung bzw. thermischen Behandlung dieses Materialsystems bekannt.

3.4 Alkalische Behandlung von PAN und PAN-Copolymeren

3.4.1 KOH/DMSO als Superbase

Gemäß Brønsted sind Basen Protonenakzeptoren [53]. Die Stärke einer Base bezeichnet ihre Fähigkeit zur Protonenaufnahme und kann mittels des pK_B -Wertes eingeordnet werden, welcher direkt aus dem gebräuchlicheren pK_S -Wert mittels der Gleichung (3) berechnet werden kann und sich aus der Basenkonstante einer Base BOH der Gleichung (2) ergibt [54].

$$pK_B = - \lg \left(\frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \right) \quad (2)$$

$$14 = pK_S + pK_B \quad (3)$$

Je stabiler die Ladungstrennung bzw. die Dissoziation innerhalb der chemischen Struktur ist, desto stärker ist die Base. Die Stabilität wird durch Faktoren wie Molekülgröße oder Elektronegativität beeinflusst [55]. Große Ionen sowie eine hohe Elektronegativität stabilisieren die Delokalisierung der Ladung und führen zu einer Zunahme der Basenstärke. Starke Basen bzw. Superbasen besitzen eine hohe Basizität, wobei keine eindeutige und einheitliche Definition hinsichtlich Referenzmaterialien existiert. Gemäß Trofimov et al. [56] bestehen Superbasen im Allgemeinen aus einer starken Base und einem Lösungsmittel, welches in der Lage ist, das Kation zu binden und oftmals dipolare und aprotische Eigenschaften aufweist. Eine mögliche Definition von Superbasen ist eine Protonenaufnahmefähigkeit höher als 0,1 M Alkali-Lösung in Wasser [57] und ein entsprechend geringer pK_B -Wert [54]. Für KOH kann ein pK_B -Wert von etwa -1,1 [58] angegeben werden, wohingegen eine Superbase aus einer KOH-Lösung und DMSO einen pK_B -Wert von -16 bis -18 [59] erreichen kann. Um Superbasen und Supersäuren quantitativ zu beschreiben, wird oftmals die Hammett'sche Aciditätsfunktion verwendet, da für Supersäuren pK_S -Werte < 0 und für Superbasen pK_B -Werte < 0 erreicht werden. Durch die Verwendung von Superbasen im Vergleich zu starken Basen können Reaktionsraten um mehrere Größenordnungen erhöht oder chemische Reaktionen initiiert werden, wobei die Lösungsmittelkonzentration als auch die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle spielen.

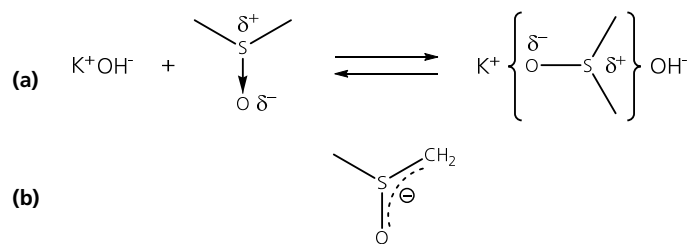


Abbildung 7: (a) Separierung des Ionenpaares und (b) das Dimethylsulfonium [56]

Die Superbasizität der Kombination aus KOH-Lösung und DMSO kann durch eine Separierung des Ionenpaares des KOH durch das Lösungsmittel DMSO begründet werden [56], [60]. Weiterhin kann sich das hoch basische Dimethylsulfonium des DMSO bilden [56], [61]. Eine schematische Darstellung der durch das Lösungsmittel separierten Ionen des KOH sowie des Dimethylsulfoniums sind in Abbildung 7 (a) und (b) gezeigt.

3.4.2 Makrokinetische Aspekte

Die alkalische Hydrolyse von PAN-basierten Materialsystemen unter anderem zu Acrylsäure-Comonomeren findet insbesondere in der Herstellung kostengünstiger Superabsorber Anwendung [62], [63]. Diese Superabsorber können das bis zu 1.000-fache an Wasser ihres Eigengewichtes aufnehmen [64] und eignen sich insbesondere für medizinische, pharmazeutische oder Hygieneapplikationen. Die Herstellung kann mittels homogener oder heterogener Reaktionen an PAN-basierten Materialien erfolgen, um teilweise umgesetzte und vernetzte Strukturen in Form von bspw. Gelen für Hygieneanwendungen, wie Babywindeln oder Inkontinenzprodukte, mit hoher Gelfestigkeit zu erhalten [65].

Die im Abschnitt 3.3.2 dargestellte Prästabilisierung der PAN-co-MEA-Precursorfasern kann der Reaktionsklasse der heterogenen Reaktionen zugeordnet werden. Im Wesentlichen basiert die alkalische Behandlung von PAN-Copolymerfasern auf Diffusionsprozessen sowie den stattfindenden chemischen Reaktionen mit den basischen Anionen als Edukten im Reaktionsmedium. Die vorliegende alkalische Behandlung der Fasern kann in Anlehnung an die makrokinetischen Teilschritte der heterogenen Katalyse wie folgt eingeteilt werden [66], [67]:

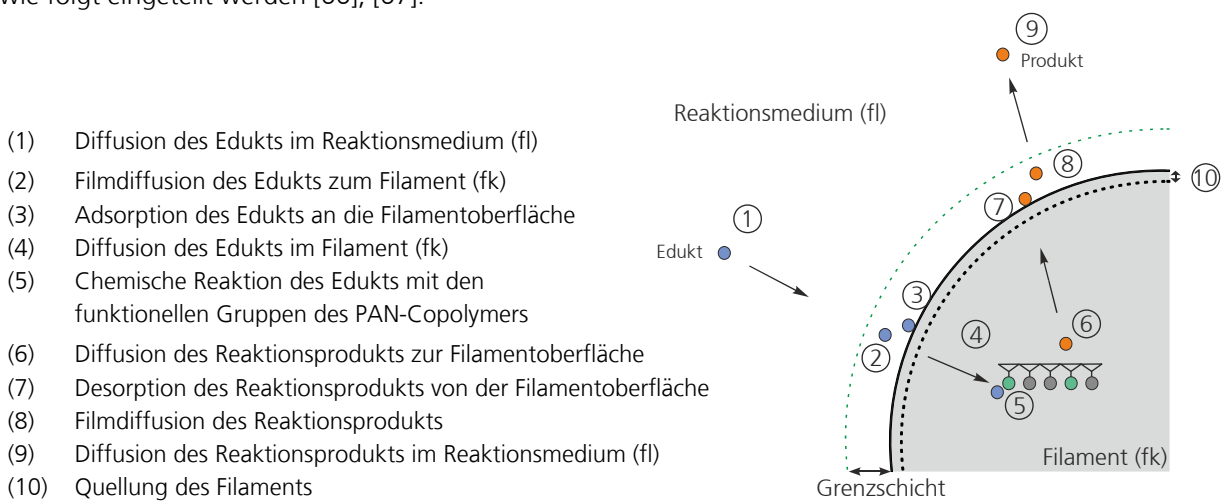


Abbildung 8: Schematischer makrokinetischer Verlauf während der Prästabilisierung

Das verwendete flüssige Reaktionsmedium besteht aus einer Mischung aus DMSO und einer wässrigen KOH-Lösung. Die Teilschritte der Prästabilisierung sind schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Zum Startzeitpunkt des Eintauchens der PAN-Copolymerfaser in das Reaktionsmedium erfolgt durch den Konzentrationsgradienten die Diffusion der Bestandteile des flüssigen Reaktionsmediums in die feste Faser. Auf Grund des Konzentrationsunterschiedes, diffundieren die Ionen durch das Reaktionsmedium zu den Einzelfilamenten des Multifilamentgarns. An der Grenzschicht zwischen Filament (fk) und Reaktionsmedium (fl) kommt es zur Filmdiffusion des Ions bis zur Oberfläche, an welcher es adsorbiert. Nachdem sich die Ionen im Filament befinden, stehen sie zur Reaktion mit den funktionellen Gruppen zur Verfügung. Die Ionenkonzentration im Filament erhöht sich, sodass die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens mit den entsprechenden funktionellen Gruppen des PAN-Copolymers steigt. Die stattfindende Reaktion ist bimolekular. Möglich ist eine alkalische Esterhydrolyse, bei welcher die Seitenkette des Comonomers, das 2-Methoxyethanol, abgespalten wird und eine Carbonsäure an der Kette zurückbleibt. Unter den gewählten alkalischen Bedingungen können weitere Nebenreaktionen auftreten. Die Reaktionen bewirken die Änderung der chemischen Struktur des Precursormaterials, welche zur Quellung der Faser im Reaktionsmedium führt. Je nach ablaufendem Reaktionstyp werden unterschiedliche Reaktionsprodukte generiert, wobei die hochmolekularen in den Filamenten verbleiben und die niedermolekularen Reaktionsprodukte durch den Konzentrationsgradienten zur Filamentoberfläche diffundieren. An der

Filamentoberfläche desorbieren sie in den Grenzschichtbereich. Durch Filmdiffusion gelangen sie vollständig in das Reaktionsmedium und diffundieren weiter.

Mögliche und publizierte chemische Reaktionen an PAN und PAN-Copolymeren im Alkalischen wurden als irreversibel beschrieben und können die Esterhydrolyse am Comonomer, die Hydrolyse der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren, die Ausbildung von Vernetzungen sowie die Bildung zyklischer Strukturen mit konjugierten Doppelbindungen sein, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

3.4.3 Mikrokinetische Aspekte

3.4.3.1 Alkalische Esterhydrolyse

Die alkalische Hydrolyse von Polyestern kann je nach Position der Estergruppe in drei Klassen eingeteilt werden. Eine Klasse beinhaltet Estergruppen in der Wiederholungseinheit der Hauptkette, welche unter alkalischen Bedingungen zur Kettenspaltung und somit zur Reduzierung des Molekulargewichts führen. Weiterhin können sich Estergruppen in der Seitenkette der Wiederholungseinheit mit einer außerhalb der Sauerstoffbrücke gelegenen Carbonsäuregruppe befinden. Unter der Abspaltung einer Seitenkette mit endständiger Carboxylgruppe bleibt durch die Hydrolyse an solchen Estergruppen eine Hydroxylgruppe am Polymer zurück. Die letzte Klasse beinhaltet eine Estergruppe in der Seitenkette des Monomers mit einer innerhalb der Sauerstoffbrücke befindlichen Carbonsäuregruppe. Bei einer alkalischen Hydrolyse wird die Seitenkette mit einer endständigen Hydroxylgruppe abgespalten, sodass am Polymer eine Carboxylgruppe zurückbleibt. [68]

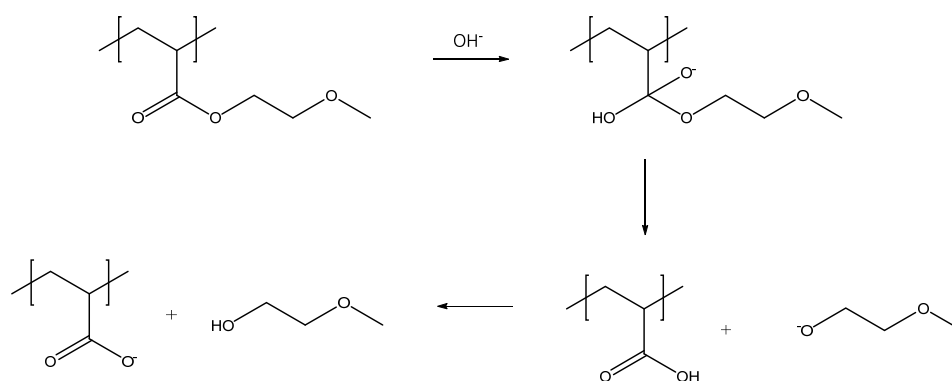


Abbildung 9: Alkalische Esterhydrolyse am Comonomer des PAN-co-MEA-Precursors, angelehnt an [69]

Der PAN-co-MEA-Precursor besitzt eine Estergruppe in der Seitenkette des Comonomers mit einer innerhalb der Sauerstoffbrücke befindlichen Carbonsäuregruppe, sodass sich nach der Hydrolyse eine endständige Carbonsäure am Polymer und 2-Methoxyethanol bilden. Unter alkalischen Bedingungen ist die Esterhydrolyse von PAN-co-MEA-Copolymeren irreversibel. Die schematische Darstellung der Esterhydrolyse an der MEA-Komponente, angelehnt an [69], ist in der Abbildung 9 dargestellt. Hydroxidionen reagieren mit der Estergruppe des Comonomers nukleophil, wobei sich das entsprechende Anion bildet. Die Abspaltung des deprotonierten 2-Methoxyethanols hinterlässt eine Carbonsäure. Durch einen Protonenübergang sind die Produkte der Reaktion eine Carboxylatgruppe der Polyacrylsäure aus der Carbonsäuregruppe und 2-Methoxyethanol. Es besteht die Möglichkeit, dass das Kalium-Kation bei der Prästabilisierung an das Carboxylat des Polymers bindet.

Unter Variation des Parameters der Zeit kann der Verlauf des nicht reagierten Anteils an Comonomer im Filament mittels NMR-spektroskopischen Messungen ermittelt werden. Die zeitliche Änderung des MEA-Anteils im Filament wird von der chemischen Reaktion mit dem basischen Anion (Teilschritt 5 der Abbildung 8) sowie von der Diffusion des Ions in das Einzelfilament und zur Estergruppe (Teilschritt 1 bis 4 der Abbildung 8) beeinflusst. Das zur Reaktion führende basische Anion kann durch das Hydroxidion der KOH-Lösung bzw. durch das Dimethylsulfoniumanion des DMSO repräsentiert werden. Zur Beschreibung der bimolekularen chemischen Reaktion an der Estergruppe des MEA-Comonomers wird eine Reaktion 2. Ordnung gemäß der Gleichung (4) [70] angenommen, welche für alkalische Esterhydrolysen charakteristisch ist [69], [71]. Aus diesem Zusammenhang kann die MEA-Konzentration im Filament $c_{MEA}(r,t)$ als Funktion der Zeit t , des Ortes r und der Konzentration an basischen Anionen $c_{Base}(r,t)$ gemäß der Gleichung (5) [72] ermittelt werden, wobei $c_{MEA,0}$ die anfängliche MEA-Konzentration in der Faser darstellt.

$$\frac{\partial c_{MEA}(r,t)}{\partial t} = -k c_{MEA}(r,t) \cdot c_{Base}(r,t) \quad (4)$$

$$\frac{c_{MEA}(r,t)}{c_{MEA,0}} = \exp\left\{-k \cdot \int_0^t c_{Base}(r,t) dt\right\} \quad (5)$$

Die Konzentration an basischen Anionen im Filament wird durch die Diffusion bestimmt, welche den zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Prozess neben der Esterhydrolyse darstellt. Die radiale Diffusion der Ionen zum Filament kann mit der allgemeinen Diffusionsgleichung (6) gemäß des 2. Fick'schen Gesetzes in Zylinderkoordinaten beschrieben werden [73]. Unter den Randbedingungen, dass die initiale Ionenkonzentration im Filament Null beträgt $c_{Base}(0 < r < r_F, t=0) = 0$ und eine konstante Konzentration außerhalb des Filaments $c_{Base}(r=r_F, t \geq 0) = c_{Base,0}$ vorliegt, ergibt sich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung gemäß der Gleichung (7) [73] mit r_F als Filamentradius und den Besselfunktionen J_0 sowie J_1 mit den Nullstellen $J_0(\alpha_i) = 0$.

$$\frac{\partial c_{Base}(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c_{Base}(r,t)}{\partial r} \right) \quad (6)$$

$$\frac{c_{Base}(r,t)}{c_{Base,0}} = 1 - \frac{2}{r_F} \sum_{i=1}^{\infty} \exp\{-D \alpha_i^2 t\} \frac{J_0(r \alpha_i)}{\alpha_i J_1(r_F \alpha_i)} \quad (7)$$

Auf Grund der Diffusion der Ionen, erhöht sich ihre Konzentration innerhalb des Filaments gemäß der Abbildung 10 (a), in welcher ein schematisch dargestellter zeitlicher Verlauf ohne stattfindende Reaktion (gestrichelte Kurve) und mit einer Reaktion 2. Ordnung mit einer allgemeinen Reaktionskonstanten k und zur Anschauung mit $k/2$ aufgezeigt sind. Die Abzisse stellt hierbei den Quotienten aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten D und der Zeit t durch den Filamentradius r_F dar, um einen einheitenlosen Wert darzustellen.

Die Diffusion von Ionen führt zur Bereitstellung des für die Reaktion notwendigen Eduktes und infolge dessen zur Reaktion mit den Estergruppen des Comonomers, wobei sich der zeitliche Verlauf, ohne Berücksichtigung der in das Filament diffundierenden Ionen, der auf den Anfangswert normierten Konzentrationen der gebundenen Comonomerseitenkette und des Ions innerhalb des Filaments als Funktion der Zeit gemäß der Abbildung 10 (b) reduziert.

Der zeitliche Verlauf der MEA-Konzentration durch die Comonomerseitenkettenabspaltung ergibt sich aus der Kombination der Diffusion der Ionen in das Filament als Edukt und der Reaktion mit den Estergruppen, welche zu ihrer Reduzierung führt.

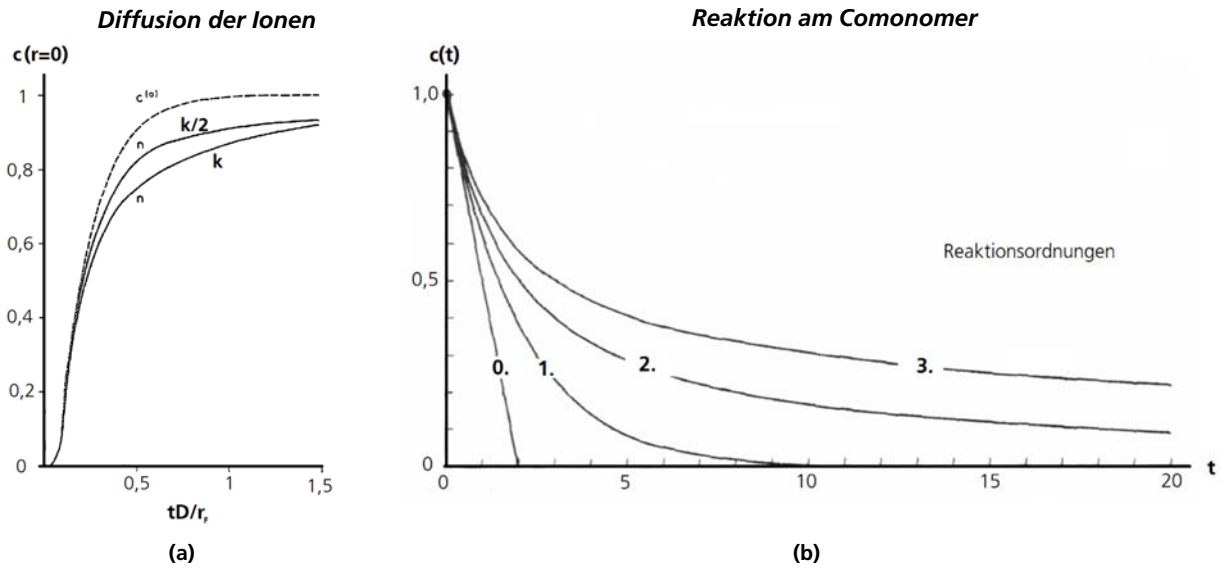


Abbildung 10: (a) Konzentration der basischen Ionen als Funktion von tD/r_f (im Zentrum des Filaments) durch die Diffusion der Ionen [72] und (b) Ionen- bzw. MEA-Konzentration verschiedener Reaktionsordnungen durch die chemische Reaktion (ohne Berücksichtigung der stattfindenden Diffusion) als Funktion der Zeit [118]

3.4.3.2 Alkalische Hydrolyse von Nitrilgruppen

Die Hydrolyse von Nitrilgruppen kann unter sauren und basischen Reaktionsbedingungen verlaufen. In dieser Arbeit wird der alkalische Reaktionsweg betrachtet. Klassisch stellt die alkalische Hydrolyse von Nitrilgruppen eine zweistufige Reaktion dar, bei welcher die Nitrilgruppen zunächst zu primären Carbonsäureamiden und anschließend zu Carbonsäuren reagieren [74]. Diese nukleophile Addition [75] ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt, wobei der obere Reaktionsweg die Reaktion der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden und der untere Reaktionsweg die Umsetzung der primären Amide zu Carbonsäuren aufzeigt.

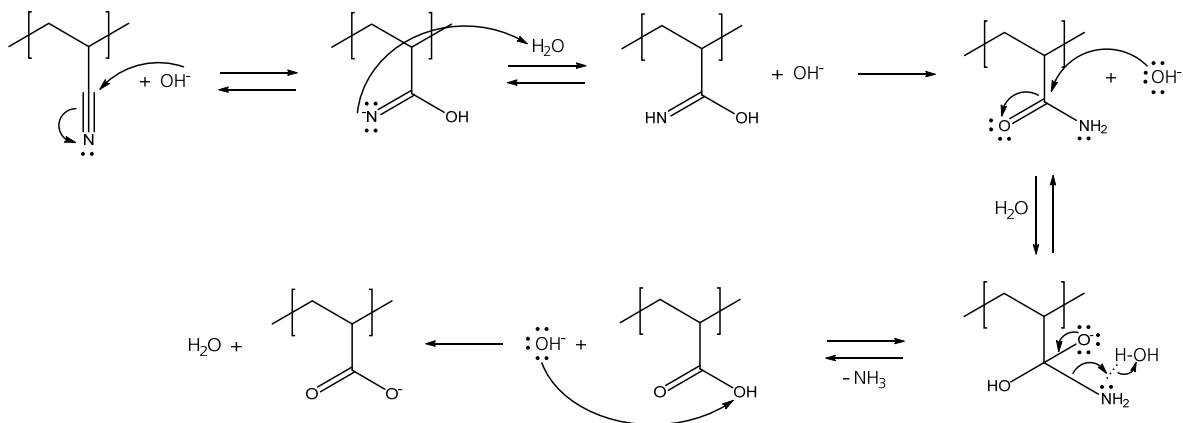


Abbildung 11: Alkalische Hydrolyse von Nitrilgruppen (oben) und von primären Carbonsäureamiden (unten) am Beispiel von PAN, angelehnt an [74]

Die alkalische Behandlung von PAN als homogene und heterogene Reaktion unter anderem für die Herstellung von Superabsorbent ist vielfach beschrieben worden, wobei die meisten Publikationen die Umsetzung der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden und zu Carbonsäuren beinhalten [76], [77].

Gemäß Dyatlov et al. [78] handelt es sich um eine zweistufige Reaktion simultan ablaufender Teilreaktionen mit unterschiedlichen Konstanten. Geller et al. [79] beschrieben bei der alkalischen Behandlung von PAN-Copolymerfasern mit NaOH zwei Hauptprozesse, welche die Esterabspaltung des Comonomers und die Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen beinhalten. Die Abspaltung der Seitenkette des Comonomers wurde als Reaktion höherer Reaktionskonstante als die Nitrilumsetzung beschrieben. Erst ab einer Umsetzung der Nitrilgruppen von etwa 62,7 % begann die Quellung und das Auflösen des Materials.

Die zweistufige Reaktion der Nitrilgruppen über Amide zu Carbonsäuren kann einige Eigenschaftsänderungen des finalen Materials bewirken. Neben Eigenschaftsänderungen wie bspw. des Quellvermögens, dem Wasseraufnahmeverhalten oder des fibrillären Charakters, treten Farbänderungen auf, welche mit den vorgestellten Reaktionen der Esterhydrolyse und der Hydrolyse der Nitrilgruppen nicht beschrieben werden können. Farbänderungen während der alkalischen Behandlung von PAN-basierten Materialien werden in einigen Veröffentlichungen durch die Existenz von zyklischen Strukturen mit konjugierten Doppelbindungen erklärt. Es wird über parallel auftretende bzw. zuvor auftretende Reaktionen berichtet, welche die Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren über primäre Carbonsäureamide und die Bildung zyklischer Strukturen mit konjugierten Doppelbindungen beinhalten, welche im Anschluss zu Carbonsäuregruppen umgesetzt werden.

3.4.3.3 Zyklisierung von Nitrilgruppen und funktionellen Gruppen von Comonomeren

Zyklisierungsreaktionen an PAN-basierten Polymeren sind aus dem Stabilisierungsprozess bei der Carbonfaserherstellung bekannt und vielfach untersucht worden. Eine mögliche chemische Struktur der Zyklisierung ist in Abbildung 12 dargestellt, welche in Abhängigkeit der Anzahl an sauerstoffhaltigen Funktionalitäten und der Umsetzung der Nitrilgruppen variiert. Kommerzielle PAN-basierte Precursoren enthalten Comonomere wie bspw. Itaconsäure, Methyl Methacrylat oder Methylacrylat, welche als Initiatoren für die Stabilisierung bei der kommerziellen Carbonfaserherstellung dienen, die Aktivierungsenergie der Zyklisierungsreaktion herabsetzen und einen kontrollierbaren Prozess ermöglichen. [4]

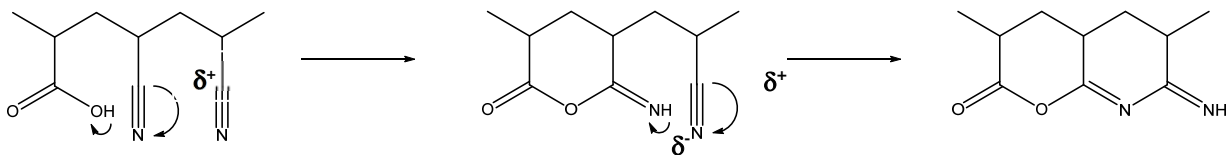


Abbildung 12: Chemische Struktureinheit einer möglichen Zyklisierungsreaktion der Nitrilgruppen bei der alkalischen Behandlung eines PAN-Copolymers mit einer Carbonsäuregruppe [4]

Zyklisierungsreaktionen in PAN-Copolymeren sind ebenfalls bei der alkalischen Hydrolyse beschrieben worden. Die Zyklisierung und Ausbildung konjugierter Doppelbindungen in der Struktur PAN-basierter Materialien gilt bisher als primärer Ansatz für die einsetzende Farbänderung der Fasern von gelb über rot zu braun durch die alkalische Behandlung. Die generierten zyklischen Strukturen seien 1,8-Naphthyridin ähnlich [80], [81]. Eine vielfach verfolgte Hypothese ist die Umwandlung der Nitrilgruppen zu zyklischen Strukturen, welche durch die alkalische Behandlung teilweise weiter zu Carbonsäuregruppen reagieren [62], [80], [82], [83], sodass innerhalb des behandelten Materials zyklische Strukturen geringer Länge, primäre Carbonsäureamide und Carbonsäuregruppen vorliegen.

Farbigkeit von organischen Verbindungen

Organische Verbindungen können, auf Grund ihrer chemischen Konstitution sowie supramolekularen Struktur, farbig erscheinen. Gemäß der Valenzbindungstheorie [84] entsteht der Farbeindruck organischer Verbindungen durch bewegliche Elektronen, welche in Form von konjugierten Doppelbindungssystemen oder als freie Elektronenpaare vorliegen können. Je größer die Ausdehnung des π -Elektronensystems und die resultierende Mesomerie durch die Delokalisierung der Elektronen ausfällt, desto geringer wird die Anregungsenergie zwischen dem HOMO und LUMO Energieniveau, wodurch sich die absorbierten Wellenlängen in den sichtbaren Bereich verschieben. [85]

Hinsichtlich der chemischen Konstitution der Verbindungen sind gemäß der Theorie von Witt aus dem Jahre 1876 [86] für die Entstehung eines Farbeindrucks chromophore und auxochrome Gruppen notwendig. Chromophore stellen chemische Struktureinheiten dar, welche π -Elektronensysteme beinhalten, in entsprechenden sichtbaren Wellenlängenbereichen vom elektronischen Grund- zum angeregten Zustand absorbieren und somit die farbtragende Einheit bilden. Auxochrome bzw. antiauxochrome Gruppen sind Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren, welche mittels mesomerem Effekt, dem +M- bzw. dem -M-Effekt, die Elektronendelokalisierung erhöhen, die Differenz der Energieniveaus reduzieren und somit einen bathochromen Effekt durch die Erhöhung der absorbierten Wellenlänge erreichen. Auxochrome Gruppen besitzen ein freies Elektronenpaar und können bspw. durch $-\text{NH}_2$ oder $-\text{OH}$ repräsentiert werden. Antiauxochrome Gruppen besitzen oftmals Doppel- oder Dreifachbindungen, ziehen Elektronen zu sich und sind bspw. $-\text{C}=\text{O}$ und $-\text{CN}$. Für die beschriebene Wirkungsweise dieser Gruppen müssen sich diese unmittelbar neben den Chromophoren befinden. [84]

Dutt [87] führte als weitere Ursache von Farbigkeit den Einfluss der supramolekularen Struktur an. Demzufolge führen Doppel- bzw. Dreifachbindungen, zyklische Strukturen sowie ungleiche Massenverteilungen von Nachbaratomen zu Spannungen im Molekül, welche seine Steifigkeit erhöhen. Diese Erhöhung und die Steigerung optischer Anisotropie führe zu Schwingungen, welche sich im sichtbaren Frequenzbereich befinden.

3.4.3.4 Vernetzungsreaktionen an Nitrilgruppen

Weitere mögliche Reaktionen während der homogenen und heterogenen alkalischen Behandlung von PAN sind Vernetzungsreaktionen [88], [89]. Die von Schurz et al. [88] angenommenen Azomethin-Vernetzungen in Abbildung 13 (a) würden zwischen den Nitrilgruppen und der Hauptkette eines benachbarten PAN-Moleküls stattfinden und seien eine Ursache der mit der alkalischen Behandlung einhergehenden Unlöslichkeit der Fasern.

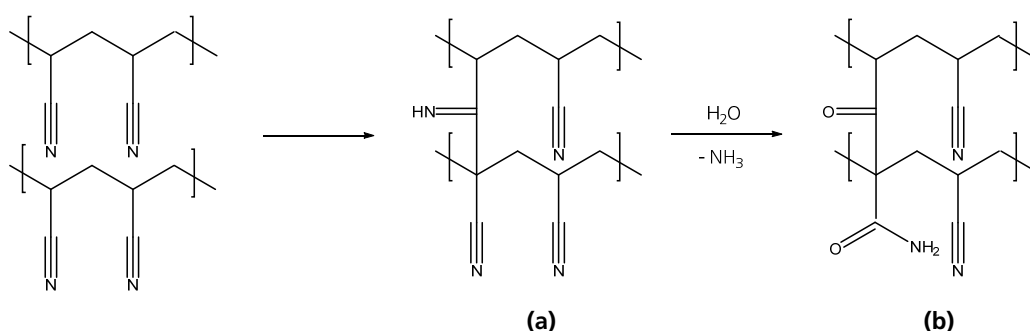


Abbildung 13: Struktur von vernetztem PAN mit (a) Azomethin- [88] und (b) β -Diketon-Vernetzungen [90]

Gemäß [89] würden Vernetzungen der Molekülketten zu einer Deaktivierung der funktionellen Gruppen, wie den Nitrilgruppen, führen und somit parallel ablaufende Prozesse in ihrer Kinetik beeinflussen. Kudryavtsev et al. [90] berichteten ebenfalls von möglichen Vernetzungen, welche bei alkalisch hydrolysiertem PAN in einem Ethanol/Wasser Gemisch bei 60 bis 75 °C unter Verwendung von NaOH zwischen 0,8 und 1,6 % auftreten und über β -Diketon Bindungen in Abbildung 13 (b) verfügen. Auf Grund eines erhöhten Abstandes der Molekülketten beschrieben Grassie et al. [48] hingegen, dass während der Behandlung von PAN unter alkalischen Bedingungen Vernetzungsreaktionen inhibiert werden.

3.5 Kernmagnetische Resonanz (NMR) Spektroskopie

Mittels NMR-Spektroskopie können sowohl chemische als auch supramolekulare Strukturen insbesondere organischer Substanzen aufgeklärt werden. Die NMR-Spektroskopie nutzt die Wechselwirkungen zwischen Atomkernen mit einem Kernspin und magnetischen Feldern. Grundvoraussetzung für die Anwendung der NMR-Spektroskopie ist somit eine Kernspinquantenzahl ungleich Null, welche mit einem Eigendrehimpuls und einem magnetischen Moment einhergeht [91]. Auf Grund der Zusammensetzung organischer Verbindungen, werden sie primär hinsichtlich der Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne ^1H und ^{13}C untersucht, weshalb im Folgenden nur auf diese und Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne eingegangen wird. Im thermischen Gleichgewicht mitteln sich die Orientierungen der Kerndipole aus. Die Einführung der Probe in ein starkes externes Magnetfeld erzeugt eine Richtungsquantelung der Kerndipole gemäß dem Zeeman-Effekt. Die Zeeman-Aufspaltung erfolgt in zwei diskrete Energiezustände entsprechend der möglichen Magnetquantenzahlen m ($\Delta m = \pm 1$, $m = \frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) mit einem Besetzungszahlunterschied gemäß der Boltzmann-Verteilung in Gleichung (8), wobei sich die Kerndipole antiparallel und mit einem energetisch geringeren Zustand parallel unter der Ausbildung einer makroskopischen Magnetisierung M_z entlang des externen Magnetfeldes in z-Richtung wie in Abbildung 14 orientieren können. Die einzelnen Kerndipole präzedieren mit ihrer Larmorfrequenz ν_0 bzw. ω_0 .

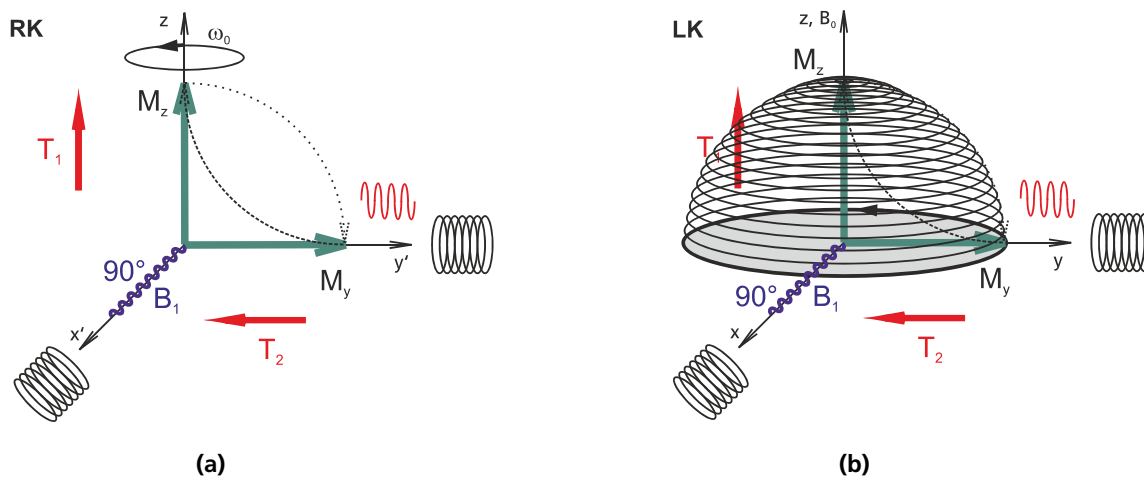


Abbildung 14: Änderung der makroskopischen Magnetisierung M_z bei Einstrahlung eines 90° RF-Pulses B_1 in eine Quermagnetisierung M_y , (a) im rotierenden Koordinatensystem (RK) und (b) im Laborkoordinatensystem (LK)

Standard-NMR-Pulsfolgen bestehen im Wesentlichen aus der Einstrahlung eines 90° -Hochfrequenzpulses und aus der Detektion der in den Gleichgewichtszustand relaxierenden makroskopischen Magnetisierung. Das resonante Magnetfeld wird in x-Richtung unter der Larmorbedingung in Gleichung (9) eingestrahlt. Durch die Überführung vom Laborkoordinatensystem in ein mit der Larmorfrequenz rotierendes Koordinatensystem resultiert ein reduziertes Magnetfeld in z-Richtung, welches mit dem in x-Richtung eingestrahlenen, ein effektives Magnetfeld erzeugt. Innerhalb des rotierenden Koordinatensystems sind die

Kerndipole stationär und werden mittels des 90°-Pulses entlang der y-Richtung zu einer makroskopischen Magnetisierung M_y ausgelenkt. Die Einstrahlung des 90°-Pulses bewirkt eine Gleichbesetzung der beiden Energieniveaus und in der x-y-Ebene des Laborkoordinatensystems in Phase präzedierende Kerndipole. Nach dem Abschalten des Pulses finden longitudinale und transversale Relaxationsprozesse statt, durch welche der Gleichgewichtszustand M_z wieder erreicht wird. Die Gleichbesetzung der Energiezustände kehrt mit der Relaxationszeit T_1 als Spin-Gitter-Relaxation in den Gleichgewichtszustand zurück. Die Aufhebung der Kohärenz der Kerndipolpräzession wird als transversale Relaxation bezeichnet. Durch Magnetfeldinhomogenitäten besitzen chemisch äquivalente Kerne geringfügig differierende Larmorfrequenzen und dephasieren. Dieser entropische Prozess der Dephasierung bezeichnet die Spin-Spin-Relaxation in der x-y-Ebene mit der Relaxationszeit T_2 . Die transversale Relaxation der Magnetisierung induziert ein Signal in der Detektorspule und beeinflusst die Linienbreite der NMR-Signale. Mittels Fourier-Transformation werden die Zeit- in Frequenzsignale überführt und als chemische Verschiebung in ppm aufgetragen. [91]

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-\Delta E/k_B T} \approx 1 - \frac{\gamma B_0 \hbar}{2\pi k_B T} = 0,99994 \text{ für } 400 \text{ MHz und } ^1\text{H-Kerne bei RT} \quad (8)$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (9)$$

Im Wesentlichen können die aus den Spinwechselwirkungen generierten Energiebeiträge in Form des Gesamt-Hamilton-Operators H_{ges} gemäß der Gleichung (10) in externe und interne Beiträge zusammengefasst werden [92].

$$H_{ges} = H_{ext} + H_{int} = (H_Z + H_{RF}) + (H_{CS} + H_J + H_{DD} + H_Q) \quad (10)$$

Die externen Beiträge beinhalten die energetischen Anteile der Zeeman-Aufspaltung H_Z sowie die Wechselwirkung mit dem eingestrahlten Hochfrequenzpuls H_{RF} . Wesentliche Energiebeiträge der internen Kopplungen werden durch die magnetische Ent- bzw. Abschirmung der Kerne H_{CS} infolge der Interaktion mit der Elektronenhülle, durch die indirekten Spin-Spin-Kopplungen H_J über die Bindungselektronen, durch die dipolaren Kopplungen H_{DD} über die räumliche Anordnung und durch die quadrupolare Kopplung H_Q im Falle vorhandener Atomkerne mit einem Spin von größer $\frac{1}{2}$, generiert. Da in dieser Arbeit keine Kerne mit Kernspinquanzenzahl $> \frac{1}{2}$ untersucht werden, werden die quadrupolaren Wechselwirkungen nicht weiter betrachtet. In Abhängigkeit des Aggregatzustandes bzw. der Viskosität und des Molekulargewichtes liefern die verschiedenen Kopplungen unterschiedlich hohe Energiebeiträge.

Sowohl in Flüssigkeiten als auch Festkörpern sind die externen Wechselwirkungen mit dem starken äußeren Magnetfeld und den eingestrahlten Radiofrequenzpulsen von Bedeutung. Unterschiede ergeben sich innerhalb der internen Wechselwirkungen, welche in Flüssigkeiten und Festkörpern in unterschiedlichem Maße auftreten.

3.5.1 NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten spielen neben den externen Wechselwirkungen jene der chemischen Verschiebung und der skalaren Kopplung eine wesentliche Rolle. Die Spinwechselwirkungen der chemischen Verschiebung resultieren durch unterschiedliche elektronische Umgebungen der entsprechenden Kerne. In Abhängigkeit der Nachbarkerne sowie -bindungen ändert sich die elektronische Umgebung und kann zur Abschirmung bzw. Entschirmung des externen Magnetfeldes führen. Nachbarkerne mit einer hohen Elektronegativität bewirken eine statistische Umverteilung der Elektronenlokalisierung und eine Entschirmung, was zu einer höheren Larmorfrequenz führt. Die zur chemischen Verschiebung führenden Energiebeiträge besitzen

anisotrope und isotrope Anteile. In Flüssigkeiten bzw. Substanzen geringer Viskosität wird ausschließlich der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung σ_{iso} bestimmt. Der Anisotropieparameter δ_{CS} in Gleichung (11), welcher die Stärke dieser Wechselwirkung beschreibt, strebt durch die hohe Beweglichkeit der Moleküle und der dadurch bedingten isotropen Orientierung der funktionellen Gruppen zum externen Magnetfeld gegen Null. Es verbleibt der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung anhand welchem in den NMR-Spektren auf die funktionellen Gruppen der entsprechenden Kerne geschlossen werden kann. Neben den Wechselwirkungen der chemischen Verschiebung sind in Flüssigkeiten die skalaren Kopplungen von Bedeutung, die zu einer Feinstruktur der Spektren führen. In Abhängigkeit der Spinquantenzahl der gemessenen Kerne und der Anzahl an homonuklearen vicinal gebundenen Nachbarkernen, ist eine Aufspaltung der Signale entsprechend der möglichen Kopplungen der unterschiedlichen Spinausrichtungen (up/down) zu erkennen. Über die skalaren Kopplungen liefert die Multiplizität der Signale Informationen über die Anzahl solch gebundener Nachbarkerne. [91]

3.5.1.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen an PAN und PAN-Copolymeren

Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung kann die Art und Anzahl an Comonomeren sowie deren Anteil ermittelt werden. Ein Beispiel eines ^1H -NMR-Spektrums eines PAN-basierten Copolymers mit 5 mol% Methylacrylat (MA) ist in Abbildung 15 (a) dargestellt [93]. Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie können weiterreichende Informationen über PAN-basierte Polymere wie beispielsweise die Taktizität gewonnen werden. Am Beispiel des Homopolymers von PAN ist gemäß Balard et al. [94] das ^{13}C -NMR-Spektrum im Bereich der Hauptkettensignale in Abbildung 15 (b) dargestellt.

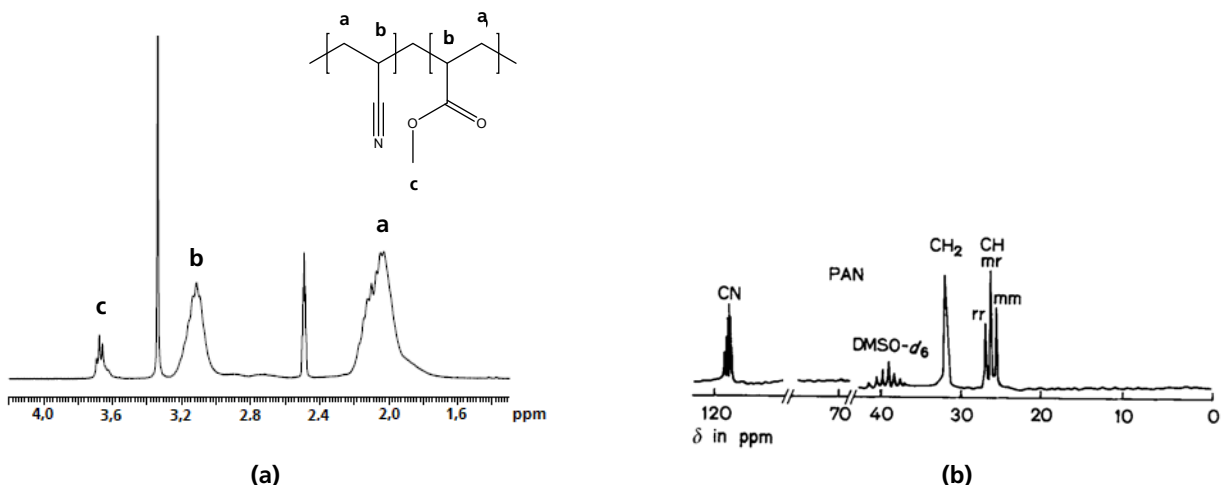


Abbildung 15: (a) ^1H -NMR-Spektrum von PAN-co-MA (95/5 mol%) [93] und (b) ^{13}C -NMR-Spektrum eines PAN-Homopolymers zur Bestimmung der Taktizität [94]; gemessen in $\text{DMSO-}d_6$

In Abbildung 15 zeigt insbesondere das Methingruppensignal ein Aufspaltungsmuster durch verschiedenen auftretende chemische Umgebungen infolge von Nachbargruppeneffekten. Auf Grund sterischer Änderungen im Molekül durch die verschiedene Anordnung der Nitrilgruppen zueinander entstehen verschiedene elektronische Umgebungen, welche das externe Magnetfeld in unterschiedlichem Maße abschirmen und sich somit verschiedene chemische Verschiebungen ergeben. In Abhängigkeit auftretender Hetero-, Syndio- oder Isotaktizität ergeben sich in Abhängigkeit der erzielten Auflösung drei Signale, anhand welcher die primäre Taktizität des Materials eingeschätzt werden kann. Im Abschnitt 3.1.1 wurde auf die von Udakhe et al. [28] angenommene Ataktizität von PAN mit einem Verhältnis des hetero- (mr)/ syndio- (rr)/ isotaktischen (mm) Anteils von 50 % / 25 % / 25 % eingegangen. Balard et al. [94] erhielten ein Verhältnis von 48 % / 21 % / 31 %, was in guter Übereinstimmung mit 6 % Differenz zu den von Udakhe et al. 34 Jahre später ermittelten Werten ist.

3.5.2 NMR-Spektroskopie an Festkörpern

In Festkörpern treten neben den externen Wechselwirkungen jene der chemischen Verschiebung, der skalaren und der dipolaren Kopplungen auf. Im Vergleich zu Flüssigkeiten ist die molekulare Beweglichkeit in Festkörpern durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie dipolare oder Wasserstoffbrückenbindungen im glasartigen und kristallinen Zustand, eingeschränkt. Diese Eigenschaft beeinflusst die Energiebeiträge der Spinwechselwirkungen und die zu messende chemische Verschiebung. Der interne Beitrag zur chemischen Verschiebung besitzt gemäß Gleichung (11) [95] neben der isotropen σ_{iso} ebenfalls eine anisotrope Komponente.

$$H_{CS} \sim \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [(3 \cos^2\theta - 1) - \eta_{CS} \sin^2\theta \cos(2\varphi)] \quad (11)$$

Auf Grund der starren und unterschiedlichen Anordnungen und Orientierungen der funktionellen Gruppen im Festkörper zum externen Magnetfeld resultieren unterschiedliche Abschirmungen bzw. Entschirmungen. Die verschiedenen elektronischen Umgebungen führen zu einer Vielzahl an chemischen Verschiebungen, welche mehrere, sich überlagernde NMR-Signale einer funktionellen Gruppe mit einem Bereich von mehreren kHz erzeugen können. Die Abweichung zum axialsymmetrischen Anteil der chemischen Verschiebung wird durch den Asymmetrieparameter η_{CS} beschrieben. Die in den Gleichungen verwendeten Winkel θ und φ bezeichnen den Polar- und Azimutwinkel des Magnetfeldes im rotierenden Koordinatensystem.

Die homo- und heteronuklearen dipolaren Kopplungen werden durch räumliche Wechselwirkungen erzeugt, welche gemäß Gleichung (12) [95] eine Abhängigkeit der Kernabstände von $1/d^3$ aufweisen.

$$H_{DD} \sim (3 \cos^2\theta - 1) / d^3 \quad (12)$$

Solche Wechselwirkungen mitteln sich in Flüssigkeiten aus und führen in Festkörpern zur Verbreiterung der Signale. Skalare Kopplungen sind, im Vergleich zu den genannten anderen Wechselwirkungen im Festkörper, gering, sodass sie oftmals nicht aufgelöst werden können. Auf Grund der Vielzahl an Wechselwirkungen in Festkörpern, die zur Verbreiterung der Signale und infolge dessen zur Reduzierung der Intensität in NMR-Spektren führen, wurden für die Festkörper-NMR-Spektroskopie spezielle Probenanordnungen und Pulsfolgen entwickelt. Weitere Herausforderungen ergeben sich bei der Messung von ^{13}C -Kernen mit einer natürlichen Häufigkeit von 1,1 % [96] sowie langen Relaxationszeiten, welche zu langen Messzeiten von mehreren Stunden bis Tagen führen.

Insbesondere die Anisotropie der chemischen Verschiebung kann durch eine geeignete Probenanordnung in hohem Maße reduziert werden. Hierzu findet das magic angle spinning (MAS) Anwendung, indem die Probe im magischen Winkel von $54,7^\circ$ und einer Probenrotationsfrequenz von mehreren kHz rotiert wird. Mittels MAS-Methode werden die winkelabhängigen heteronuklearen, anisotropen Terme der chemischen Verschiebung der Gleichung (11) und der dipolaren Kopplung der Gleichung (12) eliminiert und zu Signalen geringerer Halbwertsbreite unter Erhöhung der Intensität überführt. Um die Messzeit zu verkürzen und das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) zu erhöhen, erfolgt ein Polarisationstransfer der ^1H - auf die ^{13}C -Kerne. Hierzu wird die Kreuzpolarisation (CP, cross polarization) angewendet. Durch die um den Faktor der gyromagnetischen Verhältnisse beider Kerne $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}}$ höhere Differenz der Energieniveaus der Protonen führt die Anwendung der energieerhaltenden Hartmann-Hahn-Bedingung in Gleichung (13) [92] zu einer Intensitätserhöhung. Infolge des Magnetisierungstransfers kann eine Verkürzung der Messzeit durch die Reduzierung der longitudinalen Relaxationszeit der ^{13}C - auf jene der ^1H -Kerne realisiert werden.

$$\gamma_{\text{H}} B_{\text{H}} = \gamma_{\text{C}} B_{\text{C}} \quad (13)$$

Zur weiteren Intensitätserhöhung werden heteronukleare dipolare Kopplungen zwischen den ^{13}C - und ^1H -Kernen durch eine Hochleistungsentkopplung während der Detektion des Signals eliminiert.

Ein Vorteil der Sensitivität der Festkörper-NMR-Spektroskopie auf die Anisotropie ist die Detektion dieser in Form von kristallinen und amorphen Signalen bzw. von Molekülen oder Molekülgruppen verschiedener Beweglichkeit.

3.5.2.1 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen an stabilisierten PAN-basierten Fasern

Festkörper-NMR-Untersuchungen an PAN-basierten Materialsystemen thematisieren zumeist den chemisch strukturellen Übergang einer Precursor- zu einer stabilisierten Faser. Mittels des Standard-Messverfahrens CP/MAS wurden vielfach PAN-basierte Precursoren untersucht. Anhand von zwei Beispielen wird die strukturelle Änderung von PAN mittels Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen infolge der thermischen Behandlung bei der Carbonfaserherstellung aufgezeigt. Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren stabilisierter PAN-co-MA und PAN-co-ITA Fasern bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 16 dargestellt [97], [98].

