

Poly(olefin)-basierte Präkursorpolymere für Carbonfasern

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Maria Speiser

aus Kempten

Hauptberichter: Prof. Dr. M. R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. B. Plietker

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2014

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2014

Für meine Eltern und Großeltern

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. R. Buchmeiser für die Möglichkeit bedanken im Institut für Polymerchemie an der Universität Stuttgart promovieren zu können, insbesondere für die äußerst interessante Aufgabenstellung und die sehr gute Betreuung.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. B. Plietker für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. J. van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt meinen Mitdoktoranden Hannah Winter, Stefan Naumann, Jörg Unold, Benjamin Autenrieth, Guangjuan Xu, Stephanie Pfeifer, Lisa Steudle, Sarah Deh und Bernhard Sandig für die sehr gute Zusammenarbeit und die schöne gemeinsame Zeit.

Herrn Jan Pigorsch und Herrn Dr. Dongren Wang danke ich für die Unterstützung in jeder Hinsicht.

Weiterhin gilt mein Dank den wissenschaftlichen Mitarbeitern des ITCF Denkendorf für ihre Unterstützung in verschiedenen Bereichen meiner Arbeit; Frau Sabine Henzler und Herrn Ulrich Hageroth für die Aufnahme der vielen REM- und Raman-Bilder, Frau Dr. Antje Ota und Frau Alexandra Müller für die Messung vieler XRD-Diffraktogramme.

Der größte Dank gebührt meiner Familie und meinen Freunden, für die nie endende Unterstützung!

Ein Mangel an Phantasie bedeutet den Tod der Wissenschaft.

(Johannes Kepler)

Formelzeichen und Abkürzungen

ATR	Attenuated total reflection (dt. Abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Stickstoffadsorption zur Oberflächenbestimmung (nach Brunauer, Emmet und Tellur)
CaH ₂	Calciumhydrid
CHCl ₃	Chloroform
CL	Caprolacton
CNT	Carbon Nanotube
CTA	Chain Transfer Agent
<i>d</i>	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt. Dynamische Differenzkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul (engl. Young's Modulus)
EP3	Epoxidiertes Poly(cycloocten)
EP4	Epoxidiertes Poly(1,5-cyclooctadien)
EVE	Ethylvinylether
f-EP3	Fasern aus epoxidiertem Poly(cycloocten)
f-EP4	Fasern aus epoxidiertem Poly(1,5-cyclooctadien)
f-P1	Fasern aus Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ε-caprolacton) (48/52)
f-P2	Fasern aus Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ε-caprolacton) (>98)
f-P3	Fasern aus Poly(cycloocten)
f-P3_{nass}	Fasern aus Poly(cycloocten) (nassgesponnen)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G*	Komplexes Modul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
Grubbs ^{1st}	Katalysator Grubbs 1st Generation

HM	High Modulus
HST	High Strain/Strength
HT	High Tenacity
IM	Intermediate Modulus
K	Kalium
L	Länge
L_a	Interplanare Kristallitgröße
L_c	Intraplanare Kristallitgröße
Li	Lithium
L_{MW}	Mittlere Kristallitgröße
m	middle (dt.: mittel)
<i>m</i>	Multipllett
mcpba	Meta-Chlorperbenzoesäure
M1	1,3-Cyclohexadien
M2	ϵ -Caprolacton
M3	Cycloocten
M4	1,5-Cyclooctadien
MeOH	Methanol
MgBu ₂	Dibutylmagnesium
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_n (ber.)	Berechnetes Molekulargewicht
M_n (exp.)	Experimentell ermitteltes Molekulargewicht
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Na	Natrium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (dt. Kernspinresonanzspektroskopie)
ppm	Parts per million
P0	Poly(1,3-cyclohexadien)
P01	Poly(ϵ -caprolacton)
P1	Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ϵ -caprolacton) (48/52)
P2	Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ϵ -caprolacton) (100/0)
P3	Poly(cycloocten)
P4	Poly(1,5-cyclooctadien)
PDI	Polydispersitätsindex
PE-HD	Polyethylen-high density

PE-LD	Polyethylen-low density
PE-LLD	Polyethylen-linear low density
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	strong (dt.: stark)
s	Singulett
SAXS	Kleinwinkelstreuung (SAXS, engl. small angle X-ray scattering)
SPS	Solvent purification system (dt. Lösungsmittelreinigungsanlage)
t	Triplett
t-BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
T_m	Schmelzpunkt
T_g	Glasübergangspunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
U	Umdrehungen
UHM	Ultra High Modulus
UV	Ultraviolett
v	Wellenzahlen
w	weak (dt.: schwach)
WAXS	Weitwinkelstreuung (WAXS, engl. wide angle X-ray scattering)
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbole

\emptyset	Durchmesser
δ	Delta (griechisch)
ε	epsilon (griechisch)
ω	Winkelgeschwindigkeit
ρ	Dichte
η	Viskosität
η^*	Komplexe Viskosität
η^0	Nullscherviskosität

Die jeweilige Bedeutung doppelt belegter Parameter ergibt sich zweifelsfrei aus dem Kontext.

Inhalt

Formelzeichen und Abkürzungen

1. Kurzzusammenfassung	3
2. Abstract	4
3. Einleitung und Zielsetzung	5
4. Theoretischer Teil	9
4.1 Kohlenstofffasern – Struktur und Eigenschaften	9
4.2 Carbonisierung und Strukturbildung	14
4.3 Charakterisierungsmethoden an Kohlenstoffverbindungen	17
4.3.1 Raman-Spektroskopie	17
4.3.2 Röntgenstreuung (XRD)	26
5. Ergebnisse und Diskussion	29
5.1 Darstellung und Untersuchung von Präkursorpolymeren	29
5.1.1 Olefinbasierte Präkursorpolymere	29
5.1.2 Epoxidhaltige Präkursorpolymere	35
5.1.3 Rheologische Untersuchungen an Polymerschmelzen und Spinnlösungen	38
5.2 Vorgehensweise zur Strukturaufklärung	48
5.2.1 Untersuchungen zu den Präkursorfasern f-P1 und f-P2	53
5.2.2 Untersuchungen zu den Präkursorfasern f-P3	86
5.2.3 Untersuchungen zu den Präkursorfasern f-EP3 im Vergleich zu den Fasern f-P3	111
5.3 Vergleich der olefinischen und epoxidierten Fasern mit PPV -Filmen	123
6. Zusammenfassung und Ausblick	129
7. Experimenteller Teil	133
7.1 Geräte und Methoden	133

7.2	Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel	136
7.3	Arbeitsvorschriften	137
7.3.1	Herstellung der Polymere P0, P1, P2, P3, P4, EP3 und EP4	137
7.3.2	Spinntechniken	140
7.3.3	Stabilisierungsmethoden der Fasern f-P1, f-P2, f-P3, f-EP3 und f-EP3_{nass}	142
7.3.4	Carbonisierung der stabilisierten Präkursorfasern f-P1, f-P2 f-P3 und f-EP3	143
8.	Literatur	145
9.	Anhang	160

Erklärung zur Eigenständigkeit

Lebenslauf

1 Kurzzusammenfassung

Kohlenstofffasern (Carbonfasern) sind derzeit die bedeutendsten Fasern auf dem Wirtschaftsmarkt. Neben ihren sehr guten mechanischen Eigenschaften (hohe Zug- und Reißfestigkeit, hoher E-Modul) und ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, der geringen Röntgenstrahlenabsorption, verbunden mit einem vergleichsweise niedrigen Gewicht, weisen diese hervorragende Beständigkeit gegen Temperatur, Chemikalien und Umwelteinflüsse auf. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Präkursorssysteme zur Carbonfaserherstellung synthetisiert. Dabei konnten die Strukturentwicklungen der Fasern während den einzelnen Prozessschritten analytisch untersucht und diskutiert werden.

Es wurden mittels anionischer Polymerisation und Ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) unterschiedliche Präkursorpolymere hergestellt, welche geeignete viskoelastische und strukturviskose Eigenschaften für eine Verarbeitung zu Fasern durch Spinnprozesse aufwiesen. Nach der Untersuchung verschiedener Methoden zur Faserstabilisierung konnten aus den Präkursorfasern erfolgreich Carbonfasern erhalten werden. Als geeignete Analytikmethoden zur Untersuchung der Faserstrukturentwicklungen wurden sowohl die Infrarot- und Raman-Spektroskopie als auch die Röntgenbeugung angewendet.

Anhand dieser Analytik konnte für alle dargestellten Fasertypen ein Bildungsmechanismus ähnlich dem eines Glaskohlenstoffs identifiziert werden. So wiesen die Präkursorssysteme mit linearem Strukturaufbau bereits bei niedrigen Temperaturen von ca. 1400 °C hohe Graphitisierungsgrade auf. Des Weiteren konnten auch die für Glaskohlenstoff charakteristischen Eigenschaften wie die stark fehlgeordnete Graphitstruktur mit sehr kleinen Kristallitgrößen von < 3 nm, sowie die geringe Dichte ρ von 1.4 g/cm^3 in den hier dargestellten Carbonfasern gefunden werden. Außerdem wiesen diese, wie auch Glaskohlenstoff, eine Isotropie in den physikalischen und chemischen Eigenschaften auf.

2. Abstract

Carbon fibers are currently the most significant fibers on the market. This is due to their great mechanical properties, i.e. their high ultimate tensile strength and high Young's modulus, their high electrical conductivity and their low absorption of X-rays, accompanied by their relatively small weight. Carbon fibers furthermore show an outstanding resistance against temperature, chemicals and other environmental influences.

The aim of this thesis was to synthesize precursor systems for the preparation of carbon fibers, as well as to analyze the evolution of the structure of the fibers during the single steps of the synthesis process.

Both via anionic and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) it was possible to synthesize different precursor polymers. These polymers showed suitable viscoelastic and structural viscose properties for the processing into fibers via spinning processes. By studying of different methods for the stabilization of the fibers, it was possible to obtain carbon fibers. To follow the progress of the structure of the fibers different analysis methods were used, namely infrared- and Raman spectroscopy as well as X-ray diffraction.

Via the use of these analytical methods it was possible to identify the formation mechanism of the synthesized fiber types to be similar to that of glassy carbon. For example, the linear structure precursor systems give rise to a high degree of graphitisation at relatively low temperatures of around 1400 °C. Furthermore, the characteristic properties of glassy carbon, namely the strongly distorted structure of graphite with the relatively small crystallite sizes of around <3 nm, as well as the low density of 1.4 g/cm³ were found in the synthesized fibers. Moreover, it was found that these fibers show an isotropy in the physical and the chemical properties, which is also found in glassy carbon.

3. Einleitung und Zielsetzung

Seit 30 Jahren spielen Kohlenstofffasern, sogenannte Carbonfasern, eine immer größer werdende Rolle in der Materialentwicklung. Sie zeichnen sich durch ihre hervorragende Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe Zugfestigkeit bei geringstem Gewicht, hohe elektrische Leitfähigkeit, geringe Röntgenstrahlenabsorption und außerdem eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Temperatur aus.^[1-3] Diese Eigenschaften machen den Einsatz von Carbonfasern in vielen Bereichen sinnvoll und erstrebenswert. Es ist unbestritten, dass sich im Markt der leichten und hochbelastbaren Werkstoffe besonders die kohlenstofffaserverstärkten Materialien (CFK) etabliert haben und durch deren hervorragende Eigenschaften ein immer weiter wachsendes Interesse an diesen besteht. Insbesondere im Leichtbau (Luft- und Raumfahrttechnik), im Automobilbau, in der Windkraftindustrie, in Sportartikeln und in der Medizintechnik besitzen sie eine enorme Bedeutung.^[1 4-6] Die CFKs sind aufgebaut aus Kohlenstofffasern, die in eine Kunststoffmatrix eingebettet sind, womit sich durch die Merkmale sowie deren Aufbau dieser beiden Komponenten die Eigenschaften des resultierenden CFK-Werkstoffs bestimmen lassen. Die besonders hohe Festigkeit und Steifigkeit des kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffs trotz seines geringen Gewichtes lässt sich auf die Kohlenstofffasern zurückführen. Zum Vergleich: bei gleichem Gewicht weist CFK die fünffache Zugfestigkeit und Steifigkeit von Stahl auf. Als klaren Nachteil müssen jedoch auch die enormen Herstellungskosten und der hohe Ressourcenaufwand von CFKs betrachtet werden. Die Kosten werden im Wesentlichen vom Präkursormaterial und den Herstellungs- und Prozesskosten der Konvertierung geprägt.

Das am weitesten verbreitete und industriell eingesetzte Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern ist die Verwendung von Polyacrylnitril (PAN) als Präkursormaterial.^[1 3 7-10] Dabei ist der Herstellungsprozess aufgrund der hohen, aber nötigen Prozesstemperaturen mit enormem Energie-, Kosten- und Zeitaufwand verbunden. Die Umwandlung von PAN-Präkursorfasern in Carbonfasern wird in drei thermischen Prozessschritten mit anschließender Oberflächenaktivierung vollzogen.^[3 7 8 11] Im Prozess der Stabilisierung (300 °C) wird das PAN verstreckt und gleichzeitig kontrolliert oxidiert. Dabei findet durch die Zyklisierung der Nitrilgruppe und der Dehydrierung der C-C-Kette durch Sauerstoff eine Vororientierung des Polymers statt. Aus diesem Polymer werden durch Zyklisierung annelierte Pyridine erhalten, wodurch eine unschmelzbare Faser erhalten wird. Bei der nachfolgenden Carbonisierung (ca.

1000 °C) in inerter Atmosphäre lagern sich die Pyridinketten unter Abspaltung von Gasen zu einem turbostratischen Gerüst um. Dabei entstehen unter anderem die giftigen Gase Ammoniak und Cyanwasserstoff.^[3 5 12] Um die Anordnung und Ausrichtung der Kristallite in Faserrichtung zu verbessern, werden die Fasern bei 1500 bis 3000 °C behandelt. Durch diese Wärmebehandlungen wird eine Kohlenstoffausbeute von ca. 50% erhalten. Je nach Endtemperatur werden unterschiedliche Faserklassen erhalten, die sich in ihren Steifigkeiten und Festigkeiten unterscheiden. Diese Eigenschaften lassen sich durch die Ausrichtung der oberflächennahen, kristallinen Kohlenstoffschichten beeinflussen. Je höher die Ordnung, desto höher liegen die Werte der Festigkeit und Steifigkeit.^[12]

Ein essentielles Ziel bei der Faserherstellung muss es sein, sowohl die Faserherstellung als auch die dafür eingesetzten Rohstoffe wirtschaftlicher und ressourcenschonender zu gewinnen. Da die Produktionskosten an die Erdölkosten gekoppelt sind und demnach tendenziell steigen, muss nach alternativen Rohstoffen gesucht werden. Darunter fallen unter anderem Zellulose und Lignin. Ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis weisen auch Polyolefine, wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), auf. Doch um die Produktions- und Herstellungskosten zu reduzieren, muss erst einmal das Prinzip hinter den Prozessschritten und somit auch die Systematik der Strukturbildung in Carbonfasern während der Temperaturbehandlungen verstanden werden. Ohne Berücksichtigung des Zusammenhangs einzelner Prozessschritte auf den Gesamtprozess lassen sich keine Gesamtoptima für effiziente und leistungsstarke Kohlenstoffmaterialien erhalten.

Es gibt derzeit viele Forschungsarbeiten zu preiswerteren, energieeffizienteren und umweltschonenderen Präkursormaterialien und Herstellungsverfahren. Jedoch zeigt sich dies als anspruchsvolle Herausforderung, da Polyacrylnitril hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Kohlenstoffausbeute und der Möglichkeit zur Ausbildung einer hohen strukturellen Orientierung während der einzelnen Prozessschritte zur Carbonfaser besitzt. Im europäischen Forschungsprojekt NEWSPEC ist es das Ziel, nachhaltige Kohlenstofffasern aus kostengünstigen und ressourcenschonenden Rohstoffen wie Polyethylen zu entwickeln. Polyethylen kann aus drei unabhängigen Quellen, wie Bio-Ethanol, synthetischen Öl- oder Recycling-Kunststoffen gewonnen werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch eine grundlegende Forschungsarbeit sowohl neue Präkursorpolymere für die Kohlenstofffaserherstellung zu entwickeln, als auch ein Verständnis zur Strukturentwicklung der Fasern während der einzelnen Prozessschritte zu erlangen.

Während der Mechanismus von PAN-Fasern bei der Carbonfaserherstellung weitestgehend erforscht und bekannt ist, sind die einzelnen Prozessschritte bei der Carbonfaserherstellung der meisten Polymere bis heute nicht bekannt. Um das Verständnis der Strukturentwicklung hinter diesen einzelnen Schritten zu erweitern, wurden in dieser Arbeit speziell Polymere verwendet, die einen einfachen strukturellen Aufbau mit sich bringen. Damit sollen die jeweiligen Strukturveränderungen während der einzelnen Temperaturbehandlungen nachvollzogen werden können.

Demnach besteht ein Teil dieser Dissertation aus der Synthese von Präkursorpolymeren. Anders als in den gängig eingesetzten Präkursorpolymeren mit Heteroatomen im Gerüst (PAN, Zellulose usw.) werden hier Monomere verwendet, die ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Dazu werden verschiedene kohlenstoffreiche Präkursorpolymerfasern, die sich in ihrem strukturellen Aufbau und dadurch in ihren Eigenschaften unterscheiden, synthetisiert und analysiert. Es werden unter anderem Polymere, aufgebaut aus zyklischen Monomereinheiten, mit Doppelbindungen synthetisiert, damit das Grundgerüst der Carbonstruktur bereits vorhanden ist. Dies hat zum Vorteil, dass eine Reduzierung der Anzahl der Abgangsgruppen die Kohlenstoffausbeute nach dem Carbonisierungsschritt in den Carbonfasern erhöhen soll. Ein weiterer Syntheseansatz besteht aus linear aufgebauten, Polyethylenbasierten Polymeren mit Doppelbindungen. Zur Verwirklichung dieser Ideen wurden unterschiedliche Syntheserouten entwickelt, wodurch eine Steuerung der Polymerzusammensetzung durch verschiedene Initiatorsysteme gewährleistet wurde. In diesem Zusammenhang konnten die Präkursorpolymere sowohl mittels anionischer Polymerisation als auch durch Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) hergestellt werden.

Da eine Konversion von Polymerfasern zu Carbonfasern enorm kosten-, zeit- und energieintensiv ist, könnte eine Beschleunigung des Oxidationsschrittes bereits den Produktionspreis erheblich senken. Deswegen wurden auch Polymere, funktionalisiert mit eingebauten Epoxidgruppen, synthetisiert, welche als voroxidierte Präkursorpolymere fungieren sollen.

Das Augenmerk dieser Arbeit liegt in der Herstellung von Carbonfasern aus den zuvor synthetisierten Präkursorpolymeren und deren Strukturanalyse während den einzelnen Pro-

zesstufen. Im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit sollte sowohl mit Hilfe der Infrarot- und Raman-Spektroskopie als auch mit der Röntgenbeugung (XRD) ein Beitrag zur Strukturaufklärung der Kohlenstofffaserherstellung geleistet werden. Sowohl zur Bestimmung der Eigenschaften, als auch zur Strukturaufklärung der Präkursorpolymere und Kohlenstofffasern sollten unter anderem folgende Methoden hinsichtlich ihrer Eignung erforscht und überprüft werden: elektronische Mikroskopie (REM), thermogravimetrische Analysen, Rheologie, Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET).

4. Theoretischer Teil

Der Grund für die eingangs erwähnten hohen mechanischen Kennwerte von Kohlenstofffasern liegt in deren Mikrostruktur. Die damit verbundenen Eigenschaften von Carbonfasern sind abhängig von vielen Faktoren wie der Kristallinität, der molekularen Orientierung, dem Kohlenstoffanteil und der Anzahl an Defekten. Diese Merkmale können sowohl durch die Qualität der Präkursorfasern als auch durch die verwendeten Verarbeitungsmethoden kontrolliert werden. In diesem Kapitel soll zunächst auf die Struktur und den daraus folgenden besonderen Eigenschaften eingegangen werden (Kapitel 4.1). Nachfolgend wird eine kurze Beschreibung des Carbonisierungsprozesses gegeben (Kapitel 4.2), wobei anschließend auf die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden von Fasern eingegangen wird (Kapitel 4.3). Im Speziellen soll die Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen erläutert werden.

4.1 Kohlenstofffasern – Struktur und Eigenschaften

Kohlenstoff kann in verschiedenen allotropen Formen vorkommen, die sich in ihrem Bindungstyp innerhalb der Struktur und damit auch in deren chemischen und physikalischen Eigenschaften stark unterscheiden. Darunter fallen Graphit, Graphen, Diamant, Fullerene, Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNTs), Glaskohlenstoff („glassy carbon“) und amorpher Kohlenstoff.^[3 13-16]

Graphit besteht aus ebenen Schichten, die aus sp^2 -hybridisierten, hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen bestehen. Diese parallel gestapelten Schichten werden durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Senkrecht auf der Ebene stehen die π -Orbitale, die aufgrund der sp^2 -Hybridisierung von dieser ausgenommen sind. Da diese überlappen, spricht man von einer Elektronenwolke oberhalb und unterhalb der Ebene, was zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit innerhalb einer Ebene führt. Die Leitfähigkeit allerdings ist anisotrop, das heißt in alle Richtungen ungleich. Aufgrund des Aufbaus ist die Leitfähigkeit parallel zu den Schichten groß und senkrecht dazu gering. Die C-C-Einfachbindungslänge im Gerüst beträgt 0.142 nm, der Abstand zwischen den Schichten 0.335 nm.^[3] Die Schichten sind leicht zu verschieben, wodurch Graphit als weicher, schwarzer Festkörper bekannt ist.^{[3}

^{13 17]} Graphen ist eine perfekt einatomare Schicht von Graphit. Die Graphen-Ebene wird aus aromatischen Sechsringen aufgespannt und bildet ein konjugiertes π -Elektronensystem aus.

Im Diamant ist jedes C-Atom tetraedrisch angeordnet. Die Bindungen entstehen durch Überlappungen von sp^3 -Hybridorbitalen der Kohlenstoffatome. Der Abstand zwischen den einzelnen C-C-Einfachbindungen beträgt 0.155 nm und ist damit länger als im Graphit, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Bindungsebenen 0.205 nm beträgt. Durch den geringeren Abstand zwischen den Ebenen resultiert die größere Härte des Diamanten. Da alle Valenzelektronen an der sp^3 -Hybridisierung beteiligt sind, leitet Diamant den elektrischen Strom nicht.^[13 14 16 17]

Fullerene sind große Kohlenstoffmoleküle mit Hohlkugelgestalt, wobei C_{60} (Buckminsterfulleren) der bekannteste Vertreter der Fullerene ist. Das C_{60} -Fulleren hat einen Durchmesser von 0.7 nm und besteht aus 20 Sechs- und 12 Fünfringen. Wie im Graphit sind die C-Atome sp^2 -hybridisiert und die C-C-Abstände betragen 0.141 nm.^[3 13 14]

Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotube, CNT) sind ringförmig aufgebaut und bestehen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Sechsecken, wobei die Wandung aus einer aufgerollten, in sich geschlossenen Graphitschicht besteht. Beim Einbau von Defekten durch Fünf- oder Siebenringe können aus der linearen Röhre geknickte oder gekrümmte Strukturen entstehen.^[3 13 17]

Glaskohlenstoff („glassy carbon“) entsteht bei Pyrolyse vernetzter Polymere, wobei deren Netzwerk eine hohe strukturelle Ordnung im Graphitgitter verhindert. Dabei werden isotrope Materialien erhalten, in denen Knäuel bandartiger Kohlenstoffstrukturen mit wenigen graphitischen Bereichen ausgebildet werden.^[3 13 18] Diese Struktur ist in Abbildung 1 dargestellt.

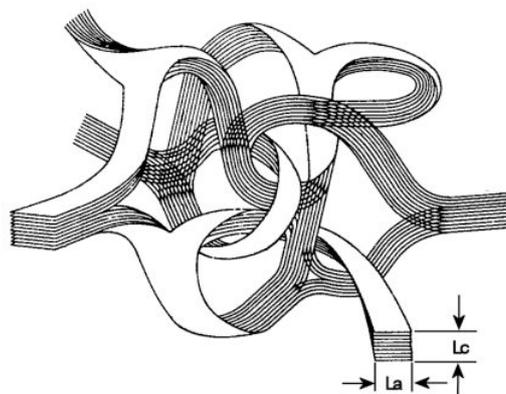


Abbildung 1. Modelldarstellung eines „glassy carbon“. L_a : Intraplanare mikrokristalline Größe, L_c : Interplanare mikrokristalline Größe.^[19]

Aufgrund der stark fehlgeordneten Graphitstruktur, in der die sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatome in Ebenen mit hexagonaler Symmetrie angeordnet sind, bricht dieses Material glasartig. Glaskohlenstoff zeichnet sich durch eine sehr geringe Dichte ρ von 1.4-1.5 g/cm³, eine Hochtemperaturbeständigkeit unter Schutzgas bis über 3000 °C, geringe thermische Ausdehnung, hohe Härte und Festigkeit aus. Die Kristallitgröße beträgt dabei < 3 nm.^[3] Außerdem weist Glaskohlenstoff eine Isotropie in den physikalischen wie chemischen Eigenschaften auf.^[3 20]

Amorpher Kohlenstoff (a-C) ist ein Kohlenstoffmaterial ohne längerreichweitige Ordnung. Dieser kann aus nahezu beliebigen sp^2/sp^3 -Hybridisierungsverhältnissen bestehen, womit die Materialeigenschaften fließend von Graphit zu Diamant übergehen. Ist der sp^3 -Hybridisierungsanteil über 70 %, wird von einem tetraedrisch amorphen Kohlenstoff (ta-C) gesprochen.^[21 22]

Die ersten Kohlenstoffäden wurden 1881 von Edison und Swan mit der von ihnen entwickelten Kohlefaserglühlampe mit Glühfäden aus pyrolysierten Bambusfasern hergestellt.^[23] Nach der Verdrängung des Kohlenstofffadens durch die Metallwendel, kam das Interesse an Carbonfasern erst in den 1950er Jahren durch die Luftfahrtindustrie wieder auf. Kohlenstofffasern und Graphitfasern werden industriell aus kohlenstoffhaltigen (>95%) Vorläuferfasern (sogenannte Präkursoren) pyrolytisch über mehrere Verfahrensschritte erhalten. Darunter verstehen sich Stabilisierung durch thermische Oxidation bei etwa 200-300 °C mit anschließender Carbonisierung bei ca. 1200 °C und Graphitisierung bis zu 3000 °C. Als Präkursoren werden je nach Herstellungsverfahren Polymerfasern, größtenteils Polyacrylnitrilfasern und Mesophasenpech (Mischung aus einer Vielzahl von Polyaromaten, z.B. aus Erdölrückständen) herangezogen. Um als geeignete Präkursorfaser zu fungieren, sind Unschmelzbarkeit während des Stabilisierungsvorgangs und eine Ausbildung der Kohlenstoffatome mit einer hohen Vorzugsrichtung parallel zur Faserachse (Anisotropie) Voraussetzung.^[24]

Bei einem hohen Graphitisierungsgrad werden die Ebenen in einer idealen Kohlenstofffaser nach der regelmäßigen Reihenfolge ABAB (hexagonal, graphitisch), welches die thermodynamisch stabilste Form von Graphit ist, gestapelt (s. Abbildung 2).

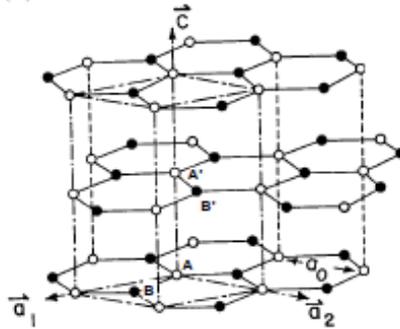


Abbildung 2. Skizze der Gitterstruktur von hexagonalem Graphit, ABAB-Stapelfolge.^[25] Mit $a_0 = 0.246 \text{ nm}$, $c = 0.671 \text{ nm}$.

Aufgrund dieser Schichtstruktur zeigen Graphit-Kristalle ein anisotropes Verhalten, wobei ein elektrischer Widerstand beobachtet werden kann, der entlang der Ebene mit $3.8 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ um ein Vielfaches kleiner als in vertikaler Richtung ($3.8 \Omega \text{ cm}^{-1}$) ist.^[15] Bei den weniger idealen Fasern werden die Ebenen ungeordneter (turbostratisch) gestapelt. Das heißt, die aufeinanderliegenden Schichten sind zwar parallel angeordnet, nehmen aber zueinander keine Vorzugsorientierung ein, sondern können ineinander verdreht oder verschoben auftreten, was zu Fehlstellen im Material führt.^[26] Warren stellte 1942 das Konzept des turbostratischen Zustands für graphitischen Kohlenstoff vor. So besteht dieser aus turbostratischen Gruppen, wobei jede Gruppe aus einer Anzahl gestapelter Graphitschichten aufgebaut ist, welche parallel und im selben Abstand zueinander gerichtet sind. Aber jede Schicht hat eine völlig zufällige Orientierung zu der normalen Schicht.^[27]

Die Vielfältigkeit der Kohlenstoffmaterialien mit entscheidenden Unterschieden ihrer chemischen wie physikalischen Beschaffenheit und Eigenschaften resultiert aus den mehr oder weniger starken Strukturabweichungen vom idealen Graphitgitter. Fehlorderungen in Carbonfasern können unter anderem Fehlstellen, die zu großen „Löchern“ in der Graphitstruktur führen, oder Stapelfehler sein. Diese Gitterdefekte führen zu vergrößerten Schichtebenenabständen, welche eigenschaftsbestimmende Parameter sind. Die Ausrichtung der graphitischen Schichtungen ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Festigkeit und Steifigkeit der Faser in Faserrichtung.^[28] Nur bei genügend hoher Ausrichtung der kristallinen Schichten zur Faserrichtung, können die bereits genannten Eigenschaften wie hohe Zugfestigkeiten und E-Moduli erzielt werden. Die Einteilung der Kohlenstofffasern erfolgt anhand ihrer mechanischen Eigenschaften (Größe des E-Moduls und der Zugfestigkeit) in hochfeste (auf Basis von Polyacrylnitril) und hochsteife (auf Pech-Basis) Fasern. Dazu gehören die

Hochmodul- und Ultrahochmodulfasern (HM, High Modulus, E-Modul 300-500 GPa, Zugfestigkeit ≈ 4 GPa; UHM, Ultra High Modulus, E-Modul > 600 GPa, Zugfestigkeit 2-3 GPa), Zwischenmodulfasern (IM, Intermediate Modulus, E-Modul ≈ 300 GPa, Zugfestigkeit 3 GPa) und die hochfesten Fasern (HT, High Tenacity, E-Modul ≈ 250 GPa, Zugfestigkeit 3.5 GPa; HST, High Strength, High Strain, E-Modul 250 GPa, Zugfestigkeit 3-4.5 GPa).^[2 29-31] Die hochfesten Carbonfasern weisen bei einem mittleren E-Modul eine hohe Festigkeit, die hochsteifen Carbonfasern bei einem besonders hohen E-Modul eine deutlich niedrigere Zugfestigkeit auf.

Die Kohlenstofffasern finden durch ihre hohe Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten ein immer weiter wachsendes Interesse. Aufgrund deren Eigenschaften lassen sich Kohlenstofffasern in zahlreichen Anwendungen, wie in der Luft- und Raumfahrttechnik, in der Automobilindustrie und im Karosseriebereich, aber auch für Sportgeräte, finden. Zudem finden sie Einsatz als Verstärkungsfasern in Verbundwerkstoffen.^[2 4-6 9 10 32] Neben diesen anisotropen Kohlenstofffasern existieren auch isotrope Formen von Carbonfasern. Diese werden als Produkt bei einer maximalen Glühbehandlungstemperatur von ca. 1600 °C erhalten.^[2] Deren Herstellung ist kostengünstiger und sie werden als Füllstoff oder Dichtungsmaterial eingesetzt, da dort weniger auf die mechanischen Festigkeiten Wert gelegt wird.

4.2 Carbonisierung und Strukturbildung

Es gibt viele unterschiedliche Typen von Kohlenstofffasern. Diese Vielfalt resultiert aus dem breiten Spektrum möglicher Ausgangsmaterialien in Kombination mit den verschiedenen Herstellungsmaßnahmen. Durch Pyrolyse organischer, verreckter Ausgangsmaterialien, die sogenannten Präkursoren, werden die Kohlenstofffasern unter Schutzgasatmosphäre hergestellt.

Der Herstellungsprozess zu Carbonfasern kann im Wesentlichen in drei Prozessstufen eingeteilt werden: Stabilisierung (Oxidation), Carbonisierung und Graphitisierung.^[2]

Die Oxidation (ca. 200-300 °C) der Präkursorfaser dient zur Härtung bzw. Stabilisierung der Fasern, damit diese in eine unschmelzbare Form für die weiteren Prozessschritte überführt werden. Neben einem hohen Kohlenstoffanteil im Material soll es außerdem über diese Präkursorfaser möglich sein die Vorzugsrichtung einzustellen und auf die Carbonfaser zu übertragen. Durch zusätzliche Verreckung werden die wenig geordneten Molekülketten entwirrt und längs zur Faserachse orientiert. Durch diese Orientierung der atomaren Faserstruktur in den Temperaturbehandlungsschritten lassen sich bei den resultierenden Carbonfasern höhere Festigkeiten und Steifigkeiten erzielen oder sogar verstärken.^[28] Bei der Carbonisierung (ca. 1000-1400 °C) werden alle Elemente außer Kohlenstoff gasförmig abgebrannt. Der dabei entstehende Gewichtsverlust ist mit einer Zunahme der Dichte und einer Verringerung des Faserdurchmessers verbunden. Die Graphitisierung spielt sich bei Temperaturbereichen von 1800-3000 °C ab und dient der Herstellung von Hochmodulfasern. Diese Behandlung führt durch vollständige Umlagerungen zu makrokristallinen Graphiten, wobei der Orientierungsgrad der graphitischen Schichten in Faserrichtung erhöht wird. Das Verrecken während diesen Temperaturen sorgt für eine bevorzugte Kristallorientierung, die zum gewünschten Bereich des E-Moduls von 330-600 GPa führen kann (s. Abbildung 3).

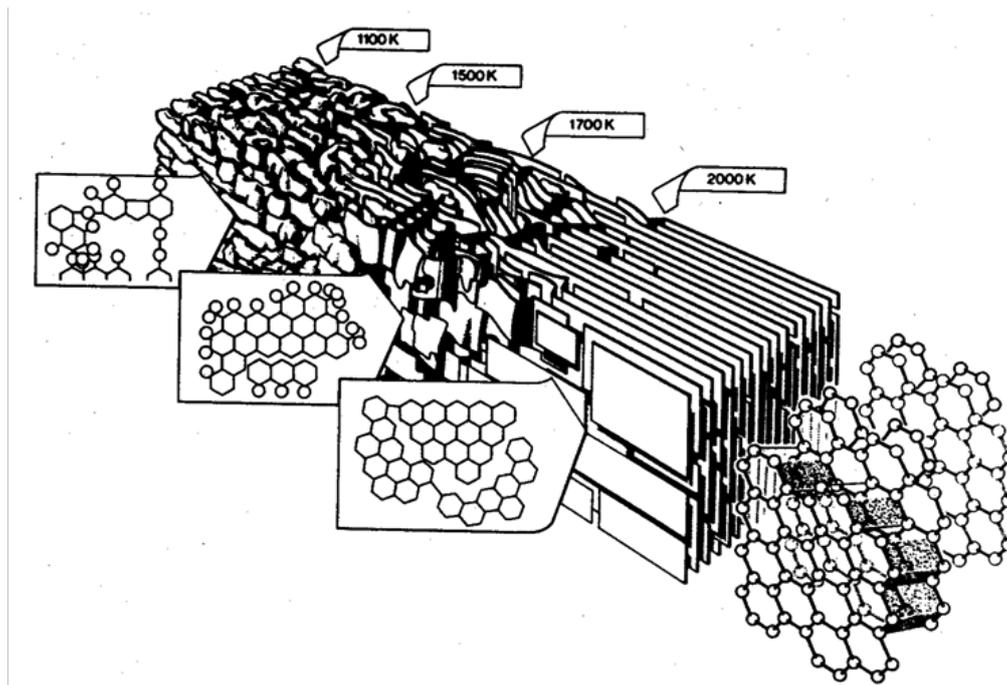


Abbildung 3. Strukturbildung von Graphit über verschiedene Temperaturbereiche.^[33]

In einer idealen Carbonfaser sollten die Graphitschichten parallel zur Faserrichtung verlaufen, was aber in der Realität schwer zu verwirklichen ist. Abweichungen von kristallinen Idealstrukturen nennt man Parakristallinität.^[34] Dies bedeutet, es herrscht eine Nahordnung, allerdings eine eingeschränkte Fernordnung. Diese Bereiche kristalliner Struktur werden von Defektstellen unterbrochen. Die Kristallinität in der Carbonfaser ist bedingt durch die Struktur der Präkursorfaser, wobei die Orientierung nach den ersten Prozessschritten der Carbo- nisierung entscheidend ist. So bestimmt diese Orientierung später den Anteil an graphiti- schem Kohlenstoff nach der Graphitisierung über 2500 °C. Wird eine carbonisierte Präkur- sorfaser mit hohem Maß orientierter Bereiche graphitisiert, so resultieren größere Anteile graphitischen Kohlenstoffs als bei Verwendung eines Präkursors, bestehend aus wenig orien- tierten Bereichen.

Eine weit verbreitete Methode um Materialien wie CNTs oder Kunststoffe (z.B. Polyethylen) widerstandsfähiger zu machen, ist die Elektronenbestrahlung.^[35-38] Dabei werden beschleu- nigte Elektronen vom bestrahlten Material absorbiert, woraufhin durch Radikalreaktionen inter- und intramolekulare Verknüpfungen entstehen. Durch diese kovalenten Vernetzungen können die Molekülketten bei Wärmezufuhr oder mechanischer Beanspruchung nicht mehr so leicht aneinander vorbeigleiten. Durch die Vernetzungsreaktion wird die Fließfähigkeit des

Materials unterbunden, was unter anderem zu einer höheren Temperaturbeständigkeit und verbesserten mechanischen Festigkeiten führt. Aus diesen Gründen wird die Vernetzung durch Elektronenbestrahlung auch zur Stabilisierung von Präkursorfasern angewendet.

.

4.3 Charakterisierungsmethoden an Kohlenstoffverbindungen

Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Artikel sind die Untersuchungen kohlenstoffhaltiger Materialien anhand verschiedener Analytikmethoden. Darunter seien im Besonderen die IR- und Raman-Spektroskopie wie auch die XRD-Diffraktometrie genannt. Die Raman- und Infrarot-Spektroskopie ergänzen sich gegenseitig in ihrem Informationsgehalt und eignen sich daher gut, um eine Substanz eindeutig zu charakterisieren. Durch die IR-Spektroskopie lassen sich Molekülrotationen und -schwingungen direkt als Absorption als Funktion der Wellenzahl messen, während über die Raman-Spektroskopie diese indirekt über Streustrahlung als Funktion der Wellenzahl gemessen werden können. Mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich Strukturuntersuchungen unternehmen, die auf der Reflexion und Interferenz der Röntgenstrahlen, mit welchen die zu untersuchende Probe bestrahlt wird, beruhen. Durch diese spektroskopischen Analysemethoden lassen sich Kenntnisse unter anderem über Materialeigenschaften wie die Zusammensetzung der Probe, deren Kristallinität und Kristallorientierung erlangen. Im Folgenden werden die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit relevanten experimentellen Methoden Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) vorgestellt. Dazu werden die jeweils zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien und der jeweilige apparative Aufbau im Wesentlichen beschrieben und dargestellt.

4.3.1 Raman-Spektroskopie

In der nachstehenden Skizze (s. Abbildung 4) wird der prinzipielle Aufbau eines Raman-Spektrometers dargestellt. Das monochromatische Licht aus der Laserlichtquelle trifft gebündelt durch die Probe und wird vom Spiegel S1 reflektiert, damit die Intensität verdoppelt wird. Die Beobachtung des Raman-Streulichts geschieht meist quer zur Durchstrahlungsrichtung und wird auf den Eintrittsspalt 1 mit der Linse fokussiert, wobei dieses vom Spiegel S2 zur Verdopplung der Intensität, reflektiert wird. Am Gitter 1 wird die Streustrahlung über mehrere Spiegel spektral zerlegt und nach Durchtritt des Gitters 2 auf den photoelektrischen Detektor projiziert. Das Raman-Spektrum wird erhalten, wenn die Intensitäten der einzelnen Linien des spektral zerlegten Raman-Streulichts gegen die Wellenzahl ν aufgetragen werden. Die Lage der Raman-Banden ist abhängig von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung des Lasers.^[39-41]

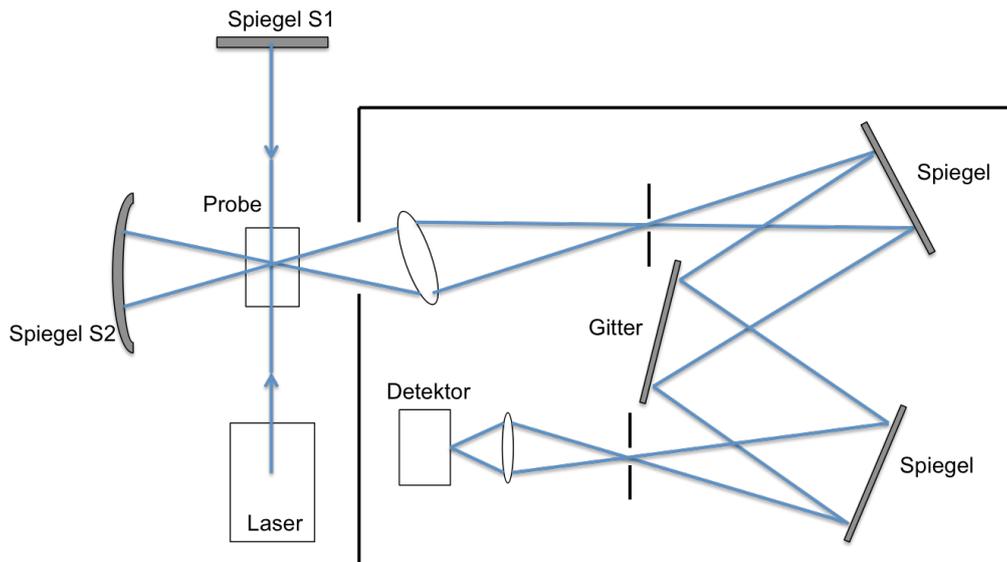


Abbildung 4. Prinzipskizze eines Raman-Spektrometers. (modifiziert nach Hesse et al. ^[41])

Der Ramaneffekt, 1923 durch den indischen Physiker C. V. Raman entdeckt, entsteht durch Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Elektronenhülle des Materials.^[42] Wird eine Probe mit einer monochromatischen Lichtquelle einer bestimmten Frequenz ν_0 angeregt, so sind physikalische Effekte der Transmission, Absorption und Streuung zu beobachten. Bei genauerer Betrachtung lassen sich neben den Anteilen, die mit der gleichen Frequenz ν_0 gestreut werden (Rayleigh-Streuung, elastisch), auch frequenzverschobene Anteile erkennen (Stokes- und Anti-Stokes-Streuung, unelastisch).^[41 43 44] Diese frequenzverschobenen Anteile sind auch als Raman-Linien bekannt. Die Stokes-Streuung ist die Energieübertragung von einem Photon auf das streuende Molekül, wobei sich dieses nach dem Streuprozess auf einem höheren Energieniveau befindet als das Photon. Demzufolge besitzt das emittierte Photon nun eine geringere Energie und Frequenz als die des anregenden Photons (längerwellig). Im Gegensatz dazu beschreibt die Anti-Stokes-Streuung die Energieübertragung des streuenden Moleküls auf das Photon. Daraufhin befindet sich das Molekül auf einem niedrigeren Energieniveau als vor dem Streuvorgang und das gestreute Photon besitzt mehr Energie und höhere Frequenz als das anregende (kürzerwellig).^[43] In Abbildung 5 sind die Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuungen dargestellt.