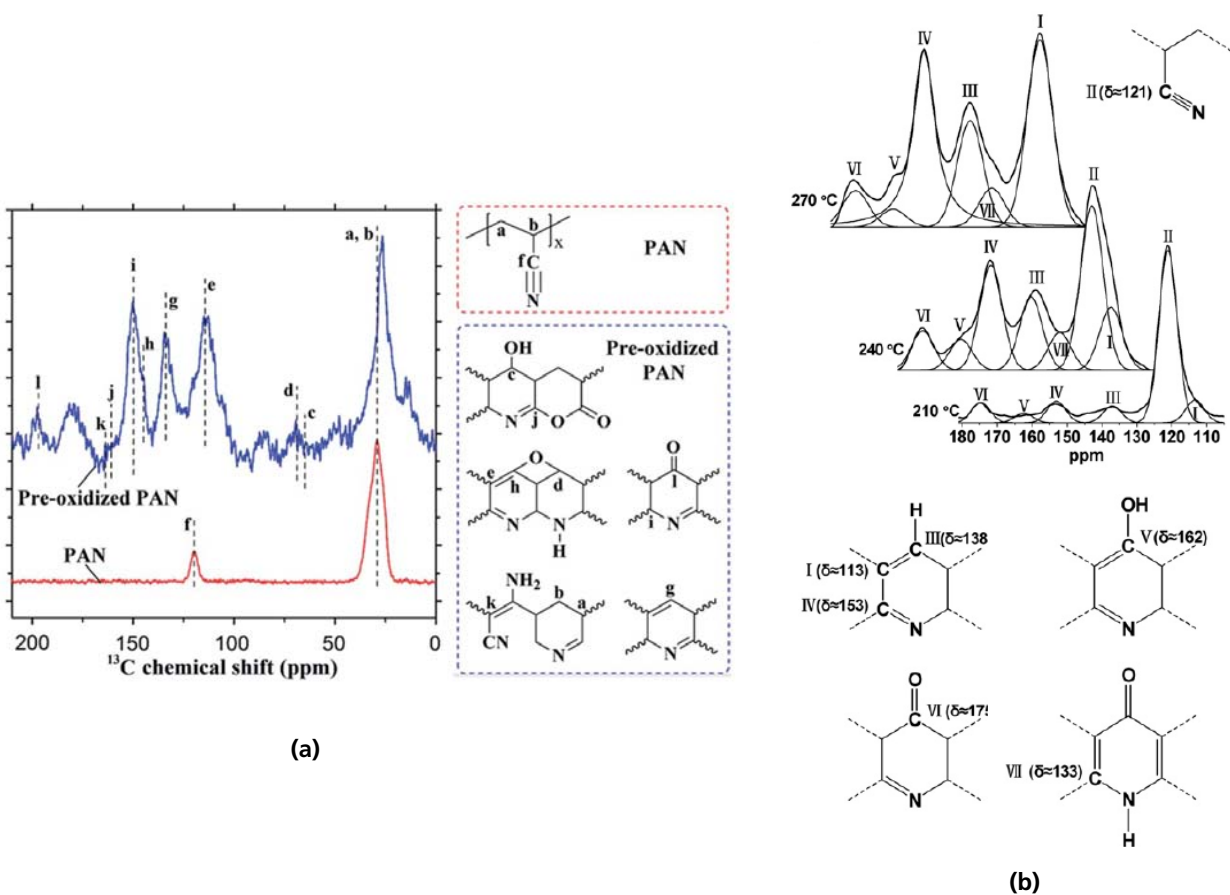


Abbildung 16: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von (a) bei 320 °C stabilisierten PAN-co-MA (99/1 mol%) Fasern [98] und (b) von PAN-co-ITA (99/1 wt%) bei 210, 240 und 270 °C für 40 min stabilisierten Fasern [97]

In der Abbildung 16 (a) ist das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum eines PAN-co-MA-Precursors mit 1 mol% MA und der mit einer Heizrate von 5 K/min kontinuierlich von 60 auf 320 °C unter Luft-Atmosphäre behandelten Faser zu erkennen. Das Spektrum der Precursorfaser zeigt bei 28,4 ppm eine Überlagerung der Hauptkettensignale der Kohlenstoffkerne der Methin- und der Methylengruppe und bei 119,6 ppm das Nitrilgruppensignal. Auf Grund der verwendeten Probenrotation von 13 kHz, sind keine Rotationsseitenbanden und ausschließlich die isotropen chemischen Verschiebungen zu erkennen. Die thermische Behandlung der Faser bei 320 °C ergibt signifikante Änderungen des ^{13}C -CP/MAS-NMR-

Spektrums im Vergleich zur Precursorfaser. Die primär ablaufenden Reaktionen finden an den Nitrilgruppen statt und beinhalten ebenfalls Änderungen der chemischen Umgebungen durch neu gebildete funktionelle Gruppen. Die von Zhao et al. [98] mittels NMR- und FTIR-Spektren detektierten, angenommenen Reaktionen und neuen funktionellen Gruppen beinhalten oxidierende Reaktionen unter der Bildung von Hydroxylgruppen bei 69,7 ppm, Carbonylgruppen bei 196,4 ppm sowie die Bildung von heteroaromatischen Strukturen bei 150,2 ppm und 162,4 ppm durch eine beginnende Zyklisierung und das Auftreten von Doppelbindungen in der Hauptkette bei 112,8 ppm und 134,3 ppm durch eine beginnende Dehydrogenierung. Mittels der FTIR- und NMR-Analysen wurde die Reihenfolge dieser Reaktionen unter den verwendeten Bedingungen evaluiert. Während des Aufheizens von 69 auf 223 °C war eine durch die Säuregruppe des Comonomers MA initiierte Zyklisierung zu beobachten, welche sich bei weiterem Aufheizen auf 309 °C fortsetzte und eine teilweise Bildung von Doppelbindungen in den zyklischen Sequenzen bewirkt. Folglich kommt es zur Oxidation und zur Ausbildung von Hydroxylgruppen an der Hauptkette, welche im Folgenden durch die Abspaltung von Wasser teilweise zu Carbonyl- und Epoxygruppen reagieren. Ausgehend von gebildeten zyklischen Strukturen unter oxidativen Bedingungen folgt die weitere Zyklisierung an den bereits gebildeten Ringstrukturen. Schlussendlich erhöht sich die Anzahl an Doppelbindungen in der Hauptkette infolge der Dehydrogenierung und es bilden sich heteroaromatische Strukturen.

Ähnliche strukturelle Änderungen wurden von Xue et al. [97] mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie gemäß der Abbildung 16 (b) ermittelt, wobei ein PAN-co-ITA-Precursor mit 1 wt% Itaconsäure (ITA) verwendet wurde. Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wurden mittels Deconvolution in ihre einzelnen Signale zerlegt, um in Kombination mit den FTIR-Spektren die Beiträge der Signaländerungen den verschiedenen Reaktionen der Oxidation, der Zyklisierung und der Dehydrogenierung zuzuordnen. Unterschiede zu den von Zhao et al. [98] bestimmten Reaktionsverläufen ergeben sich in der Reihenfolge der Reaktionen. Gemäß Xue et al. [97] finde bei geringen Stabilisierungstemperaturen zunächst die Zyklisierung der Nitrilgruppen, im Anschluss die Dehydrogenierung und bei hohen Stabilisierungstemperaturen eine Oxidation statt. Gemeinsamkeiten ergeben sich in der Annahme, dass die Zyklisierung bei geringen Stabilisierungstemperaturen die weitestgehend erste Reaktion darstellt. Unterschiede im weiteren Verlauf können sich aus verschiedenen Temperaturregimen und verwendeten Precursoren ergeben, wobei die konkreten Strukturänderungen in Abhängigkeit der Stabilisierungsparameter noch nicht eindeutig geklärt sind und nur einzelne, wahrscheinlich auftretende funktionelle Gruppen bekannt sind.

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Verwendete Materialien

Zur Verfügung standen ein für die Carbonfaserherstellung kommerzieller PAN- sowie ein neuartiger, am Fraunhofer IAP entwickelter, schmelzspinnbarer PAN-co-MEA-Precursor. Der kommerzielle PAN-Precursor dient als Referenzfaser während der Materialcharakterisierung des PAN-co-MEA-Precursors.

Prästabilisierung

Für die Prästabilisierungsversuche wurde ein am Fraunhofer IAP aus Acrylnitril als Erstkomponente und etwa 10 mol% 2-Methoxyethylacrylat (MEA) als Zweitkomponente synthetisierter PAN-co-MEA-Precursor aus der Emulsionspolymerisation [7], [20], [21] verwendet. Im Anschluss an die Synthese erfolgte die Entgasung des als Pulver vorliegenden Materials im Extruder. Das über Nacht getrocknete Granulat wurde mit einer Schmelzspinnanlage im Pilotmaßstab (Fa. Fourné) versponnen. Die mit einer Fördermenge von 26,4 cm³/min und unter Verwendung einer 70-Lochdüse (Kapillardurchmesser 200 µm) bei 215 °C extrudierten Filamente wurden hierzu mittels Galetten mit einem Düsenverzug von 75 und einem Reckfaktor von 1,1 gereckt. Das Multifilamentgarn wurde anschließend auf 140 Filamente gefacht und mit Heißwasser bei 90 °C und einem Reckfaktor von Zwei nachbehandelt.

Stabilisierung

Der für die Stabilisierungsversuche zur Verfügung stehende PAN-co-MEA-Precursor wurde ebenfalls am Fraunhofer IAP synthetisiert [7], [20], [21]. Dieser PAN-co-MEA-Precursor wurde unter Erzielung der gleichen chemischen Struktur und des gleichen Comonomeranteils mit einer höheren Molmasse hergestellt und wird im Folgenden als PAN-co-MEA-2-Precursor bezeichnet. Für die Prästabilisierung wurde das Multifilamentgarn ebenfalls zweimal gefacht und mit einem Reckfaktor von Zwei heißwassergereckt.

4.2 Prästabilisierung schmelzgesponnener PAN-co-MEA-Precursoren

Die Prästabilisierung ist ein eigenständiger Prozessschritt zur Überführung thermoplastisch verformbaren Fasermaterials in unschmelzbare Fasern für weiterführende thermische Beanspruchungen, welcher im Labormaßstab untersucht wurde. Hierzu wurde das PAN-co-MEA-Multifilamentgarn auf eine Länge von 5 m zugeschnitten und ohne Faserspannung in das mittels Wasserbad temperierte Reaktionsmedium gegeben. Die Temperaturüberprüfung erfolgte direkt an der Faser mittels Temperaturfühler. Die Prästabilisierung wurde bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des Reaktionsmediums, verschiedenen Temperaturen sowie Reaktionszeiten durchgeführt. Das Reaktionsmedium bestand aus einer KOH-Lösung und DMSO mit einem Gesamtvolumen von 400 ml. Der schematische Versuchsaufbau der Prästabilisierung ist in Abbildung 17 dargestellt.

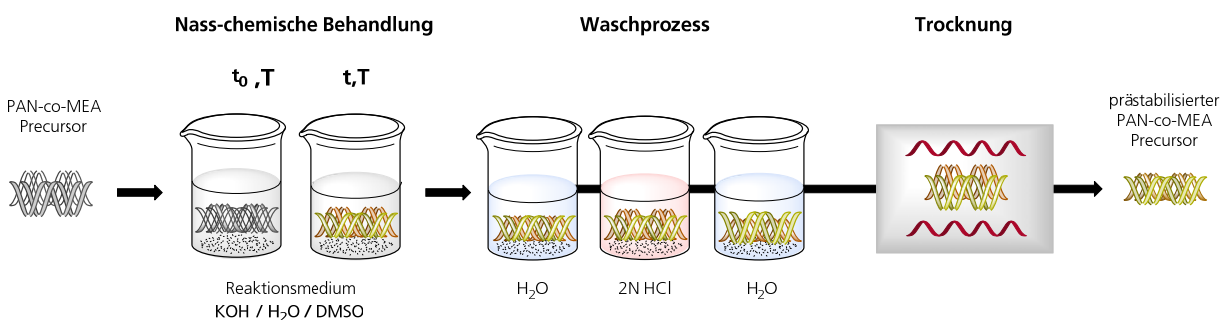


Abbildung 17: Schematischer Versuchsaufbau der Prästabilisierung

Im Anschluss an die nasschemische Behandlung fand der mit drei Waschbädern realisierte Waschprozess statt. Zunächst wurde die behandelte Faser für 10 s bei RT in destilliertem Wasser, dann für 10 s bei RT in 2 M HCl und für 10 s bei RT in destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden die Fasern zur Trocknung bei 60 °C über Nacht im Trockenschrank gelagert.

4.2.1 Vorversuche zur Mischbarkeit von KOH-Lösung/DMSO und Auswahl finaler Parameter

Für die Untersuchungen wurden zunächst geeignete Zusammensetzungen des Reaktionsmediums evaluiert, indem Mischungen aus KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen von 1 bis 10 M in 1 M Intervallen und DMSO zu verschiedenen Volumenanteilen von 10 vol% bis 90 vol% in 10 vol% Intervallen mit einem Gesamtvolumen von 40 ml hergestellt wurden. Die evaluierten Mischungslücken des Zweikomponentensystems limitieren die realisierbaren Zusammensetzungen des Reaktionsmediums. In Abbildung 18 ist die Mischbarkeit von DMSO und KOH-Lösung bei verschiedenen KOH-Konzentrationen und DMSO-Volumenanteilen, sowie die ausgewählten Kombinationen (x) aufgezeigt, wobei die Schnittpunkte der Gitternetzlinien die evaluierten Intervallkombinationen darstellen.

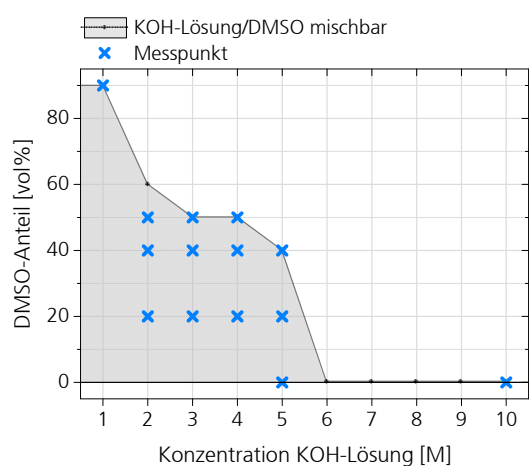


Abbildung 18: Mischbarkeit von DMSO und KOH-Lösung bei RT und die als Messpunkt markierten verwendeten Kombinationen des Reaktionsmediums

Tabelle 1: Parametereinstellungen der Prästabilisierung

c_{KOH} ($c_{\text{KOH, ges}}$) [M]	DMSO-Anteil [vol%]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
5	0	40 / 50 / 60	5 / 10 / 20 / 30
10	0	60	5 / 10 / 20 / 30
1 (0,1)	90	RT	2 / 5 / 10 *
2 (1,2) / 3 (1,5) / 4 (2)	50	40 / 50 / 60	2 / 5 / 10 *
2 (1,2) / 3 (1,8) / 4 (2,4) / 5 (3)	40	40 / 50 / 60	2 / 5 / 10 *
2 (1,6) / 3 (2,4) / 4 (3,2) / 5 (4)	20	40 / 50 / 60	2 / 5 / 10 *
$c_{\text{KOH ges}}=2$	20 / 30 / 40 / 50	60	2 / 5 / 10
4 (2)	50	45 / 55 / 63 / 67	2 / 5 / 10

* zusätzliche Prästabilisierungszeiten

Die für die Prästabilisierung verwendete KOH-Konzentration der Lösung betrug 2, 3, 4 und 5 M. Da sich bei einer 5 M KOH-Lösung und 50 vol% DMSO bei Raumtemperatur (RT) die Phasen trennten, wurde diese Kombination nicht verwendet. Es wurden primär drei unterschiedliche Volumenanteile an DMSO von 50, 40 und 20 vol% und Temperaturen von 40, 50 und 60 °C realisiert. Auf Grund der Verdunstung des Wassers in der KOH-Lösung, wurde 60 °C als maximale Temperatur ausgewählt, da bei höheren Temperaturen keine konstante KOH-Konzentration und Prozessführung gewährleistet werden konnte. Während der Prästabilisierung wurde die KOH-Konzentration mittels Säure-Base-Titration an einer 25 ml Bürette mit Bromthymolblau und einer 0,1 bzw. 0,5 M HCl Maßlösung überprüft. Die Reaktionszeiten variierten je nach Zusammensetzung des Reaktionsmediums in verschiedenen Intervallen bis zu einer maximalen Zeit von 30 min, da diese maximale Reaktionszeit im industriellen Maßstab bereits unwirtschaftlich wäre. Für vergleichende Untersuchungen innerhalb verschiedener Parametersätze wurden bei allen Proben Reaktionszeiten von 2, 5 und 10 min verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Parametereinstellungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

4.2.2 Prästabilisierung der PAN-co-MEA-2-Precursoren für die Stabilisierung

Die Prästabilisierung des für die Stabilisierungsuntersuchungen verwendeten PAN-co-MEA-2-Precursors fand in einem kontinuierlichen Scale-up Versuch im Technikumsmaßstab statt. Das Reaktionsmedium bestand zu 50 vol% aus einer 4,5 M KOH-Lösung und zu 50 vol% aus DMSO. Das Reaktionsmedium befand sich in einem etwa 1,5 m langem Bad, durch welches das Multifilamentgarn mittels Galetten geführt und die erste Galette mit der zweifachen Geschwindigkeit der letzten Galette am Prästabilisierungsbad betrieben wurde. Der PAN-co-MEA-2-Precursor wurde bei einer Temperatur des Reaktionsmediums von 63 °C für 50 s prästabilisiert. Im Anschluss wurde das Multifilamentgarn über eine Galettenführung bei 60 °C mit destilliertem Wasser gewaschen, bevor es auf Walzen getrocknet und final aufgewickelt wurde.

4.3 Stabilisierung prästabilisierter PAN-co-MEA-2-Precursoren

Die Stabilisierungsuntersuchungen wurden an dem im kontinuierlichen Prozess im Technikumsmaßstab prästabilisierten PAN-co-MEA-2-Precursor am Fraunhofer IAP durchgeführt. Für die kontinuierliche Stabilisierung standen zwei Öfen mit insgesamt sechs Temperaturzonen zur Verfügung. Der erste Stabilisierungsöfen dient dem Aufbau des finalen Temperaturbereichs. Der zweite Ofen kann mit einem konstanten Temperaturprofil und variablen Heizzonen unter angelegter Faserdehnung mittels Galettenfadenführung betrieben werden. Das prästabilisierte Multifilamentgarn gelangt über eine Galette in den ersten Ofen, in welchem das Temperaturprofil der ersten drei Heizzonen entsprechend dem finalen Temperaturbereich bei Luft-Atmosphäre angepasst wird. Über weitere Galettenkonfigurationen gelangt es in den zweiten Stabilisierungsöfen, welcher mit drei Heizzonen den finalen Temperaturbereich bei variabler Einstellung der Atmosphäre von Luft bzw. Stickstoff (N₂) umsetzt. In diesem Temperaturbereich besteht die Möglichkeit, das Filament über verschieden eingestellte Galettengeschwindigkeiten zu dehnen und die Stabilisierung unter Spannung durchzuführen. Über weitere Galetteneinheiten wird das stabilisierte Filament aufgewickelt. Variierte Parameter des Stabilisierungsprozesses werden primär über die in dem zweiten Ofen verwendete Temperatur, Zeit und Faserspannung realisiert. Die ausgewählten Parametereinstellungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parametereinstellungen der Stabilisierung

<i>Zeit [min]</i>	<i>Temperatur [°C]</i>	<i>Faserspannung [%]</i>	<i>Atmosphäre</i>
21 / 28 / 45	210	0	N ₂
8 / 15	250	100	Luft
23	210	0 / 30	Luft
22	210	0	Luft / N ₂
12	230 / 240 / 250	30	Luft
10	275 / 300 / 325	100	Luft
	350 / 400 / 500		N ₂

4.4 Materialcharakterisierung

4.4.1 Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie

Für die Flüssigkeits-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden 5,5 mg des PAN-co-MEA-Probenmaterials in 0,8 ml DMSO- d_6 gelöst und in 5 mm-NMR-Probenröhrchen überführt, wobei 5,5 mg dieser Probenmenge der initialen Löslichkeitsgrenze des PAN-co-MEA-Precursors von etwa 5 % entsprechen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen fanden an einem Unity INOVA500 NMR-Spektrometer (Fa. Varian Inc.) bei Raumtemperatur und einer Messfrequenz von 499,80 MHz (^1H) bzw. 125,69 MHz (^{13}C) statt. Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mittels des Entkopplungsmodus 'inverse gated decoupling' gemessen, um quantitative Messbedingungen zu generieren. Die Lösungsmittelsignale dienten der Referenzierung.

Der Comonomeranteil der PAN-co-MEA-Fasern wurde aus den ^1H -NMR-Spektren mittels Doppelbestimmung ermittelt, um Unsicherheiten innerhalb des Probenmaterials und der Methodik zu berücksichtigen. Zur Auswertung diente das Methylensignal der Hauptkette im Bereich von 1,6 bis 2,3 ppm, welches auf 200 normiert wurde, und die Signale der sauerstoffgebundenen Methylensignale der Seitenkette des Comonomers im Bereich von 4,22 bis 4,28 ppm und bei 3,58 ppm. Unter der gewählten Normierung des Hauptkettensignals kann der prozentuale molare Anteil des Comonomers direkt aus der durch vier dividierten Summe der Integrale der Methylen-Comonomersignale ermittelt werden.

4.4.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Für die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das Probenmaterial weitestgehend isotrop in 5 mm Rotoren überführt. Die ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen fanden an einem Unity INOVA400 NMR-Spektrometer (Fa. Varian Inc.) bei Raumtemperatur statt. Für die Untersuchungen wurde eine für Festkörper charakteristische Standardpulsfolge mit Kreuzpolarisation (CP) und einer Probenanordnung unter magic angle spinning (MAS) Bedingung mit einer Probenrotationsfrequenz von 7 kHz verwendet. Die Messfrequenz der ^{13}C -Kerne betrug 100,57 MHz mit einer kontinuierlichen Protonenentkopplung. Adamantan diente als externer Standard.

4.4.2.1 Bestimmung des Comonomeranteils an Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure

Mittels der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen wurden die PAN-co-MEA-Fasern insbesondere hinsichtlich der Änderung der Nitril- und der Carboxylgruppen untersucht. Zur Abschätzung der Anteile an primärem Carbonsäureamid und Carbonsäuren als Substituenten, wurden die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Homopolymere PAM, PAN und PAA als Modellsubstanzen genutzt. Um eine Abhängigkeit zwischen der Spektrenintensität I und des Integrals A des Hauptkettensignals für eine geeignete Normierung von I zu ermitteln, wurden verschiedene molare Anteile von Polyethylenglycol (PEG) als interner Standard zu den Modellsubstanzen gegeben. PEG erwies sich als geeignet, da es nur ein ^{13}C -Signal aufweist und dieses sich nicht mit Signalen der drei Homopolymere überlagert. Um die Intensität des Hauptkettensignals des sich überlagernden Methylen- und Methinsignals mit den Integralen zu korrelieren, wurden drei bis vier physikalische Polymermischungen aus PEG mit jeweils PAN, PAM und PAA hergestellt. Aus den entsprechenden ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wurden unter konstanter Normierung der Intensität und des Integrals des PEG-Signals bei 69,1 ppm, die Intensität und das Integral der Modellsubstanzen ermittelt, welche in der Abbildung 19 (a) und an exemplarisch ausgewählten ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren in Abbildung 19 (b) dargestellt sind.

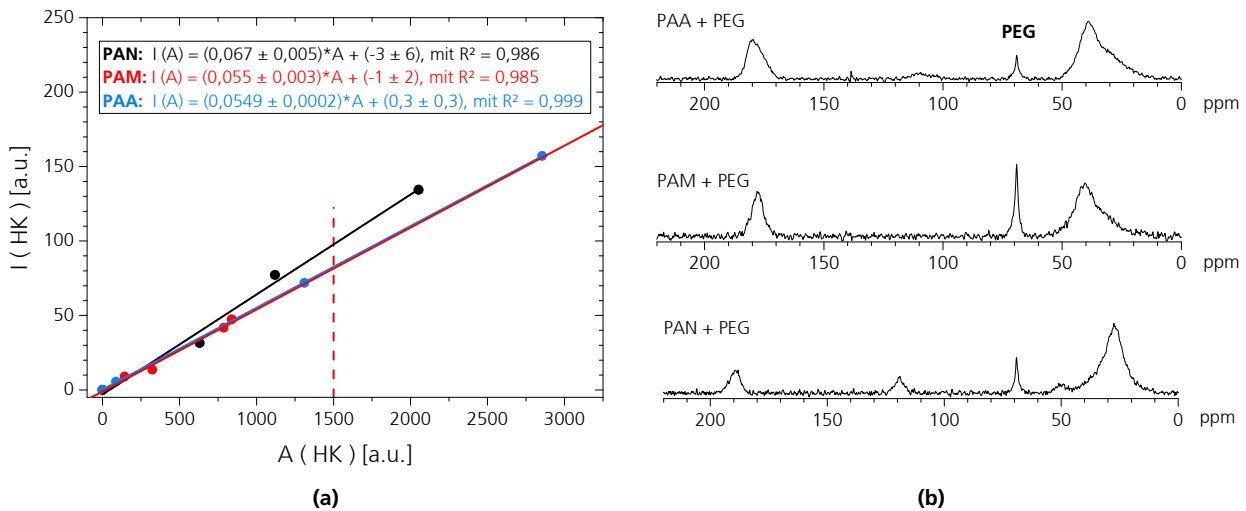


Abbildung 19: (a) Intensität des Hauptkettensignals $I(HK)$ der Homopolymere als Funktion des Hauptkettensignals $A(HK)$ und (b) ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen von PAN, PAM und PAA mit PEG

In erster Näherung kann die Intensität in Abhängigkeit des Integrals linear angepasst werden. Mit einer roten gestrichelten Vertikalen ist das verwendete gleiche Integral des Hauptkettensignals gekennzeichnet, sodass für die anzuwendende Spektrenaddition die markierten Intensitäten der Modellsubstanzen eingestellt wurden.

4.4.2.2 Bestimmung des Nitril- und des Dehydrogenierungsgrades

Für die Stabilisierungsuntersuchungen wurden ein Nitril- und Dehydrogenierungsgrad eingeführt, welche aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der stabilisierten Fasern bestimmt werden. Der Nitrilgrad NG kann Werte in einem Bereich von 0 bis 1 annehmen und repräsentiert den molaren Anteil an Nitrilgruppen CN zu dem molaren Anteil aller funktionellen Gruppen CX an der Hauptkette. Für alle Auswertungen der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wurden die HK -Signale im Bereich von 10 bis 45 ppm auf 200 normiert. NG kann mittels der Gleichung (14) berechnet werden.

$$NG = \frac{A(CN)}{A(CX)} \quad (14)$$

Der Dehydrogenierungsgrad DG beschreibt das Verhältnis aus der Anzahl an Kohlenstoffkernen der Hauptkette innerhalb einer Doppelbindung zu allen Kohlenstoffkernen der Hauptkette, welche die Kohlenstoffkerne isolierter Einfachbindungen HK und Doppelbindungen DB beinhalten. Hierzu werden die für die Dehydrogenierung charakteristischen Signale bei 110 bzw. 116 ppm und 137 ppm verwendet. Der DG kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und mittels der Gleichung (15) berechnet werden.

$$DG = \frac{A(DB)}{A(HK) + A(DB)} \quad (15)$$

Auf Grund der Überlagerung einer Vielzahl an Signalen der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der stabilisierten Fasern, wurden die Spektren mittels Deconvolution in ihre einzelnen Signale mit der Spektrometersoftware VnmrJ 2.2 zerlegt. Für die Spektrenzerlegung wurde die Anzahl an vorhandenen Signalen, die dazugehörigen chemischen Verschiebungen sowie ein Startwert für die Linienbreite anhand der gemessenen NMR-Signale festgelegt. Innerhalb der Anpassung wurden geeignete Werte des Gaußanteils in einem Bereich von 0,5 und 1,0 und die Intensität der Signale ermittelt sowie das Integral ausgegeben.

4.4.2.3 Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Umsetzung der Nitrilgruppen CN wurden die aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren ermittelten Nitrilgruppenintegrale als Funktion der Prästabilisierungszeit dargestellt. Um die Reaktionsordnung der Nitrilumsetzung zu bestimmen, wurden zwei Annahmen getroffen, welche quantitativ und qualitativ miteinander verglichen wurde. Die erste getroffene Annahme ist eine Reaktion pseudo 0. Ordnung gemäß Gleichung (16). Die normierten Nitrilgruppenintegrale wurden in Abhängigkeit der Zeit gemäß Gleichung (17) linear angepasst. Weiterhin wurde aus dem Betrag der Steigung die Reaktionskonstante k_0 bestimmt. Reaktionen 0. Ordnung sind konzentrationsunabhängig.

$$\frac{\partial c_{CN}}{\partial t} = -k_0 \quad (16)$$

$$\frac{A(CN(t))}{A(CN(t=0))} = -k_0 t \quad (17)$$

Die zweite getroffene Annahme ist eine Reaktion pseudo 1. Ordnung gemäß Gleichung (18). Die auf den initialen Wert normierten und logarithmierten Nitrilgruppenintegrale wurden in Abhängigkeit der Zeit gemäß Gleichung (19) linear angepasst. Der Betrag der Steigung entspricht der Reaktionskonstanten k_1 .

$$\frac{\partial c_{CN}}{\partial t} = -k_1 c_{CN}(t) \quad (18)$$

$$\ln\left(\frac{A(CN(t))}{A(CN(t=0))}\right) = -k_1 t \quad (19)$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A der Nitrilumsetzung wurde der Arrhenius-Zusammenhang der Gleichung (20) verwendet. Hierzu wurden die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen prästabilisierten Fasern gemessen und das auf den initialen Wert normierte Nitrilintegral als Funktion der Prästabilisierungszeit aufgetragen. Unter der Annahme einer Reaktion pseudo 1. Ordnung, wurde k_1 bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurden die logarithmierten Reaktionskonstanten als Funktion der inversen Prästabilisierungstemperatur in Kelvin aufgetragen, und aus der Steigung durch Multiplikation mit der negativen universellen Gaskonstante R die Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung E_A erhalten.

$$k = q \cdot e^{-E_A/RT} \quad (20)$$

4.4.3 Bestimmung der elementaren Zusammensetzung

CHNS-O-Analyse

Für die CHNS- und O-Analyse wurde ein Flash EA 1112 CHNS/O Automatic Elemental Analyser (Fa. Thermo Scientific) verwendet. Um die Gehalte der Elemente C, H, N und S zu ermitteln, wurden etwa 2 mg der Probe in eine Zinnkapsel gegeben und in einem Quarzverbrennungsrohr platziert. Helium diente als Trägergas und leitete unter Zugabe von reinem Sauerstoff die bei etwa 1020 °C gebildeten Verbrennungsprodukte zu Wolframoxid, um Alkali- und Erdalkimetalle zu entfernen, und zu Kupferspähen, um die Stick- und Schwefeloxide zu Stickstoff und Schwefeldioxid zu reagieren. Nach gaschromatografischer Trennung des Stickstoffs, Kohlenstoffdioxids, Wasserdampfs und Schwefeldioxids, erfolgte die Auswertung.

Für die Durchführung der O-Analyse wurden etwa 2 mg der Probe in Silberkapseln eingewogen und diese bei etwa 1060 °C in einem Quarzrohr pyrolysiert. Das Trägergas Helium leitete das Verbrennungsgas zu

einem nickelbelegten Kohlekontakt, an welchem der Sauerstoff zu Kohlenmonoxid reagierte, mittels einer GC-Trennsäule von übrigen Gasen getrennt und mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen wurde.

Chlorbestimmung

Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte durch Combustion Ion Chromatography mittels eines Ionenchromatographen 881 Compact IC pro, eines 920 Adsorber Modules und einer Verbrennungseinheit mit Probenwechsler für Feststoffe (Fa. Deutsche METROHM GmbH & Co. KG). Etwa 2 – 5 mg der Probe wurde mittels Verbrennung bei über 1.050 °C aufgeschlossen. Die entstandenen Verbrennungsgase wurden im Adsorber-Modul in einer Adsorptionslösung (Reinstwasser mit 330 µL/l 30%ige H₂O₂) aufgefangen und gelangten anschließend in das Messsystem zur Anionenchromatographie. Als Eluent wurde 3,6 mM Natriumcarbonat und ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet.

Metallionen - Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Für die Gehaltsbestimmung von Metallionen wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma mit einem ICP OES Optima 2100 DV (Fa. Perkin-Elmer) verwendet. Die Probe wurde mittels Mikrowelle bei etwa 200 °C und mit einer 5 %'igen Salpetersäure aufgeschlossen, mittels Zerstäuber versprüht und in ein Argon-Plasma geführt. Durch die Emission angeregter Atome und Ionen der vollständig zersetzten Probe, können die Elemente mit ihren Anteilen entsprechend der detektierten Wellenlänge und Intensität zugeordnet werden.

4.4.4 Thermische Untersuchungen

Thermomikroskopie

Für die thermischen Untersuchungen der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern wurden primär thermomikroskopische Aufnahmen angefertigt. Für die Aufnahmen wurde ein Lichtmikroskop (Fa. Zeiss) mit einer Kamera (Fa. Olympus) und ein Heiztisch LTS 350 (Fa. Linkam) verwendet. Die Fasern wurden in etwa 5 mm lange Stücke geschnitten, auf einen Objektträger platziert und mit einem Deckgläschen befestigt. Im Anschluss wurde der Objektträger mit der Probe auf einen Heiztisch und dieser auf den Mikroskoptisch positioniert. Es wurde ein Objektiv mit 10x und 100x Vergrößerung ausgewählt. Das Heizprogramm erwärmte zunächst die auf dem Glas befindliche Probe auf 180 °C, und anschließend mit 10 K/min auf 280 °C. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Rate von 1 Aufnahme/K.

Differenzkalorimetrie (DSC)

Die differenzkalorimetrischen (DSC) Untersuchungen wurden an einer DSC7 (Fa. Perkin Elmer) durchgeführt. 8 bis 10 mg der Probe wurde in ein Aluminiumgefäß eingewogen. Der Messbereich erstreckte sich von - 50 bis 400 °C, wobei eine Heizrate von 15 K/min eingestellt wurde. Bei Verwendung einer Heizrate von 100 K/min wurde 1 mg der Probe eingewogen. Es wurde jeweils der erste Heizlauf aufgenommen.

4.4.5 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen fanden von den Ober- und Bruchflächen der Fasern statt. Für die Oberflächenaufnahmen wurden die Fasern liegend auf einem Probenträger befestigt. Zur Detektion der Bruchflächen, wurden die Fasern in flüssigen Stickstoff getaucht, kryo-gebrochen und senkrecht mit der Bruchfläche nach oben auf den Probenträger befestigt. Mit einem MED020 (Fa. Leica) wurden die Faserproben mit Platin zu einer etwa 4 nm dicken Schicht besputtert. Es wurde ein Rasterelektronenmikroskop GeminiSEM 300 (Fa. Zeiss) mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Für die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie REM-EDX wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV angelegt und die Elementaufnahmen und das Summenspektrum aufgenommen.

4.4.6 Bestimmung der Doppelbrechung und Röntgenweitwinkelstreuung

Doppelbrechung

Die Bestimmung der Doppelbrechung der Fasern erfolgte an einem JenaPol (Fa. Zeiss) Polarisationsmikroskop. Fünf Einzelfasern einer Probe wurden auf einem Objektträger befestigt und aus diesen fünf Werten der Mittelwert berechnet.

Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Für die Untersuchungen mittels Röntgenweitwinkelstreuung WAXS wurden die Fasern parallel und übereinander auf einen Faserprobenträger mit Klebwachs montiert und senkrecht in den Strahlengang platziert. Es wurde ein Röntgenerators Kristalloflex 760 (Fa. Bruker-AXS) in senkrechter Transmission mit Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,15418$ nm und einem Abstand zwischen Probe und Film von 55 mm verwendet. Die Belichtung der Biomax (Fa. Kodak) Planfilme betrug 2,5 h mit anschließender Entwicklung. Zur Abschätzung der Orientierung wurde ein azimuthaler Scan der (100) Netzebene bei 17,1° durchgeführt. Anhand der Auswertung des Grauwerts, kann die Halbwertsbreite der sichelförmigen Reflexe ermittelt werden. Der Orientierungsgrad OG_{hkl} der Netzebene (hkl) ergibt sich aus der Halbwertsbreite HWB gemäß der Gleichung (21) [99], wobei ein Wert von 0 unorientierte und ein Wert von 1 orientierte Netzebenen anzeigt.

$$OG_{hkl} = \frac{180^\circ - HWB [^\circ]}{180^\circ} \quad (21)$$

4.4.7 Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung wurde die Gelpermeationschromatographie GPC verwendet. In einer Doppelbestimmung wurde etwa 8 mg der Probe mit 4 ml DMSO inklusive 0,1 M LiBr gelöst, gegen einen Pullulan Standard mit einer Ofentemperatur von 80 °C, einen Eluentenfluss von 1 ml/min durchgeführt und mittels eines RI-Detektor gemessen. Die ermittelten Molmassen entsprechen keinen absoluten Werten und können innerhalb einer Probenreihe qualitativ und relativ zu einander ausgewertet werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Vergleichende Charakterisierung des PAN-co-MEA- und des kommerziellen Precursors

Vor der nasschemischen und thermischen Behandlung wurde der am Fraunhofer IAP entwickelte und synthetisierte PAN-co-MEA-Precursor hinsichtlich seiner chemischen sowie physikalischen Struktureigenschaften untersucht und mit einem kommerziellen PAN-Precursor verglichen.

5.1.1 NMR-spektroskopische Untersuchung hinsichtlich der chemischen Struktur

Der wesentliche Unterschied zwischen dem kommerziellen und dem neuartigen PAN-co-MEA-Precursor liegt in der Schmelzspinnbarkeit des PAN-co-MEA-Precursors. Gemäß Knoop [7] befindet sich der mittels Thermomikroskopie bestimmte Schmelzpunkt für dieses Materialsystem bei einem Comonomeranteil von 10 mol% bei etwa 200 °C. Polyacrylnitril schmilzt hingegen bei etwa 320 °C [27], wobei vor dem Schmelzen die Zyklisierung und der Zersetzungsprozess beginnt. Die ¹H-NMR-Spektren des kommerziellen Precursors und des PAN-co-MEA-Precursors sind in der Abbildung 20 dargestellt.

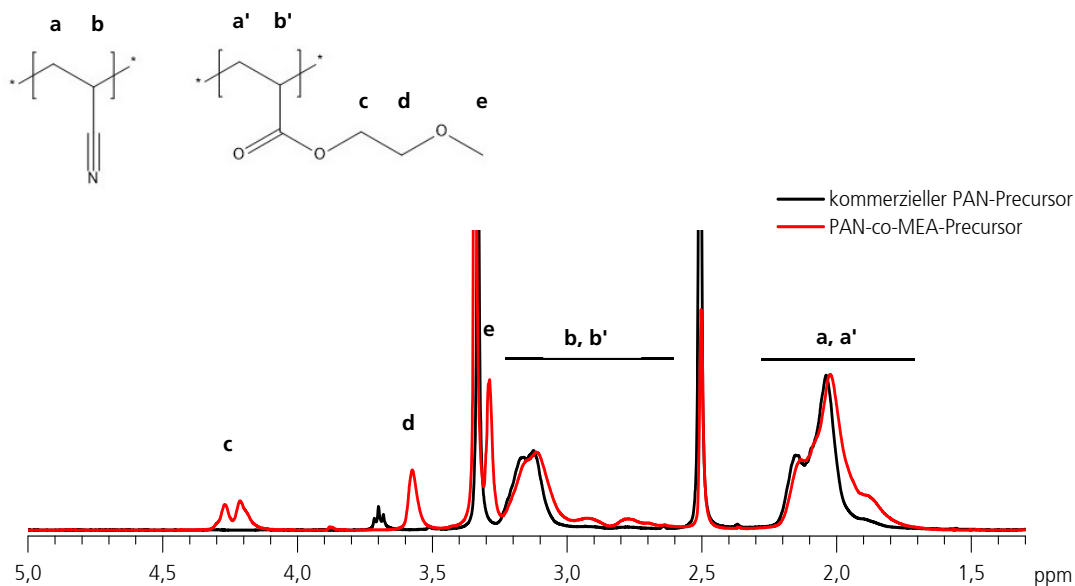


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors; gemessen in DMSO-d₆

Die überlagerten ¹H-NMR-Spektren zeigen die wesentlichen chemischen Unterschiede der beiden Precursoren hinsichtlich ihrer Comonomere auf. Neben den für Polyacrylnitril charakteristischen Signalen der Methylengruppen von 1,60 bis 2,30 ppm und der Methinsignale von 2,67 bis 3,25 ppm der Hauptkette, sind drei weitere Comonomersignale des PAN-co-MEA-Materials und ein weiteres Signal beim kommerziellen Precursor zu erkennen. Das zusätzliche Signal des PAN-co-MEA-Precursors bei 3,30 ppm entspricht den Protonen der Methoxygruppe, bei 3,58 ppm der terminalen sauerstoffgebundenen Methylengruppe, und die Signale von 4,22 bis 4,28 ppm den Protonen der inneren sauerstoffgebundenen Methylengruppe. Der Comonomeranteil kann zu $(9,63 \pm 0,03)$ mol% bestimmt werden. Der kommerzielle PAN-Precursor weist ein Comonomersignal bei 3,70 ppm auf, welches auf Methacrylsäure (PAN-co-MAA) bzw. auf eine Kombination von Methacrylsäure mit Itaconsäure (PAN-co-MAA-co-ITA) deutet [100], wobei das Comonomer in

Abbildung 3 und ein entsprechendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in der Abbildung 15 (a) dargestellt sind. Unter der Annahme von PAN-co-MAA kann der Comonomeranteil auf etwa 2,2 mol% abgeschätzt werden.

Die Löslichkeit änderte sich bei der nasschemischen Behandlung des PAN-co-MEA-Precursors zu weniger löslichen Fasern. Die Löslichkeitsgrenze der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser in DMSO konnte zu 137,5 mg/ml bestimmt werden.

5.1.2 GPC-Untersuchung hinsichtlich des Molekulargewichts

Neben der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich beide Precursoren in ihrem Molekulargewicht. Die zahlen-, gewichtsgemittelten Molmassen M_n und M_w und die Polydispersität PDI sind in der Tabelle 3 zusammengefasst und bilden nicht absolut bestimmte Molmassen ab. Der im Lösungsspinnverfahren hergestellte kommerzielle Precursor weist eine gewichtsgemittelte Molmasse von (196 ± 1) kg/mol auf, wobei der im Schmelzspinnverfahren hergestellte Precursor $(40,5 \pm 0,3)$ kg/mol besitzt. Charakteristisch für die jeweiligen Spinnverfahren liegt das Molekulargewicht des im Lösungsspinnverfahren hergestellten Precursors bei etwa dem fünffachen Wert im Vergleich zum schmelzgesponnenen Precursor. Anhand des PDI und der in Abbildung 21 dargestellten Molmassenverteilung ist zu erkennen, dass der PAN-co-MEA-Precursor eine breitere Verteilung aufweist und uneinheitlicher ist als der kommerzielle Precursor. Weiterhin besitzt der PAN-co-MEA-Precursor eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 22,5 kg/mol und 45,3 kg/mol und einen geringen Anteil an Molekülketten mit etwa 1 kg/mol. Der kommerzielle Precursor weist eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei 134,8 kg/mol auf.

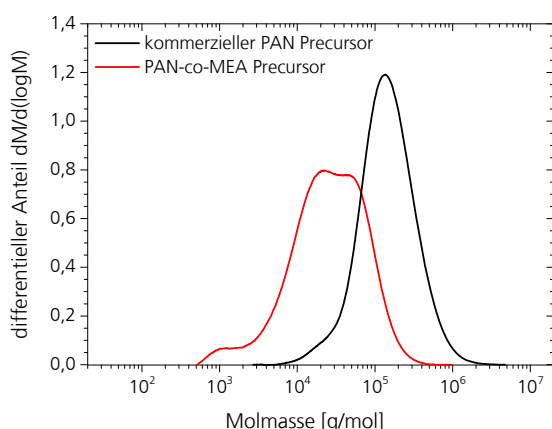


Abbildung 21: Molmassenverteilung des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors

Tabelle 3: Gewichtsgemittelte M_w und zahlen-gemittelte M_n Molmassen sowie Polydispersität PDI des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors

	<i>kommerziell</i> PAN	<i>schmelzspinnbar</i> PAN-co-MEA
M_w [kg/mol]	196 ± 1	$40,5 \pm 0,3$
M_n [kg/mol]	93 ± 4	$11,8 \pm 0,4$
PDI	$2,11 \pm 0,08$	$3,43 \pm 0,14$

5.1.3 WAXS-Untersuchung hinsichtlich der supramolekularen Struktur

Beide Precursoren wurden auf ihre supramolekulare Struktur hinsichtlich Unterschiede in der Kristallinität oder der Orientierung mittels WAXS untersucht. Die Röntgen-Planfilmaufnahmen und die azimutalen Scans der (100) Netzebene bei $17,1^\circ$ sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Planfilmaufnahme des kommerziellen Precursors in Abbildung 22 (a) zeigt äquatoriale sichelförmige Reflexe bei einem Beugungswinkel von $17,1^\circ$, welche auf parallel zur Faserachse orientierte kristalline Ebenen hinweisen. Die (100) Netzebenen weisen auf die im Abschnitt 3.1.1 beschriebene pseudo-hexagonale PAN Struktur. Der amorphe Halo bei etwa $24,4^\circ$ repräsentiert die amorphen unorientierten Bereiche der Faser. Die Planfilmaufnahme des in Abbildung 22 (b) dargestellten PAN-co-MEA-Precursors zeigt ebenfalls sichelförmige Reflexe bei gleichem Beugungswinkel. Beide Fasern zeigen semikristalline Charakteristika und besitzen eine kristalline Orientierung entlang der

Faserachse. Unterschiedliche azimutale Ausdehnungen der Reflexe indizieren Abweichungen der Orientierung der geordneten Strukturen. Der Orientierungsgrad OG_{100} der (100) Netzebenen kann mittels Grauwertauswertung eines azimutalen Scans des Reflexes bei $17,1^\circ$ gemäß Abbildung 22 (c) und der Gleichung (21) bestimmt werden. Aus den unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Reflexe kann für den kommerziellen PAN-Precursor ein Orientierungsgrad von $OG_{100} = 0,837$ und für den PAN-co-MEA-Precursor von $OG_{100} = 0,816$ ermittelt werden. Es ergibt sich ein um etwa 2,5 % geringerer Orientierungsgrad für den PAN-co-MEA- im Vergleich zum kommerziellen Precursor, was eine geringfügig höhere Orientierung der kristallinen Bereiche des kommerziellen Precursors bedeutet und somit zu einer guten Vergleichbarkeit bei weiterführenden Prozessschritten führt.

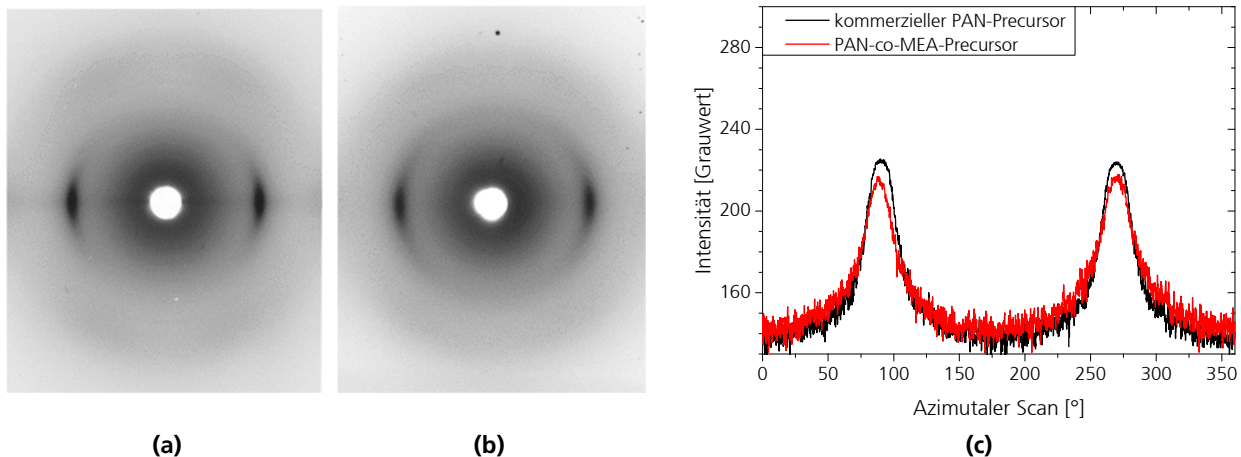


Abbildung 22: WAXS-Planfilmaufnahmen (a) des kommerziellen PAN-Precursors, (b) des PAN-co-MEA-Precursors und (c) die Grauwertauswertung des azimutalen Scans der (100) Netzebene bei $17,1^\circ$ beider Precursoren

5.1.4 REM-Untersuchung hinsichtlich der Fasermorphologie

Die Beschaffenheit der Faseroberfläche, der Faserquerschnitt und eventuell auftretende Defekte sind wichtige Einflussfaktoren für die nachfolgende Stabilisierung. Zu Beginn wurden die schmelzgesponnenen Fasern des PAN-co-MEA-Materials in einer anschließenden Behandlung zu dem für die Prästabilisierungsversuche verwendeten PAN-co-MEA-Precursor zweimal gefacht und heißwassergereckt. Vor dieser Behandlung besaßen die Fasern einen kreisförmigen Querschnitt, glatte Faseroberflächen und wenige zusammengeschmolzene Einzelfasern. Die PAN-co-MEA-Precursorfasern liegen gemäß der Abbildung 23 vereinzelt vor. An wenigen Stellen sind die Einzelfasern partiell miteinander verbunden. Die Oberflächen sind glatt und besitzen wenige Mikrorisse entlang der Faserachse, welche durch die an den Schmelzspinnprozess anschließende Reckung verursacht sein können. Der Reckprozess kann ebenfalls zu der dargestellten, nicht ideal kreisförmig vorliegenden Bruchfläche des Precursors beitragen. Die an der Oberflächenaufnahme abgeschätzten Faserdurchmesser befinden sich in einem Bereich von $(17,8 \pm 0,6) \mu\text{m}$. Die Bruchfläche verläuft gerade und zeigt Schollenbildungen, welche auf einen Sprödbbruch deuten.

In Abbildung 24 sind REM-Aufnahmen der Faserober- und Bruchfläche des kommerziellen PAN-Precursors dargestellt. In den Übersichtsaufnahmen sind kaum Defekte der Fasern an den Oberflächen zu beobachten. Die Detailaufnahme zeigt gleichmäßig verlaufende, weitestgehend parallele Furchen entlang der Faserachse, welche aus dem Lösungsspinnprozess resultieren und nur wenige Nanometer tief sind. Diese Furchen entstehen durch einen Materialkollaps im Fällmedium infolge der Diffusion des Lösungsmittels aus der Spinnmasse im Anschluss an die Faserbildung. Die Oberflächen weisen neben den Furchen keine Defekte auf und sind weitestgehend glatt. Der Faserdurchmesser kann anhand von Oberflächenaufnahmen zu $(11,8 \pm$

0,5) μm abgeschätzt werden. Der Faserquerschnitt ist kreisförmig und besitzt einige Materialausstülpungen. Der Bruch verläuft gerade. Während des Bruchvorgangs wird das Material elastisch aus der Faser gezogen, welches im Anschluss relaxiert und in Form von Ausstülpungen an der Bruchfläche zurückbleibt.

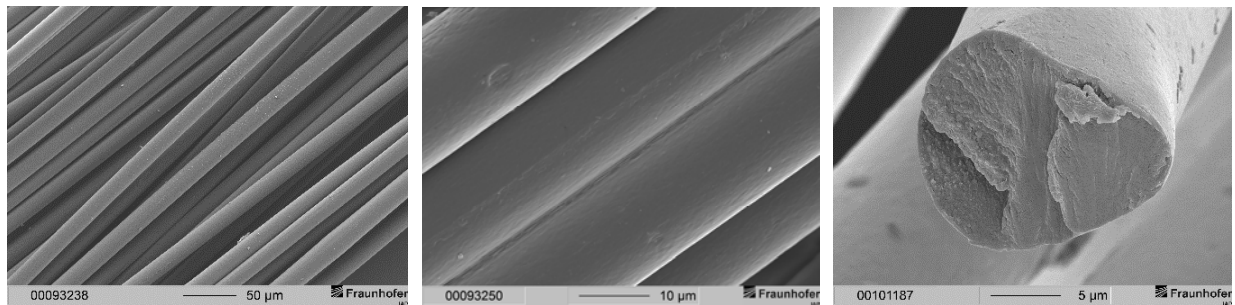


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche des PAN-co-MEA-Precursors

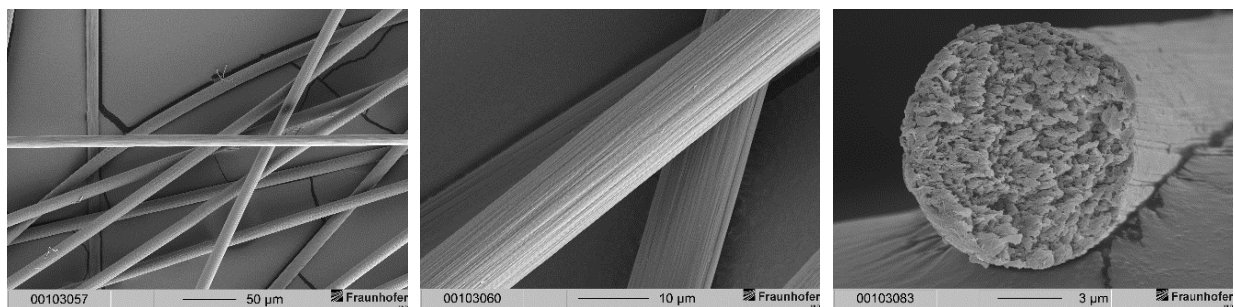


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche des kommerziellen PAN-Precursors

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen beider Precursoren zeigt Unterschiede hinsichtlich des Faserdurchmessers, welcher für den neuartigen schmelzspinnbaren PAN-co-MEA-Precursor etwa 151 % der kommerziellen Faser entspricht. Weitere Unterschiede ergeben sich in der Form des Faserquerschnitts, welcher durch das anschließende Reckverfahren des schmelzgesponnenen Precursors nicht wie beim lösungsgesponnenen Precursor annähernd ideal kreisförmig vorliegt. Die Oberfläche des PAN-co-MEA-Precursors zeigt keine signifikanten morphologischen Auffälligkeiten.

5.1.5 Problematik hinsichtlich der Untersuchung der thermischen Eigenschaften

Trotz seiner Schmelzspinnbarkeit ist die thermische Charakterisierung des PAN-co-MEA-Precursors durch seine chemische Struktur und den vorliegenden starken Dipol-Wechselwirkungen erschwert. In Abbildung 25 (a) ist der erste Heizlauf der DSC-Messung mit einer Heizrate von 15 K/min eines kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors in einem Temperaturbereich von 20 – 400 °C dargestellt.

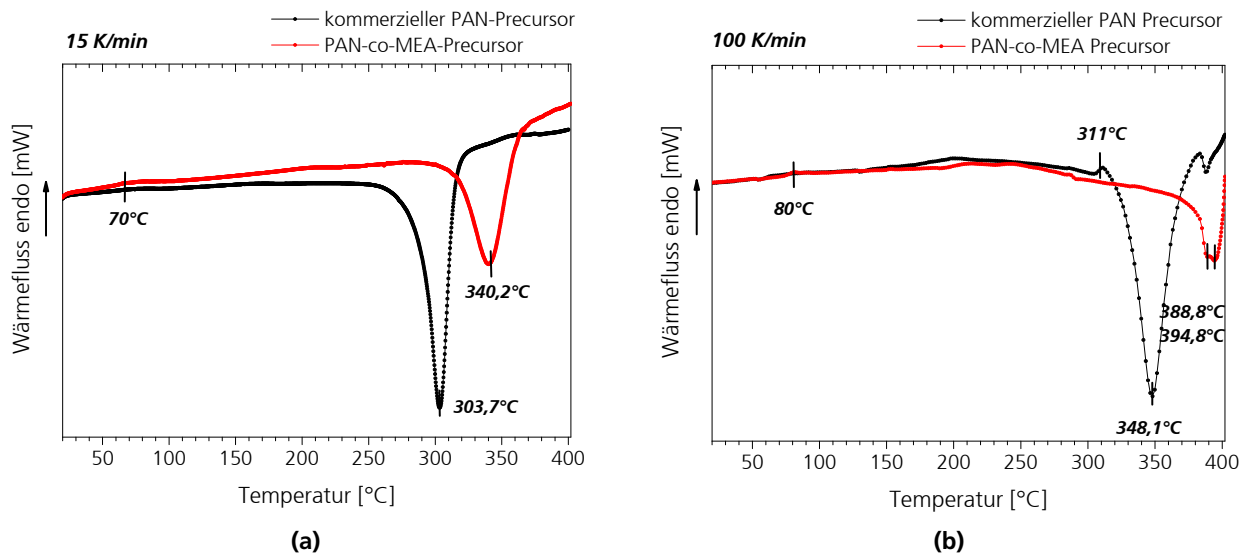


Abbildung 25: Erster Heizlauf der DSC-Messungen des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors bei (a) 15 K/min und (b) 100 K/min

Beide Heizkurven zeigen ab Raumtemperatur bis 250 °C keine signifikanten Ereignisse, welche auf den Schmelzvorgang hindeuten. Lediglich der PAN-co-MEA-Precursor besitzt bei etwa 70 °C ein geringfügiges Ereignis, welches einem Glasübergang gemäß Abschnitt 3.1.3 zugeordnet werden kann. Die Zyklisierung des PAN-co-MEA-Precursors beginnt ab etwa 290 °C, besitzt ihr Maximum bei 340,2 °C und endet bei etwa 370 °C. Der kommerzielle PAN-Precursor zyklisiert exotherm ab etwa 250 °C, zeigt ein Maximum bei 303,7 °C und endet bei etwa 325 °C. Der kommerzielle, auf die Carbonfaserherstellung optimierte PAN-Precursor zyklisiert, im Vergleich zum neuartigen PAN-co-MEA-Precursor, bei geringeren Temperaturen. Übliche Stabilisierungstemperaturen befinden sich im Bereich zwischen 200 und 300 °C. Die Art sowie der Anteil an Comonomer im PAN-Precursor sind auf die thermischen Prozesse, insbesondere auf die Stabilisierung, der Carbonfaserherstellung maßgeschneidert. Säuregruppen der Comonomere initiieren die exothermen Zyklisierungsreaktionen unter Ringbildung mit Heteroatomen. Die Variation der Zusammensetzung des PAN-Precursors mit $(9,63 \pm 0,03)$ mol% 2-Methoxyethylacrylat führt zu höheren Zyklisierungstemperaturen, da keine freien Säuregruppen im Polymer existieren, welche die Aktivierungsenergie herabsetzen und mit angrenzenden Nitrilgruppen die Reaktion in Anlehnung an die Abbildung 12 initiieren können. Der Zyklisierungspeak des PAN-co-MEA-Precursors besitzt eine höhere Halbwertsbreite im Vergleich zum kommerziellen PAN-Precursor. Eine mögliche Ursache ist die höhere chemische Heterogenität des PAN-co-MEA-Precursors, auf Grund des um einen Faktor von etwa 4,4 höheren Anteils an Comonomer, und seiner räumlichen Ausdehnung. Das Comonomer 2-Methoxyethylacrylat kann während der Zyklisierung als Endpunkt fungieren und somit zu mehreren, im Vergleich zum kommerziellen Precursor, kürzeren Ringstrukturen führen.

Mittels DSC-Messungen und üblichen Heizraten kann kein durch Schmelzen hervorgerufenen endothermes Ereignis des PAN-co-MEA-Precursors detektiert werden. Es existieren einige Veröffentlichungen zur Charakterisierung von PAN und seinen Copolymeren, welche die Problematik der Bestimmung des

Schmelzpunktes mittels DSC beschreiben und im Abschnitt 3.1.3 näher beschrieben sind. Im Wesentlichen beschränken sich diese unterschiedlichen Verfahrensweisen der DSC-Messung auf zwei Methoden. Eine der Methoden fokussiert auf eine bei geringeren Temperaturen einsetzende Initiierung des Schmelzens durch die Zugabe von Wasser im Probenbehälter [38]. Da in dieser Arbeit die Überführung in die Unschmelzbarkeit der Fasern thematisiert wird und DSC-Messungen unter Wasserzugabe das Schmelzen von PAN-Homopolymeren bewirken, wird diese Methodik nicht betrachtet. Eine weitere methodische Möglichkeit innerhalb kalorimetrischer Untersuchungen ist die Messung bei hohen Heizraten, welche für den kommerziellen PAN und den PAN-co-MEA-Precursor angewendet wurde. Die Verwendung von hohen Heizraten führt zu einem Schmelzen der kristallinen Bereiche ehe die Zyklisierung diese erreicht.

In Abbildung 25 (b) sind die ersten Heizläufe der DSC-Messungen bei 100 K/min des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors dargestellt. Eine Erhöhung der Heizrate auf 100 K/min zeigt ebenfalls keine auswertbaren Ereignisse im Temperaturbereich des Schmelzspinnprozesses um 215 °C.

Da mittels DSC-Messungen bei Heizraten von 15 und 100 K/min das Schmelzen der PAN-co-MEA-Precursoren nicht detektiert werden konnte, wurde das Schmelzverhalten mittels thermomikroskopischer Aufnahmen erfasst und mit jenem des kommerziellen PAN-Precursors verglichen. Die Aufnahmen des PAN-co-MEA-Precursors bei 180 °C, der Spinntemperatur 215 °C und 280 °C sind in Abbildung 26 (a) bis (c) sowie jene des PAN-Precursors bei RT und 280 °C in Abbildung 26 (d) dargestellt. Der PAN-co-MEA-Precursor schrumpft während des Aufheizvorgangs auf 215 °C und zeigt charakteristische Merkmale von einsetzendem Schmelzen. Insbesondere die Enden als auch die Mitte der Einzelfasern werden breiter, wobei das Faserende konisch verläuft. Bei 280 °C ist das vollständige Aufschmelzen der Faser zu erkennen.

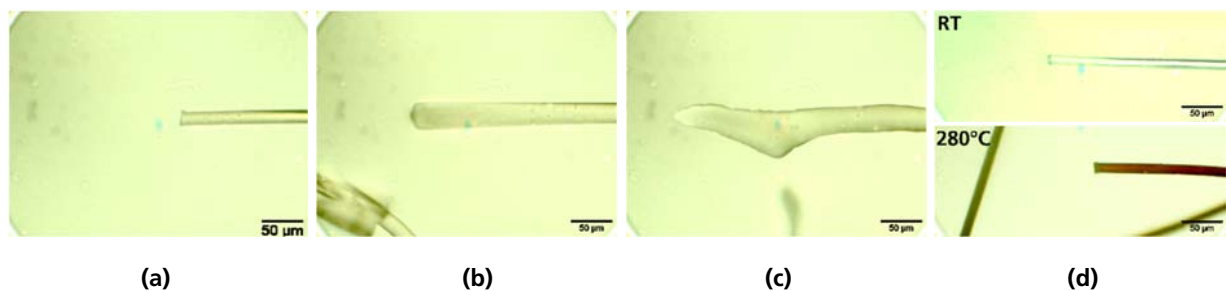


Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen des PAN-co-MEA-Precursors bei (a) 180 °C, (b) 215 °C und (c) 280 °C sowie des kommerziellen Precursors bei (d) RT und 280 °C

Der PAN-Precursor zeigt bei 280 °C weiterhin eine deutlich erkennbare Faserstruktur und keine für ein Erweichen des Materials charakteristischen Merkmale. In Abbildung 26 (d) ist anhand eines ausgewählten vergrößerten Faserstücks bei RT und 280 °C die Änderung des Farbeindrucks zu einer Rotfärbung der kommerziellen PAN-Faser hervorgehoben. Aus dem DSC-Diagramm in Abbildung 25 (a) ist ersichtlich, dass bei 280 °C bereits die Zyklisierung des kommerziellen aber nicht des PAN-co-MEA-Precursors stattfindet. Die einsetzende Rotfärbung ist somit ein Hinweis auf die Zyklisierung der Nitrilgruppen.

5.2 Strukturänderungen bei der Prästabilisierung von PAN-co-MEA-Precursoren

Um die chemischen und morphologischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung zu analysieren, wurde der Prozess in den Labormaßstab überführt. Zunächst wurden die beiden Extrema der möglichen Zusammensetzung des Reaktionsmediums eingestellt, welche im Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben werden. Nach diesen Untersuchungen mit einer 100 % wässrigen KOH-Lösung und einem Reaktionsmedium aus 90 vol% DMSO, wurde die Zusammensetzung hinsichtlich der Anteile an KOH-Lösung im Abschnitt 5.2.3 und DMSO in 5.2.4 sowie die Reaktionstemperatur im Abschnitt 5.2.5 variiert. Anhand dieser Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten primär die Strukturänderungen an den mit 50 vol% DMSO und 50 vol% KOH-Lösung prästabilisierten Fasern, insbesondere bei 60 °C, aufgezeigt. Die Änderung der äußeren Erscheinung der prästabilisierten Fasern wird im Abschnitt 5.2.6 thematisiert. Hinsichtlich der Strukturänderungen wird sich auf folgende Aspekte fokussiert

- Esterhydrolyse (Abschnitt 5.2.7)
- Umsetzung der Nitrilgruppen (Abschnitt 5.2.8)
 - Hydrolyse der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren über Amide (Abschnitt 5.2.9)
 - Zyklisierung der Nitrilgruppen (Abschnitt 5.2.10)
 - Vernetzungen (Abschnitt 5.2.11)
- morphologische Änderungen wie Ablagerungen und miteinander verbundene Einzelfasern (Abschnitt 5.2.12)
- Chlor an und in den Fasern (Unterabschnitt 5.2.13.1)

Die chemischen Strukturänderungen wurden primär mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Auf Grund einsetzender Unlöslichkeit der Fasern bei Erhöhung der Prozessparameter, werden sowohl Flüssigkeits- als auch Festkörper-Analysen durchgeführt. Innerhalb der Festkörper-NMR-Untersuchungen wurde eine Methode entwickelt, mit welcher der Anteil an primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren abgeschätzt werden kann. Schlussendlich wird ein Modell der chemisch-physikalischen Strukturänderungen aufgezeigt.

5.2.1 Extremum des Reaktionsmediums: 100 % wässrige KOH-Lösung

Die zu erzielende Abspaltung der Comonomerseitenkette bzw. des 2-Methoxyethanols wird mittels alkalischer Hydrolyse durchgeführt. Hierzu wird als Reaktionsmedium eine wässrige 5 M und 10 M KOH-Lösung, Reaktionstemperaturen von 40, 50 und 60 °C sowie variierende Prästabilisierungszeiten von bis zu 30 min verwendet. Die prästabilisierten Fasern zeigen keine augenscheinlichen Farb- oder sonstige mittels REM-Aufnahmen detektierten morphologischen Änderungen. Zur Charakterisierung der Comonomerseitenkettenabspaltung wurden ¹H-Flüssigkeits-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und somit der molare MEA-Anteil innerhalb der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern anhand der Seitenkettensignale ausgewertet. Unter Verwendung einer 5 M KOH-Lösung als Reaktionsmedium bei Reaktionstemperaturen von 40, 50 und 60 °C und Prästabilisierungszeiten von bis zu 30 min sind keine signifikanten Änderungen des MEA-Anteils der Faser zu beobachten. Eine Erhöhung der Prästabilisierungsbedingungen unter Erhöhung der KOH-Konzentration auf 10 M bei 60 °C und 30 min ergibt einen Comonomeranteil in der Faser von $(9,51 \pm 0,03)$ mol%, im Vergleich zu $(9,63 \pm 0,03)$ mol% der unbehandelten Faser, und resultiert in einer nur geringfügigen Änderung des Anteils auf 98,8 %.

Stärkere Reaktionsbedingungen beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur höher als 60 °C, würden bei hohen Prästabilisierungszeiten zu einer steigenden KOH-Konzentration durch einsetzende Wasserverdampfung führen. Zu lange Prästabilisierungszeiten verringern die Wirtschaftlichkeit sowie die Gewährleistung konstanter Reaktionsbedingungen.

Die Verwendung von 100 vol% KOH-Lösung als Reaktionsmedium führte unter den gewählten Bedingungen zu einer nur geringfügigen und ungenügenden Abspaltung des 2-Methoxyethanols.

5.2.2 Extremum des Reaktionsmediums: 90 vol% DMSO

Der Ablauf sowie die chemischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung werden in hohem Maße von der Zusammensetzung des Reaktionsmediums beeinflusst. DMSO nimmt bei der Zusammensetzung eine besondere Rolle ein und bewirkt eine Erhöhung der Basizität des Reaktionsmediums mit steigender Konzentration. Der maximale Anteil an DMSO, welcher mit einer KOH-Lösung ohne Phasentrennung eine homogene Lösung bildet, liegt bei den verwendeten Rasterparametern der Abbildung 18 bei Raumtemperatur bei 90 vol% DMSO mit 10 vol% einer 1 M KOH-Lösung. Anhand dessen wurde die PAN-co-MEA-Faser unter Verwendung des maximal möglichen DMSO-Anteils von 90 vol% DMSO und 0,1 M KOH bei Raumtemperatur und verschiedenen Zeiten prästabilisiert.

Bei der Prästabilisierung der Fasern unter diesen Bedingungen ist bereits nach wenigen Sekunden eine Gelbfärbung des Reaktionsmediums eingetreten, welche sich mit Erhöhung der Reaktionszeit zu orange verschob. Eine Abnahme des Prästabilisierungsbades ist in Abbildung 27 (b) dargestellt. Die behandelten Fasern wiesen trotz der Färbung des Reaktionsmediums keine eigene augenscheinliche Änderung des Farbeindrucks auf. Die Haptik der Fasern änderte sich nach nur wenigen Sekunden von weichen zu harten Oberflächen. Ab einer Reaktionszeit von 2 min besaß die Faser im Behandlungsbad ein gelartiges Verhalten, wobei die gelierte Faser durch die Verwendung von Wasser im Waschprozess wieder koagulierte und faserähnliche Strukturen auftraten.

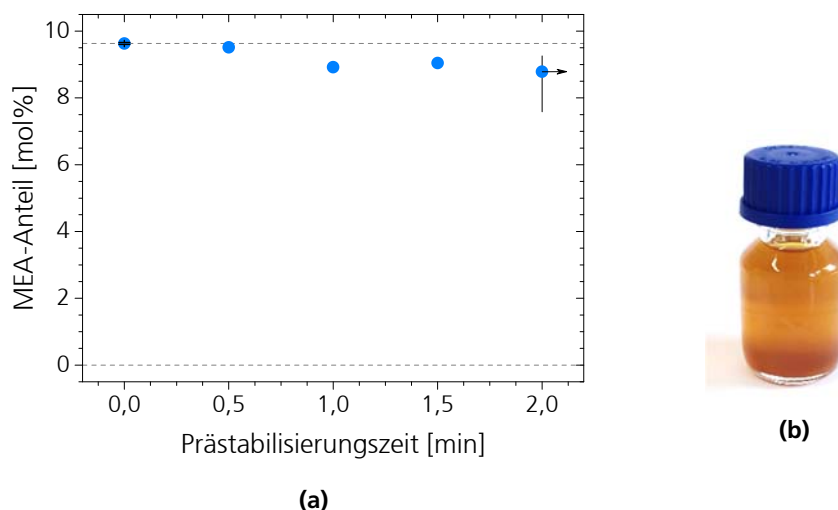


Abbildung 27: (a) MEA-Anteil als Funktion der Prästabilisierungszeit und (b) Abnahme des Prästabilisierungsbades nach einer Reaktionszeit von 2 min; 90 vol% DMSO, 0,1 M KOH, RT

Der zeitliche Verlauf des MEA-Anteils der behandelten Fasern ist in Abbildung 27 (a) dargestellt. Der Eintritt des gelartigen Verhaltens ist mit einer vertikalen Gerade und einem Pfeil gekennzeichnet. Nach dieser Zeit wurde der Prozess, auf Grund des gelartigen Charakters der Faser, abgebrochen. Der MEA-Anteil in der Faser reduziert sich bei einer Reaktionszeit von 2 min auf 91,3 % auf einen Wert von 8,79 mol%. Gemäß den Modellvorstellungen einer Superbase [56], sollte die maximale Wirkung der Superbase bei maximaler Konzentration des dipolaren aprotischen Lösungsmittels einsetzen. In diesem Fall ist die DMSO-Konzentration bei Verwendung von 90 vol% so hoch, dass trotz geringer Abspaltung der Comonomerseitenkette simultan der Löseprozess des Materials einsetzt bis schließlich nach einer Reaktionszeit von 2 min der Faserverbund nicht mehr gegeben ist.

In Abbildung 28 sind REM-Aufnahmen der Ober- und der Bruchfläche der für 1 min prästabilisierten Faser dargestellt. Die Übersichtsaufnahme der Einzelfasern der Abbildung 28 (a) zeigt Ablagerungen an den

Oberflächen. Da das REM-EDX-Mapping an den Bruchflächen dieser Faser nur die Hauptelemente des Fasermaterials C, O und N aufwies, kann bei den Ablagerungen um die Einzelfasern von fasereigenem Material ausgegangen werden. Die unbehandelten Einzelfasern besitzen einen Durchmesser von etwa 18 μm . In Abbildung 28 (a) und (b) sind vereinzelte Fibrillen der Einzelfasern und Ablagerungen zu erkennen, welche sich ähnlich einem Netzwerk über die Faseroberfläche legen. Die Kryo-Bruchfläche in Abbildung 28 (c) zeigt mehrere in eigenem Material eingebettete Einzelfasern, welche einen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Anhand des Bruchbildes ist ebenfalls durch einen zu hohen DMSO-Anteil der Beginn des Löseprozesses zu beobachten. Das bereits gelöste Material umgibt die Fasern in Form einer porösen Matrix.

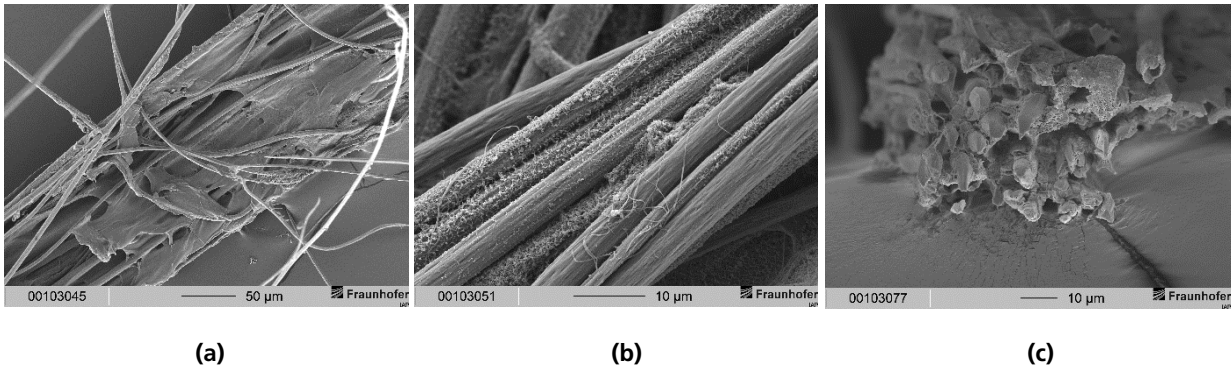


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der für 1 min, bei RT mit 0,1 M KOH und 90 vol% DMSO prästabilisierten Faser

Die Verwendung eines Reaktionsmediums aus 90 vol% DMSO mit 0,1 M KOH führt zur beginnenden Abspaltung der Comonomerseitenkette und zum Löseprozess der Faser bei bereits geringen Reaktionszeiten. Im vorherigen Abschnitt konnte mit einer 10 M KOH-Lösung als Reaktionsmedium und 60 $^{\circ}\text{C}$ eine nur geringfügige Abspaltung des 2-Methoxyethanols beobachtet werden. Die KOH- als auch die DMSO-Konzentration im Reaktionsmedium besitzen einen hohen Einfluss auf die Abspaltung der Comonomerseitenkette des PAN-co-MEA-Precursors. Auf Grund der nur geringfügigen Erhöhungen der KOH-Konzentration bei hohen DMSO-Anteilen ohne auftretender Phasentrennung, sind DMSO-KOH-Lösungs-Mischungen bis zu einem DMSO-Anteil von 60 vol% nur begrenzt für Abhängigkeitsuntersuchungen der verschiedenen Anteile möglich. Im Folgenden wird sich daher auf DMSO-Anteile von 50, 40 und 20 vol% DMSO mit variierenden KOH-Konzentrationen von bis zu 5 M konzentriert.

5.2.3 Einfluss der KOH-Konzentration im Reaktionsmedium

Neben dem DMSO-Anteil spielt die KOH-Konzentration im Reaktionsmedium eine entscheidende Rolle. Zur Abschätzung des Einflusses der KOH-Gesamtkonzentration im Reaktionsmedium auf die Abspaltung des 2-Methoxyethanols und auf die Nitrilumsetzung, wurden die PAN-co-MEA-Fasern bei 60 °C für 2, 5 und 10 min mit DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol% bei verschiedenen KOH-Konzentrationen behandelt. Der MEA-Anteil und das normierte Nitrilgruppenintegral als Funktion der KOH-Konzentration sind in Abbildung 29 dargestellt.

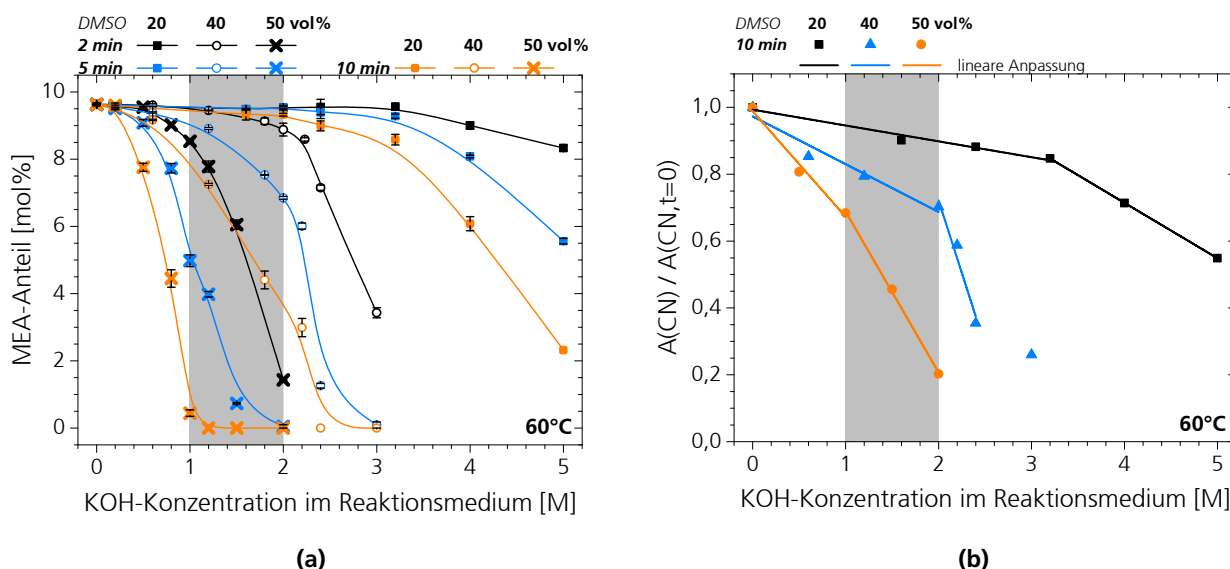


Abbildung 29: (a) MEA-Anteil bei DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol% der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern und (b) normierte Nitrilgruppenintegrale als Funktion der KOH-Konzentration bei 10 min; 60 °C

Die Betrachtung des Einflusses der KOH-Konzentration im Reaktionsmedium auf die Seitenkettenabspaltung des Comonomers zeigt, dass sich mit steigender KOH-Konzentration der MEA-Anteil reduziert. Bei Verwendung eines DMSO-Volumenanteils von 20 vol% und den drei Reaktionszeiten von 2, 5 und 10 min tritt eine signifikante Abspaltung des 2-Methoxyethanols ab einer KOH-Konzentrationen größer 3 M auf. Diese Verläufe sind annähernd linear und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Steigungen. Die Reduzierung des MEA-Anteils bei Verwendung von 40 vol% DMSO beginnt mit geringeren Reaktionszeiten und KOH-Konzentrationen und erreicht eine vollständige Abspaltung bei etwa 3 M bei 5 und 10 min. Bei der Verwendung von 50 vol% DMSO ist der unter den gewählten Parametern größte Effekt zu beobachten. Die Seitenkettenabspaltung setzt mit Erhöhung der Prästabilisierungszeit bei KOH-Konzentrationen unterhalb von 0,5 M ein und ist bei etwa 2 M bzw. voraussichtlich 2,2 M abgeschlossen. Der Betrag der Änderung des MEA-Anteils im annähernd linear verlaufendem Bereich bei 2 min liegt bei $(8,4 \pm 0,6)$ MEA [mol%] / KOH [M], bei 5 min bei $(10,0 \pm 0,6)$ MEA [mol%] / KOH [M] und bei 10 min bei $(14,6 \pm 1,2)$ MEA [mol%] / KOH [M]. Diese Rate der Seitenkettenabspaltung pro Molar KOH nimmt bei 2 und 5 min ähnliche Werte an und erfährt für 10 min eine Steigerung um 74 % im Vergleich zu 2 min. KOH ist ein wesentlicher Bestandteil des Reaktionsmediums und führt in Kombination mit DMSO zur Bildung einer Superbase, dessen Funktionsweise auf die Existenz beider Komponenten beruht. Auf Grund der Konzentrationserhöhung des für die Reaktion notwendigen Eduktes und der Separation der dissoziierten KOH-Ionen durch das DMSO zur Erhöhung der Basizität, führt eine Erhöhung der KOH-Konzentration in allen aufgezeigten Parametergrenzen ab einem variierenden Anfangswert der KOH-Konzentration zu einer signifikanten Reduzierung des MEA-Anteils bei konstantem DMSO-Anteil.

Neben der Seitenkettenabspaltung des Comonomers erfolgt die Umsetzung der Nitrilgruppen. Die Nitrilgruppen verringern sich mit Erhöhung der KOH-Konzentration im Reaktionsmedium gemäß der Abbildung 29 (b). Bei Verwendung eines DMSO-Anteils von 20 vol% deutet der Verlauf der normierten Nitrilgruppenintegrale in Abhängigkeit der KOH-Konzentration auf einen 2-stufigen Prozess. Bis etwa 3,2 M KOH findet die Verringerung der Nitrilgruppen annähernd linear mit einer geringen Änderung des normierten Nitrilgruppenintegrals je KOH-Konzentration von etwa $(-0,047 \pm 0,005) 1/M$ statt. Ab etwa 3,2 M KOH erhöht sich diese Änderung der normierten Integrale je KOH-Konzentration ebenfalls annähernd linear auf $(-0,1655 \pm 0,0004) 1/M$. Die Verwendung von 40 vol% DMSO weist ebenfalls auf eine mehrstufige Nitrilumsetzung bis bzw. ab etwa 2 M und ab 2,4 M KOH. Unter der Annahme eines linearen Verlaufs ändert sich das normierte Nitrilintegral je KOH-Konzentration bis etwa 2 M KOH um $(-0,14 \pm 0,02) 1/M$ und ab etwa 2 M um $(-0,9 \pm 0,2) 1/M$. Ab 2,4 M KOH reduziert sich die Steigung des Verlaufs bei steigender KOH-Konzentration. Ein 2-stufiges Verhalten ist ebenfalls bei Verwendung von 50 vol% DMSO zu beobachten. Eine lineare Anpassung der Messdaten ergibt eine Änderung des normierten Nitrilintegrals bis 1 M KOH von $(-0,32 \pm 0,04) 1/M$ und ab 1 M von $(-0,48 \pm 0,01) 1/M$.

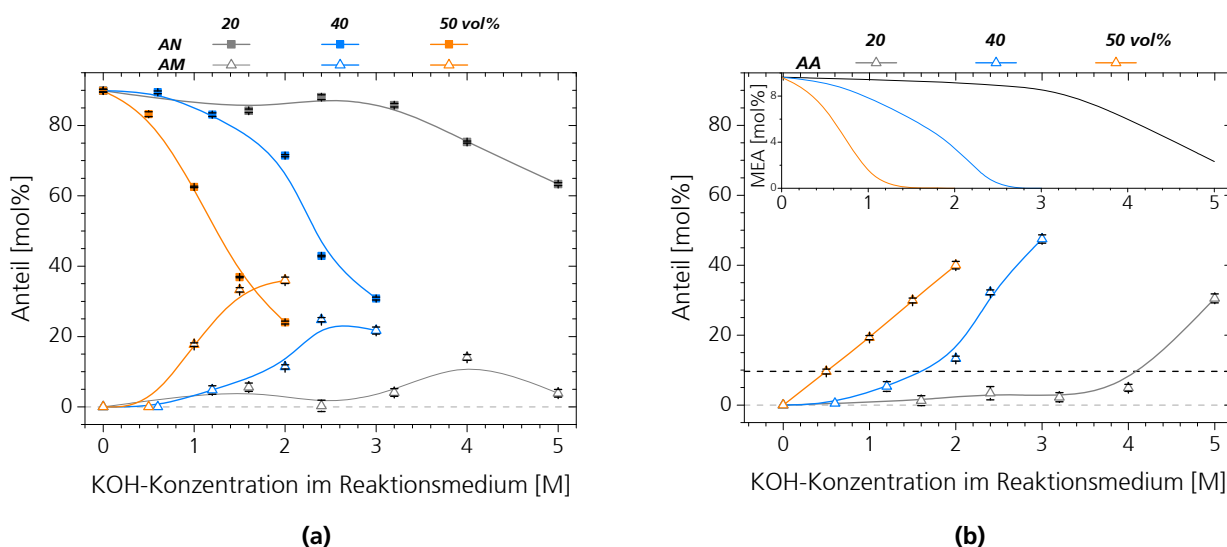


Abbildung 30: Aus der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrenaddition der Modellsubstanzen ermittelter molarer Anteil von (a) AN und AM sowie (b) des MEA- und des AA-Anteils als Funktion der KOH-Konzentration bei DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol%; 60 °C, 10 min

Um die Konzentrationsabhängigkeit detaillierter zu betrachten, wurden aus den Spektrenadditionen der Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen der molare Anteil von AN, AM und AA unter Berücksichtigung des MEA-Anteils ermittelt und in Abbildung 30 dargestellt. Die Bestimmtheitsmaße der Spektrenadditionen ergeben im Allgemeinen bessere Übereinstimmungen für weiter fortgeschrittene Reaktionen mit signifikanten Änderungen des Signals im Bereich von 170 bis 185 ppm. Eine signifikante Reduzierung des AN-Anteils beginnt ab 3,2 M KOH. Durch die geringen KOH-Konzentrationen bis 3,2 M und einen geringen DMSO-Anteil von 20 vol% resultieren nur geringfügige Änderungen des Carboxyl- bzw. Amidsignals, was in einer geringeren Übereinstimmung mit der Spektrenadditionen zu erkennen ist. Gemäß den Anpassungen liegt eine konstante Menge an Nitrilgruppen unter der Bildung eines geringen Anteils an Amidgruppen vor, was im Widerspruch zur alkalischen Verseifung steht [74]. Ursache hierfür ist eine im Vergleich zu hohen Nitrilumsetzungen, geringe Übereinstimmung der Spektrenaddition zum gemessenen Spektrum. Eine Erhöhung des DMSO-Anteils von 40 vol% bzw. der KOH-Konzentration größer 3,2 M steigt die Umsetzung der Nitrilgruppen signifikant und liefert höhere Übereinstimmungen der Spektrenanpassungen. Bei einem DMSO-Anteil von 40 vol% beginnt die Bildung von Amid- und Carboxylgruppen gleichermaßen, wobei sich die Amid- aus den Nitrilgruppen und die Carboxylgruppen bis

etwa 1,2 M KOH primär aus der Seitenkettenabspaltung bilden. Beide neu generierten funktionellen Gruppen erhöhen sich im verwendeten Parameterbereich. Bei 50 vol% DMSO ist ein höherer molarer AM- und AA-Anteil bei geringeren KOH-Konzentrationen im Vergleich zu geringeren DMSO-Gehalten zu erkennen. Der ermittelte AM-Anteil erreicht ab etwa 2 M KOH ein Plateau, wohingegen sich der AA-Anteil in Abhängigkeit der KOH-Konzentration annähernd linear mit $(20,1 \pm 0,2)$ mol%/M erhöht. Bis zu einem Bereich zwischen 1,0 und 1,5 M KOH werden die Carbonsäuren aus der Seitenkettenabspaltung und der Reaktion der Amide zu Carbonsäuren generiert, wobei sich bereits bei 0,5 M KOH etwa 8 mol% AA aus den AM und etwa 2 mol% aus der Seitenkettenabspaltung gebildet haben, was auf eine höhere Umsetzung aus den AM deutet.

Mit Erhöhung der KOH-Konzentration steigt der Konzentrationsgradient vom Reaktionsmedium zur Faser und bewirkt somit einen höheren Diffusionskoeffizienten des KOH in die Faser, womit eine höhere KOH-Konzentration für die Reaktion zur Verfügung steht. Mit Erhöhung des DMSO-Anteils kann sich die Basizität durch die Stabilisierung der Base durch die Ionenseparation [56] erhöhen.

Zur Überführung der Fasern zu nicht-thermoplastischem Verhalten unter der Bedingung der Comonomerseitenkettenabspaltung, ergibt sich aus den dargestellten Ergebnissen zur Reduzierung des MEA-Anteils der behandelten Fasern der Abbildung 29 (a) ein KOH-Konzentrationsbereich von 1 bis 2 M unter Verwendung hoher DMSO-Anteile von 50 vol%. Dieser in den folgenden Abschnitten näher untersuchte KOH-Konzentrationsbereich hinsichtlich des MEA-Anteils und der Umsetzung der Nitrilgruppen ist in Abbildung 29 (a) und (b) grau hinterlegt.

5.2.4 Einfluss der DMSO-Konzentration im Reaktionsmedium

Um einen detaillierteren Einblick über den Einfluss des DMSO-Anteils im Reaktionsmedium zu erhalten, wurde der DMSO-Gehalt unter konstanter KOH-Konzentration des Reaktionsmediums von 2 M, bei 60 °C und Zeiten von 2, 5 und 10 min variiert. Um ebenfalls maximale Effekte mit einer konstanten KOH-Konzentration im gesamten Reaktionsmedium unter Berücksichtigung der Mischungslücke der beiden Komponenten zu erhalten, wurden 2 M KOH eingestellt. Der MEA-Anteil in Abhängigkeit der DMSO-Konzentration bei Prästabilisierungszeiten von 2, 5 und 10 min ist in Abbildung 31 (a) dargestellt. Das entsprechende auf den initialen Wert normierte Nitrilgruppenintegral ist in Abbildung 31 (b) zusammengefasst

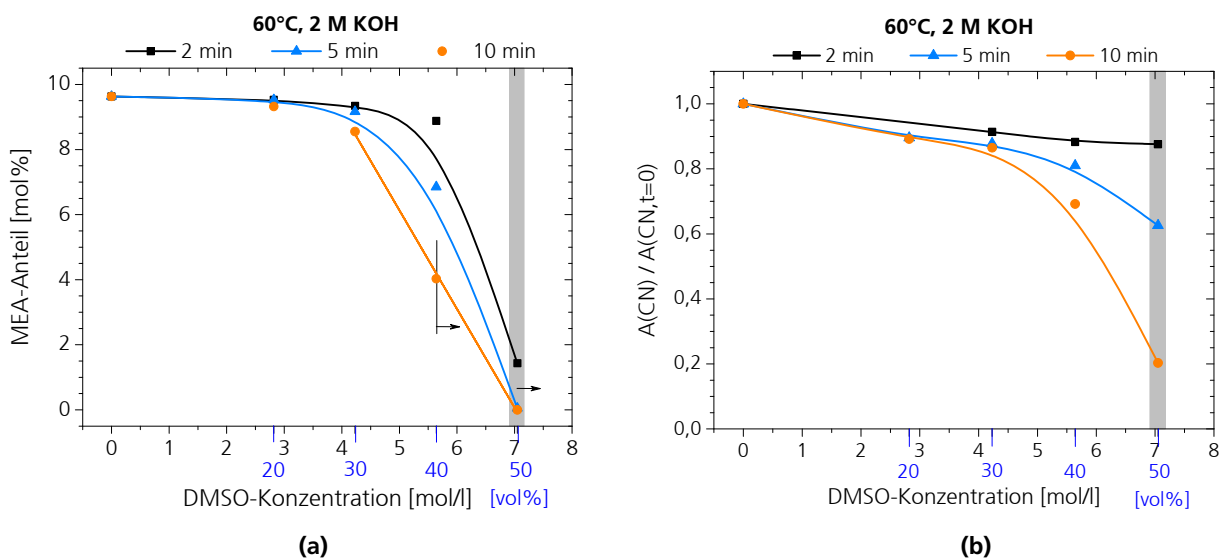


Abbildung 31: (a) Normierter MEA-Anteil und (b) normiertes Nitrilintegral aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren als Funktion der DMSO-Konzentration der prästabilisierten Fasern; 60 °C, 2 M KOH

Gemäß der Abbildung 31 (a) ist bei allen drei Prästabilisierungszeiten bis zu einer DMSO-Konzentration von 4,23 mol/l (30 vol%) nur eine geringfügige Reduzierung des MEA-Anteils der behandelten Fasern zu erkennen. Bei einer Prästabilisierungszeit von 2 min verringert sich der MEA-Anteil ab einer DMSO-Konzentration von 5,64 mol/l (40 vol%). Reaktionszeiten von 5 und 10 min können ab einer Konzentration von 4,23 mol/l (30 vol%) signifikante Seitenkettenabspaltungen bis zur vollständigen Entfernung des 2-Methoxyethanols bei einer Konzentration von 7,05 mol/l (50 vol%) ermöglichen. Die prozentuale Änderung des MEA-Anteils je DMSO-Konzentrationsänderung ist im gewählten Parameterfenster für 2 min höher als für 5 und 10 min.

Die Änderung der Nitrilgruppen gemäß Abbildung 31 (b) zeigt bei 2 min eine annähernd lineare Reduzierung und bei 5 min eine lineare Abhängigkeit bis zu einer DMSO-Konzentration von 5,64 mol/l (40 vol%) mit einer anschließenden stärkeren Reduzierung bis 7,05 mol/l (50 vol%). Weiterhin verläuft die Nitrilgruppenreduzierung bei 10 min in zwei Stufen annähernd linear. Ab einer DMSO-Konzentration von 4,23 mol/l (30 vol%) verstärkt sich die Umsetzung der Nitrilgruppen zunehmend.

Dyatlov [78] erhielt für die alkalische Hydrolyse von bereits gelöstem PAN mit Kaliumthiocyanat (KSCN) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3), bei 105 °C und für 10 h einen minimalen Wert an Nitrilgruppen von 38 %, welcher vom PAN/ Na_2CO_3 -Verhältnis als unabhängig beschrieben wurde, neben einem maximalen Wert an Carbonsäuren von 62 %. Als mögliche Ursache hierfür wurden die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Carbonsäuren genannt, welche die Nitrilgruppen deaktivieren würden. Unter den dargestellten Bedingungen von 50 vol% DMSO mit einer KOH-Gesamtkonzentration von 2 M, bei 60 °C und einer

Reaktionszeit von 10 min ergeben sich in dieser Arbeit unter Anwendung der Addition der Festkörper-NMR-Spektren ein Nitrilanteil von $(36,9 \pm 0,2) \%$, ein AM-Anteil von $(33,3 \pm 0,6) \%$ und ein AA-Anteil von etwa $(29,9 \pm 0,7) \%$. Ein Vergleich zwischen den von Dyatlov und den in dieser Arbeit ermittelten Werten zeigt eine weiterführende Reduzierung der Nitrilgruppen bei stärkeren Prästabilisierungsbedingungen. Im Gegensatz zur Reaktion an den Nitrilgruppen, ist die Esterhydrolyse unter der Erhöhung des DMSO-Anteils sensibler und zeigt eine gesteigerte Umsetzung. Gemäß den Modellvorstellungen zur Funktionsweise einer Superbase erhöht sich mit steigendem Anteil des polaren aprotischen Lösungsmittels die Reaktivität [56]. Unter diesen Voraussetzungen, bei konstanter KOH-Konzentration und einem steigenden DMSO-Anteil, trägt das DMSO zur Separation und Stabilisierung des KOH und schließlich zu einer höheren Basizität und Reaktivität bei. Eine lineare Anpassung der bei 10 min prästabilisierten Faser ergibt eine Reduzierung des MEA-Anteils je DMSO-Konzentration von $(3,0 \pm 0,1) \text{ mol}\% / (\text{mol/l})$, was $(0,31 \pm 0,01) \text{ l/mol}$ entspricht, wobei eine lineare Abschätzung der Nitrilgruppenumsetzung eine Änderung von $(0,23 \pm 0,06) \text{ l/mol}$ ergibt.

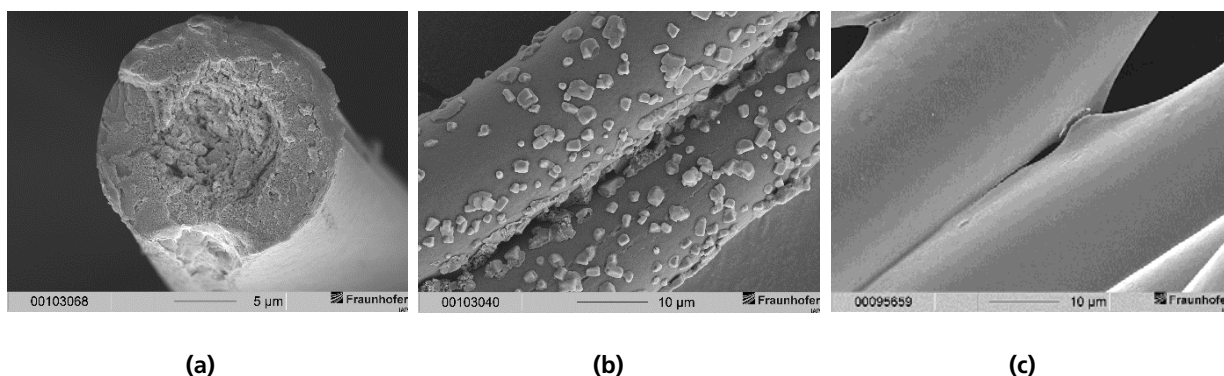


Abbildung 32: REM-Aufnahmen (a) der Bruchfläche und (b) der Oberfläche mit einer 40 vol% DMSO und (c) mit einer 50 vol% DMSO prästabilisierten Faser; 60 °C, 10 min, 2 M KOH

Neben den chemischen Strukturänderungen erfolgt eine Modifizierung der morphologischen Eigenschaften der Fasern. In Abbildung 32 sind REM-Aufnahmen der Faseroberflächen der bei 60 °C, für 10 min, bei einer konstanten KOH-Konzentration des Reaktionsmediums von 2 M und DMSO-Anteilen von 40 vol% und 50 vol% prästabilisierten Fasern sowie die Bruchfläche der mit 40 vol% DMSO behandelten Faser dargestellt. Bis zu einem DMSO-Anteil von 30 vol% treten kaum Unterschiede zur unbehandelten PAN-co-MEA-Faser auf. Bei 30 vol% sind nur gering auftretende Ablagerungen auf den Faseroberflächen im unteren Mikrometerbereich vorhanden. Die Verwendung von 40 vol% DMSO führt zu in den REM-Aufnahmen deutlich erkennbaren Partikeln auf den Faseroberflächen, welche unter diesen Parametereinstellungen zum Herauslösen von fasereigenem Material führen, welche sich zunächst tropfenförmig an der Oberfläche anlagern. Die Erhöhung auf 50 vol% DMSO führt zu miteinander verbundenen Einzelfasern, welche weiterhin einen höheren Faserdurchmesser im Vergleich zur unbehandelten Fasern aufweisen.

Die in Abbildung 32 (a) dargestellte kreisförmige Bruchfläche der mit 40 vol% DMSO prästabilisierten Faser zeigt eine Kern-Mantel-Struktur. Während des Kryo-Bruchs ist innenliegendes Fasermaterial des Kerns herausgebrochen worden, was auf unterschiedliche mechanische Eigenschaften durch verschieden schnell ablaufende Prozesse über den Faserquerschnitt deutet. Gemäß der Abbildung 31 (a) besitzt diese Faser über den Faserquerschnitt einen MEA-Anteil von etwa 4,0 mol%. Unter der Annahme einer durch Diffusion von außen nach innen verlaufenden Reaktion der Esterhydrolyse ergibt sich ein Verhältnis der inneren Kreisfläche mit MEA zur äußeren Kreisringfläche ohne MEA von etwa 0,36, was einen durchschnittlichen MEA-Anteil innerhalb der Faser von etwa 3,5 mol% bedeuten würde und in guter Übereinstimmung mit dem bestimmten Wert von 4,0 mol% liegt und diese Annahme stützt.

Für weiterführende Untersuchungen wird sich primär auf 50 vol% DMSO fokussiert, da in diesem Bereich eine vollständige Abspaltung der Comonomerseitenkette erzielt werden konnte, um final eine Überführung in nicht-thermoplastische Fasern zu erreichen.

5.2.5 Einfluss der Prästabilisierungstemperatur

Ein weiterer wichtiger Parameter der Prästabilisierung ist die Temperatur. Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurde an einer ausgewählten Probenreihe, bei welcher mit den in dieser Arbeit verwendeten Parametern die höchste Änderung hinsichtlich der Umsetzung der Nitrilgruppen und die schnellste Abspaltung der Comonomerseitenkette stattfand, die Temperatur variiert. Unter Verwendung einer 4 M KOH-Lösung und 50 vol% DMSO wurden die PAN-co-MEA-Fasern für 2, 5 und 10 min bei 40, 45, 50, 55, 60, 63 und 67 °C prästabilisiert. Die erhaltenen Faserproben sind in Abbildung 33 (a) dargestellt.

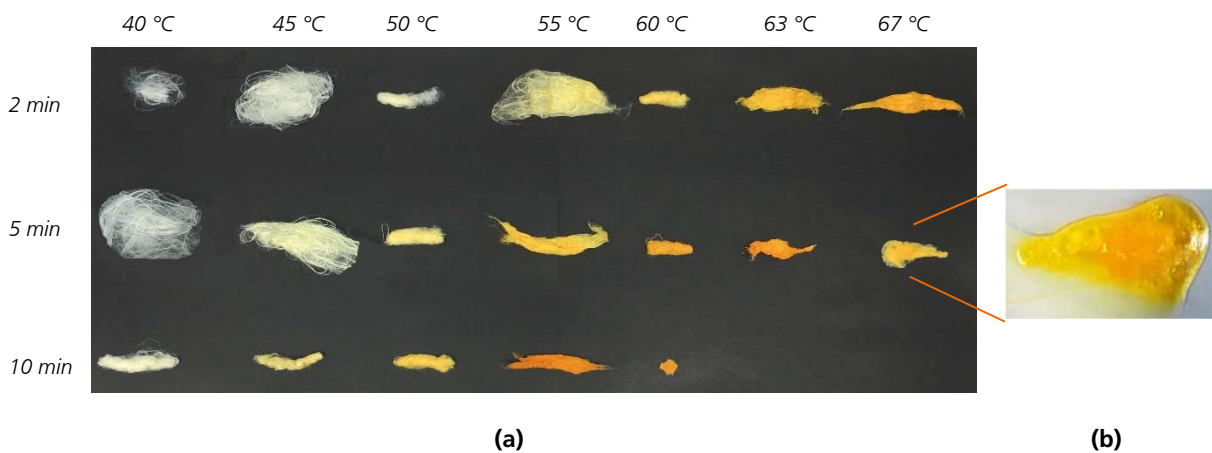


Abbildung 33: (a) Änderung des Farbeindrucks der für 2, 5 und 10 min bei verschiedenen Temperaturen prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern und (b) Gelbildung während der Prästabilisierung bei 67 °C und 5 min vor der Trocknung; 50 vol% DMSO, 2 M KOH

Eine Erhöhung der Temperatur verursacht eine steigende Reaktionsrate und infolge dessen eine vermehrte Seitenkettenabspaltung des Comonomers und Umsetzung der Nitrilgruppen. Hohe Temperaturen führen zu gelb- bis orangefarbenem Fasermaterial und zu einer Versprödung sowie miteinander verbundenen Einzelfasern. Bei einer Temperatur von 67 °C und 5 min fand eine Überführung des Fasermaterials, auf Grund einer zu weit fortgeschrittenen Reaktion, zu einem Gel mit ausreichender Stabilität wie in Abbildung 33 (b) statt. Ab 63 °C und Reaktionszeiten von 10 min scheint eine weitere Aufweitung der Molekülketten und eine veränderte Affinität zum Reaktionsmedium durch die hohe Umsetzung an Nitrilgruppen zu Amid- und Carboxylgruppen stattzufinden. Gemäß den bisherigen Untersuchungen dürfte diese behandelte Faser weniger als etwa 18 mol% Nitrilgruppen enthalten und viel geringere intermolekulare Dipol-Wechselwirkungen als PAN aufweisen. Während des Waschprozesses in Wasser fand eine teilweise Koagulation einzelner kurzer etwa 1 cm langer Einzelfasern und das Auflösen des Materials statt, sodass unter diesen Bedingungen keine Faserprobe erhalten werden konnte. Entsprechend konnten keine Faserproben bei 63 und 67 °C und jeweils 10 min realisiert werden.

Der MEA-Anteil als Funktion der Reaktionstemperatur unter Verwendung von 50 vol% DMSO, 2 M KOH und Prästabilisierungszeiten von 2, 5 und 10 min ist in Abbildung 34 dargestellt. Bei einer Prästabilisierungszeit von 2 min beginnt die Comonomerseitenkettenabspaltung ab etwa 45 °C und ist bei 63 °C vollständig abgeschlossen. Bei einer Reaktionszeit von 5 und 10 min beginnt die Reduzierung des MEA-Anteils der Faser ab 40 °C. Der MEA-Anteil erreicht den Wert Null bei 5 min ab 60 °C und bei 10 min ab 55 °C. Insgesamt ist ein hoher Temperatureinfluss der Reaktionsgeschwindigkeit der Abspaltung des 2-Methoxyethanols gegeben. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt das Erreichen der für den Prozess notwendigen Aktivierungsenergie und erhöht die Diffusion des basischen Anions in das Faserinnere zu den Estergruppen des Comonomers. In Abhängigkeit der Temperatur und der Prästabilisierungszeit können je nach Bedarf an

Reaktionsbedingungen verschiedene geeignete Prozessfenster abgelesen werden. Je nach Notwendigkeit der Reaktionsbedingungen mit dem Fokus auf kurze Prästabilisierungszeiten oder geringen Temperaturen, bei welchen eine konstante Zusammensetzung des Reaktionsmediums gewährleistet werden kann, eröffnen sich verschiedene Parameterkombinationen, mit welchen die gleiche Comonomerseitenkettenabspaltung realisiert werden kann.

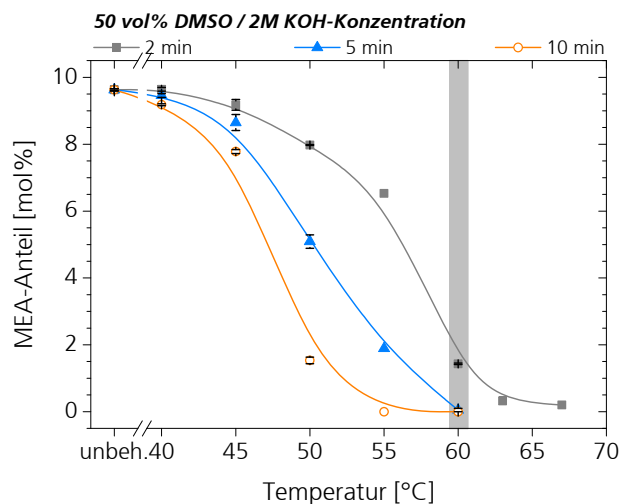


Abbildung 34: MEA-Anteil als Funktion der Temperatur der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH

Neben dem MEA-Anteil hat sich unter diesen starken Prästabilisierungsbedingungen ebenfalls der Nitrilanteil signifikant reduziert. Das normierte Nitrilgruppenintegral als Funktion der Reaktionstemperatur bei 2, 5 und 10 min ist in Abbildung 35 (a) dargestellt. Bei einer Zeit von 2 und 5 min beginnt die Nitrilumsetzung ab $T > 50$ °C. Diese beiden Zeiten weisen unterschiedliche Steigungen der Nitrilumsetzung pro Temperatureinheit auf. Eine Prästabilisierungszeit von 5 min ergibt einen höheren Umsatz im Vergleich zu 2 min. Die Anwendung von 10 min verursacht eine Nitrilumsetzung bereits ab $T > 40$ °C und ergibt einen 2-stufigen Zusammenhang von 40 °C $< T < 50$ °C und 50 °C $< T < 60$ °C. Im ersten Temperaturbereich bei 40 °C $< T < 50$ °C verläuft die Reaktion der Nitrilgruppen langsamer als ab 50 °C.

Es ist eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu erkennen, für welche mittels Arrhenius-Plot gemäß der Abbildung 35 (b) die Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung bestimmt werden kann. Zu jeder der angewendeten Temperaturen existieren vier verschiedene Prästabilisierungszeiten, gemäß welchen der zeitliche Verlauf als Reaktion pseudo 1. Ordnung angepasst und die Reaktionskonstanten ermittelt wurden. Erläuterungen zur Annahme einer Reaktion pseudo 1. Ordnung sind im Abschnitt 5.2.8 detaillierter ausgeführt. Mit den Reaktionskonstanten pseudo 1. Ordnung und den Reaktionstemperaturen kann mittels Arrhenius-Plot die Aktivierungsenergie für die Nitrilumsetzung ermittelt werden. Für die Nitrilumsetzung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 164,4 kJ/mol. Xue et al. [97] untersuchten die Nitrilumsetzung bei der Stabilisierung von PAN-co-ITA (99/1 wt%) Precursoren mittels FTIR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Aus den FTIR-Daten errechneten sie die Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung zur Ausbildung zyklischer Strukturen zu etwa 116,6 kJ/mol und der Dehydrogenierung zu etwa 137,03 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie der alkalischen Behandlung gemäß Abbildung 35 (b) befindet sich in der gleichen Größenordnung wie die von Xue ermittelten Werte für die Umsetzung der Nitrilgruppen.