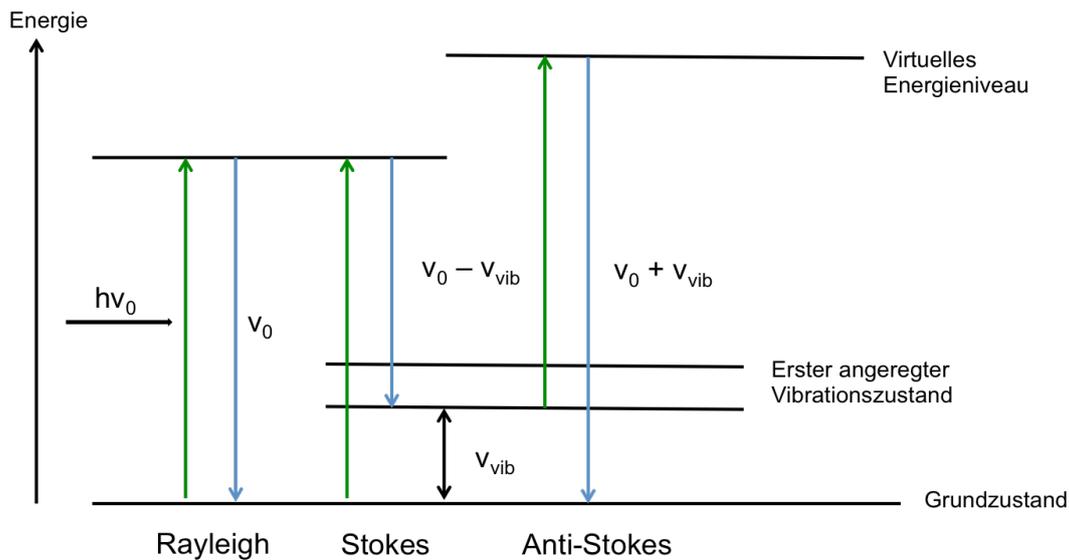


Abbildung 5. Energieschema der Rayleigh-, Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuungen.

Die Differenz der Anteile der anregenden Frequenz und der Frequenzverschobenen entsprechen den Eigenfrequenzen aus dem Schwingungs- oder Rotationsspektrum der streuenden Moleküle. Dies kann man zur Charakterisierung der Moleküle nutzen. Während bei der IR-Spektroskopie eine Änderung des Dipolmoments des Moleküls während der Schwingung erforderlich ist, muss sich beim Raman-Effekt die Polarisierbarkeit während der Schwingung verändern.^[41] Nur so können die Schwingungen Raman-aktiv sein.

Das erste Raman-Spektrum von Graphit wurde vor über 40 Jahren aufgenommen und Graphen wurde 2006 zum ersten Mal vermessen.^[45-46] In den letzten sechs Jahren gab es einen signifikanten Schritt voran zum Verständnis der Raman-Spektroskopie in Graphen, angetrieben durch neue Erkenntnisse zu Dotierungen, Kanten, Belastungen, Unordnungen, Oxidation, Hydrogenierung, chemischer Funktionalisierung, elektrischer Mobilität, thermischer Leitfähigkeit, Wechselwirkungen zwischen Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron, Magnetfeldern und Kopplungen zwischen den Schichten.^[47-101] Die Ramanstreuung an Phononen wird zum großen Teil von den Elektronen bestimmt. Verschiedenste Variationen der elektronischen Eigenschaften durch Defekte, Kanten, Dotierungen oder Magnetfelder beeinträchtigen die Positionen, Breiten und Intensitäten der Ramanbanden, womit es möglich ist die Elektronen mittels Phononen zu untersuchen.^[102]

Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen

Die Raman-Spektroskopie kann bei der Untersuchung der Allotrope von Kohlenstoff herangezogen werden, da sich die Kohlenstoffatome in ihrer Bindungseigenschaft und –position unterscheiden. Dazu zählen unter anderem Strukturanalysen an Diamant und Graphit.^[46 103-107] Durch diese Empfindlichkeit auf die Kohlenstoffmikrostruktur bezüglich Störungen der Translationssymmetrie können Veränderungen von Banden im Raman-Spektrum mit diesen Störungen korrelieren. Demzufolge können neben Kenntnissen zum Grad der herrschenden strukturellen Ordnung in dem Material auch strukturelle Parameter wie Kohärenzlängen L_a und L_c der a und c-Achsen, auch der Abstand zwischen den Schichten d_{002} berechnet werden.^[22 46 108] Die zwei dominanten Banden, die D- und G-Bande, entstehen aufgrund von Schwingungen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Die G-Bande (bei ca. 1580 cm^{-1}) entsteht durch oszillierende ebene Streckschwingungen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome in aromatischen und olefinischen Ringen und Ketten (E_{2g} -Symmetrie).^[46 104 109] Die D-Bande (bei ca. 1360 cm^{-1}) erscheint aufgrund zentrosymmetrischer Streckschwingungen (sogenannte A_{1g} „breathing“ („atmende“) Moden) in randständigen Kohlenstoff-Ringstrukturen^[109 110], welche hauptsächlich sp^3 -hybridisiert sind (s. Abbildung 6). Diese Ringe müssen nahe einer Graphenkante oder eines Defekts sein, um aktiv zu sein. Die Intensität dieser D-Bande kann als Information über die Anzahl der Abbruchkanten der Ebene herangezogen werden. Eine weitere Bande, die 2D-Bande, taucht bei allen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffmaterialien im Bereich von $2800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese ist ein Oberton 2. Ordnung der D-Bande.

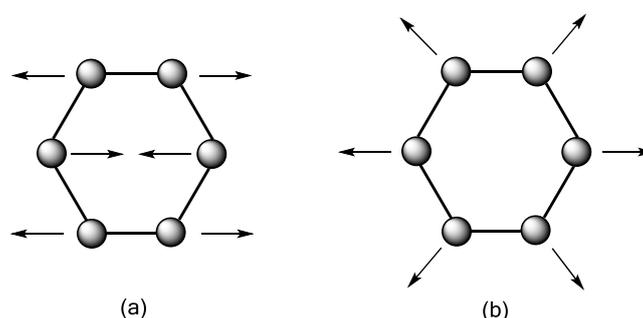


Abbildung 6. Schwingungsmoden von Kohlenstoff: (a) E_{2g} Symmetrie, G-Mode, (b) A_{1g} Symmetrie, D-Mode. (nachgestaltet nach Ferrari et al.^[109])

Zunächst soll näher auf das Raman-Spektrum von Diamant eingegangen werden, in welchem alle Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert vorliegen. Im Spektrum ist nur eine Gitterschwingung,

welche der C-C-Einfachbindung zuzuordnen ist, Raman-aktiv und erscheint im Spektralbereich erster Ordnung als scharfes Signal bei 1332 cm^{-1} .^[104 107 111-113]

Neben Diamant ist Graphit eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs. Dieser besteht aus Kohlenstoffatome in ebenen Schichten in hexagonaler Anordnung, wobei die C-Atome sp^2 -gebunden sind. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 0.335 nm .^[17] Aus den Gitterschwingungen ($2 B_{2g} + 2 E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$), welche aus der vorliegenden D_{6h}^4 Symmetriepunktgruppe resultieren, sind nur die Schwingungsmodi E_{2g} Raman-aktiv. Die Schwingungsmodi $A_{2u} + E_{1u}$ sind nur IR-aktiv und Schwingungsmodi B_{2g} nur optisch aktiv.^[106] In Abbildung 7 sind diese Schwingungsmodi im Graphit-Einkristall dargestellt.

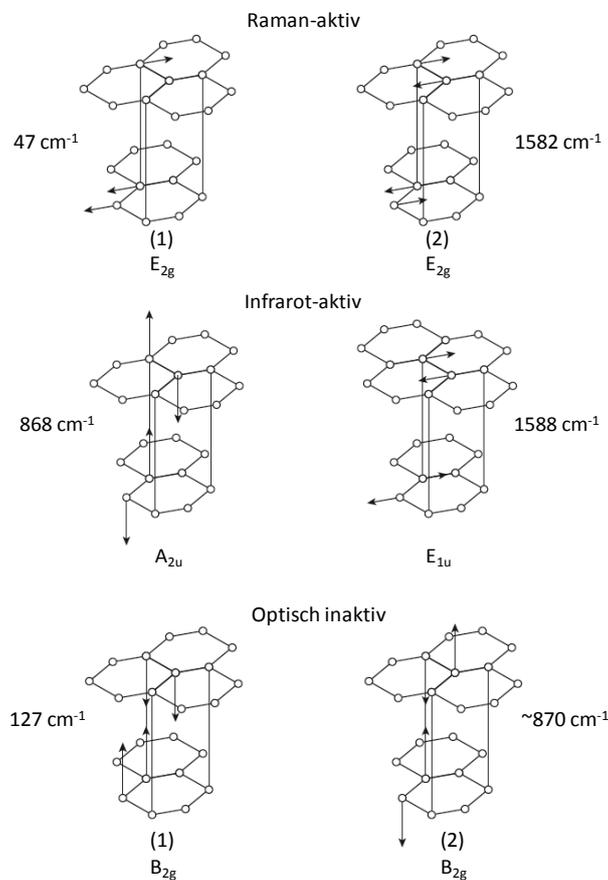


Abbildung 7. Schwingungsmodi eines Graphit-Einkristalls. (nachgestaltet nach Y. Wang et al.^[106])

Bei Verwendung eines Lasers mit der Wellenlänge von 532 nm ist im Raman-Spektrum von idealem Graphit eine intensive Bande bei 1582 cm^{-1} zu sehen, welche nach Tuinstra und Koenig als G-Bande („graphite“) bezeichnet wird. Diese wird der Gitterschwingung mit E_{2g} -Symmetrie zugeschrieben.^[46] Diese D-Mode ist in reinem Graphit oder in Graphen mit hoher

Qualität verboten, weshalb diese D-Bande nur innerhalb ungeordneter Bindungsstrukturen auftaucht.^[22 46 47 114 115] Die D-Bande erster Ordnung ist aufgrund der hohen Kristallsymmetrien in reinem Graphen nicht sichtbar.^[46] In Abbildung 8 sind die Raman-Spektren von Graphen im Vergleich zu Graphit dargestellt.

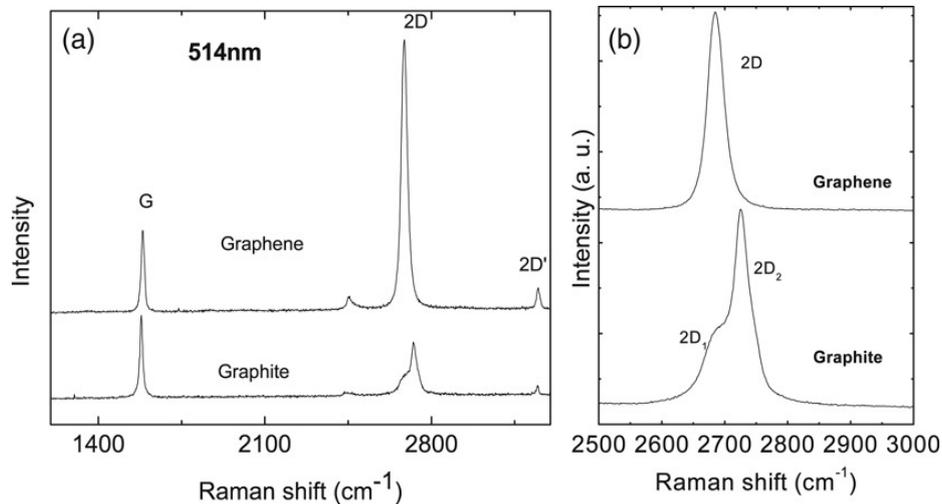


Abbildung 8. (a) Vergleich der Ramanspektren (Wellenlänge des Lasers: 514.5 nm) von Graphen mit Graphit (b) Vergleich der 2D-Banden in Graphen und Graphit.^[47]

Diese Spektren sind jeweils durch zwei dominante Banden G und 2D gekennzeichnet, wobei deutliche Unterschiede in der Bandenposition, -form und -intensität zu erkennen sind. Dies geschieht aufgrund der zusätzlichen Kräfte von Wechselwirkungen zwischen den ABAB-gestapelten Graphenschichten. So zeigt die 2D-Bande aufgrund der wachsenden Anzahl der Modi eine Aufspaltung in $2D_1$ und $2D_2$, wobei die Bande breiter, weniger intensiv und zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Die G-Bande erfährt bei Erhöhung der Schichtanzahl eine geringe Rotverschiebung.^[47 116]

Bei Graphit mit gestörter Struktur erscheint neben der G-Bande eine weitere bei 1360 cm^{-1} , welche als D-Bande („disorder“ oder „defect“) bekannt ist. Diese entspricht der Gitterschwingung mit A_{1g} -Symmetrie.^[46] Aufgrund der Oberfläche von ungeordneten graphitischen Schichten mit E_{2g} -Symmetrie ist oft zusätzlich eine Bande bei 1620 cm^{-1} als Schulter der G-Bande beobachtbar.^[45] Diese Defekt-Banden nehmen bei steigender Unordnung an Intensität im Vergleich zur G-Bandenintensität zu. Diese sp^3 -Defekte des ungeordneten Kohlenstoffmaterials entstehen meist an den Ecken der Graphitebenen im sp^2 -hybridisierten Carbonmaterial.^[117] Deren Breite und Intensität ist stark von der Präsenz der Defekte abhän-

gig.^[118 119] Eine Intensitätssteigerung hat daher eine Verringerung der strukturellen Ordnung zur Folge.^[117] Strukturelle Defekte und somit Unordnung im Carbonmaterial können unter anderem aus zwei Faktoren herrühren. Zum einen durch eingebrachte funktionelle Gruppen (z.B. sauerstoffhaltige Gruppen), zum anderen durch fehlende C-Atome im Material.^[117] Folglich sind Aussagen über den Grad der vorhandenen strukturellen Ordnung und den damit verbundenen Grad der Graphitisierung möglich.^[45 109 120] Mit steigendem Grad der Unordnung in Graphen, steigt die Ramanintensität für drei separate Banden, welche der Unordnung bedingt erscheinen, D (1350 cm^{-1}), D' (1620 cm^{-1}) und D+G (2940 cm^{-1}).^[121 122] Die Bande höherer Ordnung, die sogenannte D+G-Bande, wird durch eine Kombination aus D- und G- Moden charakteristisch für ungeordnete Graphitstrukturen. Diese Defekt-Banden sind in Abbildung 9 gezeigt.

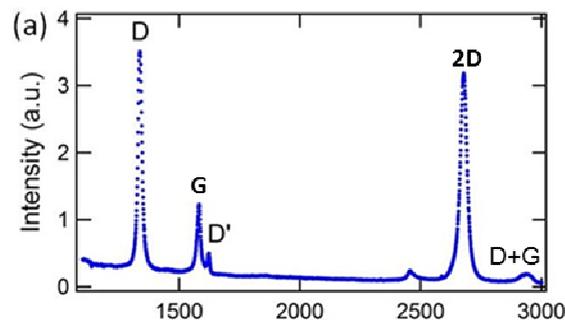


Abbildung 9. Ramanspektrum von elektronenbestrahltem Graphen, welches die typischen Banden D, D' und D+G, ausgelöst durch Unordnung, zeigt.^[116]

Durch Beobachtung der Position und Verhalten der G- und 2D-Banden kann eine Aussage über die Schichtanzahl der Probe gemacht werden. Deren Breite und Intensitäten variieren systematisch mit der strukturellen Entwicklung des Carbonmaterials, wobei diese entsprechend für die Charakterisierung herangezogen werden.^[123] Eine symmetrische und scharfe Bande bei 2710 cm^{-1} mit einer Breite von ca. 30 cm^{-1} kann als Detektor für die Monoschicht Graphen herangezogen werden, wobei Graphit die kleinste G-Bande zeigt.^[124] Je höher die Anzahl der Schichten, desto mehr verschiebt sich die G-Bande zu kleineren Wellenzahlen und desto intensiver erscheint diese.^[125] Die 2D-Bande zeigt dagegen in einer einzelnen Graphenschicht eine hohe und sehr scharfe Intensität, wobei diese in Graphen mit mehreren Schichten flacher, unsymmetrischer und zu höheren Wellenzahlen verschoben erscheint.^[102 124] Das Hinzufügen von mehreren Graphenschichten hat zur Folge, dass die 2D-Bande in mehreren überlappenden Modi aufgeteilt wird.^[45 126]

Somit soll nach Ferrari et al. für AB-geschichtetes Graphen die Schichtanzahl durch Verwendung der Bandenintensitäten I_{2D}/I_G berechnet werden können.^[45] Diese unterschiedlichen Bandenformen erlauben folglich eine Differenzierung der einzel- und mehrschichtigen Graphene (für eine Schichtdicke von weniger als 4 Schichten). Aufgrund der Unterschiede in den Bandstrukturen von ein- und zweischichtigem Graphen gibt es bei dem einschichtigen nur eine Möglichkeit für einen resonanten Zwei-Phononen-Raman-Prozess, bei dem zweischichtigen bestehen vier Möglichkeiten, die zu leicht unterschiedlichen Energien im Raman-Signal führen. So ist das Bandenintensitätsverhältnis I_{2D}/I_G für eine fehlerfreie, einzelne Graphenschicht gleich 2.^[127] So wird dieses Verhältnis, bei Abwesenheit einer D-Bande, oft als Vergleichswert herangezogen, um Aussagen über die Qualität einer fehlerfreien Probe machen zu können.

Um eindeutige Aussagen machen zu können, muss für alle Messungen dieselbe Anregungsfrequenz des Lasers verwendet werden, da die D- und 2D-Banden dispersiv sind. Das bedeutet, die Position und Form dieser Banden variiert mit verschiedenen Anregungsfrequenzen des Lasers.^[47 105 128 129] Somit sind die im weiteren Verlauf zitierten Daten aus Literaturstellen stets von der darin verwendeten Laserfrequenz abhängig und nicht als Absolutwerte anzusehen.

Wie eingangs erwähnt ist das Auftreten der D-Bande durch Defekte in der Struktur, hauptsächlich an der Randstruktur auftretend, bedingt. Kanten sind bevorzugte Seiten, an welchen funktionelle Gruppen binden. Deren elektronischen und magnetischen Eigenschaften unterscheiden sich von denen der inneren Struktur.^[130] Die Störung der Graphitstruktur kann auch aus sp^3 -Bindungen zwischen C-Atomen in der Ebene entstehen. Durch die hexagonale Struktur des Graphengitters können geordnete Kristallkanten zwei verschiedene Strukturen zeigen, „Zigzag“ und „Armchair“, welche in Abbildung 10 gezeigt sind.^[102 131 132]

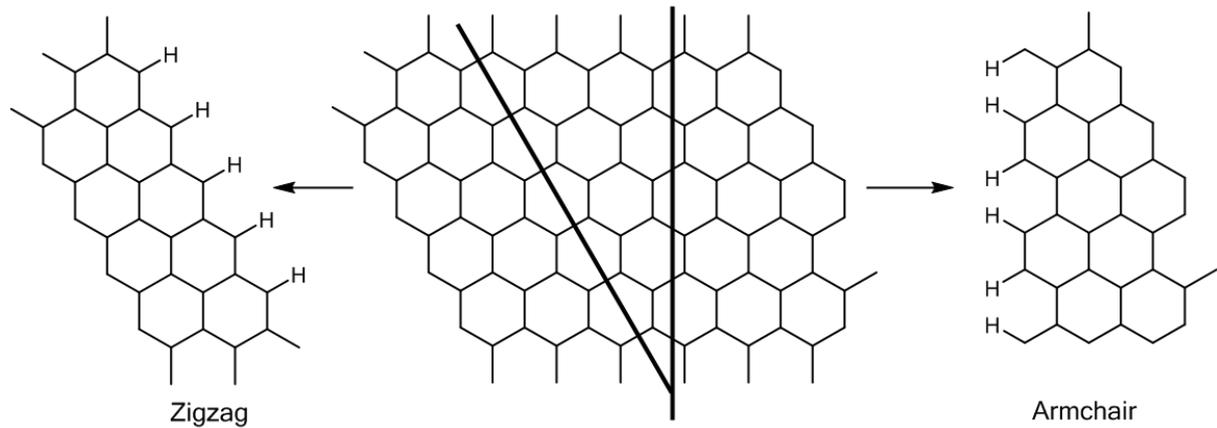


Abbildung 10. Darstellung der „Zigzag“- und „Armchair“-Kanten in einer Graphenschicht.

Nur die Kanten der „Armchair“-Struktur sind fähig, elastische Ladungsträgerstreuung auszusenden, welche verantwortlich für das Auftreten der D-Bande sind. Eine perfekte Kante der „Zigzag“-Struktur kann nicht zur D-Bande beitragen.^[58 60 133] Die Kanten können als erweiterte Defekte gesehen werden, welche die Translationssymmetrie brechen.^[102] Die G-Bande kann auch, obwohl diese aus der inneren Strukturordnung resultiert, durch nahe Ecken oder Kanten abgeändert werden.^[102]

Ein Weg um die Größe der Kristalle L_a anhand der Ramanspektren zu berechnen, ist die Verwendung der Knights Formel nach Tuinstra und Koenig,^[46 104 128 134]

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (1)$$

wobei I_D/I_G das Verhältnis der Bandenintensitäten, berechnet aus den Ramanspektren, ist. Für $\lambda = 515.5 \text{ nm}$ wird $C(515.5 \text{ nm}) \approx 4.4 \text{ nm}$ angenommen. Diese Gleichung findet bei mikro- und nanokristalline graphitähnliche Cluster der Größe $L > 20 \text{ \AA}$ Anwendung und kann herangezogen werden, wenn der (100) Reflex in XRD-Spektren nicht verwendbar ist. Diese Gleichung wurde in dieser Arbeit zur Berechnung von L_a übernommen.

Ist allerdings $L < 20 \text{ \AA}$ so wird diese Gleichung nach Ferrari und Robertson gültig,^[109]

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (2)$$

Neben dieser empirischen Beziehung können weitere nötige strukturelle Parameter (Halbwertsbreite FWHM (full width at half maximum), Intensitätsverhältnis I_D/I_G , Flächenverhältnis A_D/A_G) aus den Raman-Spektren berechnet werden, die zur Strukturaufklärung beitragen.

Die Ramanspektroskopie kann zur Unterscheidung von sp^2 - und sp^3 -hybridisierten kohlenstoffhaltigen Materialien (wie Graphit, Graphen, Fullerene und Carbon Nanotubes) herangezogen werden, da die entsprechenden Ramansignale von Diamant (sp^3) und Graphit (sp^2) separiert auftreten (1350 cm^{-1} und 1580 cm^{-1}). Allerdings werden die Schwingungen, welche durch sp^3 -hybridisierte C-Atome hervorgerufen werden, durch den größeren Wirkungsquerschnitt der Bindungen sp^2 -hybridisierter C-Atome überdeckt, wenn die Raman-Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich genutzt wird.^[109] Demzufolge erscheinen im Spektrum lediglich die Moden, die aufgrund von sp^2 -Konfigurationen entstehen. Dafür finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze, wobei die sich bei Unordnung überlappenden Banden in Regressionskurven nach Lorentz- und Gauß-Funktionen zerlegt werden. Eine aktuelle Methode nach Sadezky et al. ist eine 5-Banden-Regression zur Spektrenanpassung.^[135] Dabei werden Banden, welche nach Sadezky et al. als G-, D1-, D2- und D4-Banden bezeichnet werden, nach der Lorentzfunktion beschrieben und die D3-Bande nach der Gaußfunktion. Nach Sadezky et al. werden die D1- und D2-Banden ungeordneten, graphitischen Schichten an den Kanten und der Oberfläche zugeordnet. Die meist schwache D4-Bande wird sp^2 - sp^3 Bindungen oder C-C und C=C-Polyenstrukturen zugeteilt.^[135] Die D3-Bande kann in Verbindung mit amorphem (sp^3) Kohlenstoff gebracht werden.^[104 135 136] So kann anhand der Intensität der D3-Bande Aufschluss über den Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gegeben werden.

4.3.2 Röntgenstreuung (XRD)

Die Röntgenbeugung ist eine hilfreiche Methode zur Strukturaufklärung von Materialien. Speziell für Kohlenstoffmaterialien können Veränderungen im Grad der Kristallinität untersucht und Kristallitgrößen wie auch Schichtebenenabstände berechnet werden.^[137]

Die Röntgenstrahlung ist eine hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen von 0.01 bis 10 nm und Energien von 100 eV bis 250 keV.^[138 139] Diese Röntgenstrahlung ist definiert als kurzwellige, elektromagnetische Strahlung, welche durch Bremsstrahlung hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge in den inneren Orbitalen der Atome entsteht. Die physikalische Grundlage der Röntgenstrukturanalyse ist die Beugung dieser kurzwelligen Röntgenstrahlung an den regelmäßig angeordneten Netzebenen. Als Netzebenen werden parallel angeordnete Atome oder Moleküle bezeichnet. Die Atomabstände in Kristallgittern liegen in der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlung. Kristalle, die ein drei-

dimensionales Gitter aus Atomen oder Molekülen darstellen, wirken dadurch auf die Röntgenstrahlung wie eine Vielzahl von in parallelen Ebenen angeordneten Beugungsgittern.^[140] In Abbildung 11 wird die Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die Netzebenen in einer durch den Beugungswinkel Θ gegebenen Orientierung durch den einfallenden Röntgenstrahl S_0 befinden müssen, damit Beugung auftreten kann.

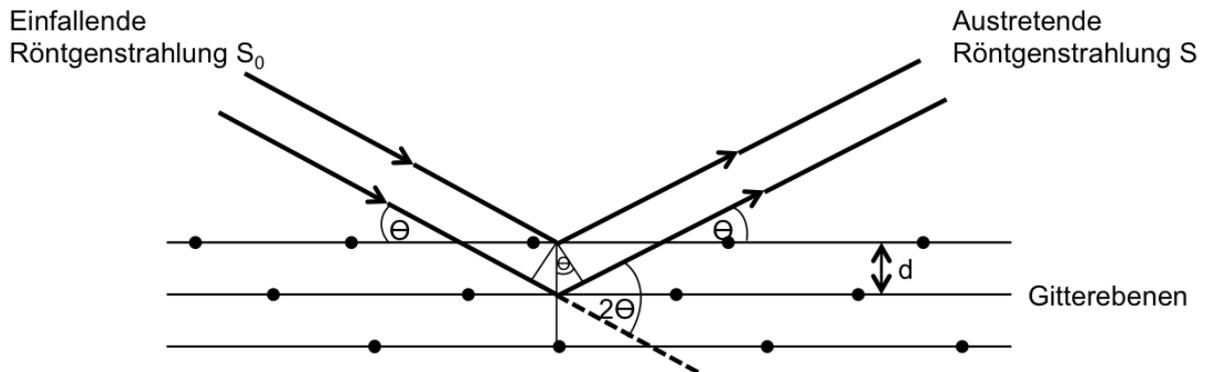


Abbildung 11. Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen eines Kristallgitters.

Damit es nicht zur Auslöschung der Strahlung durch Interferenz kommt, muss die Wegdifferenz der an benachbarten Netzebenen reflektierter Röntgenstrahlung ein Vielfaches der Wellenlänge λ betragen. Nur so kommt es zur konstruktiven Interferenz, welche die Bedingung der Gleichung nach Bragg erfüllen,^[141]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

wobei λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, n Ordnung der konstruktiven Interferenz (eine natürliche Zahl), d der Abstand der Netzebenen und Θ der Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft, entspricht. Es gibt demnach für jede Netzebenschar nur bestimmte Winkel, sogenannte Bragg-Winkel, unter welchen Reflexion stattfindet.

Im Messungsverlauf wird der Winkel Θ , in welchem der Röntgenstrahl auf die Probe treffen soll, kontinuierlich geändert. Abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und dem Abtastwinkel wird ein bestimmter Bereich von Gitterabständen abgesannt. Im erzeugten Diffraktogramm wird die Intensität der von der Probe reflektierten Strahlung gegen den Abtastwinkel (2Θ -Winkel zwischen Einfallsstrahl und Detektor) aufgetragen. Das

entstehende Beugungsmuster wird auf einem Detektor sichtbar. Bei einer Probe mit isotroper Anordnung der Kristalle liegen diese statistisch ungeordnet vor. Dadurch bilden sich konzentrische Kreise um den Primärstrahl aus, welche Debye-Scherrer-Ringe genannt werden. Bei einer anisotropen Probe weisen die Kristalle eine Vorzugsrichtung auf, wodurch aufgrund der Orientierung Sicheln auf den Beugungsbildern zu sehen sind.^[142 143]

Für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Messung erhaltenen 2D-Beugungsbildes wird die Braggsche Gleichung als zugrunde liegende mathematische Beziehung herangezogen. Die Bragg-Gleichung wird zur Bestimmung des Abstands der Schichten d verwendet,^[144-147]

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4)$$

wobei für die Röntgenwellenlänge $\lambda = 0.154$ nm (für Cu-K_{alpha} Strahlung), für θ der Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft (in radians), angenommen wird.

Die Scherrer-Gleichung wird zur Bestimmung der Kristallitgröße L_a und L_c verwendet,

$$L_a (L_c) = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

wobei für L_c der (002) Reflex bei $2\theta = 26^\circ$, für B die Halbwertsbreite FWHM (in radians), für die Scherrer-Konstante $k = 0.94$ angenommen wird. Für L_a wird der (100) Reflex bei $2\theta = 44^\circ$ mit $k = 1.84$ angenommen.^[137 144 145] Die Anzahl der aromatischen Schichten N im Material kann mittels der Formel

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (6)$$

berechnet werden.^[148]

Die Röntgenstreuung kann in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden, wobei dabei der Streuwinkelbereich unterschieden wird. Mit der Kleinwinkelstreuung (SAXS, engl. small angle X-ray scattering) kann die Streuintensität in einem Streuwinkelbereich von $2\theta < 5^\circ$ untersucht werden, während bei der Weitwinkelstreuung (WAXS, engl. wide angle X-ray scattering) ein Streuwinkelbereich von $2\theta \geq 5^\circ$ detektiert werden kann. Bei Betrachtung der Bragg-Gleichung ist erkennbar, dass bei kleinen Einstrahlwinkeln (SAXS) große Gitterabstände (< 50 nm) gemessen werden können. Demzufolge wird für die Aufnahme kleiner Gitterabstände (< 5 nm) die WAXS-Röntgenstreuung mit großen Einstrahlwinkeln herangezogen.^[149]

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diskutiert. Dabei werden zunächst die einzelnen Präkursorpolymere für Carbonfasern vorgestellt (Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Nach der Untersuchung der Polymerschmelzen und Spinnlösungen (Kapitel 5.1.3) erfolgt das Verspinnen dieser zu Fasern über unterschiedliche Spinnmethoden (Kapitel 5.2.1.1, 5.2.2.1 und 5.2.3.1). Daraufhin werden Untersuchungen zur Stabilisierung der Präkursorfasern, die Herstellung der Carbonfasern und deren Strukturentwicklungen erläutert (Kapitel 5.2.1.2, 5.2.2.2 und 5.2.3.2). Zuletzt erfolgt eine Gegenüberstellung aller dargestellten Präkursor- sowie Carbonfasern (Kapitel 5.3).

5.1 Darstellung und Untersuchung von Präkursorpolymeren

Im Folgenden sollen die olefinischen und epoxidierten Präkursorpolymere, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, diskutiert werden. Des Weiteren werden diese auf ihre strukturoviskosen Eigenschaften untersucht.

5.1.1 Olefinbasierte Präkursorpolymere

Für die Carbonfaserherstellung werden als gängige Präkursoren Polymere (wie Polyacrylnitril, Zellulose, Lignin) eingesetzt, die neben dem Kohlenstoff auch Heteroatome, wie Stickstoff oder Sauerstoff, enthalten. Das Augenmerk dieser Arbeit liegt hierbei unter anderem auf der Synthese olefinischer Präkursorpolymere, die ausschließlich aus Kohlenwasserstoffatomen aufgebaut sind. Ziel war es, die Kohlenstoffausbeute in den Carbonfasern nach dem Carbonisierungsschritt zu erhöhen. Der Einsatz von Polymeren mit reaktiven Doppelbindungen sollte eine spätere Oxidation und Vernetzung zur Stabilisierung ermöglichen. Um dem Zielgerüst der Kohlenstofffaser näherzukommen, welches aus annelierten 6-Ringen besteht, wurden unter anderem Polymere verwendet, welche aus zyklischen Wiederholungseinheiten aufgebaut sind. Um diese Kriterien zu erfüllen, wurden hierfür Polymere aus 1,3-Cyclohexadien (**M1**) synthetisiert.

Ein weiterer wichtiger Präkursor für Carbonfasern ist das Polyethylen. Die bekannten Vertreter sind PE-LD (low density), PE-LLD (linear low density) und PE-HD (high density). Je nachdem ob und wieviele Verzweigungen das Makromolekül aufweist, variieren die physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Kristallinität des Polyethylens. Diese sind abhängig vom

Herstellungsverfahren. Sowohl bei der Herstellung des PE-LD über das Hochdruckverfahren mittels radikalischer Polymerisation, als auch bei der Herstellung des PE-HD über das Niederdruckverfahren mittels Ziegler-Natta-Polymerisation sind Verzweigungen verschiedener Längen relevant.^[13 150] Um eine möglichst kompakte und dichte Stapelung von Graphenschichten zu gewährleisten, wurden lineare Polymere mit Doppelbindungen verwendet. So wurden mittels Ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) von *cis*-Cycloocten (**M3**) und 1,5-Cyclooctadien (**M4**) lineare Polymere ohne Verzweigungen synthetisiert, welche aufgrund der reaktiven Doppelbindungen für die späteren Oxidationen zugänglich waren.

Verwendung von 1,3-Cyclohexadien (M1)

Laut Literatur können bei der Polymerisation des Monomers 1,3-Cyclohexadien (**M1**) unter Verwendung und Variation des Initiatorsystems Alkylolithium/Amin unterschiedliche Wiederholungseinheiten in den resultierenden Polymeren realisiert werden.^[151-153] Bei der Verwendung von *n*-BuLi/TMEDA (1/1.25) als Initiator war es möglich, Poly(1,3-cyclohexadien) mit etwa gleich großem Anteil (48/52) an Wiederholungseinheiten aus 1,4-Cyclohex-2-enylen und 1,2-Cyclohex-3-enylen zu synthetisieren. Alternativ können auch Polymere erhalten werden, die ausschließlich aus 1,4-verknüpften Wiederholungseinheiten aufgebaut sind. Dies konnte mit dem Initiatorsystem *t*-BuLi/DABCO (1/1.25) erreicht werden.^[151]

Um für den Schmelzspinnprozess geeignete Polymere zu finden, müssen diese einen für den Prozess geeigneten Schmelzpunkt T_m und ein hohes Molekulargewicht M_n aufweisen. Mittels DSC- und Rheologiemessungen (s. Anhang Abbildung 77) konnte für Poly(1,3-cyclohexadien) (**P0**) kein Schmelzpunkt T_m ermittelt werden. Da dieser über dem Zersetzungspunkt liegt, welcher laut TGA-Messung (s. Anhang Abbildung 78) bei ca. 300 °C zu beobachten ist, musste eine Lösung gefunden werden, um dieses Polymer schmelzbar zu machen. Eine Erhöhung des Molekulargewichts ohne starke Verbreiterung des PDIs ist nicht möglich.^[154] Deshalb sollte ein Blockcopolymer synthetisiert werden, wobei ein kleiner Blockanteil aus dem niedrigschmelzenden ϵ -Caprolacton (**M2**) eine unterstützende Wirkung beim Schmelzvorgang des zweiten Blocks aus Poly(1,3-cyclohexadien) haben sollte. Diese Herabsetzung des Schmelzpunktes sollte dazu führen, dass das Blockcopolymer und die daraus gesponnenen Fasern für weitere Prozesse einsetzbar gemacht werden können. Der Blockanteil an Poly(ϵ -caprolacton) sollte dabei so gering wie möglich sein, daher wurde ein Anteil von 5 Mol-% an Poly(ϵ -caprolacton) eingebaut, um das gesamte Blockcopolymer schmelzbar zu machen.

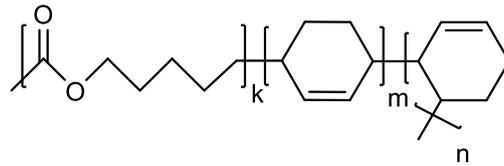
Über anionische Polymerisationen wurden zwei verschiedene Blockcopolymere hergestellt; Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton), bestehend aus 48% 1,4-verknüpften 1,4-Cyclohex-2-enylen Einheiten (**P1**) (Abbildung 12) und das lineare Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) mit einem Anteil von >98% 1,4-verknüpften Einheiten (**P2**) (Abbildung 12). In Tabelle 1 sind die Polymere Poly(1,3-cyclohexadien) **P0**, Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) (48/52) **P1** und Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) (98/2) **P2** mit deren physikalischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 1. Überblick der synthetisierten Polymere P0, P1 und P2.

Bezeichnung	M_n (exp.) [g/mol] ^a	PDI ^a	1,4-/1,2 ^b	T_g [°C] ^c	T_m [°C] ^c
P0	15 000	1.2	48/52	/	/
P1	11 000	1.6	48/52	142.8	/
P2	17 000	1.6	98/2	77.3	/

^a GPC-Messungen wurden gegen Polystyrol (PS) als Standard gemessen. Die dafür verwendeten Lösungsmittel waren THF oder Chloroform. Die aufgeführten Werte wurden mit dem RI-Detektor bestimmt. ^b Bestimmung der Zusammensetzung durch H-H COSY-NMR. ^c Zur Bestimmung des Schmelz- und Glaspunktes wurden die DSC-Werte der zweiten Heizrate herangezogen.

Die jeweilige Polymerzusammensetzung wurde mit der Methode H-H COSY NMR nach I. Natori et al. bestimmt (s. Anhang Abbildung 79 und Abbildung 80).^[151 155] Die Berechnungen des eingebauten ϵ -Caprolactonanteils anhand der ¹H-NMR-Spektren in Abbildung 81 und Abbildung 83 (s. Anhang) wiesen nur einen Anteil von 2 Mol-% Poly(ϵ -caprolacton) in den jeweiligen Polymeren **P1** und **P2** auf. Dieser Anteil wurde aus dem Verhältnis der Integrale der olefinischen Protonen von Polymer **P1** oder **P2** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.9-5.3$ ppm und der Protonen aus der Poly(ϵ -caprolacton) stammenden OCH₂-Gruppe bei $\delta = 4.1$ ppm errechnet. Demnach wurden nun beide Polymertypen **P1** und **P2** mit einem Anteil von 2 Mol-% an Poly(ϵ -caprolacton) verwendet, die einen geeigneten Schmelzbereich aufwiesen.



P1: $k = 2$ Mol-% von $(m+n)$, $m = 0.48$, $n = 0.52$

P2: $k = 2$ Mol-% von $(m+n)$, $m = 0.99$, $n = 0.01$

Abbildung 12. Strukturen der unterschiedlich aufgebauten Blockcopolymeren Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ε-caprolacton) **P1** und **P2**.

DSC-Messungen von Polymer **P1** (s. Anhang Abbildung 99) zeigten einen Glaspunkt T_g bei 142.8 °C ($\Delta c_p = 0.22\text{ J/g}$). Die endotherme Stufe bei 142.8 °C kann als T_g des Poly(1,3-cyclohexadiens)-Blocks zugewiesen werden. In Abbildung 100 (s. Anhang) ist im DSC-Spektrum von **P2** der T_g bei 77.3 °C ($\Delta c_p = 0.23\text{ J/g}$) zu sehen. Die Bereiche der beiden Glaspunkte der jeweiligen Polymere **P1** und **P2** stimmen mit den Werten aus der Literatur überein.^[152] Anhand der DSC-Spektren beider Polymere war es nicht möglich einen Schmelzpunkt T_m zuzuweisen. Der Schmelzbereich von Homo-Poly(ε-caprolacton) befindet sich laut Literatur zwischen 58 und 63 °C .^[156 157] Zur Ermittlung der für den Schmelzspinnprozess geeigneten Schmelzbereich sollen rheologische Messungen (siehe Kapitel 5.1.3) dienen.

Verwendung von *cis*-Cycloocten (**M3**) und 1,5-Cyclooctadien (**M4**)

Es wurden lineare Polymere mit Doppelbindungen, einerseits aus *cis*-Cycloocten (**P3**), andererseits aus 1,5-Cyclooctadien (**P4**) synthetisiert. Für einen besseren Überblick werden die Polymere Poly(cycloocten) **P3** und Poly(1,5-cyclooctadien) **P4**, sowie die daraus gewonnenen epoxidhaltigen Polymere **EP3** und **EP4** (welche im folgenden Kapitel 5.2 behandelt werden) in Abbildung 13 mit ihren jeweiligen Bezeichnungen und physikalischen Eigenschaften tabellarisch (s. Tabelle 2) dargestellt.

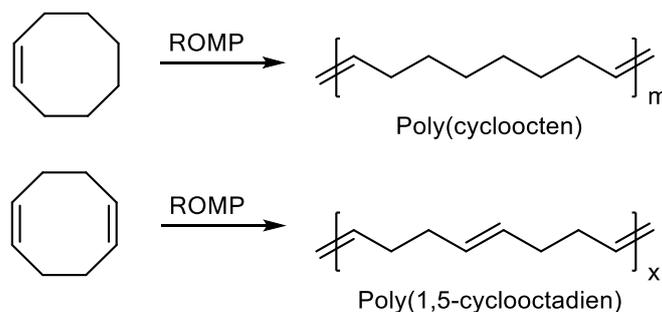


Abbildung 13. Ringöffnende Metathese-Polymerisation von *cis*-Cycloocten und 1,5-Cyclooctadien.

Tabelle 2. Überblick der synthetisierten olefinischen und epoxidhaltigen Polymere P3, P4, EP3 und EP4.

Bezeichnung	M _n (exp.) [g/mol] ^a	PDI ^a	T _m [°C] ^b	Bezeichnung	M _n (exp.) [g/mol] ^a	PDI ^a	T _m [°C] ^b
P3#1 ohne CTA	92 000	2.0	47.8	EP3#1	20 000	2.8	71.1
P3#2 mit CTA	90 000	1.9	31.0	EP3#2	/	/	/
P3#3 mit CTA	27 000	1.6	28.1	EP3#3	20 000	1.7	/
P3#4 ohne CTA	250 000	1.4	/				
P3#5 ohne CTA	175 000	1.5	/				
P4#1 ohne CTA	47 000	2.1	/	EP4#1	/	/	/
P4#2 ohne CTA	27 000	1.8	/	EP4#2	/	/	/

^a GPC-Messungen wurden gegen Polystyrol (PS) als Standard gemessen. Die dafür verwendeten Lösungsmittel waren THF oder Chloroform. Die aufgeführten Werte wurden mit dem RI-Detektor bestimmt. ^b Zur Bestimmung des Schmelz- und Glaspunktes wurden die Werte der zweiten Heizrate herangezogen.

Nach der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation des Monomers *cis*-Cycloocten (**M3**) liegt das lineare Poly(cycloocten) **P3** mit je einer reaktiven Doppelbindung pro Wiederholungseinheit vor (s. Abbildung 13). Es wurden mehrere Polymere aus *cis*-Cycloocten mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert, deren Bezeichnungen der Tabelle 2 entnommen werden können. Einige Ringöffnende Metathese-Polymerisationen wurden mit einem Chain-Transfer-Agent (CTA) durchgeführt, wofür *cis*-4-Octen verwendet wurde. Auf diese Weise kann das Molekulargewicht des Polymers signifikant reduziert werden, wobei mehr als 50% des notwendigen Initiators bei Standardbedingungen einer CTA-freien Polymerisation eingespart werden kann. Demzufolge ist diese Methode kostengünstiger als eine Mengenerhöhung des eingesetzten Katalysators, um das Molekulargewicht zu verringern.^[158] Poly(1,5-cyclooctadien) **P4** wurde durch Ringöffnende Metathese-Polymerisation von 1,5-Cyclooctadien (**M4**) mit zwei reaktiven Doppelbindungen pro Wiederholungseinheit erhalten (s. Abbildung 13).

Poly(cycloocten) **P3#1 ohne CTA** zeigt ein Molekulargewicht M_n von 92 000 g/mol und einen PDI von 2.0. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **P3#1 ohne CTA** (s. Anhang Abbildung 85) sind im Tieffeldbereich bei $\delta = 5.45$ bis 5.29 ppm die olefinischen Protonen zu sehen, wobei 20% *cis*-Konfiguration der Doppelbindungen berechnet werden konnte. Im Bereich von $\delta = 2.05$ -1.21 ppm sind dagegen die aliphatischen Protonen erkennbar. DSC-Messungen des Polymers **P3#1 ohne CTA** (s. Anhang Abbildung 101) ergaben einen Schmelzpunkt T_m bei 47.8 °C ($\Delta H=38.6$ J/g).

Bei **P3**, welches mit einem CTA, bei gleichbleibendem Molekulargewicht mit $M_n = 90\,000$ g/mol, PDI = 1.9, synthetisiert wurde (**P3#2 mit CTA**), sind keine nennenswerten Unterschiede, außer einem etwas niedrigeren T_m bei 31.0 °C ($\Delta H=37.6$ J/g) (s. Anhang Abbildung 103) ersichtlich. DSC-Messungen des dritten Polymers **P3#3 mit CTA** mit $M_n = 27\,000$ g/mol, PDI = 1.6 zeigen einen noch niedrigeren T_m bei 28.1 °C ($\Delta H=35.1$ J/g).