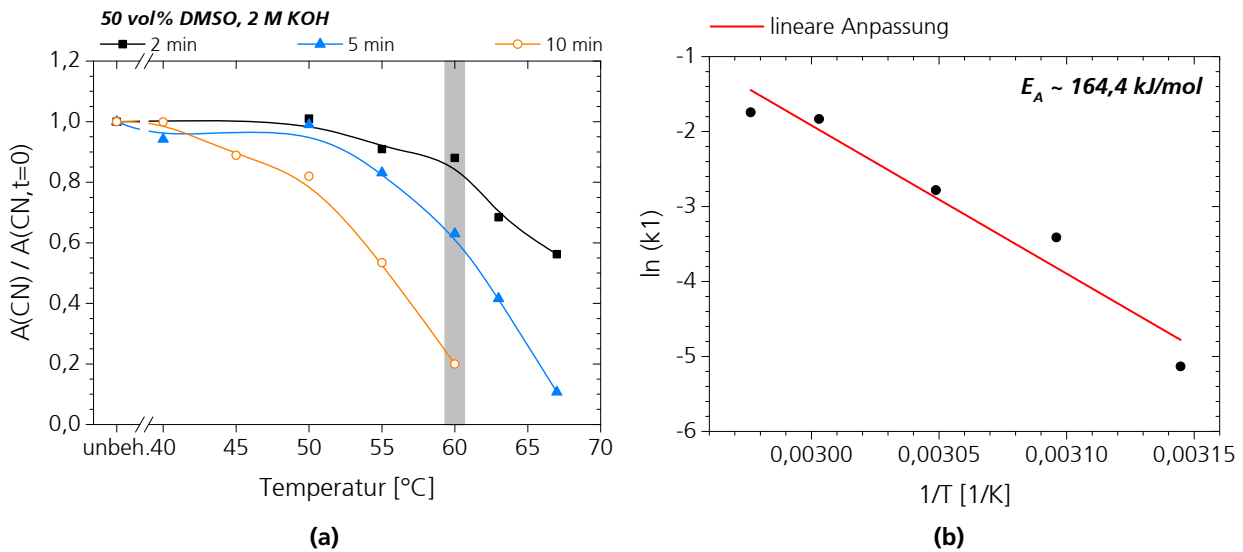


Abbildung 35: (a) Normiertes Nitrilgruppenintegral als Funktion der Temperatur der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten Fasern und (b) Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung; 50 vol% DMSO, 2 M KOH

Die prästabilisierten Fasern wurden, auf Grund der veränderten Haptik und Morphologie, mittels REM-Aufnahmen untersucht. In Abbildung 36 sind REM-Aufnahmen der Faseroberflächen der unbehandelten Faser und der für 5 min bei 55, 60, 63 und 67 $^{\circ}\text{C}$ prästabilisierten PAN-co-MEA-Precursoren dargestellt.

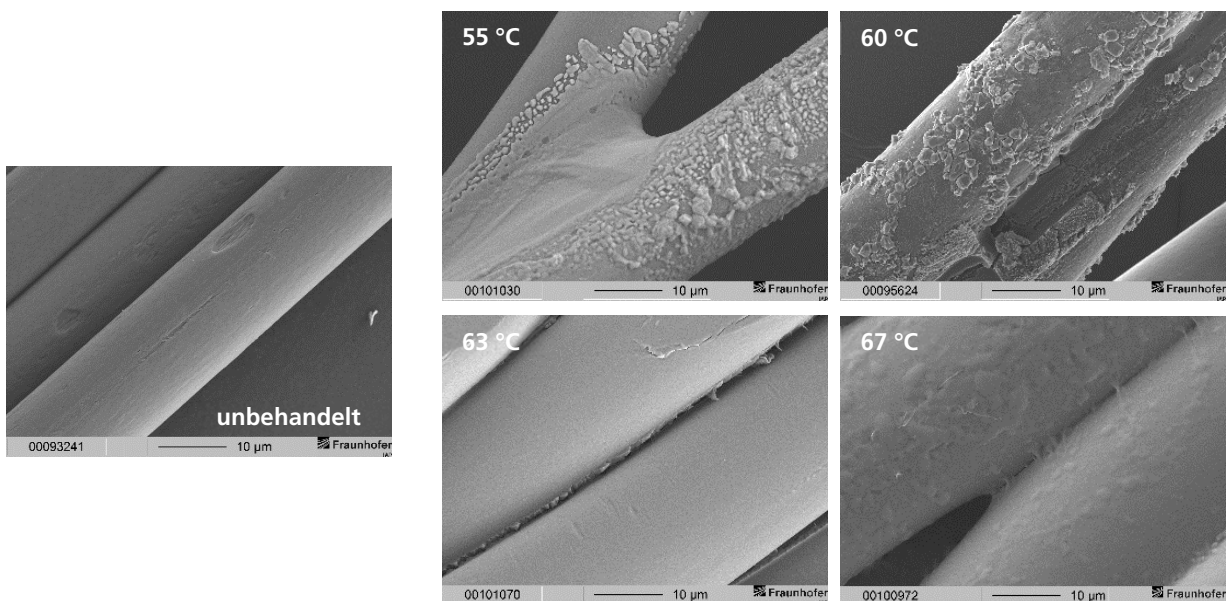


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der unbehandelten und bei 55, 60, 63 und 67 $^{\circ}\text{C}$ prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 5 min

In den REM-Aufnahmen der Faserober- und Bruchflächen sind teilweise Ablagerungen bei 55 zu 60 $^{\circ}\text{C}$ zu erkennen. Bei 63 $^{\circ}\text{C}$ nehmen die Ablagerungen ab und es existieren vermehrt miteinander verbundene Einzelfasern. Eine Erhöhung der Prästabilisierungstemperatur auf 67 $^{\circ}\text{C}$ bewirkt eine Vielzahl an miteinander verbundenen Einzelfasern, welche keine Ablagerungen besitzen. Die Oberflächen wirken im Vergleich zur

unbehandelten PAN-co-MEA-Faser etwas rauer und erweicht. Teilweise sind in Übersichtsaufnahmen Fasern mit Bereichen unterschiedlichen Durchmessers zu erkennen. In Anlehnung an die Herstellung von Superabsorbent aus PAN führt eine hohe Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren zur Quellung der Einzelfasern im wässrigen Reaktionsmedium. Bei 63 und 67 °C sind Einzelfasern miteinander über fasereigenes Material verbunden.

Da bei 63 und 67 °C keine konstante KOH-Konzentration gewährleistet werden kann und bei langen Zeiten Gele erhalten werden, sind für weiterführende Untersuchungen Temperaturen bis 60 °C interessant. Anhand der in diesem Abschnitt und den beiden vorherigen Abschnitten ermittelten Ergebnissen, wird sich für die nachfolgenden Untersuchungen auf ein Reaktionsmedium mit 50 vol% DMSO, einem KOH-Konzentrationsbereich von 1 bis 2 M und primär 60 °C fokussiert.

5.2.6 Änderung der äußeren Erscheinung der prästabilisierten Fasern

In diesem Abschnitt besteht das Reaktionsmedium aus 50 vol% einer KOH-Lösung und 50 vol% DMSO. Die eingestellten KOH-Konzentrationen betragen 1, 1,5 und 2 M. In Abbildung 37 sind verschiedene prästabilisierte PAN-co-MEA-Fasern bei unterschiedlichen Zeiten und KOH-Konzentrationen bei (a) 50 °C und (b) 60 °C dargestellt. Die bei 40 °C prästabilisierten Fasern zeigen keine augenscheinlichen Änderungen und sind nicht abgebildet.

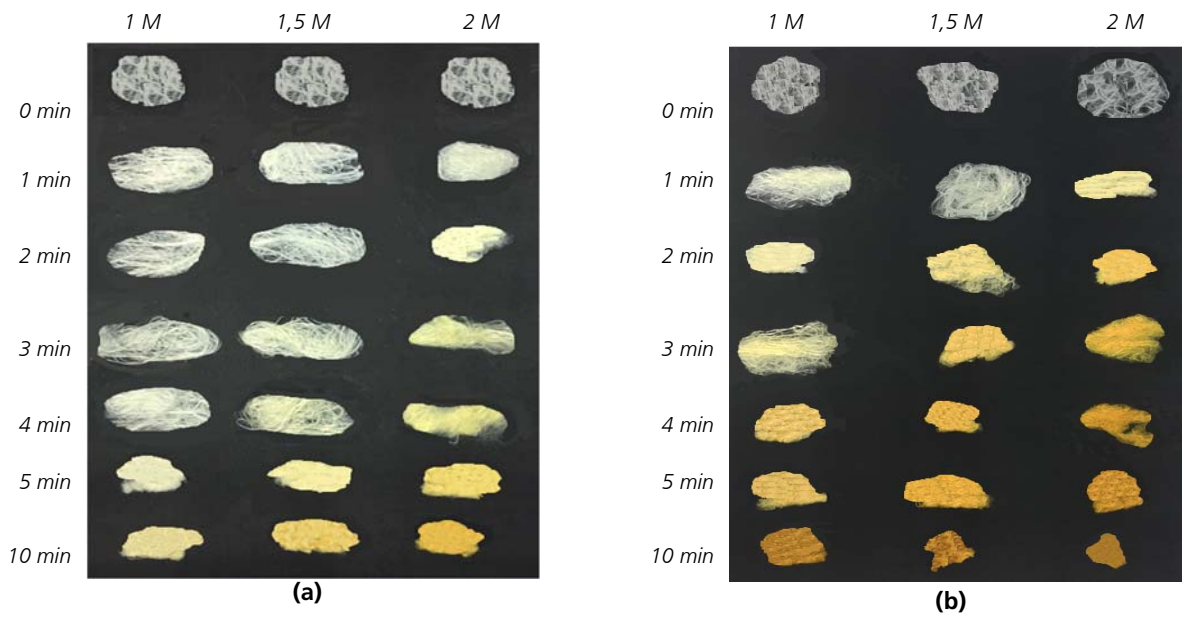


Abbildung 37: Änderung des Farbeindrucks der mit 1, 1,5 und 2 M KOH prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei verschiedenen Prästabilisierungszeiten bei (a) 50 °C und (b) 60 °C; 50 vol% DMSO

Mit Erhöhung der Prästabilisierungszeit und der KOH-Konzentration zeigen die Fasern in Abbildung 37 (a) und (b) zunehmend eine Gelbfärbung. Eine Erhöhung der Temperatur von 50 auf 60 °C verursacht weitere Farbänderungen der Fasern bis hin zu einem tief orangen Farbeindruck. Neben der Farbänderung werden die Fasern bei stärkeren Prästabilisierungsbedingungen, insbesondere ab einer Orangeverfärbung, spröde und zerbrechen. Weiterhin können die Einzelfasern nicht mehr separiert werden. Ab einer Gelbfärbung ändert sich die Haptik der behandelten Fasern von weich und flexibel zu starr und von geschmeidigen zu rauen und zu harten Oberflächen. Während des Prozesses bei 60 °C, langen Prästabilisierungszeiten und hohen KOH-Konzentrationen zeigen die Fasern ab einer Orangefärbung im Reaktionsmedium sowie während des anschließenden Waschprozesses ein gelartiges Verhalten, welches sich nach der Trocknung zu den beschriebenen Merkmalen ändert.

Die Verwendung von 40 und 20 vol% DMSO generiert prästabilisierte Faser mit einer langsamer auftretenden Färbung, einer später einsetzenden Verbindung der Einzelfasern und einer langsameren Gelbfärbung mit reduzierten DMSO-Anteilen.

Bei Verwendung starker Prästabilisierungsbedingungen, bei welchen eine Orangefärbung der Fasern eintritt, ist eine wahrnehmbare hellgelbe Färbung des Reaktionsmediums zu erkennen. Das mit einer KOH-Konzentration von 2 M bestehende und bei 60 °C nach jener Probe mit einer Prästabilisierungszeit von 10 min verwendete Reaktionsmedium ist NMR-spektroskopisch untersucht worden. Das entsprechende ¹H-NMR-Übersichts- sowie Detailspektrum sind in Abbildung 38 (a) und (b) dargestellt. Im Übersichtsspektrum ist das Wassersignal bei 4,7 ppm und das DMSO-Signal bei 2,5 ppm zu erkennen. Eine Vergrößerung des

Spektrenbereichs von 3,0 bis 3,8 ppm zeigt drei zusätzliche Signale, welche der abgespaltenen Comonomerseitenkette, dem 2-Methoxyethanol, zugeordnet werden können und auf eine erfolgreiche Reaktion deuten.

Mittels des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Reaktionsmediums nach der Prästabilisierung bei starken Reaktionsbedingungen kann bereits eine erfolgreiche Abspaltung der Comonomerseitenkette nachgewiesen werden. Die Farbänderungen der prästabilisierten Fasern weisen auf weitere Strukturänderungen. Diese Strukturänderungen sowie quantitative Untersuchungen der Comonomerseitenkettenabspaltung werden im Folgenden NMR-spektroskopisch analysiert.

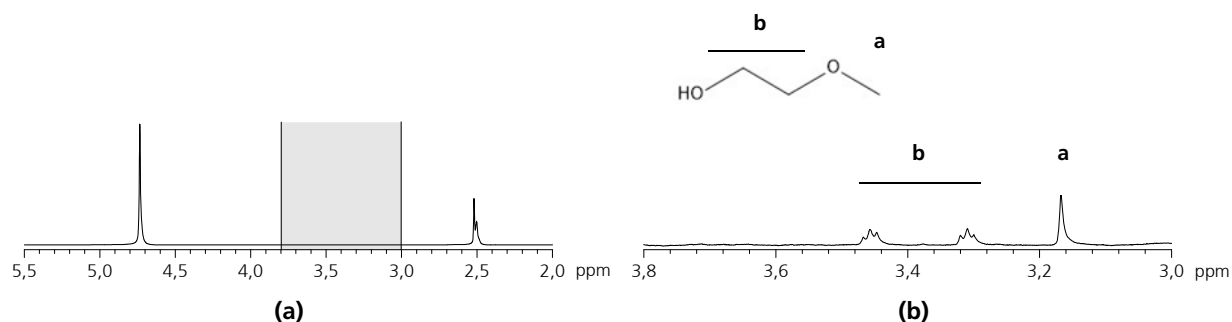


Abbildung 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelb gefärbten Reaktionsmediums nach der Prästabilisierung (a) in der Übersicht und (b) in einem Spektrenbereich von 3,0 bis 3,8 ppm; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 10 min

5.2.7 Esterhydrolyse am Comonomer

Zur Untersuchung der chemischen Strukturänderungen zur Abspaltung des 2-Methoxyethanols der prästabilisierten Fasern wird zunächst auf die Auswertung von $^1\text{H-Flüssigkeits-NMR}$ -Spektren fokussiert, um den molaren MEA-Anteil in den behandelten Precursoren zu bestimmen. In Abbildung 39 sind ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur schematischen Darstellung der Änderungen der Signale der mit 2 M KOH bei 60 °C behandelten Fasern unterschiedlicher Prästabilisierungszeiten zu erkennen.

Die Intensität der abgebildeten Spektren ist auf das Methylensignal der Hauptkette der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser normiert. Die Löslichkeit der mit einer Prästabilisierungszeit von 5 min behandelten Faser liegt unterhalb von 5 % der Löslichkeit der Ausgangsfaser. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind somit nur die in DMSO löslichen Bestandteile der Faser erfasst worden. Signifikante Änderungen durch die Erhöhung der Prästabilisierungszeit in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Reduzierung der Signale des Comonomers, das Auftreten zusätzlicher Signale bei chemischen Verschiebungen oberhalb von 6,0 ppm und die Umstrukturierung der Hauptkettensignale.

Die Comonomersignale der Methoxygruppe bei 3,30 ppm und der Methylengruppen bei 3,58 ppm und 4,22/4,28 ppm reduzieren sich bis auf null mit steigender Prästabilisierungszeit. Die Formänderung der Methylensignale der Hauptkette von 1,6 bis 2,2 ppm deutet auf eine Änderung der chemischen Umgebung auf Grund der Umsetzung funktioneller Gruppen. Die Existenz zusätzlicher Signale von 6,0 bis 12,0 ppm weist abgesehen von der Comonomerseitenkettenabspaltung auf Reaktionen der Nitrilgruppen bzw. auf gebildete Carbonsäuregruppen infolge der Abspaltung hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei einer Prästabilisierungszeit von 4 min in der Abbildung 39 entspricht dem letzten Spektrum mit vollständiger Probenlöslichkeit. Die NMR-Probenlösung ergibt bei einer Prästabilisierungszeit von 5 min eine Gelbfärbung mit vereinzelt Kurzfasern.

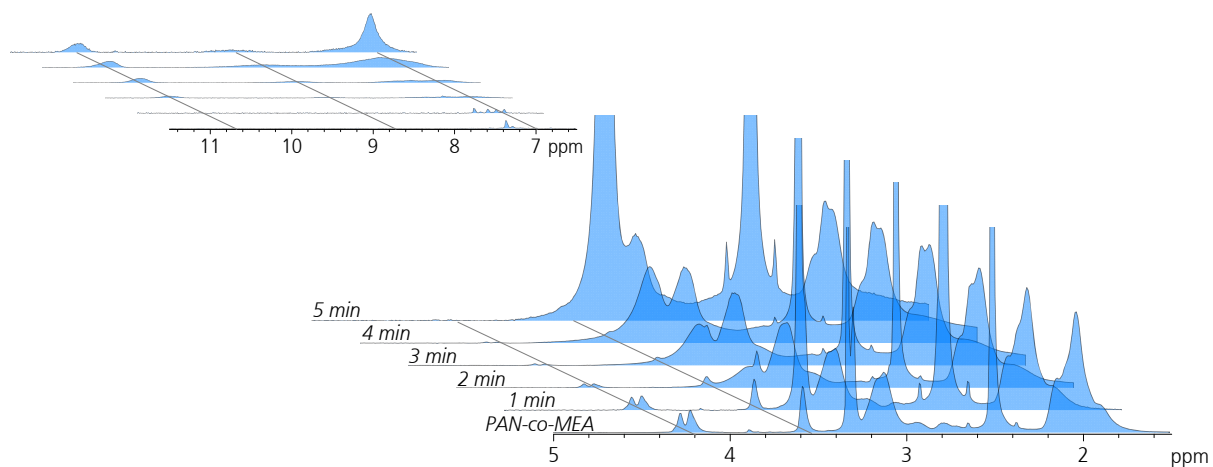


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektren der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei verschiedenen Zeiten; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C

Unterhalb eines MEA-Anteil von etwa 8 mol% und einer Reaktionstemperatur ab 50 °C sind Signale bei 6,2 ppm zu erkennen, die auf die Bildung von Acrylnitril deuten und sich in ihrer Intensität nicht weiter signifikant erhöhen. Der Anteil an Acrylnitril kann in den Fasern auf 0,1 mol% abgeschätzt werden und befindet sich an der Nachweisgrenze.

Das ^1H -NMR-Spektrum der 4 min Probe besitzt primär drei neue Signale hoher *HWB* bei 7,29 ppm, 8,73 ppm und 10,65 ppm, welche ab einer Prästabilisierungszeit von etwa 2 min mit geringer Intensität auftreten und die Bildung funktioneller Gruppen mit austauschbaren Protonen indizieren.

Die neuen Signale bei 7,29 und bei 10,65 ppm treten zumeist bei MEA-Anteilen unterhalb 9,0 mol% auf. Das Signal bei 7,29 ppm deutet auf die Bildung von primären Carbonsäureamiden [101], wobei das Signal bei 10,65 ppm auf Carbonsäuregruppen hinweist. Das Protonensignal der Carboxylgruppe reinen PAA's befindet sich bei 12,2 ppm. Benachbarte Atomgruppen geringerer Elektronegativität wie bspw. Nitrilgruppen würden zu einem Shift zu geringeren chemischen Verschiebungen führen. Die Kombination aus diesen beiden zusätzlichen Signalen deutet somit auf die Bildung von primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuregruppen.

Bei höheren Prästabilisierungszeiten tritt ein Signal bei 8,73 ppm auf. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung repräsentiert unter anderem Protonen aromatischer Gruppen mit Hetero-Nachbarkernen, welche bei PAN-Materialsystemen auf eine beginnende Zyklisierung deuten können.

5.2.7.1 Zeitlicher Verlauf der MEA-Reduzierung

Die Reduzierung der MEA-Comonomersignale der prästabilisierten Fasern bei variierender KOH-Konzentration sowie Temperatur in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit sind in Abbildung 40 dargestellt. Die schwarzen vertikalen mit Pfeilen versehenen Geraden kennzeichnen jene Messpunkte, ab welchen eine Probenlöslichkeit unterhalb von 5 %, im Vergleich zur unbehandelten Precursorfaser, vorliegt und somit nur die in DMSO-löslichen Bestandteile der Faserprobe detektiert wurden. Die einsetzende Unlöslichkeit unter diesen Bedingungen tritt ab MEA-Anteilen kleiner 1,8 mol% auf. Gemäß Abbildung 40 (a) bis (c) führt eine Reaktionstemperatur von 40 °C zu einer geringfügigen Comonomerseitenkettenabspaltung auf maximal 87 % unter Verwendung von 2 M KOH und einer Prästabilisierungszeit von 30 min. Wesentliche Einflussparameter auf die Abspaltung des 2-Methoxyethanols sind die Zusammensetzung des

Reaktionsmediums, die Konzentration der KOH-Lösung, die Reaktionstemperatur und die Prästabilisierungszeit. Ein Vergleich mit der Seitenkettenabspaltung bei Verwendung einer 10 M KOH-Lösung als Reaktionsmedium zeigt den signifikanten Einfluss der Präsenz von DMSO auf den Prozess. Die Annahme der reaktivitätserhöhenden Eigenschaften des Gemisches aus DMSO und einer KOH-Lösung als Reaktionsmedium für die Abspaltung des 2-Methoxyethanols wird bestätigt. Das Gemisch wirkt als Superbase und besitzt eine höhere Basizität als reine KOH-Lösung und erhöht somit die Reaktionsgeschwindigkeit.

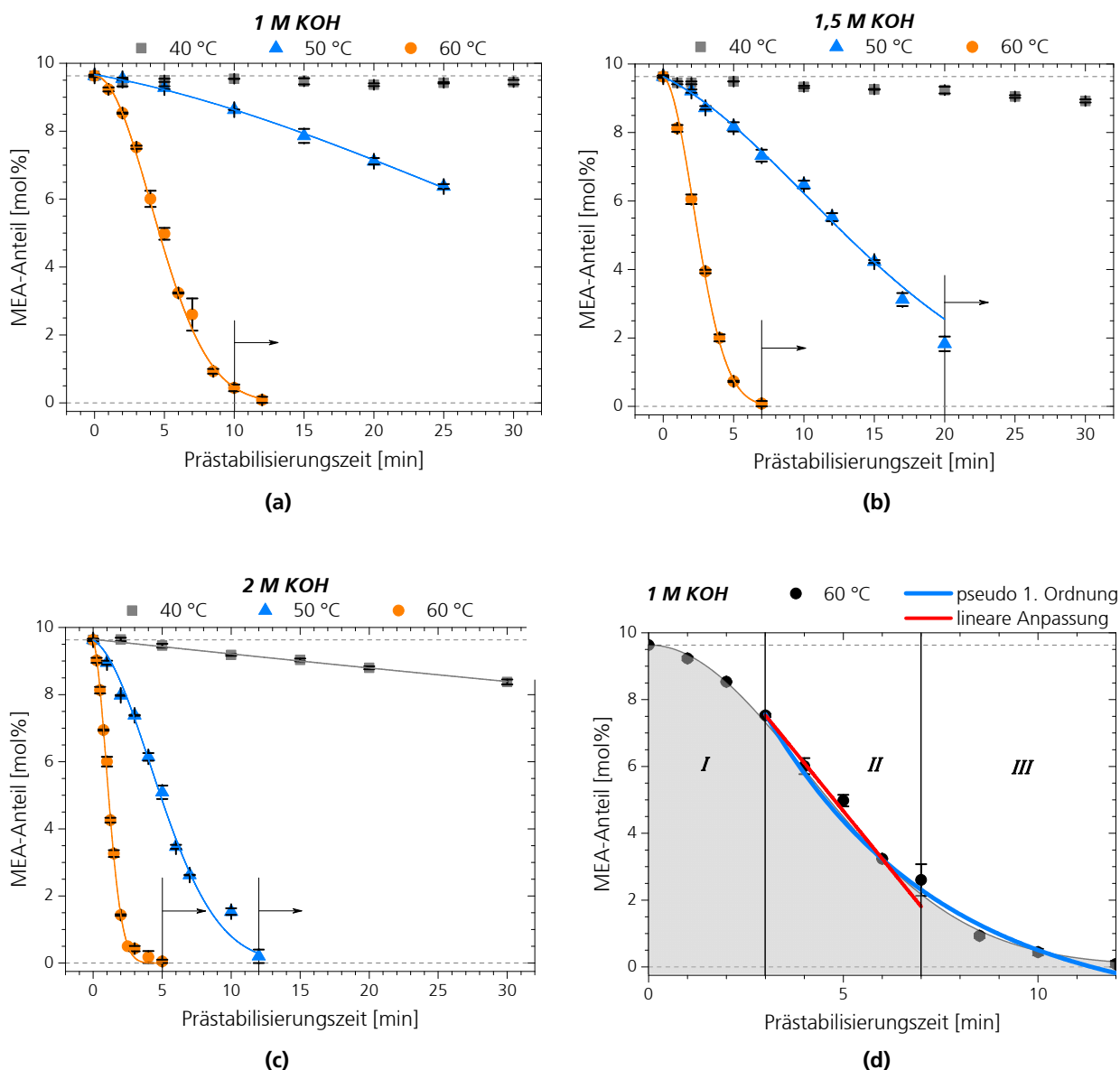


Abbildung 40: Molarer MEA-Anteil (aus $^1\text{H-NMR}$) der behandelten Fasern als Funktion der Prästabilisierungszeit unter Verwendung von (a) 1 M, (b) 1,5 M und (c) 2 M KOH bei 40, 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO

Die Prästabilisierung ist eine heterogene bimolekulare Reaktion, bei welcher die Edukte sowohl in der festen (Comonomer in der Faser) als auch in der flüssigen Phase (basisches Anion im Reaktionsmedium) vorliegen. Als basisches Anion für die Reaktion kann zum einen das Hydroxid-Ion des KOH und zum anderen das Dimsylanion des DMSO fungieren. Um das 2-Methoxyethanol vom Comonomer abzuspalten, muss das basische Anion in die Faser zwischen die Molekülketten und zu den Estergruppen des Comonomers

diffundieren. Wichtige Parameter bei Diffusionsprozessen sind zum einen der Konzentrationsgradient des Diffusanten sowie die Temperatur zur Beeinflussung des Diffusionskoeffizienten.

Der zeitliche Verlauf der MEA-Reduzierung infolge der Seitenkettenabspaltung bei 60 °C kann im Wesentlichen in drei Bereiche eingeteilt werden und wird im Folgenden am Beispiel der Kurve mit 1 M KOH und 60 °C der Abbildung 40 (d) erläutert. Der erste Bereich (*I*) beginnt mit dem Start der Prästabilisierung ab 0 bis 3 min. In diesem Bereich ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozess die Diffusion der Ionen in die Faser zu den Estergruppen des Comonomers, welche nur zu $(9,63 \pm 0,03)$ mol% im Polymer enthalten sind. Die in die Faser diffundierten basischen Anionen reagieren mit den am äußeren Faserrand befindlichen bzw. zuerst anzutreffenden Estergruppen. Der zweite Bereich (*II*) der Reduzierung des MEA-Anteils von etwa 3 bis 7 min besitzt eine konstante Umsatzrate und wird primär durch die Reaktion der Esterhydrolyse bestimmt. Esterhydrolysen sind oftmals Reaktionen 2. Ordnung. Der dargestellte Verlauf kann jedoch mit einer Reaktion pseudo 1. Ordnung mit einer gemäß der Gleichung (19) bestimmten Reaktionskonstanten von etwa 0,205 1/min gut abgebildet werden (blaue Kurve). Mögliche Ursachen einer Reaktion pseudo 1. Ordnung ist die genügende Bereitstellung der basischen Anionen in der Faser. Im dritten Bereich (*III*) ab etwa 7 min reduziert sich die momentane Geschwindigkeit der Reaktion und der MEA-Anteil strebt gegen Null, sodass das 2-Methoxyethanol ab 12 min vollständig abgespalten wird. Der Reduzierung der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Zeiten können zwei Prozesse zugrunde liegen, welche die Diffusion der Edukte der basischen Anionen zur Estergruppe des Comonomers inhibieren. Die für die Reaktion zur Verfügung stehende Comonomeranzahl hat sich reduziert und der Diffusionsweg der basischen Ionen zu den unreaktierten Comonomeren, die sich bei Fortschritt der Prästabilisierungszeit zunehmend in der Fasermittelpunkt befinden, erhöht. Die Anzahl an niedermolekularen ungebundenen Molekülen in der Faser steigt durch die Präsenz des 2-Methoxyethanols, welches durch einen zu den basischen Anionen entgegengerichteten Konzentrationsgradienten aus der Faser diffundiert. Das 2-Methoxyethanol besitzt einen größeren hydrodynamischen Radius als die basischen Anionen, wodurch sich ihre Diffusionsgeschwindigkeit durch auftretende Wechselwirkungen und Stoßprozesse verringert.

Bei 50 °C spielt die Diffusion im ersten Bereich eine untergeordnete Rolle, sodass die Reaktion instantan mit der Zugabe der Faser in das Reaktionsmedium beginnt. Eine mögliche Ursache kann eine im Vergleich zu 60 °C geringere Reaktionsgeschwindigkeit sein, welche sich in der gleichen Größenordnung wie die Diffusionsgeschwindigkeit befindet. Höhere Temperaturen bewirken steigende Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei die Reaktions- die Diffusionsgeschwindigkeit übersteigt.

Die Verwendung von 40 vol% DMSO führt zu ähnlichen zeitlichen Abhängigkeiten der MEA-Reduzierung bei 60 °C mit drei Bereichen und geringeren Temperaturen mit annähernd linearen Verläufen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 40 vol% DMSO sind im Vergleich zu 50 vol% DMSO geringer. Bei 20 vol% DMSO verläuft die MEA-Reduzierung bei 40, 50 und 60 °C annähernd linear, was unter diesen Bedingungen auf eine höhere Diffusions- als Reaktionsgeschwindigkeit weist. Weiterhin kann mit KOH-Konzentrationen geringer 3,2 M keine vollständige Abspaltung der Comonomerseitenkette innerhalb der maximalen Reaktionszeit von 30 min erreicht werden. Abgesehen von der Temperatur bedingen verschiedene Zusammensetzungen des Reaktionsmediums variierende Reaktionsgeschwindigkeiten.

Um die Reaktionsgeschwindigkeiten der Esterhydrolyse aus der MEA-Reduzierung bei 60 °C abzuschätzen, sind diese aus der linearen Anpassung der zweiten Bereiche gemäß der Abbildung 40 (d) (rote Kurve) ermittelten Geschwindigkeitswerte in der Abbildung 41 dargestellt. Hohe KOH-Konzentrationen sowie DMSO-Anteile im Reaktionsmedium bewirken eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 20 vol% DMSO wird das 2-Methoxyethanol trotz einer KOH-Konzentration von 4 M nur mit $(0,34 \pm 0,03)$ mol%/min abgespalten. Die Anstiege der Kurven erhöhen sich mit dem DMSO-Anteil, sodass sich bspw. bei 50 vol% die Reaktionsgeschwindigkeit von 0,5 auf 1,5 M KOH auf das über 2-fache ansteigt. Es ist zu erkennen, dass beide Komponenten, DMSO und KOH, die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße beeinflussen. Für die

Initiierung der Reaktion besitzt der DMSO-Anteil einen primären Einfluss, ohne welchem mit einer 10 M KOH-Lösung eine insignifikante Geschwindigkeit von $(0,0040 \pm 0,0004)$ mol%/min erreicht wird.

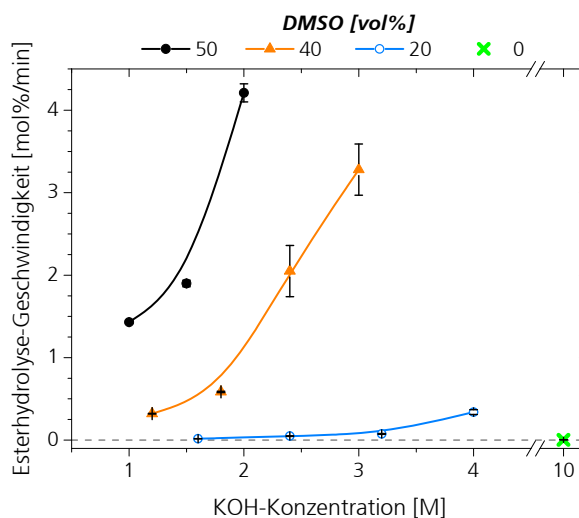


Abbildung 41: Geschwindigkeit der Esterhydrolyse (MEA-Reduzierung) als Funktion der KOH-Konzentration bei 20, 40 und 50 vol% DMSO; 60 °C

Die Reaktion beeinflussende Parameter sind die Temperatur, die KOH-Konzentration im Reaktionsmedium und die Prästabilisierungszeit. Eine Erhöhung der KOH-Konzentration und der Temperatur bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer schnelleren Abspaltung des 2-Methoxyethanols.

Mittels der ^1H -Flüssigkeits-NMR-Untersuchungen konnte die Abspaltung des 2-Methoxyethanols bis zur einsetzenden Unlöslichkeit der Faser gut charakterisiert werden. Die ^1H -NMR-Spektren weisen neben den Comonomersignalen bei fortschreitender Prästabilisierungszeit zusätzliche Signale ab 6,0 ppm auf, welche zum einen auf die entstandene Carbonsäuregruppe durch die Abspaltung der Seitenkette und zum anderen auf weitere simultan ablaufende Reaktionen mit steigenden Prozesszeiten deuten. Um diese bei geringeren MEA-Anteilen und hohen Reaktionszeiten auftretenden Nebenreaktionen zu untersuchen, werden Festkörper-NMR-Messungen an den prästabilisierten Fasern durchgeführt, mit welchen Strukturänderungen jenseits der Löslichkeitsgrenze erfasst werden können.

5.2.8 Reduzierung der Nitrilgruppen

Im diesem Abschnitt wird sich auf die Reaktionen der Nitrilgruppen und die finale chemische Struktur der prästabilisierten Fasern konzentriert. Mögliche Reaktionen der Nitrilgruppen von PAN-Copolymeren unter alkalischen Bedingungen sind Reaktionen zu Carbonsäuren über primäre Carbonsäureamide, Zyklisierungs- und Vernetzungsreaktionen. Um optimale Parameter für die nachfolgende Stabilisierung zu erzielen und die Kinetik der Dehydrogenierung der weiterführenden Zyklisierung sowie Oxidation während der Stabilisierung nachzuvollziehen, ist die Kenntnis der chemischen Struktur des Precursor von Bedeutung. Weiterhin können in der Prästabilisierung zyklisierte Strukturen entstehen, welche für die Stabilisierung genutzt werden können. Bereits eingesetzt Zyklisierungsreaktionen können in Kombination mit gebildeten Carbonsäuren die Initiierungstemperatur der Stabilisierung für einsetzende Reaktionen herabsetzen und eine höhere Kontrollierbarkeit des Prozesses ermöglichen. Weiterhin könnten kürzere Stabilisierungszeiten erzielt und somit die Kosten des gesamten Prozesses reduziert werden.

Zur Darstellung der Änderungen der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren mit steigender Prästabilisierungszeit und unter Verwendung der höchsten KOH-Konzentration von 2 M bei 60 °C, sind die entsprechenden Spektren in einem Spektrenbereich von 0 bis 220 ppm in Abbildung 42 dargestellt.

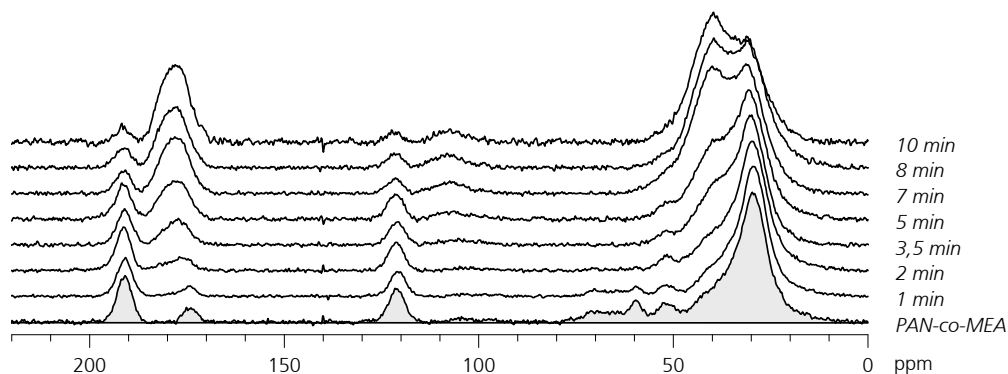


Abbildung 42: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei Prästabilisierungszeiten von 0, 1, 2, 3,5, 5, 7, 8 und 10 min; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C

In Abbildung 42 repräsentiert das untere ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum den PAN-co-MEA-Precursor. Im Bereich von 10 bis 47 ppm überlagern sich die Methylen- und Methinsignale der Hauptkette mit einem Maximum des Hauptkettensignals bei 29,4 ppm. Von 56 bis 76 ppm befinden sich die Signale der beiden sauerstoffgebundenen Methylen- sowie der Methoxygruppe der Comonomerseitenkette. Das Hauptsignal der Nitrilgruppe liegt bei 121,3 ppm und besitzt Rotationsseitenbanden im dargestellten Spektrenbereich bei 51,3 ppm und bei 191,3 ppm, welche aus einer anisotropen Lage der Nitrilgruppen zum äußeren Magnetfeld resultieren und im Abschnitt 3.1.1 mit einer senkrechten Orientierung zur Faserachse beschrieben wurden. Auf Grund der dipolaren Kopplungen im Festkörper, können sich diese Orientierungen der Nitrilgruppen in den Fasern nicht ausmitteln. Ein weiteres zum Comonomer gehörendes Signal des Kohlenstoffkerns der Estergruppe liegt bei 174,3 ppm mit einem Rotationsseitenband im dargestellten Spektrenbereich bei 104,3 ppm.

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Abbildung 42 zeigen von der Precursorfaser bis zur für 3,5 min prästabilisierten Faser die noch zu 5 %, im Vergleich zur Ausgangsfaser, in DMSO-löslichen Fasern. Jene Fasern mit einer Prästabilisierungszeit von 5 bis 10 min besitzen im verwendeten Konzentrationsbereich in DMSO-unlösliche Bestandteile, welche in Festkörper-NMR-Spektren potentiell erfasst werden können. Die

wesentlichen Spektrenänderungen der prästabilisierten Fasern mit Erhöhung der Zeit sind die Umstrukturierung des Hauptkettenbereichs von 10 bis 47 ppm, die Reduzierung der Comonomerseitenkettensignale bis auf null von 56 bis 76 ppm, die Reduzierung der Nitrilgruppensignale und die Erhöhung sowie Verschiebung des zur Estergruppe des Comonomers gehörenden Signals im Bereich von 170 bis 185 ppm.

Die Hauptkettensignale von 10 bis 47 ppm strukturieren sich zu einer deutlichen bimodalen Verteilung aus sich teilweise überlagernden Methylen- und Methinsignalen bei 29,4 und 39,6 ppm um. Die Existenz des zusätzlichen Signals bei 39,6 ppm, welches mit Erhöhung der Prästabilisierungszeit intensitätsstärker wird, deutet auf eine primär durch die Reaktion der funktionellen Gruppen auftretende Strukturänderung. Die Reduzierung der Comonomersignale bis zur vollständigen Auslöschung durch die Abspaltung des 2-Methoxyethanols ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^1H -Flüssigkeits-NMR-Untersuchungen zur Abspaltung der Comonomerseitenkette. Die Reduzierung der Nitrilgruppen geht mit der Verschiebung und Intensitätserhöhung des Signals von 170 bis 185 ppm einher, was auf Hydrolysereaktionen der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren deutet. Um die Reduzierung der Nitrilgruppen näher zu untersuchen, sind die auf die initialen Werte normierten Integrale aller Nitrilgruppensignale sowie die entsprechend normierten Signalintegrale von 170 bis 185 ppm in Abbildung 43 dargestellt. Diese Messdaten repräsentieren die prästabilisierten Fasern bei Verwendung von 1, 1,5 M und 2 M KOH bei 50 und 60 °C. Da die bei 40 °C prästabilisierten Fasern keine signifikanten Änderungen der Nitrilgruppensignale bzw. des Signals von 170 bis 185 ppm, sowie keine weiteren Abweichungen bis zu einer Zeit von 30 min unter Variation der drei verschiedenen Konzentrationen der KOH-Konzentrationen aufzeigen, werden diese im Folgenden nicht weiter angeführt und nur die Änderungen bei 50 und 60 °C diskutiert.

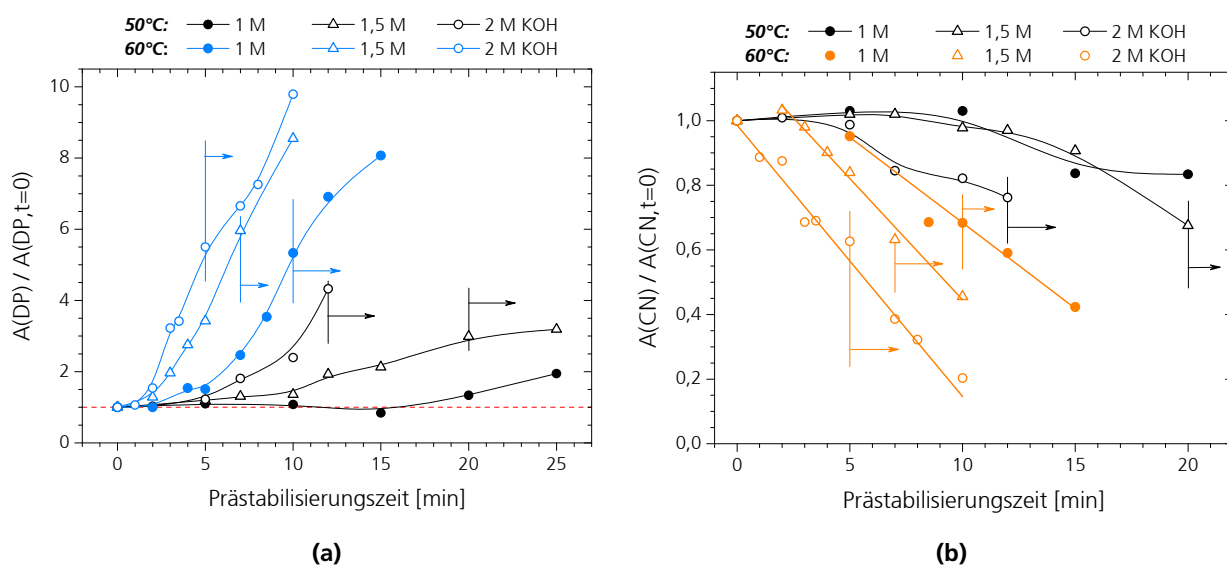


Abbildung 43: Normierter Anteil (aus ^{13}C -CP/MAS-NMR) des Signals bei 170 – 185 ppm (DP) und (b) der Nitrilgruppen (CN) als Funktion der Prästabilisierungszeit unter Verwendung von 1, 1,5 und 2 M KOH bei 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO

Die Abbildung 43 (a) zeigt die Änderung der normierten Integrale des Signals von 170 bis 185 ppm (DP) der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren. Die mit vertikalen Geraden und Pfeilen gekennzeichneten Datenpunkte markieren jene alkalische Bedingungen, ab welchen sich die Löslichkeit der prästabilisierten Fasern unter 5 % reduziert. Um diese Probenunlöslichkeit zu erreichen, befindet sich der DP-Anteil bei 60 °C bei 5,34 bis 5,96 und bei 50 °C bei 2,99 bis 4,33. Ausgehend von der unbehandelten Faser ist durch die Seitenkettenabspaltung eine Reduzierung des Carbonsäureestersignals des Comonomers zu erwarten. Infolge dessen sollte eine simultane Bildung einer endständigen Carbonsäuregruppe zu einem zusätzlichen

Signal mit Tieffeld-Verschiebung führen, welches durch einen Erhalt der Kohlenstoffkernanzahl mit dem initialen Estersignal in der Summe keine Integraländerungen aufweisen sollte. Gemäß Abbildung 42 ist ab einer Prästabilisierungszeit von 2 min ein zusätzlich auftretendes Signal bei etwa 181 ppm zu erkennen, wobei sich das Maximum der überlagernden Signale von 174,3 ppm für die unbehandelte Faser auf 178,2 ppm ab einer Zeit von 5 min verschiebt. Mit der Verschiebung des Maximums geht entgegen den Erwartungen eine Erhöhung des Integrals einher. Höhere Integrale weisen auf zusätzlich auftretende Reaktionen, welche zeitgleich zur Nitrilgruppenreduzierung auftreten und somit miteinander korreliert werden können. In diesem Bereich der chemischen Verschiebung sind mehrere funktionelle Gruppen möglich, welche durch die alkalische Behandlung von PAN-Copolymeren auftreten können.

In Abbildung 43 (b) beginnt die Reduzierung der Nitrilgruppen bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C bei 1 und 1,5 M KOH ab einer Prästabilisierungszeit von etwa 10 min und bei 2 M KOH ab etwa 5 min. Bei 60 °C verringern sich die Nitrilgruppen mit Erhöhung der Konzentration bei 1 M KOH ab etwa 5 min mit einem MEA-Anteil von $(5,0 \pm 0,2)$ mol%, bei 1,5 M KOH ab etwa 3 min und $(3,94 \pm 0,05)$ mol% und bei 2 M KOH unmittelbar nach Zugabe der Precursorfaser in das Reaktionsmedium.

Eine mögliche Reaktion der Nitrilgruppen unter den vorliegenden Bedingungen ist eine bimolekulare Reaktion mit den basischen Anionen. Zur Beschreibung der Umsetzung der Nitrilgruppen liefern zwei Annahmen im vorliegenden Bereich des Nitrilgruppenanteils gute Übereinstimmungen mit den Messdaten. Die erste Annahme ist eine Reaktion pseudo 1. und die zweite Annahme eine Reaktion pseudo 0. Ordnung. Die graphischen Darstellungen dieser Anpassungen zu den Reaktionsordnungen sind in Abbildung 44 dargestellt. Der zeitliche Verlauf der Reduzierung der Nitrilgruppen deutet auf eine lineare Abhängigkeit im dargestellten Bereich. Das Bestimmtheitsmaß der Fits beider Reaktionsordnungen, die Reaktionskonstante bei Annahme einer pseudo 0. und 1. Ordnung bei 50 und 60 °C sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

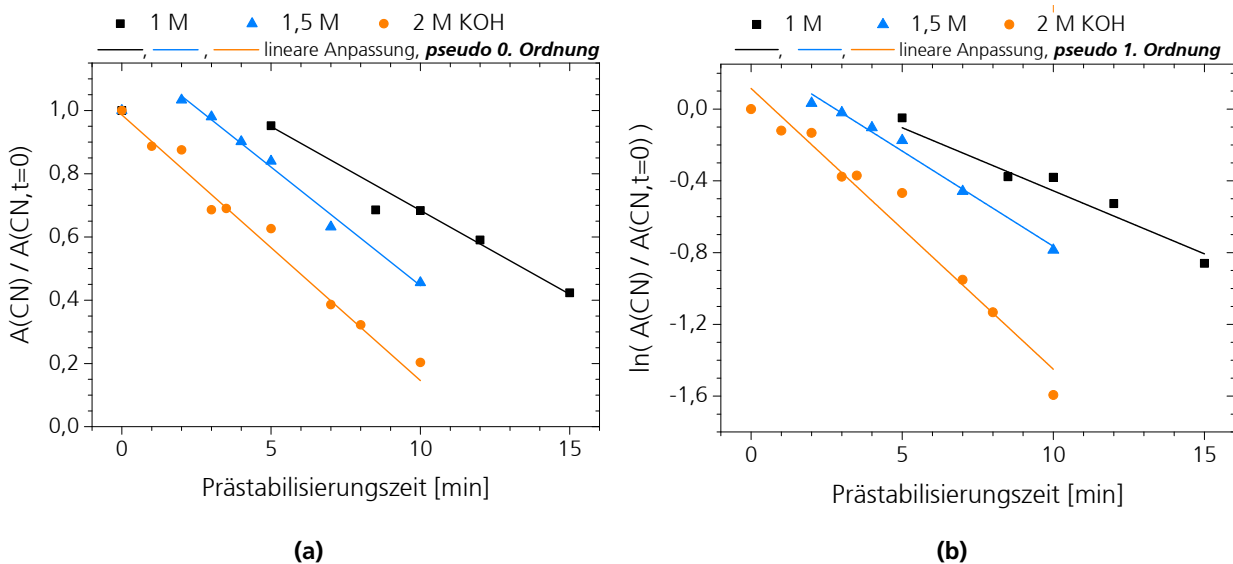


Abbildung 44: Anpassung der Nitrilgruppenreduzierung unter Annahme (a) einer Reaktion pseudo 0. Ordnung und (b) einer Reaktion pseudo 1. Ordnung; 50 vol% DMSO, 60 °C

In Abbildung 44 ist die Anpassung der Nitrilgruppenreduzierung bei Verwendung von 1, 1,5 und 2 M KOH bei 60 °C als Funktion der Prästabilisierungszeit dargestellt. Zur vergleichenden Betrachtung wurde die Verringerung der Nitrilgruppen als Reaktion pseudo 0. Ordnung gemäß Abbildung 44 (a) und Gleichung (17) und als Reaktion pseudo 1. Ordnung gemäß Abbildung 44 (b) und Gleichung (19) angepasst. Beide Annahmen sind gemäß der Bestimmtheitsmaße in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden

Messpunkten, wobei $R^2 \geq 0,96$ bei Verwendung von 1,5 und 2 M KOH und $0,86 \leq R^2 \leq 0,89$ bei 1 M KOH und 60 °C erreicht wird. Die Anpassungen liefern eine geringfügig bessere Übereinstimmung bei 1 M für die pseudo 1. Ordnung und bei 1,5 und 2 M KOH eine geringfügig höhere Übereinstimmung der Reaktion pseudo 0. Ordnung. Die ermittelten Reaktionskonstanten k_0 und k_1 sind in Abhängigkeit der KOH-Konzentration in Abbildung 45 dargestellt. Bei Reaktionen 0. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Edukte unabhängig. Auf Grund der annähernd konstanten Reaktionskonstanten kann bei 50 °C eher von einer Reaktion pseudo 0. Ordnung ausgegangen werden, wohingegen die annähernd linear verlaufende Reaktionskonstante bei 60 °C auf eine Reaktion pseudo 1. Ordnung weist.

Tabelle 4: Reaktionskonstanten und Bestimmtheitsmaße des Nitrilfits (aus ^{13}C -CP/MAS-NMR) bei 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO

c_{KOH} / T [M] / [°C]	R^2_0	R^2_1	k_0 [mol/m ³ min]	k_1 [1/min]
1 / 50	0,52	0,53	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
1,5 / 50	0,85	0,82	0,026 ± 0,005	0,031 ± 0,007
2 / 50	0,78	0,81	0,028 ± 0,008	0,033 ± 0,009
1 / 60	0,86	0,89	0,045 ± 0,008	0,07 ± 0,01
1,5 / 60	0,99	0,98	0,075 ± 0,004	0,106 ± 0,007
2 / 60	0,98	0,96	0,081 ± 0,004	0,16 ± 0,01

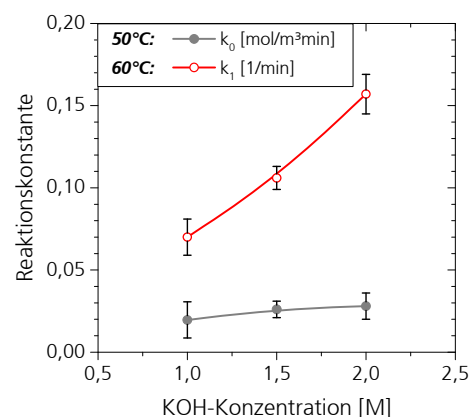


Abbildung 45: k_0 und k_1 der Nitrilumsetzung bei 50 und 60 °C als Funktion der KOH-Konzentration; 50 vol% DMSO

Eine scheinbare KOH-Konzentrationsunabhängigkeit bei 50 °C und eine Reaktion pseudo 0. Ordnung kann durch ein für die Nitrilgruppen unendliches KOH-Reservoir hervorgerufen werden. Eine weitere Möglichkeit dieser Konzentrationsunabhängigkeit der Umsetzung der Nitrilgruppen kann durch weitere parallel auftretende Reaktionen bzw. Zyklisierungen resultieren.

Eine mögliche Ursache für die gute Übereinstimmung der pseudo 1. Ordnung bei 60 °C kann die gemäß Salo et al. [80] beschriebene 5-8 mal geringere Reaktionskonstante für die Umsetzung der Nitrilgruppen im Vergleich zur Reaktionskonstanten der Esterhydrolyse sein. Durch die geringere Reaktionskonstante und die später einsetzende Umsetzung der Nitrilgruppen können genügend basische Anionen in die Faser diffundieren, um umgehend für die Reaktion mit den Nitrilen, die zu etwa 90 mol% die chemischen Funktionalitäten der Faser darstellen, zur Verfügung zu stehen. Weiterhin würde die hohe KOH-Konzentration im Reaktionsgefäß im Vergleich zur Nitrilkonzentration als unendliches Reservoir erscheinen und somit die bimolekulare Reaktion einer Reaktion pseudo 1. Ordnung gleichen. Mamedov et al. [77] beschrieben ebenfalls eine Reaktion 1. Ordnung der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden unter alkalischen Bedingungen, was mit den ermittelten Ergebnissen in guter Übereinstimmung ist.

Bei Verwendung von 40 und 20 vol% DMSO erfolgt die zeitliche Umsetzung der Nitrilgruppenintegrale im Vergleich zu 50 vol% DMSO geringer und kann ebenfalls mittels einer Reaktion pseudo 1. Ordnung angepasst werden. Die Reaktionskonstanten bei geringeren DMSO-Anteilen fallen ebenfalls geringer aus. Um die Geschwindigkeiten der Reduzierung der Nitrilgruppenintegrale abzuschätzen und innerhalb der verschiedenen Zusammensetzungen der Reaktionsmedien zu vergleichen, wurden bei 60 °C die Werte der k_0 -Anpassungen verwendet, da diese die Änderung der Nitrilintegrale je Zeiteinheit angeben. Diese

Geschwindigkeiten sind in Abbildung 46 zusammengefasst. Hohe KOH-Konzentrationen führen zur Steigerung der Geschwindigkeit.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Abspaltung der Comonomerseitenkette bei der Prästabilisierung die zuerst auftretende Reaktion darstellt. Während der Esterhydrolyse beginnt die Umsetzung der Nitrilgruppen. Da bei der Prästabilisierung eine Seitenkettenabspaltung ohne Umsetzung der Nitrilgruppen angestrebt wird, ist unter diesen Bedingungen der Einsatz von 1,5 M KOH bei 60 °C eine geeignete Kombination. Die farblich gekennzeichneten vertikalen Markierungen der Abbildung 43 (a) und (b) zeigen jene Messpunkte, ab welchen sich gemäß Abbildung 40 die DMSO-Löslichkeit der Proben unterhalb von 5 % der unbehandelten Faser befindet. Es ist zu erkennen, dass die angegebene Probenlöslichkeit bei Nitrilanteilen unterhalb von 0,63 bis 0,68 bei 60 °C und bei 0,68 bis 0,76 bei 50 °C einsetzt.

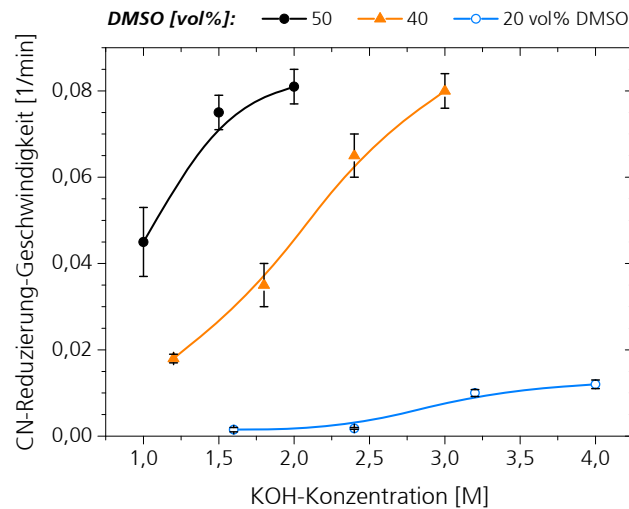


Abbildung 46: Geschwindigkeit der Reduzierung der Nitrilintegrale als Funktion der KOH-Konzentration bei 50, 40 und 20 vol% DMSO, 60 °C

Zu den Strukturänderungen der Nitrilgruppen von PAN-basierten Copolymeren bzw. PAN-Systemen unter alkalischen Bedingungen existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, welche verschiedene Hypothesen verfolgen. Primär werden drei mögliche Strukturänderungen beschrieben, welche eine Vernetzung der Molekülketten durch Reaktionen zwischen den Nitrilgruppen und Hauptketten, eine Zyklisierung der Nitrilgruppen und die Reaktion zu primären Carbonsäureamiden, gefolgt von der Bildung von Carboxylgruppen, beinhalten. All diese Reaktionen würden mit einer Reduzierung der Nitrilgruppen einhergehen und werden im Folgenden an ausgewählten prästabilisierten Fasern verfolgt.

5.2.9 Reaktion der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren über primäre Carbonsäureamide

5.2.9.1 Methodenentwicklung – Addition von ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von PAN, PAM und PAA

Die am häufigsten beschriebene chemische Strukturänderung von PAN und PAN-Copolymeren unter alkalischen Bedingungen, neben der Esterhydrolyse bei vorhandenen Comonomeren, ist die Reaktion der Nitrilgruppen zu freien Carbonsäuren über die Bildung von primären Carbonsäureamiden. Die Reduzierung der Nitrilgruppen und die Änderung des Signals im Bereich von 170 bis 185 ppm sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur dargestellten Reaktionen. Dyatlov et al. [78] untersuchten getrocknete Proben von bereits gelöstem PAN bei 105 °C, Reaktionszeiten von über 1,0 h unter Verwendung von Na_2CO_3 mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und nahmen einen simultan verlaufenden zweistufigen Prozess der Nitrilumsetzung zu primären Carbonsäureamiden (175,3 ppm) und ausgehend von diesen weiter zu Carbonsäuren (176,1 ppm) an, wobei eine minimale Nitrilkonzentration von etwa 38 %, durch die elektrostatische Abstoßung der umliegenden Carbonsäuregruppen, die Reaktion begrenze und ein maximaler Carbonsäureanteil von 62 % ermittelt wurde. Die aus der Literatur [76], [78], [102] bekannten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne zur Reaktion der Nitrilgruppen zu den angegebenen chemischen funktionellen Gruppen sind in guter Übereinstimmung mit den Signalen der gemessenen ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren.

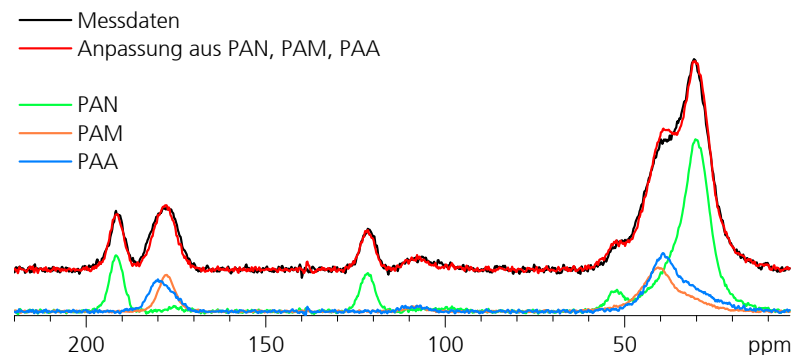


Abbildung 47: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum der für 5 min, bei 60 °C, mit 2 M KOH und 50 vol% DMSO prästabilisierten Faser sowie der Modellsubstanzen einer PAN-Faser, eines PAM-Pulvers, PAA-Pulvers und deren Summe zur Anpassung der Messdaten der dargestellten prästabilisierten Faser

Da eine direkte Bestimmung der Anteile an Komponenten des Acrylnitrils (AN), des Acrylamids (AM) und der Acrylsäure (AA) aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren, auf Grund der nicht separierbaren isotropen Hauptsignale der neu gebildeten funktionellen Gruppen, nicht möglich ist, dienen die Homopolymere Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylamid (PAM) und Polyacrylsäure (PAA) als Modellsubstanzen, um die molaren Anteile in den prästabilisierten Fasern zu ermitteln. Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der drei Modellsubstanzen sind in Abbildung 47 dargestellt. Mittels Kalibriergeraden in Abbildung 19 können die NMR-Spektren der Modellsubstanzen hinsichtlich ihrer Intensität normiert und anschließend die molaren AN, AM- und AA-Anteile unter der Annahme keiner weiteren Strukturänderungen durch Spektrenaddition ermittelt werden. Die mit dieser Methodik erzielten NMR-Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren der prästabilisierten Fasern mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,97$ der berechneten Spektren. In Abbildung 47 ist die gute Übereinstimmung der Spektrenaddition am Beispiel des ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrums der bei 60 °C, für 5 min und mit 2 M KOH prästabilisierten Faser, inklusive der für die Anpassung verwendeten Spektren der Modellsubstanzen, dargestellt.

5.2.9.2 Bestimmung des AN-, AM- und AA-Anteils mittels Addition der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren

Die Abbildung 48 (a) und (b) zeigt die aus der Spektrenaddition ermittelte Reduzierung des AN-Anteils sowie die Erhöhung des AM- und des AA-Anteils als Funktion der Prästabilisierungszeit bei Verwendung von 1, 1,5 und 2 M KOH bei 60 °C. Im Diagramm der Abbildung 48 (b) sind die aus der Abspaltung des 2-Methoxyethanols entstandenen Carbonsäuregruppen subtrahiert worden, sodass der Anteil jener Acrylsäuregruppen dargestellt ist, welcher direkt aus den Acrylnitrilen resultieren sollte. Aus der Abbildung 48 (a) und (b) kann aus den ermittelten AN-Reduzierungen in Übereinstimmung mit der Verringerung der Nitrilgruppenintegrale der Abbildung 43 (b) ein linearer Verlauf sowie eine Startzeit ungleich des Prästabilisierungsbeginns beobachtet werden. Unterschiede zwischen dem Verlauf der Nitrilgruppenintegrale und dem AN-Verlauf aus der Spektrenaddition existieren bei der Messreihe unter Verwendung von 2 M KOH, bei welcher die Reduzierung bei einer Prästabilisierungszeit von 2 min im Vergleich zur sofortigen Reduzierung der Integrale aus den Spektren einsetzt. Bei diesen Reaktionsbedingungen ist das Signal zwischen 170 und 185 ppm durch die Spektrenaddition unterbestimmt worden, womit der AN-Anteil höher ausfällt. Die Unterbestimmung in diesem Spektrenbereich wird durch den MEA-Anteil in der Faser generiert. Zum einen sind die Signale der Comonomerseitenkette nicht in den Modellsubstanzen vorhanden. Zum anderen besitzen die Kohlenstoffkerne der Estergruppe des Comonomers ebenfalls eine andere chemische Verschiebung als die verwendeten Modellsubstanzen, wodurch die Differenzen zustande kommen. Ein Vergleich der Reaktionskonstanten bei Annahme einer Reaktion pseudo 1. Ordnung bei Verwendung der Nitrilgruppenintegrale aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren und den aus der Spektrenaddition ermittelten Werten ist in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die aus dem linearen Fit bestimmten Werte beider Verfahren sind in guter Übereinstimmung und befinden sich innerhalb ihrer Standardabweichung, wodurch sich die Methodik der Spektrenaddition für solche Materialsysteme etablieren kann.

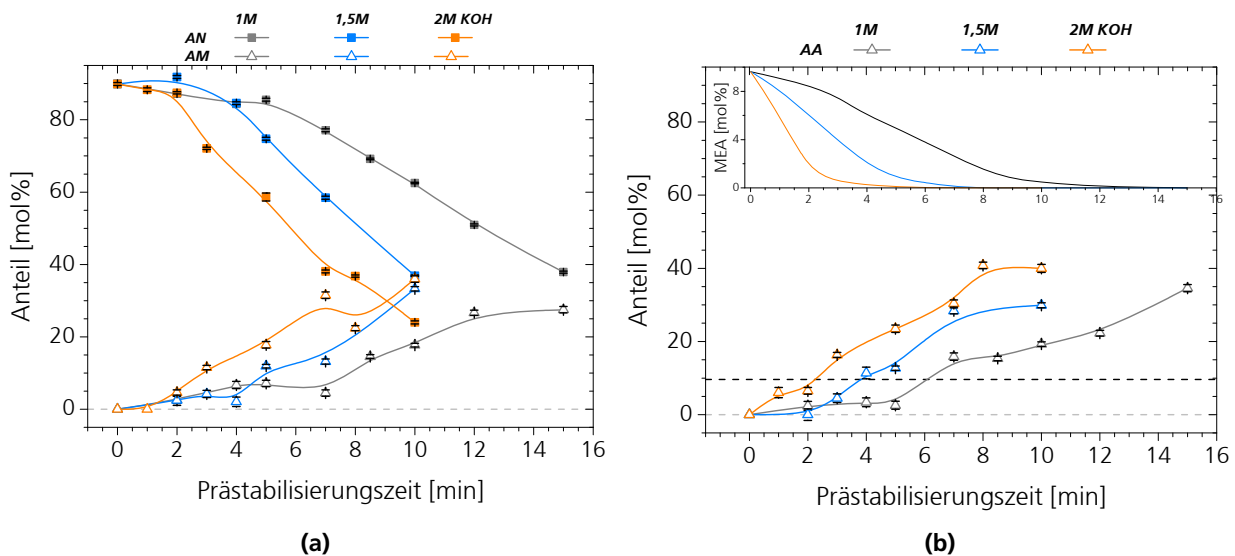


Abbildung 48: Aus der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrenaddition der Modellsubstanzen ermittelter molarer Anteil von (a) AN und AM sowie (b) von AA und des MEA-Anteils (^1H -NMR) als Funktion der Prästabilisierungszeit; 50 vol% DMSO, 60 °C

Die Umsetzung der Nitrilgruppen beginnt bei Verwendung von 1 M KOH bei einem MEA-Anteil von $(3,94 \pm 0,05)$ mol% und 1,5 M KOH bei $(5,0 \pm 0,2)$ mol%. Anhand der in Abbildung 48 (a) und (b) dargestellten AN, AM- und AA-Anteile, bilden sich zunächst Amid- und im Anschluss dazu simultan Carbonsäuregruppen. Gemäß der Spektrenaddition bilden sich mit 1 M KOH bis zu 5 mol% Amidgruppen bereits vor der Nitrilumsetzung.

Dieses unwahrscheinliche Ergebnis kann sich aus der Verwendung von Homopolymeren als Modellsubstanzen ergeben, da die vorliegenden funktionellen Gruppen im PAN-Copolymer unterschiedliche benachbarte funktionelle Gruppen besitzen, welche die elektronische Umgebung und somit die chemische Verschiebung beeinflussen und zu solchen Differenzen im unteren Prozentbereich zwischen dem Summenspektrum und dem Originalspektrum führen kann. Zur Abbildung der Reaktion, den neu gebildeten funktionellen Gruppen und deren Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist diese Methodik der Spektrenaddition für dieses Materialsystem mit einer Genauigkeit von etwa 3 bis 5 % jedoch gut geeignet.

Tabelle 5: Reaktionskonstanten der Nitril-anpassung aus den Integralen ($k_{1,Int}$) und der Spektrenaddition ($k_{1,Fit}$); 50 vol% DMSO, 60 °C

$c_{KOH,ges} / T$ [M] / [°C]	$k_{1, Fit}$ [1/min]	$k_{1, Int}$ [1/min]
1 / 60	0,082 ± 0,005	0,07 ± 0,01
1,5 / 60	0,138 ± 0,006	0,106 ± 0,007
2 / 60	0,157 ± 0,009	0,16 ± 0,01

Bisherige Arbeiten untersuchten die alkalische Behandlung von PAN und PAN-Copolymeren mit einfachen basischen Systemen, jedoch ohne den Einsatz von DMSO. Ergebnisse bisheriger Arbeiten [78], [79], [89], [90], [102], [103], [104] zur Behandlung von PAN-basierten Materialsystemen unter alkalischen Bedingungen beschreiben in erster Linie eine Umsetzung der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden. Die Amidgruppen würden einen maximalen Anteil erreichen, ehe sie zu Carbonsäuren weiterreagieren und sich infolge dessen reduzieren. Lediglich bei den dargestellten Daten aus der Spektrenaddition der Abbildung 48 könnte bei Verwendung von 1 M KOH ein Grenzwert des Amids bei etwa 27,5 mol% bei einer Prästabilisierungszeit von 15 min erreicht sein. Unter den gewählten Bedingungen zeigen weitere Ergebnisse eine Erhöhung sowohl der Amid- als auch der Carbonsäuregruppen. Jin et al. [103] führten alkalische Hydrolysen an PAN-Nanofasern bei 50 °C mittels einer 5 M NaOH-Lösung mit Reaktionszeiten von 1,0 h bis 10,0 h durch. Die mittels FTIR-Spektroskopie beobachteten chemischen Strukturänderungen zeigten ebenfalls eine Reduzierung der Nitrilgruppen, eine später einsetzende Erhöhung der Carbonsäuregruppen sowie eine umgehend einsetzende Amidbildung zu Reaktionsbeginn. Unterschiede zu den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen beruhen insbesondere auf den Einsatz von DMSO. Die Kombination von DMSO und KOH wirkt als Superbase, welche die Reaktionszeit in hohem Maße verkürzt und somit die bei Jin et al. generierten Strukturänderungen der AN / AM / AA Gruppen von etwa 0,3 / 0,3 / 0,4 nach einer Reaktionszeit von 10,0 h bei 50 °C und unter der Verwendung von 1,5 M KOH und 50 vol% DMSO bei 50 °C bereits nach 10,0 min mit 0,37 / 0,33 / 0,24 und einem MEA-Anteil von 0,06 erreicht sind. Durch die Präsenz der Superbase verkürzt sich die Reaktionszeit um das etwa 60-fache, womit die simultane Bildung der Amid- und Carbonsäuregruppen begründet werden kann.

Die Verwendung von 40 und 20 vol% DMSO zeigt ähnliche Verläufe und bewirkt im Vergleich zu 50 vol% DMSO eine reduzierte Umsetzung der Nitrilgruppen zu Amid- und Carbonsäuregruppen. Die entwickelte Methodik zeigt für geringe Umsetzungen und insbesondere für geringe Änderungen des Signals von 170 bis 185 ppm höhere Unsicherheiten auf. Bei 20 vol% DMSO sind diese Unsicherheiten im unteren Prozentbereich und können auf etwa 5% abgeschätzt werden. Gering umgesetzte Estergruppen des Comonomers führen zu Signalen, welche in keinen der drei ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen existieren und somit die Unsicherheiten bewirken.

5.2.9.3 Überprüfung der entwickelten Methodik mittels Titration der COOH-Gruppen

Zur Bestätigung der entwickelten Methode der Addition von ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen PAN, PAM und PAA, welche die Bildung von Amid- und Carbonsäure- aus Nitrilgruppen beschreibt, wird die Anzahl an freien Säuregruppen mittels Titration ermittelt. Die Titration der bei 60 °C für 5 min unter Verwendung von 2 M KOH prästabilisierten Fasern ergibt eine Konzentration an Carbonsäuregruppen von (16 ± 2) μmol/g. Um einheitenlose Vergleichswerte unter Berücksichtigung des

Comonomeranteils zu erhalten, wird die Carbonsäurekonzentration durch die anfängliche MEA-Konzentration von $(8,1 \pm 0,3) \mu\text{mol/g}$ dividiert, sodass sich ein Wert von $(2,0 \pm 0,3)$ ergibt, gemäß welchem die Anzahl an gebildeten Carbonsäuregruppen der 2-fachen initialen MEA-Konzentration in der Faser entspricht und der Anteil an zu Carbonsäuren umgesetzten Nitrilgruppen bei etwa 9,6 mol% liegt. Bei Betrachtung der gleichen prästabilisierten Faser unter Verwendung der Ergebnisse aus der Spektrenaddition der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Homopolymer-Modellsubstanzen, bei welchen der molare AA-Anteil ermittelt werden kann, ergibt sich mit diesem Wert und dem molaren MEA-Anteil aus dem entsprechendem ^1H -Flüssigkeits-NMR-Spektrum ein Verhältnis von AA zu anfänglichem MEA-Anteil von $(2,4 \pm 0,1)$. Beide Werte befinden sich innerhalb ihrer Standardabweichungen und bestätigen die bisher getroffenen Annahmen der chemischen Strukturänderung zu Carbonsäuregruppen während der Prästabilisierung sowie die Eignung der Methodik der Spektrenaddition für dieses Materialsystem. Auf Grund der guten Übereinstimmung, der hohen benötigten Probenmenge für die Durchführung der Titration zur Bestimmung der Carbonsäuregruppen sowie der Notwendigkeit löslicher Proben für die Titration, wird die Addition der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen für die Abschätzung der Zusammensetzung der prästabilisierten Fasern verwendet.

5.2.9.4 Weiterführende Untersuchungen mittels CHNS-O-Elementaranalyse

Abgesehen von der Abspaltung des 2-Methoxyethanols unter alkalischen Bedingungen beruhen wesentliche angenommene chemische Strukturänderungen während der Prästabilisierung auf der Umsetzung der Nitrilgruppen unter der Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff zu primären Carbonsäureamiden sowie der Freisetzung von Ammoniak unter der Abgabe von Stickstoff aus dem Materialsystem zur Bildung von Carbonsäuren gemäß der Abbildung 11. Ausgehend von einer möglichen Erhöhung des Sauerstoff- sowie Reduzierung des Stickstoffanteils, sind die Ergebnisse der CHNS-O-Elementaranalysen der bei 60 °C mit 1, 1,5 und 2 M KOH prästabilisierten Fasern sowie die dazugehörigen molaren MEA-Anteile aus den ^1H -NMR-Spektren in der Abbildung 49 dargestellt. Die Verhältnisse aus dem atomaren Stickstoff- zu Kohlenstoffanteil (N/C) und dem atomaren Sauerstoff- zu Kohlenstoffanteil (O/C) sind als Funktion der Prästabilisierungszeit aufgetragen. Die horizontal gestrichelte Linie kennzeichnet die initialen N/C - und O/C -Verhältnisse der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser. Die weißen Werte innerhalb der Balken bezeichnen die zu dieser Faser gehörende Summe der atomaren Prozente der Elemente C, H, N, S und O.

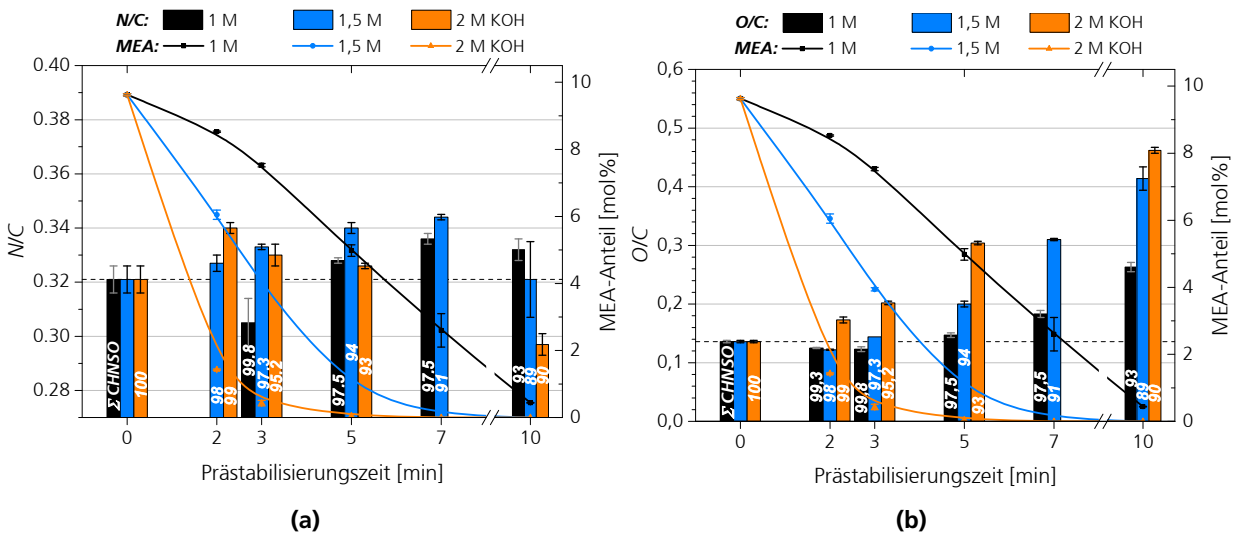


Abbildung 49: Verhältnis (a) von N/C und (b) O/C mit den entsprechenden MEA-Anteilen der mit 1, 1,5 und 2 M KOH behandelten PAN-co-MEA-Fasern als Funktion der Prästabilisierungszeit; 50 vol% DMSO, 60 °C

Bei Verwendung von 1 M KOH und 60 °C erhöht sich *N/C* der prästabilisierten Fasern. Ursache hierfür ist die Reduzierung des Kohlenstoffanteils durch die Seitenkettenabspaltung, welche bei einer Prästabilisierungszeit von 10 min und einem MEA-Anteil von $(0,44 \pm 0,01)$ mol% fast abgeschlossen ist. Durch die Entfernung des 2-Methoxyethanols reduziert sich bei konstantem Stickstoffanteil der Kohlenstoffgehalt in der Faser. Weiterhin beginnt ab 5 min die Umsetzung der Nitrilgruppen, welche bei 10 min einen Anteil aus der Anpassung der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von $(62,8 \pm 0,2)$ mol% besitzen. Die ab 5 min einsetzende Umsetzung der Nitrilgruppen und die Erhöhung des Stickstoffanteils, deuten auf eine Umsetzung der Nitrilgruppen zu primären Carbonsäureamiden, da bei dieser Reaktion der Stickstoffanteil im Materialsystem konstant bleibt. Diese Reaktionswege werden vom *O/C*-Verhältnis gemäß der Abbildung 49 (b) gestützt. Das *O/C*-Verhältnis reduziert sich bis zu 2 min, ist bei 5 min wieder auf den Anfangswert gestiegen und erhöht sich anschließend weiter bis 10 min. Die anfängliche Reduzierung des Sauerstoffanteils begründet sich durch die Abspaltung der MEA-Seitenkette. Durch die Abspaltung werden drei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome entfernt, wobei sich aus dieser Reaktion am Polymer verbleibende Carbonsäuregruppen bilden, welche unter der Annahme keiner Umsetzung der Nitrile eine Reduzierung des *O/C*-Verhältnisses bewirken. Bei 5 min hat sich das *O/C*-Verhältnis, auf Grund einsetzender Nitrilumsetzung, etwas über den anfänglichen Wert auf $(0,147 \pm 0,004)$ erhöht und steigt weiter an, was die Annahme der Auswertung des *N/C*-Wertes zur Bildung von primären Carbonsäureamiden stützt. Die Reaktion von Nitrilen zu Amiden verläuft unter konstantem Stickstoff- und steigendem Sauerstoffgehalt der funktionellen Gruppen, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse steht.

Die Verwendung von 1,5 M KOH zeigt die gleichen Effekte der Erhöhung des *N/C*-Wertes mit anschließender Reduzierung durch die Bildung von Carbonsäuren. Der Verlauf der *O/C*-Verhältnisse unterstützt diese Annahmen. Die Verwendung von 2 M KOH zeigt ein ähnliches Verhalten höherer Geschwindigkeit durch die gestiegene Eduktkonzentration. Der *O/C*-Wert hingegen hat sich vom anfänglichen Betrag von $(0,136 \pm 0,002)$ auf $(0,462 \pm 0,005)$ durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ohne eine vorherige Verringerung erhöht. Die Reduzierung von *N/C* und die simultane Erhöhung von *O/C* deuten auf eine Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen. Anhand der Kombination aus den Werten der *N/C*, *O/C*, den Ergebnissen der ^1H -Flüssigkeits-NMR- und der Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Umsetzung der Nitrilgruppen, können die chemischen Strukturänderungen bestätigt und ergänzend genutzt werden, um einen detaillierteren und wahrscheinlicheren Reaktionsverlauf zu erhalten.

Bei 40 und 50 °C sind die gleichen zeitlichen Verläufe der Änderungen mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. Mit Erhöhung der Temperatur wird erwartungsgemäß eine geringere Reaktionszeit für den gleichen Umsatz der funktionellen Gruppen benötigt. Ähnlich verhält es sich unter steigenden KOH-Konzentrationen im verwendeten Reaktionsmedium, was eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und somit einen höheren Umsatz bei gleicher Reaktionszeit ermöglicht.

Die Verwendung von 40 und 20 vol% DMSO ergibt ähnliche Verläufe von *N/C* und *O/C* geringerer Geschwindigkeit.

Innerhalb der Balken der Abbildung 49 (a) und (b) sind die Summen der atomaren Anteile aus C, H, N, S und O der jeweiligen prästabilisierten Fasern aufgetragen. Mit steigender Prästabilisierungszeit reduzieren sich die Summenwerte. Innerhalb der KOH-Reihe ist eine Verringerung der CHNS-O-Summen von 1 zu 1,5 M bzw. zu 2 M KOH zu verzeichnen, welche sich bei gleicher Prästabilisierungszeit innerhalb der Abweichungen befindet. Die Reduzierung der CHNS-O-Summen vom Anfangswert (100 ± 1) % auf (90 ± 2) % bei Verwendung von 2 M KOH, 60 °C und einer Reaktionszeit von 10 min deutet auf das Auftreten weiterer Elemente in den prästabilisierten Fasern. Weitere Elemente können durch die alkalische Behandlung sowie den Waschprozess in das Materialsystem gelangt sein. Durch das verwendete Reaktionsmedium besteht die Möglichkeit eines Kalium-Eintrages sowie eines Eintrages an Chlor durch den anschließenden Waschvorgang

mit Salzsäure. Zur Überprüfung wird die bei 60 °C für 5 min und mit 2 M KOH prästabilisierte Faser auf Kalium und Chlor untersucht, wobei die Ergebnisse in der Tabelle 6 zusammengefasst sind.

Tabelle 6: Mittels CHNS-O-Analyse und ICP-OES bestimmte Zusammensetzung der prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 5 min

<i>Element</i>	<i>Gehalt [atom%]</i>
C	53,17 ± 0,07
H	6,11 ± 0,06
N	17,36 ± 0,05
S	0,02 ± 0,01
O	16,2 ± 0,2
K	0,003 ± 0,001
Na	0,007
Cl	4,89 ± 0,88
Summe	97,76 ± 1,27

Die atomaren Anteile der mit 2 M KOH, bei 60 °C und für 5 min prästabilisierten Faser zeigen, dass durch den Waschprozess das Kalium bis zu einem nicht signifikanten Anteil von (0,003 ± 0,001) % aus der Faser entfernt werden konnte. Die Faser besitzt einen geringen Anteil an Schwefel mit (0,02 ± 0,007) %, welcher vom DMSO des Reaktionsmediums resultiert und in der Faser verblieben ist. Durch den Waschvorgang mit einer 2 M Salzsäurelösung ist Chlor in die Faser gelangt, welches durch die anschließende Wäsche mit Wasser nicht vollständig entfernt werden konnte. Der gesamte Chloranteil der Faser liegt bei (4,89 ± 0,09) %. Dieser ungenügende Waschprozess hinsichtlich der Chlorentfernung nach der Prästabilisierung kann durch Variation von Parametern wie die Waschzeit im anschließenden Wasserbad oder die Konzentration des salzsäureenthaltenden Waschbades wie im Unterabschnitt 5.2.13.2 optimiert werden. Das Chlor könnte in der Faser als HCl zwischen den Molekülketten vorliegen. Die räumliche Auflösung der Chlorverbindungen wird im Unterabschnitt 5.2.13.1 thematisiert. Durch die Kombination verschiedenster Charakterisierungsmethoden und den jeweiligen Messunsicherheiten der Elementaranalyse, der ICP-OES-Methode und der Chlorbestimmung, werden experimentell keine 100 at%, sondern (97,8 ± 1,3) at% erreicht.

Es ist zu bemerken, dass weitere eventuell auftretende Reaktionen der Nitrilgruppen wie etwa eine Zyklisierung oder Vernetzungen mittels Elementaranalyse nicht ermittelt werden können. Detektiert wurde die Umsetzung der Nitrile zu sauerstoffenthaltenden und unter der Freisetzung von Stickstoff gebildeten funktionellen Gruppen.

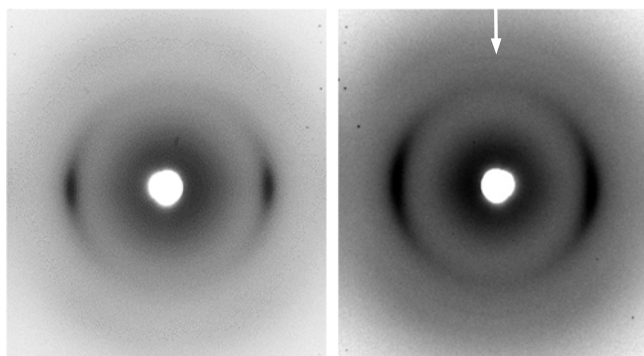
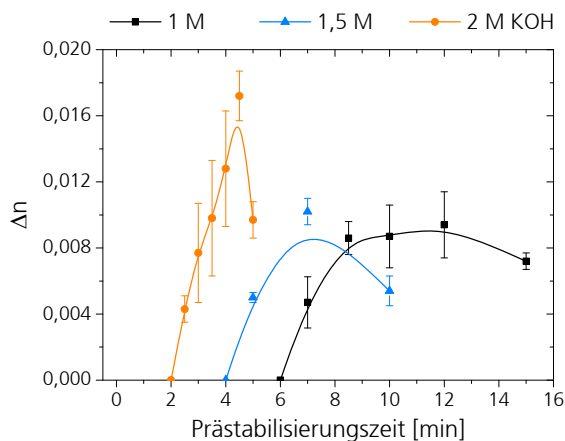
5.2.10 Bildung von zyklischen Strukturen durch Reaktion der Nitrilgruppen

Die zweithäufigste publizierte chemische Strukturänderung während der Behandlung im Alkalischen von PAN-Copolymeren ist die Zyklisierung der Nitrilgruppen unter der Bildung von konjugierten Doppelbindungen mit Heteroatomen wie Stickstoff und Sauerstoff, welche bei der thermischen Behandlung von PAN-Precursoren während der Carbonfaserherstellung bekannt sind. Die bisher diskutierten chemischen Strukturänderungen zur Umwandlung zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren können nicht die während der Prästabilisierung eintretende Verfärbung der Fasern von hellgelb zu orange erklären. Eine Verfärbung eines Materials geht mit der Bildung chromophorer Strukturen einher, welche zumeist konjugierte Doppelbindungen mit π -Elektronensystemen darstellen. Im verwendeten PAN-co-MEA-Materialsystem gibt es die Möglichkeit zur Bildung von Doppelbindungen entlang der Hauptkette sowie im Substituentenbereich der Methingruppen zur Bildung ringförmiger Strukturen. Charakteristische chemische Verschiebungen in ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von Doppelbindungen innerhalb der Hauptkette von PAN-Materialsystemen würden bei 117 bzw. 123 ppm sowie bei 139 bzw. 141 ppm und Doppelbindungen durch die Zyklisierung der Nitrile bei 153 bzw. 155 ppm auftreten [105], [106]. Bei einer Zyklisierung mit sauerstoffenthaltenden funktionellen Gruppen würden Signale bei 162,4 ppm [98] bzw. 177 ppm [106] erwartet werden, wobei Signale bei 177 ppm auf endständige zyklisierte Carboxylgruppen deuten.

Die Möglichkeit einer säureinitiierten Zyklisierung [48] während der Prästabilisierung der PAN-co-MEA-Fasern ist durch die Seitenkettenabspaltung des Comonomers gegeben, da die Umsetzung der Nitrilgruppen während der bereits fortgeschrittenen Seitenkettenabspaltung einsetzt. In den gemessenen ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren könnte ein Anteil des DP-Signals im Bereich von 170 bis 190 ppm auf solche sauerstoffenthaltenden bzw. initiierten zyklisierten Strukturen deuten. Weitere Signale, welche auf zyklische Strukturen insbesondere mit konjugierten Doppelbindungen weisen, sind in den gemessenen Spektren in Abbildung 42 nicht zu erkennen. Batty et al. [107] beschrieben die Färbung unter alkalischen Bedingungen mittels computergestützter Berechnungen zu einer mittleren Sequenzlänge zyklischer konjugierter Doppelbindungen der C=N von etwa 5-6, um eine entsprechende Färbung von PAN im sichtbaren Wellenlängenbereich zu erreichen. Brandrup et al. [108] untersuchten den benötigten Chromophoranteil in Form von Polynitron-Modellsubstanzen in thermisch behandelten PAN-Materialien, ab welchem eine Färbung sichtbar werde. Bei Anteilen unterhalb von 1 % waren bereits signifikante Farbänderungen zu erkennen, was Brandrup als Ursache der diffizilen bzw. teilweise keiner Detektion dieser chemischen Strukturen mittels herkömmlicher Methoden anführte. Eine mögliche Zyklisierung der Nitrile mit kurzen Sequenzlängen von etwa 5-6 und einem gesamten Anteil von unter 1 % sind unter diesen Bedingungen mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht zu bestimmen. Die Existenz wird jedoch durch die Verfärbung impliziert.

Litmanovich et al. [62] beschrieben bei der alkalischen Behandlung von PAN ebenfalls die Wahrscheinlichkeit vorhandener zyklischer Strukturen mit einer kurzen Sequenzlänge von etwa 4, wobei die Bildung sowie die teilweise Transformation dieser Strukturen mit fortschreitender Reaktionszeit zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren angenommen wurde und anhand der in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Daten nicht ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse der ^{13}C -CP/MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und der CHNS-O-Elementaranalyse zeigen übereinstimmende Reaktionsverläufe für die Bildung von Amiden und Carbonsäuregruppen. Die Elementaranalysen können allerdings keine eindeutigen Aussagen zu Reaktionen wie einer möglichen Zyklisierung liefern, welche sich gemäß bisheriger veröffentlichter Arbeiten in einem schwer detektierbaren Bereich bei einsetzender Unlöslichkeit des Fasermaterials befinden.

Ausgewählte prästabilisierte sowie die unbehandelte PAN-co-MEA-Faser wurden hinsichtlich ihrer doppelbrechenden Eigenschaften bei Verwendung von 1, 1,5 und 2 M KOH bei 60 °C, sowie mittels Röntgen-Weitwinkelstreuung (WAXS) untersucht. Die Ergebnisse der PAN-co-MEA-Faser sowie der insbesondere mit 2 M KOH, bei 60 °C, für 5 min prästabilisierten Faser sind in Abbildung 50 dargestellt.



(b)

(c)

(a)

Abbildung 50: (a) Die Doppelbrechung Δn als Funktion der Prästabilisierungszeit der mit 1, 1,5 und 2 M KOH behandelten Fasern sowie (b) WAXS-Planfilmaufnahmen der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser und (c) der mit 2 M KOH für 5 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO, 60 °C

Der PAN-co-MEA-Precursor weist keine mit dem verwendeten Polarisationsmikroskop detektierbaren doppelbrechenden Eigenschaften auf. Die Ursache hierfür ist die Koexistenz von orientierten Hauptketten entlang der Faserachse und den senkrecht zur Hauptkette orientierten hoch polarisierbaren Nitrilgruppen [34]. Die Orientierung des Polymerrückrates liefert einen positiven und jene der Nitrilgruppen einen negativen Beitrag zur Doppelbrechung, welche sich gegenseitig aufheben. Es ist zu erkennen, dass die Doppelbrechung von Null für den PAN-co-MEA-Precursor bei allen KOH-Konzentrationen ab einer bestimmten Prästabilisierungszeit annähernd linear bis zu einem Maximalwert ansteigt, was auf die Bildung konjugierter Doppelbindungen in Richtung der Faserachse deutet, und sich im Anschluss reduziert, was auf eine Umsetzung der gebildeten konjugierten Doppelbindungen weist. Die Reduzierung von Δn ist in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Litmanovich et al. [62], welche die Transformation gebildeter zyklischer Strukturen zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren beschreiben. Bei Verwendung von 2 M KOH beginnt die Doppelbrechung nach 2 min, bei 1,5 M KOH nach 4 min und bei 1 M KOH nach 6 min anzusteigen. Diese Startzeiten gleichen etwa dem zeitlichen Beginn der Umsetzung der Nitrilgruppen aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen. Das Maximum der Doppelbrechung wird bei Verwendung von 1 M KOH bei etwa 10 bzw. 12 min, bei 1,5 M KOH bei 7 min und bei 2 M KOH bei 4,5 min erreicht, was etwa jener Zeit entspricht, ab welcher die Löslichkeit der Fasern unter 5% des PAN-co-MEA-Precursors sinkt. Die Startzeiten und die Maxima werden durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigenden KOH-Konzentrationen bei geringeren Zeiten erreicht. Die Maxima des zeitlichen Verlaufs der Doppelbrechung weisen mit der Reduzierung der KOH-Konzentration höhere Breiten auf, welche durch geringere Reaktionsgeschwindigkeiten verursacht werden können und auf eine langsamere Umsetzung zu zyklischen Strukturen weist.

Hinsichtlich der Ergebnisse zu den Untersuchungen der Doppelbrechung, wurde ebenfalls eine Erhöhung der Doppelbrechung infolge thermischer Behandlung mit der Zyklisierung der Nitrilgruppen von PAN-basierten Fasern korreliert. Die Doppelbrechung der Fasern erhöhte sich mit steigender Stabilisierungstemperatur und -zeit unter Faserspannung von -0,0038 auf etwa 0,03 bei 30 min und 200 °C, welche in einem ähnlichen Bereich im Vergleich zu den in dieser Arbeit prästabilisierten Fasern liegt [35], [36], [110]. Eine Zyklisierung der Nitrilgruppen liefert unter anderem konjugierte Doppelbindungen, welche parallel zur Hauptkette und zur Faserachse ausgerichtet sind und somit die doppelbrechenden Eigenschaften erhöhen. Eine weitere Ursache der Erhöhung der Doppelbrechung ist die reduzierte Anzahl an Nitrilgruppen infolge ihrer Reaktionen, welche ihren negativen Beitrag zur Doppelbrechung verringern.

Die Änderung der doppelbrechenden Eigenschaften ist durch die Änderung der optischen Anisotropie bedingt, welche durch die Änderung der chemischen Struktur und supramolekularen Eigenschaften wie dem Kristallinitätsgrad oder der Orientierung der Molekülketten variieren kann. Mögliche Änderungen des Kristallinitätsgrades bzw. der Orientierung können mittels WAXS-Planfilmaufnahmen erfasst werden. Die WAXS-Planfilmaufnahme des PAN-co-MEA-Precursors ist in Abbildung 50 (b) und jene der mit 2 M KOH, bei 60 °C für 5 min prästabilisierten Faser in Abbildung 50 (c) dargestellt. Die Aufnahmen des PAN-co-MEA-Precursors zeigen sichelförmige (100) Reflexe bei $2\theta = 17,29^\circ$ auf, welche auf eine Orientierung vorhandener geordneter Strukturen in Faserrichtung weisen. Der sich daraus ergebende Netzebenenabstand beträgt 5,13 Å. Weiterhin ist ein amorpher Halo bei höheren Beugungswinkeln zu beobachten. Mittels des azimutalen Scans des (100) Reflexes kann ein Orientierungsgrad für den PAN-co-MEA-Precursor von $OG_{100} = 0,816$ ermittelt werden. Die WAXS-Planfilmaufnahme der für 5 min prästabilisierten Faser in Abbildung 50 (c) zeigt ebenfalls sichelförmige (100) Reflexe, an welchen mittels azimutalem Scan ein Orientierungsgrad entlang der Faserrichtung von $OG_{100} = 0,710$ bestimmt werden kann. Die Orientierung der kristallisierten Molekülketten entlang der Faserrichtung nimmt durch die Prästabilisierung ab, da die Molekülketten durch abwesende Faserspannung und durch das verwendete Reaktionsmedium, welches zu 50 vol% aus einem Lösungsmittel besteht, relaxieren können. Weiterhin ist ein neuer intensitätsschwacher Reflex zu erkennen, welcher in der dargestellten und nachbearbeiteten Planfilmaufnahme hervorgehoben werden kann und mit einem weißen Pfeil gekennzeichnet ist. Der neue Reflex befindet sich bei einem Beugungswinkel von $2\theta = 21,47^\circ$, was einem Netzebenenabstand von etwa 4,14 Å entspricht. Der zusätzliche Reflex ist nicht sichelförmig ausgebildet und deutet somit auf eine isotrope Orientierung dieser neu gebildeten und dichter gepackten geordneten Struktur, welche auf eine beginnende Leiterstrukturbildung bzw. auf zyklisierte Nitrilgruppen deutet.

Bisherige Forschungsaktivitäten zu thermisch behandelten PAN-Fasern beobachteten ebenfalls einen zusätzlichen Reflex, jedoch bei einem Beugungswinkel von etwa 25° , welcher auf die Leiterstrukturbildung zurückgeführt wurde [32]. Weiterhin wurde bei etwa 218 °C eine Reduzierung des Reflexes bei etwa 17° beobachtet, da sich die Leiterstrukturen aus den kristallinen Bereichen gebildet haben. Die aus der WAXS-Planfilmaufnahme der Abbildung 50 (c) entnommene isotrope Ausrichtung der Strukturen des neuen Reflexes deuten auf eine Leiterstrukturbildung innerhalb der amorphen Bereiche.

Zur Prüfung doppelbrechender Strukturen in den prästabilisierten Fasern, die auf eine Zyklisierung der Nitrile hinweisen, wurden zu demonstrativen Zwecken lichtmikroskopische Aufnahmen einer kommerziellen PAN-Precursorfaser und einer mit 2 M KOH, bei 60 °C für 1,5 min prästabilisierten PAN-co-MEA-Faser bei Raumtemperatur (RT), 280 °C und bei 280 °C mit eingelegtem Polarisator und senkrechtem Analysator aufgenommen. Diese Faser wurde ausgewählt, da sie unter diesen Prästabilisierungsbedingungen noch nicht thermisch stabil war, jedoch bei 280 °C ihre Form zur Bestimmung der Doppelbrechung beibehält. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 51 dargestellt. Es ist bekannt, dass kommerzielle PAN-Precursoren während der Stabilisierung zyklische Strukturen ausbilden, welche bei fortschreitendem Prozess die charakteristische Leiterstruktur bilden. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen des kommerziellen PAN-Precursors in Abbildung 51 (a) zeigen bei 280 °C, im Vergleich zur bei RT gemessenen Faser, eine rötliche Verfärbung. Bei eingelegtem Polarisator und senkrechtem Analysator besitzt die kommerzielle Faser bei 280 °C doppelbrechende Eigenschaften, welche sich bei gekreuzten Fasern in unterschiedlich wahrnehmbaren Farben und Aufhellungen ergeben und bei RT nicht beobachtet werden und somit die auftretende Doppelbrechung als Folge der Nitrilzyklisierung erklärt werden kann. Ein ähnliches Verhalten ist bei den prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern zu erkennen. Die Abbildung 51 (b) zeigt eine rötliche Verfärbung der Fasern von RT zu 280 °C und, im Vergleich zum kommerziellen Precursor, mit einer höheren Farbintensität und höheren Wellenlänge. Im Vergleich mit der kommerziellen Faser, besitzt die prästabilisierte Faser einen höheren Anteil an Carbonsäuren, welche die Zyklisierung der Nitrilgruppen initiieren und somit bei gleichen thermischen Bedingungen zu einem höheren Anteil an zyklisierten Strukturen führen. Dieser höhere Anteil an benachbarten π -Elektronen würde in einer höheren absorbierten Wellenlänge resultieren. Bei angewendetem Polarisator und senkrechtem Analysator zeigt die PAN-co-MEA-Faser bei 280 °C ebenfalls

doppelbrechende Eigenschaften. Gemäß der Abbildung 50 (a) und (b) besitzen die kommerzielle und die PAN-co-MEA-Faser bei RT keine doppelbrechenden Eigenschaften.

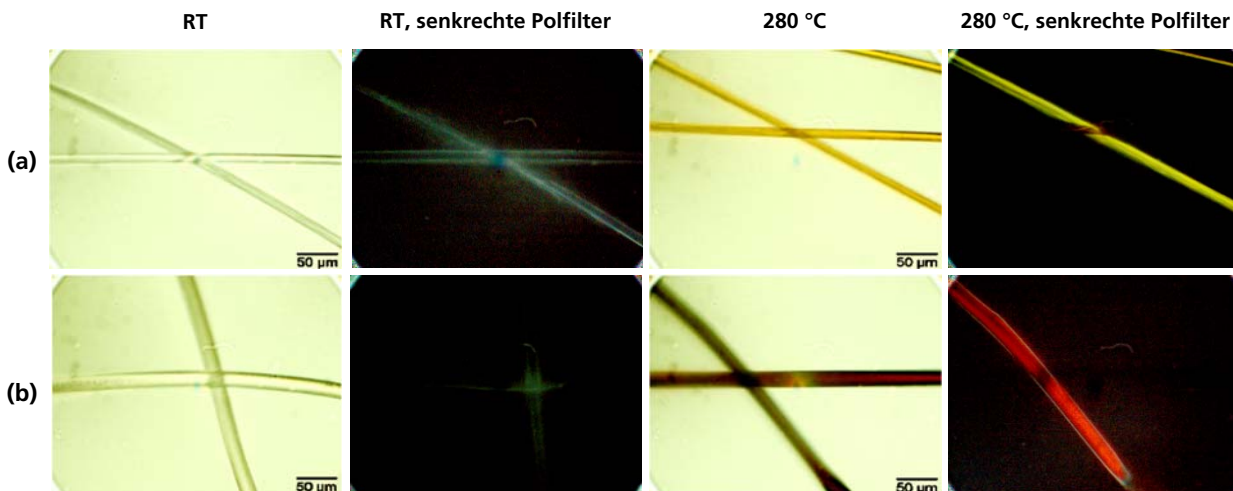


Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen (a) eines kommerziellen PAN-Precursors und (b) einer bei 60 °C, mit 2M KOH, für 1,5 min prästabilisierten Faser bei RT und 280°C mit und ohne senkrechten Polfiltern

Mit den bisherigen Erkenntnissen und Ergebnissen dieser Arbeit, kann die Erzeugung doppelbrechender Eigenschaften der prästabilisierten Fasern mit der Zyklisierung der Nitrile in Zusammenhang gebracht werden. Diese Annahme wird von der Tatsache gestützt, dass sich der Farbeindruck der Fasern von anfänglichem beige über gelb zu rotorange ändert und solche Färbungen durch anregbare π -Elektronensysteme, oftmals als konjugierte Doppelbindungen, als Charakteristikum chromophorer Gruppen verursacht wird [84], [111]. Eine Möglichkeit der Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen der prästabilisierten Faser bei 280 °C mit Polarisationsfiltern kann die Existenz von Carbonsäuregruppen durch die Seitenkettenabspaltung des Comonomers sein. Weiterhin wirken Carbonsäuren ebenso wie Aminogruppen als Antiauxochrome mit einem -M-Effekt [112] und führen zu einem bathochromen Effekt und schlussendlich zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Bei Verwendung von 40 vol% DMSO ist ebenfalls eine optische Anisotropie mit Erhöhung der KOH-Konzentration und Prästabilisierungszeit bei entsprechend längeren Zeiten und höheren KOH-Konzentrationen zu beobachten. Bei 20 vol% DMSO ist eine auf die Nitrilzyklisierung deutende Doppelbrechung erst ab 25 bzw. 30 min zu erkennen.

Die Messung der Doppelbrechung der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern, die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich sowie die lichtmikroskopischen Aufnahmen bei RT und 280 °C weisen auf eine Nitrilzyklisierung. Die Reduzierung der Doppelbrechung nach Erreichen eines Maximums stützt das in bisherigen Veröffentlichungen [82], [83], [113] beschriebene Reaktionsmodell, dass unter alkalischen Bedingungen in PAN-Copolymeren zunächst zyklische Strukturen gebildet werden und sich diese während der Prästabilisierung bei höheren Reaktionszeiten bzw. unter Erhöhung der KOH-Konzentration durch die steigende Reaktionsgeschwindigkeit bei geringeren Zeiten teilweise zu primären Carbonsäureamiden und schlussendlich zu Carbonsäuren umsetzen.

Die Kombination der doppelbrechenden Eigenschaften der prästabilisierten Fasern sowie die Reduzierung des OG_{100} gemäß der WAXS-Planfilmaufnahme auf etwa 87 %, deuten auf die erhöhte Polarisierbarkeit durch die Nitrilzyklisierung mit einer simultanen Relaxation der Molekülketten im Reaktionsmedium.

5.2.11 Untersuchungen zur Bildung von Vernetzungen

Um mögliche Vernetzungen der Molekülketten durch die Prästabilisierung der Fasern zu analysieren, wird die mit 2 M KOH, bei 60 °C und für 3 min prästabilisierte Faser mit einem MEA-Anteil von $(0,43 \pm 0,80)$ mol% sowie die unbehandelte Faser mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Diese prästabilisierte Faser wurde auf Grund ihrer guten Löslichkeit in DMSO trotz hoher Umsetzung der funktionellen Gruppen ausgewählt. In Abbildung 52 sind die Molmassenverteilungen beider Fasern dargestellt. Die zahlen- und massengemittelten Molmassen des PAN-co-MEA-Precursors sowie der prästabilisierten Faser sind mit ihrem abgeschätzten Polymerisationsgrad n , der aus der mittleren Zusammensetzung aus den Festkörper-NMR-Anpassungen ermittelt wurde, in der Tabelle 7 zusammengefasst. Die angegebenen Werte bilden keine absoluten Werte ab, können jedoch für einen qualitativen Vergleich betrachtet werden.