P3#4 ohne CTA und **P3#5 ohne CTA** zeigten aufgrund des hohen Molekulargewichts kein Schmelzvermögen mehr.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Poly(1,5-cyclooctadiens) **P4#1 ohne CTA** (s. Anhang Abbildung 89) sind sowohl Signale bei der chemischen Verschiebung $\delta = 5.51$ -5.32 ppm zu sehen, welche den olefinischen Protonen zugeordnet werden können, als auch Signale bei $\delta = 2.16$ -1.94 ppm, die den aliphatischen Protonen zugewiesen werden können. Die DSC-Messungen ergaben bei beiden Polymeren **P4#1 ohne CTA** und **P4#2 ohne CTA** keinen Schmelzpunkt T_m oder Glaspunkt T_g .

5.1.2 Epoxidhaltige Präkursorpolymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Polymeren mit Doppelbindungen, auch die daraus epoxidierten Polymere als Präkursorpolymere untersucht und verwendet. An diesem liegen nun die jeweiligen Doppelbindungen epoxidiert vor. Somit resultieren nach der Epoxidierung von **P3** und **P4** die Polymere **EP3** und **EP4** (siehe Abbildung 14), deren Bezeichnungen und physikalischen Eigenschaften in Tabelle 2 (Kapitel 5.1.1) dargestellt sind.

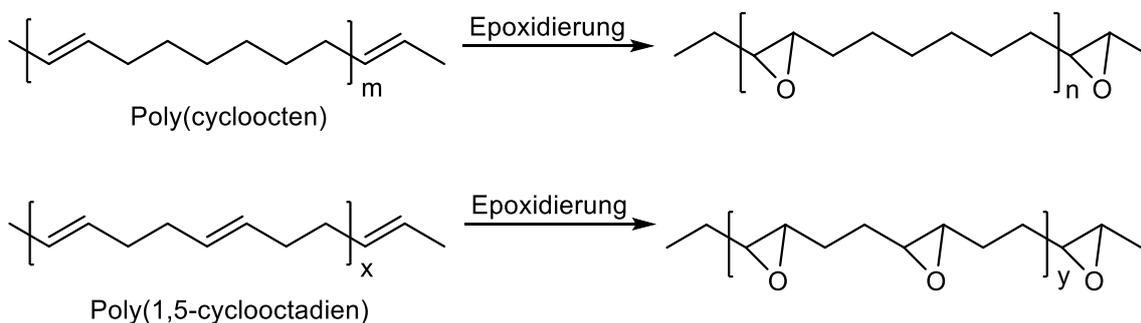


Abbildung 14. Epoxidierung der Polymere Poly(cycloocten) **P3** zu **EP3** und Poly(1,5-cyclooctadien) **P4** zu **EP4**.

Diese epoxidierten Polymere **EP3** und **EP4** fungieren als voroxidierte Präkursorpolymere, welche bereits eine Stabilität gegenüber den Oxidations- und Carbonisierungstemperaturen aufweisen sollen. Die Idee dieser Voroxidation soll den Schritt der Faserstabilisierung bezüglich der thermischen Oxidation und Bestrahlung nach dem Spinnvorgang überflüssig machen oder stark verkürzen. Bei Poly(cycloocten) **P3** steht eine, bei Poly(1,5-cyclooctadien) **P4** stehen zwei Doppelbindungen für die Epoxidierung zur Verfügung. Aus dieser doppelten Menge an Epoxidgruppen pro Wiederholungseinheit bei **EP4** könnte womöglich ein noch höher stabilisiertes und damit geeigneteres Polymer resultieren.

Zuerst wurde das Polymer **P3#1 ohne CTA** mit einem Molekulargewicht M_n von 92 000 g/mol vollständig zu **EP3#1** mit einem Molekulargewicht M_n von 20 000 g/mol epoxidiert. Es scheint, eine 100%ige Epoxidierung ist nur auf Kosten des Molekulargewichts erreichbar. Nach H. Ahrenberg hat die Epoxidierung beim Einsatz mit einem 1:1-Verhältnis (Poly[(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)] : mcpba) keinen Einfluss auf das Molekulargewicht, wobei allerdings keine 100%ige Epoxidierung erzielt werden konnte. Erst

bei einem Einsatz von Verhältnis 1:3 konnte eine vollständige Epoxidierung erreicht werden. Allerdings ließ sich dies nur auf Kosten einer Halbierung des Molekulargewichts ermöglichen.^[159] In der vorliegenden Arbeit konnte bei einem 1:1.5 Verhältnis (Doppelbindung pro Wiederholungseinheit : mcpba) eine Epoxidierung von 100% erzielt werden, wodurch das Molekulargewicht von 92 000 auf 20 000 g/mol reduziert wurde.

Im ¹H-NMR Spektrum des daraus resultierenden Polymers **EP3#1** mit dem Molekulargewicht M_n von 20 000 g/mol, PDI = 2.8 (s. Anhang Abbildung 91) kann ein Verschwinden der Signale der =CH- und =CH₂-Gruppen bei δ = 5.45 bis 5.29 ppm beobachtet werden. Stattdessen sind nun die zu erwartenden Protonen benachbart zum Epoxid-Sauerstoff im Bereich von δ = 2.96-2.59 ppm sichtbar. Die spezifischen Schwingungsbanden der Epoxide im **EP3#1** sind auch im IR-Spektrum in Abbildung 96 (s. Anhang) sichtbar. Diese charakteristischen Signale der Epoxidgruppen erscheinen bei 1720, 1254 und 881 cm⁻¹, wobei die spezifischen Schwingungen der olefinischen Gruppen im Bereich bei 3000 und 965 cm⁻¹ verschwunden sind. Anhand dieser Befunde kann angenommen werden, dass eine 100%ige Epoxidierung stattfand. DSC-Messungen von Polymer **EP3#1** zeigen einen Schmelzpunkt T_m bei 71.1 °C ($\Delta H=20.2$ J/g). Es wurden die epoxidierten Polymere **EP3#2** und **EP3#3** (M_n = 20 000 g/mol, PDI = 1.7), aus **P3#2 mit CTA** (M_n = 90 000 g/mol, PDI 1.9) und **P3#3 mit CTA** (M_n = 27 000 g/mol, PDI = 1.6), hergestellt. Die DSC-Messungen von Polymer **EP3#2** zeigen einen T_m bei 57.8 °C ($\Delta H=18.5$ J/g) (s. Anhang Abbildung 104). GPC-Messungen zur Ermittlung des Molekulargewichts waren aufgrund der Unlöslichkeit nicht möglich. DSC-Messungen von Polymer **EP3#3** mit M_n = 20 000 g/mol, PDI = 1.7 weisen einen T_m bei 38.6 °C ($\Delta H=16.4$ J/g) auf (s. Anhang Abbildung 105).

Zusammengefasst sind die Polymere **P3**, welche ohne CTA synthetisiert wurden, nur bis zu einem bestimmten Molekulargewicht schmelzbar. So wies **P3#1 ohne CTA** mit einem Molekulargewicht von 92 000 g/mol bei 48 °C einen Schmelzpunkt T_m auf, wohingegen **P3#4 ohne CTA** (M_n = 250 000 g/mol) und **P3#5 ohne CTA** (M_n = 175 000 g/mol) keinen Schmelzpunkt zeigten. Das resultierende epoxidierte Polymere **EP3#1** mit dem Molekulargewicht M_n von 20 000 g/mol schmilzt bei 71 °C. Im Vergleich dazu zeigten die Polymere **P3#2 mit CTA** mit einem Molekulargewicht M_n von 90 000 g/mol und **P3#3 mit CTA** mit einem Molekulargewicht M_n von 27 000 g/mol einen Schmelzpunkt bei ca. 30 °C, wobei deren epoxidierten Polymere **EP3#2** und **EP3#3** Schmelzpunkte T_m bei 57.8 °C bzw. T_m bei 38.6 °C aufwiesen.

Es wurden aus zwei Polymeren Poly(1,5-cyclooctadien) **P4**, die sich durch ihr Molekulargewicht unterschieden, die jeweils epoxidierten Polymere **EP4** synthetisiert. Dafür wurden zum einen das **P4#1 ohne CTA** mit M_n 47 000 g/mol und PDI 2.1, zum anderen **P4#2 ohne CTA** mit 27 000 g/mol und PDI 1.8 verwendet. Die resultierenden epoxidierten Polymere **EP4#1** und **EP4#2** konnten nur durch IR-Spektroskopie charakterisiert werden, da diese weder löslich noch schmelzbar waren. In Abbildung 98 (s. Anhang) ist das IR-Spektrum von **EP4#1** dargestellt, wobei die spezifischen Schwingungsbanden der Epoxidgruppen bei 1720, 1253 und 880 cm^{-1} auftreten. Die Signale bei 3000 und 965 cm^{-1} , welche charakteristisch für die Schwingungen der =CH- und =CH₂-Gruppen sind, sind kaum mehr sichtbar.

Da sich aus beiden Epoxidierungen ausschließlich unlösliche wie auch unschmelzbare Polymere erhalten ließen, sind diese für weitere Anwendungen ungeeignet und wurden nicht weiter verarbeitet. Es scheint zu raschen Ringöffnungen und demnach zu initiierenden Vernetzungen gekommen zu sein, was eine weitere Verarbeitung zu Fasern unmöglich machte.

5.1.3 Rheologische Untersuchungen an Polymerschmelzen und Spinnlösungen

Rheologische Messungen erlauben es, Präkursorpolymere auf ihre Eigenschaften bezüglich der Schmelz- und Spinnbarkeit zu untersuchen. Das Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen liefert wichtige Informationen zur Aufklärung der Beziehung zwischen makroskopisch mechanischen Eigenschaften und deren molekularen Strukturen. Zur Untersuchung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten oder Schmelzen und des Deformationsverhalten von Festkörpern bei einer äußeren wirkenden Kraft wird die Rheologie herangezogen.^[160-162] Fasern werden mit verschiedenen Varianten von Spinnprozessen erzeugt. Die spezifischen Eigenschaften des Polymers müssen dabei entsprechend berücksichtigt werden. Eine notwendige Voraussetzung für die Bildung synthetischer Fasern ist das Vorhandensein linearer Polymerketten, wobei die Möglichkeit zur Fadenbildung von Polymer zu Polymer unterschiedlich ist. Wesentliche Parameter für den Fadenbildung bzw. Spinnprozess und somit für das Eigenschaftsprofil der resultierenden Fasern sind das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung (PDI).

Im Folgenden soll das rheologische Verhalten der synthetisierten Polymere **P1**, **P2**, **P3** und **EP3** betrachtet werden. Um auch den Einfluss des Molekulargewichts und des PDIs eines Polymers auf deren rheologische Eigenschaften zu untersuchen, wurden sämtliche Polymere **P3** und **EP3** mit deren unterschiedlichen Molekulargewichten vermessen. Damit diese für den Schmelzspinnprozess geeignet sind, müssen sie viskoelastische Eigenschaften mit sich bringen. Dies kann in Oszillationsmessungen untersucht werden, wobei bestimmte Kriterien erfüllt sein müssen. Zum einen muss das Verlustmodul G'' über den kompletten Frequenzbereich oberhalb des Speichermoduls G' verlaufen, wobei der elastische Anteil, welcher durch den Speichermodul G' charakterisiert wird, mit zunehmender Frequenz ausgeprägter erscheint. Strukturviskosität liegt folglich vor, wenn die Viskosität bei steigender Schergeschwindigkeit ω abnimmt.^[163] Zeigen Polymerschmelzen während den Oszillationsmessungen vernetzende Eigenschaften, sind diese für Spinnprozesse ungeeignet. Diese Vernetzungen äußern sich in rheologischen Messkurven in einem parallelen Verlauf des Verlustmoduls G'' unter dem Speichermodul G' im gesamten Frequenzbereich. Demzufolge ist ein linearer Anstieg der komplexen Viskosität η^* zu kleineren Frequenzen beobachtbar.

Rheologische Untersuchungen an den Blockcopolymeren P1 und P2

Zuerst wurde das Homopolymer Poly(1,3-cyclohexadien) **P0** mit einem Molekulargewicht M_n von 15 000 g/mol rheologisch vermessen. Die Auftragung der gemessenen Größen G' , G'' und der komplexen Viskosität η^* bei 300 °C ist in Abbildung 77 (s. Anhang) dargestellt. Der stetig lineare Verlauf der komplexen Viskosität η^* und der parallele Verlauf des Verlustmoduls G'' unter dem Speichermodul G' im gesamten Frequenzbereich sind deutliche Hinweise auf eine Vernetzung im Polymer. Das Homopolymer **P0** zeigte keine viskoelastischen Eigenschaften. Dieses Resultat bestätigt die zuvor durchgeführten DSC- und TGA-Messungen, womit dieses Homopolymer keine Eignung für den Schmelzspinnprozess besitzt.

Um ein viskoelastisches Polymer zu finden, wurden die unterschiedlich aufgebauten Blockcopolymeren **P1** und **P2** herangezogen. Diese beiden Polymertypen mit einem ϵ -CL-Anteil von 2 Mol-% wiesen das gewünschte viskoelastische Verhalten und somit geeignete Eigenschaften für den Schmelzspinnprozess auf. Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen die Masterkurven mit den graphischen Darstellungen der gemessenen Größen G' und G'' sowie die daraus ermittelte komplexe Viskosität η^* und Nullscherviskosität η^*_0 des Oszillationsexperiments. Sowohl bei dem Blockcopolymer **P1** als auch bei **P2** verlaufen die Verlustmodule G'' stets oberhalb G' . Auch der parallele Verlauf der komplexen Viskosität η^* zu niedrigen Scherraten ω weist auf ein Verhalten eines strukturviskosen und viskoelastischen Polymers hin. Für **P1** lässt sich daraus eine Nullscherviskosität η^*_0 von ca. 260 Pa s und für **P2** eine Nullscherviskosität η^*_0 von ca. 380 Pa s errechnen. Um die optimale Spinn temperatur dieser Polymer schmelzen zu ermitteln, wurden die gemessenen Temperaturen gegen deren daraus ermittelten Nullviskositäten aufgetragen (s. Anhang Abbildung 106 und Abbildung 107). Ein optimaler Nullviskositätsbereich wurde zwischen ca. 200 und 300 Pa s gefunden, was bei **P1** zu einem Bereich der Spinn temperatur zwischen 235 und 255 °C und bei **P2** bei etwa 180 °C führte.

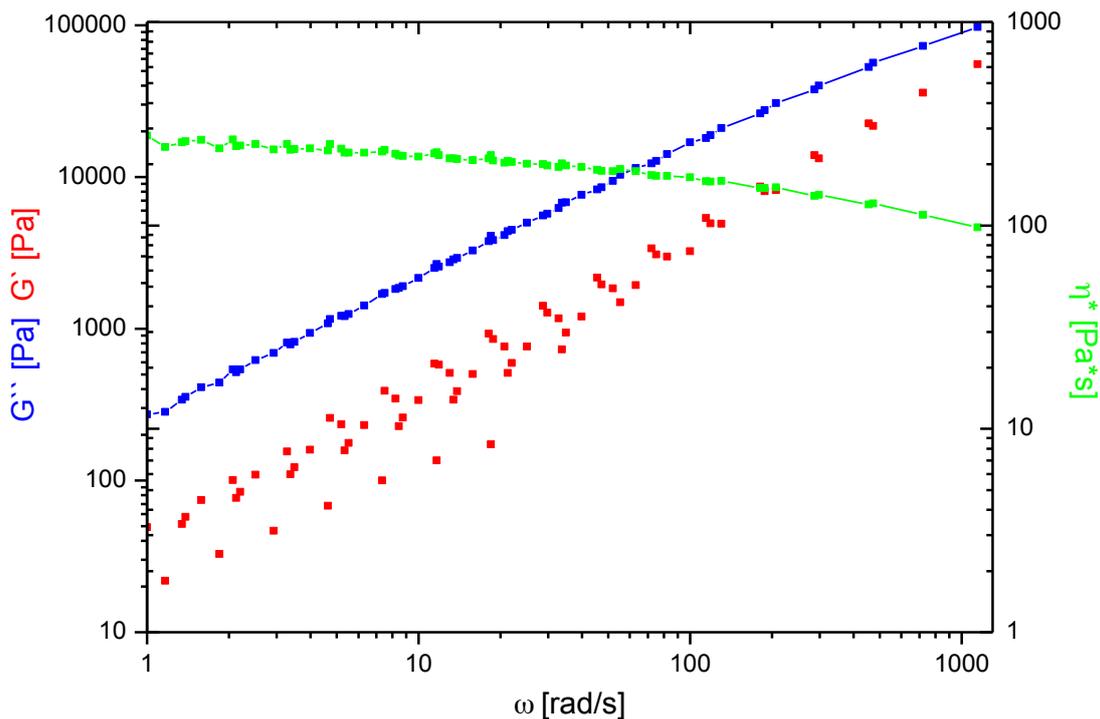


Abbildung 15. Temperaturunabhängige Masterkurve der Oszillationsexperimente („Frequency Sweep“ mit variabler Frequenz) zur Ermittlung der Nullscherviskosität η^*_o (260 Pa s) der viskoelastischen Polymerschmelze P1.

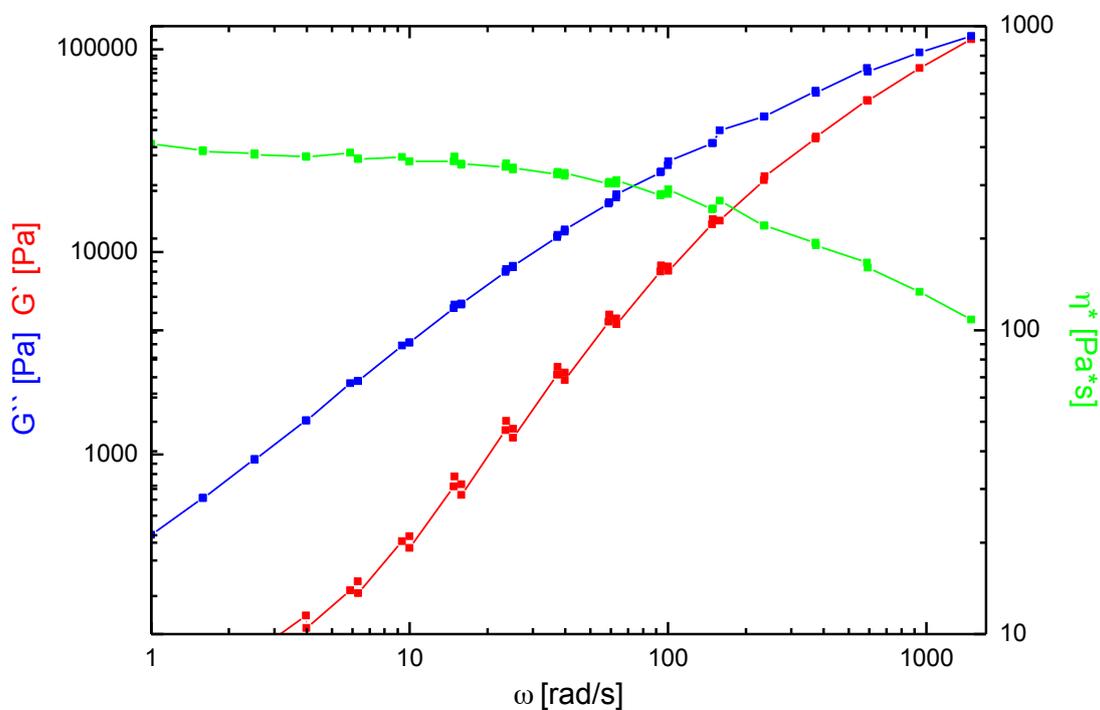


Abbildung 16. Temperaturunabhängige Masterkurve der Oszillationsexperimente („Frequency Sweep“ mit variabler Frequenz) zur Ermittlung der Nullscherviskosität η^*_o (380 Pa s) der viskoelastischen Polymerschmelze P2.

Es stellte sich außerdem heraus, dass bei einer Copolymerzusammensetzung mit einem Anteil von 20% an Poly(ϵ -caprolacton) keine viskoelastischen Eigenschaften mehr zu beobachten waren. Wie die rheologische Auftragung des linearen Anstiegs der komplexen Viskosität η^* zu kleinen Scherraten ω in Abbildung 108 (s. Anhang) zeigt, ist lediglich eine Vernetzung im Polymer nachweisbar.

Rheologische Untersuchungen an den Polymeren P3 und EP3

Es wurde das Polymer **P3#1 ohne CTA** mit einem Molekulargewicht M_n von 92 000 g/mol auf dessen Fließeigenschaften untersucht. In Abbildung 17 ist die graphische Auftragung der gemessenen Größen G' und G'' , sowie die daraus resultierenden Viskositäten η^* und η^*_0 dargestellt.

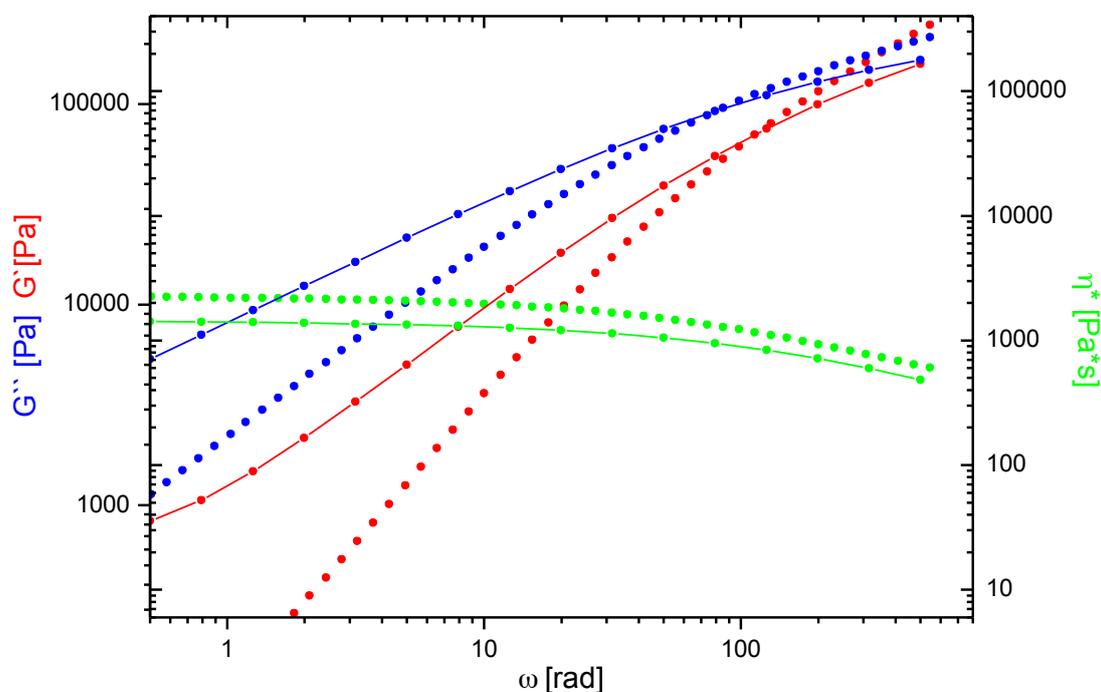


Abbildung 17. Graphische Darstellung der gemessenen Größen G' und G'' , der daraus ermittelten komplexen Viskosität η^* und der Nullscherviskosität η^*_0 des Oszillationsexperiments („Frequency Sweep“ mit variabler Frequenz) der viskoelastischen Polymerschmelze P3#1 ohne CTA bei unterschiedlichen Temperaturen. Punktlinie: 125 °C ($\eta^*_0 = 2250$ Pa s), Strichpunktlinie: 150 °C ($\eta^*_0 = 1540$ Pa s).

Zu sehen ist hier ein typischer Kurvenverlauf eines strukturviskosen und viskoelastischen Polymers. Um die Stabilität des Polymers zu überprüfen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Wie sich herausstellte, ist **P3#1 ohne CTA** mit einem Molekulargewicht M_n von 92 000 g/mol in einem sehr breiten Temperaturbereich (hier

gemessen von 125-150 °C) stabil, wobei mit steigender Temperatur die Nullscherviskosität η^*_0 von 2250 auf 1540 Pa s abnimmt. Aufgrund dieser hohen Viskosität η^*_0 von 2250 Pa s wurde für den Schmelzspinnprozess die Temperatur 125 °C gewählt. Es ließen sich in diesem breiten Temperaturbereich keinerlei Polymervernetzungen nachweisen. Der Verlustmodul G'' verläuft stets über dem Speichermodul G' . Zu beachten ist allerdings der Crossover. Dieser kommt zustande, wenn ist $G'' > G'$, also die Probe bei niedrigen Frequenzen zunächst noch flüssig ist. Wird die Frequenz erhöht, können zunehmend nicht alle Moleküle der schnellen Bewegung folgen, die Probe wird festkörperähnlicher, der Speichermodul G' steigt daher stärker an als der Verlustmodul G'' , bis es zu einem Überschneiden der Kurven kommt. Je höher das Molekulargewicht, desto weniger mobil ist die Polymerkette. Folglich würde ein Polymer mit höherem Molekulargewicht den Schnittpunkt bei niedrigeren Frequenzen zeigen als dasselbe Polymer mit niedrigerem Molekulargewicht. Aus dem weiteren Verlauf von G' und G'' kann entnommen werden, dass der elastische Anteil, charakterisiert durch den Speichermodul G' , mit zunehmender Frequenz ausgeprägter wird.

Um eventuelle Strukturveränderungen in den resultierenden Fasern zu untersuchen, wurden nach dem Verspinnen von **P3#1 ohne CTA** rheologische Messungen (bei gleichbleibenden Messbedingungen) der Fasern durchgeführt. In Abbildung 18 ist nun ein linearer Anstieg der komplexen Viskosität η^* wie auch der Verlauf des Speichermoduls G' über dem Verlustmodul G'' zu sehen, was auf eine Vernetzung in den Polymerfasern hindeutet. Dieser Befund erklärt die hohe reversible Dehnbarkeit und somit eine hohe Entropieelastizität der resultierenden Fasern.

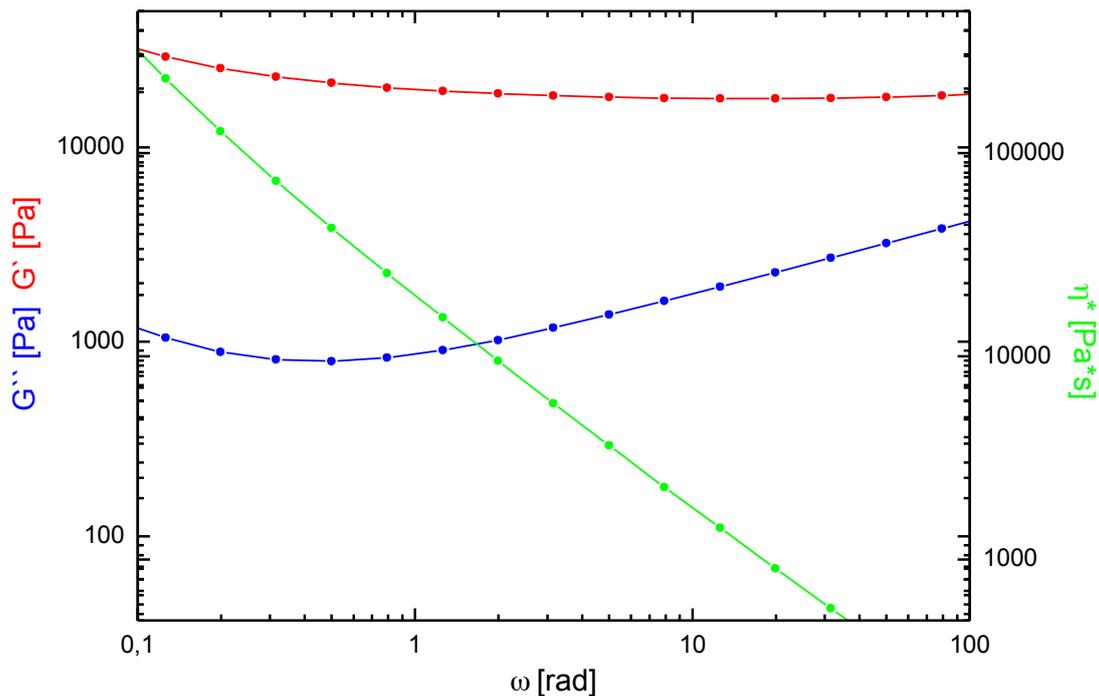


Abbildung 18. Frequenzabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität η^* des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' des Oszillationsexperiments („Frequency Sweep“ bei 125°C) der Fasern f-P3 (aus P3#1 ohne CTA) nach dem Spinnprozess.

Als nächstes wurden rheologische Messungen mit einer Schmelze von **P3#4 ohne CTA** ($M_n = 250\,000$ g/mol, PDI 1.4) durchgeführt, um dessen Schmelzverhalten wie auch dessen Viskosität zu ermitteln. In Abbildung 19 ist die graphische Darstellung der gemessenen Größen G' und G'' , sowie die daraus ermittelte komplexe Viskosität η^* des Oszillationsexperiments zu sehen.

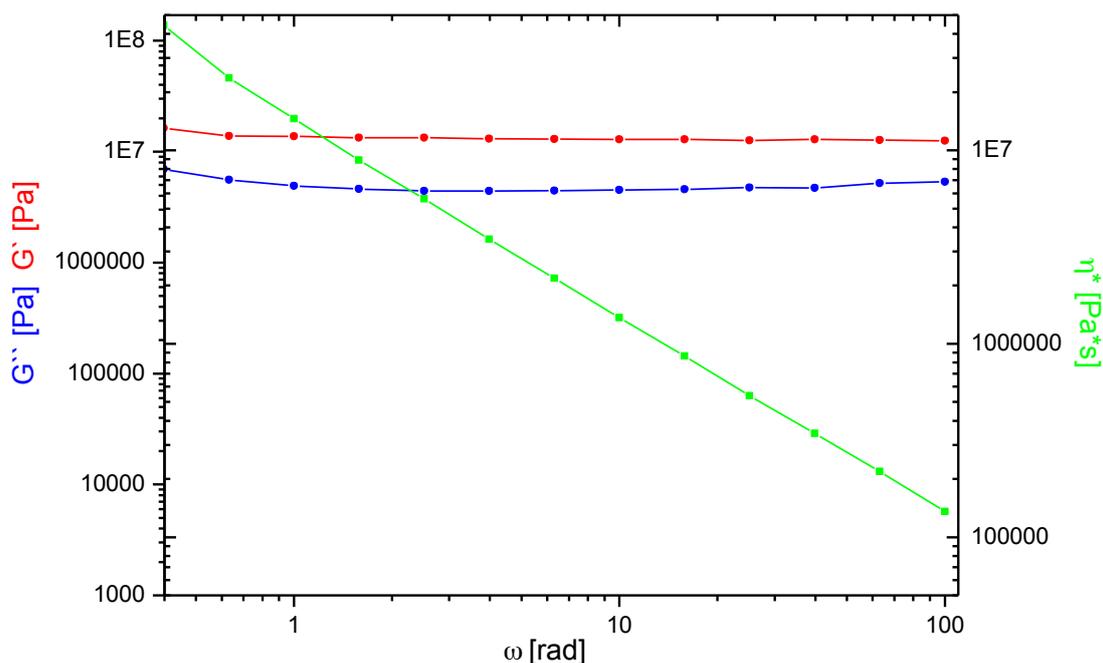


Abbildung 19. Graphische Darstellung der gemessenen Größen G' und G'' , der daraus ermittelten komplexen Viskosität η^* und der Nullscherviskosität η^*_{0} des Oszillationsexperiments („Frequency Sweep“ mit variabler Frequenz bei 275 °C) des Polycyclooctens P3#4 ohne CTA ($M_n = 250\,000$ g/mol, PDI 1.4).

Der stetige, linearer Anstieg der Viskosität η^* und der parallele Verlauf des Verlustmodul G'' unter dem Speichermodul G' zu niedrigeren Scherraten ω ist erkennbar, was ein deutlicher Hinweis auf eine Vernetzung im Polymer ist. Demnach war eine Verspinnbarkeit dieser Schmelze ausgeschlossen. Die Messungen mit demselben Polymer wurden mehrere Male wiederholt, wobei anhand der Auftragungen ein „Arbeiten“ des Polymers zu erkennen war, was auf eine fortschreitende Vernetzung im Polymer hindeutete. Dies kann zum einen am zu hohen Molekulargewicht, zum anderen an einer bereits vorhandenen Vernetzung, die während der Polymerisation stattgefunden haben könnte, liegen.

Um dennoch das Polymer **P3** mit einem höheren Molekulargewicht zu verwenden, wurde das Nass-Spinnverfahren in Betracht gezogen. Es zeigte sich als geeignete Alternative zum Schmelzspinnverfahren. Da **P3#4 ohne CTA** vernetzende Eigenschaften aufwies, wurde **P3#5 ohne CTA** mit einem etwas verringertem Molekulargewicht M_n von 175 000 g/mol mit einem PDI von 1.5 synthetisiert. Dafür wurde eine 20 Gew.-% viskose Lösung aus **P3#5 ohne CTA** in Chloroform hergestellt. Die rheologischen Untersuchungen sind in Abbildung 20 dargestellt. Zu sehen ist, dass der Verlustmodul G'' stets über dem Speichermodul G' verläuft. Bei Raum-

temperatur zeigt die viskose Lösung eine Nullscherviskosität η^*_0 von 7.8 Pa s. Dies ist zwar ein sehr geringer Wert, aber der parallele Verlauf der komplexen Viskosität zu niedrigen Scherraten ω ist ein Indiz für die Spinnbarkeit des Polymers.

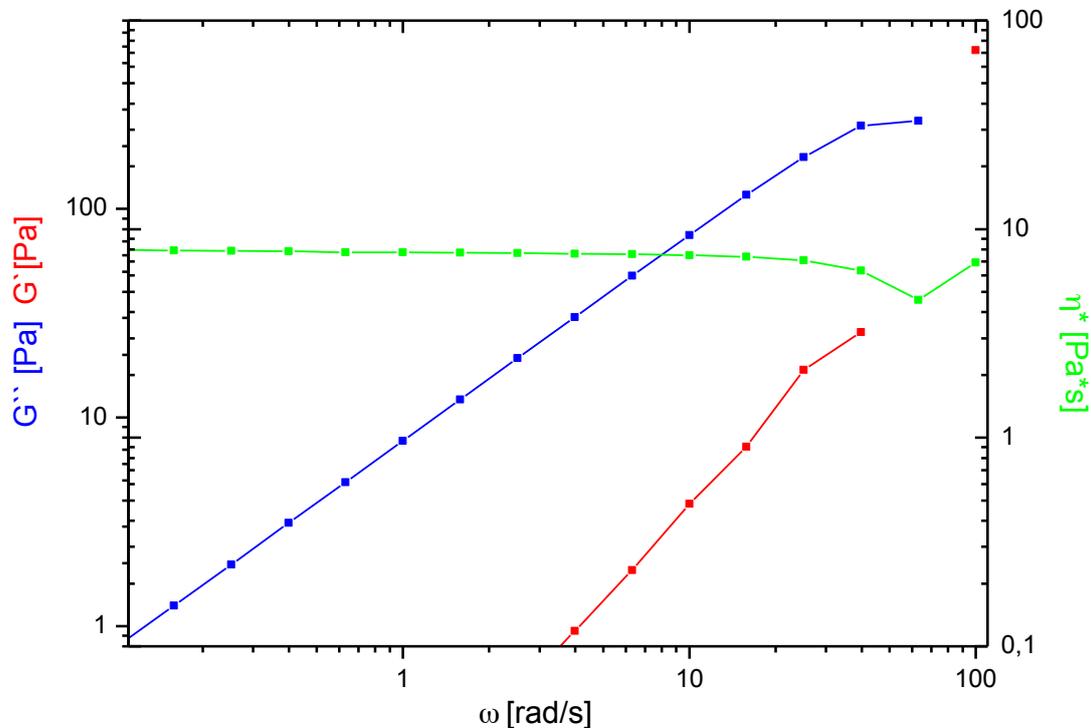


Abbildung 20. Graphische Darstellung der gemessenen Größen G' und G'' , der daraus ermittelten komplexen Viskosität η^* und der Nullscherviskosität η^*_0 (7.8 Pa s) des Oszillationsexperiments („Frequency Sweep“ mit variabler Frequenz bei 20 °C) der viskosen Lösung P3#5 ohne CTA (20 Gew.-% in Chloroform).

Rheologische Messungen wurden auch mit den epoxidierten Polymeren **EP3** durchgeführt. Dafür wurden zum einen das **EP3#2**, zum anderen das **EP3#1** ($M_n = 20\,000$ g/mol, PDI 2.8) mit niedrigerem Molekulargewicht untersucht. Die erhaltenen Kurven aus den Rheologiemessungen zur Ermittlung des Schmelzverhaltens des epoxidierten Poly(cycloocten)s **EP3#1** sind in Abbildung 21 abgebildet. Aufgrund des linearen Verlaufs der komplexen Viskosität η^* ist eine Vernetzung im Polymer zu vermuten. Dieses Resultat ließ sich auch bei unterschiedlich gewählten Temperaturen (80-150 °C) nicht ändern. Gründe für diese Vernetzung könnten zum einen das lange Einstellen der Temperatur des Gerätes gewesen sein. Durch die Einwirkung von Wärme können sich die reaktiven Epoxidringe öffnen, was zu einer raschen Vernetzung und somit Unschmelzbarkeit des Polymers führt. Es ist zu beachten, dass die rheologischen Untersuchungen etwa drei Wochen nach der Synthese stattfanden. Da jedoch

direkt nach der Synthese ein Schmelzspinnen bei 130 °C von Hand möglich war, muss während der längeren Lagerung in Stickstoffatmosphäre eine langsame Vernetzung stattgefunden haben. Daher ist eine Verarbeitung des Polymers **EP3#1** zu Fasern sehr rasch nach der Synthese durchzuführen, da dieses Polymer offensichtlich nur kurze Zeit Fadenziehvermögen aufweist.

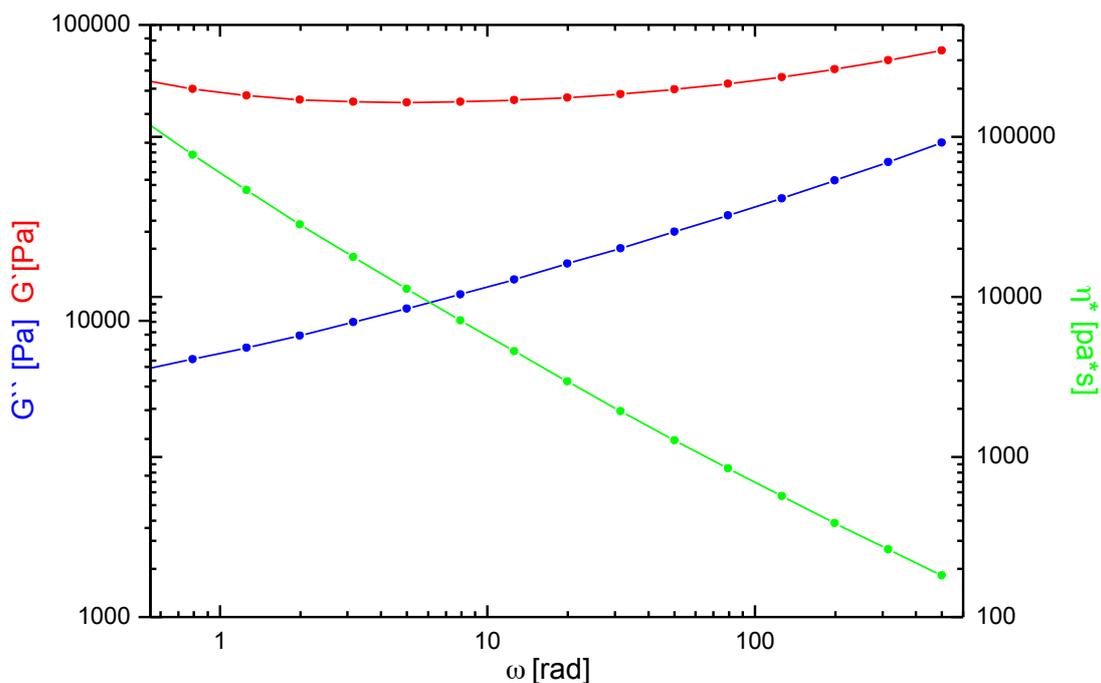


Abbildung 21. Frequenzabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität η^* , des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' des Oszillationsexperiments („Frequency Sweep“ bei 130°C) von EP3#1 (ca. 3 Wochen nach der Synthese).

In der graphischen Darstellung (Abbildung 22) des **EP3#2** ist eine deutliche Vernetzung im Polymer erkennbar. Dies ist zum einen am parallelen Verlauf des Speichermoduls G' über dem Verlustmodul G'' während des ganzen Frequenzbereichs bei unterschiedlich gewählten Temperaturen (zw. 80 und 150 °C) erkennbar. Zum anderen konnte eine deutliche Gelbfärbung nach der Messung am Polymer festgestellt werden, welche auf eine fortgeschrittene Zersetzung hindeutet. Eine Vernetzung wies auch das **EP3#3** auf. Da laut den DSC-Messungen unter Stickstoffatmosphäre noch ein Schmelzpunkt nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die reaktiven Epoxidgruppen beim Schmelzvorgang durch Einwirkung von Wärme geöffnet wurden und dies zu einer Polymervernetzung führte.

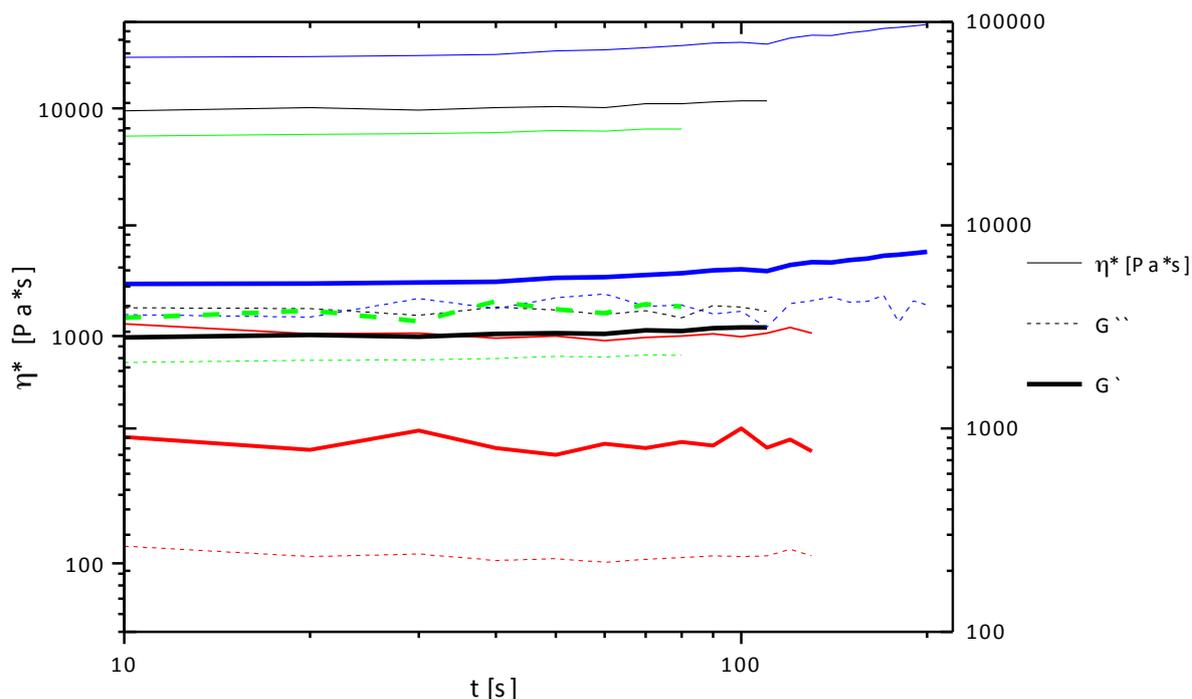


Abbildung 22. Graphische Darstellung der gemessenen Größen G' und G'' und der daraus ermittelten komplexen Viskosität η^* des Oszillationsexperiments (Langzeitmessung, „Time Sweep“) von EP3#2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

--- 80 °C, --- 120 °C, --- 130 °C, --- 150 °C.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass beide Blockcopolymer Typen **P1** und **P2** aus Poly(1,3-cyclohexadien) und Poly(ϵ -caprolacton) viskoelastische Eigenschaften aufwiesen. Dafür erwies sich ein Anteil von 2 Mol-% an Poly(ϵ -caprolacton) als nötig, um ein schmelzbares Polymer mit geeigneten Eigenschaften für das Schmelzspinnen zu erhalten. Für **P1** ließ sich bei 280 °C eine Nullscherviskosität η^*_0 von ca. 260 Pa s und für **P2** bei 180 °C eine Nullscherviskosität η^*_0 von ca. 380 Pa s errechnen. Poly(cycloocten) **P3#1 ohne CTA**, zeigte nur bei einem Molekulargewicht von 92 000 g/mol viskoelastisches Verhalten. Bei 125 °C wies dieses Polymer eine Nullscherviskosität η^*_0 von 2240 Pa s auf. Die viskose Lösung aus 20 Gew.-% **P3#5 ohne CTA** in Chloroform zeigte eine geringe Nullscherviskosität η^*_0 von 7.8 Pa s, aber dennoch geeignete Eigenschaft für das Nassspinnverfahren. Das epoxidierte **EP3#1** mit $M_n = 20\,000$ g/mol zeigte viskoelastisches Verhalten, allerdings war ein Verspinnen nur eine gewisse Zeit nach der Polymersynthese möglich. Die zwei weiteren epoxidierten Polymere **EP3#2** und **EP#3** wiesen kein geeignetes Verhalten für einen Schmelzspinnprozess auf.