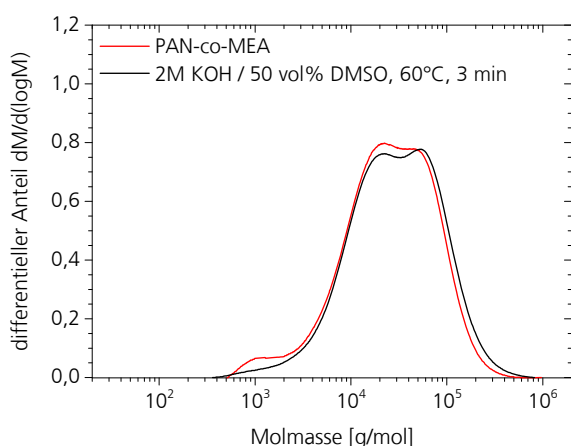


Tabelle 7: M_w und M_n sowie der Polymerisationsgrad n des PAN-co-MEA-Precursors und der mit 2 M KOH, bei 60 °C für 3 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO

	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	n
PAN-co-MEA	$40,5 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,4$	196 ± 20
prästabilisiert	$48,1 \pm 0,3$	$13,6 \pm 0,7$	233 ± 44

Abbildung 52: Molmassenverteilung des PAN-co-MEA-Precursors und der mit 2 M KOH bei 60 °C für 3 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO

Die Molmassenverteilung des PAN-co-MEA-Precursors ist bimodal und weist neben den Hauptmaxima einen Peak geringer Intensität bei etwa 1 kg/mol auf, welcher auf niedermolekulare Ketten mit etwa 18 Wiederholungseinheiten deutet. Die bimodale Verteilung besitzt Hauptmaxima bei 22 kg/mol und 49 kg/mol mit einem Intensitätsverhältnis des ersten zum zweiten Maximums von 0,80 / 0,78. Die niedermolekularen Bestandteile haben sich in der prästabilisierten Faser durch die Behandlung reduziert. Bei Verwendung des gleichen Reaktionsmediums und der gleichen Temperatur führten hohe Prästabilisierungszeiten zu einem gelartigen Charakter der ungetrockneten Faser, welcher teilweise zu vereinzelt Faserstücken im Reaktionsmedium führte. Die fortschreitende Nitrilumsetzung führt zu einer Reduzierung der intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und demzufolge zu einer Erhöhung des Molekülabstandes. Durch die Behandlung im Alkalischen können niedermolekulare Bestandteile aus der Faser diffundieren. Mögliche Ursachen hierfür sind der existierende Konzentrationsgradient sowie die Erhöhung des Molekülabstandes, welche das freie Volumen innerhalb der Faser vergrößert und die Diffusion aus der Faser begünstigt.

Die Molmassenverteilung der prästabilisierten Faser ist ebenfalls bimodal mit Maxima bei 22 kg/mol sowie 53 kg/mol und zeigt eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses der beiden Maxima im Vergleich zur PAN-co-MEA-Faser von 0,76 / 0,78 auf, was auf eine höhere Anzahl an höhermolekularen Molekülen im Vergleich zum Precursor deutet. Da sich die chemische Struktur der prästabilisierten Faser ändert und sich somit die Molmassen der Wiederholungseinheiten ändern, wird anhand der ermittelten neuen Struktureinheiten der Polymerisationsgrad als Anhaltspunkt für mögliche Vernetzungen verwendet, welcher in Tabelle 7 für die

untersuchten Fasern zusammengefasst ist. Gemäß den Annahmen der Anpassungen der Festkörper-NMR-Spektren zur Bildung von primären Carbonsäureamiden und freien Carbonsäuren durch die alkalische Hydrolyse der Nitrilgruppen, kann der Polymerisationsgrad aus der zahlengemittelten Molmasse und den durchschnittlichen Molmassen der chemischen Struktureinheiten abgeschätzt werden. Für den PAN-co-MEA-Precursor ergibt sich $n = (196 \pm 20)$. Für die prästabilisierte Faser kann $n = (233 \pm 44)$ abgeschätzt werden. Beide Werte befinden sich innerhalb ihrer Unsicherheiten, womit wesentliche Vernetzungsreaktionen ausgeschlossen werden.

Kudryatsev et al. [90] assoziierten die Gelbildung bei der alkalischen Hydrolyse eines PAN-Homopolymers mit geringfügigen Vernetzungen durch die Reaktion von Nitrilgruppen mit der Methingruppe der Hauptkette zu β -Diketon-ähnlichen Verbindungen, wie in Abbildung 13, mit Anteilen von etwa 0,8 % bis 1,6 %, wobei die Detektion mittels NMR- und IR-Spektroskopie, auf Grund des geringen Anteils, als schwierig eingeschätzt und dieser Gehalt anhand des Quellvermögens abgeschätzt wurde. Ein Anteil an Vernetzungen in diesen Größenordnungen ist zu gering, um im Festkörper-NMR-Spektrum Signale zu erzeugen. Grassie et al. [48] beschrieben Vernetzungsreaktionen unter alkalischen Behandlungen von PAN, auf Grund von Molekülseparationen im flüssigen Reaktionsmedium, als unwahrscheinlich, was in guter Übereinstimmung mit den dargestellten Ergebnissen ist.

5.2.12 Änderung der Fasermorphologie der prästabilisierten PAN-co-MEA-Precursoren

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der prästabilisierten Fasern sind ebenso von Bedeutung für weiterführende Prozesse zur Carbonfaserherstellung wie die Oberflächenbeschaffenheit und makroskopische Veränderungen der Faser. Für die Einschätzung solcher Änderungen wurden rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Faseroberflächen und der durch Kryobruch erzeugten Bruchflächen der Fasern angefertigt.

Die REM-Aufnahmen der Faseroberfläche und der Bruchfläche der mit 2 M KOH, bei 40 °C für 2, 5 und 10 min prästabilisierten Fasern zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur unbehandelten PAN-co-MEA-Faser auf. Weiterhin liegen die Einzelfasern separiert vor. Gemäß diesen Beobachtungen sind keine signifikanten Änderungen bei Verwendung von 1 und 1,5 M KOH bei 40 °C zu erwarten.

Signifikante Unterschiede beginnen ab der Verwendung von 2 M KOH bei 50 °C und 10 min. Die wesentlichen morphologischen Änderungen der Faserober- und der Bruchflächen sind mit der unbehandelten Faser vergleichend am Beispiel der mit 2 M KOH, bei 60 °C, für 5 und 10 min prästabilisierten Faser in Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt. Mit Erhöhung der KOH-Konzentration und des DMSO-Anteils im Reaktionsmedium, der Prästabilisierungszeit und der Temperatur ergeben sich die gleichen Änderungen hinsichtlich der Faseroberfläche und der mittels Kryo-Bruch erzeugten Bruchfläche.

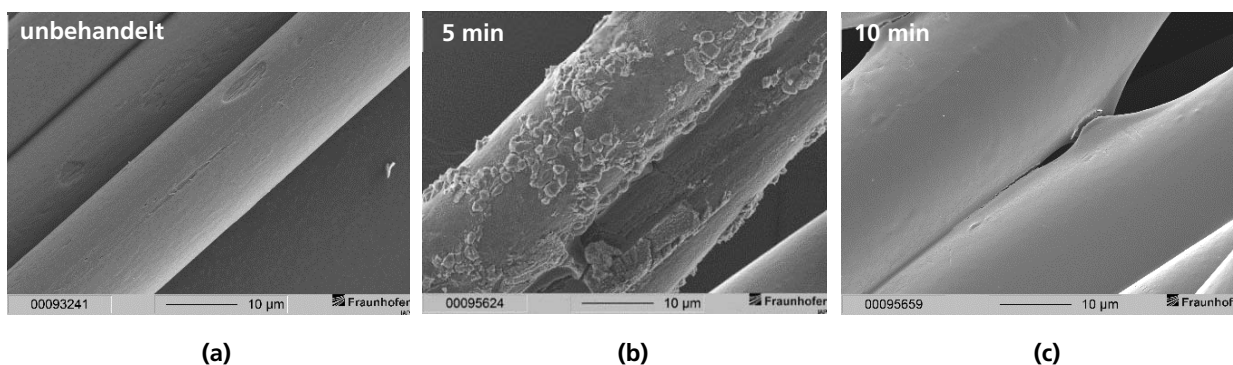


Abbildung 53: REM-Aufnahmen der Oberflächenänderung von Einzelfasern mit fortschreitender Prästabilisierungszeit von unbehandelt (links) über 5 min (Mitte) zu 10 min behandelt (rechts); 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C

Ausgehend von glatten Faseroberflächen und separierten Einzelfasern, sind mit Erhöhung der Prästabilisierungsbedingungen der genannten Parameter Ablagerungen auf den Faseroberflächen, insbesondere zwischen den Einzelfasern, zu erkennen, welche diese teilweise miteinander verbinden. Die Verbindung zwischen den Einzelfasern an der Grenzfläche entlang der Faserachse scheint aus dem Fasermaterial zu bestehen. Möglich ist die beginnende Quellung des Materials, gemäß der Abbildung 52 die Diffusion niedermolekularer Bestandteile an die Faseroberfläche und eine Assoziation der Fasern an den Grenzflächen. Eine weitere Erhöhung der Bedingungen führt zu glatten Faseroberflächen und lässt die Vermutung der Quellung, auf Grund des steigenden Carbonsäureanteils, mit anschließender Eliminierung von Unebenheiten und der Verbindung mit angrenzenden Einzelfasern zu. Es treten keine Ablagerungen mehr an den Oberflächen auf. Die Einzelfaserdurchmesser erhöhen sich durch die Aufweitung der intermolekularen Abstände, was während des Prozesses anhand des gelartigen Charakters beobachtet werden konnte.

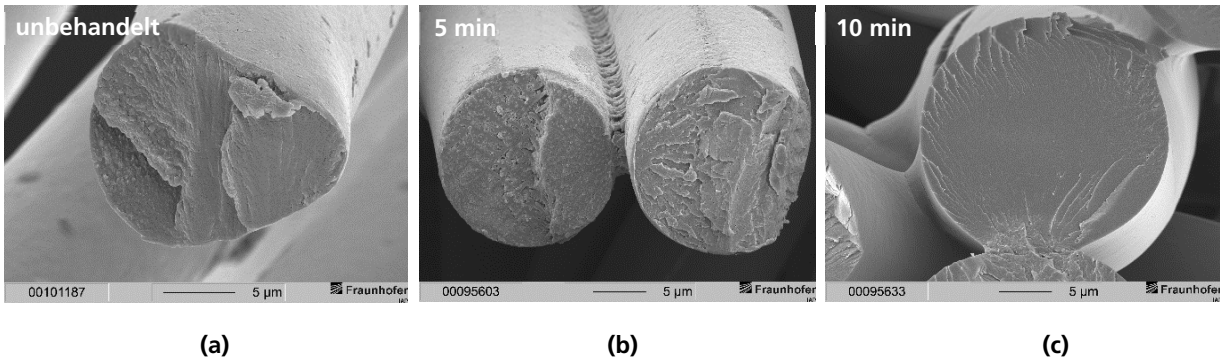


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Einzelfasern mit fortschreitender Prästabilisierungszeit von (a) unbehandelt über (b) 5 min zu (c) 10 min behandelt; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C

Ähnliche Erkenntnisse sind anhand der Bruchflächen in Abbildung 54 zu erkennen. Die entsprechende Bruchfläche der unbehandelten Faser zeigt einen Spröbruch, welcher annähernd glatt verlaufen ist. Eine Erhöhung der Prästabilisierungsbedingungen bewirkt homogen über den Querschnitt verteilte Poren, welche im Unterabschnitt 5.2.12.1 näher betrachtet werden. Weiterhin sind durch die Ablagerungen teilweise miteinander verbundene Einzelfasern mit annähernd kreisförmigen Querschnitten zu erkennen, welche im Vergleich zur unbehandelten Faser durch die Relaxation der Molekülketten resultieren können. Höhere Reaktionszeiten führen zu größeren Einzelfaserdurchmessern und direkt miteinander verbundenen Einzelfasern, welche für nachfolgende Prozessschritte nicht verwendet werden können. Die REM-Aufnahmen sind in guter Übereinstimmung mit den haptischen Eigenschaften der Fasern. Die bei diesen Bedingungen prästabilisierten Fasern sind nicht zu separieren und spröde. Die REM-Aufnahme der Bruchfläche bei 10 min lässt einen glatten Bruch erkennen, welcher eine geringe Bruchdehnung und eine geringe Festigkeit vermuten lässt. Weitere REM-Aufnahmen dieser Faser unterschiedlicher Vergrößerung sind in Abbildung 55 dargestellt.

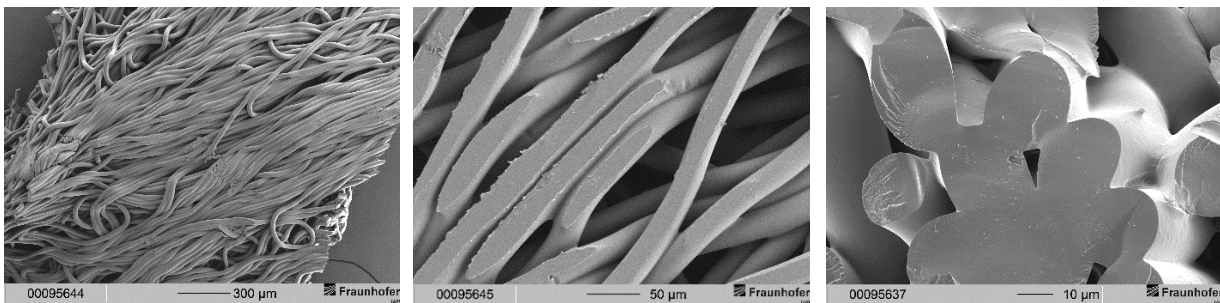


Abbildung 55: REM-Aufnahmen der Ober- und der Bruchfläche prästabilisierter PAN-co-MEA-Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 10 min

In Abbildung 55 ist das für 10 min bei 60 °C prästabilisierte Faserbündel aus miteinander verbundenen Einzelfasern dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Fasern teilweise plane Oberflächen besitzen, welche aus dem Trocknungsprozess auf einer Glasschale im Trockenschrank resultieren. Solche plastischen Verformungen der Fasern können gemäß der vorherigen Hypothese durch das Quellen des Materials im Reaktionsmedium folgen. Diese Eigenschaften sind in guter Übereinstimmung mit den industriellen Anwendungen solcher Materialsysteme als Superabsorber [62] durch hohe Umsetzungsgrade der Nitrilgruppen. Während des Prästabilisierungsprozesses nimmt die Faser hydrogelartige Eigenschaften an. Durch die starken Reaktionsbedingungen erhöht sich die Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen, welche sich durch gleiche Partialladungen abstoßen und die Molekülketten strecken können und quellen. Die Einzelfasern verbinden sich miteinander und können sich plastisch verformen. Die

Abbildung 55 zeigt die Bruchflächen des Faserbündels, in welchem die Verbindung der Einzelfasern gut zu erkennen ist. Ablagerungen im Vergleich zu mildereren Reaktionsbedingungen sind nicht zu beobachten. Das Verbinden der Einzelfasern sowie die Versprödung kann als Ursache der geringen mechanischen Stabilität und Orientierung betrachtet werden.

5.2.12.1 Porenbildung und Bruchverhalten

Die Bruchflächen der unterschiedlich prästabilisierten Fasern unterscheiden sich hinsichtlich des Bruchbildes sowie der Existenz nanoskaliger Vertiefungen, welche durch die gasförmigen Reaktionsprodukte der Nitrilumsetzung als Poren interpretiert werden können. Poren können sich durch die Umsetzung der Nitrile zu Carbonsäuren bilden, bei welcher gasförmiges Ammoniak entsteht, welches durch die Faser diffundiert und Poren hinterlassen kann. REM-Aufnahmen mit einer höheren Vergrößerung im Vergleich zur Abbildung 54 sind in Abbildung 56 anhand der mit 2 M KOH, bei 60 °C für 2, 5 und 10 min prästabilisierten Faser zu erkennen.

Die Bruchfläche der für 2 min prästabilisierten Faser zeigt eine Vielzahl an Poren im Nanometerbereich. Die Porenanzahl hat sich mit fortschreitender Reaktionszeit in Abbildung 56 reduziert, wobei die laterale Ausdehnung der Poren bis zu einer Reaktionszeit von 5 min keine signifikanten Änderungen zeigt. Bei 10 min sind nur noch vereinzelt Poren mit einer höheren Ausdehnung zu beobachten. Eine mögliche Ursache der geringen Anzahl ist der hydrogelartige Charakter des Materials, der mit einer erhöhten Relaxation und Kettenbeweglichkeit sowie Änderung der chemischen Struktur und dadurch bedingten Änderung der Materialeigenschaften einhergeht. Eine erhöhte Kettenbeweglichkeit führt zu einer veränderten und optimierten Anordnung der Molekülketten in einen energetisch günstigeren Zustand. Die Änderung der funktionellen Gruppen von Nitril- zu Carbonsäuregruppen führt zum Quellen des Materials, welches die gebildeten Poren somit schließen kann.

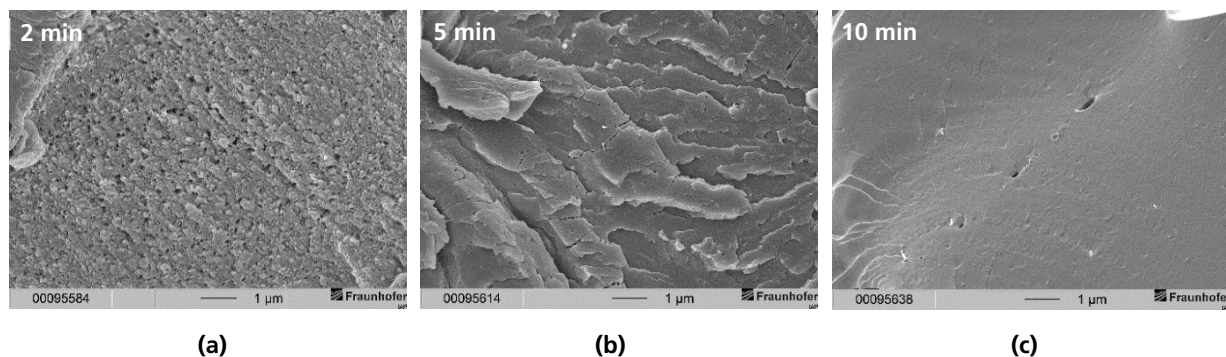


Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der für (a) 2 min, (b) 5 min und (c) 10 min prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C

Neben der Reduzierung der Poren in den Bruchflächen ist eine Änderung der Oberfläche des Bruchquerschnitts zu erkennen. Mit zunehmender Reaktionszeit wird die Bruchfläche glatter und besitzt weniger Ausstülpungen und Bruchstücke. Die REM-Aufnahme der kryogebrochenen Faser in Abbildung 56 (a) zeigt durch den Bruch herausgezogenes Material, was auf einen Verformungsbruch deutet. Das herausgezogene Material weist auf einen duktilen Bruch und demzufolge auf einen guten Zusammenhalt des Materials, intermolekulare Wechselwirkungen und infolge dessen auf gute mechanische Eigenschaften der Faser. Bei einer Reaktionszeit von 5 min unterscheidet sich die Bruchfläche hinsichtlich des Bruchverhaltens. Die Bruchfläche weist nun auf einen verformungsarmen Sprödbbruch mit großflächigen Bruchstücken von mehreren Mikrometern, die auf bereits reduzierte mechanische Eigenschaften im Vergleich zur 2 min behandelten Faser deuten. Die Erhöhung der Carboxylgruppen im Zusammenhang mit den gebildeten zyklischen Strukturen und Relaxationen im Reaktionsmedium verringern die intermolekularen

Wechselwirkungen. Bei einer Reaktionszeit von 10 min ist eine glatte Bruchfläche in Abbildung 56 (c) zu erkennen. Unter diesen Reaktionsbedingungen besitzt die Faser einen Nitrilanteil von etwa 18 %. Das aus miteinander verbundenen Einzelfasern bestehende Faserbündel lässt sich mühelos brechen. Es sind keine Schollen bzw. herausgezogenes Material zu erkennen, welche auf hohe intermolekulare Wechselwirkungen und einen hohen Zusammenhalt des Materials deuten würden.

5.2.13 Räumliche Auflösung von Fremdatomen in den prästabilisierten Fasern

Einige Einzelfasern besitzen Partikel auf der Oberfläche bzw. sind mit einem Film belegt. Zur Bestimmung dieses, an der Oberfläche haftenden, Materials wurden an ausgewählten Faserproben REM-EDX-Analysen durchgeführt. Insbesondere jene Faser, welche mit 2 M KOH, bei 50 °C und für 10 min prästabilisiert wurde, besitzt einen Film zwischen den Einzelfasern sowie einzelne Partikel an der Oberfläche. An dieser Faser wurden mittels EDX-Analyse die Elemente der Faser, eines Partikels und des Films zwischen zwei Einzelfasern ermittelt. Die dafür verwendeten Positionen sind in der REM-Aufnahme in Abbildung 57 (a) dargestellt. Die zu der Faser, dem Partikel und dem Film gehörenden EDX-Summenspektren sind in Abbildung 57 (b) zusammengestellt. In der Tabelle 8 befinden sich die aus den EDX-Messungen bestimmten elementaren Zusammensetzungen der Faser, des Partikels und des Films.

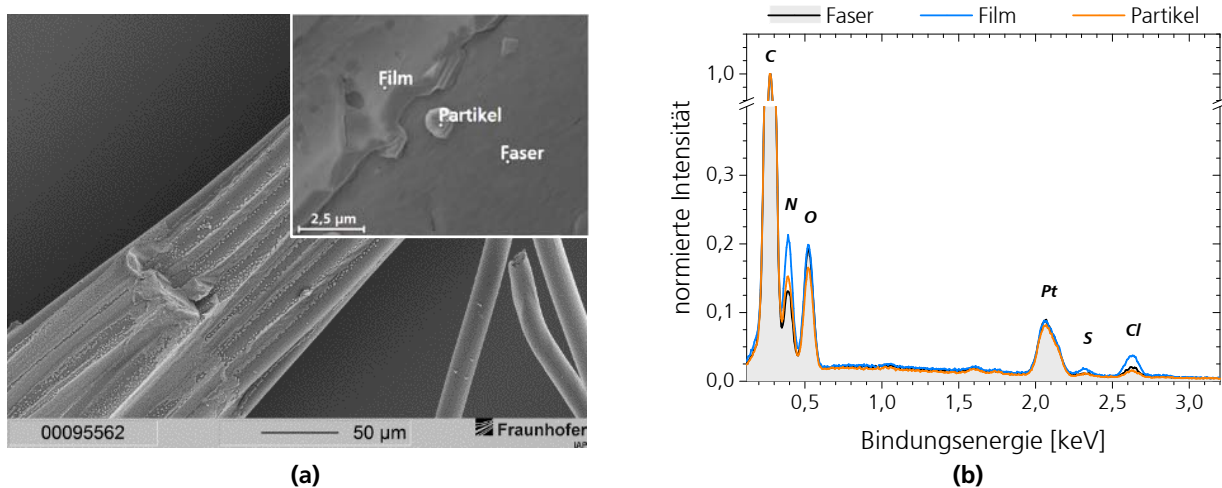


Abbildung 57: (a) REM-Aufnahme der prästabilisierten PAN-co-MEA-Faser und (b) die EDX-Summenspektren der Faser, des Partikels und des Films; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 50 °C, 10 min

Da an diesen drei verschiedenen Positionen, der Faser, des Partikels und des Films, die Elemente C, H, N und O bestimmt wurden, kann als primäre Materialkomponente vom Fasermaterial PAN-co-MEA ausgegangen werden, welches sich entsprechend der stattgefundenen chemischen Reaktionen bereits teilweise umgesetzt hat. Die ermittelten elementaren Werte ergeben die ungefähre Zusammensetzung an der Oberfläche. Der Sauerstoff- und der Stickstoffgehalt an diesen drei Positionen unterscheidet sich, womit demzufolge verschiedene Umsetzungsstadien vorzufinden sind. Zur Bewertung werden die Quotienten aus dem umgerechneten molaren Stickstoff- zu Kohlenstoffanteil und dem Sauerstoff- zu Kohlenstoffanteil gebildet, welche mit dem N/C - und O/C -Wert der CHNS-O-Analyse dieser Faser und des PAN-co-MEA-Precursors in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

Es ist zu erkennen, dass sich die N/C - und O/C -Werte der EDX-Messung des Partikels, des Films und der Faser sowie die entsprechenden Werte der CHNS-O-Analyse der gesamten Faser unterscheiden. Der N/C -Wert der Faser aus der EDX-Messung fällt geringer aus als jener Wert der CHNS-O-Analyse. Der O/C -Wert der EDX-Messung ist gegenüber dem Wert der Elementaranalyse erhöht. Gemäß den Erkenntnissen der Elementaranalysen aus dem Unterabschnitt 5.2.9.4 und den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen, welche bei diesen

Bedingungen einen molaren MEA-Anteil in der Faser von $(1,5 \pm 0,1)$ mol% ergeben, kann die Kombination aus dem geringeren *N/C*-Wert sowie dem höheren *O/C*-Wert der EDX-Messung als weiter fortgeschrittene Reaktion an der Faseroberfläche im Vergleich zur CHNS-O-Messung der gesamten Faser interpretiert werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahmen des diffusiven Prozesses der Reaktion, welche von der Faseroberfläche zur Fasermittte stattfindet, da die Werte der EDX-Analyse die oberflächennahe Zusammensetzung und die Werte der CHNS-O-Analyse die Faserprobe über den gesamten Querschnitt widerspiegeln.

Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung und Werte des molaren *N/C*- und *O/C*-Verhältnisses der Faser, des Partikels und des Films der prästabilisierten Faser der EDX-Messung sowie aus der CHNS-O-Analyse und des unbehandelten PAN-co-MEA-Precursors; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 50 °C, 10 min

[wt%]	C	N	O	Si	S	Cl	Σ	<i>N/C</i>	<i>O/C</i>
Faser	68,02	13,62	12,92	0,25	-	5,18	100,00	0,200	0,190
Partikel	68,01	16,19	11,20	0,29	0,53	3,77	100,00	0,238	0,165
Film	60,37	18,46	10,53	0,21	1,28	9,16	100,00	0,306	0,174
aus der CHNS-O-Analyse dieser Faserprobe:								0,338	0,169
aus der CHNS-O-Analyse der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser:								0,321	0,136

Die Werte für *N/C* und *O/C* des Partikels und des Films der Tabelle 8 ergeben ebenfalls differierende Werte im Vergleich zur Faseroberfläche. Das Partikel weist einen um 19 % höheres Verhältnis für *N/C* und einen um 13 % geringeres Verhältnis für *O/C* und der Film einen um 53 % höheres Verhältnis für *N/C* und einen um etwa 8 % geringeres *O/C*-Verhältnis auf als die Faseroberfläche. Die unterschiedlichen *N/C*- und *O/C*-Werte des Partikels, des Films und der Faser weisen auf unterschiedliche chemische Zusammensetzungen an diesen Positionen. Gemäß der Auswertung der Elementaranalyse würden diese Werte den höchsten Fortschritt der chemischen Reaktion an der Faseroberfläche, einen im Vergleich mittleren Fortschritt im Partikel und den geringsten von diesen Positionen im Film entsprechen. Diese Unterschiede müssen kritisch betrachtet werden, da bei der EDX-Analyse keine ebenen und keine polierten Oberflächen vorlagen und die Unterschiede der Zusammensetzung unter anderem durch die Absorption der Photonen verfälscht werden können. Eine Möglichkeit der Filmbildung ist die durch den Konzentrationsgradienten getriebene Diffusion niedermolekularer Molekülketten an die Faseroberfläche, welche sich, auf Grund der Unlöslichkeit im Reaktionsmedium, an der Oberfläche anlagern. Ein Indiz hierfür ist die Änderung der Molmasse gemäß Abbildung 52, in welcher zu erkennen ist, dass sich durch die Prästabilisierung insbesondere die Molekülketten mit einer Molmasse von etwa 1.000 g/mol reduzieren. Eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Films im Vergleich zur Faseroberfläche würde entsprechend durch die anlagernden Molekülketten verursacht werden, die einen geringeren Umsetzungsgrad besäßen.

Neben den Hauptelementen C, H, N und O des PAN-co-MEA-Materialsystems befinden sich weitere Elemente wie Silizium, Schwefel und Chlor im Probenmaterial. Silizium befindet sich gemäß der EDX-Analyse an der Faseroberfläche, im Partikel und im Film mit einem Gehalt unterhalb von 0,3 wt% und kann von Staubpartikel-Anlagerungen auf den Proben bzw. während der Probenpräparation auf das Materialsystem gelangen. Schwefel wird im Partikel und dem Film detektiert und gelangt durch das DMSO-enthaltende Reaktionsmedium in die Komponenten. Unter der Annahme, dass der gebildete Film primär aus niedermolekularen PAN-co-MEA-Molekülketten besteht, würde DMSO eine höhere Affinität aufweisen als zu einem Material mit längeren Molekülketten. Durch den nachfolgenden Waschvorgang könnte das DMSO entsprechend schwieriger aus an der Oberfläche anlagerndem Material als aus der Faser entfernt werden. Weiterhin ist der Diffusionsweg zu den Anlagerungen geringer als in die Faser. Ein weiteres im Probenmaterial befindliches Element ist Chlor, welches durch den Waschprozess mit 2 M Salzsäure in das Materialsystem

gelangt sein kann. Chlor befindet sich mittels EDX-Analyse an der Faseroberfläche, im Partikel, im Film und wurde mittels Chlorbestimmung im gesamten Fasermaterial detektiert. Abgesehen von Chlor befinden sich die weiteren genannten Fremdbestandteile nur in geringen Mengen in der Faser, sodass sich im folgenden Unterabschnitt auf das Chlor konzentriert wird.

5.2.13.1 Chlorverbindungen

Mittels EDX-Mapping kann die bevorzugte Position des Chlors bei verschiedenen Prozessparametern innerhalb der Faser erfasst werden. In Abbildung 58 sind die entsprechenden REM-, sowie Chlor-Elementaufnahmen und die EDX-Summenspektren der Bruchflächen bei verschiedenen Prästabilisierungstemperaturen mit 50 vol% DMSO und 2 M KOH abgebildet. Die unbehandelte PAN-co-MEA-Faser besitzt die für das Probenmaterial charakteristischen Elemente C, N und O und keine weiteren Fremdatome.

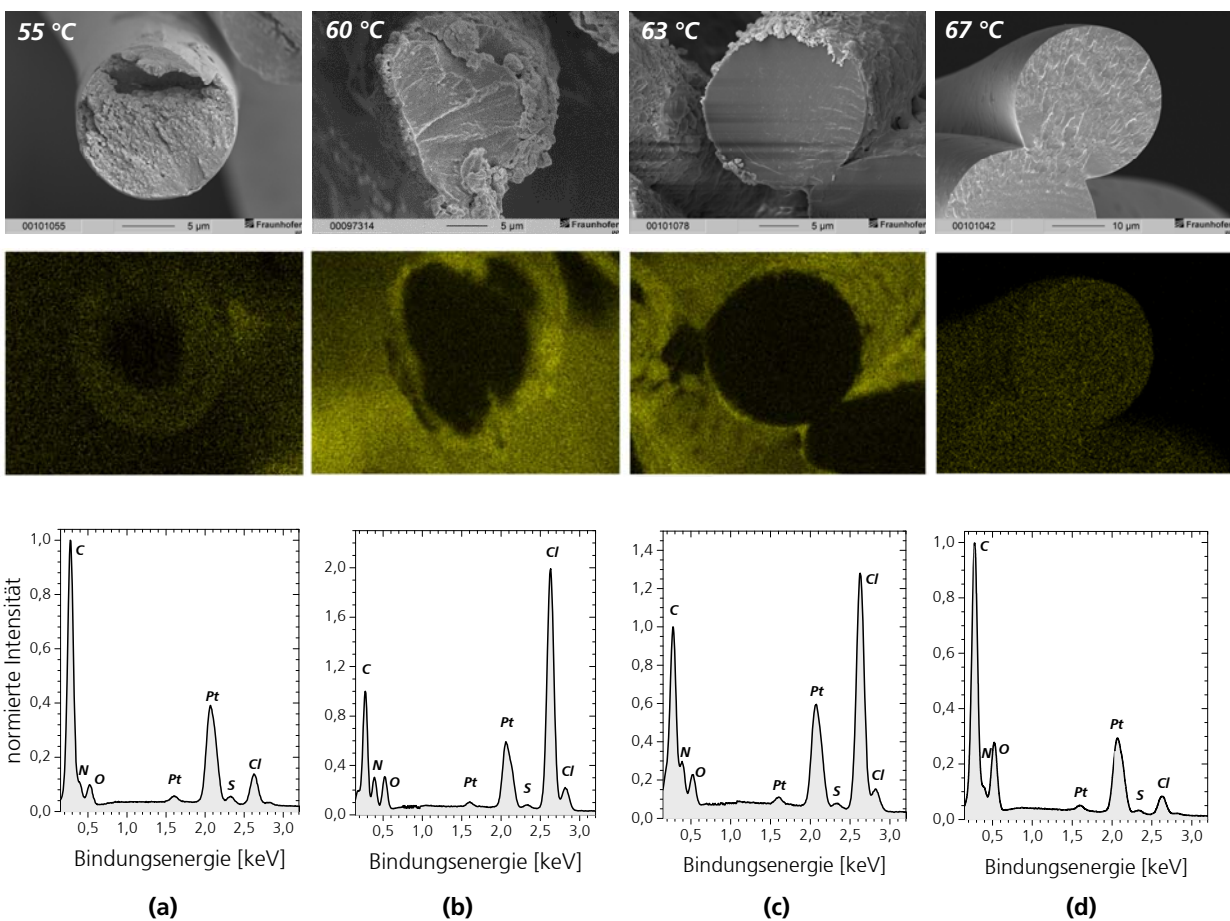


Abbildung 58: REM-Aufnahmen und Chlor-Elementaufnahme sowie EDX-Summenspektren von prästabilisierten Fasern bei (a) 55 °C, (b) 60 °C, (c) 63 °C und (d) 67 °C; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 5 min

Die EDX-Summenspektren sowie die Chlor-Elementaufnahmen zeigen vorhandene Chlorverbindungen in den prästabilisierten Fasern, welche sich in ihrem Anteil sowie der Verteilung innerhalb der Faser in Abhängigkeit der Temperatur ändern. Neben den Chlorverbindungen konnte ein geringfügiger Anteil an Schwefel im unteren einstelligen Prozentbereich erfasst werden, welcher DMSO aus dem Reaktionsmedium zugeordnet werden kann. Bei 55 °C kann gemäß der Elementaufnahme eine inhomogene Verteilung der Chlorverbindungen über den Faserquerschnitt detektiert werden. Auf Grund der REM-Aufnahme der Faser, welche nur im oberen dargestellten Bereich nicht vollständig eben gebrochen ist, kann von einer realistischen

und nicht durch morphologische Gegebenheiten verfälschten Verteilung ausgegangen werden. Der Chloranteil erhöht sich vom Faserinneren zum Faserrand und bildet eine Grenzschicht aus, bis zu welcher ein deutlicher Gradient zu erkennen ist. Von 55 zu 60 °C erhöht sich der Chloranteil immens. Bei dieser Temperatur befinden sich die Chlorverbindungen primär in den vorliegenden Ablagerungen und am Faserrand. Eine Erhöhung der Temperatur auf 63 °C zeigt einen sehr deutlichen, aber im Vergleich zu 60 °C etwas reduzierten Anteil, welcher sich in den Ablagerungen befindet. Bei 67 °C reduziert sich der Chloranteil deutlich und liegt innerhalb des Faserquerschnitts homogen vor.

Mit Erhöhung der Temperatur ist eine vermehrte Anzahl an Ablagerungen bis 60 °C und eine Reduzierung dieser Ablagerungen von 60 bis 67 °C zu erkennen. Bei 55 °C befinden sich die Chlorverbindungen bis zu einer Grenzschicht innerhalb der Faser zum Faserrand. Eine mögliche Ursache kann die gering fortgeschrittene Umsetzung der Nitrilgruppen sein. Durch die hohe Anzahl an Nitrilgruppen im Material herrschen hohe Dipol-Wechselwirkungen, die das Chlor am Eintritt in das Faserinnere bei den verwendeten Parametern hindern können. Auf Grund des örtlich differierenden Reaktionsverlaufs vom Faserrand zum Inneren, könnte der Anteil an Nitrilgruppen innen höher als an der Oberfläche bzw. je nach Fortschritt innerhalb der Faser liegen und somit die starken intermolekularen Wechselwirkungen mitskalieren. Gemäß den EDX-Summenspektren enthalten diese Ablagerungen neben den Hauptelementen C, N und O ebenfalls Chlorverbindungen, welche sich auf der Faseroberfläche befinden und in geringen irrelevanten Mengen in das Faserinnere gelangt sind. Die Präsenz der Anlagerung auf der Oberfläche bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 63 °C in Kombination mit der sich ändernden Faseroberfläche hinsichtlich der Rauigkeit, kann von der Beschaffenheit und dem Umsetzungsgrad der funktionellen Gruppen der Faser beeinflusst werden. Die Salzsäure im Waschvorgang dient dem Binden des Kaliums aus der Kalilauge durch die Reaktion zu Salzen und dem Abtransport. Die Faseroberfläche wird mit steigender Temperatur rauer und weist einige Unebenheiten auf. Eine weitere mögliche Ursache der reduzierten Anlagerungen bei Erhöhung der Temperatur ist eine erhöhte Diffusion der Moleküle und der abzutransportierenden Substanzen. Ein weiterer Effekt durch die Erhöhung der Temperatur ist ein kreisförmiger Querschnitt bei einem steigenden Faserdurchmesser, welcher auf die Aufweitung der molekularen Abstände deutet.

Unter starken Prästabilisierungsbedingungen bspw. durch Erhöhung der Zeit auf 10 min reduzieren sich die Ablagerungen und die Einzelfasern besitzen untereinander Verbindungspunkte längs wie auch quer zur Faserrichtung. Das EDX-Summenspektrum der für 10 min prästabilisierten Probe weist neben den Hauptelementen C, N und O einen geringen Anteil an Schwefel und Chlor auf. Der durch das Summenspektrum ermittelte Chloranteil beträgt etwa 5 wt%. In der Elementaufnahme ist das gelb dargestellte Chlor, auf Grund des geringen Anteils und der homogenen Verteilung über den Faserquerschnitt, nur schwer zu erkennen. Die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit, das Ablösen der primär chlorenthaltenden Ablagerungen und die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Faser unter der Bildung von Carbonsäuren mit negativen Partialladungen, sind mögliche Ursachen des im Vergleich zur 5 min Probe geringeren Chloranteils. Ein Chlorgehalt von etwa 5 wt% kann mittels EDX-Summenspektrum nachgewiesen werden, zeigt jedoch in der Elementaufnahme eine homogene Verteilung mit geringem Anteil.

Auf Grund geringer Ablagerungen bei Verwendung von 40 vol% DMSO, wird ein geringer Anteil an Chlorverbindungen detektiert. Eine Prästabilisierung mit 3 M KOH, 40 vol% DMSO, 60 °C und 5 min führt zu homogen über den Faserquerschnitt vorliegendem Chlor in der Faser, welches mittels EDX-Messungen über den detektierten Querschnitt zu maximal 5 wt% ermittelt wurde. Der Chloranteil in prästabilisierten Fasern geringerer Reaktionszeiten und geringer Konzentrationen können EDX-spektroskopisch nicht erfasst werden.

Da Fremdatome oftmals den Stabilisierungsprozess stören, werden im nächsten Abschnitt die Auswirkungen der Parameter wie der Zeit und der HCl-Konzentration im Waschprozess variiert, um die Chlorverbindungen idealerweise vollständig zu entfernen.

5.2.13.2 Variation der Parameter des Waschvorgangs hinsichtlich Chlorverbindungen

Der Waschvorgang besteht aus drei Waschbädern. Die behandelte Faser wird zunächst bei RT für 10 s im ersten Waschbad (Wasser), dann bei RT für 10 s in 2 M HCl und anschließend bei RT für 10 s im dritten Waschbad (Wasser) gewaschen. Auf Grund des hohen Anteils an Chlorverbindungen und den im Allgemeinen negativen Einfluss von Fremdatomen und Ablagerungen auf den nachfolgenden Stabilisierungsprozess, wurden die Zeit des Waschvorgangs in Wasser im dritten Waschbad erhöht und die Salzsäurekonzentration im zweiten Waschbad reduziert. Die verwendeten Prästabilisierungsbedingungen sind jene, bei denen einer der höchsten Chloranteile in den Fasern ermittelt wurde. Die Prästabilisierung wurde mit 2 M KOH und 50 vol% DMSO bei 60 °C und einer Zeit von 5 min durchgeführt. Die Chlorkonzentration der prästabilisierten Faser als Funktion der Waschzeit und der HCl-Konzentration des zweiten Waschbades sind in Abbildung 59 (a) dargestellt.

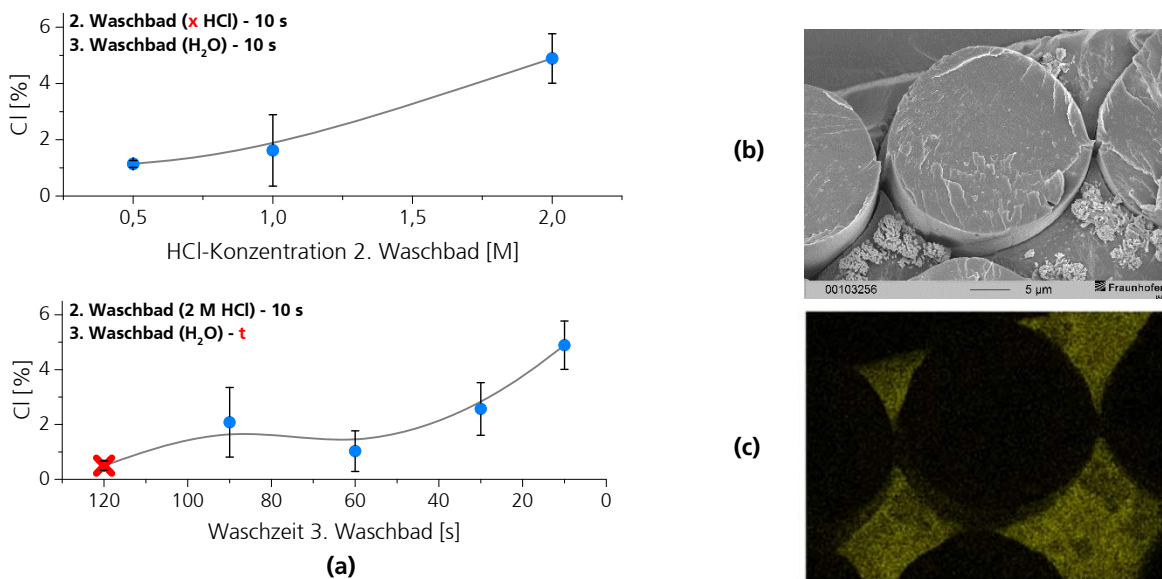


Abbildung 59: (a) Chloranteil der prästabilisierten PAN-co-MEA-Faser als Funktion der Chlorkonzentration im 2. Waschbad und der Waschzeit im 3. Waschbad, (b) REM-Aufnahme des rot markierten Messpunkts mit 120 s Waschzeit, (c) Chlor-Elementaufnahme; 2 M HCl im 2. Waschbad und 10 s im 3. Waschbad

Eine Reduzierung der Salzsäurekonzentration im zweiten Waschbad von 2 auf 0,5 M führt zu einem geringeren Chlorgehalt der prästabilisierten Fasern von $(4,89 \pm 0,88)$ % auf $(1,14 \pm 0,12)$ % auf insgesamt 23 %. Ziel der Verwendung des salzsäureenthaltenden Waschbades ist die Umsetzung des vom Reaktionsmedium eingetragenen Kaliums in den Fasern zu Salzen, sodass das Kalium-Kation nicht an der von der Comonomerseitenkettenabspaltung gebildeten Carboxylatgruppe gebunden wird. Die Erhöhung der Waschzeit im dritten Waschbad von 10 auf 120 s bewirkt eine Reduzierung des Chlorgehaltes von $(4,89 \pm 0,88)$ % auf $(0,5 \pm 0,17)$ % und einer gesamten Verringerung auf 10 %. Die Variation der Parameter des Waschvorgangs beeinflussen den Fremdatomanteil innerhalb der prästabilisierten Fasern hinsichtlich der Menge an Chlorverbindungen. Anhand der Kombination der REM- und der Chlor-Elementaufnahme bestätigt sich die vorwiegende Präsenz des Chlors in den Ablagerungen bzw. im einzelfaserverbindendem Material. Eine Variation der Parameter des Waschprozesses verringert zwar den Chlorgehalt der behandelten Fasern, kann ihn jedoch nicht vollständig eliminieren. Vorherige Abschnitte zeigten, dass eine Prästabilisierung bei hohen KOH-Konzentrationen und Zeiten zu einer Verringerung des Chlorgehaltes führte, da die Ablagerungen und niedermolekularen Bestandteile durch den Waschprozess weitestgehend vollständig von der Faser entfernt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von 0,5 M HCl im zweiten Waschbad und eine Zeit von 60 s im dritten Waschbad eine Reduzierung des Chlors auf etwa 1 % bewirkt.

5.3 Thermische Eigenschaften prästabilerter PAN-co-MEA-Precursoren

Ziel der Prästabilerung ist die Generierung einer unschmelzbaren Faser für die weiterführenden Prozessschritte, was primär durch die Abspaltung der Comonomerseitenkette realisiert wird. Der an die Prästabilerung direkt anschließende Prozess während der Carbonfaserherstellung ist die Stabilisierung. Da die Faser während der Stabilisierung einem Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C ausgesetzt wird, muss sie diesen Prozess stabil und ohne Erweichungserscheinungen standhalten.

Die thermische Charakterisierung von PAN und PAN-Copolymeren stellt, auf Grund der hohen intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, eine Herausforderung dar. Wie im Abschnitt 3.1.3 beschrieben, erschweren die hohen intermolekularen Dipolkräfte im PAN die Detektion endothermer Übergänge, da das Material vor dem Erreichen des Schmelzpunktes exotherm zyklisiert und anschließend degradiert. Der in dieser Arbeit verwendete schmelzspinnbare PAN-co-MEA-Precursor ist ein PAN-basiertes Materialsystem mit einem Comonomeranteil von 9,63 mol% 2-Methoxyethylacrylat. Die Charakterisierung mittels Methoden wie DSC mit üblichen Heizraten von 15 K/min wird durch die chemische Struktur des PAN-co-MEA-Precursors erschwert, sodass, wie in Abbildung 25 (a), trotz seiner Schmelzspinnbarkeit kein endothermes Ereignis im ersten Heizlauf beobachtet wird. Ebenfalls die in der Literatur beschriebene Anwendung von hohen Heizraten während der DSC-Messung lieferte gemäß der Abbildung 25 (b) keine auswertbaren Ergebnisse. Um die Eignung der prästabileren Fasern für die nachfolgende Stabilisierung beurteilen zu können, wurden thermomikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Anhand der Beobachtung eines eintretenden Erweichens bzw. Schmelzens, wurde keine Eignung der prästabileren Fasern festgestellt. Mittels der thermomikroskopischen Aufnahmen konnten qualitative Aussagen über die weiterführende Prozessierbarkeit der Faser getroffen werden.

5.3.1 Thermomikroskopische Untersuchungen

In dieser Arbeit wurde sich primär auf die Variation der Prästabilerungszeit von bis zu 30 min unter Verwendung von drei DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol%, und primär einem KOH-Konzentrationsbereich von 1 bis 2 M und drei Temperaturen von 40, 50 und 60 °C fokussiert. Bei 60 °C sind die höchsten Strukturänderungen hinsichtlich der Comonomerseitenkettenabspaltung und der Nitrilumsetzung aufgetreten. Da bei 40 °C keine Parametereinstellungen zur Unschmelzbarkeit der Fasern führten, beschränken sich die nachfolgenden Untersuchungen weitestgehend auf 50 und 60 °C. Alle in diesem Abschnitt getroffenen Aussagen beziehen sich auf den verwendeten Parameterbereich.

In Abhängigkeit der verwendeten Prästabilerungsbedingungen sind im Wesentlichen drei verschiedene Stadien hinsichtlich der thermischen Eigenschaften zu erkennen, welche am Beispiel der mit 1 M KOH und 50 vol% DMSO, bei 60 °C, für 2, 5 und 10 min prästabileren Faser in Abbildung 60 bei einer Endtemperatur der Thermomikroskopie von 280 °C dargestellt sind. Das erste Stadium des PAN-co-MEA-Precursors bzw. der bei schwachen Bedingungen prästabileren Fasern ist das Schmelzen gemäß der Abbildung 60 (a) mit charakteristischen Merkmalen wie der Aufweitung der Faserenden und der partiellen Schmelzbildung an der Faseroberfläche. Das zweite Stadium findet bei moderaten Prästabilerungsbedingungen von 5 min statt und beinhaltet die Ausbildung einer Kern-Mantel-Struktur der Faser wie in Abbildung 60 (b). Die Prästabilerung verläuft von außen nach innen, womit im äußeren Bereich der Faser ein höherer Anteil an 2-Methoxyethanol abgespalten wurde. Der Kern beinhaltet somit noch thermoplastisches Material, was beim Erhitzen und durch den Druck des Deckgläschens, aus der bereits unschmelzbaren Schale-Struktur austritt. Eine weitere Erhöhung der Prästabilerungszeit oder der KOH-Konzentration bewirkt eine vollständige Überführung der thermoplastischen Eigenschaften zum dritten Stadium, der Unschmelzbarkeit. Die Abbildung 60 (c) zeigt eine durch die Prästabilerung unschmelzbar gewordene Faser. Alle untersuchten Fasern zeigten einen Schrumpf bei Erhöhung der Temperatur des Heitzisches des Thermomikroskops. Weiterhin weisen die drei unterschiedlich behandelten dargestellten

Fasern neben der verschiedenen Schmelzbarkeit eine rötliche Färbung auf, welche auf konjugierte Doppelbindungssysteme weist. Die Färbung ist in Abhängigkeit der Prästabilisierungsstärke verschieden intensiv ausgeprägt. Stärkere Bedingungen bewirken eine intensivere Färbung, was auf die erhöhte Anzahl an Carbonsäuregruppen zurückgeführt werden kann, welche die Zyklisierung initiieren. Je ausgedehnter die Einheiten des konjugierten Doppelbindungssystems, desto höher ist die Wellenlänge der wahrgenommenen Farbe in diesem Fall von gelb über orange zu rot.

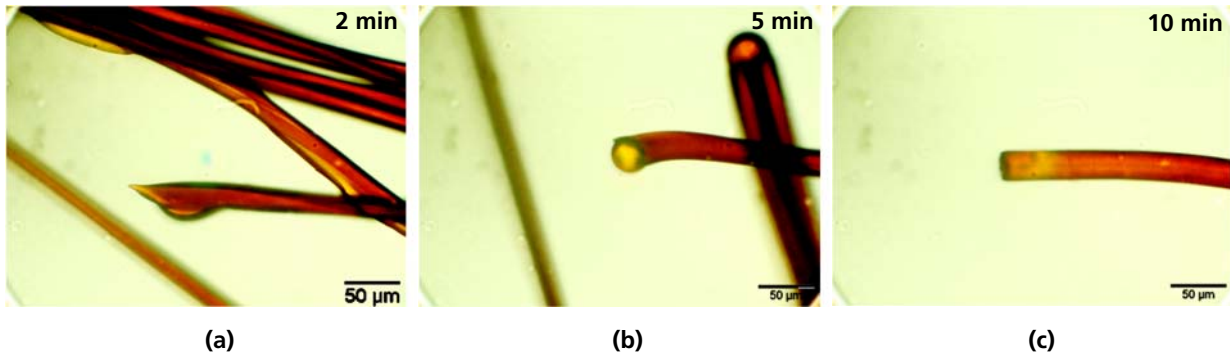


Abbildung 60: Thermomikroskopische Aufnahmen bei 280 °C der für (a) 2 min, (b) 5 min und (c) 10 min prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 1 M KOH, 60 °C

Da die Prästabilisierung abgeschlossen ist, wenn die Faser kein thermoplastisches Verhalten aufweist, die Bestimmung der Schmelztemperaturen PAN-basierter Copolymerfasern sehr komplex ist und DSC-Messungen keine eindeutigen Ergebnisse lieferten, wurden im Folgenden jene Prästabilisierungsbedingungen dargestellt, bei welchen erstmalig eine Kern-Mantel-Struktur und die Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaft einsetzt. Die Ergebnisse aller thermischen Untersuchungen des Unterkapitels 5.2 sind in Abbildung 61 dargestellt.

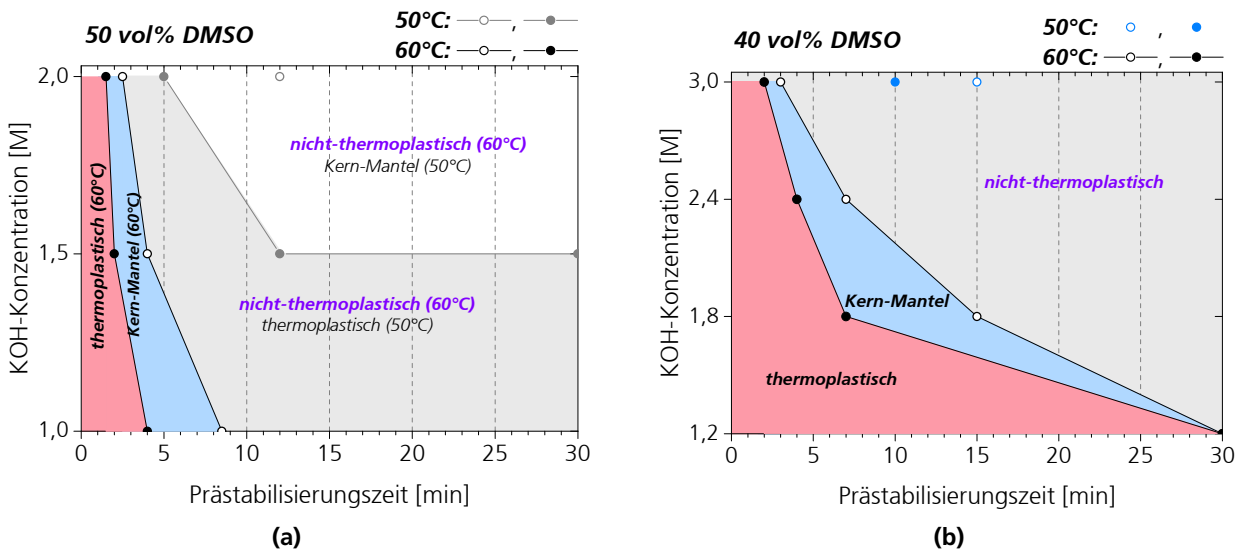


Abbildung 61: Parametergrenzen thermoplastischer, nicht-thermoplastischer und Fasern mit Kern-Mantel-Struktur bei verschiedenen KOH-Konzentrationen und Zeiten, bei 50 und 60 °C sowie (a) 50 vol% und (b) 40 vol% DMSO

Die Verwendung von 50 vol% DMSO zeigt bei 50 °C und innerhalb des gewählten Parameterbereichs ein thermoplastisches Verhalten sowie die Ausbildung einer Kern-Mantel-Struktur. Eine Kern-Mantel-Struktur

war bei Verwendung von 1 M KOH nicht zu erkennen; bei 1,5 M KOH setzte diese Struktur ab 12 min und bei 2 M KOH ab einer Prästabilisierungszeit von 5 min ein. Reaktionen bei 60 °C bewirken eine Kern-Mantel-Struktur bei Verwendung von 1 M KOH ab 4 min, bei 1,5 M KOH ab 2 min und bei 2 M KOH ab 1,5 min, wobei die Aufhebung der Thermoplastizität bei 1 M KOH ab 8,5 min, bei 1,5 M ab 4 min und bei 2 M KOH ab 2,5 min einsetzte. Unter diesen Bedingungen der Nicht-Thermoplastizität befindet sich der MEA-Anteil unterhalb von 2 mol%, wobei ähnliche bis geringe Werte einer positiven Doppelbrechung unterhalb von 0,009 auftreten und die Umsetzung der Nitrilgruppen in einem Bereich von etwa 9 – 21 % liegt.

Die Parametergrenzen für eine auftretende Kern-Mantel-Struktur sowie der eintretenden Aufhebung der Thermoplastizität für die mit 40 vol% DMSO behandelten Fasern sind in Abbildung 61 (b) dargestellt. Im Vergleich zur Verwendung von 50 vol% DMSO, werden für die Überführung in die Unschmelzbarkeit bei 40 vol% DMSO höhere Reaktionsbedingungen, wie höhere Temperaturen, Reaktionszeiten bzw. KOH-Konzentrationen benötigt. Da die Aufhebung der Thermoplastizität bei annähernd gleichem MEA-Anteil sowie unter der Bildung von Doppelbindungen, auf Grund der positiven Doppelbrechung, einsetzt, hängt die Thermoplastizität primär vom MEA-Anteil und nicht von den bereits umgesetzten Nitrilgruppen ab. Durch die längere Prästabilisierungszeit bei geringen KOH-Konzentrationen und der Diffusion bei kurzen Zeiten, reagieren bei 40 vol% DMSO mehr Nitrilgruppen im Vergleich zu hohen KOH-Konzentrationen und kurzen Zeiten.

Die Verwendung von 20 vol% DMSO ergab bei allen gewählten Parametereinstellungen keine für die Stabilisierung geeigneten Fasern. Die prästabilisierten Fasern wiesen thermoplastisches Verhalten auf bzw. bildeten bei höheren Prästabilisierungszeiten und KOH-Konzentrationen eine Kern-Mantel-Struktur aus und zeigten an der Faser Oberfläche vereinzelte Materialerweichung in Form von Tropfenbildung, sodass der flüssige Kern während der Temperaturerhöhung zu erkennen war.

Abgesehen von 3 M KOH, zeigen die mit 40 vol% DMSO prästabilisierten Fasern im Vergleich zu 50 vol% DMSO mit einsetzender Nicht-Thermoplastizität bis 280 °C eine geringere Nitrilumsetzung bei ähnlichem MEA-Anteil, da bei einem höheren DMSO-Anteil eine geringere KOH-Konzentration vorliegt. Gemäß den Abschnitten 5.2.3 und 5.2.4 differieren die Änderungen der Nitrilgruppen und des MEA-Anteils in der Faser in Abhängigkeit der KOH- und der DMSO-Konzentration. Unter den gewählten Prästabilisierungsbedingungen ergeben sich in den genannten Abschnitten höhere Umsetzungen in Abhängigkeit der KOH- im Vergleich zur DMSO-Konzentration.

Der Übergang zur Nicht-Thermoplastizität wurde in Abhängigkeit des DMSO-Volumenanteils und der KOH-Konzentration bei 60 °C und einer Prästabilisierungszeit von 10 min in Abbildung 62 dargestellt. Mit steigendem DMSO-Anteil sowie steigender KOH-Konzentration verschiebt sich das thermoplastische zu nicht-thermoplastischem Verhalten. Bei einem DMSO-Anteil von 50 vol% können ab 1 M KOH, bei 40 vol% ab 2,4 M und bei 20 vol% ab 5 M KOH geeignete Fasern für weiterführende thermische Prozessschritte erhalten werden.

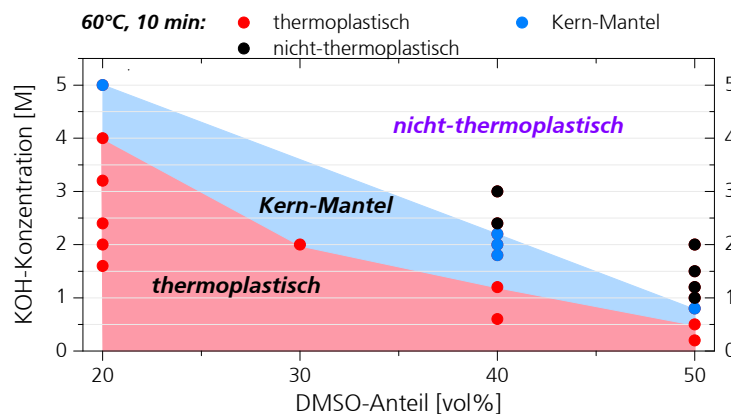


Abbildung 62: Parametergrenzen thermoplastischer, nicht-thermoplastischer und Fasern mit Kern-Mantel-Struktur bei verschiedenen DMSO-Anteilen und KOH-Konzentrationen bei 60 °C und 10 min

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Prästabilisierung

Mittels der Prästabilisierung erfolgt die Überführung schmelzgesponnener in nicht-thermoplastische Fasern. Innerhalb des Prozesses wurden primär die Prästabilisierungszeit, die Temperatur sowie die Zusammensetzung des Reaktionsmediums variiert. Durch die Erhöhung der Zeit, der DMSO- und der KOH-Konzentration werden aus beigefarbenen Fasern gelbe bis orangerot erscheinende Fasern erhalten. Die Verwendung des höchsten DMSO-Anteils von 90 vol% und 0,1 M KOH bei RT ergab zwar eine beginnende Reaktion der Comonomerseitenkettenabspaltung, verursachte jedoch bereits nach wenigen Sekunden der Prästabilisierung ein einsetzendes Auflösen des Fasermaterials. Ein zu hoher Anteil an dem für PAN geeigneten Lösungsmittel DMSO im Reaktionsmedium liefert keine geeigneten Prozessbedingungen unter Erhalt der Faserform, initiiert jedoch in Kombination mit KOH die Reaktion. Eine Reaktionstemperatur von 40 °C bewirkte bei allen verwendeten Zusammensetzungen des Reaktionsmediums sowie Prästabilisierungszeiten keine signifikanten Änderungen bzw. eine nur geringfügige Abspaltung des 2-Methoxyethanols zur Bildung von Carbonsäuren, da die Aktivierungsenergie zumeist nicht erreicht wurde.

Im Folgenden werden die wesentlichen Prozesse und Änderungen während der Prästabilisierung an der mit 50 vol% DMSO und bei 60 °C prästabilisierten Faser zusammengefasst. Insgesamt ist die Esterhydrolyse des Comonomers die zuerst stattfindende Reaktion. Die zeitliche Reduzierung des MEA-Anteils kann in drei Stufen eingeteilt werden, welche die Diffusion der basischen Anionen in die Faser, die chemische Reaktion der funktionellen Gruppen und das Reaktionsende beschreiben. Die zeitlichen Verläufe der Comonomerseitenkettenabspaltung bei 40 und 50 °C sind annähernd linear, was unter diesen Bedingungen auf einen Prozess mit einer höheren Diffusions- als Reaktionsgeschwindigkeit hinweist. Eine mögliche Ursache ist die, durch die Erhöhung der KOH-Konzentration, in höherem Maße steigende Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Erhöhung des Konzentrationsgradienten. Bei 60 °C kann der zeitliche Verlauf der MEA-Reduzierung in drei Bereiche eingeteilt werden, welche die Diffusion der basischen Anionen in die Faser, die chemische Reaktion der Esterhydrolyse und letzte Reaktionen am Comonomer darstellen. Während der Esterhydrolyse beginnen sich die Nitrilgruppen annähernd linear umzusetzen. Die Nitrilgruppen reagieren zunächst zu Amid- und anschließend zu Carbonsäuregruppen. Die Fasern färben sich während der Prästabilisierung mit Erhöhung der KOH-Konzentration und der Zeit gelb bis orangerot. Die Verfärbung deutet auf die Bildung von chromophoren funktionellen Gruppen, welche innerhalb der PAN-basierten chemischen Struktur auf konjugierte Doppelbindungen in Kombination mit neu gebildeten isolierten funktionellen Gruppen hinweist. Der vorliegende PAN-co-MEA-Precursor weist durch die Kombination aus der entlang der Faserachse orientierten Hauptkette und den weitestgehend senkrecht zu dieser Achse ausgerichteten Nitrilgruppen keine doppelbrechenden Eigenschaften auf. Trotz der auftretenden Relaxation der Molekülketten, auf Grund fehlender Faserspannung, deutet diese durch die Prästabilisierung erzeugte optische Anisotropie auf gebildete konjugierte Doppelbindungen innerhalb der Faser. Die optische Anisotropie beginnt vor der vollständigen Abspaltung der Comonomerseitenkette und nur wenige Sekunden bis 2 min später als die Nitrilumsetzung. Die Doppelbrechung wurde an stabilisierten Fasern mit der Bildung zyklischer Strukturen korreliert und ist ebenfalls in der Prästabilisierung ein Hinweis auf zyklische Strukturen, die unter Stabilisierungsbedingungen durch Säuregruppen initiiert und in diesem Fall durch die Abspaltung des 2-Methoxyethanols und den generierten Carbonsäuren gebildet werden können. Die Doppelbrechung erreicht ein Maximum und verringert sich anschließend, was auf eine Reaktion der zyklischen Strukturen zu primären Carbonsäureamiden und/oder zu Carbonsäuren deutet.

Im Allgemeinen fanden bei allen verwendeten Zusammensetzungen des Reaktionsmediums die Esterhydrolyse, die Hydrolyse der Nitrilgruppen sowie Hinweise auf die Zyklisierung der Nitrilgruppen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten statt. Eine schematische Darstellung der chemischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung und die mögliche chemischen Struktur thermisch stabiler Fasern ist in der Abbildung 63 zusammengefasst.

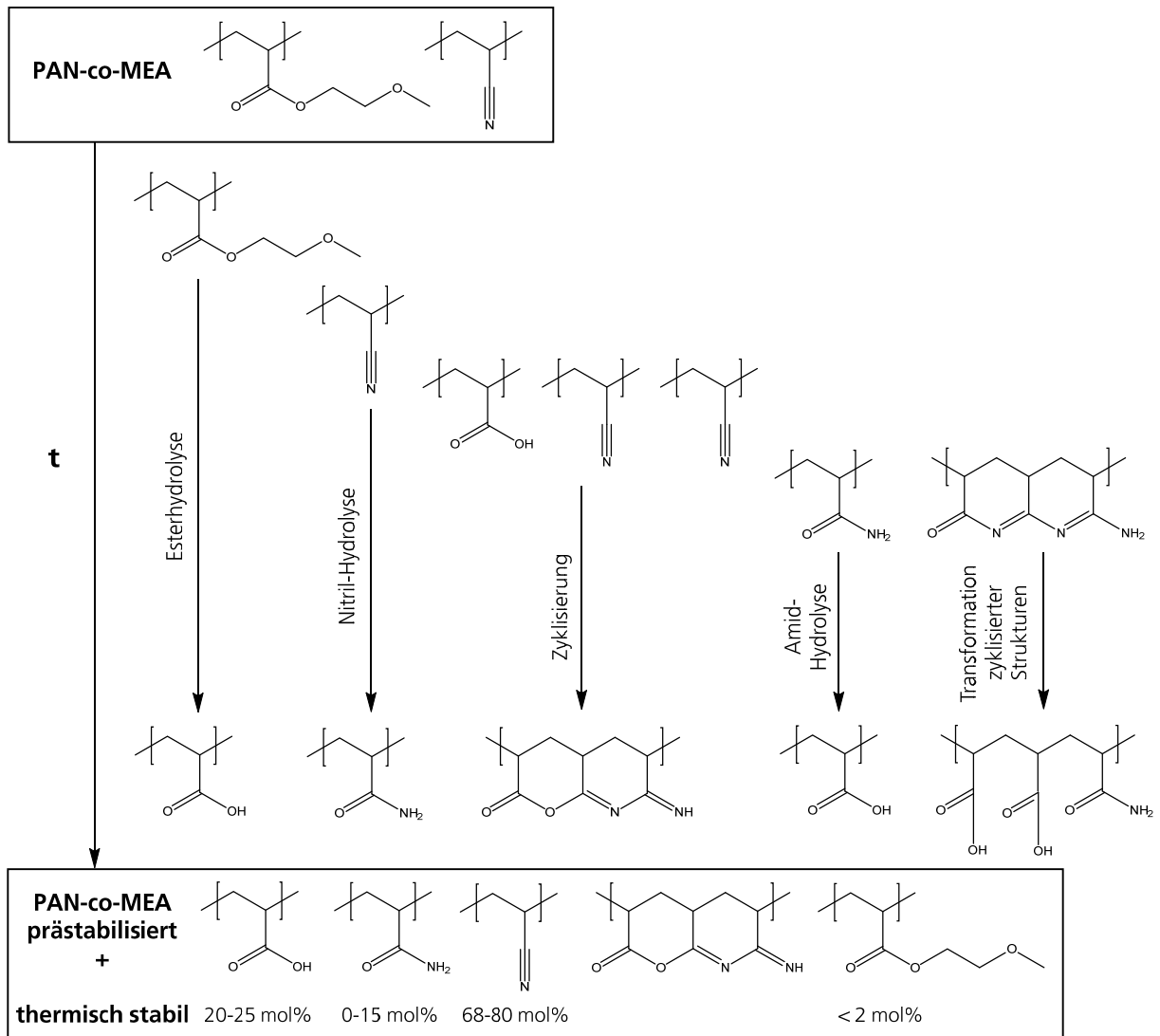


Abbildung 63: Schema des zeitlichen Ablaufs der mikrokinetischen Vorgänge während der Prästabilisierung

Die Abbildung 63 zeigt die in dieser Arbeit detektierten chemischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung in chronologischer Reihenfolge. Während dieser Reaktionen findet die Überführung der Fasern in die thermische Stabilität statt, welche bis zu 280 °C bestätigt werden konnte. In diesem Zustand besitzt die prästabilisierte Faser MEA-Anteile unterhalb von 2 mol% ehe eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit zur vollständigen Abspaltung des 2-Methoxyethanols führt.

Ein Vergleich der Reaktionen unter Variation der Zusammensetzung des Reaktionsmediums zeigt ähnliche Verläufe. Dieser zeitliche Verlauf ist bei allen angewendeten KOH-Konzentrationen zu erkennen. Die Verwendung von 40 vol% DMSO zeigt einen analogen zeitlichen und langsameren Verlauf/Abfolge der Reaktionen mit einer simultanen Hydrolyse des Esters und der Nitrilgruppen.

Gemäß den vorgestellten Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass bei 50 vol% DMSO und 60 °C die Diffusion der basischen Anionen in die Faser langsamer als die Reaktion ist und sich die Edukte von außen nach innen innerhalb von Konzentrationsfronten wie in Abbildung 64 bewegen. Durch den Konzentrationsgradienten mit Erhöhung der Zeit diffundieren die Edukte in die Faser und mit fortschreitender Reaktion bis ins Faserrinnere.

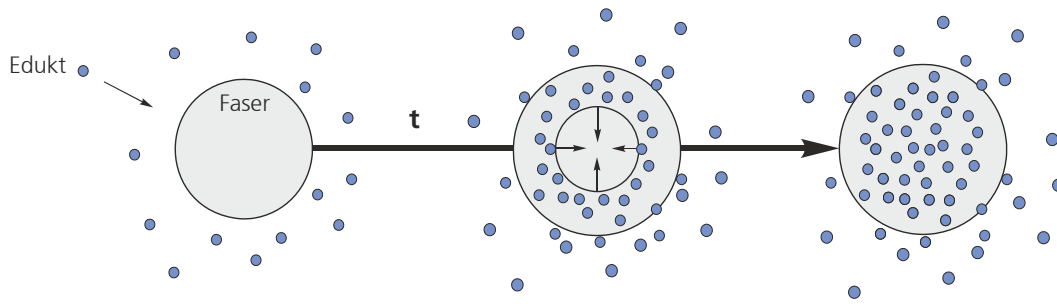


Abbildung 64: Schema der Diffusion der basischen Anionen (Edukt) in die Faser

Geringfügige Erhöhungen der Reaktionszeiten oberhalb der Realisierung der thermischen Stabilität bis zu 280 °C resultieren in Ablagerungen auf den Faseroberflächen aus niedermolekularem Fasermaterial, welche schematisch in der Abbildung 65 dargestellt sind und durch den Waschvorgang Chlorverbindungen enthalten. Eine weitere Erhöhung der Prästabilisierungszeit bewirkt eine Quellung durch den hohen Carbonsäureanteil und ein gelähnliches Verhalten des Fasermaterials, welches zu miteinander verbundenen Einzelfasern resultiert. Mit Erhöhung der Zeit diffundieren die Ablagerungen in das Reaktionsmedium, sodass glatte Faseroberflächen ohne Ablagerungen erhalten werden. Die Bruchflächen der behandelten Fasern weisen Poren im Nanometerbereich auf, welche im Vergleich zu 50 °C eine höhere Ausdehnung besitzen und durch die Umsetzung der Nitrilgruppen zu Amiden und Carbonsäuren unter der Freisetzung von Ammoniak und Reaktionsprodukten resultieren können. Bei hohen Zeiten besitzen die Fasern glatte Bruchflächen, die neben geänderten mechanischen und spröden Eigenschaften ebenfalls durch die chemischen Strukturänderungen generiert werden. Die bei geringeren Bedingungen auftretenden Poren sind weitestgehend durch den mit steigender Prozesszeit generierten gelartigen Charakter der Fasern nicht mehr existent.

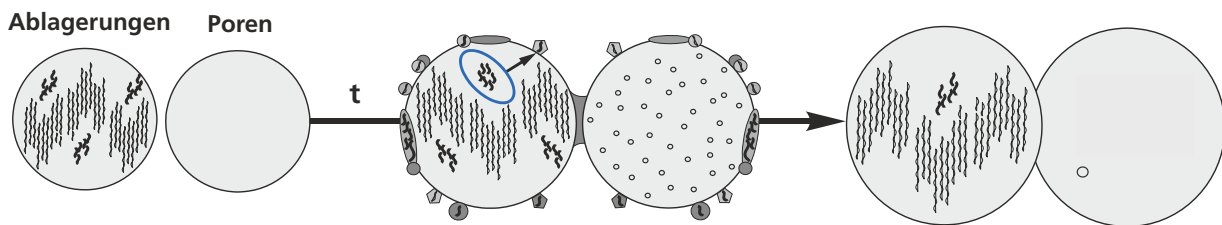


Abbildung 65: Morphologieänderung mit Erhöhung der Zeit, Temperatur und KOH- sowie DMSO-Konzentration

5.4.1 Einfluss der DMSO- und KOH-Konzentration sowie der Temperatur

Der Einfluss der DMSO- und der KOH-Konzentration sowie der Temperatur auf die Abspaltung der Comonomerseitenkette und die Umsetzung der Nitrilgruppen wurde an ausgewählten Parametern untersucht. Für die Betrachtungen der Abhängigkeiten wurde eine Temperatur von 60 °C, ein DMSO-Anteil von 50 vol%, eine KOH-Konzentration von 2 M und eine Prästabilisierungszeit von 10 min verwendet. Die Änderungen der linear angepassten Abhängigkeiten der normierten MEA-Anteile und Nitrilgruppenintegrale sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: ΔMEA (aus 1H -NMR) und ΔCN (aus ^{13}C -CP/MAS-NMR); 60 °C, 10 min, 2 M KOH und 7,05 M DMSO

Parameter	ΔMEA	ΔCN
DMSO-Konzentration	(0,31 ± 0,01) 1/M	(0,23 ± 0,06) 1/M
KOH-Konzentration	(1,2 ± 0,2) 1/M	(0,48 ± 0,01) 1/M
Temperatur	(0,07 ± 0,01) 1/K	(0,062 ± 0,003) 1/K
Zeit	(0,47 ± 0,02) 1/min	(0,081 ± 0,004) 1/min

Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Reaktionsmediums kann innerhalb der gewählten Parametereinstellungen ein höherer Einfluss der Esterhydrolyse hinsichtlich der MEA-Reduzierung und der Nitrilumsetzung von der KOH- im Vergleich zur DMSO-Konzentration bestimmt werden. Insbesondere die Esterhydrolyse reagiert 4-fach sensitiver auf KOH als auf DMSO-Konzentrationsänderungen. Weiterhin ist die Änderungsrate des MEA-Anteils höher als jene der Nitrilgruppen, was auf eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Esterhydrolyse im Vergleich zur Nitril-Hydrolyse weist. Der Temperatureinfluss auf die Reaktionen beider funktioneller Gruppen ist annähernd gleich und befindet sich innerhalb der Abweichungen und beeinflusst somit die Hydrolyse des Comonomers gleichermaßen wie jene der Nitrile. Die Abhängigkeit der Zeit ergibt einen um das fast 6-fache höheren Einfluss auf die Esterhydrolyse im Vergleich zur alkalischen Reaktion der Nitrilgruppen.

5.5 Auswahl eines geeigneten Prozessfensters für die Prästabilisierung

Während der Prästabilisierung ändern sich neben den thermischen Eigenschaften ebenfalls Charakteristika wie die chemische Zusammensetzung, die Morphologie sowie die supramolekulare Struktur. Anhand der durchgeführten Analysen und der Zielstellung der Prästabilisierung zur Überführung der PAN-co-MEA-Precursoren in nicht-thermoplastische Fasern für nachfolgende thermische Beanspruchungen, wurden Kriterien identifiziert, anhand welcher wesentliche Strukturänderungen während der Prästabilisierung zur Ermittlung eines geeigneten Prozessfensters zusammengefasst werden können.

Diese Kriterien sind die thermische Stabilität der Fasern bis 280 °C, der Zeitpunkt der vollständigen Comonomerseitenkettenabspaltung, der einsetzenden Nitrilumsetzung, erste morphologische Änderungen der Faser sowie der Zeitpunkt des Auftretens doppelbrechender Eigenschaften. In Abbildung 66 (a) und (b) sind die genannten Kriterien bei 50 und 60 °C bei 50 vol% DMSO in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit aufgetragen. Eine maßgebende Voraussetzung eines Precursors für die Carbonfaserherstellung ist die thermische Eignung für die Stabilisierung. Weiterhin müssen die Einzelfasern im Faserbündel separierbar sein, um ungleichmäßig auftretende Spannungen während der Stabilisierung und Carbonisierung bei der Fadenführung zu vermeiden.

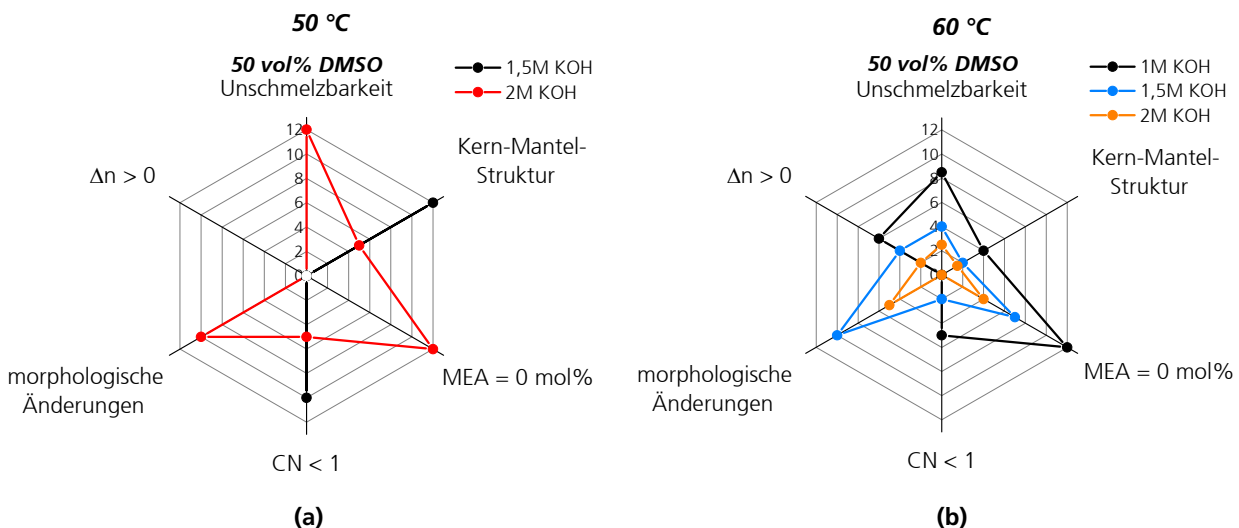


Abbildung 66: Für die Prästabilisierung relevante thermische, chemische und morphologische Eigenschaften bei (a) 50 °C sowie (b) 60 °C in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit; 50 vol% DMSO

Bei 50 °C und 50 vol% DMSO wird die Unschmelzbarkeit nur bei der Verwendung von 2 M KOH ab 12 min erreicht. Erste morphologische Änderungen, in Form von Ablagerungen an den Faseroberflächen und Grenzflächen zweier Einzelfasern, treten bereits ab 10 min auf. Die in dieser Arbeit geringer gewählten KOH-Konzentrationen von 1 M und 1,5 M konnten mit 50 vol% DMSO, bei 50 °C keine thermisch stabilen Fasern generieren.

Bei 60 °C und 50 vol% DMSO können thermisch stabile Fasern mit 1 M KOH ab 8,5 min, mit 1,5 M KOH ab 4 min und mit 2 M KOH ab 2,5 min realisiert werden. Ablagerungen an den Faseroberflächen wurden unter der Verwendung dieser drei KOH-Konzentrationen nach dem Einsetzen der thermischen Stabilität beobachtet. Die Nitrilumsetzung zu primären Carbonsäureamiden und Carbonsäuren sowie zur Bildung zyklischer Strukturen hat bei den angegebenen Parametersätzen der nicht-thermoplastischen Fasern bereits begonnen.

Weiterhin wurden thermisch stabile Fasern mit 40 vol% DMSO erhalten. Die genannten Kriterien mit 40 vol% DMSO bei 60 °C sind in Abbildung 67 dargestellt. Bei 60 °C wurden thermisch stabile Fasern mit 1,2 M KOH

ab 30 min, mit 1,8 M KOH ab 15 min, mit 2,4 M KOH ab 7 min und mit 3 M KOH ab 3 min erzielt. Bei 50 °C wurden nur mit 3 M KOH ab 15 min nicht-schmelzende Fasern erhalten. Bei allen mit 40 vol% DMSO behandelten Fasern treten Ablagerungen auf den Faseroberflächen bei den Reaktionszeiten der einsetzenden Unschmelzbarkeit auf. Die Nitrilumsetzung erfolgt direkt nach Beginn der Prästabilisierung.

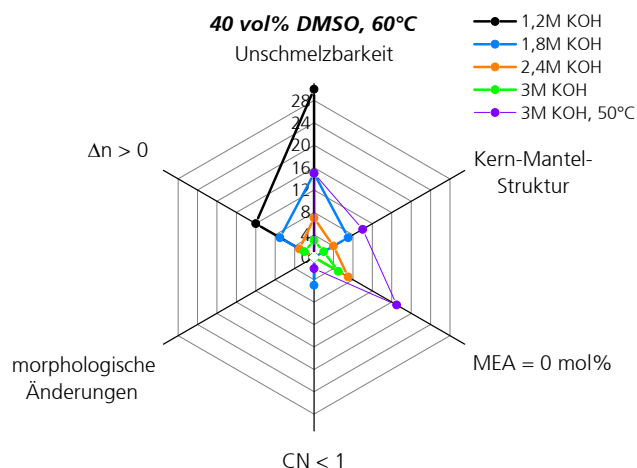


Abbildung 67: Für die Prästabilisierung relevante thermische, chemische und morphologische Eigenschaften bei 60 °C in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit; 40 vol% DMSO

In Tabelle 10 sind die wesentlichen Parameter zusammengefasst, mit welchen ein geeignetes Prozessfenster der Prästabilisierung identifiziert werden kann. Die wesentlichen Kriterien stellen den Zeitpunkt der Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften, die Änderung der Fasermorphologie und den Umsetzungsgrad der Nitrilgruppen dar.

Tabelle 10: Prästabilisierungsparameter der Unschmelzbarkeit mit entsprechender Eignung der Morphologie und normiertem Nitrilintegral

c_{KOH} [M]	<u>Unschmelzbarkeit</u>			<u>Morphologie</u>	CN_{norm}
	DMSO [vol%]	T [°C]	t [min]	✓ : unauffällig - : Ablagerungen/Verklebungen	
1			8,5	✓	0,69
1,5	50	60	4	✓	0,90
2			2,5	✓	0,79
2	50	50	12	-	0,76
1,2			30	-	0,47
1,8	40	60	15	-	0,62
2,4			7	-	0,59
3			3	-	0,78
3	40	50	15	-	0,69

Bei der Verwendung von 40 vol% DMSO können nicht-thermoplastische Fasern erzielt werden, welche allerdings Ablagerungen auf den Faseroberflächen aufweisen. Geringere alkalische Bedingungen führen zu höheren Reaktionszeiten, einem längeren Kontakt mit dem Reaktionsmedium und zur Diffusion niedermolekularer Bestandteile aus der Faser, welche zu Ablagerungen an der Faseroberfläche führen.

Ein Vergleich der Nitrilumsetzung der nicht-thermoplastischen Fasern bei 60 °C mit 40 und 50 vol% DMSO zeigt eine um 10 – 20 % geringere Reaktion der Nitrilgruppen bei 50 vol% DMSO, womit eine höhere Eignung bei 60 °C mit 50 vol% DMSO auftritt. Mit 40 vol% DMSO und 2,4 bzw. 3 M KOH sind bereits Ablagerungen auf den Faseroberflächen zu erkennen, was die Eignung einschränkt.

Anhand der ausgewählten Fasereigenschaften kann ein geeignetes Prozessfenster für die Prästabilisierung bei 60 °C und mit 50 vol% DMSO abgeschätzt werden, das in der Tabelle 10 grau markiert ist. Bei Verwendung von 50 vol% DMSO stellen sich 60 °C als geeignet heraus, wobei 1,5 M KOH und 4 min insignifikante Änderungen der Fasermorphologie ergeben und eine geringe Umsetzung der Nitrilgruppen. Mit 2 M KOH kann zwar die Überführung zu thermisch stabilen Fasern gewährleistet werden, wird jedoch, auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einem somit schwer kontrollierbaren Prozess, nicht empfohlen.

5.6 Strukturänderungen bei der Stabilisierung prästabilisierter PAN-co-MEA-2-Precursoren

Im weiteren Herstellungsverfahren zu Carbonfasern würden die prästabilisierten Fasern in einem Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozess thermisch behandelt werden. Um die Eignung der prästabilisierten Fasern für nachfolgende thermische Prozesse zu prüfen und die chemischen Strukturänderungen während der Stabilisierung zu detektieren, wurden die Fasern unter ausgewählten Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, der Zeit und der Faserspannung stabilisiert. Für diese weiterführenden Versuche des anschließenden Prozesses wurde ein PAN-co-MEA-2-Precursor mit einer um etwa 18 % höheren massengemittelten Molmasse im Vergleich zum bisherigen Precursor mit gleichem Comonomeranteil verwendet. Eine höhere Molmasse ermöglicht eine Steigerung der finalen mechanischen Eigenschaften und kann das Prozessfenster hinsichtlich der Fadenspannung während der Stabilisierung vergrößern. Eine höhere Molmasse begünstigt somit die finalen Fasereigenschaften, wobei auf die Schmelzspinnbarkeit durch den viskositäts erhöhenden Einfluss geachtet werden muss. Mit diesem geeigneteren PAN-co-MEA-2-Precursor wurde die Prästabilisierung unter Verwendung von 2,25 M KOH und 50 vol% DMSO, bei 63 °C für 50 s im Technikumsmaßstab durchgeführt. Für die schematische Überführung in den Technikumsmaßstab wurden Prästabilisierungsbedingungen an der Grenze zur Mischungslücke ausgewählt, um kurze Prozesszeiten zu erreichen.

5.6.1 NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen an ausgewählten Fasern

Bei der Stabilisierung stellen die wesentlichen Parameter zur Beeinflussung der supramolekularen und chemischen Struktur das Temperaturregime, die Zeit und die Faserspannung dar. Bei ausgewählten Wertebereichen dieser Parameter wurden die prästabilisierten PAN-co-MEA-2-Precursoren höherer Molmasse thermisch behandelt und mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen untersucht.

Charakteristische chemische Strukturänderungen während der Stabilisierung sind die Zyklisierung und die Dehydrogenierung. Die Zyklisierung findet oftmals säureinitiiert unter Umsetzung der Nitrilgruppen statt und führt zur Ringbildung mit teilweise konjugierten Doppelbindungssystemen. Die Dehydrogenierung erfolgt an der Hauptkette unter Entstehung von Doppelbindungen, welche konjugiert oder isoliert vorliegen können. Der Ablauf beider Reaktionen an gleichen Struktureinheiten kann zur Delokalisierung des Elektronensystems durch die Bildung aromatischer Gruppen führen. Zur Abschätzung der Zyklisierung wird ein Nitrilgrad NG eingeführt, welcher aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren ermittelt wird. Hierzu wird der molare Anteil vorhandener Nitrilgruppen durch den Anteil aller identifizierbaren Substituenten gemäß der Gleichung (14) dividiert. Für die Beschreibung der Reaktionen an der Hauptkette unter Entstehung von Doppelbindungen wird ein Dehydrogenierungsgrad DG eingeführt, welcher ebenfalls aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren bestimmt wird und sich aus dem Verhältnis aus identifizierbaren Kohlenstoffkernen in Doppel- zu Einfachbindungen gemäß der Gleichung (15) zusammensetzt. Die Zuordnung zusätzlicher Signale in den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der stabilisierten Fasern erfolgt in Anlehnung an Abbildung 16.

5.6.1.1 Einfluss der Stabilisierungszeit

Ein wichtiger Parameter der Stabilisierung ist die Zeit, welche als erstes betrachtet wird. Bei 210 °C und 0 % Faserspannung wurden Stabilisierungszeiten von 21, 28 und 45 min eingestellt. Die entsprechenden ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 68 (a) dargestellt, wobei die Intensitäten auf das Hauptkettensignal normiert vorliegen. Wesentlichen Änderungen der Spektren im Vergleich zur prästabilisierten PAN-co-MEA-2-Faser sind die Reduzierung der Nitrilgruppen sowie die Existenz zusätzlicher Signale zwischen 100 und 170 ppm, welche mit steigender Stabilisierungszeit an Intensität gewinnen. Die Signale bei 51,0 ppm, 65,3 ppm, 190,3 ppm und 206,3 ppm stellen Rotationsseitenbanden dar, sind mit (*) markiert und finden bei der Signalzuordnung keine Berücksichtigung. Das zusätzliche Signal bei 116,1 ppm kann der Bildung von

Doppelbindungen in der Hauptkette des Kohlenstoffkerns der Methingruppe zugeordnet werden [106], [107]. Bei der Ausbildung einer Doppelbindung an der Methylengruppe der Hauptkette ist ein Signal bei 136,9 ppm zu erkennen [106], [107], [114]. Die Umwandlung der Nitrilgruppen ist an zusätzlichen Signalen zwischen 140 und 185 ppm zu beobachten. Das aus zwei überlagernden bei 150,2 und 153,6 ppm bestehende Signal deutet auf die deutlich beginnende Zyklisierung der Nitrilgruppen zu Azomethinen (C=N), wobei beide Signale dieser funktionellen Gruppe zugeordnet werden können. Verschiedene Positionen des Azomethins innerhalb der Ringstruktur bzw. eine mögliche Delokalisierung der Elektronen durch benachbarte Doppelbindungen in einem konjugierten Doppelbindungssystem, können verschiedene chemische Verschiebungen bedingen, welche sich in der Existenz eines Doppelpeaks des Azomethinsignals äußern. Das Signal bei 150,2 ppm deutet hierbei auf unkonjugierte, in der Ringstruktur innenliegende Kohlenstoffkerne [106], [107]. Dem Signal bei 153,6 ppm können innenliegende Azomethingruppen in einem konjugierten Doppelbindungssystem zugeordnet werden. Ein weiteres zusätzliches Signal befindet sich bei 162,7 ppm und kann auf mehrere mögliche Verbindungen weisen. Eine Möglichkeit besteht in der Ausbildung von zyklischen Strukturen, bei welchen Sauerstoff und Stickstoff gebunden sind [98]. Eine weitere Möglichkeit gemäß Zhao et al. [98] wäre eine $-NH_2$ Gruppe an einer Doppelbindung der Hauptkette, welche solch eine chemische Verschiebung erzeugen könnte. Weiterhin erfährt der Doppelpeak im Bereich von 170 bis 185 ppm Änderungen hinsichtlich der Intensität beider Maxima. Mit steigender Stabilisierungszeit erhöht sich die Intensität des Signals bei 175 ppm relativ zu jenem bei 180 ppm. Signale bei etwa 175 ppm können neben Carbonylgruppen ebenfalls auf zyklische Strukturen mit endständiger Carboxylgruppe deuten [107].

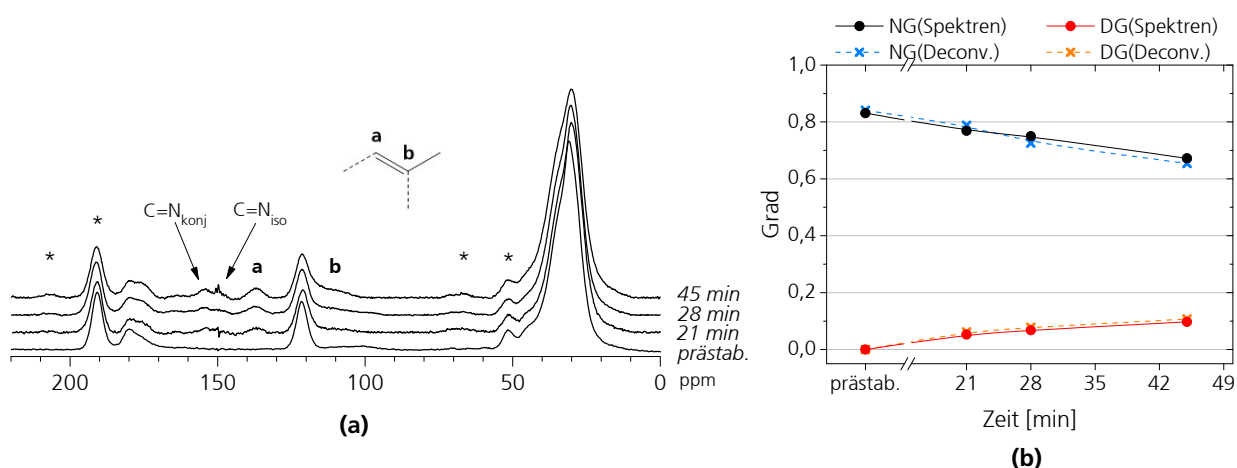


Abbildung 68: (a) ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der bei 210 °C, 0 % Faserspannung für 21, 28 und 45 min stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad NG und der Dehydrogenierungsgrad DG als Funktion der Zeit

Mit Erhöhung der Stabilisierungszeit finden Zyklisierungs- sowie Dehydrogenierungsreaktionen statt. Um den Fortschritt und den zeitlichen Verlauf dieser Reaktionen abzuschätzen, wurden der NG und der DG zum einen direkt aus den Integralen der NMR-Spektren und zum anderen aus der Deconvolution der Spektren ermittelt und als Funktion der Zeit in Abbildung 68 (b) dargestellt. Der Verlauf von NG sowie DG ist annähernd linear. Auf Grund der auftretenden Zyklisierungsreaktionen, findet eine Reduzierung der Nitrilgruppen und des NG von etwa $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} NG/min$ statt. Mit zunehmender Zeit erhöhen sich ebenfalls die Signale bei 116 und 137 ppm, welche auf eine Dehydrogenierung unter der Erzeugung von Doppelbindungen deuten. Der DG erhöht sich entsprechend mit zunehmender Zeit. Unter der Annahme eines linearen Verlaufs der Dehydrogenierung ergibt sich eine Steigung des DG von $(1,82 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} DG/min$. Die mittels Deconvolution ermittelten Werte für NG und DG sind in guter Übereinstimmung mit den direkt aus den Spektren bestimmten Werten und zeigen, dass trotz der Überlagerung der einzelnen zur Auswertung verwendeten Signale der NG und DG bestimmt werden konnten. Die Umsetzung der Nitrilgruppen und der Methyl- und Methingruppen der Hauptkette setzt gleichermaßen zu Beginn der Stabilisierung mit

verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten ein. Bei 45 min ist $NG = 0,67$ und $DG = 0,10$. Die Zyklisierung der Nitrilgruppen wird durch die erhöhte Anzahl an Carboxylgruppen säureinitiiert [115].

Eine Erhöhung der Stabilisierungszeit führt zur Zyklisierung der Nitrilgruppen und zur Dehydrogenierung der Hauptkette der prästabilisierten Faser. Die Zyklisierung besitzt unter den gewählten Bedingungen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die Dehydrogenierung.

5.6.1.2 Einfluss der Faserspannung

Der Einfluss der Faserspannung wurde bei 210 °C und einer Stabilisierungszeit von 10 min untersucht. Es wurden Faserspannungen von 0, 10 und 30 % verwendet und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren zur Auswertung der chemischen Strukturänderungen aufgenommen, welche in Abbildung 69 (a) dargestellt sind. Innerhalb dieser Probenserie sind keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Entstehung neuer Signale bzw. Intensitätsänderungen mit Erhöhung der Faserspannung von 0 auf 30 % zu erkennen. Analog zu den NMR-Spektren im Unterabschnitt 5.6.1.1 sind Signale der Dehydrogenierung bei 116 und 137 ppm und der Zyklisierung insbesondere bei 150 und 154 ppm zu beobachten. Die Auswertung des NG und des DG ist in Abbildung 69 (b) dargestellt. Beide Werte sind direkt aus den NMR-Spektren und aus der Deconvolution der Spektren ermittelt worden und sind miteinander in guter Übereinstimmung. Der NG und der DG ändern sich nur geringfügig in einem Bereich von 10 bis 30 % Faserspannung im betrachteten Temperaturbereich und der angewendeten Stabilisierungszeit. Bei einer Faserspannung von 30 % ergibt sich ein NG von etwa 0,71 und ein DG von etwa 0,06, was eine insgesamt höhere Umsetzung der Nitrile im Vergleich zur Hauptkette bedeutet.

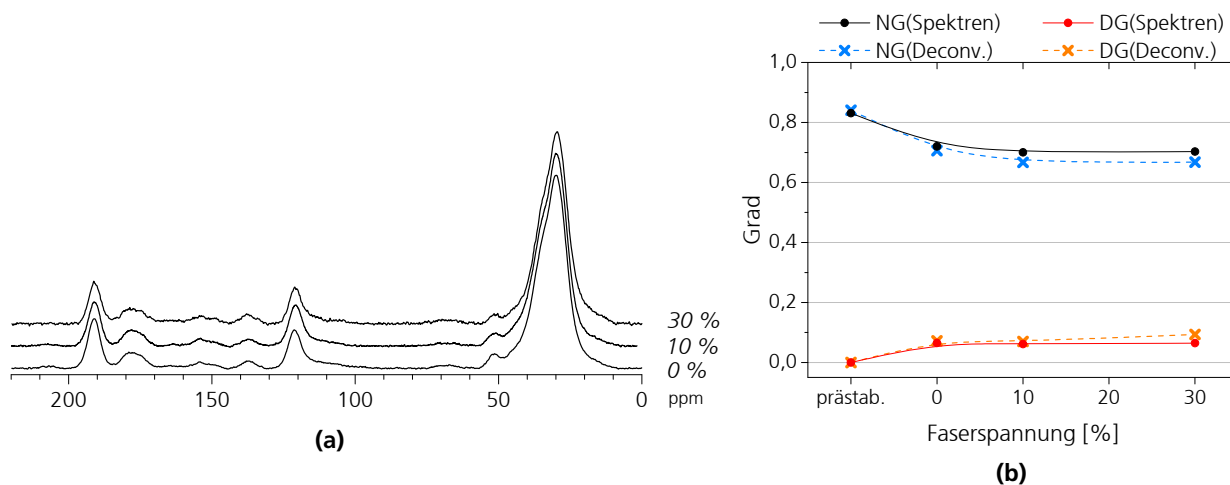


Abbildung 69: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der bei 210 °C, für 10 min bei einer Faserspannung von 0, 10 und 30 % stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad NG und der Dehydrogenierungsgrad DG als Funktion der Faserspannung

5.6.1.3 Einfluss der Stabilisierungstemperatur

Der Einfluss der Stabilisierungstemperatur wurde mit einer Faserspannung von 30 % und einer Stabilisierungszeit von 12 min bei den Temperaturen 230, 240 und 250 °C untersucht. Die entsprechenden ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 70 (a) dargestellt.

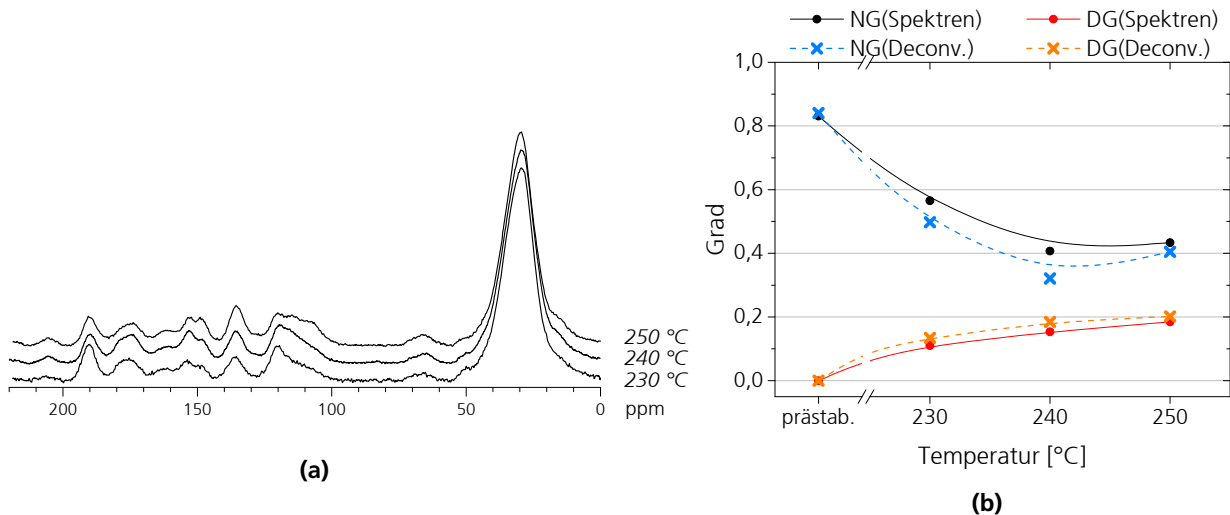


Abbildung 70: (a) ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der bei 12 min mit einer Faserspannung von 30 % bei 230, 240 und 250 °C stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad *NG* und der Dehydrogenierungsgrad *DG* als Funktion der Temperatur

Im Vergleich zu den bisherigen Festkörper-NMR-Spektren der bei 210 °C stabilisierten Fasern, sind bei höheren Temperaturen stärkere Strukturänderungen hinsichtlich der Intensitäten zu erkennen. Die Reduzierung der Nitrilgruppensignale geht mit der Erhöhung der Intensität der Zyklisierungssignale bei 150 und 154 ppm einher. Das Intensitätsverhältnis der Signale bei 150 und 154 ppm ändert sich insbesondere von 240 auf 250 °C. Bei 240 °C besitzt das Signal bei 154 ppm eine höhere Intensität, wobei eine Stabilisierungstemperatur von 250 °C die gleiche Intensität beider Signale bewirkt, was auf eine Erhöhung der Anzahl an konjugierten Doppelbindungen innerhalb der zyklischen Ringstrukturen zwischen den Heterokernen mit Erhöhung der Temperatur deutet. Weiterhin erhöht sich der Anteil an Doppelbindungen der Hauptkette mit steigender Stabilisierungstemperatur anhand der steigenden Intensität des Signals bei 116 und 137 ppm. Bei etwa 15 ppm ist eine Schulter des Hauptkettensignals zu erkennen. Bei diesen chemischen Verschiebungen liegen oftmals Methylgruppen aliphatischer Verbindungen und können in diesem Zusammenhang auf eine Kettenspaltung deuten. Die aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren und aus den zugehörigen Deconvolutionen ermittelten Werte für *NG* und *DG* sind in Abbildung 70 (b) aufgetragen. Der *NG* verringert sich von 230 auf 250 °C von einem Wert von 0,57 auf 0,43 und erreicht zunächst ein Plateau. Von 230 bis 250 °C erhöht sich der *DG* von 0,11 auf 0,18 und besitzt einen steigenden Trend für höhere Temperaturen.

Die Stabilisierungstemperatur zeigt in den ausgewählten Parameterbereichen einen signifikanten Einfluss auf die chemische Struktur. Auf Grund des temperatursensitiven Verhaltens der Fasern, wurden mit einer Faserspannung von 30 % und einer Stabilisierungszeit von 10 min weitere Temperaturbereiche von 275, 300, 325, 350, 400 und 500 °C bei angepassten atmosphärischen Bedingungen verwendet. Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 71 dargestellt.

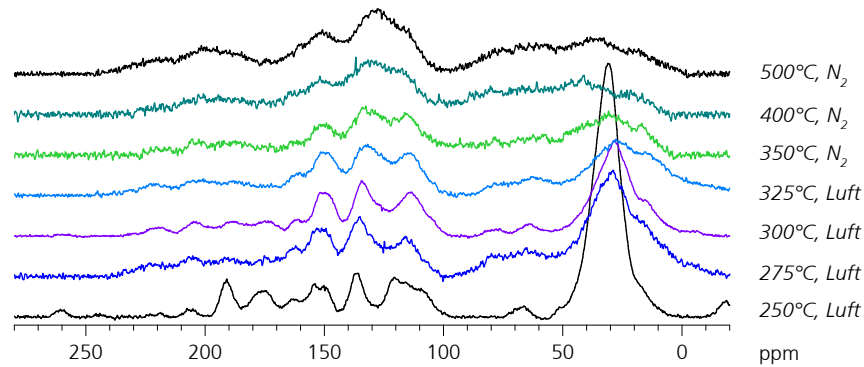


Abbildung 71: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der für 10 min, mit einer Faserspannung von 30 %, bei 250, 275, 300, 325, 350, 400 und 500 °C und angepassten atmosphärischen Bedingungen stabilisierten Fasern

Der starke Einfluss des Temperaturregimes wird anhand der aufgezeigten NMR-Spektren deutlich. Von 250 bis 325 °C wurde unter oxidativen atmosphärischen und ab 350 bis 500 °C unter Stickstoffbedingungen stabilisiert. Bei einer Temperatur von 250 °C sind die bereits diskutierten Strukturänderungen der beginnenden Zyklisierung und Dehydrogenierung neben den charakteristischen PAN-Signalen bei 30 und 120 ppm zu erkennen. Bereits ab 275 °C ist eine deutliche Reduzierung des S/N-Verhältnisses zu beobachten. Durch die Reduzierung der Protonen im Materialsystem infolge der Dehydrogenierung und Umsetzung der Carboxylgruppen, kann die Kreuzpolarisation der Festkörper-NMR-Messung nicht effektiv genutzt werden, was die Messzeiten erhöht. Weiterhin ist bei 275 °C die erste signifikante Verringerung der Einfachbindungen der Hauptkette anhand der Reduzierung des Signals bei 30 ppm im Vergleich zu 250 °C erkennbar. Mit steigender Stabilisierungstemperatur erhöht sich die Linienbreite der Signale. Eine mögliche Ursache ist die Überlagerung mit den Rotationsseitenbanden, was in einer optischen Verbreiterung resultiert, aber keinen Beitrag zum eigentlich betrachteten Signal liefert. Eine Verbreiterung der Signale kann ebenfalls durch eine Vielzahl an möglichen chemischen Umgebungen infolge unterschiedlicher funktioneller Gruppen und auf intermolekulare Wechselwirkungen deuten, welche zum Verlust der Beweglichkeit der funktionellen Gruppen bzw. der Hauptkette und somit zu einer Uneinheitlichkeit und variierenden Relaxationszeiten innerhalb des gleichen Materialsystems führen. Mit Erhöhung der Stabilisierungstemperatur sind ab 275 °C zusätzliche Signale zwischen 50 und 100 ppm zu erkennen, welche primär aus Rotationsseitenbanden bestehen. Auf Grund der sich überlagernden Signale und der Existenz von Rotationsseitenbanden, ist eine quantitative Beschreibung ab 275 bis 500 °C diffizil, da die Anzahl an präsenten Signalen nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Eine Erhöhung der Stabilisierungstemperatur führt zu einer erhöhten Zyklisierung und Reaktionen der Nitrilgruppen und zur Dehydrogenierung. Von 240 zu 250 °C ist eine Erhöhung der innenliegenden konjugierten Bindungen in den zyklischen Strukturen zu erkennen. Weiterhin erfolgt von 250 zu 275 °C eine immense Reduzierung der Einfachbindungen der Hauptkette zu Doppelbindungen.