5.2 Vorgehensweise zur Strukturaufklärung

In den folgenden Kapiteln 5.2.1, 5.2.2 und 5.2.3 werden die Untersuchungen zu den unterschiedlichen Präkursorpolymeren **P1**, **P2**, **P3** und **EP3** dargestellt. Dafür wird die Herstellung dieser Polymere zu den Fasern **f-P1**, **f-P2**, **f-P3** und **f-EP3** mittels verschiedener Spinnverfahren erläutert. Zu jedem Fasertyp wurden zunächst Untersuchungen zur Stabilität durchgeführt. Um die Massenänderung der unbehandelten und stabilisierten Präkursorfasern in Abhängigkeit der Temperatur zu analysieren, wurden thermogravimetrische Messungen angewendet. Daraufhin sollen die jeweiligen Herstellungen zu Carbonfasern diskutiert werden, wobei eine Untersuchung der Faserstruktur anhand von Querschnitt- und Oberflächenaufnahmen durch EDX- und REM-Aufnahmen erfolgte. Dazu werden die Strukturentwicklungen der Fasern während der einzelnen Prozessschritte anhand von IR-, Raman- und XRD-Messungen untersucht. Im letzten Schritt werden in Kapitel 5.3 alle in dieser Arbeit dargestellten Fasern untereinander und mit Poly(*p*-phenylenvinyl)-(**PPV**)-Filmen verglichen.

In Tabelle 3, Tabelle 4 und Tabelle 5 wird eine Zusammenfassung der berechneten strukturellen Parameter aus den erhaltenen Raman-Spektren und XRD-Diffraktogrammen aller untersuchten Fasertypen **f-P1**, **f-P2**, **f-P3**, **f-P3** und **PPV**-Filmen gegeben. Auf diese soll im weiteren Verlauf der Arbeit immer wieder hingewiesen und eingegangen werden.

Tabelle 3. Zusammenfassung der strukturellen Parameter berechnet aus den ramanspektroskopischen Daten und dem Diffraktogramm der bei 2200 °C behandelten Carbonfaser f-P1 (s. Abbildung 44). Es wurde ein 3-Kurven-Fit an den jeweiligen Ramanspektren von f-P1 angewendet. Als Bandenform wird den D- und G-Banden eine Lorentz-artige und der D3-Bande eine Gauß-artige zugewiesen.

Probe	D [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	2D	D+G	2D'	I _D /I _G ^a	A _D /A _G ^b	L _a [nm] ^c
f-P1-500	1377.1	300.0	1604.7	89.2	2780	/	/	0.86	2.89	1.52
f-P1-600	1374.4	251.4	1604.1	89.2	2780	/	/	0.81	2.28	1.93
f-P1-700	1352.7	202.8	1604.1	121.6	2820	/	/	0.96	1.59	2.77
f-P1-800	1344.6	202.7	1596.0	89.2	2800	/	/	1.24	2.82	1.56
f-P1-900	1344.6	170.3	1604.0	89.2	2800	/	/	1.20	2.29	1.92
f-P1-1000	1344.6	170.3	1612.2	105.4	2785	/	/	1.14	1.84	2.39
f-P1-1400	1349.2	151.4	1594.2	93.72	2683	2895	/	1.26	2.04	2.16
f-P1-2200	1360.9	56.8	1596.9	52.0	2698	2941	3225	1.36	1.48	2.97

Probe	(002) 2 θ [°]	(100/101) 2 θ [°]	(004) 2 θ [°]	(110/112) 2 θ [°]	FWHM (002)/[°]	d ₀₀₂ [nm] ^d	L _a [nm] ^e	L _c [nm] ^e	N ^f	Orientierung ^g
f-P1-1000	22.4	43.8	/	78.5	/	/	/	/	/	/
f-P1-1400	22.4	43.8	/	78.5	/	/	/	/	/	/
f-P1-2200	25.4	43.1	53.4	78.5	4.75	0.350	1.46	1.71	4.88	isotrop

Tabelle 4. Zusammenfassung der strukturellen Parameter berechnet aus den ramanspektroskopischen Daten und dem Diffraktogramm der bei 2200 °C behandelten Carbonfaser f-P3 (s. Abbildung 61). Es wurde ein 3-Kurven-Fit an den jeweiligen Ramanspektren von f-P3 angewendet. Als Bandenform wird den D- und G-Banden eine Lorentz-artige und der D3-Bande eine Gauß-artige zugewiesen.

Probe	D [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	2D	D+G	2D'	I _D /I _G ^a	A _D /A _G ^b	L _a [nm] ^c
f-P3-500	1380.2	295.5	1603.6	93.7	2870	/	/	0.85	2.69	1.64
f-P3-600	1373.0	237.8	1610.9	79.3	2850	/	/	0.89	2.68	1.64
f-P3-700	1344.2	237.8	1603.6	93.7	2800	/	/	1.07	2.73	1.61
f-P3-750	1344.2	223.4	1596.4	108.1	2800	/	/	1.14	2.36	1.86
f-P3-800	1337.0	223.4	1603.6	93.7	2800	/	/	1.24	2.95	1.50
f-P3-850	1351.4	237.8	1610.9	122.5	2790	/	/	1.17	2.28	1.93
f-P3-900	1365.8	295.5	1610.9	136.9	2800	/	/	0.88	1.89	2.33
f-P3-1000	1351.4	223.4	1596.4	108.1	2765	/	/	1.39	2.88	1.53
f-P3-1400	1351.4	108.1	1610.9	79.3	2668	2943	3203	1.85	2.51	1.75
f-P3-2200	1353.6	50.5	1591.5	50.5	2689	2954	3224	1.37	1.37	3.21

Probe	D [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	G [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	2D	D+G	2D'	I _D /I _G ^a	A _D /A _G ^b	L _a [nm] ^c
f-P3-100kGy 1400	1351.4	151.4	1603.6	122.5	2800	/	/	1.18	1.45	3.04
f-P3-200kGy 1400	1351.4	151.4	1603.6	108.1	2800	/	/	1.21	1.70	2.59
f-P3-300kGy 1400	1351.4	151.4	1603.6	79.3	2690	2940	3240	1.38	2.63	1.67

Probe	(002) 2θ [°]	(100/101) 2θ [°]	(004) 2θ [°]	(110/112) 2θ [°]	FWHM (002)/[°]	d ₀₀₂ [nm] ^d	L _a [nm] ^e	L _c [nm] ^e	N ^f	Orientierung ^g
f-P3-1000	24.2	43.7	/	79.1	/	/	/	/	/	/
f-P3-1400	24.2	43.7	/	79.1	/	/	/	/	/	/
f-P3-2200	25.7	43.1	53.3	78.3	3.70	0.345	1.41	2.20	6.38	isotrop

Tabelle 5. Zusammenfassung der strukturellen Parameter berechnet aus den ramanspektroskopischen Daten der behandelten Fasern f-EP3 und PPV-Filme und der Resultate aus den XRD-Diffraktogrammen der PPV-Filme. Es wurde ein 3-Kurven-Fit an den jeweiligen Ramanspektren von f-EP3 und PPV angewendet. Als Bandenform wird den D- und G-Banden eine Lorentz-artige und der D3-Bande eine Gauß-artige zugewiesen.

Probe	D [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	G [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	2D	D+G	2D'	I _D /I _G ^a	A _D /A _G ^b	L _a [nm] ^c
f-EP3-500	1369.0	283.8	1604.1	89.2	2800	/	/	0.88	2.79	1.58
f-EP3-1000	1336.5	186.5	1587.9	105.4	2797	/	/	1.12	1.99	2.21
f-EP3-1400	1351.4	151.4	1610.9	122.5	2696	2894	/	1.13	1.39	3.17
Probe	D [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	G [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	2D	D+G	2D'	I _D /I _G ^a	A _D /A _G ^b	L _a [nm] ^c
PPV-1000	1347.0	170.3	1598.3	175.0	2771	/	/	1.07	1.03	4.27
PPV-1400	1360.9	105.4	1560.0	56.8	2651	2918	3226	1.28	2.39	1.84
PPV-1800	1352.7	89.2	1596.0	56.8	2682	2925	3233	1.56	2.45	1.80
Probe	(002)/2θ [°]	(100/101)/2θ [°]	(004)/2θ [°]	(110/112)/2θ [°]						
PPV-1000	22.1	43.4/44.9	/	/						
PPV-1400	22.1	43.4	/	/						
PPV-1800	22.5	43.4/44.9	/	/						

^a Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wurde durch das Verhältnis der Bandenintensitäten berechnet. ^b Das Flächenverhältnis A_D/A_G wurde durch das Verhältnis der Bandenflächen berechnet. ^c nach der Formel 1 (s. Kapitel 4.3) von Tuinstra und Koenig^[46] mittels des Flächenverhältnisses A_D/A_G berechnet. ^d wurde mittels Bragg-Gleichung^[144 145] (s. Kapitel 4.3.2, Gleichung 4) berechnet. ^e wurde mittels Debye-Scherrer-Gleichung (s. Kapitel 4.3.2, Gleichung 5) berechnet. ^f mittels N = L_c/d₀₀₂ nach H. Takagi et al.^[148] berechnet. ^g wurde anhand der 2D-Beugungsbilder verifiziert (s. Anhang Abbildung 114 und Abbildung 116).

5.2.1 Untersuchungen zu den Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2**

In diesem Kapitel werden Herstellung und Charakterisierung der Präkursorpolymere Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) **P1** und **P2** zu Fasern **f-P1** und **f-P2** erläutert. Nach den Untersuchungen zur Faserstabilität erfolgt die Diskussion zur Kohlenstofffaserherstellung und deren Strukturentwicklungen.

5.2.1.1 Herstellung von Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** mittels Schmelzspinnverfahren

Die in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Polymere **P1** und **P2** wurden auf ihre rheologischen Eigenschaften wie Fließ- und Deformationsverhalten bei Einwirkung äußerer Kräfte (Kapitel 5.1.3) untersucht. Demnach zeigten **P1** und **P2** für den Schmelzspinnprozess gewünschte strukturviskose und viskoelastische Eigenschaften. Anhand der rheologischen Messkurven von **P1** und **P2** (s. Kapitel 5.1.3 Abbildung 15 und Abbildung 16) konnten die optimalen Temperaturbereiche für das Schmelzspinnverfahren bestimmt werden. Es wurde für **P1** eine Spinn temperatur von etwa 280 °C und für **P2** 180 °C festgesetzt. Die Extrusion in einem Zweischneckenextruder erfolgte jeweils durch eine Einlochdüse (Durchmesser 1 mm). Bei beiden Spinnversuchen konnten Fasern mit unterschiedlicher Wickelgeschwindigkeit von 25 bis 30 m/min gesponnen werden. Durch eine Variation der Wickelgeschwindigkeiten sollten unterschiedlich ausgeprägte Verstreckungen der Fasern bewirkt werden. In Abbildung 23 c ist eine Spule mit aufgewickelten Fasern **f-P1** dargestellt. Die Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen der versponnenen Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** mit einem Durchmesser von jeweils 20 μm bzw. 50 μm sind in Abbildung 23 a und b zu sehen. Die Fasern weisen eine ebene und glatte Oberfläche, sowie auch im Querschnitt eine kompakte und homogene Struktur auf.

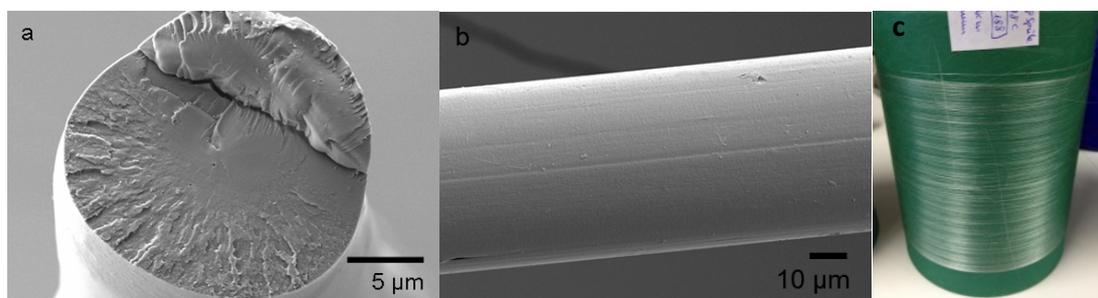


Abbildung 23. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der versponnenen Präkursorfasern **f-P1** (a) und **f-P2** (b) und der Spule mit aufgewickelten Fasern **f-P1** (c).

Raman-Spektren konnten von Präkursorfasern **f-P1** aufgrund zu hoher Fluoreszenz nicht erhalten werden. Das Raman-Spektrum von Präkursorfaser **f-P2** wird in Abbildung 24 dargestellt. Dort sind die charakteristischen Signale der C-C-Bindungen zwischen $\nu = 1500$ und 700 cm^{-1} und der CH- und CH_2 -Bindungen von $\nu = 3000$ bis 2800 cm^{-1} zu sehen.

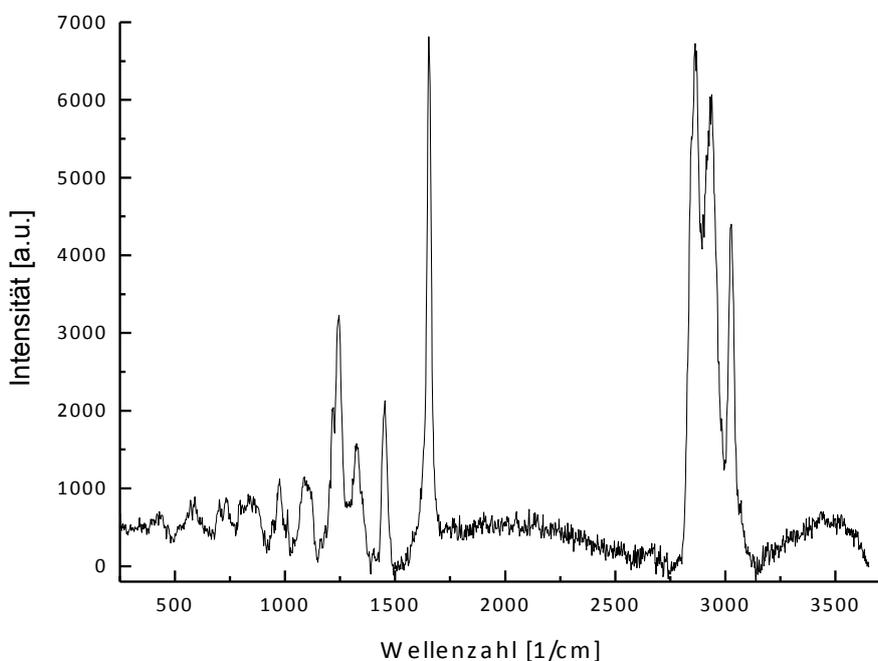


Abbildung 24. Raman-Spektrum der unbehandelten Präkursorfaser f-P2.

Zur Untersuchung der Faserstrukturen der einzelnen Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** wurden Röntgendiffraktometrie-Messungen (XRD) herangezogen. In Abbildung 25 zeigt das Diffraktogramm der Präkursorfaser **f-P1** (untere Kurve) einen sehr breiten Reflex von $2\theta = 10$ - 25° , was für eine ausschließlich amorphe Struktur spricht. Im Gegensatz dazu sind bei **f-P2** (obere Kurve) drei breite Reflexe bei $2\theta = 17^\circ$, 23° und 45° erkennbar, was wiederum auf einen geringen Anteil an Kristallinität schließen lässt. Im Vergleich zu **f-P1** zeigt sich bei **f-P2** ein deutlich höherer Kristallinitätsgrad. Diese Ergebnisse konnten aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der Wiederholungseinheiten der beiden Polymere bereits vermutet werden. So sind die Fasern **f-P2**, welche zu $>98\%$ aus 1,4-Cyclohex-2-enylen Einheiten bestehen, linear aufgebaut, wobei im Gegensatz dazu die Fasern **f-P1** zu ca. 50% aus 1,4- und zu 50% aus 1,2-verknüpften Einheiten bestehen. Diese 1,2-verknüpften Einheiten führen zu sogenannten „Knicken“ im Polymergerüst, womit durch diese Störungen der linearen 1,4-verknüpften Anteile amorphe Bereiche ausgebildet werden können. Diese Befunde des dennoch hohen

amorphen Anteils in beiden Fasertypen erklären auch das brüchige Verhalten der Fasern **f-P1** und **f-P2**.

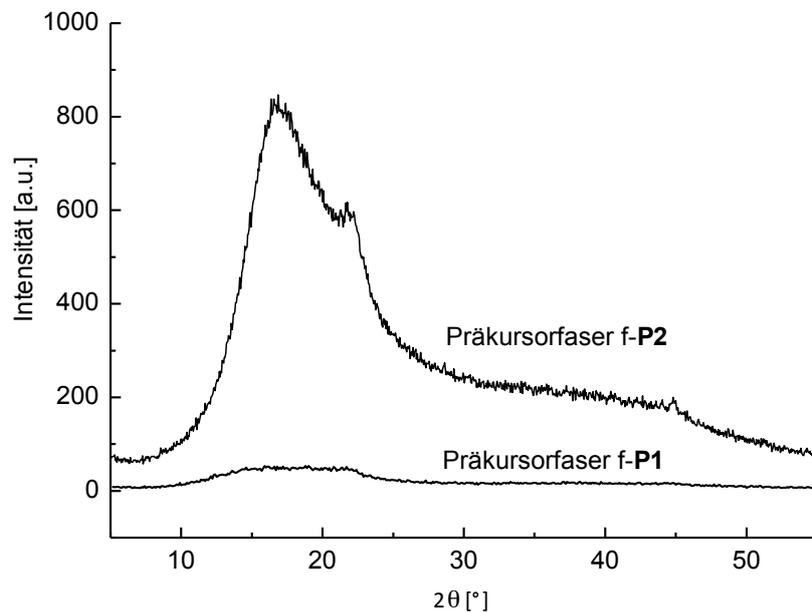


Abbildung 25. Diffraktogramm der Präkursorfasern f-P1 und f-P2. (Messbedingungen: unter Verwendung einer Cu-K_α-Quelle, einem Aluminium-Standard ($38.5^\circ = 2\theta$), in Form eines Presslings, RT, 2h)

5.2.1.2 Kohlenstofffaserherstellung aus den Präkursorfasern f-P1 und f-P2

Ein weiterer Teilbereich dieser Arbeit besteht aus der Carbonfaserherstellung aus den im Kapitel 5.2.1.1 dargestellten Fasern. Dafür mussten als Erstes geeignete Methoden zur Stabilisierung gefunden werden, welche hier aufgeführt werden sollen.

Methode A: Oxidation unter Luft

Methode B: Elektronenbestrahlung mit anschließender Oxidation

Methode C: UV-Bestrahlung mit anschließender Oxidation

Methode D: Chemische Oxidation

Zunächst sollen diese Anwendungen der unterschiedlichen Stabilisierungsmethoden an den einzelnen Fasertypen beschrieben werden. Daraufhin erfolgt die jeweilige Carbonfaserherstellung, wobei die Entwicklung der Faserstruktur während der einzelnen Prozessstufen analytisch dokumentiert wird.

5.2.1.2.1 Stabilisierung der Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** durch thermische Oxidation, Elektronen- und UV-Bestrahlung

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** aus Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) wurden thermogravimetrische Messungen unter Stickstoff durchgeführt. Dabei wurden die Fasern von RT bis 1000 °C mit 10 °C/min erhitzt.

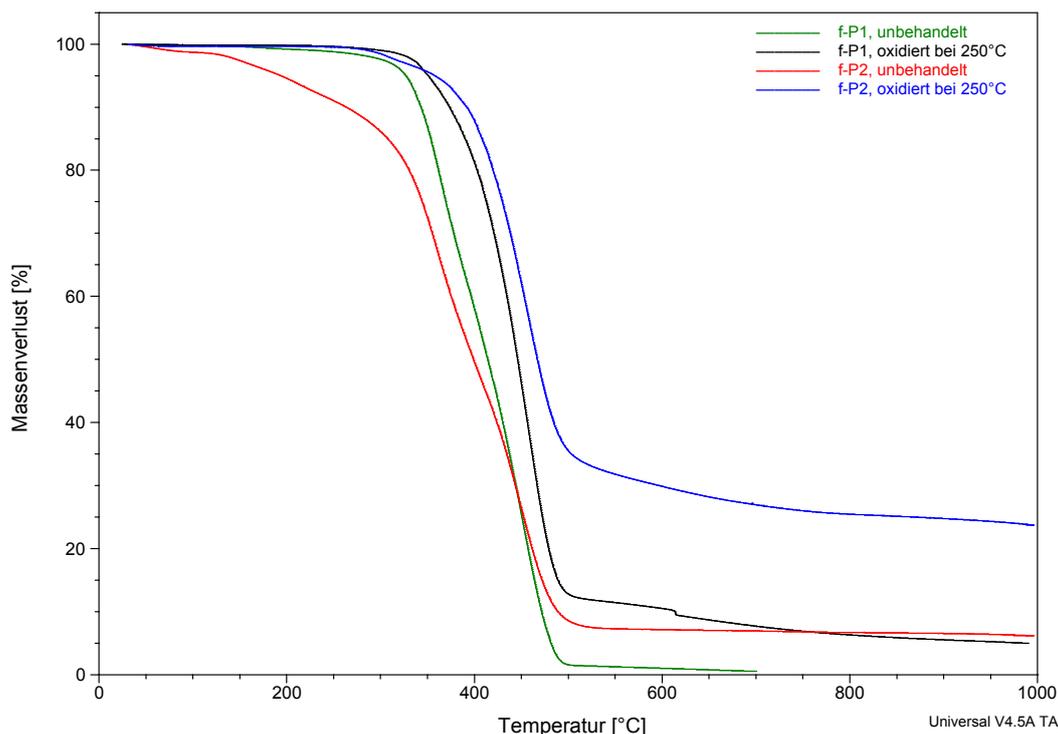


Abbildung 26. TGA-Kurve von **f-P1** und **f-P2** im unbehandelten und oxidierten Zustand.

Am Kurvenverlauf zu sehen ist, dass bei den unbehandelten Präkursorfasern **f-P1** der Massenverlust bereits bei 100 °C beginnt und zwischen 300 und 500 °C einen drastischen Abfall von 100% zeigt. Die unbehandelten Fasern **f-P2** sind stabil bis 350 °C und zeigen bis 500 °C einen Abfall von 94%. Folglich ist vor der Carbonisierung eine Stabilisierung der Präkursorfasern durch thermische Oxidation (Methode A) erforderlich.^[10 32 44 164 165 167] Es wurden verschiedene Oxidationsprogramme getestet, indem die Temperaturen, die Haltezeiten und die Heizraten variiert wurden. Laut Literatur sind Oxidationstemperaturen zwischen 250 und 300 °C optimal.^[168-170] Die thermogravimetrischen Messkurven (s. Abbildung 26) der Fasern **f-P1** und **f-P2** bestätigten dies, da an beiden Fasertypen bei diesen genannten Temperaturen noch kaum Massenverlust feststellbar war. Aus diesem Grund wurden die Oxidationsprogramme 1, 2 und 3 entwickelt, welche in Kapitel 7.3.3.1 beschrieben werden. Die positiven

Auswirkungen der Oxidation sind in Abbildung 26 zu sehen, wobei für **f-P1** und **f-P2** nun eine Restmasse von 5% bzw. 25% erhalten werden konnte. Es zeigte sich, dass mittels Stabilisierungsmethode A unschmelzbare Fasern **f-P1** mit einem Durchmesser von ca. 20-40 μm (siehe Abbildung 27 a und b) und Fasern **f-P2** mit einem Durchmesser von ca. 50-75 μm (siehe Abbildung 27 d, e und f) erhalten werden konnten. Beide Präkursorfaserarten weisen sowohl eine glatte Oberfläche, wie auch eine kompakte, homogene Struktur im Inneren auf. Dies ist ein Hinweis auf eine amorphe Faserstruktur, da keine kristallinen Bereiche, die eine Orientierung in Längsrichtung der Faser und eine gewisse Vorzugsrichtung in der Faser erzeugen würden, erkennbar sind.

Alternativ wurden erhöhte Oxidationstemperaturen bis zu 340 °C, kürzere Heizraten und Haltezeiten untersucht. Dies hatte jedoch Auswirkungen auf die resultierenden Carbonfasern und führte zu einer Verringerung der Faserqualität. In Abbildung 113 (s. Anhang) ist eine Carbonfaser von **f-P1** zu sehen, wessen Präkursorfaser zuvor bei 340 °C oxidiert wurde. Diese Bedingungen führten zu einer Oberfläche, welche verminderte Qualität durch ungleichmäßige Verteilung von kleinen Löchern zeigte.

Vernetzung durch Elektronenbestrahlung mit anschließender Oxidation (Methode B)

Es wurden Präkursorfasern mit Elektronen bestrahlt, was eine radikalisch initiierte Vernetzung in der Faser zur Folge haben soll.^[166] Für die Elektronenbestrahlung wurden verschiedene starke Dosen (zwischen 40 und 300 kGy) eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass eine ausschließliche Behandlung durch Elektronenbestrahlung nicht ausreichend war, um die Carbonisierungstemperaturen zu überstehen. Erst bei einer Elektronenbestrahlung mit anschließender Oxidation (Methode B) konnten durch Knüpfungen kovalenter Bindungen und Additionen sauerstoffhaltiger Gruppen vernetzte und unschmelzbare Fasern erhalten werden. Mit jeder verwendeten Bestrahlungsdosis konnten stabilisierte Fasern erhalten werden, die nach anschließender Oxidation den Carbonisierungstemperaturen standhalten konnten. Die mit der Methode B stabilisierten Fasern sind in Abbildung 27 c und f dargestellt. Durch deren kompakte und homogene Struktur ist auch hier keine weitere Orientierung in den Fasern gekennzeichnet. Weiterhin ließen sich auch bei Anwendung verschieden starker Bestrahlungsdosen optisch keine Strukturveränderungen erkennen.

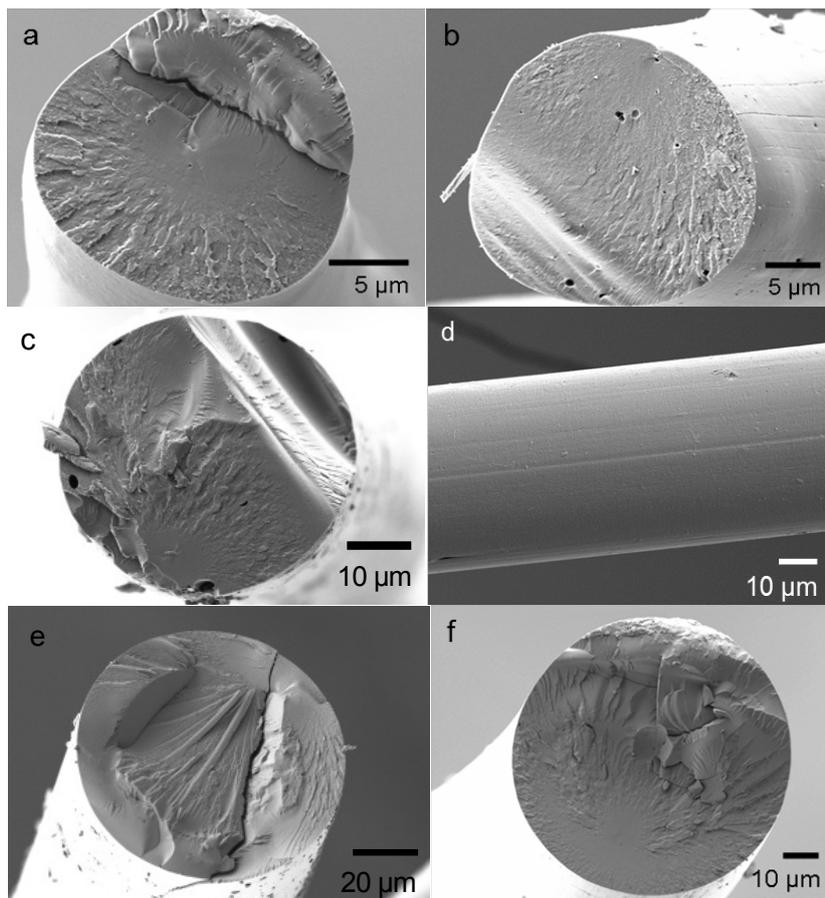


Abbildung 27. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Präkursorfaser f-P1 (Durchmesser: 21 µm) (a), der oxidierten f-P1 (Durchmesser 24 µm) (b), der bestrahlten und oxidierten f-P1 (180 kGy, Oxidationsprogramm 1) (Durchmesser 44 µm) (c), der unbehandelten Präkursorfaser f-P2 (Durchmesser: 55 µm) (d), der oxidierten f-P2 (Durchmesser: 80 µm) (e), der bestrahlten und oxidierten Faser f-P2 (180 kGy, Oxidationsprogramm 1) (Durchmesser: 75 µm) (f).

Vernetzung durch UV-Bestrahlung mit anschließender Oxidation (Methode C)

Als Alternative zur Vernetzung der Fasern durch Elektronenbestrahlung wurden Behandlungen mit UV-Licht (254 nm) durchgeführt. Dafür wurden einzelne Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** unter eine UV-Lampe gelegt und für jeweils 5, 7 und 9 h bestrahlt. Auch hier war eine Stabilisierung der Fasern nur gewährleistet, indem eine anschließende thermische Oxidation erfolgte. Die hierbei erhaltenen Fasern von **f-P1** mit einem Durchmesser von 27 bis 37 µm sind in Abbildung 28 dargestellt. Eine kompakte und homogene Faserstruktur sowohl vor, als auch nach der Oxidation ist erkennbar.

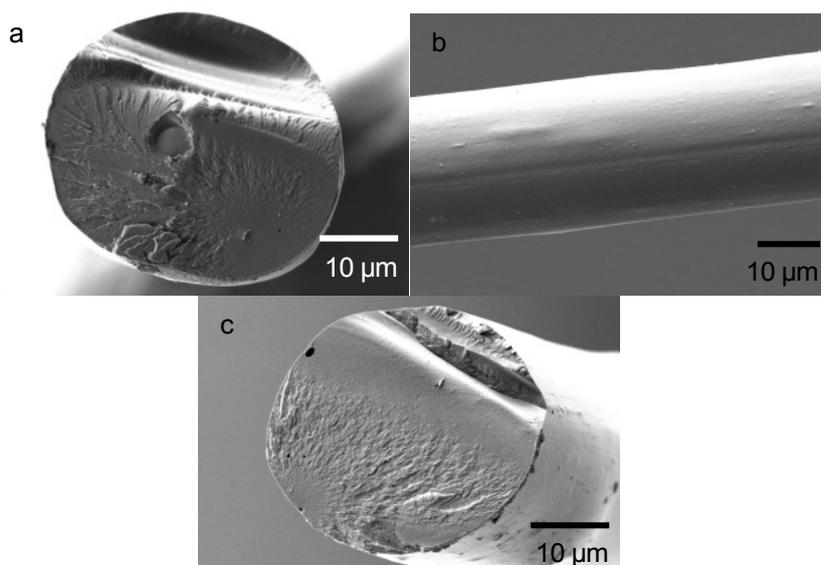


Abbildung 28. REM-Aufnahmen der 9 h UV-bestrahlten Faser f-P1 (a, b) und der anschließend oxidierten f-P1 (Oxidationsprogramm 2) (c).

5.2.1.2.2 Kohlenstofffaserherstellung aus den Präkursorfasern Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) **f-P1** und **f-P2**

Im weiteren Verlauf wird die Herstellung und Charakterisierung der Carbonfasern aus den stabilisierten Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** dargestellt. Alle stabilisierten Fasern **f-P1** und **f-P2** wurden bei 1400 °C unter einer Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von 10 °C/min carbonisiert. Sowohl aus den oxidierten (Methode A), elektronenbestrahlten und oxidierten (Methode B), als auch aus den UV-bestrahlten und oxidierten (Methode C) Fasern **f-P1** und **f-P2** konnten Carbonfasern erhalten werden.

Carbonfaserherstellung aus den durch Methode A und B stabilisierten Fasern f-P1 und f-P2

Aus den in Abbildung 29 dargestellten Aufnahmen der Faserquerschnitte und –oberflächen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Wird neben der thermischen Oxidation zusätzlich eine Elektronenbestrahlung (Methode B) bei Fasern **f-P2** mit einem Durchmesser von etwa 60 µm durchgeführt, resultieren dünnwandige, hohle Carbonfasern mit einem Durchmesser von etwa 70 µm und einer Wandstärke von 5-8 µm (Abbildung 29 e, f). Dagegen können dickwandige, hohle Carbonfasern mit einem Durchmesser von etwa 70 µm und einer Wandstärke von 15 µm erhalten werden, wenn oxidierte, nicht elektronenbestrahlte (Methode A) Fasern **f-P2** bei gleichbleibendem Durchmesser verwendet werden (Abbildung 29 c, d). Im Gegensatz dazu werden kompakte Carbonfasern mit einem Durchmesser von ca.

18 μm erhalten, wenn oxidierte, amorphe Fasern **f-P1** verwendet werden (Abbildung 29 a, b). Anhand der Faserquerschnitte aller in Abbildung 29 dargestellten Fasern sind strukturell keine Unterschiede ersichtlich. Es scheint für die Faserstruktur nicht ausschlaggebend zu sein, mit welcher Methodik die Fasern stabilisiert wurden. Abhängig vom Präkursor wurde der Faserdurchmesser durch den Carbonisierungsprozess bei **f-P1** bis zu 20% reduziert, dagegen bei **f-P2** bis zu 30% vergrößert. Diese Ausdehnung des Durchmessers resultiert aus der Gasentwicklung, welche sich bei der Verbrennung des unstabilierten Polymers während der Oxidation und Carbonisierung im Faserinneren bildet.

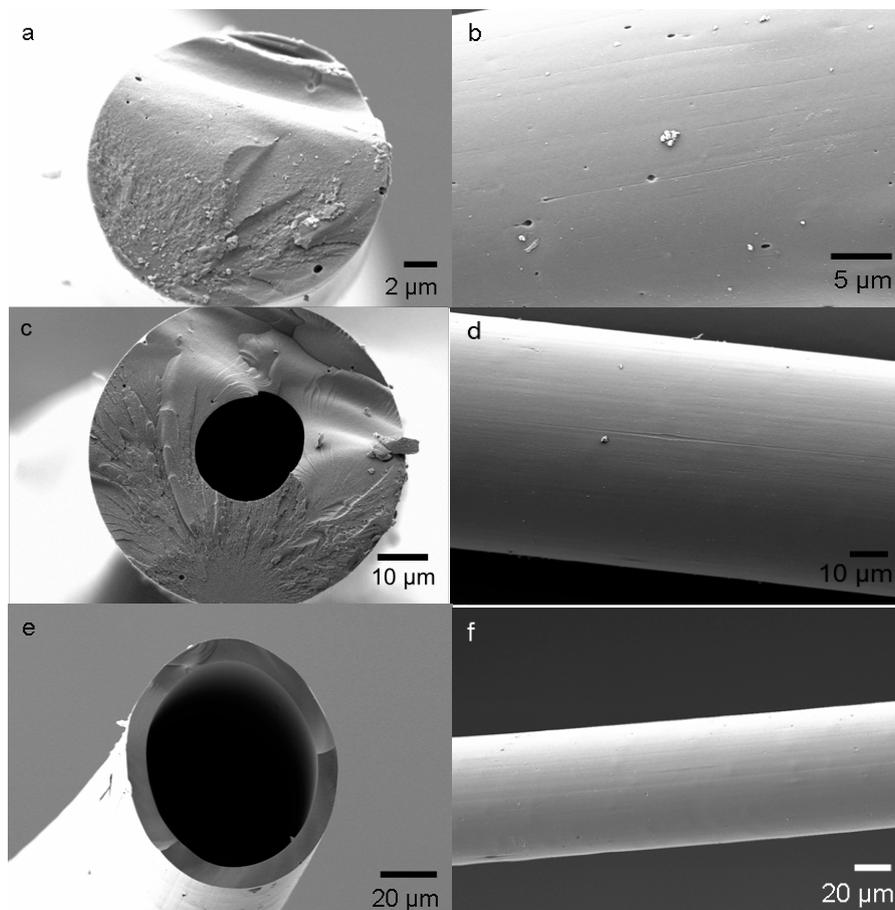


Abbildung 29. REM-Aufnahmen der kompakten Carbonfasern aus unbestrahlten Fasern **f-P1** (oxidiert bei 300 °C, Oxidationsprogramm 3) (Durchmesser: 18 μm) (a, b), der hohlen Carbonfasern aus unbestrahlten **f-P2** (oxidiert bei 300 °C, Oxidationsprogramm 3) (Durchmesser: 70 μm) (c, d) und der hohlen Carbonfasern aus bestrahlten **f-P2** (180 kGy, oxidiert bei 250 °C, Oxidationsprogramm 1) (Durchmesser: 70 μm) (e, f).

Diese Befunde basieren nicht nur auf der unterschiedlichen Kristallinität der beiden Polymere, sondern hauptsächlich auf dem Durchmesser der Präkursorfasern und der vereinzelt angewendeten Elektronenbestrahlung. Werden oxidierte, nicht elektronenbestrahlte Präkursorfasern verwendet, die einen Durchmesser $<25 \mu\text{m}$ besitzen, resultieren daraus kompakte

Carbonfasern. Werden Fasern mit größerem Durchmesser verwendet, entstehen durch den Abbrand des unzureichend stabilisierten Materials im Faserinneren hohle Carbonfasern mit dicken Wänden. Wurden diese oxidierten Fasern zusätzlich elektronenbestrahlt, erhält man hohle Carbonfasern mit dünnem Rand. Aufgrund dieser Resultate erfolgte eine Untersuchung des Sauerstoffgehalts entlang des Faserquerschnitts. Dafür wurden nach der Oxidation EDX-Messungen an beiden Fasertypen durchgeführt. In Abbildung 30 ist der Sauerstoffgehalt (rot) von Präkursorfasern **f-P1** und **f-P2** mit unterschiedlichen Durchmessern dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass bei einem Faserdurchmesser von bis zu ca. 25 μm ein konstanter Sauerstoffgehalt über den kompletten Faserquerschnitt messbar war (Abbildung 30 a, b und c). Ist der Durchmesser größer als 25 μm , lässt sich nur eine Oxidation am Rand der Faser mit einer Eindringtiefe von etwa 15 μm nachweisen (Abbildung 30 d, e und f). Bereits in Forschungsarbeiten von Edie et al. und Grove et al. wurde über die unvollständige Stabilisierung von Fasern mit einem zu großem Durchmesser (>25 μm) durch unzureichende Sauerstoffdiffusion zum Kern berichtet.^[171 172]

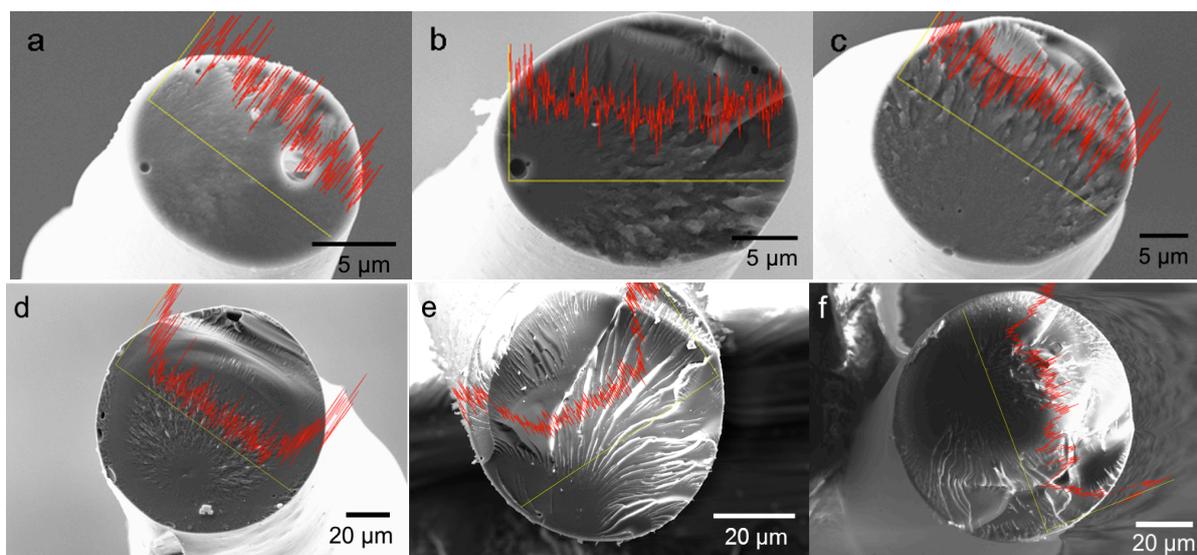


Abbildung 30. EDX Spektren mit eingezeichnetem Sauerstoffgehalt (rot) entlang des Querschnitts von einer oxidierten Faser f-P1 mit $\sim 12 \mu\text{m}$ Durchmesser (a), mit $\sim 20 \mu\text{m}$ Durchmesser (b), mit $\sim 25 \mu\text{m}$ Durchmesser (c) und mit $\sim 100 \mu\text{m}$ Durchmesser (d), von einer oxidierten Faser f-P2 mit $\sim 60 \mu\text{m}$ Durchmesser (e) und mit $\sim 85 \mu\text{m}$ Durchmesser (f).

Es stellte sich die Frage, ob die Dicke des Randes der bestrahlten und oxidierten Fasern abhängig von der Bestrahlungsdosis variierbar ist. Dafür wurden unterschiedlich starke Dosen zwischen 40 und 300 kGy bei der Elektronenbestrahlung ausgewählt. In Abbildung 31 sind die Querschnitte dieser bestrahlten und oxidierten Fasern von **f-P2** dargestellt. In allen drei

Fällen betrug der Faserdurchmesser etwa $70\ \mu\text{m}$, wobei der Rand dieselbe Dicke von etwa $5\text{--}8\ \mu\text{m}$ aufweist. Infolgedessen war keine weitere kontrollierte Einstellung der Wanddicke durch Variation der Energiedosis möglich.

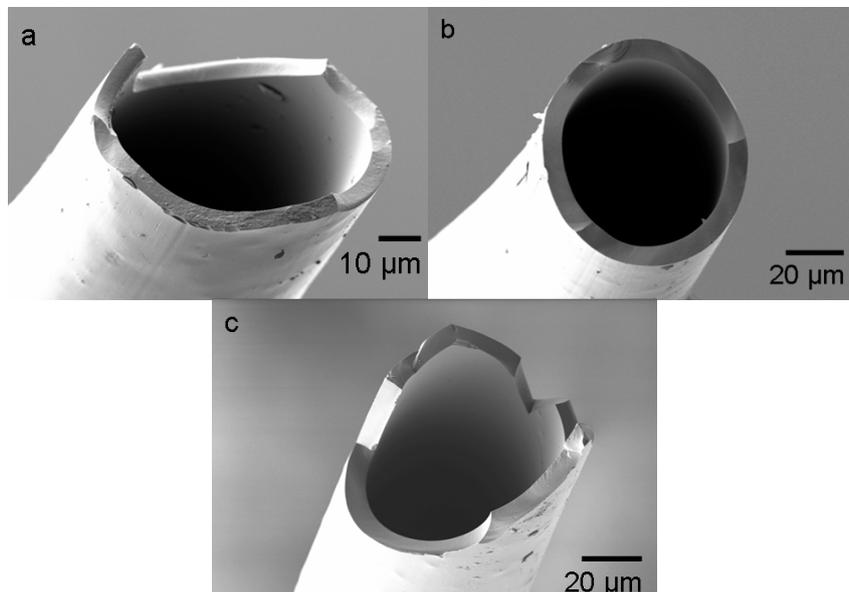


Abbildung 31. Querschnitt-Aufnahmen einer oxidierten (Oxidationsprogramm 2) Faser f-P2, elektronenbestrahlt mit $40\ \text{kGy}$ (a), $180\ \text{kGy}$ (b) und $300\ \text{kGy}$ (c).

Da nur eine Variation zwischen dick ($15\ \mu\text{m}$)- und dünnwandigen ($5\text{--}8\ \mu\text{m}$) Fasern möglich war und demnach unterschiedliche Faseroberflächen- und -porositäten zu erwarten waren, wurden BET-Messungen durchgeführt. Dies ist eine Analysemethode zur Größenbestimmung von spezifischen Oberflächen und zur Berechnung von Porenvolumina hauptsächlich von porösen Materialien. Dies geschieht durch Stickstoffadsorption an der Faseroberfläche. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Physikochemische Daten, ermittelt durch N₂-Adsorption, für kompakte, dünnwandige und dickwandige Carbonfasern.

	Durchschnittlicher Porendurchmesser ^a [nm]	Faseroberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Durchschnittlicher Porendurchmesser [nm]
Kompakte Carbonfaser (von f-P1 stammend)	3 ^b	10±1	0.02±0.002 ^c	9.7±0.2
Dickwandige Carbonfaser (von f-P2 stammend)	3 ^b	18±6	0.04±0.02 ^d	9.1±0.2
Dünnwandige Carbonfaser (von f-P2 stammend)	3 ^b	240±40	0.66±0.1 ^e	13.7±0.2

^a Ergebnisse wurden nach der BJH Theorie^[173-175] ermittelt ^b Vorwiegend auftretende Porendurchmesser wurden im Bereich von 1-6 nm ermittelt (Bereich der hauptsächlich vorkommenden Poren). Berechnungen wurden für Poren ^c < 3000 nm, ^d < 2100 nm, ^e < 2000 nm durchgeführt.

Basierend auf diesen Messungen wurde für die dünnwandigen Carbonfasern von **f-P2** ein Oberflächenwert von 240±40 m²g⁻¹, ein Porenvolumen (V_{tot}) von 0.66±0.1 cm³g⁻¹ und ein Porendurchmesser von 14±0.2 nm ermittelt, was für eine hohe Porosität der Carbonfaseroberfläche spricht. Die dickwandigen Carbonfasern weisen eine spezifische Oberfläche von 18±6 m²g⁻¹ und ein V_{tot} von 0.04±0.02 cm³g⁻¹ mit einem Porendurchmesser von 9±0.2 nm auf. Ähnliche Werte ergeben die kompakten Carbonfasern mit einem V_{tot} von 0.02±0.002 cm³g⁻¹ und einem Porendurchmesser von 10±0.2 nm. Die Oberfläche beträgt dabei 10±1 m²g⁻¹. Diese letzten zwei genannten Carbonfasern zeigen eine sehr kleine spezifische Oberfläche mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von ca. 9 nm.

Zur Strukturermittlung der Carbonfasern von **f-P1** und **f-P2** (oxidiert bei 250 °C (Oxidationsprogramm 1) und carbonisiert bei 1400 °C) wurden XRD-Diffraktogramme und Raman-Spektren aufgenommen, welche im Kurzen erläutert werden sollen. Eine tiefergehende Untersuchung der Strukturentwicklung während der einzelnen Prozesse wird in dieser Arbeit von den Fasern **f-P2** nicht gegeben, da aus diesen aufgrund ihrer Dicke von >25 µm ausschließlich hohle Carbonfasern erhalten wurden.

Die XRD-Diffraktogramme der Carbonfasern aus **f-P1** und **f-P2** sind in Abbildung 32 dargestellt. Es sind zwei breite Reflexe bei $2\theta = 23^\circ$ (Reflex mit hoher Intensität) und 45° (Reflex mit geringer Intensität) in beiden Carbonfasertypen ersichtlich. Der breite Reflex bei $2\theta = 23^\circ$ entspricht der (002) Reflexion des Kohlenstoffs bedingt durch die Stapelstruktur der aromatischen Schichten.

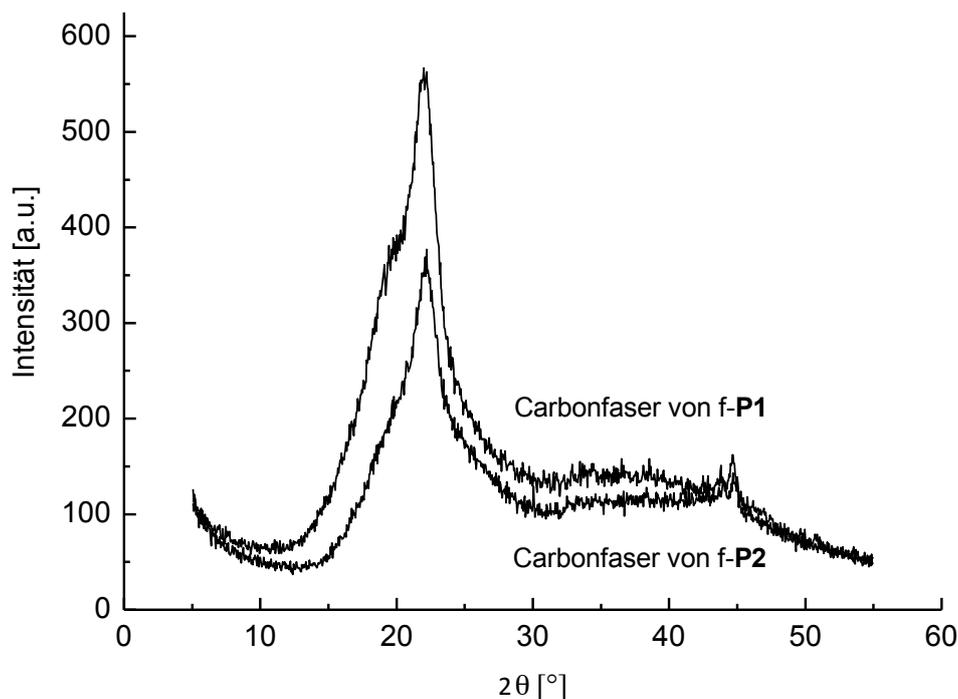


Abbildung 32. Diffraktogramme der Carbonfasern **f-P1** und **f-P2**, carbonisiert bei 1400 °C. (Messbedingungen: unter Verwendung einer Cu-K α -Quelle, einem Aluminium-Standard ($2\theta = 38.5$), in Form eines Presslings, RT, 2h)

Die Halbwertsbreiten FWHM der zwei Reflexe korrelieren mit dem Grad der Graphitisierung des Kohlenstoffgerüsts. So zeigt zum Beispiel die hochkristalline Graphitstruktur scharfe Reflexe bei $2\theta = 26.5^\circ$, 43° , 53° und 78° .^[176] Die Verschiebung des (002) Reflexes zu kleineren Winkeln (hier $2\theta = 23^\circ$) wie auch die Schulter auf der Seite zu kleineren Winkelwerten sind indikativ für ungeordnete, amorphe kohlenstoffhaltige Schichten mit einem sehr geringen

Anteil an kristallinen Phasen. Nach Ding et al. könnte diese Verschiebung zu kleineren Winkeln ein Resultat einer zu gering gewählten Carbonisierungstemperatur sein.^[177] Des Weiteren lassen Schultern in den Reflexen unterschiedliche Kristallitgrößen vermuten. Eine Berechnung dieser Kristallitgrößen ist aufgrund der mäßigen Qualität der Diffraktogramme hier nicht möglich. Normalerweise wird eine amorphe oder wenig geordnete Präkursorfaser auch bei Einwirkung höherer Temperaturen keine Ausbildung von größeren Kristalliten hervorrufen.^[11] Anhand der bereits nachgewiesenen geringen molekularen Orientierung der Präkursorfaser und deren Carbonfasern, lässt sich deren geringe mechanische Stabilität erklären. Infolgedessen waren auch die erhaltenen Resultate der Zugversuche zur Ermittlung der Elastizitäts-Moduli, Zugfestigkeiten, Dehnungen und weiterer Werkstoffwerte nicht verwertbar.

Zur weiteren Ermittlung der Carbonfaserstrukturen wurde die Raman-Spektroskopie angewendet. In Abbildung 33 sind die Raman-Spektren der Carbonfasern aus **f-P1** und **f-P2** dargestellt. Das Raman-Spektrum der kompakten Carbonfaser aus **f-P1** zeigt zwei intensive Signale bei 1358 cm^{-1} und 1606 cm^{-1} , welche den D und G-Banden zugeordnet werden können. Für die dünnwandige Carbonfaser aus **f-P2** wurden die Signale bei 1368 cm^{-1} und 1609 cm^{-1} gefunden, während diese für die dickwandige bei 1360 cm^{-1} und 1609 cm^{-1} liegen. Das Auftreten der breiten D-Bande im Raman-Spektrum von beiden Fasertypen **f-P1** und **f-P2** ist indikativ für die Existenz ungeordneter Phasen und wenigen geordneten Domänen, welche in Anbetracht der breiten amorphen Signale der XRD-Diffraktogramme unter Umständen aus sehr kleinen Kristalliten bestehen.

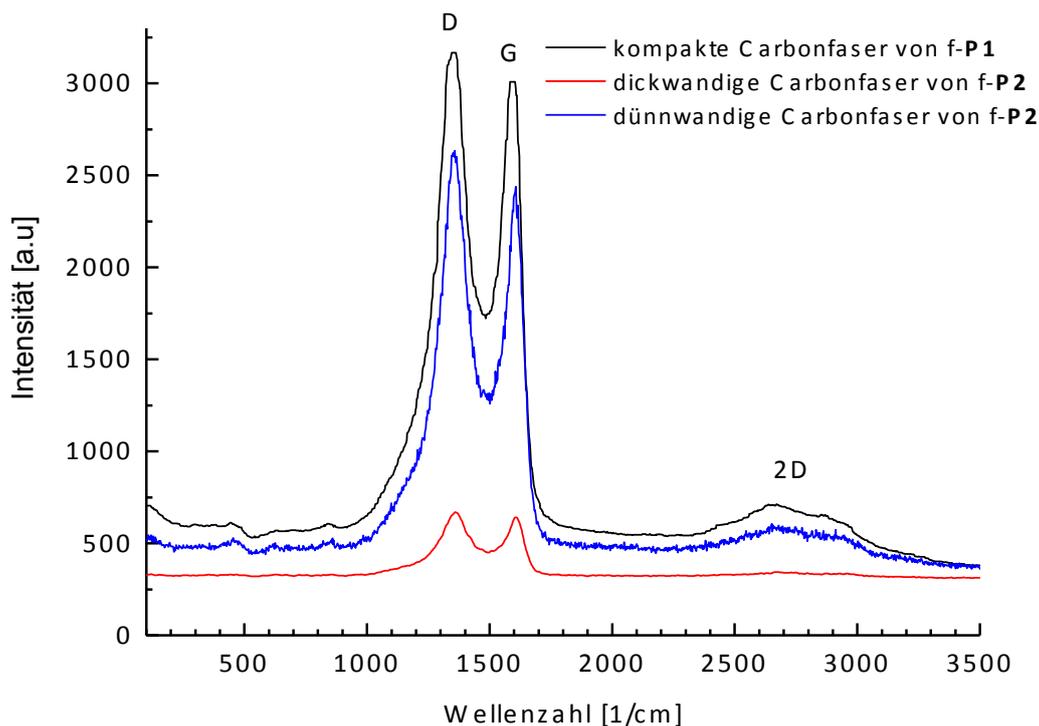


Abbildung 33. Ramanspektrum mit Vergleich der resultierenden Carbonfasern aus f-P1 und f-P2, carbonisiert bei 1400 °C.

Auffallend ist die höhere Intensität der D-Bande im Gegensatz zur G-Bande in allen hier dargestellten Proben, welche einen hohen Defektanteil in den Carbonfasern zu erkennen gibt. Die Bande zweiter Ordnung, genannt 2D, lokalisiert bei ca. 2750 cm^{-1} , ist ein Kriterium für die Kristallinität von graphitartigen Fasern.^[114 115 120 178] Diese ist in der Tat in allen drei Carbonfasern zu finden. Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der D- und G-Banden. Dieses erlaubt die Quantifizierung des Grads an Unordnung in kohlenstoffhaltigen Materialien. Generell nimmt der Grad der Graphitisierung mit Abnahme des Verhältnisses I_D/I_G zu. So ist I_D/I_G gleich null, wenn eine perfekte Graphitstruktur vorliegt.^[109] Die Verhältnisse I_D/I_G der hier untersuchten Carbonfasern betragen für alle hier aufgeführten Typen ca. 1.1. Dieser Wert deutet auf eine ungeordnete Struktur mit geringer Kristallinität und einem hohen Defektanteil hin. Eine detaillierte Auswertung der Ergebnisse aus den Ramanspektren der Carbonfasern aus **f-P1** erfolgt ausführlich in Kapitel 5.2.1.2.3.

Eine Elektronenbestrahlung der Präkursorfasern kann Auswirkungen auf die weitere Strukturentwicklung und somit auf die entsprechenden spektroskopischen Parameter haben. So steigt nach Z. Xu et al. die Intensität der D-Bande bei elektronenbestrahlten Proben mit steigender Elektronendosis signifikant an, während die Position der G-Bande unverändert

bleibt.^[123] Um dies zu untersuchen, wurden Ramanspektren von Carbonfasern aus verschiedenen stark bestrahlten und anschließend oxidierten Fasern **f-P2** aufgenommen. Diese wurden untereinander und mit den ausschließlich bei 250 °C oxidierten Fasern verglichen, wobei die erhaltenen Spektren in Abbildung 34 dargestellt sind. Eine Zusammenfassung der Halbwertsbreiten FWHM (full width at half maximum) der Banden, der Intensitätsverhältnisse I_D/I_G und der strukturellen Parameter berechnet aus den ramanspektroskopischen Daten ist in Tabelle 7 gegeben.

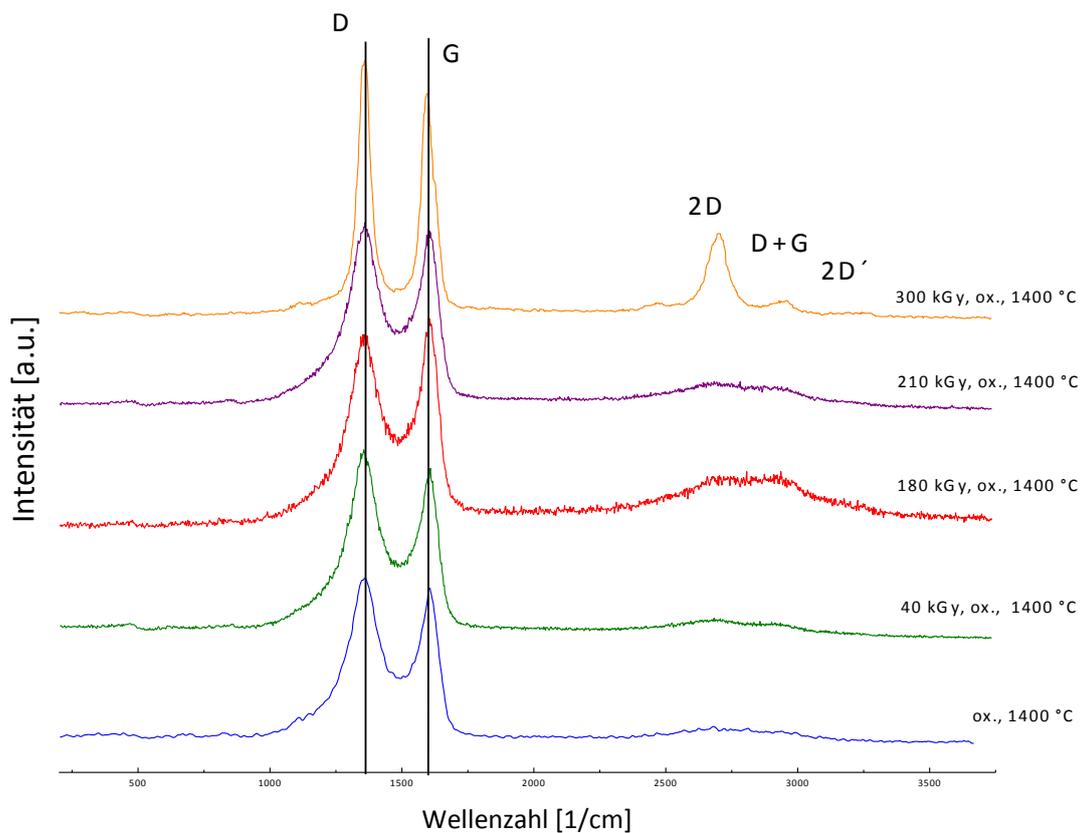


Abbildung 34. Ramanspektren der Carbonfasern aus den verschieden stark bestrahlten und oxidierten (Methode B) Fasern f-P2 verglichen mit den oxidierten (Methode A) f-P2.

Bei Betrachtung der Intensitätsverhältnisse I_D/I_G ist die Behauptung der steigenden Intensität der D-Bande mit steigender Bestrahlung der Fasern **f-P2** nicht erfüllt. Die Werte für I_D/I_G variieren unabhängig zwischen 0.91 und 1.20. Die Positionen der beiden Banden D und G bei den unterschiedlich bestrahlten Fasern **f-P2** befinden sich stets im selben Bereich, wobei sich diese in einem bestimmten Bereich überlappen. Es sind dennoch deutliche Unterschiede bezüglich der 2D-Bandenentwicklung zwischen den Carbonfasern der unterschiedlich bestrahlten Fasern gegeben. Während diese Bande bei den Carbonfasern aus 40, 180, 210 kGy

bestrahlten und oxidierten Fasern kaum ersichtlich ist, zeigt diese bei den 300 kGy bestrahlten eine deutliche Separation in drei Banden. Zusätzlich ist eine vollständige Separation der Banden D und G gegeben. Dies bedeutet, dass bereits bei 1400 °C hauptsächlich Gerüste sp^2 -gebundener Kohlenstoffatome ausgebildet wurden.

Tabelle 7. Zusammenfassung der strukturellen Parameter berechnet aus den ramanspektroskopischen Daten. Dafür wurde ein 3-Kurven-Fit angewendet.^a Als Bandenform wird den D- und G-Banden eine Lorentz-artige und der D3-Bande eine Gauß-artige zugewiesen.

Probe	D [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	I_D/I_G^b	A_D/A_G^c	L_a [nm] ^d
f-P2-ox.	1358.6	165.8	1603.6	64.9	1.20	3.08	1.43
f-P2-40 kGy	1351.4	151.4	1603.6	93.7	1.18	1.90	2.32
f-P2-180 kGy	1351.4	122.5	1603.6	122.5	0.91	0.90	4.90
f-P2-210 kGy	1358.6	151.4	1603.6	108.1	1.11	1.56	2.82
f-P2-300 kGy	1358.6	64.9	1596.4	50.5	1.14	1.47	2.99

^a Zur Auswertung wurde eine abgeänderte Methode nach Sadezky et al.^[135] angewendet. Diese wird in Kapitel 7.1 erläutert. ^b Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wurde durch das Verhältnis der Bandenintensitäten berechnet. ^c Das Flächenverhältnis A_D/A_G wurde durch das Verhältnis der Bandenflächen berechnet. ^d nach der Formel 1 (s. Kapitel 4.3) von Tuinstra und Koenig^[46] mittels des Flächenverhältnisses A_D/A_G berechnet.

Auffallend ist, dass die Halbwertsbreiten FWHM der Fasern, welche mit 300 kGy bestrahlt und anschließend oxidiert wurden, die geringsten Werte aufweisen. Dies bestätigt, dass diese bereits geordnetere Strukturen mit einem höheren Graphitisierungsgrad bei 1400 °C aufweisen als die Fasern, welche mit geringerer Dosis bestrahlt wurden. Anhand dieser Befunde ließ sich zeigen, dass der lineare Strukturaufbau der Cyclohexen-Einheiten bei zusätzlicher Elektronenbestrahlung von 300 kGy eine schneller fortschreitende Ausbildung sp^2 -gebundener Schichten im Carbonmaterial begünstigt. Allerdings sind aufgrund des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von 1.14 Unordnungen hauptsächlich bedingt durch Defektstellen zu erwarten.

Carbonfaserherstellung aus den durch Methode C stabilisierten Fasern f-P1 und f-P2

Eine Untersuchung galt auch den durch UV-Bestrahlung vernetzten Fasern **f-P1** und **f-P2**. In Kapitel 5.2.1.2.1 wurde bereits erwähnt, dass eine Stabilisierung nur erreicht werden konnte, wenn eine anschließende thermische Oxidation durchgeführt wurde. Somit ließen sich Carbonfasern aus beiden stabilisierten Fasertypen erhalten, welche in Abbildung 35 dargestellt werden. Auch hier bestätigte sich die Tatsache, dass nur Präkursorfasern mit einem Durchmesser $<25\ \mu\text{m}$ zu kompakten Carbonfasern führen.

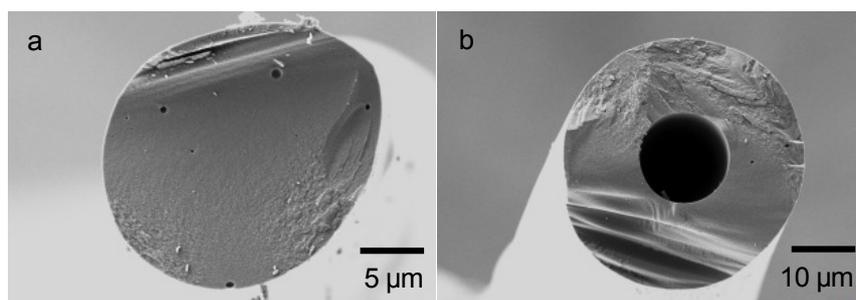


Abbildung 35. REM-Aufnahmen von Carbonfaser f-P1 (9 h UV-bestrahlt, bei 250 °C oxidiert, Oxidationsprogramm 2) (Durchmesser: 20 µm) (a) und von Carbonfaser f-P2 (9 h UV-bestrahlt, bei 250 °C oxidiert, Oxidationsprogramm 2) (Durchmesser: 38 µm) (b).

Es zeigte sich in den thermogravimetrischen Messungen der UV-bestrahlten und oxidierten (Methode C) Fasern stets ein sehr großer Massenverlust im Vergleich zu den nach Methode B stabilisierten Fasern. Demnach wurde die Stabilisierungsmethode B für die Fasern **f-P1** bevorzugt und weitere Untersuchungen mit UV-Bestrahlungen nicht weiter verfolgt.

5.2.1.2.3 Entwicklung der Kohlenstofffaserstruktur aus Präkursorfaser **f-P1**

Im Folgenden wird die Entwicklung der Kohlenstofffaserstruktur und die Charakterisierung der Fasereigenschaften von **f-P1** während der Oxidation und Carbonisierung durch Kombination verschiedener Analysemethoden wie IR, Raman- und XRD-Messungen vorgestellt. Dafür wurden die Präkursorfasern **f-P1** verwendet, welche bei 250 °C oxidiert (Oxidationsprogramm 1) wurden. Diese oxidierten Fasern wurden unter N_2 bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt und daraufhin spektroskopisch untersucht.

Charakterisierung durch IR-Spektroskopie

Mithilfe der IR-Spektroskopie können die chemischen Strukturen der vermessenen Fasern analysiert werden.^[117 119 179 180 181] Damit können die Strukturveränderungen durch die jewei-

ligen IR-Spektren aufgenommen und während der einzelnen Prozessschritte nachverfolgt werden.

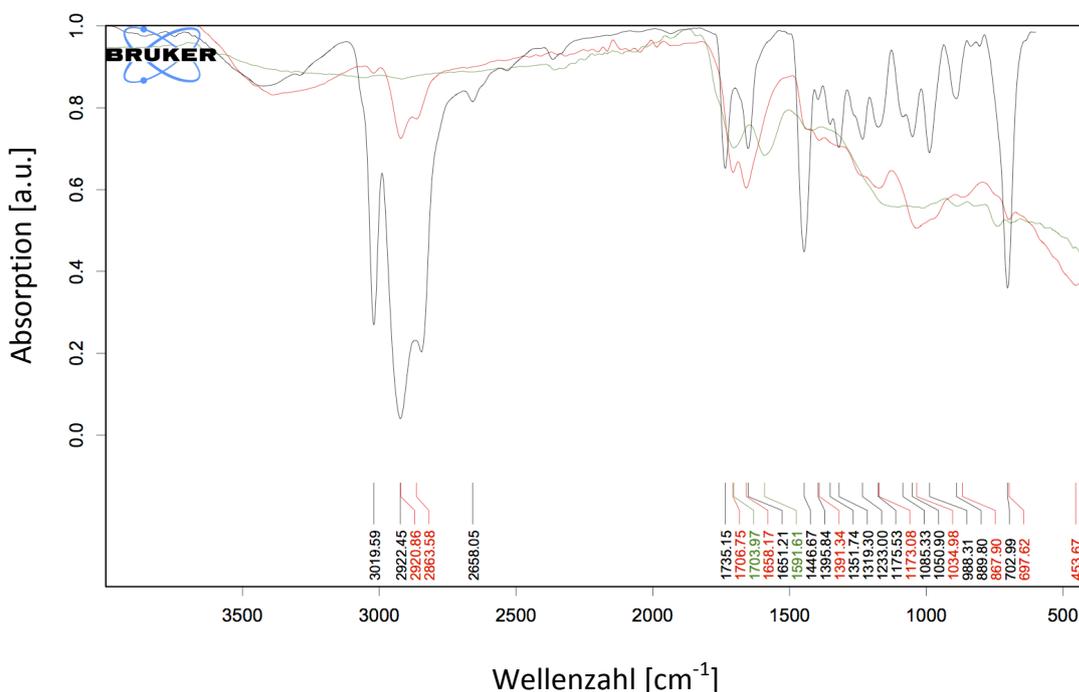


Abbildung 36. IR-Spektrum der Fasern f-P1 - unbehandelt, behandelt bei 100 °C (Oxidationsprogramm 4) und oxidiert bei 250 °C (Oxidationsprogramm 1).
 --- unbehandelt, --- behandelt bei 100 °C, --- oxidiert bei 250 °C.

In Abbildung 36 ist das IR-Spektrum zu sehen, welches die unbehandelten Präkursorfasern **f-P1** einerseits im Vergleich zu den 100 °C behandelten (Oxidationsprogramm 4), andererseits zu den oxidierten (Oxidationsprogramm 1) Fasern **f-P1** zeigt. Im Spektrum der unbehandelten Fasern (schwarz) können die charakteristischen Banden bei $\nu = 3019\text{-}2845$, 1651, 1447 und 703 cm^{-1} den Schwingungen der olefinischen CH- und aliphatischen CH, CH₂-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal bei $\nu = 1735\text{ cm}^{-1}$ kann der Carbonyl (C=O) Streckschwingung durch den Anteil von 2 Mol-% des Poly(ϵ -caprolactons) zugeschrieben werden. Betrachtet man das Spektrum der Fasern **f-P1** (rot), die bei 100 °C behandelt wurden, so treten die charakteristischen Signale der olefinischen CH- und aliphatischen CH-, CH₂-Gruppen ($\nu = 3019\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$, 1447 und 703 cm^{-1}) nur noch mit geringer Intensität auf. So kann angenommen werden, dass bereits Strukturveränderungen des Ausgangsgerüsts bedingt durch Oxidationsreaktionen begonnen haben, indem durch die Addition des Sauerstoffs an die Doppelbindungen sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppen eingeführt wurden. Diese könnten unter anderem Alkohole ($\nu = 1400\text{-}1260$, $1150\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$), Carbonsäuren ($\nu = 1725\text{ cm}^{-1}$), zyklische

Ether ($\nu = 1250, 900, 800 \text{ cm}^{-1}$) und Ketone ($\nu = 1700\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$) sein. Aufgrund der nicht eindeutigen Signalzuweisung der funktionellen Gruppen aus den spektroskopischen Daten der IR-Messungen können keine präzisen Aussagen über die exakte Strukturentwicklungen getroffen werden. Dagegen sind im Spektrum der bei 250 °C oxidierten Fasern **f-P1** (grün) zwei weitere Veränderungen erfassbar. Zum einen sind die Signale im Bereich bei $\nu = 3000$ und 1446 cm^{-1} nun gar nicht mehr sichtbar, was auf weitere große Strukturveränderungen durch die Oxidation hinweist. Laut Z. Wangxi et al. resultiert das Verschwinden dieser Banden bei $\sim 250 \text{ °C}$ aus einer beginnenden Zyklisierung in PAN-Präkursorfasern.^[7] Da das System von **f-P1** im Gegensatz zum Polyacrylnitril nur aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut ist und keine Heteroatome enthält, kann aufgrund der Abwesenheit dieser Signale eine Verringerung der olefinischen CH-, wie auch aliphatischen CH- und CH₂-Gruppen vermutet werden. Dies könnte wiederum eine Verknüpfung bzw. Bildung neuer Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten bedeuten. Zum anderen ist eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen der zwei Signale bei $\nu = 1735$ und 1651 cm^{-1} nach 1704 und 1592 cm^{-1} erkennbar. Nach der Oxidation an Luft ist die Bande bei 1735 cm^{-1} hauptsächlich durch die Schwingungen der gebildeten Carbonyl (C=O)-Gruppen durch Carbonsäure- und Ketonbildungen erklärbar. Nach U. J. Kim et al. kann diese Signalverschiebung unter anderem ein Indiz für eine Konjugation der C=O- mit C=C-Gruppen oder eine Wechselwirkung zwischen lokalisierten C=C-Bindungen und Carbonsäuren und Ketonen sein.^[117 119] So ergeben intermolekulare als auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit Hydroxylgruppen eine Delokalisierung der π -Elektronen der ungesättigten Gruppen oder C=O-Gruppen. Diese Kopplungen reduzieren den Doppelbindungscharakter der C=O-Gruppen und führen zu einer Verschiebung kleineren Wellenzahlen der entsprechenden IR-Banden.^[117] Zudem sind sehr breite Banden im Bereich von $\nu = 3500$ bis 2500 cm^{-1} und $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar, welche für die C-OH-, O-H- und C-O-C-Schwingungen der womöglich gebildeten Alkohole, Carbonsäuren und zyklischen Ether verantwortlich sein können. Die Bandenbreite kann sowohl aus Variationen verschiedener Schwingungsarten von O-H-Gruppen, als auch für mehrere verschiedene O-H-enthaltende Gruppen sprechen, welche in der chemischen Umgebung präsent sind.^[117] Auch sind Banden mit geringer Intensität im Bereich von $\nu = 1400$ und 730 cm^{-1} sichtbar, welche nach G. M. Munoz Caro et al. aromatischen CH-Schwingungen zugeordnet werden könnten.^[182] Ob das System bereits bei diesen Temperaturen aromatische Bereiche ausgebildet hat, kann anhand der hier sichtbaren Banden nicht klar verifiziert werden, da die aro-

matischen C=C-Schwingungsbanden mit denen der olefinischen überlappen. Da aber die aromatische C=C-Schwingungsbande unter $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (bei $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen ist und zusätzlich im Fingerprintbereich schwache Banden im Bereich von $\nu = 890$ bis 730 cm^{-1} erkennbar sind, könnte die Möglichkeit bestehen, dass bereits einzelne Bereiche aromatischer Systeme vorliegen.

Diese spektroskopischen Resultate zeigen, dass mehrere chemische Prozesse während der Oxidation ablaufen. Durch den Sauerstoff können inter- und intramolekulare Vernetzungen, sowie Erzeugungen von konjugierenden C=C-Strukturen stattfinden. Der Sauerstoff spielt daher während der Stabilisierung eine dominierende Rolle. Neben den gewünschten Dehydrierungs- und Aromatisierungsreaktionen kann dieser auch durch direkte Oxidationsreaktionen Bildungen von den bereits erwähnten sauerstoffhaltigen Gruppen bewirken. Da diese allerdings die Kohlenstoffausbeute bei der Carbonisierung durch Abgang sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstofffragmente $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ verringern, sollten diese Oxidationsreaktionen kontrolliert ablaufen, was allerdings schwer verwirklichtbar ist.^[30] Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Fehlstellen durch abgespaltene Kohlenwasserstofffragmente während diesen starken Temperaturbehandlungen gebildet werden. Dies kann im weiteren Verlauf zu Stapelfehlern im Material führen.

Eine mögliche Strukturentwicklung während der Oxidation ist in Abbildung 37 dargestellt. Dabei sollen neben der Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen auch die möglichen inter- und intramolekularen Vernetzungen dargestellt sein. Außerdem werden die vermutlich ausgebildeten kleinen aromatischen Bereiche sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome gezeigt. Diese sind gewöhnlich im Gerüstinneren zu finden. In der Graphitstruktur sollen vergrößerte Schichtebenenabständen gezeigt sein, welche aus vorhandenen Stapelfehlern resultieren können.

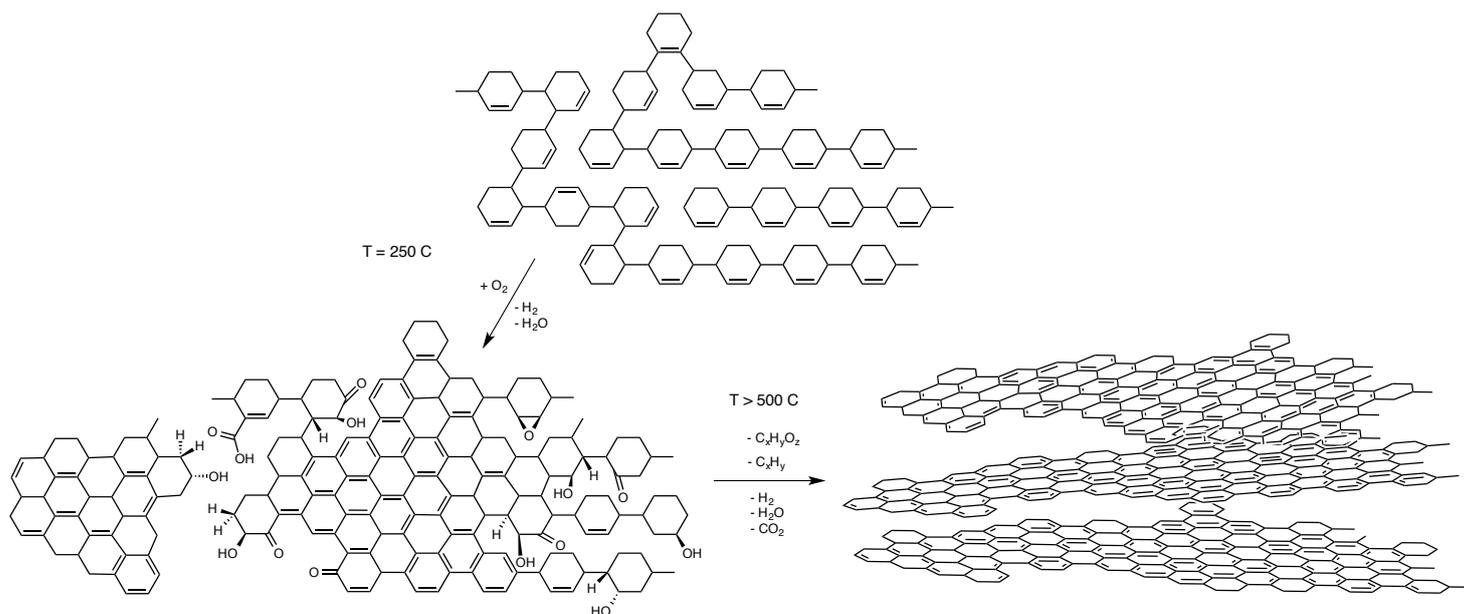


Abbildung 37. Mögliche Strukturentwicklung der Fasern f-P1 während den Oxidations- und Carbonsierungsschritten.

Die Darstellung der möglichen Strukturentwicklung in Abbildung 37 wird auch durch die prozentualen Massengehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch Elementaranalyse erhalten wurden, gestützt (s. Tabelle 8).

Tabelle 8. Auflistung der Ergebnisse des prozentualen Massengehalts der Elemente C und H für f-P1.

Probe	C [Massen-%]	H [Massen-%]	O [Massen-%] ^a
ox. 250 °C	68.5	4.1	27.4
500 (N ₂)	81.5	3.2	15.3
1000 (N ₂)	93.2	0.4	6.4
1400 (N ₂)	95.3	<1	4.7
2200 (N ₂)	99.1	<1	0.9

^a Bestimmung des prozentualen Massengehalts an Sauerstoff aus der Massendifferenz von Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil.

Der Anteil des Sauerstoffs von fast 30% in den oxidierten Fasern könnte aus den gebildeten sauerstoffhaltigen Gruppen resultieren. So nimmt der Kohlenstoffgehalt in den Fasern mit

steigender Temperatur stetig zu, wobei die O- und H-Gehalte gleichermaßen abnehmen. Der Rückgang des H-Gehalts könnte im Wesentlichen auf die Dehydrierungsreaktionen, der Rückgang des O-Gehalts auf die langsam abbauenden sauerstoffhaltigen Gruppen bei höheren Temperaturbehandlungen zurückgeführt werden. Ab 1000 °C ist, wie zu erwarten war, nur noch Kohlenstoff im Gerüst zu finden.

Werden nun diese oxidierten Fasern **f-P1** den nächsten Schritten, der Carbonisierung bei 1400 °C und der Graphitisierung bei 2200 °C unter Stickstoff ausgesetzt, sind weitere Veränderungen erkennbar. Dafür wurden von den Fasern in 100 °C-Schritten IR-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 38 und Abbildung 39 zu sehen sind. Zur genaueren Charakterisierung sind in Abbildung 38 die jeweiligen Schritte von 100-500 °C und in Abbildung 39 von 600-2200 °C dargestellt.

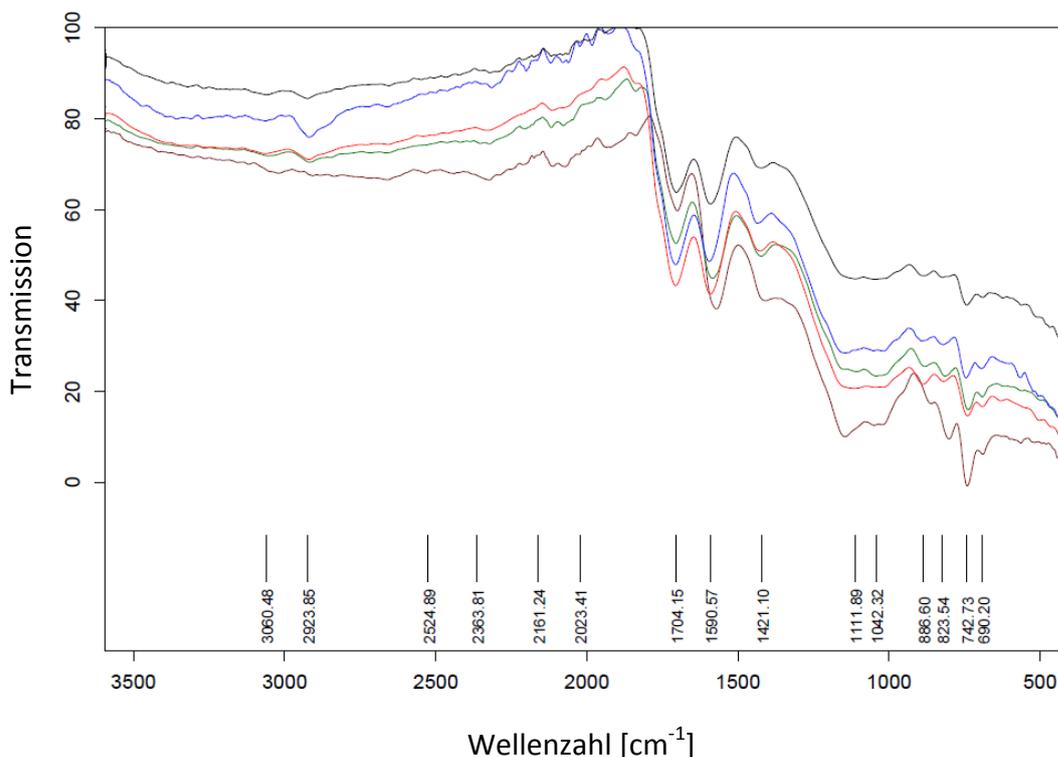


Abbildung 38. IR-Spektrum der oxidierten Fasern f-P1 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff, Stufen von 100-500 °C. --- 100 °C, --- 200 °C, --- 300 °C, --- 400 °C, --- 500 °C.

Anhand der IR-Spektren sind bei Temperaturen von 100 bis 500 °C (unter N₂) keine größeren Veränderungen beobachtbar. Bei diesen Temperaturen könnten allerdings verstärkte CO₂-, H₂-, H₂O- C_xH_y- und C_xH_yO_z-Abstraktionen (siehe Anhang STA/TGA-MS-Spektrum, Abbildung

109) angenommen werden, die zu vermehrten Bildungen sp^2 -konjugierter Bindungen führen. Es ist bekannt, dass bei Carbonisierungen von PAN im niedrigeren Temperaturbereich, zwischen 300 und 500 °C, die Abnahme des Sauerstoffanteils unter anderem durch die Entwicklung von H_2O bedingt ist.^[170 179] Der Abgang des Wassers durch Kondensationsreaktionen zwischen zwei Polymerketten resultiert somit in Verknüpfungen dieser beiden.

Erst ab 600 °C werden weitere Strukturveränderungen deutlich (s. Abbildung 39). Doch ab diesen Temperaturen sind keine genauen strukturellen Informationen durch IR-Spektroskopie belegbar, da aufgrund der hohen absorbierenden Eigenschaften der Carbonfasern keine Spektren mit hoher Qualität mehr verfügbar sind. Wenige Signale mit sehr geringer Intensität sind im Bereich von $\nu = 2300-1900\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Dieser Bereich wird normalerweise durch Schwingungen von Dreifachbindungen oder kumulierten Doppelbindungen abgedeckt. Ob es sich tatsächlich um solche Schwingungen handelt, wurde im folgenden Kapitel mittels von Raman-Spektroskopie untersucht. Darin müssten deren Schwingungsbanden im Bereich von $2300-2100\text{ cm}^{-1}$ auftreten.^[183]

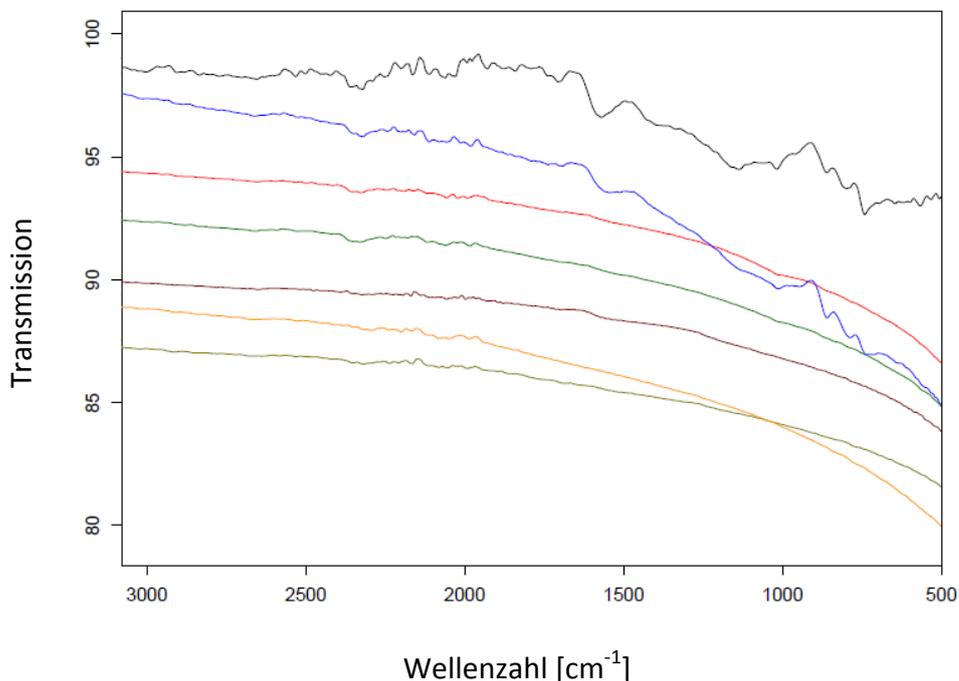


Abbildung 39. IR-Spektrum von oxidierter Faser f-P1 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff, Stufen von 600-2200 °C.
 --- 600 °C, --- 700 °C, --- 800 °C, --- 900 °C, --- 1000 °C --- 1400 °C. --- 2200 °C.

Demnach kann anhand der Ergebnisse aus den TGA-Kurven und IR-Spektren zusammenfassend festgehalten werden, dass ab ca. 300 °C Fragmente $C_xH_yO_z$ und C_xH_y langsam und stetig

abgebaut werden. An den Schichträndern befinden sich vermehrt die Carboxylgruppen, wobei ein „Rand“ auch als großes Loch innerhalb einer Schicht definiert sein kann.^[184] Bei höheren Carbonisierungstemperaturen können durch weitere Abstraktionen Doppelbindungen und somit auch aromatische Bereiche gebildet werden (siehe Abbildung 37).