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stabilisierung

Während der Stabilisierung treten im Wesentlichen zwei detektierbare und zuzuordnende Reaktionen auf, welche die Zyklisierung und die Dehydrogenierung bezeichnen. Die Zyklisierung erfolgt durch die Reaktion der Nitrilgruppen und führt zu konjugierten und isolierten Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen der Comonomere. Die Dehydrogenierung findet an der Hauptkette unter der Bildung von Doppelbindungen statt, welche in Verbindung mit der Zyklisierung zu thermisch stabilen Leiterstrukturen führt.

Ein Vergleich der drei verwendeten Parameter der Zeit, der Faserspannung und der Temperatur während der Stabilisierung bei den ausgewählten Einstellungen zeigt, dass die Faserspannung im verwendeten Parameterbereich den geringsten Einfluss besitzt und sich ab einer Faserspannung von 10 % ein Plateau ausbildet, welches die Umsetzung der Nitrilgruppen und die Reaktion der Einfach- zu Doppelbindungen der Hauptkette betrifft.

Die Variation der Zeit führt im verwendeten Regime zu einem linearen Zusammenhang von NG bzw. DG mit einer Änderung von $4,1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,8 \cdot 10^{-3}$, was eine etwa 2-fach höhere Umsetzung der Nitrilgruppen im Vergleich zur Entstehung von Doppelbindungen bedeutet. Der höchste Einfluss zeigte sich bei der Stabilisierungstemperatur.

Eine Variation der Temperatur bis 500 °C zeigt bereits ab 275 °C eine signifikante Reduzierung des Einfachbindungsanteils in der Hauptkette und der Nitrilgruppen. Die Existenz von Rotationsseitenbanden und hohen Halbwertsbreiten der Signale weisen auf anisotrope Anordnungen der funktionellen Gruppen und intermolekulare Wechselwirkungen, welche durch die Bildung von Leiterstrukturen in Faserrichtung generiert werden können.

Auf Grund der simultan ablaufenden Dehydrogenierung und Zyklisierung, wurden der DG und der NG direkt aus den Spektren und der Deconvolution miteinander korreliert und in Abbildung 72 dargestellt. Die Pfeile repräsentieren die Richtung der chemischen Änderung mit voranschreitender Umsetzung. Beide Reaktionen verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Es kann ein linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,93 mit der Relation $DG = (-0,38 \pm 0,03) \cdot NG + (0,33 \pm 0,02)$ erreicht werden. Die aus der Deconvolution ermittelten Werte ergeben ein Bestimmtheitsmaß bei linearer Anpassung von 0,92.

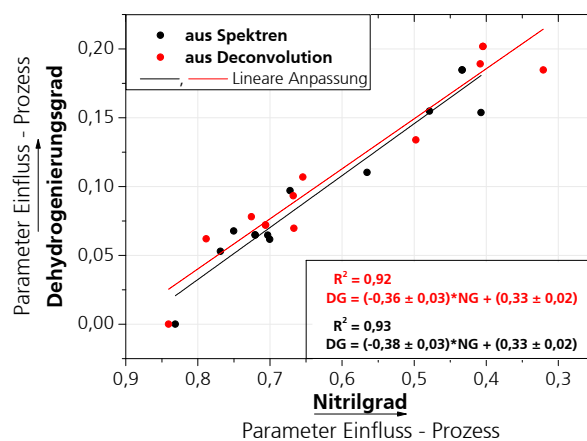


Abbildung 72: Korrelation zwischen dem Dehydrogenierungsgrad DG und dem Nitrilgrad NG der stabilisierten Fasern mit gekennzeichneter Prozessrichtung

Innerhalb der durchgeführten Untersuchungen ließen sich die prästabilisierten, neuartigen und schmelzspinnbaren PAN-co-MEA-2-Precursoren stabilisieren. Die Zyklisierungsreaktionen besitzen im Materialsystem und unter den gewählten Bedingungen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die Dehydrogenierung. Mittels Deconvolution konnten die gemessenen ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren mit einer hohen Übereinstimmung in einzelne Signale zerlegt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit sollten die wesentlichen chemischen Strukturänderungen und die stattfindenden Reaktionen während des zusätzlich eingeführten Prozessschrittes der Prästabilisierung während der Carbonfaserherstellung aus neuartigen schmelzgesponnenen PAN-co-MEA-Fasern innerhalb der ComCarbon® Technologie im Labormaßstab identifiziert und beschrieben werden. Idealerweise sollte für dieses neu entwickelte PAN-basierte Material mit etwa 10 mol% 2-Methoxyethylacrylat ebenfalls ein Prozessfenster für die Durchführung der Prästabilisierung ermittelt werden, welches thermisch stabile und für die nachfolgenden thermischen Behandlungen geeignete Fasern zur Verfügung stellt, wobei die Prästabilisierung zur Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften der Fasern dient.

Hierzu wurde die Prästabilisierung in den Labormaßstab überführt. Zunächst wurden Mischungslücken des Reaktionsmediums in Abhängigkeit der KOH- und DMSO-Konzentration identifiziert und geeignete Zusammensetzungen ermittelt. Innerhalb der geeigneten Zusammensetzungen des Reaktionsmediums wurde jener KOH-Konzentrationsbereich von 1 bis 2 M und DMSO-Anteil von 50 vol% ausgewählt, welcher signifikante Strukturänderungen aufwies und eine vollständige Abspaltung der Comonomerseitenkette für die Überführung zu thermisch stabilen Fasern realisieren konnte. Unter Variation der für diesen Prozess wesentlichen Parameter der KOH-Konzentration, der Temperatur von 40, 50 und 60 °C und der Reaktionszeit, wurden die auftretenden Prozesse und Reaktionen der Prästabilisierung untersucht.

Innerhalb dieser Arbeit wurde ein Modell aufgestellt, mit welchem die chemisch-physikalischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung beschrieben werden können. Bei der Prästabilisierung wird als Reaktionsmedium eine Mischung aus einer wässrigen KOH-Lösung und DMSO verwendet, welche eine Superbase bilden. Die zuerst auftretende Reaktion ist die Esterhydrolyse. Der zeitliche Verlauf der Esterhydrolyse kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Der erste Bereich beinhaltet die Diffusion der basischen Anionen in die Faser, wo sie die von außen zur Fasermittelpart verlaufende Esterhydrolyse des Comonomers initiieren, bei welcher die Seitenkette, das 2-Methoxyethanol, abgespalten wird. Bis zu einer Temperatur von 50 °C ist die Diffusions- höher als die Reaktionsgeschwindigkeit. Hohe Temperaturen von 60 °C führen zu einer Verschiebung der Geschwindigkeitsverhältnisse zu einer geringeren Diffusions- als Reaktionsgeschwindigkeit. Der zweite Bereich beschreibt die chemische Reaktion, wobei der dritte Bereich durch letzte Reaktionen im Faserrinneren und durch die Diffusion der Reaktionsprodukte charakterisiert wird. Während der Esterhydrolyse treten weitere Reaktionen an den Nitrilgruppen auf. Die Umsetzung der Nitrilgruppen konnte insgesamt mit einer Reaktion pseudo 1. Ordnung gut abgebildet werden. Die alkalischen Bedingungen bewirken eine Umsetzung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuren über die Bildung von primären Carbonsäureamiden. Zur Beschreibung dieses Reaktionsweges wurde eine Methode entwickelt, mit welcher die Anteile der neu gebildeten Komponenten Acrylamid und Acrylsäure abgeschätzt werden können. Diese Methode beinhaltet die Addition von ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der Modellsubstanzen PAN, PAM und PAA. Prästabilisierte Fasern weisen neben farblichen Änderungen des Erscheinungsbildes von anfänglichem beige über gelb zu orange eine erhöhte optische Anisotropie auf. Die Änderung dieser beiden optischen Eigenschaften kann durch die Bildung von konjugierten Doppelbindungen in Form von zyklisierten Nitrilen unter anderem mit den durch die Esterhydrolyse gebildeten Carbonsäuren korreliert werden. Bei hohen Reaktionszeiten und Temperaturen steigt die Beweglichkeit der Molekülketten und führt zur Diffusion niedermolekularer Bestandteile des Fasermaterials in Richtung des Reaktionsmediums nach außen, welche sich an den Faseroberflächen anlagern. Diese Ablagerungen beinhalten Chlor, welches durch den salzsäurebeinhaltenden Waschvorgang in das Materialsystem gelangt ist und durch höhere Waschzeiten im anschließenden Wasserbad und geringere Salzsäurekonzentrationen reduziert werden kann. In den Einzelfasern kann das Chlor homogen über den Faserquerschnitt zu geringen Anteilen an der EDX-Nachweisgrenze detektiert werden. Eine weitere Erhöhung der Zeit bewirkt eine Quellung des Fasermaterials, auf Grund der Vielzahl an gebildeten Carbonsäuren, sodass sich die Einzelfasern miteinander verbinden, ein

Netzwerk bilden und verspröden. Unter diesen Bedingungen treten keine Ablagerungen mehr auf. Bei 60 °C, 2 M KOH und 50 vol% DMSO wurden die chemischen Änderungen in Hinsicht auf die Esterhydrolyse und die Nitrilumsetzung in Abhängigkeit der KOH- und DMSO-Konzentration näher untersucht. Es ergab sich ein etwa 4-facher höherer Einfluss der MEA-Abspaltung von der KOH- als von der DMSO-Konzentration. Die Nitrilgruppenumsetzung wird von der KOH-Konzentration um das etwa 2-fache höher beeinflusst als von der DMSO-Konzentration. Ein Vergleich der beiden Reaktionen zeigt, dass zum einen die Esterhydrolyse zeitlich früher und zum anderen mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit als die Nitrilumsetzung verläuft. Unter der Variation des DMSO-Anteils liegen die Änderungen beider Reaktionen in einem ähnlichen Bereich, wobei Variationen der KOH-Konzentration eine um etwa 2,5-fach höhere Umsetzung der Esterhydrolyse bewirken. Mittels Arrhenius-Plot konnte die Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung zu etwa 164,6 kJ/mol bestimmt werden. In Abhängigkeit der Temperatur werden die Esterhydrolyse und die Reaktion der Nitrilgruppen gleichermaßen beeinflusst, wohingegen die Esterhydrolyse um das etwa 6-fache sensitiver auf Zeitänderungen reagiert.

Die thermischen Untersuchungen der prästabilisierten Fasern zeigten eine Überführung zu nicht-thermoplastischen Fasern über die Ausbildung einer Kern-Mantel-Struktur mit schmelzbarem Kern. Zur Ermittlung eines geeigneten Prozessfensters der Prästabilisierung für nachfolgende thermische Prozesse, wurden im Wesentlichen drei Kriterien identifiziert. Diese Kriterien beinhalten die Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften der Fasern, keine Ablagerungen bzw. keine miteinander verbundenen Einzelfasern sowie eine geringe Umsetzung der Nitrilgruppen. Anhand dieser Kriterien und der in dieser Arbeit verwendeten Parameter, wurde ein DMSO-Anteil von 50 vol% und KOH-Konzentrationen von 1, 1,5 und 2 M sowie eine Reaktionstemperatur von 60 °C ermittelt. Die Reaktionszeiten befinden sich unter diesen Bedingungen in einem Bereich von 2,5 bis 8,5 min. Eine KOH-Konzentration von 2 M mit 50 vol% DMSO wird, auf Grund hoher Schwankungen der chemischen Struktur durch geringfügige Parameterwertänderungen, nicht empfohlen. Nicht-thermoplastische Fasern, welche unter geringen DMSO-Anteilen und KOH-Konzentrationen prästabilisiert wurden und höhere Reaktionszeiten benötigen, besitzen eine höhere Kontaktzeit zum DMSO und zeigen eine veränderte Fasermorphologie und Ablagerungen an den Faseroberflächen. Nach Möglichkeit sollten Prästabilisierungsbedingungen an der Grenze von der Thermoplastizität zur Unschmelzbarkeit angewendet werden, um eine konstante Prozessführung, eine geringe Menge an reagierten Nitrilgruppen und eine möglichst unveränderte Fasermorphologie zu gewährleisten.

Weiterführende Untersuchungen zur Stabilisierung einer im Technikumsmaßstab prästabilisierten PAN-co-MEA-2-Faser zeigte die Eignung der Technologie für den anschließenden Prozessschritt. Hierfür wurde eine, in ihrem Molekulargewicht höher liegende, prästabilisierte PAN-co-MEA-2-Faser verwendet. Unter Variation der Stabilisierungszeit, der Faserspannung und der Temperatur unter oxidativen und inerten Bedingungen, besitzt die Stabilisierungstemperatur den höchsten Einfluss auf die Änderung der chemischen Struktur. Anhand von Festkörper-NMR-Spektren konnten für die Stabilisierung charakteristische Reaktionen der Zyklisierung und der Dehydrogenierung erfasst werden. Eine Erhöhung der Zeit und Temperatur bewirkte eine höhere Umsetzung der Nitrilgruppen zu zyklischen Strukturen im Vergleich zur Bildung von Doppelbindungen in der Hauptkette.

Die in dieser Arbeit aufgezeigten chemischen Strukturänderungen während der Prästabilisierung sowie das ermittelte Prozessfenster im Labormaßstab, bilden die Grundlagen für weiterführende systematische Untersuchungen zur Überführung der Prästabilisierung in den Technikumsmaßstab. Unterschiede im Technikumsmaßstab im Vergleich zum Labormaßstab werden sich durch die angelegte Faserspannung sowie das Strömungsprofil der Edukte durch einen kontinuierlichen Prozess mit einer über Galetten gesteuerten Fadenführung ergeben. Weiterhin sollten die neu gebildeten funktionellen Gruppen bezüglich ihres Einflusses auf die Stabilisierungsparameter untersucht werden. Bisher veröffentlichte Patente zur Stabilisierung und Carbonisierung sowie die Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen die Eignung des schmelzspinnbaren PAN-

co-MEA-Precursor-systems. Säuregruppen initiieren die Zyklisierung von PAN-basierten Precursoren und besitzen einen hohen molaren Anteil im prästabilisierten PAN-co-MEA-Precursor, wodurch andere Temperaturprofile und Stabilisierungszeiten für dieses neue Materialsystem unter den neuen Prästabilisierungsbedingungen, ohne miteinander verbundene Einzelfasern und einer konstanten Prozessführung, angepasst werden müssten. Da in den prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern ein hoher Anteil an Carbonsäuregruppen erwartet wird, würden geringere Temperaturen zur Zyklisierung benötigt werden. Um optimale Strukturen der resultierenden Carbonfasern zu erhalten, könnten Untersuchungen der Stabilisierung in Abhängigkeit der Amid- sowie Carbonsäuregruppen durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Kricheldorf, in *Menschen und ihre Materialien*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, p. 159.
- [2] Meyer zur Capellen, *Lexikon der Gewebe*, 5. Auflage, Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag GmbH, 2015.
- [3] Witten, Mathes, Sauer, Kühnel, *Composites-Marktbericht 2018*, Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2018.
- [4] Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- [5] Trechow, „Um die breite Kundschaft zu überzeugen, ist Carbon noch zu teuer,“ *VDI nachrichten*, 28. 03. 2014. [Online]. Available: www.vdi-nachrichten.com/Technik-Wirtschaft/Um-breite-Kundschaft-zu-ueberzeugen-Carbon-zu-teuer. [Zugriff am 11. 08. 2019].
- [6] Mainka et al., „Lignin - an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber,“ *J. Mater. Res. Technol.*, Bd. 4, Nr. 3, pp. 283-296, 2015.
- [7] Knoop, „Neue Polyacrylnitril-basierte, schmelzspinnbare Präkursoren für Carbonfasern,“ Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam, 2016.
- [8] Lengsfeld, Mainka, Altstädt, *Carbonfasern*, München: Carl Hanser Verlag, 2019.
- [9] Selden, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Berlin: Springer-Verlag, 1967.
- [10] Edison, „Electric Lamp“. US Patent 223898, 27. 01. 1880.
- [11] Buchmeiser et al., „Carbonfaser: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften,“ *Angew. Chem.*, Bd. 126, pp. 5364-5403, 2014.
- [12] Rangarajan et al., „Effect of Comonomers on Melt Processability of Polyacrylonitrile,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 85, pp. 69-83, 2002.
- [13] Rwei et al., „Thermal analysis and melt spinnability of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) and poly(acrylonitrile-co-dimethyl itaconate) copolymers,“ *Text. Res. J.*, Bd. 88, Nr. 13, pp. 1479-1490, 2017.
- [14] Miller et al., „Melt-spinnable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers,“ *Polymer*, Bd. 126, pp. 87-95, 2017.
- [15] O. Olabisi, in *Handbook of Thermoplastics*, New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, Inc., 1997, p. 182 ff.
- [16] Lechner, Gehrke, Nordmeier, in *Makromolekulare Chemie, 2. Auflage*, Springer Basel AG, 1996, p. 446 ff..
- [17] Min et al., „Plasticization behavior of Polyacrylonitrile and Characterization of Acrylic Fiber Prepared from the Plasticized Melt,“ *Polym. J.*, Bd. 24, Nr. 9, pp. 841-848, 1992.
- [18] Eyrer, Hirth, Elsner, *Polymer Engineering*, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [19] Erdmann, Ganster, „Continuous method for producing a thermally stabilized multifilament thread, multifilament thread, and fiber“. Fraunhofer Gesellschaft, DE Patent WO 2018/130268 A1, 19. 07. 2018.
- [20] Hahn, Lieske, Knoop, „Melt spinnable copolymers from polyacrylonitrile, method for producing fibers or fiber precursors by means of melt spinning, and fibers produced accordingly“. Fraunhofer Gesellschaft, DE Patent US 2017 / 0275405 A1, 28. 09. 2017.
- [21] Hahn, Lieske, Knoop, „Method for the thermal stabilisation of fibres and said type of stabilised fibres“. Fraunhofer Gesellschaft, DE Patent WO/2016/050479A1, 07. 04. 2016.

- [22] Lehmann, Tarkhanov, „Method for producing a multifilament yarn and multifilament yarn“. Fraunhofer Gesellschaft, DE Patent WO 2017/194103 A1, 16. 11. 2017.
- [23] Fikentscher, Heuck, „Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten“. Patent DE654989C, 1930.
- [24] Elsner, Eyerer, Hirth, in *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, p. 476.
- [25] McCarthy et al., „Seeded Heterogeneous Polymerization of Acrylonitrile,“ *Macromolecules*, Bd. 19, pp. 2440-2448, 1986.
- [26] Moeller, in *Handbuch Konstruktionswerkstoffe*, München, Wien, Carl Hanser Verlag, 2014, p. 631.
- [27] Hinrichsen, „Untersuchungen zum Schmelzen von Polyacrylnitril,“ *Angew. Makromol. Chem.*, Bd. 20, Nr. 285, pp. 121-127, 1971.
- [28] Udakhe et al., „Melt Processing of Polyacrylonitrile (PAN) Polymers,“ *JTA*, pp. 233-241, 2011.
- [29] Anghelina et al., „Structural analysis of PAN fiber by x-ray diffraction,“ *J. Sci. Arts*, Bd. 10, Nr. 12, pp. 89-94, 2010.
- [30] Warner et al., „Oxidative stabilization of acrylic fibres,“ *J. Mat. Sci.*, Bd. 14, Nr. 3, pp. 1893-1900, 1979.
- [31] Andrews et al., „Solid state structure and glass transition in Polyacrylonitrile: the hetero-bonded solid state,“ *Polymer Letters*, Bd. 3, pp. 167-169, 1965.
- [32] Ko et al., „Structural Changes and Molecular Motion of Polyacrylonitrile Fibers During Pyrolysis,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 37, Nr. 2, pp. 553-566, 1989.
- [33] Zhang, *Fundamentals of Fiber Science*, Lancaster (USA): DEStech Publications, Inc., 2014.
- [34] Davidson et al., „Investigation of molecular orientation in melt-spun high acrylonitrile fibers,“ *Polymer*, Bd. 41, Nr. 9, pp. 3357-3364, 2000.
- [35] Kakida et al., „Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers V. The Change in Birefringence of Acrylonitrile/Methacrylic Acid Copolymer Fibers by Heat Treatment under Fixed Length,“ *Polym. J.*, Bd. 30, Nr. 6, pp. 474-478, 1998.
- [36] Thorne et al., „Optical Properties and Orientation of Thermally Treated Acrylic Fibers,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 16, pp. 1357-1366, 1972.
- [37] Bashir, „Polyacrylonitrile, an unusual linear homopolymer with two glass transitions,“ *Indian J. Fibre Text.*, Bd. 24, pp. 1-9, 1999.
- [38] Gupta et al., „Melting behavior of Acrylonitrile Polymers,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 70, pp. 2703-2709, 1998.
- [39] Bajaj et al., „Thermal behavior of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers,“ *Polymer*, Bd. 42, Nr. 4, pp. 1707-1718, 2001.
- [40] Krigbaum et al., „Melting Point Depression Study of Polyacrylonitrile,“ *J. Polym. Sci.*, Bd. 43, pp. 467-488, 1960.
- [41] Piorkowska, Rutledge, in *Handbook of Polymer Crystallization*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2013, p. 328.
- [42] Shindo, „Report of the Government Industrial Research Institute,“ Osaka, Japan, 1961.
- [43] Park et al., „Chapter 6 - Element and Processing,“ *Interface Science and Technology*, Bd. 18, pp. 431-49, 2011.
- [44] Jenkins, Kawamura, *Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and Char*, New York: Cambridge University Press, 1976.

- [45] Shlyahntin et al., „Synthesis of polyacrylonitrile copolymers as potential carbon fibre precursors in CO₂,“ *Green Chem.*, Bd. 16, Nr. 3, pp. 1344-1350, 2014.
- [46] Donnet, Wang, Peng, Carbon fibers, New York: Marcel Dekker Inc., 1998.
- [47] Kulichikhin et al., „From Polyacrylonitrile, its Solutions, and Filaments to Carbon Fibers II. Spinning PAN-Precursors and their Thermal Treatment,“ *Adv. Polym. Techn.*, Bd. 37, Nr. 4, p. 21761, 2016.
- [48] Grassie et al., „Thermal Coloration and Insolubilization in Polyacrylonitrile,“ *J. Polym. Sci.*, Bd. 56, Nr. 163, pp. 189-202, 1962.
- [49] Wang et al., „Evolution of Aggregation Structure of Polyacrylonitrile Fibers in the Cyclization Reaction,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 124, pp. 3413-3418, 2011.
- [50] Raskovic et al., „Processes in sulfur dioxide treatment of PAN fibers,“ *Carbon*, Bd. 16, Nr. 5, pp. 351-357, 1978.
- [51] Falkai, Bonart, Synthesefasern - Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung, Weinheim: Chemie, 1981.
- [52] Prof. Dr. Ganster, „ILA 2018: Kostengünstige Carbonfasern für den Leichtbau,“ Fraunhofer IAP, 18. 04. 2018. [Online]. Available: www.iap.fraunhofer.de/de/Pressemitteilungen/2018/ILA_2018.html. [Zugriff am 12. 08. 2019].
- [53] Breitmaier, Jung, Organische Chemie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [54] Chameko, Übungsbuch zum Kurs "Chemie für Mediziner und Zahnmediziner, Norderstedt, 2012.
- [55] Bruice, Organische Chemie, Barcelona: GRAFOS S.A., 2011.
- [56] Trofimov, „Reactions of Acetylene in Superbasic Media,“ *Russ. Chem. Rev.*, Bd. 50, Nr. 2, pp. 138-150, 1981.
- [57] Trofimov et al., „Basicity of saturated solutions of alkali metal hydroxides in dimethylsulfoxide,“ *Russ. Chem. Bull.*, Bd. 35, Nr. 4, pp. 682-686, 1986.
- [58] René Rausch, „Das Periodensystem der Elemente online,“ 2019. [Online]. Available: www.periodensystem-online.de/index.php?el=19&id=acid. [Zugriff am 27. 06. 2019].
- [59] Gao et al., „Potassium Hydroxide/Dimethyl Sulfoxide Superbase-Promoted Transition Metal-Free Synthesis of 2-Substituted Benzothiophenes under Visible Light,“ *Adv. Synth. Catal.*, Bd. 358, pp. 1202-1207, 2016.
- [60] Kruus et al., „Modelling of interactions in solutions: alkali halides in DMSO,“ *Canad. J. Chem.*, Bd. 57, Nr. 5, pp. 538-551, 1979.
- [61] Gordon, „The Organic Chemistry of Electrolyte Solution,“ *Izd.Mir.*, p. 400, 1979.
- [62] Litmanovich et al., „Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism,“ *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 201, Nr. 16, pp. 2176-2180, 2000.
- [63] Savoji et al., „Partially Hydrolyzed Kappa Carrageenan - Polyacrylonitrile as a Novel Biopolymer-Based Superabsorbent Hydrogel: Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors,“ *Polym. Eng. Sci.*, pp. 1778-1786, 2006.
- [64] Brannon-Peppas, Absorbent Polymer Technology, Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [65] Sackmann, Schapowalow, Korte, Meyer (Bayer AG), „Päformierte Superabsorber mit hohem Quellvermögen“. Patent DE 19646856A1, 1996.
- [66] Behr, Agar, Jörissen, Vorholt, Einführung in die Technische Chemie, 2. Auflage, Berlin: Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2016.
- [67] Deutschmann, Grunwaldt, „Versuchsbeschreibung zum Chemisch-Technischen Grundpraktikum - Katalyse,“ Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruhe, [Online]. Available: https://www.itcp.kit.edu/downloads/praktikum_chemische_technik/Versuchsbeschreibung-Katalyse%20I_2.pdf. [Zugriff am 25. 02. 2019].

- [68] Wadsö et al., „Alkaline hydrolysis of polymers with ester groups studied by isothermal calorimetry,“ *Polym. Degrad. Stabil.*, Bd. 98, Nr. 1, pp. 73-78, 2013.
- [69] Day, Ingold, „Mechanism and Kinetics of Carboxylic Ester Hydrolysis and Carboxylic Esterification,“ *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 37, pp. 686-705, 1941.
- [70] Elstner, *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, Berlin: Springer-Verlag GmbH, 2017.
- [71] Ghatak, „Mechanism of Some Reactions,“ in *A Textbook of Organic Chemistry and Problem Analysis*, Delhi, PHI Learning Private Limited, 2014, p. 217.
- [72] Weling, „Diffusion and second-order reaction in a cylindrical fiber,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 58, Nr. 4, pp. 1493-1499, 1985.
- [73] Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: University Press, 1975.
- [74] Buddrus, „Kapitel 19 - Derivate von Carbonsäuren,“ in *Grundlagen der organischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, 2011.
- [75] Valk, Peters, Husung, Kelm, „4.2.1 Hydrolyse der Carbonsäurenitrile,“ in *Über die chemische Modifizierung von Polyacrylnitril und entsprechenden Modellsubstanzen sowie deren Darstellung*, Wiesbaden, Springer Fachmedien GmbH, 1971, p. 15.
- [76] Ermakov et al., „Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 1 Structure of the reaction products,“ *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 201, Nr. 13, pp. 1415-1418, 2000.
- [77] Mamedov et al., „A Study of the Alkaline Hydrolysis Kinetics of Polyacrylonitrile,“ *Vysokomol. soyed*, Bd. A14, Nr. 1, pp. 107-111, 1972.
- [78] Dyatlov et al., „Hydrolysis of Polyacrylonitrile in Aqueous Solution of Sodium Carbonate,“ *J. Polym. Sci. Pol. Phys*, Bd. 54, Nr. 3-4, pp. 161-166, 2012.
- [79] Geller et al., „Transformation of Polymers and Copolymers of Acrylonitrile during Heterogeneous Saponification,“ *J. Polym. Sci. Chem.*, Bd. 12, Nr. 10, pp. 2327-2335, 1974.
- [80] Salo et al., „Some kinetic aspects of heterophase saponification of polyacrylonitrile fibres,“ *Fibre Chemistry*, Bd. 32, Nr. 3, pp. 214-220, 2000.
- [81] Takata et al., „Coloration in Acrylonitrile Polymers,“ *J. Appl. Polym. Sci. A*, Bd. 2, pp. 1567-1585, 1964.
- [82] Romanova et al., „Structural transitions in poly(acrylonitrile) an alkaline hydrolysis - Spectroscopic data,“ *Acta Polymerica*, Bd. 40, Nr. 10, pp. 639-642, 1989.
- [83] Bilba et al., „Removal of reactive dye brilliant red HE-3B from aqueous solutions by hydrolyzed polyacrylonitrile fibres: equilibrium and kinetics modelling,“ *Cent. Eur. J. Chem.*, Bd. 6, Nr. 2, pp. 258-266, 2008.
- [84] „Theorie der Farbigkeit,“ [Online]. Available: www.bhbrand.de/downloads/1farbigkeit.pdf. [Zugriff am 11. 04. 2019].
- [85] „Elektronenspektroskopie,“ [Online]. Available: http://www.analytik.ethz.ch/praktika/phys_anal/UV/Theorie.pdf. [Zugriff am 21. 06. 2019].
- [86] Christie, *Colour Chemistry*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2. Auflage, 2015.
- [87] Dutt, „A Theory of Colour on the Basis of Molecular Strain. The Effect of Chromophoric Superposition,“ *J. Chem. Soc.*, Bd. 129, pp. 1171-1184, 1926.
- [88] Schurz, „Discoloration Effects in Acrylonitrile Polymers,“ *J. Polym. Sci.*, Bd. 28, Nr. 117, pp. 438-439, 1958.
- [89] Gupta et al., „Surface Modification of Polyacrylonitrile Staple Fibers via Alkaline Hydrolysis for Superabsorbent Applications,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 91, Nr. 5, pp. 3127-3133, 2004.
- [90] Kudryavtsev et al., „Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 2a On the product swelling,“ *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 201, Nr. 13, pp. 1419-1425, 2000.

- [91] Fiebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [92] Haarer, Spiess, Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [93] Rwei et al., „Effect of tacticity on the cyclization of polyacrylonitrile copolymers,” *Colloid Polym. Sci.*, Bd. 295, pp. 803-815, 2017.
- [94] Balard et al., „Determination of the Tacticity of Polyacrylonitrile and Its Oligomers by ¹³C NMR Spectroscopy,” *Makromol. Chem.*, Bd. 178, Nr. 8, pp. 2393-2399, 1977.
- [95] Fichera, „Festkörper-NMR-Untersuchungen an thermischen Abbauprodukten von flammgeschützten Polymeren,” Dissertation, Würzburg, 2007.
- [96] Jacobsen, NMR Data Interpretation Explained: Understanding 1D and 2D NMR Spectra of Organic Compounds and Natural Products, Wiley, 1. Auflage, 2016.
- [97] Xue et al., „Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization,” *Polym. Degrad. Stab.*, Bd. 98, Nr. 1, pp. 219-229, 2013.
- [98] Zhao et al., „New understanding on the reaction pathways of the polyacrylonitrile copolymer fiber pre-oxidation: online tracking by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy,” *RSC Adv.*, Bd. 6, pp. 4397-4409, 2016.
- [99] Fink et al., „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Blasfolien aus Cellulose,” *Lenzinger Berichte*, Nr. 76, pp. 119-125, 1997.
- [100] Lee et al., „Synthesis of Polyacrylonitrile Based Nanoparticles via Aqueous Dispersion Polymerization,” *Macromol. Res.*, Bd. 17, Nr. 10, pp. 817-820, 2009.
- [101] Seuring et al., „A Universal and Cost-Effective Approach: Polymers with tunable upper Critical Solution Temperature in Water and Electrolyte Solution,” in *Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution*, Dissertation, Marburg, 2012, p. 80.
- [102] Wu et al., „Interactions between Polyacrylonitrile and Solvents: Density Functional Theory Study and Two-Dimensional Infrared Correlation Analysis,” *J. Phys. Chem. B*, Bd. 116, Nr. 28, pp. 8321-8330, 2012.
- [103] Yasuda et al., „Study of Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by ¹³C NMR,” *Polym. J.*, Bd. 20, Nr. 12, pp. 1101-1107, 1988.
- [104] Jin et al., „Effect of alkaline hydrolysis on cyclization reaction of PAN nanofibers,” *Materials and Design*, Bd. 124, Nr. 69, pp. 69-77, 2017.
- [105] Longfei et al., „Preparation of hydrolysis of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) membranes via thermally induced phase separation: Effects of hydrolysis conditions and additives,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 135, Nr. 25, p. 46380, 2018.
- [106] Morita et al., „Characterization of commercially available PAN (Polyacrylonitrile)-Based Carbon Fibers,” *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 58, Nr. 3, pp. 455-468, 1986.
- [107] Usami et al., „Structural Study of Polyacrylonitrile Fibers during Oxidative Thermal Degradation by Pyrolysis-Gas Chromatography, Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Macromolecules*, Bd. 23, Nr. 9, pp. 2460-2465, 1990.
- [108] Batty et al., „A Study of the Origins of Colour in Alkali Degraded Polyacrylonitrile and Polymethacrylonitrile, 3a) Computer Predicted Structures for the Degradation Products,” *Makromol. Chem. Phys.*, Bd. 182, Nr. 1, pp. 71-79, 1981.
- [109] Brandrup et al., „On the Chromophore of Polyacrylonitrile. IV. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile and Other Nitrile-Containing Compounds,” *Macromolecules*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 64-72, 1968.

- [110] Andrews et al., „Birefringence Effects in Acrylonitrile Polymers. I. Effects at Different Temperatures,“ *J. Appl. Polym. Phys.*, Bd. 35, Nr. 11, pp. 3194-3202, 1964.
- [111] Hesse, Meier, Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,“ in *7. überarbeitete Auflage*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG, , 2005.
- [112] Otto, „Spektroskopie,“ in *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Auflage: 4. überarb. u. erg., 2011, p. 232.
- [113] Beisenbayev et al., „Research of Polyacrylonitrile Saponification Heterophase Process Mechanism in Different Conditions,“ *Orient. J. Chem.*, Bd. 31, Nr. 4, pp. 2369-2376, 2015.
- [114] Xiao et al., „Influence of Oxygen on the Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile Fibers,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 127, Nr. 3, pp. 2332-2338, 2012.
- [115] Gupta et al., „Effect of the Nature and Mole Fraction of Acidic Comonomer on the Stabilization of Polyacrylonitrile,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 59, pp. 1819-1826, 1996.
- [116] Gupta et al., „Effect of Copolymerization and Heat Treatment on the Structure and X-Ray Diffraction of Polyacrylonitrile,“ *J. Polym. Sci.*, Bd. 21, pp. 2243-2262, 1983.
- [117] Lindenmeyer et al., „Application of the Theory of Paracrystals to the Crystal Structure Analysis of Polyacrylonitrile,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 34, Nr. 1, pp. 42-45, 1963.
- [118] Hess, „Kinetik,“ [Online]. Available: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2007_2008/hess_kinetics_161107.pdf. [Zugriff am 23 07 2019].
- [119] Chung, *Carbon Fiber Composites*, Newton, MA: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [120] Clarke et al., „Oxidation of acrylic fibres for carbon fibre formation,“ *Nature*, Bd. 243, pp. 146-150, 1973.
- [121] Bailey et al., „Carbon fibres,“ *Chem. Br.*, Bd. 6, pp. 484-489, 1970.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel von (a) Acrylnitril (AN) und (b) Polyacrylnitril (PAN)	5
Abbildung 2: Modellvorstellung der supramolekularen Struktur von PAN-Fasern: (a) helikale Molekülkette innerhalb eines geordneten Bereichs [116], (b) hexagonale Nahordnung der helikalen Ketten [117] und (c) der Aufbau einer Fibrille [30].....	5
Abbildung 3: Mögliche Comonomere kommerzieller PAN-Precursors: (a) Acrylsäure (AA), (b) Itaconsäure (ITA) und (c) Methylacrylat (MA).....	9
Abbildung 4: Schema der chemischen Strukturänderungen eines PAN-basierten Precursors während der Stabilisierung und Carbonisierung [11], [119], [120], [121].....	10
Abbildung 5: Verlauf der Zyklisierung (a) in den amorphen und (b) in den kristallinen Bereichen [49].....	10
Abbildung 6: Comonomer des PAN-co-MEA-Precursors: 2-Methoxyethylacrylat.....	11
Abbildung 7: (a) Separierung des Ionenpaares und (b) das Dimyslanion [56].....	13
Abbildung 8: Schematischer makrokinetischer Verlauf während der Prästabilisierung	14
Abbildung 9: Alkalische Esterhydrolyse am Comonomer des PAN-co-MEA-Precursors, angelehnt an [69]..	15
Abbildung 10: (a) Konzentration der basischen Ionen als Funktion von tD/r_f (im Zentrum des Filaments) durch die Diffusion der Ionen [72] und (b) Ionen- bzw. MEA-Konzentration verschiedener Reaktionsordnungen durch die chemische Reaktion (ohne Berücksichtigung der stattfindenden Diffusion) als Funktion der Zeit [118].....	17
Abbildung 11: Alkalische Hydrolyse von Nitrilgruppen (oben) und von primären Carbonsäureamiden (unten) am Beispiel von PAN, angelehnt an [74].....	17
Abbildung 12: Chemische Struktureinheit einer möglichen Zyklisierungsreaktion der Nitrilgruppen bei der alkalischen Behandlung eines PAN-Copolymers mit einer Carbonsäuregruppe [4]	18
Abbildung 13: Struktur von vernetztem PAN mit (a) Azomethin- [88] und (b) β -Diketon-Vernetzungen [90]	19
Abbildung 14: Änderung der makroskopischen Magnetisierung M_z bei Einstrahlung eines 90° RF-Pulses B_1 in eine Quermagnetisierung M_y , (a) im rotierenden Koordinatensystem (RK) und (b) im Laborkoordinatensystem (LK).....	20
Abbildung 15: (a) ^1H -NMR-Spektrum von PAN-co-MA (95/5 mol%) [93] und (b) ^{13}C -NMR-Spektrum eines PAN-Homopolymers zur Bestimmung der Taktizität [94]; gemessen in DMSO-d_6	22
Abbildung 16: ^{13}C -CPIMAS-NMR-Spektren von (a) bei 320°C stabilisierten PAN-co-MA (99/1 mol%) Fasern [98] und (b) von PAN-co-ITA (99/1 wt%) bei 210 , 240 und 270°C für 40 min stabilisierten Fasern [97]....	24
Abbildung 17: Schematischer Versuchsaufbau der Prästabilisierung.....	26
Abbildung 18: Mischbarkeit von DMSO und KOH-Lösung bei RT und die als Messpunkt markierten verwendeten Kombinationen des Reaktionsmediums.....	27
Abbildung 19: (a) Intensität des Hauptkettensignals $I(\text{HK})$ der Homopolymere als Funktion des Hauptkettensignals $A(\text{HK})$ und (b) ^{13}C -CPIMAS-NMR-Spektren der Modellspezies von PAN, PAM und PAA mit PEG.....	30
Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors;	34
Abbildung 21: Molmassenverteilung des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors.....	35

Abbildung 22: WAXS-Planfilmaufnahmen (a) des kommerziellen PAN-Precursors, (b) des PAN-co-MEA-Precursors und (c) die Grauwertauswertung des azimutalen Scans der (100) Netzebene bei 17,1° beider Precursoren.....	36
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche des PAN-co-MEA-Precursors.....	37
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche des kommerziellen PAN-Precursors.....	37
Abbildung 25: Erster Heizlauf der DSC-Messungen des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors bei (a) 15 K/min und (b) 100 K/min	38
Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen des PAN-co-MEA-Precursors bei (a) 180 °C, (b) 215 °C und (c) 280 °C sowie des kommerziellen Precursors bei (d) RT und 280 °C.....	39
Abbildung 27: (a) MEA-Anteil als Funktion der Prästabilisierungszeit und (b) Abnahme des Prästabilisierungsbades nach einer Reaktionszeit von 2 min; 90 vol% DMSO, 0,1 M KOH, RT	41
Abbildung 28: REM-Aufnahmen der für 1 min, bei RT mit 0,1 M KOH und 90 vol% DMSO prästabilisierten Faser	42
Abbildung 29: (a) MEA-Anteil bei DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol% der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern und (b) normierte Nitrilgruppenintegrale als Funktion der KOH-Konzentration bei 10 min; 60 °C.....	43
Abbildung 30: Aus der ¹³ C-CPIMAS-NMR-Spektrenaddition der Modellsubstanzen ermittelter molarer Anteil von (a) AN und AM sowie (b) des MEA- und des AA-Anteils als Funktion der KOH-Konzentration bei DMSO-Anteilen von 20, 40 und 50 vol%; 60 °C, 10 min.....	44
Abbildung 31: (a) Normierter MEA-Anteil und (b) normiertes Nitrilintegral aus den ¹³ C-CPIMAS-NMR-Spektren als Funktion der DMSO-Konzentration der prästabilisierten Fasern; 60 °C, 2 M KOH.....	46
Abbildung 32: REM-Aufnahmen (a) der Bruchfläche und (b) der Oberfläche mit einer 40 vol% DMSO und (c) mit einer 50 vol% DMSO prästabilisierten Faser; 60 °C, 10 min, 2 M KOH.....	47
Abbildung 33: (a) Änderung des Farbeindrucks der für 2, 5 und 10 min bei verschiedenen Temperaturen prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern und (b) Gelbildung während der Prästabilisierung bei 67 °C und 5 min vor der Trocknung; 50 vol% DMSO, 2 M KOH.....	48
Abbildung 34: MEA-Anteil als Funktion der Temperatur der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH.....	49
Abbildung 35: (a) Normiertes Nitrilgruppenintegral als Funktion der Temperatur der für 2, 5 und 10 min prästabilisierten Fasern und (b) Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Nitrilumsetzung; 50 vol% DMSO, 2 M KOH	50
Abbildung 36: REM-Aufnahmen der unbehandelten und bei 55, 60, 63 und 67 °C prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 5 min.....	50
Abbildung 37: Änderung des Farbeindrucks der mit 1, 1,5 und 2 M KOH prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei verschiedenen Prästabilisierungszeiten bei (a) 50 °C und (b) 60 °C; 50 vol% DMSO.....	52
Abbildung 38: ¹ H-NMR-Spektrum des gelb gefärbten Reaktionsmediums nach der Prästabilisierung (a) in der Übersicht und (b) in einem Spektrenbereich von 3,0 bis 3,8 ppm; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 10 min	53
Abbildung 39: ¹ H-NMR-Spektren der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei verschiedenen Zeiten; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C.....	54

Abbildung 40: Molarer MEA-Anteil (aus $^1\text{H-NMR}$) der behandelten Fasern als Funktion der Prästabilisierungszeit unter Verwendung von (a) 1 M, (b) 1,5 M und (c) 2 M KOH bei 40, 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO.....	55
Abbildung 41: Geschwindigkeit der Esterhydrolyse (MEA-Reduzierung) als Funktion der KOH-Konzentration bei 20, 40 und 50 vol% DMSO; 60 °C.....	57
Abbildung 42: $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ -Spektren der prästabilisierten PAN-co-MEA-Fasern bei Prästabilisierungszeiten von 0, 1, 2, 3,5, 5, 7, 8 und 10 min; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C.....	58
Abbildung 43: Normierter Anteil (aus $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$) des Signals bei 170 – 185 ppm (DP) und (b) der Nitrilgruppen (CN) als Funktion der Prästabilisierungszeit unter Verwendung von 1, 1,5 und 2 M KOH bei 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO.....	59
Abbildung 44: Anpassung der Nitrilgruppenreduzierung unter Annahme (a) einer Reaktion pseudo 0. Ordnung und (b) einer Reaktion pseudo 1. Ordnung; 50 vol% DMSO, 60 °C.....	60
Abbildung 45: k_0 und k_1 der Nitril-umsetzung bei 50 und 60 °C als Funktion der KOH-Konzentration; 50 vol% DMSO.....	61
Abbildung 46: Geschwindigkeit der Reduzierung der Nitrilintegrale als Funktion der KOH-Konzentration bei 50, 40 und 20 vol% DMSO, 60 °C.....	62
Abbildung 47: $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ -Spektrum der für 5 min, bei 60 °C, mit 2 M KOH und 50 vol% DMSO prästabilisierten Faser sowie der Modellsubstanzen einer PAN-Faser, eines PAM-Pulvers, PAA-Pulvers und deren Summe zur Anpassung der Messdaten der dargestellten prästabilisierten Faser.....	63
Abbildung 48: Aus der $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ -Spektrenaddition der Modellsubstanzen ermittelter molarer Anteil von (a) AN und AM sowie (b) von AA und des MEA-Anteils ($^1\text{H-NMR}$) als Funktion der Prästabilisierungszeit;	64
Abbildung 49: Verhältnis (a) von NIC und (b) OIC mit den entsprechenden MEA-Anteilen der mit 1, 1,5 und 2 M KOH behandelten PAN-co-MEA-Fasern als Funktion der Prästabilisierungszeit; 50 vol% DMSO, 60 °C.....	66
Abbildung 50: (a) Die Doppelbrechung Δn als Funktion der Prästabilisierungszeit der mit 1, 1,5 und 2 M KOH behandelten Fasern sowie (b) WAXS-Planfilmaufnahmen der unbehandelten PAN-co-MEA-Faser und (c) der mit 2 M KOH für 5 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO, 60 °C.....	70
Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen (a) eines kommerziellen PAN-Precursors und (b) einer bei 60 °C, mit 2M KOH, für 1,5 min prästabilisierten Faser bei RT und 280°C mit und ohne senkrechten Polfiltern	72
Abbildung 52: Molmassenverteilung des PAN-co-MEA-Precursors und der mit 2 M KOH bei 60 °C für 3 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO.....	73
Abbildung 53: REM-Aufnahmen der Oberflächenänderung von Einzelfasern mit fortschreitender Prästabilisierungszeit von unbehandelt (links) über 5 min (Mitte) zu 10 min behandelt (rechts); 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C	75
Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Einzelfasern mit fortschreitender Prästabilisierungszeit von (a) unbehandelt über (b) 5 min zu (c) 10 min behandelt; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C.....	76
Abbildung 55: REM-Aufnahmen der Ober- und der Bruchfläche prästabilisierter PAN-co-MEA-Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 10 min.....	76
Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der für (a) 2 min, (b) 5 min und (c) 10 min prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C.....	77

Abbildung 57: (a) REM-Aufnahme der prästabilisierten PAN-co-MEA-Faser und (b) die EDX-Summenspektren der Faser, des Partikels und des Films; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 50 °C, 10 min	78
Abbildung 58: REM-Aufnahmen und Chlor-Elementaufnahme sowie EDX-Summenspektren von prästabilisier-ten Fasern bei (a) 55 °C, (b) 60 °C, (c) 63 °C und (d) 67 °C; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 5 min	80
Abbildung 59: (a) Chloranteil der prästabilisierten PAN-co-MEA-Faser als Funktion der Chlorkonzentration im 2. Waschbad und der Waschzeit im 3. Waschbad, (b) REM-Aufnahme des rot markierten Messpunkts mit 120 s Waschzeit, (c) Chlor-Elementaufnahme; 2 M HCl im 2. Waschbad und 10 s im 3. Waschbad	82
Abbildung 60: Thermomikroskopische Aufnahmen bei 280 °C der für (a) 2 min, (b) 5 min und (c) 10 min prästabilisierten Fasern; 50 vol% DMSO, 1 M KOH, 60 °C.....	84
Abbildung 61: Parametergrenzen thermoplastischer, nicht-thermoplastischer und Fasern mit Kern-Mantel-Struktur bei verschiedenen KOH-Konzentrationen und Zeiten, bei 50 und 60 °C sowie (a) 50 vol% und (b) 40 vol% DMSO.....	84
Abbildung 62: Parametergrenzen thermoplastischer, nicht-thermoplastischer und Fasern mit Kern-Mantel-Struktur bei verschiedenen DMSO-Anteilen und KOH-Konzentrationen bei 60 °C und 10 min	85
Abbildung 63: Schema des zeitlichen Ablaufs der mikrokinetischen Vorgänge während der Prästabilisierung	87
Abbildung 64: Schema der Diffusion der basischen Anionen (Edukt) in die Faser.....	88
Abbildung 65: Morphologieänderung mit Erhöhung der Zeit, Temperatur und KOH- sowie DMSO-Konzentration.....	88
Abbildung 66: Für die Prästabilisierung relevante thermische, chemische und morphologische Eigenschaften bei (a) 50 °C sowie (b) 60 °C in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit; 50 vol% DMSO.....	90
Abbildung 67: Für die Prästabilisierung relevante thermische, chemische und morphologische Eigenschaften bei 60 °C in Abhängigkeit der Prästabilisierungszeit; 40 vol% DMSO	91
Abbildung 68: (a) ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren der bei 210 °C, 0 % Faserspannung für 21, 28 und 45 min stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad NG und der Dehydrogenierungsgrad DG als Funktion der Zeit..	94
Abbildung 69: ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren der bei 210 °C, für 10 min bei einer Faserspannung von 0, 10 und 30 % stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad NG und der Dehydrogenierungsgrad DG als Funktion der Faserspannung.....	95
Abbildung 70: (a) ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren der bei 12 min mit einer Faserspannung von 30 % bei 230, 240 und 250 °C stabilisierten Fasern und (b) der Nitrilgrad NG und der Dehydrogenierungsgrad DG als Funktion der Temperatur.....	96
Abbildung 71: ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektren der für 10 min, mit einer Faserspannung von 30 %, bei 250, 275, 300, 325, 350, 400 und 500 °C und angepassten atmosphärischen Bedingungen stabilisierten Fasern.....	97
Abbildung 72: Korrelation zwischen dem Dehydrogenierungsgrad DG und dem Nitrilgrad NG der stabilisierten Fasern mit gekennzeichneter Prozessrichtung	98

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Parametereinstellungen der Prästabilisierung.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabelle 2: Parametereinstellungen der Stabilisierung.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 3: Gewichtsgemittelte M_w und zahlen-gemittelte M_n Molmassen sowie Polydispersität PDI des kommerziellen PAN- und des PAN-co-MEA-Precursors.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabelle 4: Reaktionskonstanten und Bestimmtheitsmaße des Nitrilfits (aus ^{13}C-CP/MAS-NMR) bei 50 und 60 °C; 50 vol% DMSO.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabelle 5: Reaktionskonstanten der Nitril-anpassung aus den Integralen ($k_{1,Int}$) und der Spektrenaddition ($k_{1,Fit}$); 50 vol% DMSO, 60 °C.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabelle 6: Mittels CHNS-O-Analyse und ICP-OES bestimmte Zusammensetzung der prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 60 °C, 5 min.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabelle 7: M_w und M_n sowie der Polymerisationsgrad n des PAN-co-MEA-Precursors und der mit 2 M KOH, bei 60 °C für 3 min prästabilisierten Faser; 50 vol% DMSO.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung und Werte des molaren N/C- und O/C-Verhältnisses der Faser, des Partikels und des Films der prästabilisierten Faser der EDX-Messung sowie aus der CHNS-O-Analyse und des unbehandelten PAN-co-MEA-Precursors; 50 vol% DMSO, 2 M KOH, 50 °C, 10 min.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabelle 9: ΔMEA (aus ^1H-NMR) und ΔCN (aus ^{13}C-CP/MAS-NMR);.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabelle 10: Prästabilisierungsparameter der Unschmelzbarkeit mit entsprechen-der Eignung der Morphologie und normiertem Nitrilintegral.....</i>	<i>91</i>

Danksagung

Während allen Phasen der Anfertigung dieser Arbeit wurde mir seit Beginn an viel Unterstützung entgegengebracht, für welche ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Ganster möchte ich mich herzlich für die Vergabe dieses interessanten Themas, der umfassenden Betreuung dieser Arbeit innerhalb seiner Abteilung „Materialentwicklung und Strukturcharakterisierung“ inklusive hervorragender Arbeitsbedingungen, die Übernahme der Zweitgutachteraufgaben und besonders für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Die hilfreichen Besprechungen, thematischen Auseinandersetzungen und Hilfestellungen sowie die außerordentlichen bereitgestellten Möglichkeiten der NMR-Untersuchungen, ohne welche die Anfertigung dieser Arbeit in diesem Maße nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. S. Santer für die Bereitschaft der Übernahme der Erstgutachteraufgaben von Seiten der Universität Potsdam. Trotz der experimentellen Durchführungen dieser Arbeit außerhalb ihrer Arbeitsgruppe, hat sie mir die Promotion an der Universität Potsdam ermöglicht. Die Lehrtätigkeiten als Übungsgruppenleiterin waren eine sehr interessante Erfahrung, auf welche ich positiv und mit Freude zurückblicken kann.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. A. Ries für die Bereitschaft der Übernahme der Drittgutachteraufgaben.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Ebert für die Hilfestellungen und zahlreichen Weisheiten der NMR-Spektroskopie sowie der NMR-Spektrometer in den ersten Jahren dieser Arbeit bedanken.

Ebenfalls möchte ich Herrn Dr. A. Bohn, Frau S. Grunst und Frau N. Fischer für die WAXS-Planfilmaufnahmen, den zahlreichen REM-Aufnahmen und Doppelbrechungsmessungen, Herrn Dr. J. Erdmann für die Stabilisierungsversuche und Frau A. Weber für die praktische Unterstützung danken.

Ich möchte mich ebenfalls bei allen nicht genannten Kolleginnen und Kollegen der Abteilung „Materialentwicklung und Strukturcharakterisierung“ und „Fasertechnologie“ für das herzliche Arbeitsklima bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Großeltern, die mich seither in allen Lebenslagen vor und während dieses Lebensabschnitts stets unterstützt haben, immer ein offenes Ohr und motivierende Worte bereithielten. Bei meinem Mann Felix möchte ich mich neben der Motivation und der notwendigen Ablenkung, insbesondere für sein Verständnis, seine Toleranz und seinen zahlreichen einsam verbrachten Stunden bedanken, in welchen ich mich dieser Arbeit widmen konnte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit angefertigt und keine anderen als die in der Dissertation angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die ich aus diesen Quellen und Hilfsmitteln dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen habe, sind kenntlich gemacht und im Literaturverzeichnis aufgeführt. Weiterhin versichere ich, dass weder ich noch andere diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung an keiner anderen Hochschule eingereicht haben.

Potsdam, den

Melanie Bartel