Diese Strukturveränderungen im Temperaturbereich von 300 bis 600 °C können auch im TGA-Spektrum (siehe Kapitel 5.2.1.2, Abbildung 26) und im STA/TGA-MS-Spektrum (s. Anhang Abbildung 109) nachverfolgt werden. In diesen ist zu sehen, dass der hohe Massenverlust bei ca. 350 °C beginnt und bei 500 °C abgeschlossen ist. Somit zeigen diese Untersuchungen, dass offensichtlich bei einer Pyrolyse ab ca. 500 °C vermehrt Kohlenstoff im Gerüst zurückbleibt und sämtliche Fragmente, die Sauerstoff enthalten, langsam gasförmig verbrennen. Ab ca. 600 °C könnte sich das Carbongerüst durch Umlagerungen weiter ausbilden. Eine genauere Untersuchung diesbezüglich kann nur durch Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) erfolgen, welche im Folgenden beschrieben werden.

Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Es gibt drei wichtige Banden in den Ramanspektren von Kohlenstoffmaterialien. Die D-Bande im Bereich von 1400-1360 cm^{-1} , die G-Bande im Bereich von 1680 bis 1500 cm^{-1} und die 2D-Bande von 2730-2690 cm^{-1} . Die D-Bande erscheint bei Kohlenstoffsystemen aufgrund zentrosymmetrischer Streckschwingungen (breathing mode) in C-Ring-Strukturen.^[109 120] Die G-Bande (G für „graphitic“) entsteht durch Streckschwingungen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome in Ringen und Ketten.^[46 109] Die 2D-Bande ist ein Oberton 2. Ordnung der D-Bande. Deren Breite und Intensitäten variieren systematisch mit der strukturellen Entwicklung des Carbonmaterials, wobei diese entsprechend für die Charakterisierung herangezogen werden können.^[117] Eine ausführliche Darlegung dieser Aspekte zur Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen wurde in Kapitel 4.3 gegeben. Diese sollen nun auf die Ramanspektren, welche in dieser Arbeit von oxidierten Fasern **f-P1** in sämtlichen Temperaturstufen erhalten wurden, angewendet werden. In Abbildung 40 sind diese aufgeführt. Dafür wurden bei 250 °C oxidierte Fasern **f-P1** verwendet, welche daraufhin jeweils unter Stickstoff von 100 bis 2200 °C behandelt wurden. Aufgrund der zu hohen Fluoreszenz der oxidierten Fasern **f-P1** bei einer Temperaturbehandlung von 100 bis 400 °C konnten keine brauchbaren Ramanspektren aufgenommen werden. Die detektierbaren Positionen der Banden und die daraus ermittelten Resultate aus der Bandendekonvolution, wie Banden-

breiten FWHM, Bandenflächen-Verhältnisse A_D/A_G und Intensitätsverhältnisse I_D/I_G , sind in Kapitel 5.2 Tabelle 3 zusammengefasst.

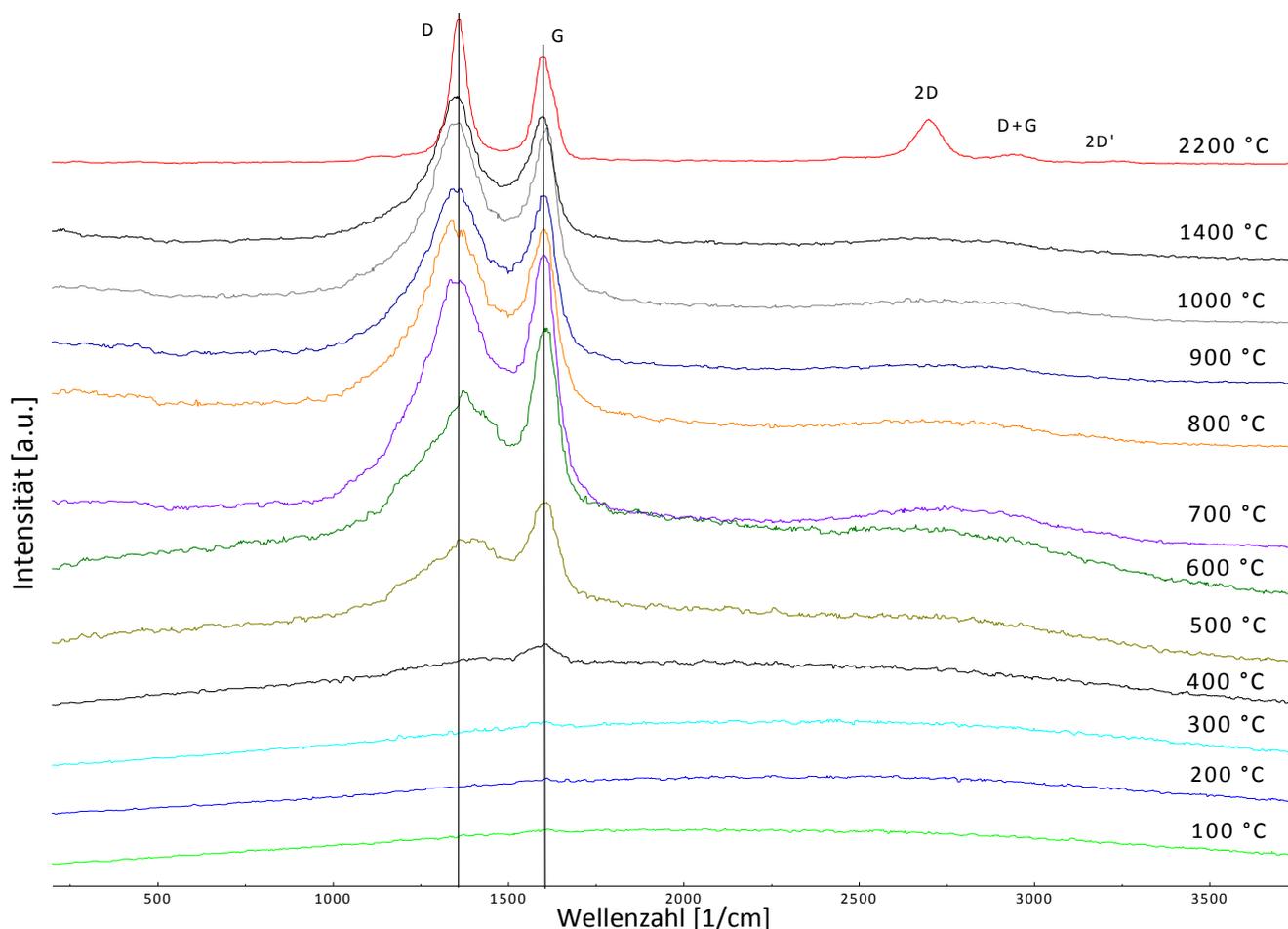


Abbildung 40. Ramanspektren der oxidierten Fasern f-P1 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff. Spektren der jeweiligen Stufen von 100 – 2200 °C.

Anhand der zuvor erhaltenen IR- und TGA-Messungen der Fasern **f-P1** wurde gezeigt, dass ab ca. 350 °C alle sauerstoffhaltigen Gruppen $C_xH_yO_z$ und Kohlenwasserstoffverbindungen C_xH_y stetig gasförmig abgebaut werden und daher bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) fast ausschließlich Kohlenstoff im Gerüst zurückbleibt. Um auf die Möglichkeit einer Bildung von Dreifachbindungen oder kumulierten Doppelbindungen zurückzukommen, kann anhand der gemessenen Ramanspektren klar ausgeschlossen werden, dass diese gebildet wurden. Deren Schwingungen sollten sonst im Bereich von 2300 bis 2100 cm^{-1} zu sehen sein. In allen herangezogenen Ramanspektren (500 bis 2200 °C) sind die zwei Banden D und G erkennbar, womit die typische Carbonfaserstruktur demnach bereits ab 500 °C angedeutet ist. Die Position der D-Bande befindet sich zwischen 1345 und 1377 cm^{-1} , wobei sich die G-Bande zwischen

1594 und 1612 cm^{-1} bewegt. Ab 500 °C ist eine dritte Bande, die 2D-Bande, im Bereich von 2780 cm^{-1} zu finden, welche ab 700 °C deutlicher zu erkennen ist. In hoch ungeordneten Kohlenstoffmaterialien sind nur die Banden D und G detektierbar.^[178] Demzufolge kann vermutet werden, dass ab Temperaturen von ca. 500 °C das Carbonmaterial der Fasern **f-P1** aufgrund der früh erkennbaren 2D-Bande nicht komplett ungeordnet vorliegt. Auffallend ist des Weiteren der stetige Anstieg der D-Bande mit steigenden Temperaturen. In den Spektren von 500 bis 700 °C ist die Intensität der D-Bande deutlich geringer als die der G-Bande. Ein Grund für den Anstieg der D-Bande ab 800 °C könnten die vermehrt auftretenden Defekte sein, welche sich auch aufgrund von sp^3 -hybridisierten C-Atomen bevorzugt am Randbereich des Gerüsts befinden. Dieser Anstieg kann auch aus dem Abgang der sauerstoffhaltigen Gruppen, der Defekte und somit Unordnungen im Gerüst hervorrufen, resultieren. Nach Kong et al. wird die Intensität der D-Bande erst höher als die der G-Bande, wenn die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen vollständig abgegangen sind und demnach irreparable Defekte im Material zurückbleiben.^[185] Damit wäre der Anstieg der D-Bande ab 800 °C erklärbar, was auch am steigenden Intensitätsverhältnis I_D/I_G von 0.92 auf 1.06 erkennbar ist. Die Oxidation hat eine erhebliche Abnahme der Größe der intraplanaren sp^2 Domänen wie auch ein Ansteigen der Kantenanzahl und somit der Unordnung zur Folge.^[185] So ist wohl bei oxidiertem Material des **f-P1** die D-Bande und nach der vollständigen Oxidation die G-Bande geringer. Ab 1000 °C steigt die Intensität der D-Bande kontinuierlich an (I_D/I_G von 1.06 auf 1.36), welche mit zunehmender struktureller Unordnung bedingt durch Defektstellen im Material zu verbinden ist. Nach M. Inagaki et al. wachsen die Intensitäten der D-Banden deutlich bei Oxidation, werden höher als die G-Banden und werden erst wieder sehr schwach bei einer Graphitisierungstemperatur von ca. 3000 °C.^[186] Da dies bei einer Behandlung von 2200 °C noch nicht der Fall ist, kann vermutet werden, dass die Fasern **f-P1** bei 2200 °C Graphitschichten mit Fehlstellen ausgebildet haben, was zu Defektstrukturen führt. Mit einer Behandlung bei noch höheren Graphitisierungstemperaturen könnte die Ordnung der Schichtstapelung verbessert werden, was in einem Anstieg der Schichtanzahl resultieren kann.^[186] Betrachtet man die Entwicklung der 2D-Bande im Verlauf zu höheren Temperaturen, so ist stets das Zentrum der breiten Bande bei etwa 2780 cm^{-1} zu erkennen. Bei einer Temperatur von 1400 °C lässt sich eine geringe Separation erahnen, welche bei 2200 °C vollständig zu sehen ist. So spaltet sich die 2D-Bande unsymmetrisch in die Bande 2D mit hoher Intensität bei 2694 cm^{-1} , in D+G mit geringer Intensität bei 2933 cm^{-1} und in 2D' bei 3225 cm^{-1}

¹ auf. Da bereits bei 2200 °C nicht nur ein einzelnes Signal bei etwa 2780 cm⁻¹, sondern eine Aufspaltung detektierbar ist, kann daraus geschlossen werden, dass bereits bei Temperaturen von 2200 °C graphitisiertes Material mit hoher Unordnung bedingt durch Defektstellen gebildet wurde, welches laut Literatur sonst erst bei Temperaturen von 3000 °C deutlich wird.^[182] Diese Entwicklung der 2D-Bande ähnelt offensichtlich der eines Glaskohlenstoff. Das typische Verhalten bei hohen Temperaturbehandlungen für Glaskohlenstoff ist das langsame und stetige Wachstum der 2D-Bandenintensität. Bei etwa 1000 °C ist diese Bande nur zu erahnen, ab 1400 °C sichtbar und entwickelt sich ab 2200 °C zu einer schmalen Bande (FWHM ca. 75 cm⁻¹).^[22] Dabei zeigt diese Bande eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenlängen in höher graphitisierten Materialien. Gleichzeitig mit dem Anstieg der 2D-Bande wird eine Reduzierung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G beobachtet.^[22] Neben diesen genannten Aspekten ist die Aufspaltung der 2D-Bande trotz kleiner Kristallitgrößen und ungeordnet gestapelter Schichten zu beobachten.^[22] Wie in Kapitel 4.3 erwähnt, kann die 2D-Bandensymmetrie zur Aufklärung der Schichtanzahl im Graphitmaterial beitragen, wobei die Aufspaltung in drei separate Banden ein Indiz für ein mehrschichtiges Kohlenstoffsystem sein kann.

In Kapitel 4.3 wurde außerdem erwähnt, dass die Bande D3 bei 1500 cm⁻¹ sp³-hybridisierte amorphe C-Atome repräsentiert. Zu bemerken ist, dass diese nicht sichtbar ist als Signal, aber dennoch für den überlappenden Bereich zwischen den D- und G-Banden verantwortlich ist. So sieht man bei Temperaturen von 500 bis 900 °C einen breiten überlappenden Bereich, was ein Indiz für einen hohen Anteil sp³-hybridisierter Kohlenstoffatome sein kann. Bei einem überwiegend sp³-haltigen amorphen Material würde nur eine asymmetrische breite Bande erkennbar sein. Hier sind jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen ab 500 °C separate Banden zu sehen, die sich allerdings noch in einem Bereich überschneiden. Dieser Bereich flacht mit steigender Temperatur immer weiter ab, was aus dem steigenden Anteil sp² gebundener C-Atome resultiert. Dies kann hier mit steigender Temperatur beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen ab 1000 °C bilden sich offensichtlich bevorzugt sp²-hybridisierte Bindungen aus. Erst bei Graphitisierungstemperaturen von 2200 °C ist eine fast vollständige Separation der D- und G-Bande erkennbar, was für überwiegend sp²-hybridisiertes Kohlenstoffmaterial spricht.^[182] So bildet **f-P1** erst bei hohen Graphitisierungstemperaturen komplett sp²-hybridisierte Graphitstrukturen aus.

Für eine quantitative spektrale Analyse über die D3-Intensität wurde ein 3-Banden-Fit angewendet (siehe Kapitel 7.1). In Abbildung 41 sind Beispiele der Dekonvolution der Raman-Spektren in die Banden D, G und D3 dargestellt. In Abbildung 41 links ist die D3-Bande bei 1500 cm^{-1} (grün) der Fasern **f-P1**, welche bei 800 °C behandelt wurden, angezeigt. Vergleichend dazu ist in Abbildung 41 rechts die D3-Bande gezeigt, welche eine geringere Intensität aufgrund der höheren Temperaturbehandlung von 1400 °C aufweist.

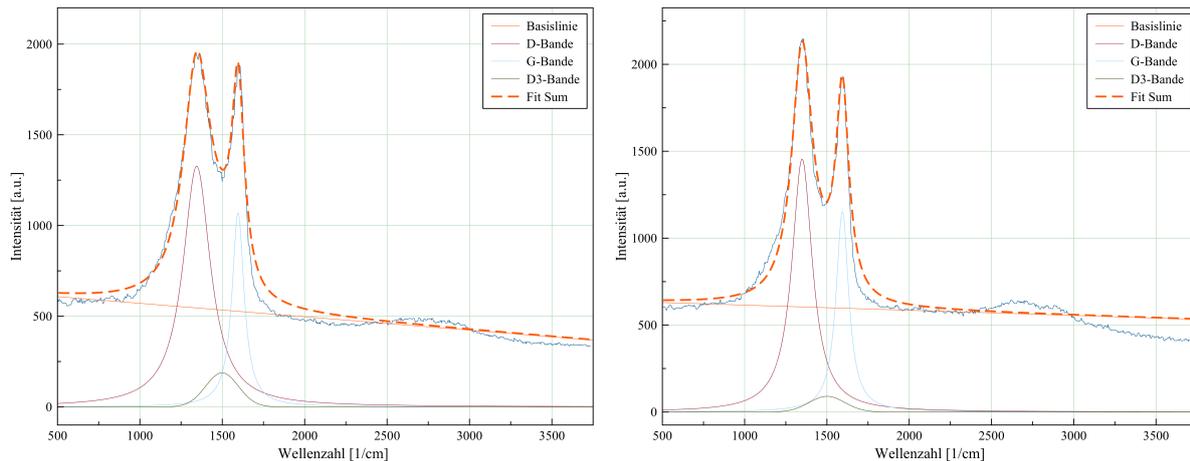


Abbildung 41. Ausschnitt der Banden-Dekonvolution im Programm MagicPlot. Darstellung der sp^3 -bedingten Bande D3 bei 1500 cm^{-1} (grün), der D-Bande (rot) und der G-Bande (blau) von den bei 800 °C behandelten Fasern **f-P1 (links) im Vergleich zu den bei 1400 °C behandelten Fasern **f-P1** (rechts).**

Da die D3-Bande bei 1500 cm^{-1} den Anteil an amorphen, sp^3 -hybridisierten Bereichen im Material widerspiegelt, wird in Abbildung 42 eine Graphik dargestellt, in der die jeweiligen Intensitäten $I_{D3}/I_{(D3+G)}$ der Fasern **f-P1** gegen die Temperaturen aufgetragen werden. Betrachtet man den Anteil der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Material der Fasern **f-P1** über die Intensität der D3-Bande, so ist ein deutlicher Anstieg von 0.01 auf 0.21 im Bereich von 600 bis 900 °C erkennbar. Dieser rasante Anstieg an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff ab 600 °C korreliert mit dem Abbrand der Gruppen $C_xH_yO_z$ und C_xH_y und den daraus zunächst resultierenden Defekten. Erst ab 1000 °C ist eine langsame Abnahme der D3-Bandenintensität und daher auch des amorphen, sp^3 -haltigen Kohlenstoffs beobachtbar, was offensichtlich zu einer Zunahme sp^2 -gebundenen Kohlenstoffs führt. Erst bei Temperaturen von 2200 °C ist das Material frei von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff, was auch bereits an der vollständigen Separation der Banden D und G erkennbar war.

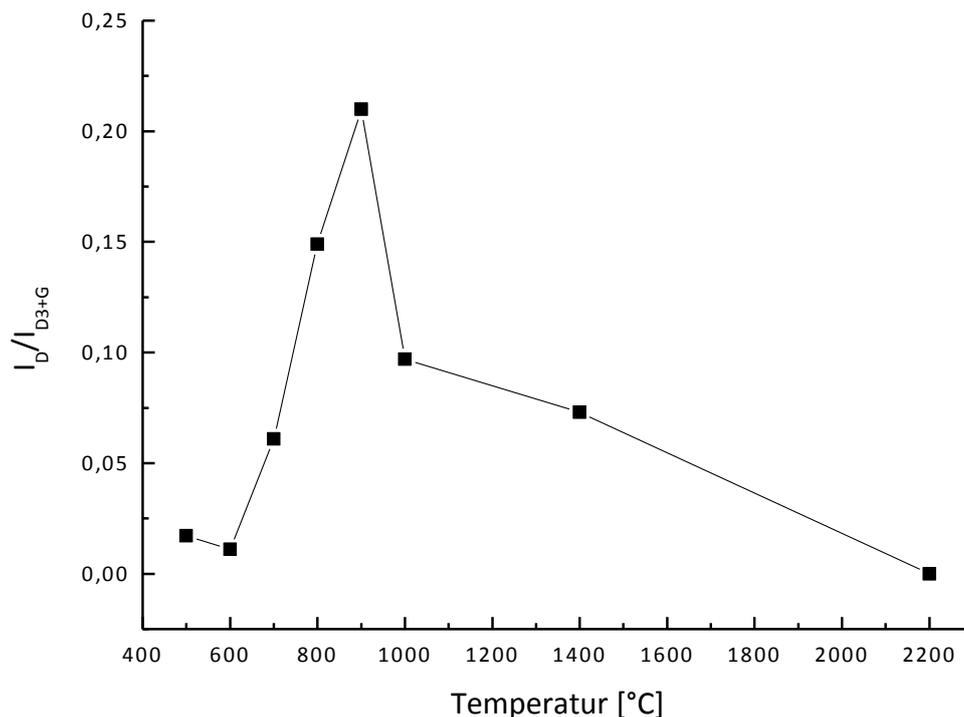


Abbildung 42. Änderung der relativen D3-Intensität über der Temperatur. Die Intensitäten wurden aus einem 3-Kurven-Fit der jeweiligen Ramanspektren von f-P1 berechnet.

Die Positionsveränderungen der beiden Banden D- und G der Fasern **f-P1** gegenüber dem idealen Graphit (D-Bande: 1360 cm^{-1} , G-Bande: 1580 cm^{-1})^[22 46 47] deutet auf leicht veränderte Strukturen, bedingt durch Defektstellen, der Graphen-Ebenen hin. Die G-Bande ist bei allen Spektren niedrigerer Temperatur im Vergleich zu Graphit zu höheren Wellenzahlen verschoben, was nach der Gleichung 1 (s. Kapitel 4.3) von Tuinstra und Koenig Bildungen kleiner kristalliner Bereiche bedeutet.^[3] Dies ist hier mit den berechneten Größen für L_a mit 2-3 nm durchaus der Fall. Die Verschiebung der D-Bande zu höheren Wellenlängen bei niedrigen Temperaturen kann durch eine veränderte Struktur der Abbruchkanten der Strukturen bedingt sein. Vermutlich führen die hauptsächlich randständigen Sauerstoffatome besonders bei den wenigen nm-großen Graphen-Ebenen zu einer signifikanten Veränderung der Schwingung und damit der D-Bandenposition. Erst bei Graphitisierungstemperaturen von 2200°C sind die Banden bei **f-P1** im Bereich von Graphit zu finden; die D-Bande bei 1361 cm^{-1} , die G-Bande bei 1597 cm^{-1} . Auffallend ist die kontinuierliche Abnahme der Halbwertsbreite FWHM der D-Bande mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten resultiert aus der Steigerung der Ordnung durch Umlagerung der sp^2 -hybridisierten Schichten bei steigenden Temperaturen, was für einen höheren Graphitisierungsgrad spricht.^[182] Ein großer FWHM

wäre nach Zhang et al. charakteristisch für eine turbostratische Carbonstruktur mit willkürlich geordneten Graphitschichten.^[188] Des Weiteren deutet auch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G von 1.36 bei 2200 °C auf eine strukturelle Unordnung mit Defektstellen im Graphitgerüst hin. Da mit steigender Graphitisierungstemperatur laut Literatur eine Reduktion der D-Bandenintensität aufgrund der steigenden Ordnung zu erwarten wäre, könnte hier aufgrund der erläuterten Beobachtungen ein sogenannter Glaskohlenstoff („glassy carbon“)^[3 19 20] identifiziert werden. Ein weiteres Indiz für diese Art des Kohlenstoffs gibt die berechnete Größe L_a . Diese Kristallitgröße befindet sich bei allen Temperaturbehandlungen stets in der gleichen Größenordnung von 2-3 nm. Es ist literaturbekannt, dass die Kristalle im Allgemeinen mit steigender Temperatur und somit steigender Ordnung wachsen.^[11 137] Ein Wachstum der Kristalle kann hier nur sehr bedingt beobachtet werden, da sie zwar bei 2200°C den höchsten Wert von fast 3 nm erreicht haben. Jedoch sind diese immer noch sehr klein und befinden sich in amorpher, ungeordneter Umgebung (siehe Abbildung 43). Infolgedessen ist den einzelnen Kristalliten durch den beschränkten, ungeordneten Rauminhalt keine Möglichkeit gegeben in eine bestimmte Richtung weiter zu wachsen. Auch kann das stetige Ansteigen der D-Bande bei höheren Temperaturen bedeutend für die weitere Ausbildung von Defektstrukturen sein. Somit hätte eine Temperaturerhöhung auf 3000 °C womöglich nur eine geringe oder sogar gar keine Erhöhung der Ordnung in den Schichten zur Folge. In Abbildung 43 wird eine Skizze zur Nahordnung in der hier vorliegenden Struktur von **f-P1** bei 2200 °C dargestellt. Dabei wird die ungeordnete Struktur eines „glassy carbon“ mit kleinen kristallinen Bereichen, welche aufgrund der unzureichenden Ordnung und des Platzmangels in keine Vorzugsrichtung wachsen können, dargestellt.

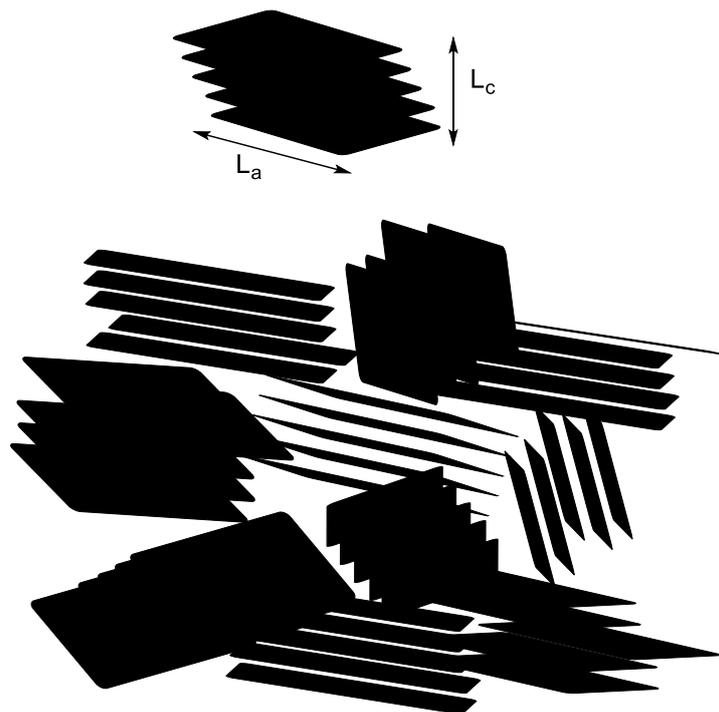


Abbildung 43. Inter- und Intraplanare mikrokristalline Größen L_a und L_c (oben), Skizze der ungeordneten Struktur in f-P1 eines „glassy carbon“ mit kleinen kristallinen Bereichen (unten).

Charakterisierung durch Röntgenbeugung

Während aus der Raman-Spektroskopie Schlussfolgerungen über die Struktur der Graphen-Ebenen gewonnen werden können, bietet die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) die Möglichkeit, die Textur und Größe der graphitischen Nanokristallite der zu untersuchenden Kohlenstoffmaterialien zu bestimmen. So wurden zur Analyse die Fasern **f-P1** im oxidierten Zustand (Oxidationsprogramm 1) mit den Fasern nach der Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff verglichen. Dies soll zur weiteren Aufklärung der Strukturentwicklung während der Carbonisierung beitragen. In Abbildung 44 ist die Aufreihung der gemessenen XRD-Diffraktogramme dargestellt.

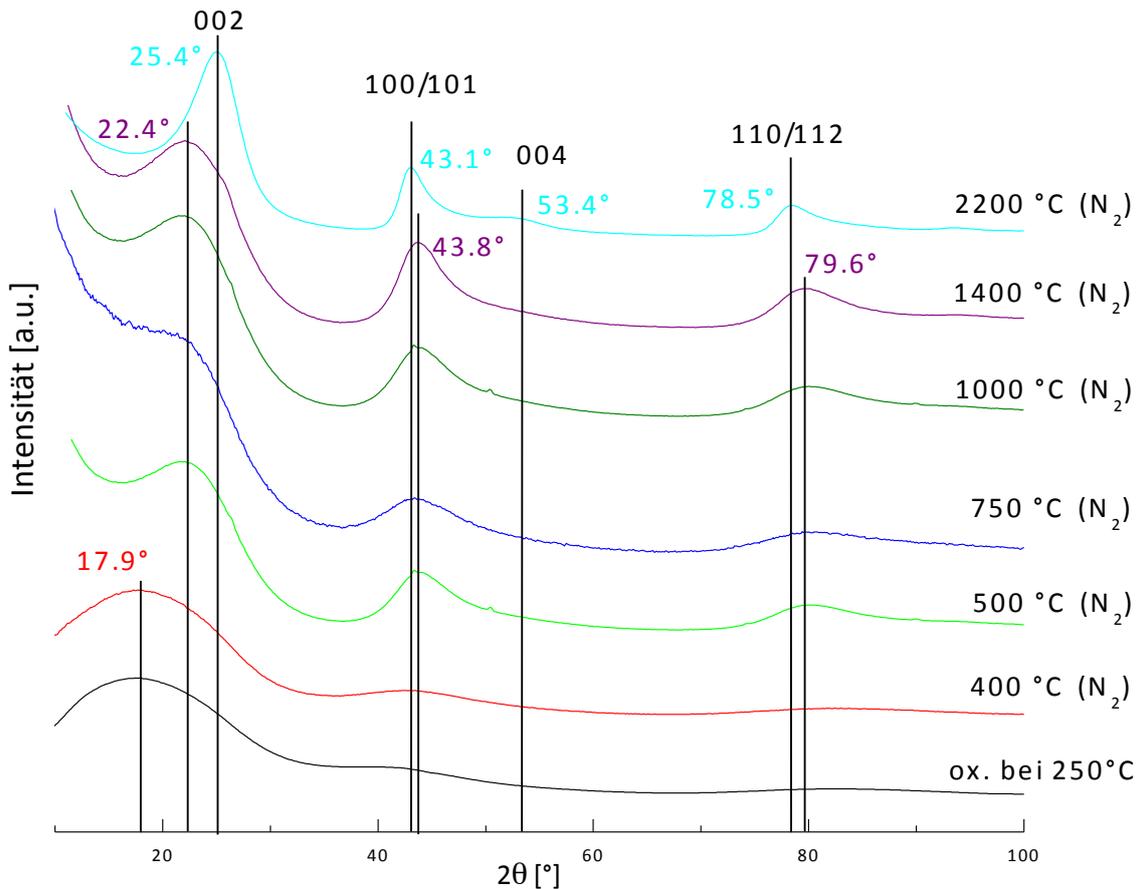


Abbildung 44. XRD-Diffraktogramme der bei 250 °C oxidierten Fasern f-P1 und der Fasern f-P1, die nach der Oxidation unter Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Orientierung.

Vergleicht man das Diffraktogramm der unbehandelten Präkursorfasern **f-P1** in Abbildung 25 (siehe Kapitel 5.2.1), in welchem durch den breiten Halo ($2\theta = 10-25^\circ$) ein rein amorphes Material zu erkennen ist, mit der oxidierten Faser **f-P1** in Abbildung 44 (unten), so sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Ein breiter Reflex bei $2\theta = 17.9^\circ$ ist neben einem etwas weniger intensiven Signal bei $2\theta = 43.8^\circ$ zu sehen. Auch nach der thermischen Behandlung dieser oxidierten Faser bei 400 °C unter Stickstoff zeigt sich wenig Veränderung. Erst ab 500 °C bilden sich allmählich Carbonstrukturen, was zum einen an der Signalverschiebung von $2\theta = 17.9^\circ$ auf 22.4° (002), zum anderen am Erscheinen zwei weiterer Reflexe bei $2\theta = 43.8^\circ$ (100/101) und 79.6° (110/112) zu erkennen ist. Die Abnahme der Halbwertsbreiten der Signale folgt aus höheren Strukturordnungen senkrecht zu den Graphenschichten und führt somit auch zu engeren Schichtabständen im Kohlenstoffmaterial. Allerdings kann hier aufgrund der grundsätzlichen Signalbreiten die Anwesenheit von Stapelfehlern und Fehlstellen angenommen werden, da diese zu den peakverbreiternden Effekten gehö-

ren. Dieser sehr langsame Aufbau von sp^2 -Carbonstrukturen ab ca. 500 °C korreliert auch hier wieder mit den Ergebnissen aus den entsprechenden IR- und Raman-Messungen. Durch die weitere Behandlung der oxidierten Fasern bei höheren Temperaturen bis zu 1400 °C ist, wie zu erwarten war, sowohl eine Intensitätssteigerung der (002), (100/101) und (110/112) Reflexe als auch eine stetige Abnahme der Halbwertsbreiten FWHM beobachtbar. Dieses Verhalten kann für eine weitere Erhöhung der Ordnung in der Carbonstruktur, einen höheren Grad an Kristallinität und eine Reduzierung der Stapelfehler sprechen. Eine signifikante Veränderung ist wiederum bei Graphitisierungstemperaturen von 2200 °C zu sehen, wobei der (002) Reflex eine starke Verschiebung von $2\theta = 22.4^\circ$ nach 25.4° , der (100/101) Reflex von 43.8° nach 43.1° und der (110/112) Reflex von 79.6° nach 78.5° zeigt. Neben diesen Verschiebungen ist noch das Auftreten eines weiteren Reflexes (004) bei $2\theta = 53.4^\circ$ beobachtbar. Diese neuen Winkelpositionen entsprechen sehr gut denen des Graphits, welche sich bei 26° , 43° , 53° , 78° und 83° befinden.^[176] Allerdings deuten die generell breiten Signale auf willkürlich angeordnete Graphenschichten hin, was wiederum für die Unstrukturiertheit eines Glaskohlenstoffs sprechen würde.

Zur Berechnung des Schichtabstandes d_{002} , der mikrokristallinen Größen L_a und L_c und der Anzahl der Schichten wurde das Diffraktogramm bei 2200 °C aufgrund der besten Eignung verwendet. Die erhaltenen Werte sind in Kapitel 5.2 Tabelle 3 aufgelistet. Alle weiteren Diffraktogramme waren aufgrund der nicht eindeutigen Festlegung der Halbwertsbreite des Reflexes (002) zur Auswertung nicht geeignet. Im Gegensatz zum idealen Graphit ist der (002) Reflex zu etwas kleinerem 2θ -Winkel verschoben, was zu einem erhöhten Schichtabstand d_{002} führt. Der relative hohe Abstand zwischen den Schichten von 0.350 nm im Vergleich zum Wert von Graphit ($d_{002} = 0.335 \text{ nm}$)^[25 189] entsteht durch die wenig geordnete Struktur eines "glassy carbon", welches hier mit großer Wahrscheinlichkeit vorherrscht. Nach C.-L. Liu et al. sollte der Schichtabstand d_{002} mit steigender Temperatur abnehmen. Weiter sollte mit steigender Unordnung der Abstand d_{002} steigen.^[190] Bereits aus den Berechnungen aus den Raman-Spektren der interplanaren Kristallitgröße L_a mit 2-3 nm in Tabelle 3 konnten sehr kleine Kristallite verifiziert werden, welche mit zunehmender Carbonisierungstemperatur kaum weiterwachsen. Bei 2200 °C ergibt sich aus den Berechnungen anhand des Raman-Spektrums ein Wert von $L_a = 2.97 \text{ nm}$, welcher aus den Berechnungen anhand des Diffraktogramms mit dem Wert 1.46 nm etwas größer erscheint. Diese Differenz aus den Berechnungen kann sich aus der Anwendung unterschiedlicher Analysemethoden

und deren verschiedenen Ansatzpunkten ergeben.^[46 144] Aus der sehr kleinen intraplanaren Kristallitgröße L_c von 1.71 nm und dem relativ hohen Abstand von $d_{002} = 0.350$ nm für Carbonfasern aus **f-P1** lässt sich somit eine Schichtanzahl N ^[148] von ca. 5 berechnen. Anhand der diffusen Streukreise in den erhaltenen 2D-Beugungsbildern (siehe Anhang Abbildung 114) konnte eine Isotropie in der Faser erkannt werden. Demnach herrscht keine Vorzugsrichtung innerhalb der Faser, was wiederum die Existenz ungeordneter und kleiner Kristallite bestärkt. Somit können durch die hier aufgeführten Daten die Resultate zur Strukturaufklärung der IR- und Raman-Spektren bestätigt werden.

Anhand dieser Resultate lässt sich über die Strukturbildung der Fasern **f-P1**, bestehend aus Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) (48/52), zusammenfassend sagen, dass diese offensichtlich dem Mechanismus der Bildung eines Glaskohlenstoffs folgen. Anfänglich bildet die zur Stabilisierung vorgenommene Oxidation ein Kohlenstoffgerüst an dessen Randbereichen vermehrt defektbedingte sauerstoffhaltige Gruppen $C_xH_yO_z$ angebaut sind. Es sind neben diesen sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatomen schon bei geringen Temperaturbehandlungen von ca. 500 °C Bereiche sp^2 -hybridisierter Bereiche nachweisbar, welche vermutlich vermehrt im Schichtinneren zu finden sind. Mit dem Abbrand der sauerstoffhaltigen Fragmente bei steigenden Temperaturen bildet sich das aromatische System erst bei Temperaturen ab 1000 °C durch weitere Umlagerungen aus. Die sehr kleinen Kristallite in amorpher, ungeordneter Umgebung im Gerüst und die geringe scheinbare Dichte ρ von 1.4 g/cm³ (siehe Kapitel 7.2) können charakteristisch für die Ausbildung von Glaskohlenstoff sein. Dieses weist einen Schichtebenenabstand d_{002} von 0.350 nm mit Kristallitgrößen von 1-3 nm auf, wobei eine Schichtanzahl N von 5 berechnet werden konnte.

5.2.2 Untersuchungen zu den Präkursorfasern **f-P3**

Die in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 beschriebenen Polymere Poly(cycloocten) **P3** und das epoxidierte Poly(cycloocten) **EP3** wurden auf ihre rheologischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 5.1.3). Im folgenden Kapitel 5.2.2.1 sollen die Spinnprozesse für die jeweiligen Polymere erläutert werden. Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen (TGA) wurden diese gesponnenen Fasern **f-P3** und **f-EP3** auf ihre Stabilität überprüft. Die Charakterisierung der Fasern erfolgte anschließend jeweils durch energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen (EDX und REM). In Kapitel 5.2.2.2 wird die Carbonfaserherstellung dieser Präkursorfasern dargestellt. Zur Untersuchung der Strukturent-

wicklung während der einzelnen Schritte wurden die Analysemethoden Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. Zusätzlich soll ein Vergleich zwischen den Fasern **f-P3** mit den epoxidierten Fasern **f-EP3** angelegt und diskutiert werden.

5.2.2.1 Herstellung von Präkursorfasern f-P3 mittels verschiedener Spinnmethoden

Im folgenden Kapitel werden die Spinnprozesse für die Polymere **P3#1 ohne CTA**, **P3#5 ohne CTA** und **EP3#1** erläutert. Neben dem Verfahren des Schmelzspinnens bei den Polymeren **P3** und **EP3** konnte für **P3** auch der Prozess des Nassspinnens angewendet werden.

Schmelzspinnverfahren zu Herstellung der Fasern f-P3 aus Poly(cycloocten)

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt, wurde für das Polymer **P3#1 ohne CTA** anhand der rheologischen Aufzeichnungen (s. Abbildung 17) für den Spinnprozess eine Temperatur von 125 °C gewählt, wobei damit eine Nullscherviskosität η^*_0 von 2240 Pa s berechnet werden konnte.

In einem Zweischnellenextruder erfolgte auch hier die Extrusion der Polymerschmelze durch eine Einlochdüse mit einem Durchmesser von 1 mm. Dadurch konnten Fasern (**f-P3**) gesponnen und mit einer Wickelgeschwindigkeit von 30 bis 35 m/min aufgewickelt werden. Diese Fasern weisen einen Durchmesser von ca. 60-100 μm auf. Es wurde versucht eine nachträgliche Verstreckung von Hand bei Raumtemperatur zu erzielen. Damit konnte eine Verstreckung von 67% erzielt werden (siehe Abbildung 45 a, b), dies bedeutet eine Reduzierung des Durchmessers von ca. 100 μm auf 60 μm . Um grundsätzlich eine höhere Verstreckung zu erreichen, wurde eine Einlochspinnndüse mit einem Lochdurchmesser von 200 μm verwendet. Damit konnten Fasern mit einem Durchmesser von ca. 35 μm gesponnen werden (siehe Abbildung 45 c).

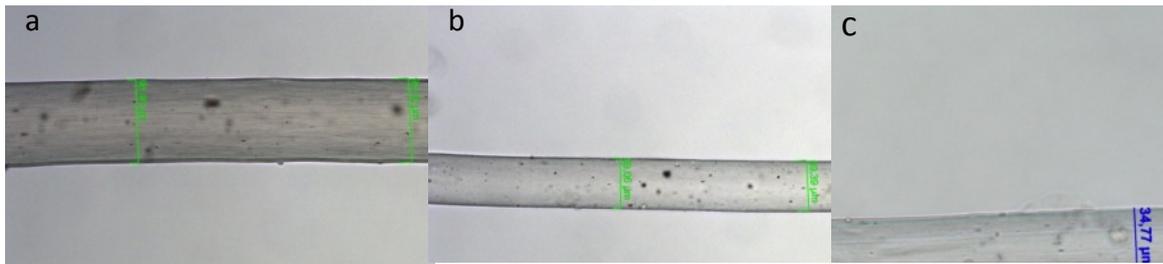


Abbildung 45. Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop zur exakten Berechnung des Durchmessers der Faser **f-P3** nach dem Spinnvorgang mit der 1mm-Einlochdüse (a), nach der Verstreckung dieser von Hand bei RT (b) und von **f-P3** nach dem Spinnvorgang mit der 200 µm-Einlochdüse (c).

Raman-Spektren konnten von den Präkursorfasern **f-P3** aufgrund zu hoher Fluoreszenz nicht erhalten werden. Zur Ermittlung der Faserstruktur von **f-P3** wurden deshalb Röntgenmessungen durchgeführt, wovon das resultierende Diffraktogramm in Abbildung 46 zu sehen ist. Es sind drei scharfe Reflexe bei $2\theta = 20.0, 21.3$ und 23.0° zu sehen, welche eine hohe Kristallinität dieser Fasern kennzeichnen. Die vier breiten Reflexe bei $2\theta = 37.0, 41.5, 45.8$ und 52.4° zeigen eine sehr geringe Intensität, weswegen zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades nur die intensivsten Signale bis zu $2\theta = 30^\circ$ herangezogen wurden. Über das Verhältnis der Reflexflächen des amorphen und kristallinen Anteils konnte die Kristallinität von 63% berechnet werden (s. Anhang Abbildung 115). Mithilfe der Scherrer-Gleichung (s. Kapitel 4.3.2, Gleichung 5) konnte aus den Reflexen bei $2\theta = 20.0, 21.3$ und 23.0° eine mittlere Kristallitgröße L_{MW} von 11.5 nm berechnet werden.

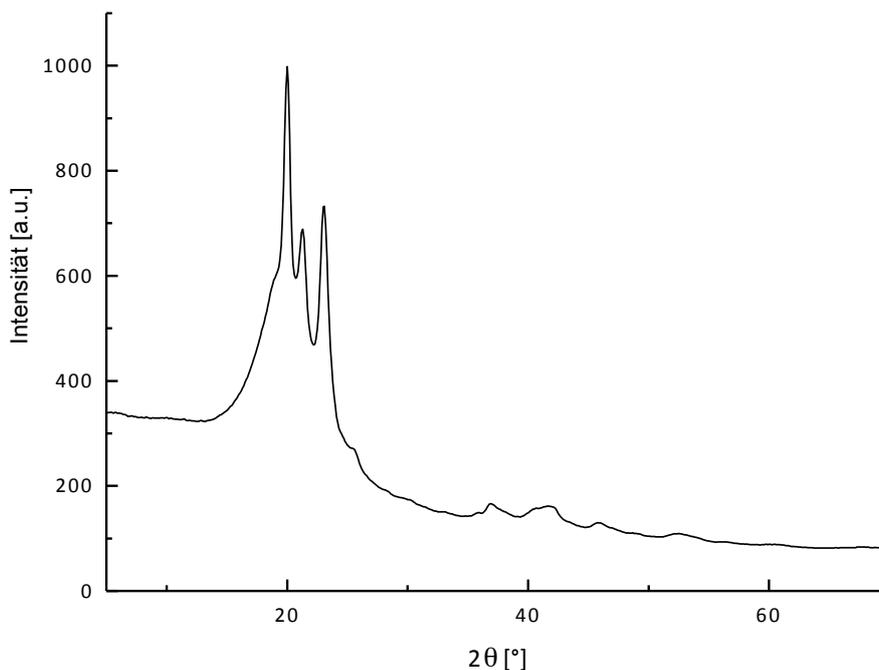


Abbildung 46. Diffraktogramm der Präkursorfaser f-P3, Kristallinitätsgrad 63%. (Messbedingungen: $\Omega= 20\text{-}30^\circ$ Oszillation, Faserhalter, 30 min.)

Im erhaltenen 2D-Beugungsbild aus der XRD-Messung (s. Anhang Abbildung 116) konnten Streukreise, die bedingt durch amorphe Anteile erscheinen, festgestellt werden. Es wurde demnach trotz der hohen Kristallinität von 63% keine Vorzugsrichtung innerhalb der Faser ausgebildet. Im Gegensatz zu den brüchigen Fasern **f-P1** und **f-P2** sind diese Fasern enorm biegsam und weisen eine hohe reversible Dehnbarkeit auf. Dies kann unter anderem auf den linearen Aufbau und der vorhandenen Doppelbindungen des Polymers zurückgeführt werden, wodurch ein höherer Anteil kristalliner Bereiche gegeben ist. Bei Dehnung entwirren sich auch die weniger geordneten Bereiche und können aneinander vorbeigleiten.

Nassspinnverfahren zur Herstellung von Fasern f-P3_{nass} aus Poly(cycloocten)

Ein weiteres, bereits erwähntes Verfahren zur Herstellung von Fasern ist das Nassspinnverfahren. In den rheologischen Messungen in Kapitel 5.1.3 wurde für die viskose Lösung von 20 Gew.-% **P3#5 ohne CTA** ($M_n = 175\,000\text{ g/mol}$, $PDI = 1.5$) in Chloroform ein dafür geeignetes strukturviskoses Verhalten nachgewiesen. Dabei wurde bei RT eine Nullscherviskosität η^*_0 von 7.8 Pa s berechnet. Im Folgenden werden der Prozess und die daraus resultierenden Präkursorfasern **f-P3_{nass}** beschrieben.

Aufgrund der geringen Menge an Spinnlösung (ca. 250 ml) wurde in einer eigens aufgebauten Nassspinnanlage (s. Anhang Abbildung 122) gearbeitet. In Abbildung 47 a ist ein Ausschnitt der Anlage zu sehen, in welcher die Faser durch das Koagulationsbad Ethanol über Umlenkrollen auf die Spule aufgerollt wird. Die resultierenden Fasern **f-P3_{nass}**, aufgewickelt auf einer Spule, sind in Abbildung 47 b dargestellt.

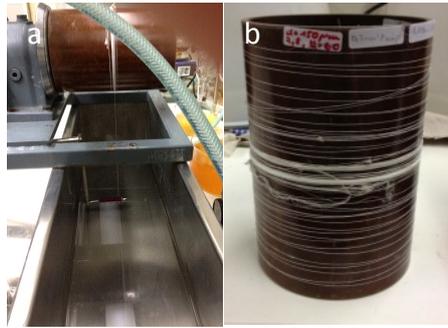


Abbildung 47. Aufbau der Nassspinnanlage (a) und Spule mit aufgewickelten Fasern **f-P3_{nass} (b).**

Bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Faserquerschnitte sowie -oberflächen in Abbildung 48 a, b und c sind sehr unregelmäßig geformte Fasern **f-P3_{nass}** mit einer Fibrillenstruktur erkennbar. Außerdem ist eine hohe Porosität im Faserinneren zu sehen. Diese können Indizien sein, welche unter anderem auf ein nicht optimales Koagulationsbad deuten. Dadurch hat die Faser nicht genügend Zeit, einen vollständigen Lösungsmittelaustausch mit dem Lösungsmittel aus dem Fällungsbad zu vollbringen. Die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in und aus der Faser erfolgt dabei zu rasch, so dass die dabei gebildeten Poren nicht geschlossen werden können, was zu einer kompakten Faserstruktur führen würde. Zum anderen würde eine Spinnlösung mit höheren Viskositätswerten zu besseren Resultaten führen. Dennoch wurden diese Präkursorfasern **f-P3_{nass}** weiterverarbeitet, indem sie nach Methode C UV-bestrahlt und anschließend bei 250 °C oxidiert wurden. In Abbildung 48 d ist auch nach der UV-Behandlung die poröse Struktur vorhanden, welche erst nach der thermischen Stabilisierung geschlossen und etwas kompakter wurde (siehe Abbildung 48 e). Eine Carbonisierung bei 1400 °C ließ sich ermöglichen, allerdings mit unzureichendem Ergebnis (siehe Abbildung 48 f, g). So wurde das Schmelzspinnverfahren für diesen Fasertyp als bevorzugte Variante ausgewählt.

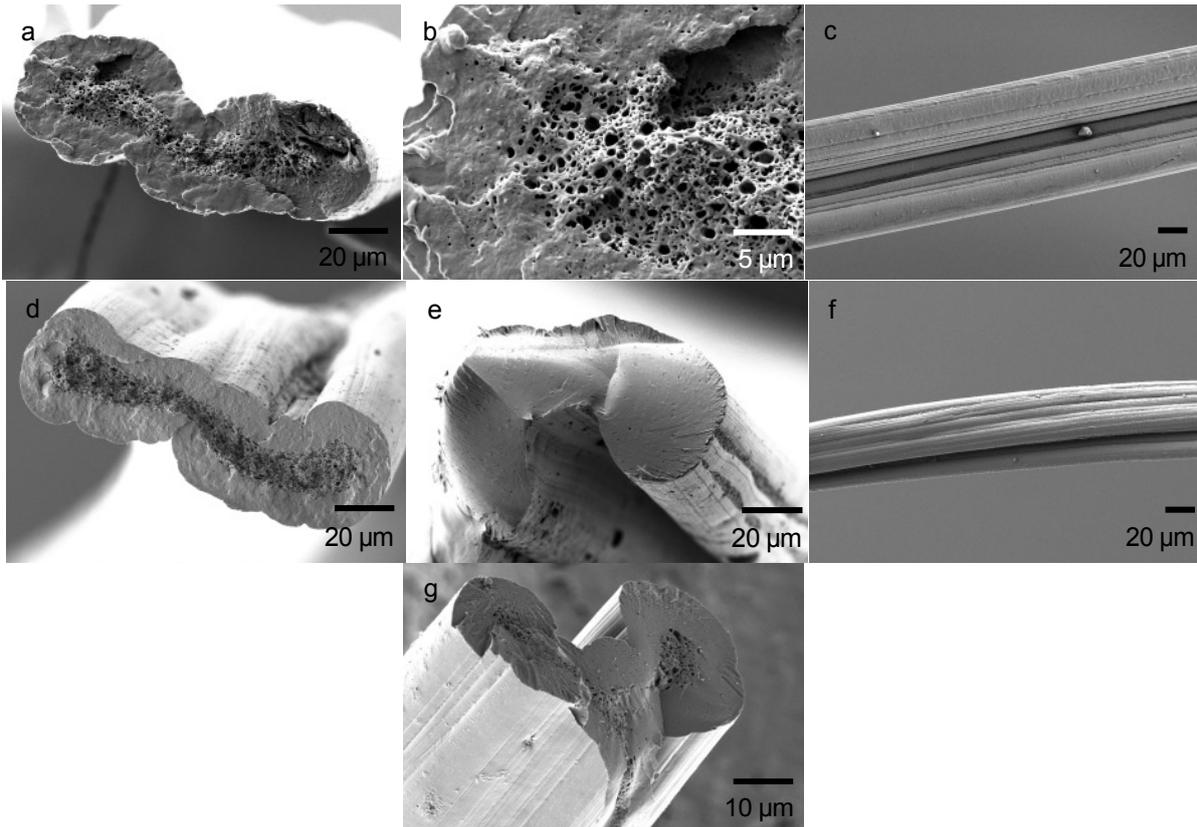


Abbildung 48. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nassgesponnenen Fasern $f\text{-P3}_{\text{nass}}$ (a, b und c). REM-Aufnahmen der für 7 h UV-bestrahlten $f\text{-P3}_{\text{nass}}$ (d), der für 7 h UV-bestrahlten und bei 250 °C oxidierten (Oxidationsprogramm 2) $f\text{-P3}_{\text{nass}}$ (e) und der daraus resultierenden Carbonfasern (1400 °C) (f,g).

5.2.2.2 Kohlenstofffaserherstellung aus den Präkursorfasern $f\text{-P3}$

Aus den im Kapitel 5.2.2.1 dargestellten schmelzgesponnenen Fasern konnten Carbonfasern gewonnen werden. Dafür wurden die in Kapitel 5.2.1.2 dargestellten Stabilisierungsmethoden angewendet, woraufhin die Diskussion der Herstellung, Charakterisierung und Strukturentwicklung der resultierenden Carbonfasern erfolgt.

5.2.2.2.1 Stabilisierung der Präkursorfasern $f\text{-P3}$ durch thermische und chemische Oxidation, Elektronen- und UV-Bestrahlung

Um die thermische Stabilität der Präkursorfasern $f\text{-P3}$ zu untersuchen, wurden thermogravimetrische Messungen unter Stickstoff durchgeführt. Dabei wurden die Fasern von Raumtemperatur bis 1000 °C mit 10 °C/min erhitzt. Bei den unbehandelten Fasern $f\text{-P3}$ ist ein extremer Massenverlust von 100% feststellbar. Nach einer Bestrahlung mit 100 und 300 kGy sind nur sehr geringe Restmengen von 2 bzw. 3% messbar. Dies zeigt, dass eine Elektronen-

bestrahlung und die damit radikalisch initiierte Vernetzung nicht ausreichend ist, um die nötige Stabilisierung für Carbonisierungstemperaturen zu gewährleisten (siehe Abbildung 49).

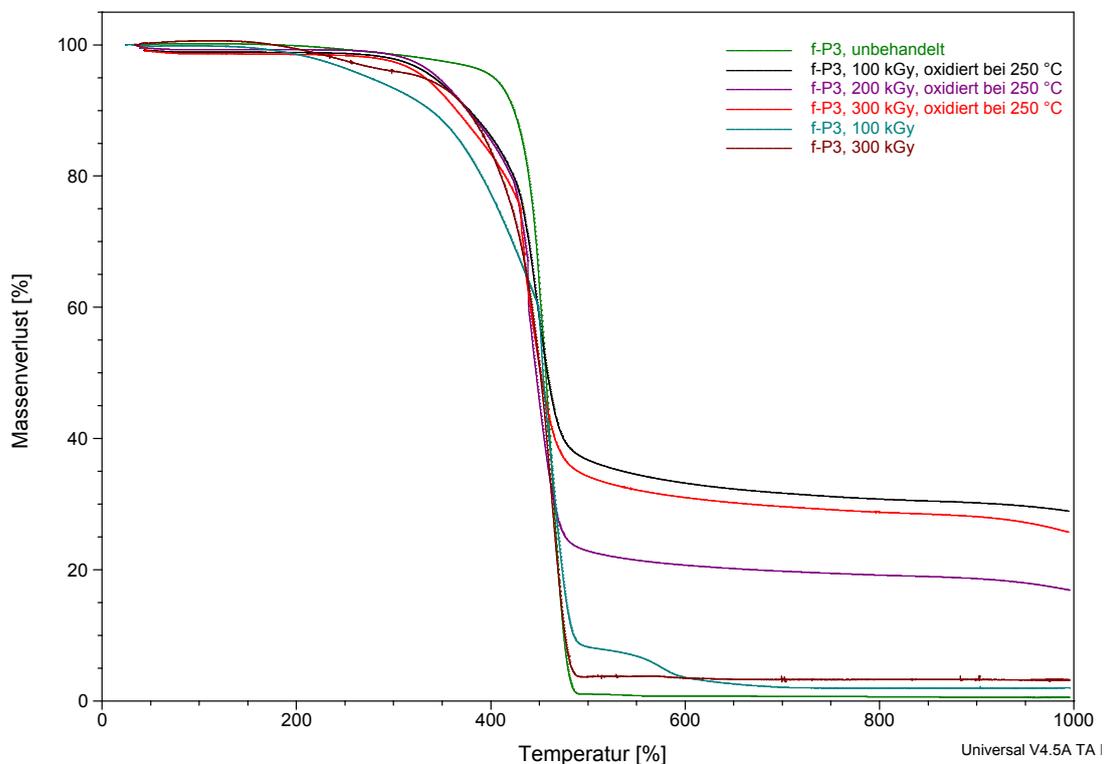


Abbildung 49. TGA-Kurve an f-P3 im unbehandelten, bestrahlten und oxidierten Zustand.

Zwischen den verschieden stark bestrahlten Fasern ist auch anhand der Elementzusammensetzung kein signifikanter Unterschied zu sehen. Die durch Elementaranalyse ermittelten prozentualen Anteile von Kohlenstoff und Wasserstoff der unbehandelten und bestrahlten Fasern **f-P3** sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9. Auflistung der Ergebnisse des prozentualen Massengehalts der Elemente C, H und O der unbehandelten und bestrahlten Fasern f-P3.

Probe	C [Massen-%]	H [Massen-%]	O [Massen-%] ^a
unbehandelt	86.1	12.8	1.1
100 kGy	84.4	12.8	2.8
200 kGy	83.4	11.8	4.8
300 kGy	83.4	12.9	3.7
7 h UV	75.2	11.0	13.8

^a Bestimmung des prozentualen Massengehalts an Sauerstoff aus der Massendifferenz von Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil.

Ein geringer Abbau des Kohlenstoffanteils im Vergleich zur unbehandelten Faser **f-P3** ist beobachtbar. Allerdings ist die vermutete Verknüpfung der Polymerketten durch die Bestrahlung anhand der gleichbleibenden Werte des Wasserstoffs hier nicht bestätigt. Einzig eine Farbveränderung war durch die Elektronenbestrahlung feststellbar. Je höher die Dosis, desto intensiver zeigten die Fasern eine Gelbfärbung.

Vernetzung durch Elektronenbestrahlung mit anschließender Oxidation (Methode B)

Um stabilisierte Fasern **f-P3** zu erhalten, musste neben der Elektronenbestrahlung eine anschließende Oxidation (Methode B) durchgeführt werden. Erst nach diesem zusätzlichen Schritt konnten höhere Restmengen an Fasermaterial erreicht werden. So konnte bei einer Elektronenbestrahlung mit 100 kGy die höchste Restmenge von 29% gemessen werden, wobei mit dreifacher Dosis von 300 kGy 27% erreicht wurden. Nur knapp die Hälfte dieser Werte konnte mit einer Bestrahlung von 200 kGy gemessen werden. Ein Unterschied zu den Präkursorfasern **f-P1** ist, dass mit **f-P3** keine thermische Oxidation bei 250 °C (Methode A) möglich war, ohne sie vorher bestrahlt zu haben. Der Grund liegt am geringen Schmelzpunkt von 48 °C, womit die Fasern **f-P3** sonst während des Aufheizvorgangs schmelzen würden.

Aus Untersuchungen hat sich ergeben, dass eine Elektronenbestrahlung von mindestens 70 kGy nötig war, um diese Fasern der Oxidationstemperatur von 250 °C aussetzen zu können. So ist der Grad der Vernetzung, welcher bei 70 kGy veranlasst wird, ausreichend um die Oxi-

dationstemperatur zu überstehen. Aus diesem Grund wurden die Präkursorfasern **f-P3** jeweils mit 100, 200 und 300 kGy bestrahlt und anschließend bei 250 °C an Luft oxidiert. In Abbildung 50 a, b und c sind die REM-Aufnahmen der stabilisierten Fasern **f-P3** dargestellt. Anhand der Faserquerschnittsaufnahmen sind optisch keine strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen stark bestrahlten Fasern feststellbar. Sie weisen in allen Fällen eine homogene und kompakte Struktur auf.

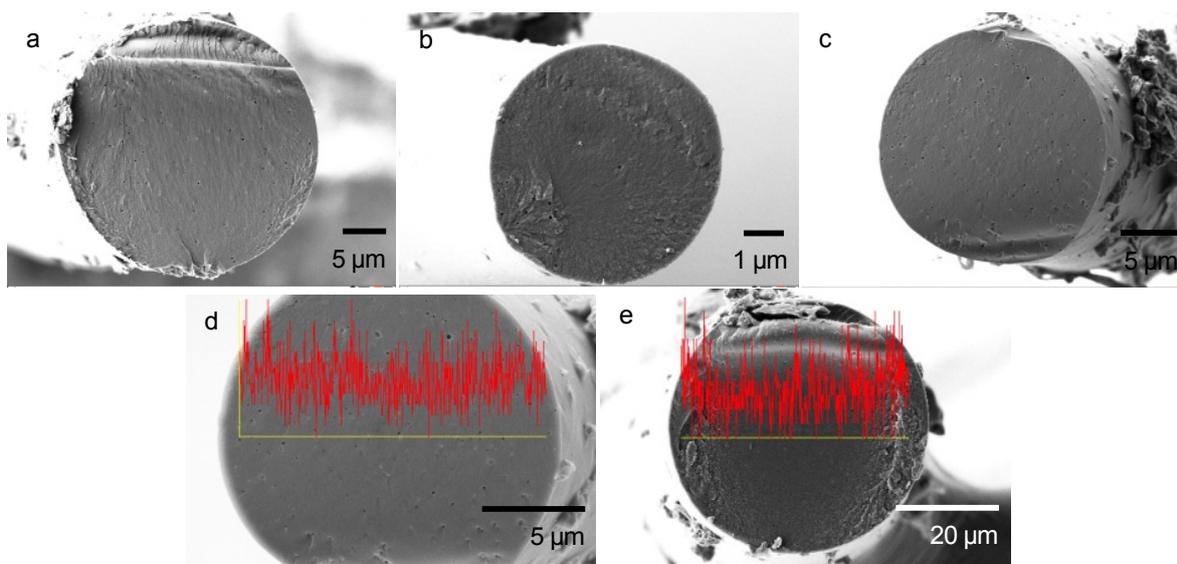


Abbildung 50. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der bei 250 °C oxidierten Präkursorfasern **f-P3**, bestrahlt mit 100 kGy (Durchmesser: 27 µm) (a), mit 200 kGy (Durchmesser: 6 µm) (b) und mit 300 kGy (Durchmesser: 19 µm) (c). EDX-Aufnahmen der mit 300 kGy bestrahlten und oxidierten Fasern **f-P3** mit Durchmesser von 17 µm (d) und von 50 µm (e).

In Abbildung 50 d und e sind die entsprechenden EDX-Aufnahmen dargestellt. Damit konnte abermals bestätigt werden, dass eine vollständige Oxidation nur bei einem Durchmesser von <25 µm gewährleistet werden kann. Weisen die Präkursorfasern einen höheren Durchmesser auf, werden durch die unvollständige Oxidation hohle Carbonfasern erhalten.

Vernetzung durch UV-Bestrahlung mit anschließender Oxidation (Methode C)

Auch mit diesem Fasertyp wurde eine Stabilisierung durch UV-Bestrahlung und anschließender thermischer Oxidation (Methode C) durchgeführt. Daraus konnten ebenfalls kompakte Carbonfasern hergestellt werden. Allerdings zeigte auch hier der Kurvenverlauf der TGA-Messungen der nach Methode C behandelten Fasern einen hohen Massenverlust im Vergleich zu den nach Methode B stabilisierten Fasern (s. Anhang Abbildung 110), so dass wei-

tere Untersuchungen eingestellt wurden. Zusätzlich kann anhand der prozentualen Massenanteile an C, H und O in Tabelle 10 gesehen werden, dass eine UV-Behandlung im Vergleich zur Elektronenbestrahlung zwar einen erhöhten Einbau von Sauerstoff bewirkt, allerdings auch einen erheblichen Abbau des Kohlenstoffgerüsts.

Stabilisierung durch chemische Oxidation (Methode D)

Eine weitere Methode zur Stabilisierung ist die chemische Oxidation (Methode D) mit basischer KMnO_4 -Lösung (3% wässrige KMnO_4 -Lösung). Diese Methode wurde nach H. Chae et al. angewendet, in der schmelzgesponnene PAN-Fasern chemisch mit einer KMnO_4 -Lösung oxidiert und anschließend unter Stickstoff carbonisiert werden.^[191] Nach H.-C. Huang ist die Oxidation stark pH-abhängig. Danach sollen die Fasern durch die Behandlung mit basischem KMnO_4 an den Doppelbindungen oxidiert werden, wobei Diole gebildet werden.^[192]

Es wurden unterschiedliche Zeiten (8, 16, 23, 67 und 96 h) ausgewählt, in der die Fasern in diese basische KMnO_4 -Lösung eingelegt wurden. Bei einer Einwirkzeit von 16 h zeigten die zunächst farblosen Fasern eine leichte Braunfärbung. Erst ab 23 h erfolgte eine Schwarzfärbung, was auch der thermischen Oxidation im Ofen gleichkam. Die Fasern, welche für 96 h eingelegt worden waren, zersetzten sich. Folglich wurden nur die Fasern **f-P3**, die zum einen 23 h und zum anderen 67 h chemisch oxidiert wurden, den Carbonisierungstemperaturen von 1400 °C ausgesetzt. Allerdings blieben für die 23 h-oxidierten Fasern keine und für die 67 h-oxidierten nur einzelne Faserstücke übrig. In Abbildung 51 sind die REM und EDX-Aufnahmen der oxidierten Fasern wie auch der resultierenden Carbonfaserstücke zu sehen, welche einen sehr großen Durchmesser zwischen 170 und 200 μm aufweisen. Die EDX-Aufnahmen der chemisch oxidierten Fasern zeigen eine erhöhte Sauerstoffkonzentration am Faserrand. Diese unvollständige Stabilisierung der Faser führte auch hier zu hohlen Carbonfasern mit einem Durchmesser von 90 μm . Allerdings sind in den Oberflächenaufnahmen angegriffene und zerstörte Fasern zu erkennen, welche durch die sehr aggressiven Reaktionen der chemischen Oxidation bedingt sind.

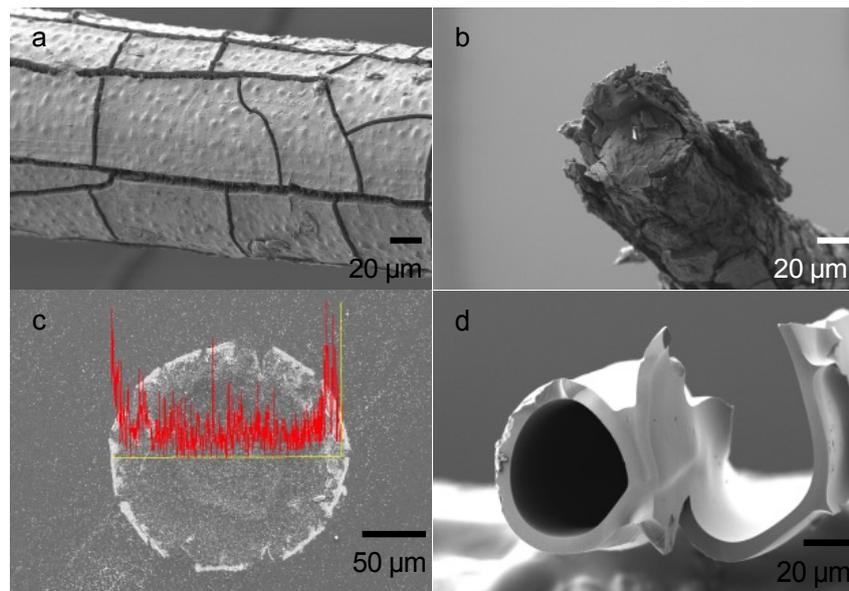


Abbildung 51. REM-Aufnahmen der chemisch oxidierten Fasern **f-P3** (67 h) (Durchmesser: 170 µm) (a, b) und deren EDX Spektrum mit eingezeichnetem Sauerstoffgehalt (rot) entlang des Querschnitts (Durchmesser: 200 µm) (c). REM-Aufnahme der resultierenden hohlen Carbonfaser (Durchmesser: 90 µm) (d).

5.2.2.2.2 Kohlenstofffaserherstellung aus den Präkursorfasern Poly(cycloocten) **f-P3**

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung der Carbonfasern aus den stabilisierten Präkursorfasern **f-P3** dargestellt. Alle stabilisierten Fasern **f-P3** wurden bei 1400 °C unter einer Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von 10 °C/min carbonisiert. Sowohl aus elektronenbestrahlten und oxidierten (Methode B), als auch aus den UV-bestrahlten (Methode C) Fasern **f-P3** konnten Carbonfasern erhalten werden. In Abbildung 52 sind die Querschnitte der resultierenden Carbonfasern dargestellt. Es konnten aus den verschieden stark bestrahlten Präkursorfasern **f-P3** jeweils kompakte Kohlenstofffasern mit Durchmessern zwischen 10 und 20 µm erhalten werden. Optisch sind keine Strukturunterschiede ersichtlich. Sie weisen runde Querschnitte mit homogener Struktur auf, welche keine Vorzugsrichtung in den Fasern vorgibt.

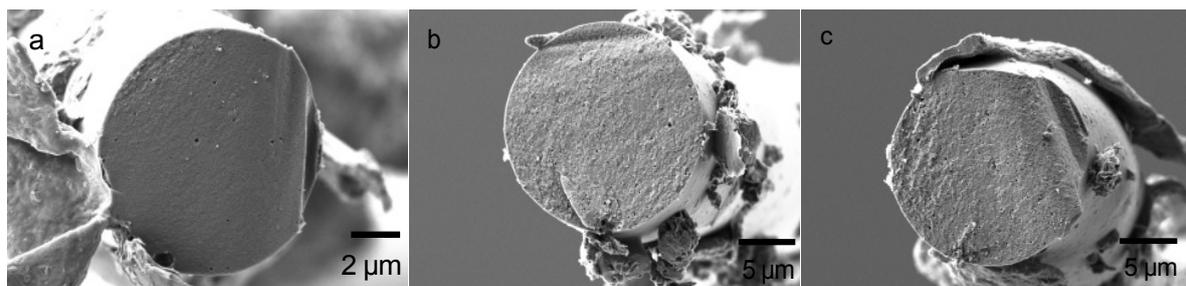


Abbildung 52. Querschnitte der Carbonfasern aus den oxidierten Präkursorfasern **f-P3** (Oxidationsprogramm 2), bestrahlt mit 100 kGy bestrahlt (Durchmesser: 12 µm) (a), bestrahlt mit 200 kGy (Durchmesser: 16 µm) (b) und bestrahlt mit 300 kGy (Durchmesser: 20 µm) (c).

Da im XRD-Diffraktogramm der Präkursorfaser **f-P3** (Abbildung 46) im Gegensatz zu den amorphen Präkursorfasern **f-P1** und den teilkristallinen **f-P2** (Abbildung 25) eine hohe Kristallinität erkennbar ist, könnte eine höhere Orientierung und folglich eine Vorzugsrichtung in den Carbonfasern aus **f-P3** erwartet werden. Allerdings lässt sich durch die 2D-Beugungsbilder der XRD-Messungen (s. Anhang Abbildung 116) auch hier eine Isotropie nachweisen. Um eine höhere Ordnung in den Präkursorfasern zu erzielen, müssten weitere grundsätzliche Maßnahmen ergriffen werden. Zum einen sollte eine stärkere Verstreckung während des Abziehvorgangs beim Spinnprozess, zum anderen eine anschließende Verstreckung der Faser vorgenommen werden. Durch diese Verstreckung und Dehnung entwirren und orientieren sich die bis dahin wenig geordneten Molekülketten in der Faser. Damit bilden sich durch die parallele Ausrichtung der Ketten kristalline Bereiche aus, welche eine verstärkte Orientierung in den resultierenden Carbonfasern und somit eine Vorzugsrichtung bewirken kann.

Um den Einfluss der Elektronenbestrahlung auf die resultierenden Carbonfasern zu untersuchen, wurden von diesen zur genaueren Strukturanalyse jeweils Raman-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 53 dargestellt sind. In Kapitel 5.2 in Tabelle 4 sind die daraus berechneten strukturellen Parameter aufgelistet.

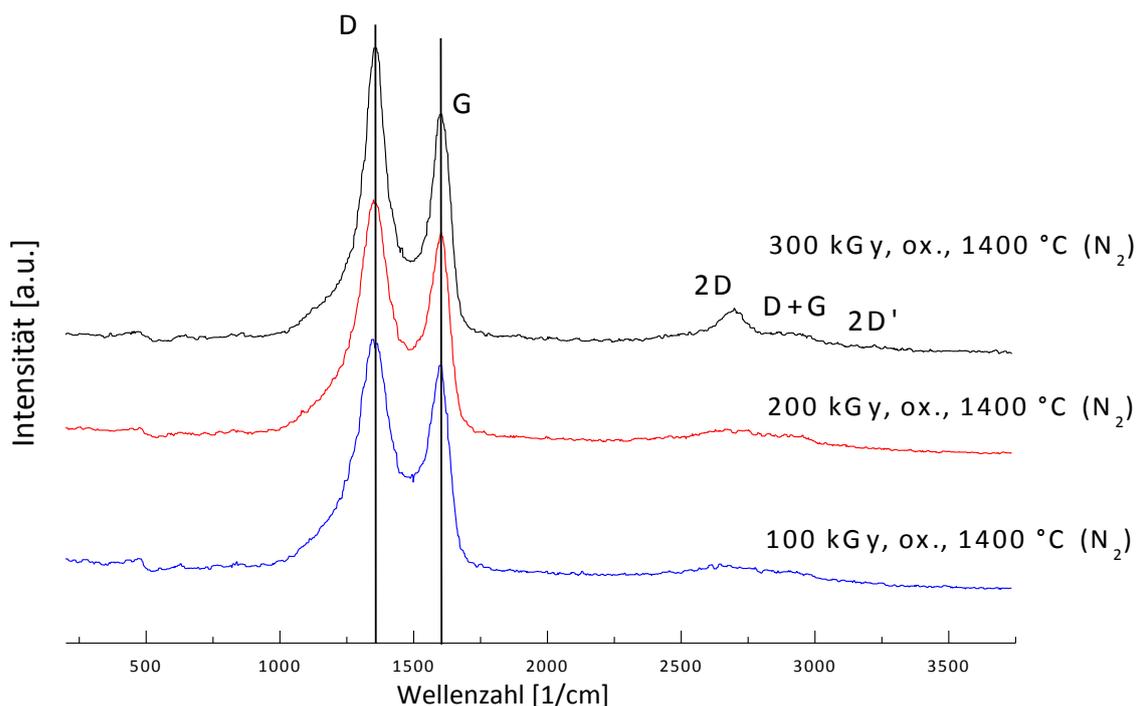


Abbildung 53. Ramanspektren der Carbonfasern von f-P3. Vergleich der verschieden stark bestrahlten Präkursorfasern f-P3.

Wie bereits in Kapitel 5.2.1.2.2 erwähnt, steigt nach Z. Xu et al. die Intensität der D-Bande bei elektronenbestrahlten Proben mit steigender Elektronendosis signifikant an, während die Position der G-Bande unverändert bleibt.^[123] Eine Elektronenbestrahlung kann Defekte und dadurch Unordnungen in der Struktur erzeugen. Hier ist die These von Xu et al. bestätigt, da das Intensitätsverhältnis I_D/I_G mit steigender Dosis ansteigt. Zusätzlich steigt das Verhältnis der Bandenflächen mit steigender Bestrahlungsdosis, da die Fläche der G-Bande kontinuierlich abnimmt und demnach auch die Separation der beiden Banden weiter voranschreitet. Auffallend ist auch das Auftreten der drei separaten Banden 2D, D+G und 2D' bei ca. 2700 cm^{-1} der Faserprobe, welche mit 300 kGy bestrahlt und oxidiert wurde. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass offensichtlich eine hohe Dosis von 300 kGy nötig ist, um einen möglichst hohen Graphitisierungsgrad bei niedrigen Temperaturen von 1400 °C zu erreichen.

Aufgrund dieser Resultate werden im Folgenden die Fasern **f-P3** zur ausführlichen Strukturermittlung mittels IR-, Raman- und XRD-Messungen herangezogen, welche mit einer Dosis von 300 kGy bestrahlt wurden.

5.2.2.2.3 Entwicklung der Kohlenstofffaserstruktur aus Präkursorfaser **f-P3**

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Kohlenstofffaserstruktur und die Charakterisierung der Fasereigenschaften von **f-P3** (300 kGy, oxidiert) während der Bestrahlung, Oxidation und Carbonisierung untersucht. Dies soll durch Kombination verschiedener Analysemethoden wie IR-, Raman- und XRD-Messungen diskutiert werden.

Charakterisierung durch IR-Spektroskopie

Werden IR-Spektren der unbehandelten Präkursorfasern **f-P3** im Vergleich zu den Fasern im bestrahlten Zustand aufgenommen (s. Anhang Abbildung 111), so sind keine Unterschiede erkennbar. Dabei sind die Fasern jeweils mit 100, 200 und 300 kGy bestrahlt. Die charakteristischen Signale bei $\nu = 2916, 2848, 1456, 964$ und 722 cm^{-1} können den Schwingungen der olefinischen CH und aliphatischen CH_2 -Gruppen zugeordnet werden. Auch hier wäre es durchaus möglich, dass das Signal bei $\nu = 1704 \text{ cm}^{-1}$ bereits auf Carbonylschwingungen zurückgeführt werden kann, da diese Fasern an Luft gelagert wurden und durch die reaktiven Doppelbindungen eine geringfügigen Oxidation nicht ausgeschlossen werden kann. Eine Bestrahlung kann zwei gegenläufige Effekte im Polymermaterial bewirken. Zum einen eine Vernetzung, wobei chemische Bindungen zwischen Polymerketten erzeugt werden, zum anderen eine Spaltung oder Zersetzung von Ketten, wodurch die molekulare Struktur zerstört wird.^[193]

Analytisch waren keine Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Präkursorfasern verifizierbar, allerdings wiesen die bestrahlten Fasern im Gegensatz zu unbehandelten Fasern weder Löslichkeit noch Schmelzbarkeit auf. Dies lässt darauf schließen, dass strahlungsbedingte Vernetzungsreaktionen initiiert wurden, welche unter anderem die Fließfähigkeit des Polymers unterbinden. In Abbildung 54 ist das Spektrum der unbehandelten Präkursorfasern **f-P3** im Vergleich zu Fasern, die bei 100 °C oxidiert wurden (Oxidationsprogramm 4) und zu Fasern, die bei 250 °C oxidierten (Oxidationsprogramm 2) wurden, dargestellt.

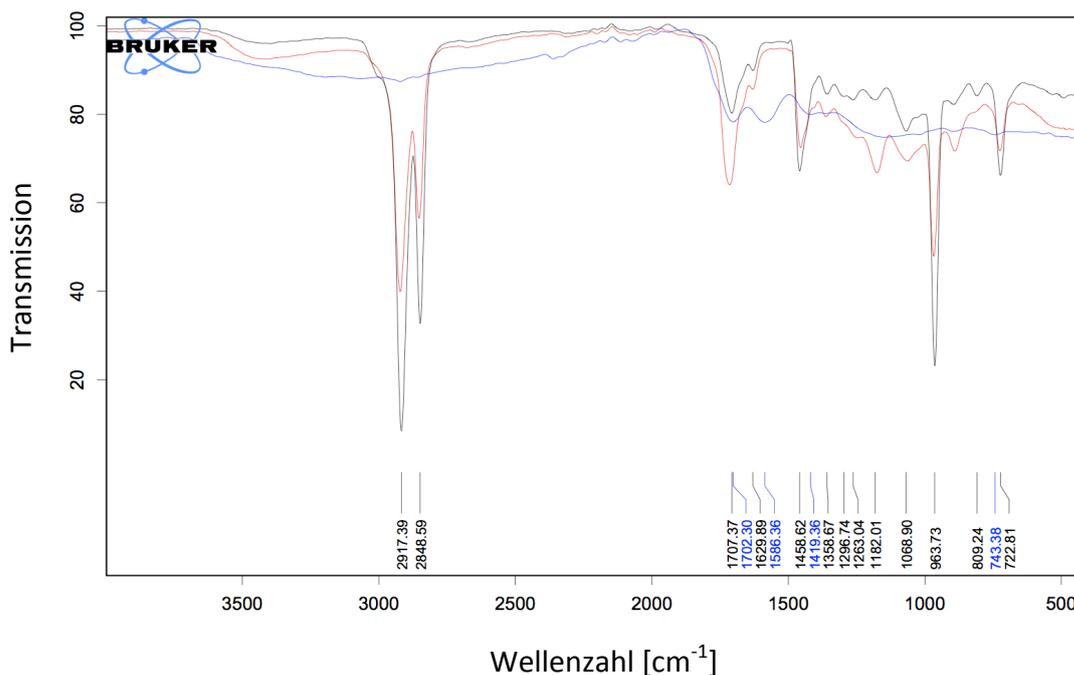


Abbildung 54. IR-Spektrum der Fasern f-P3 - unbehandelt, behandelt bei 100 °C (Oxidationsprogramm 4) und oxidiert bei 250 °C (Oxidationsprogramm 2).
 --- unbehandelt, --- behandelt bei 100 °C, --- oxidiert bei 250 °C.

Zum einen ist erkennbar, dass mit einer Behandlung bei 100 °C (rot) (Oxidationsprogramm 4) die Oxidation noch nicht so weit vorangeschritten ist, wie es bei den Fasern **f-P1** (siehe Abbildung 36) der Fall war. So ist eine Reduktion der Signalschwingungen der olefinischen CH- und aliphatischen CH₂-Gruppen ($\nu = 2917, 2848, 1458, 964$ und 723 cm^{-1}) beobachtbar, welche für die strahlungsbedingten Verknüpfungen der Polymerketten durch kovalente Bindungen sprechen würde. Außerdem ist ein Ansteigen der carbonylbedingten Banden ($\nu = 1707 \text{ cm}^{-1}$) erkennbar. Im Spektrum der bei 250 °C oxidierten Fasern (blau) sind die Signale im Bereich von $\nu = 2900\text{-}2800$ und 964 cm^{-1} nicht mehr zu sehen, was auf deutliche Strukturveränderungen hindeutet. Zudem sind die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen und die Verbreiterung der zwei Signale bei $\nu = 1707$ und 1630 cm^{-1} nach 1702 und 1586 cm^{-1} hier ebenfalls erkennbar. Nach der Oxidation an Luft ist die Bande bei $\nu = 1702 \text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich den Schwingungen der gebildeten Carbonyl (C=O)-Gruppen zuzuordnen. Es ist wahrscheinlich, dass oxidationsbedingte sauerstoffhaltige Gruppen gebildet worden sind, die zur Stabilität der Faser beitragen. Auch sind die breiten Banden im Bereich von $\nu = 3500$ bis 2500 cm^{-1} und $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar, welche charakteristisch für Schwingungen der C-OH-, O-H-, C-O-C-Gruppen sein können. Da die aromatischen C=C-Schwingungsbanden mit denen der olefi-

nischen überlappen, kann hier nicht klar nachgewiesen werden, ob dieses System bereits aromatische Bereiche ausgebildet hat. Allerdings sind schwache Banden bei $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ und 900 bis 700 cm^{-1} erkennbar, welche für aromatische C=C Schwingungen charakteristisch sein könnten.

Demzufolge zeigen die Fasern **f-P3** weitgehend dasselbe Verhalten während der Oxidation wie die Fasern **f-P1**. Durch den Sauerstoff können intermolekulare Vernetzungen und Erzeugung von konjugierenden C=C-Strukturen stattgefunden haben. Es finden offensichtlich Bildungen sauerstoffhaltiger Gruppen statt. Auch hier ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen nicht möglich. Es könnte sich dabei um Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonylgruppen und zyklische Ether handeln. In Abbildung 55 sind diese möglichen Strukturveränderungen durch die Oxidation dargestellt, welche nach der initiierten Vernetzung durch die Bestrahlung bei 300 kGy, stattfinden können.

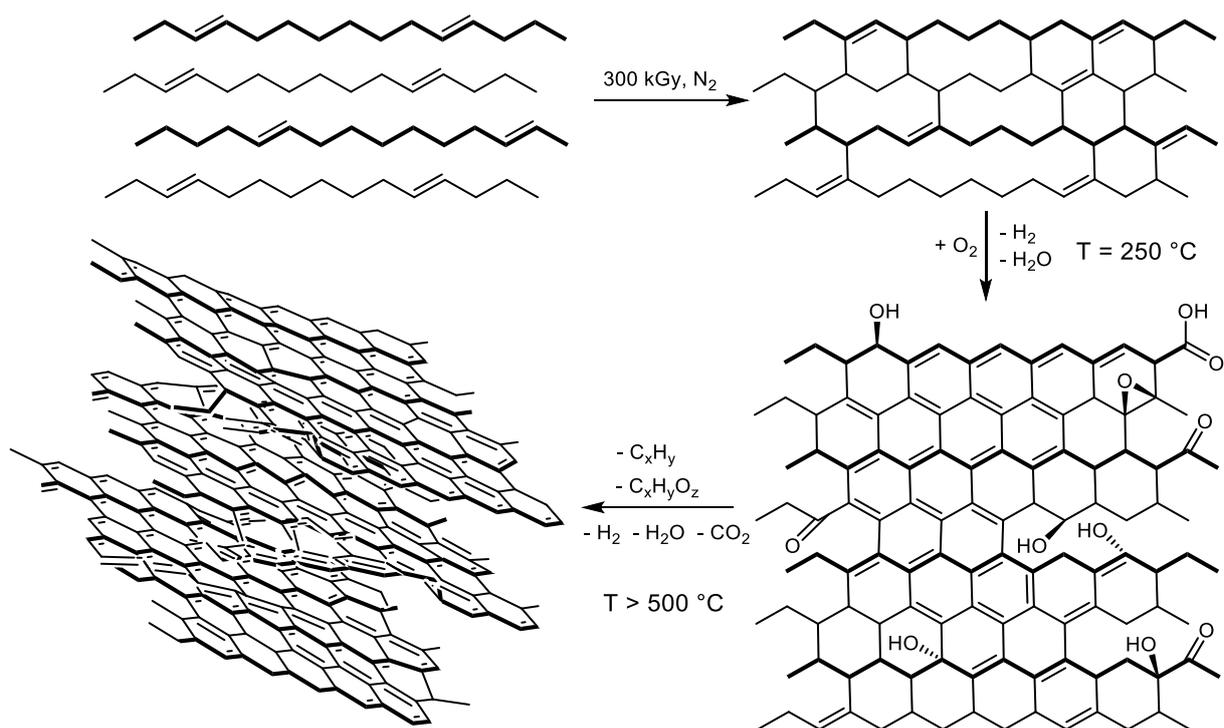


Abbildung 55. Mögliche Strukturentwicklung der Fasern f-P3 während der Bestrahlung und den anschließenden Oxidations- und Carbonisierungsschritten.

Diese möglichen Strukturentwicklungen sind auch durch die prozentualen Massengehalte der Elemente C, H und O (siehe Tabelle 10) gestützt. Der hohe Anteil von 25% Sauerstoff im Material kann den oxidationsbedingten sauerstoffhaltigen Gruppen zugesprochen werden.

Tabelle 10. Auflistung der Ergebnisse des prozentualen Massengehalts der Elemente C, H und O für f-P3.

Probe	C [Massen-%]	H [Massen-%]	O [Massen-%] ^a
ox. 250 °C	69.2	5.8	25.0
500 (N ₂)	85.1	3.6	11.3
1000 (N ₂)	93.9	0.3	5.8
1400 (N ₂)	98.6	<1	<1
2200 (N ₂)	99.8	<1	<1

^a Bestimmung des prozentualen Massengehalts an Sauerstoff aus der Massendifferenz von Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil.

So nimmt auch hier der C-Gehalt mit steigender Temperatur zu, wobei die O- und H-Gehalte entsprechend reduziert werden. Der Rückgang des H-Gehalts ist im Wesentlichen auf die Dehydrierungsreaktionen, der Rückgang des O-Gehalts auf die langsam abbauenden sauerstoffhaltigen Gruppen zurückzuführen. Ab 1000 °C besteht das Gerüst überwiegend aus Kohlenstoff.

Werden nun die mit 300 kGy bestrahlten und bei 250 °C oxidierten Fasern **f-P3** den nächsten Stufen, der Carbonisierung bei 1400 °C und der Graphitisierung bei 2200 °C unter Stickstoff ausgesetzt, sind weitere strukturelle Veränderungen erfassbar. Dafür wurden von den Fasern IR-Spektren in 100 °C-Schritten aufgenommen, welche in Abbildung 56 und Abbildung 57 zu sehen sind. Zur genaueren Charakterisierung sind in Abbildung 56 die jeweiligen Schritte von 100-600 °C, in Abbildung 57 von 700-2200 °C dargestellt.

Wie bei **f-P1** scheint es auch bei den Fasern **f-P3** bei Temperaturen von 100 bis 500 °C keine weiteren auffälligen Strukturveränderungen zu geben, die im IR-Spektrum aufgezeichnet werden konnten. Es kann eine stetige Reduzierung der Signalintensitäten von $\nu = 1706$ und 1600 cm^{-1} zu höheren Temperaturen beobachtet werden, welche durch den Abgang der CO_2 -, H_2 -, H_2O -, C_xH_y - und $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ -Abstraktionen bedingt sein können. Weiterhin könnten die schwach auftretenden Signale im Bereich von $\nu = 3170\text{-}3070 \text{ cm}^{-1}$ C-H-Schwingungen aromatischer Anteile zugeordnet werden.

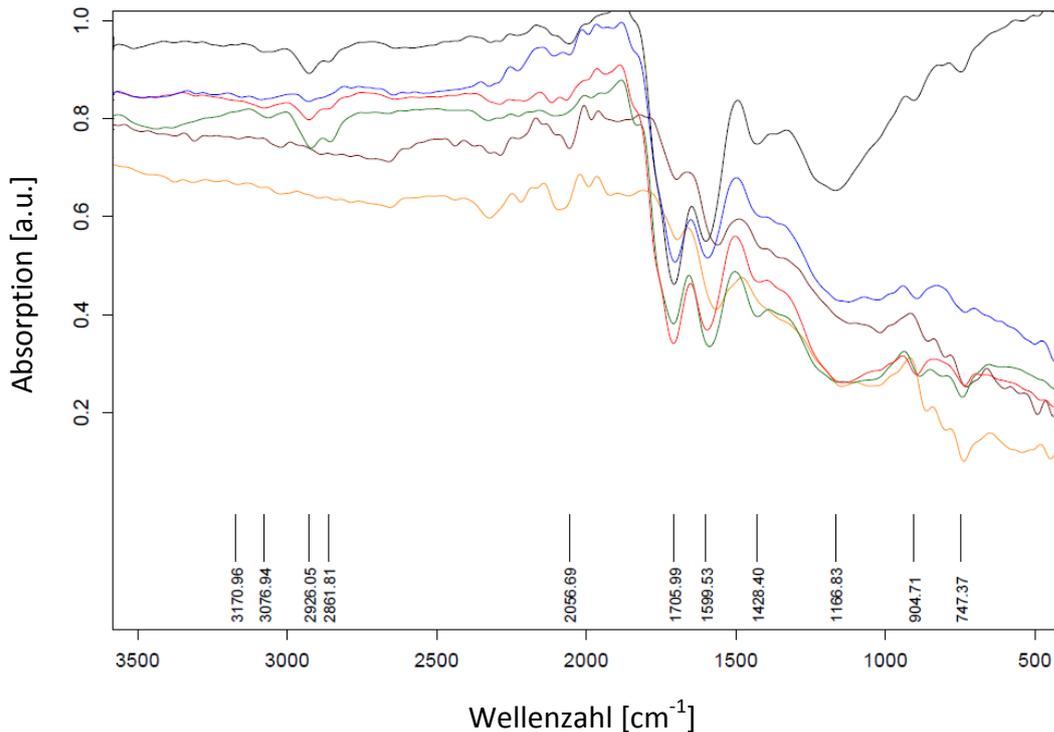


Abbildung 56. IR-Spektrum der bestrahlten und oxidierten Fasern f-P3 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff, Schritte von 100-600 °C.
 --- 100 °C, --- 200 °C, --- 300 °C, --- 400 °C, --- 500 °C, --- 600 °C.

Erst ab 700 °C werden weitere Strukturveränderungen deutlich. So ist eine Intensitätsverringern bis hin zum Fehlen der charakteristischen Banden, welche den Schwingungen aller sauerstoffhaltigen Gruppen entsprechen können, sichtbar. Aufgrund der hohen absorbierenden Eigenschaften der Carbonstrukturen sind keine Spektren mit hoher Qualität verfügbar. Auch bei diesen Spektren der Fasern **f-P3** sind wenige Signale mit sehr geringer Intensität im Bereich von ca. $\nu = 2300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, welche gegebenenfalls Schwingungen von Dreifachbindungen oder kumulierten Doppelbindungen zugeordnet werden könnten. Ob es sich tatsächlich um solche Schwingungen handelt, kann im folgenden Kapitel anhand von Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.

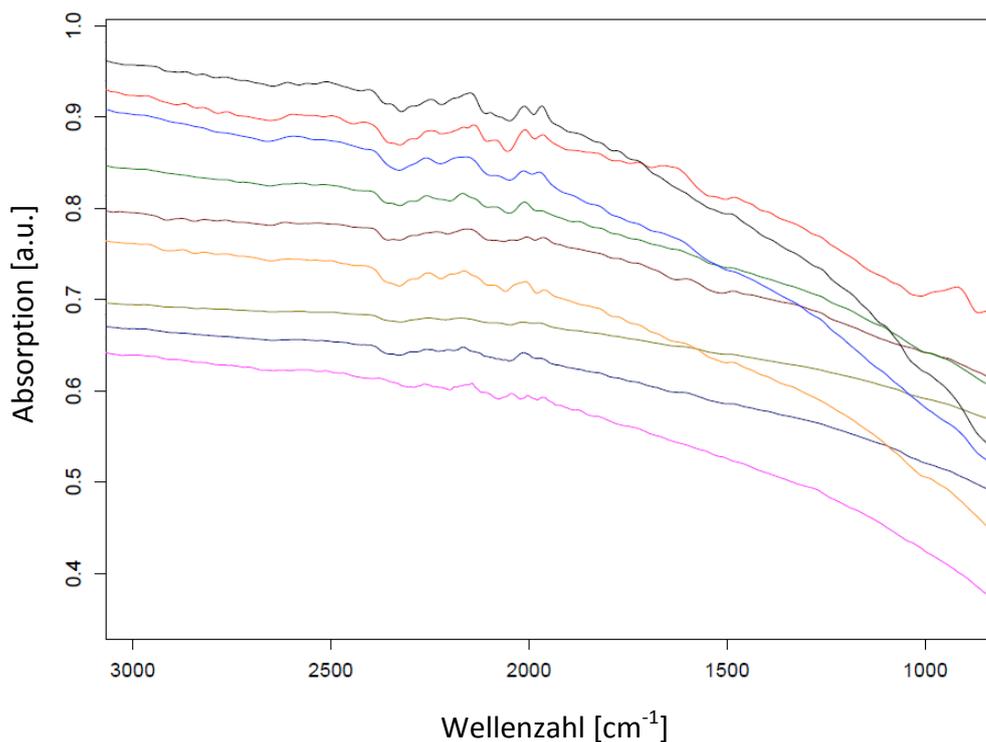


Abbildung 57. IR-Spektrum der bestrahlten und oxidierten Fasern f-P3 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff, Schritte von 700-1000 °C, 1400 °C und 1800 °C. --- 700 °C, --- 750 °C, --- 800 °C, --- 850 °C, --- 900 °C, --- 1000 °C, --- 1400 °C, --- 1800 °C, --- 2200 °C.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass offensichtlich die Fragmente $C_xH_yO_z$ und C_xH_y bei Temperaturen ab ca. 350 °C abgebaut werden und ab ca. 500 °C vermehrt Kohlenstoff im Gerüst zu finden ist. Dieses Verhalten kann neben den TGA-Messungen (siehe Abbildung 49) und STA/TGA-MS-Messungen (s. Anhang Abbildung 112) auch durch die prozentualen Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff (s. Tabelle 10) gestützt werden. Eine genauere Untersuchung diesbezüglich kann nur durch Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) erfolgen, welche im Folgenden beschrieben werden.

Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Die Aspekte ramanspektroskopischer Untersuchungen an Kohlenstoffverbindungen sollen nun auf die Ramanspektren, welche in dieser Arbeit mit 300 kGy bestrahlten und anschließend oxidierten Fasern **f-P3** in sämtlichen Temperaturstufen erhalten wurden, angewendet werden. In Abbildung 58 sind diese aufgeführt. Analog zu den Raman-Untersuchungen der Fasern **f-P1** wurden zur Auswertung die Spektren ab einer Temperaturbehandlung von 500 °C herangezogen. Die detektierbaren Positionen der Banden und die daraus ermittelten Re-

sultate aus der Bandendekonvolution sind in Kapitel 5.2 in Tabelle 4 zusammengefasst. Den Ramanspektren der Fasern **f-P1** entsprechend kann auch hier ausgeschlossen werden, dass Dreifachbindungen oder kumulierte Doppelbindungen gebildet wurden, deren Schwingungen sonst im Bereich von 2300 bis 2100 cm^{-1} zu erwarten wären.

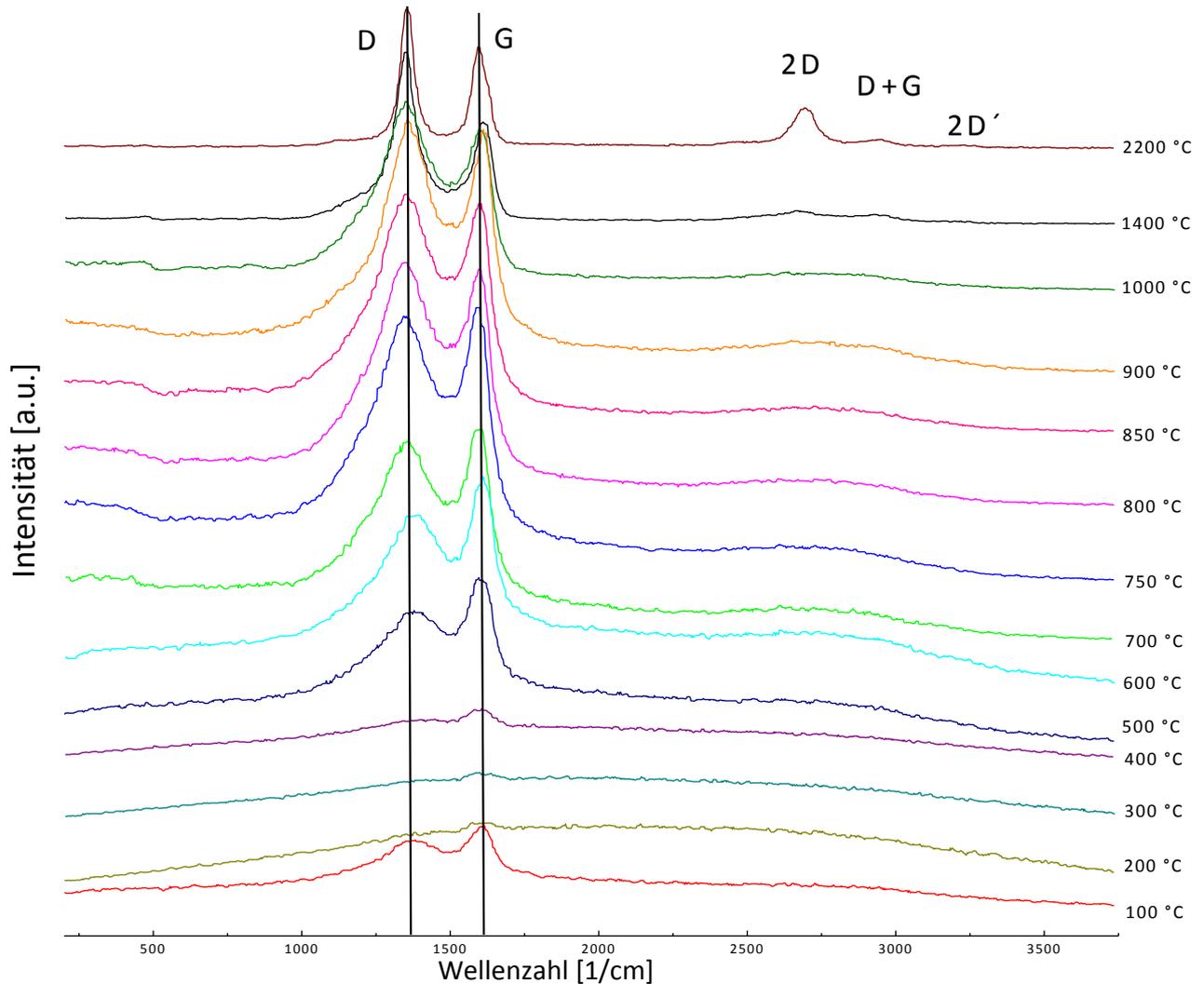


Abbildung 58. Ramanspektren der 300 kGy bestrahlten und oxidierten Fasern f-P3 nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff. Spektren der jeweiligen Schritte von 100-2200 °C.

Die Position der D-Bande liegt hier zwischen 1337 und 1380 cm^{-1} , die der G-Bande zwischen 1592 und 1611 cm^{-1} , und damit etwa im selben Wellenzahlbereich wie bei den Fasern **f-P1**. Ab 500 °C erscheint sehr schwach die 2D-Bande, welche im Bereich von 2780 cm^{-1} zu finden ist. Da diese 2D-Bande auch bei den Fasern **f-P3** ab diesen niedrigen Temperaturen bereits sichtbar ist, ist auch das Carbonmaterial der Fasern **f-P3** nicht komplett ungeordnet.^[22] In den Ramanspektren von 500 und 600 °C ist die Intensität der D-Bande deutlich geringer als

die der G-Bande. Ab 700 °C ist die Intensität der D-Bande stets größer als die der G-Bande (I_D/I_G steigt von 1.10 auf 1.39, wobei der Wert 0.84 für 900 °C aus der Reihe fällt), was eine zunehmende strukturelle Unordnung bedingt durch Defektstellen zu höheren Temperaturen bedeutet. Diese Defekte könnten durch den Abgang sauerstoffhaltiger Gruppen bedingt sein. Betrachtet man die Entwicklung der 2D-Bande im Verlauf zu höheren Temperaturen, so ist stets das Zentrum der breiten Bande bei etwa 2780 cm^{-1} zu erkennen. Bei einer Temperatur von 1400 °C lässt sich bereits eine Separation erkennen, die deutlicher ausgeprägt ist als bei den Fasern **f-P1**. Bei 2200 °C ist diese Separation vollständig zu sehen. Es spaltet sich die 2D-Bande unsymmetrisch in die Bande 2D mit hoher Intensität bei 2698 cm^{-1} , in D+G mit geringer Intensität bei 2945 cm^{-1} und in die 2D' bei 3224 cm^{-1} auf. Da bei 2200 °C nicht nur ein einzelnes Signal bei etwa 2780 cm^{-1} , sondern eine Aufspaltung detektierbar ist, kann daraus geschlossen werden, dass auch hier aus den Fasern **f-P3** bei 2200 °C deutlich graphitisiertes Material mit Defektstellen gebildet wurde. Die bereits genannten spektroskopischen Beobachtungen eines Glaskohlenstoffs sind auch hier zu erkennen. Die Aufspaltung der 2D-Banden in drei separate Banden kann ein Indiz für ein mehrschichtiges Kohlenstoffsystem sein.

Es ist bekannt, dass die Bande D3 bei 1500 cm^{-1} , welche sp^3 -hybridisierte C-Atome repräsentiert, für den überlappenden Bereich zwischen den D- und G-Banden verantwortlich ist. Dies ist bei Temperaturen von 500 bis 900 °C zu beobachten. Diese Überlappung wird mit steigenden Temperaturen immer geringer, was aus dem steigenden Anteil sp^2 gebundener C-Atome resultiert. Ab 1400°C ist eine fast vollständige Separation zu erkennen, welche bei Temperaturen von 2200 °C komplett abgeschlossen ist. So zeigt sich im Vergleich zu den Fasern **f-P1**, dass die Fasern **f-P3** offensichtlich bereits bei niedrigeren Temperaturen Strukturen überwiegend sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome ausbilden. Für eine quantitative spektrale Analyse über die D3-Intensität wurde ein 3-Banden-Fit angewendet (siehe Kapitel 7.1). In Abbildung 59 sind Beispiele der Dekonvolution in die Banden D, G und D3 bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. In Abbildung 59 links ist die D3-Bande bei 1500 cm^{-1} (grün) der Fasern **f-P3**, welche bei 800 °C behandelt wurden, angezeigt. Vergleichend dazu ist in Abbildung 59 rechts die D3-Bande und somit der sp^3 -Anteil bei 1400 °C nicht mehr vorhanden.

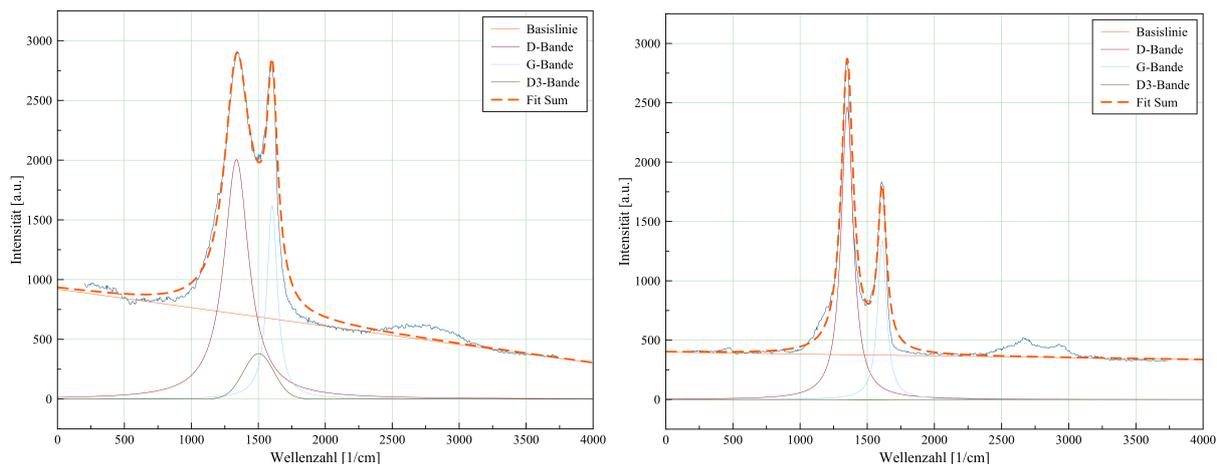


Abbildung 59. Ausschnitt der Banden-Dekonvolution im Programm MagicPlot. Darstellung der sp^3 -bedingten Bande D3 bei 1500 cm^{-1} (grün), der D-Bande (rot) und der G-Bande (blau) der bei 800 °C behandelten Fasern f-P3 (links) im Vergleich zu den bei 1400 °C behandelten Fasern f-P3 (rechts).

In Abbildung 60 sind die jeweiligen Intensitäten $I_{D3}/I_{(D3+G)}$ der Fasern **f-P3** gegen die Temperaturen aufgetragen. Betrachtet man den Anteil der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Fasermaterial der **f-P3** über die Intensität der D3-Bande, so ist ein deutlicher Anstieg von 0.034 auf 0.19 im Bereich von 500 bis 800 °C erkennbar. Dieser rasante Anstieg an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff ab 500 °C korreliert auch hier mit dem Abbrand der Fragmente $C_xH_yO_z$ und C_xH_y und den daraus zunächst resultierenden Defektbereichen. Ab 900 °C ist eine drastische Abnahme auf null der D3-Intensität und somit auch des Anteils an amorphem Kohlenstoff beobachtbar. Bereits bei dieser Temperatur scheint das Material frei von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff zu sein. Demnach können bereits bei niedrigen Temperaturen weitere Umlagerungen der Schichten stattfinden, welche eine Erhöhung der Strukturordnung zur Folge haben könnten. Verglichen mit den Fasern **f-P1** zeigen die Fasern **f-P3** zu früheren Temperaturen einen höheren Anteil ausschließlich sp^2 -gebundener Schichten. Dieser Fasertyp scheint eine erhöhte Tendenz zu deutlich höheren Graphitisierungsgraden zu haben.

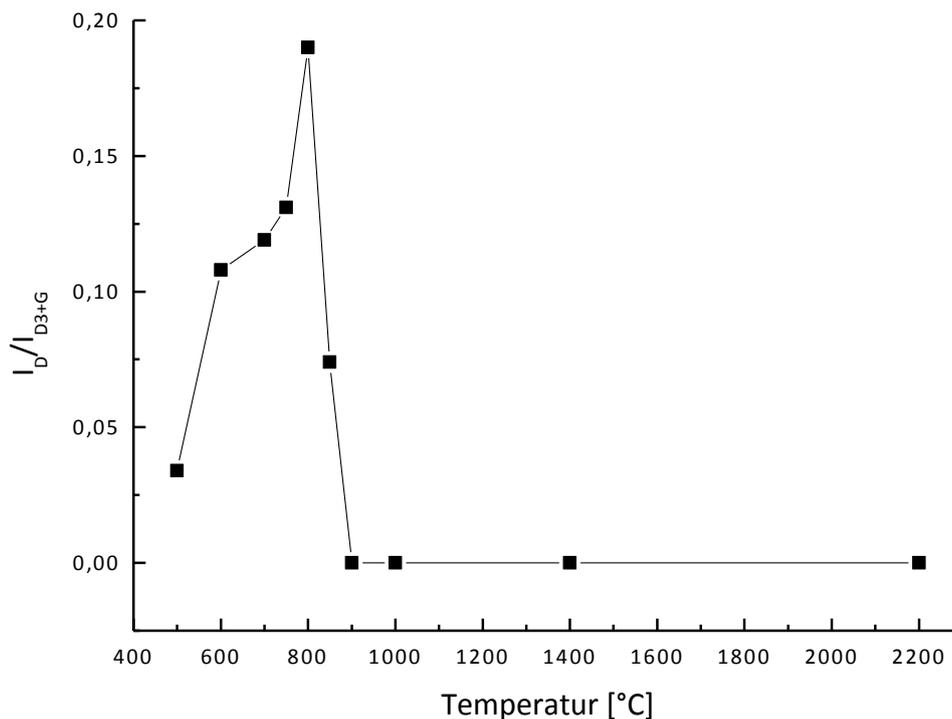


Abbildung 60. Änderung der relativen D3-Intensität über der Temperatur. Die Intensitäten wurden aus einem 3-Kurven-Fit der jeweiligen Ramanspektren von f-P3 berechnet.

Im Vergleich zu den Fasern **f-P1** ist bei **f-P3** kein eindeutiger Trend im Verlauf der Halbwertsbreiten FWHM, Verhältnisse I_D/I_G und A_D/A_G zu höheren Temperaturen erkennbar. Die G-Bande ist bei allen Spektren niedrigerer Temperatur im Vergleich zu Graphit zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben, was nach der Gleichung 1 (s. Kapitel 4.3) von Tuinstra und Koenig^[46] auf kleinere kristalline Bereiche hindeutet. Allerdings sind die D-Banden im Bereich von Graphit hier bereits bei niedrigeren Temperaturen (ab 850 °C) zu finden, was übereinstimmend mit der D3-Bandenintensität ist. Erst bei Graphitisierungstemperaturen bewegen sich beide Banden im Bereich eines Graphits. Eine drastische Abnahme der Halbwertsbreite und der Verhältnisse der Bandenflächen ist im hohen Temperaturbereich zu verfolgen. Somit steigt der Grad der Ordnung zu sehr hohen Temperaturen immer weiter an, was mit dem Grad der Graphitisierung des kohlenstoffhaltigen Materials in Verbindung steht.^[182] Eine steigende Intensität der D-Bande im Vergleich zur G-Bande und zu höheren Temperaturen ist ersichtlich. Da grundsätzlich mit steigender Graphitisierungstemperatur eine Reduktion der D-Bande aufgrund der steigenden Ordnung zu erwarten wäre, kann auch hier ein sogenanntes „glassy carbon“^[3 19 20] identifiziert werden. Des Weiteren ist die berechnete Kristallitgröße L_a , welche sich bei allen Temperaturbehandlungen stets in der gleichen Größenord-

nung von 2-3 nm bedfindet, ein Hinweis für diese Art des Kohlenstoffs. Auch hier zeigt sich kein Trend im Kristallitwachstum, so ist bei der Graphitisierungstemperatur von 2200 °C die Größe von 3.2 nm verifizierbar. Da sich diese kleinen Kristallite in ungeordneter Umgebung befinden, wird bei einer weiteren Temperaturerhöhung aufgrund des resultierenden Platzmangels in amorpher Umgebung kein weiteres Wachstum vermutet.

Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich weitere Informationen über die Kristallstrukturen in den untersuchten Proben gewinnen. So wurden zur Analyse die Fasern **f-P3** im bestrahlten und oxidierten Zustand mit den Fasern nach der Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff verglichen. In Abbildung 61 ist die Aufreihung dieser XRD-Diffraktogramme dargestellt.

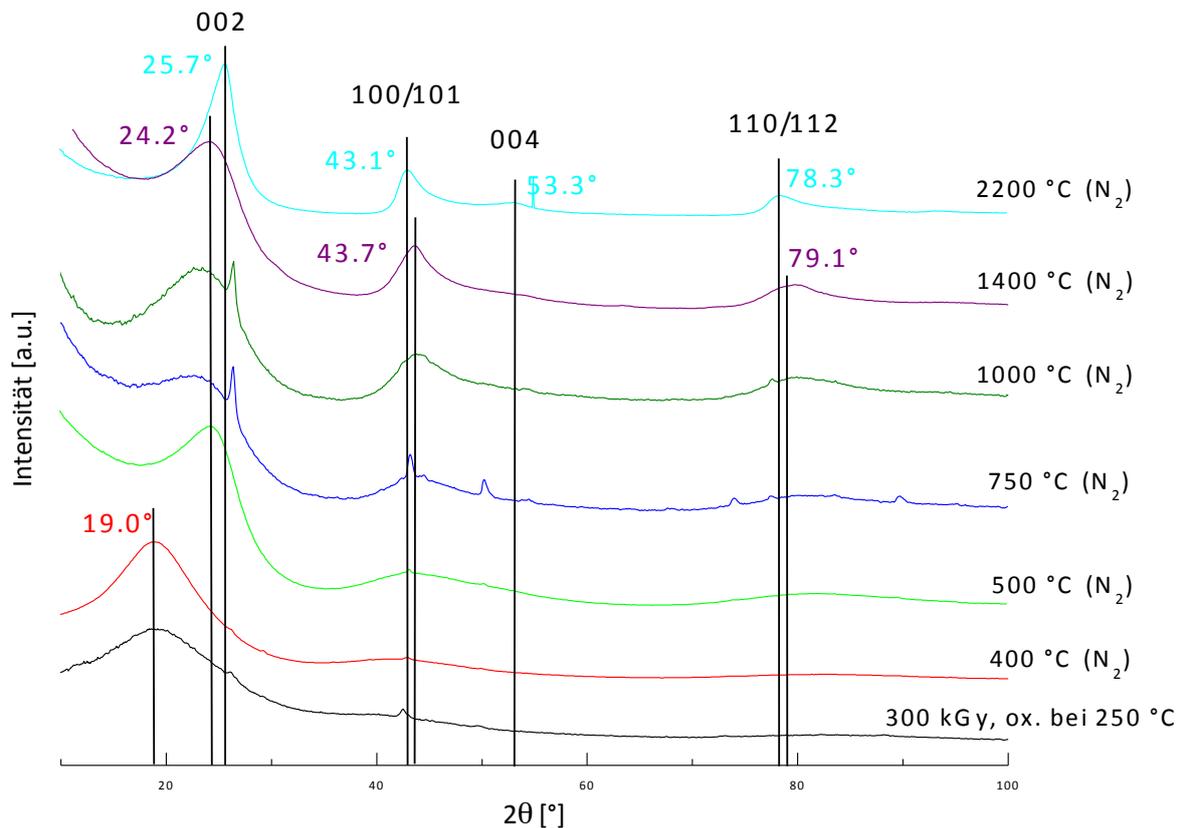


Abbildung 61. XRD-Spektren der mit 300 kGy bestrahlten und oxidierten (Oxidationsprogramm 2) Fasern f-P3 im Vergleich zu den Fasern f-P3, die nach der Oxidation unter Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Orientierung. (Die scharfen Signale bei $2\theta = 26, 43, 50, 74, 90^\circ$ können abgelösten Graphitteilen aus den Schiffen zugeschrieben werden, in welchen die Fasern carbonisiert wurden.)

Vergleicht man das Diffraktogramm der Präkursorfaser **f-P3** in Abbildung 46 (s. Kapitel 5.2.2.1), in welchem durch die drei scharfen Reflexe eine hoher Kristallinitätsgrad von 63% gekennzeichnet ist, mit den bestrahlten und oxidierten Fasern **f-P3** in Abbildung 61 (unten), so ist nur noch rein amorphes Material zu erkennen. Ein breites Signal bei $2\theta = 19.0^\circ$ zeigt sich neben einem etwas weniger intensiven Signal bei $2\theta = 43.7^\circ$. So scheinen die Kristallite mit einer mittleren Größe L_{MW} von 11.5 nm durch die Oxidationsbehandlungen zerstört worden zu sein. Im Vergleich zum Diffraktogramm der oxidierten Fasern **f-P1** zeigen die Signale bereits bei diesen Temperaturen eine etwas geringere Halbwertsbreite, was für eine generell höhere Ordnung in diesem Fasertyp **f-P3** spricht. Nach einer Behandlung dieser oxidierten Fasern bei 400°C unter Stickstoff zeigt sich neben einer weiteren Reduzierung der Halbwertsbreiten wenig Veränderung. Erst ab 500°C bilden sich Carbonstrukturen aus, was zum einen an der auffallend großen Signalverschiebung von 19.0° auf 24.2° (002), zum anderen am Erscheinen zwei weiterer Signale bei $2\theta = 43.7^\circ$ (100/101) und 79.1° (110/112) zu erkennen ist. Diese Signale weisen eine fortgeschrittene Reduzierung der Halbwertsbreiten auf, was aufgrund von steigenden Strukturordnungen zu engeren Schichtabständen führt. Diese Verschiebung zu $2\theta = 24.2^\circ$ findet bei **f-P3** bei deutlich geringeren Temperaturen statt als bei **f-P1**. Demnach zeigen die Fasern **f-P3** scheinbar bereits bei diesen Temperaturen höhere Fähigkeiten geordnete und enger gestapelte Schichten auszubilden. Durch die Behandlung dieser Fasern bei höheren Temperaturen bis zu 1400°C ist, wie zu erwarten, eine Steigerung der Signalintensitäten von (002), (100/101) und (110/112) Reflexen und eine weitere Verringerung der Halbwertsbreiten FWHM beobachtbar. Dieses Verhalten kann für eine weitere Ausbildung sp^2 -haltiger Kohlenstoffe, einer Erhöhung der Ordnung in der Carbonstruktur und einen höheren Graphitisierungsgrad sprechen. Eine signifikante Veränderung ist bei Temperaturen von 2200°C zu sehen, wobei das (002) Signal eine weitere Verschiebung von $2\theta = 24.2^\circ$ nach 25.7° , das (100/101) Signal von $2\theta = 43.7^\circ$ nach 43.1° und das (110/112) Signal von $2\theta = 79.1^\circ$ nach 78.3° zeigt. Neben diesen Beobachtungen erscheint noch ein weiteres Signal (004) bei $2\theta = 53.3^\circ$. Diese Winkelpositionen entsprechen denen des Graphits.^[176]

Zur Berechnung des Schichtabstandes d_{002} , der mikrokristallinen Größen L_a und L_c und der Anzahl der Schichten wurde das Diffraktogramm bei 2200°C aufgrund der besten Eignung verwendet. Die erhaltenen Werte sind in Kapitel 5.2 in Tabelle 4 aufgelistet. Alle weiteren Diffraktogramme waren für eine Auswertung nicht geeignet. Durch die Winkelposition des (002) Signals zu etwas kleineren 2θ -Winkeln resultiert im Gegensatz zum idealen Graphit ein

leicht erhöhter Schichtabstand d_{002} . Anhand der Halbwertsbreite des (002) Signals kann ein Schichtebenenabstand von 0.345 nm berechnet werden. Da sich die Werte der mikrokristallinen Größen allerdings bei beiden Fasern **f-P1** und **f-P3** in derselben Größenordnung von 2-3 nm befinden, der Abstand bei **f-P3** im Vergleich zu den Fasern **f-P1** ($d_{002} = 0.350$ nm) aber etwas geringer ist, kann daraus geschlossen werden, dass hier Carbonstrukturen ausgebildet werden, die eine höhere Ordnung besitzen. Der aus dem Diffraktogramm berechnete Wert der Kristallitgröße $L_a = 1.41$ nm liegt in derselben Größenordnung wie bei den Fasern **f-P1** (1.46 nm). Aus der sehr kleinen Kristallitgröße L_c von 2.20 nm und dem Abstand von $d_{002} = 0.345$ nm für Carbonfasern aus **f-P3** lässt sich somit eine Schichtanzahl N ^[148] von 6.4 berechnen. So zeigt auch diese höhere Schichtanzahl N eine deutlich geordnetere Struktur der Fasern **f-P3** mit der Möglichkeit engere Schichtabstände zu bilden. Eine Vorzugsrichtung in den Carbonfasern konnte auch hier anhand des erhaltenen 2D-Streubildes (s. Anhang Abbildung 116) nicht erkannt werden.

Zusammengefasst lässt sich anhand der Resultate aus den IR-, Raman- und XRD-Untersuchungen über die Strukturbildung Fasern **f-P3**, welche aus linearen Poly(cycloocten)-Ketten aufgebaut sind, sagen, dass deren Mechanismus der Bildung eines Glaskohlenstoffs nahekommt. Dieses ist unter anderem durch einen Schichtebenenabstand d_{002} von 0.345 nm und einer Kristallitgröße von 1-3 nm gekennzeichnet. Es werden neben den sp^3 -gebundenen C-Atomen schon bei moderaten Temperaturbehandlungen von ca. 500 °C Bereiche sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome ausgebildet, die sich mit zunehmender Temperatur vermehrt ausbilden. Mit dem Abbrand der sauerstoffhaltigen Fragmente bei steigenden Temperaturen bildet sich offensichtlich das aromatische System bereits bei Temperaturen ab 800 °C durch weitere Umlagerungen aus. Neben der Eigenschaft eines Glaskohlenstoffs einer hohen fehlgeordneten Graphitstruktur mit kleinen Kristalliten, konnte auch eine geringe scheinbare Dichte ρ der Carbonfasern aus **f-P3** von ca. 1.4 g/cm³ nachgewiesen werden. Dennoch zeigt dieser Fasertyp **f-P3** im Vergleich zu **f-P1** bereits bei geringeren Temperaturen deutlich höhere Graphitisierungsgrade und engere Schichtebenenabstände.

5.2.3 Untersuchungen zu den Präkursorfasern **f-EP3** im Vergleich zu den Fasern **f-P3**

In diesem Kapitel werden die Herstellung und Charakterisierung der epoxidierten Präkursorpolymere Poly(cycloocten) **EP3** zu Fasern **f-EP3** erläutert. Daraufhin erfolgen Untersuchun-

gen zur Faserstabilität, zur Kohlenstofffaserherstellung und deren Strukturentwicklungen. Darüber hinaus wird ein Vergleich mit den Fasern **f-P3** gegeben.

5.2.3.1 Herstellung von Präkursorfasern aus **f-EP3** mittels Schmelzspinnverfahren

Da die rheologischen Befunde des Polymers **EP3** vernetzende Eigenschaften nach kürzerer Lagerungszeit (siehe Kapitel 5.1.3 Abbildung 21) ergaben, wurde das **EP3** direkt nach der Synthese schmelzversponnen. Dafür wurde das Polymer an Luft bei 130 °C aufgeschmolzen. Von Hand war es möglich aus dieser Schmelze Fäden zu ziehen und aufzuwickeln. In Abbildung 62 sind die Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen der Präkursorfasern **f-EP3** dargestellt. Der Durchmesser variiert zwischen 30 µm und 90 µm, wobei eine sehr glatte Oberfläche wie auch eine homogene Struktur feststellbar war.

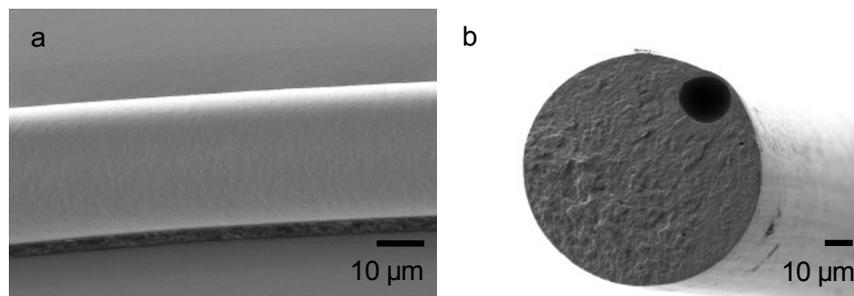


Abbildung 62. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der handversponnenen Fasern **f-EP3**.

Das Raman-Spektrum der Fasern **f-EP3** ist in Abbildung 63 dargestellt. Dort sind die charakteristischen Signale der C-C- und C-O-C-Bindungen zwischen 1500 und 700 cm^{-1} und der CH- und CH_2 -Bindungen von 3000 bis 2800 cm^{-1} zu sehen.

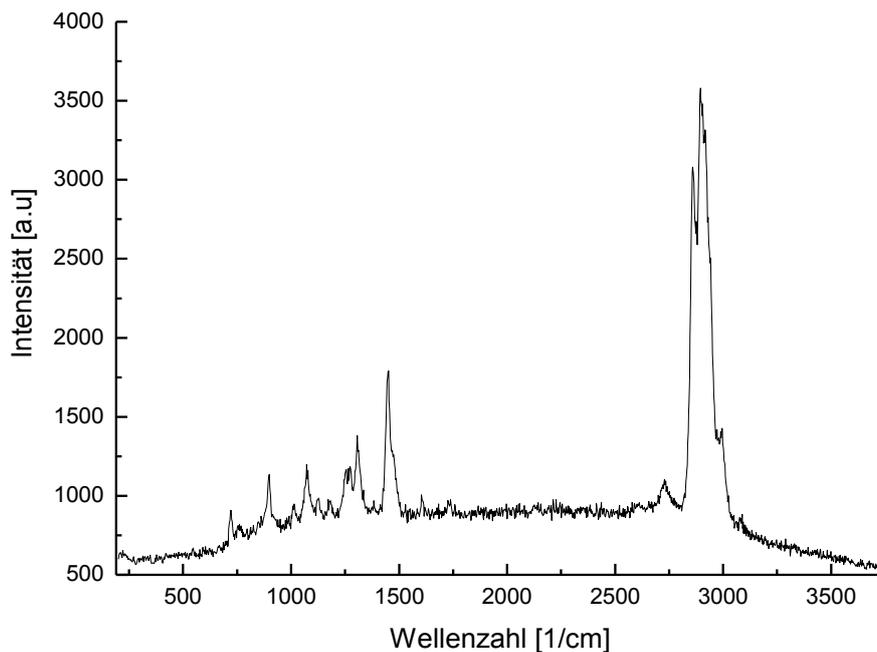


Abbildung 63. Raman-Spektrum der unbehandelten Präkursorfasern f-EP3.

Die Faserstruktur von **f-EP3** wurde mittels XRD-Messungen untersucht, wovon das resultierende Diffraktogramm in Abbildung 64 zu sehen ist. Dabei ist ein dominanter Reflex bei $2\theta = 20.9^\circ$, ein untergeordneter Reflex bei $2\theta = 22.7^\circ$ und ein Reflex mit geringer Intensität bei $2\theta = 9.0^\circ$ zu sehen. Durch diese scharfen Reflexe ist auch hier eine hohe Kristallinität der Fasern gekennzeichnet. Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades wurden die zwei Reflexe $2\theta = 20.9^\circ$ und 22.7° herangezogen. Über das Verhältnis der Reflexflächen des amorphen und kristallinen Anteils konnte die Kristallinität von 74% berechnet werden (s. Anhang Abbildung 117). Mittels der Scherrer-Gleichung (s. Kapitel 4.3.2, Gleichung 5) konnte eine mittlere Kristallitgröße L_{MW} von 13.1 nm bestimmt werden.

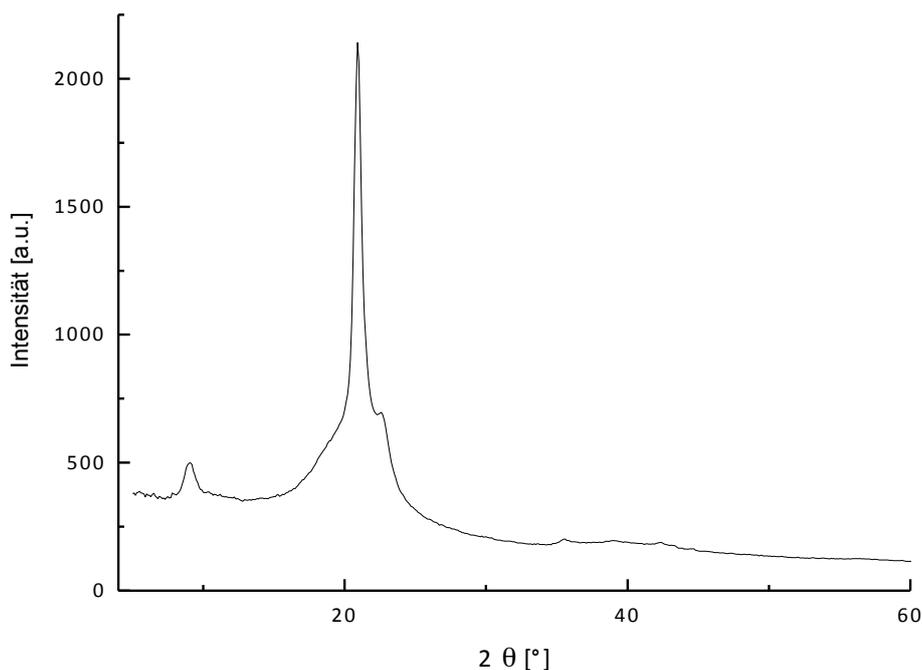


Abbildung 64. Diffraktogramm der Präkursorfasern f-EP3, Kristallinitätsgrad 74%. (Messbedingungen: $\Omega= 20\text{-}30^\circ$ Oszillation, Faserhalter, 15 h).

Anhand der Streukreise im 2D-Beugungsbild aus der XRD-Messung (s. Anhang Abbildung 118) konnte eine Isotropie festgestellt werden. Folglich herrscht auch in diesem Fasertyp keine Vorzugsrichtung. Wie die Ursprungsfasern **f-P3** weisen auch deren epoxidierten Fasern **f-EP3** eine enorme Biegsamkeit auf. Im Gegensatz zu den Ursprungsfasern zeigen diese allerdings nur eine geringe reversible Dehnbarkeit. Dies kann durch die vorhandenen Epoxidgruppen im Polymer erklärt werden, die das aneinander Abgleiten der Molekülketten erschweren.

5.2.3.2 Kohlenstofffaserherstellung aus den Präkursorfasern des epoxidierten Poly(cyclooctens) f-EP3

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung der Carbonfasern aus den stabilisierten Präkursorfasern **f-EP3** dargestellt. Es wird untersucht, ob grundsätzlich die Möglichkeit besteht, aus diesen voroxidierten Präkursorpolymeren **f-EP3** direkt Carbonfasern zu erhalten, ohne dass ein weiterer Schritt der Stabilisierung nötig ist. Dafür wurden die Doppelbindungen der Poly(cycloocten)-Fasern epoxidiert (**f-EP3**), welche somit pro Wiederholungseinheit eine Epoxidgruppe enthalten.

Ob diese Stabilisierung durch die eingeführten Epoxidgruppen ausreichend ist, wurde anhand von EDX- und TGA-Messungen analysiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 65 und Abbildung 66 dargestellt. Mittels dieser EDX-Messungen kann die gleichbleibende Intensität des Sauerstoffanteils entlang des Querschnitts trotz des großen Durchmessers von 80 μm (Abbildung 65) gezeigt werden. Es ist kein Übergang zwischen Faserinnerem und -rand erkennbar. Demzufolge kann eine homogene Verteilung von Sauerstoff verifiziert werden.

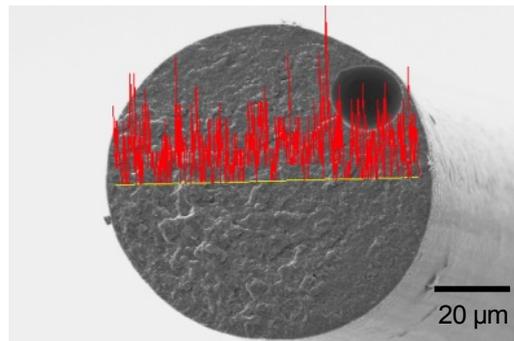


Abbildung 65. EDX Spektrum mit eingezeichnetem Sauerstoffgehalt (rot) entlang des Querschnitts einer unbehandelten Faser f-EP3 mit $\sim 80 \mu\text{m}$ Durchmesser.

Jedoch ist anhand der TGA-Messungen (Abbildung 66) deutlich zu erkennen, dass diese Voroxidation mittels synthetisch eingefügter Epoxidgruppen nicht ausreichend war, um den Temperaturen der Carbonisierung standzuhalten. So zeigen die unbehandelten Fasern **f-EP3** wie auch die 100 und 300 kGy bestrahlten Fasern kaum Restmengen. Erst nach erfolgter thermischer Oxidation ließen sich mit 100 kGy Bestrahlung 15% Restmenge und mit 300 kGy 21% erreichen. Mit der 200 kGy bestrahlten und anschließend oxidierten Fasern **f-EP3** konnte die höchste Restmasse von 28% erzielt werden.

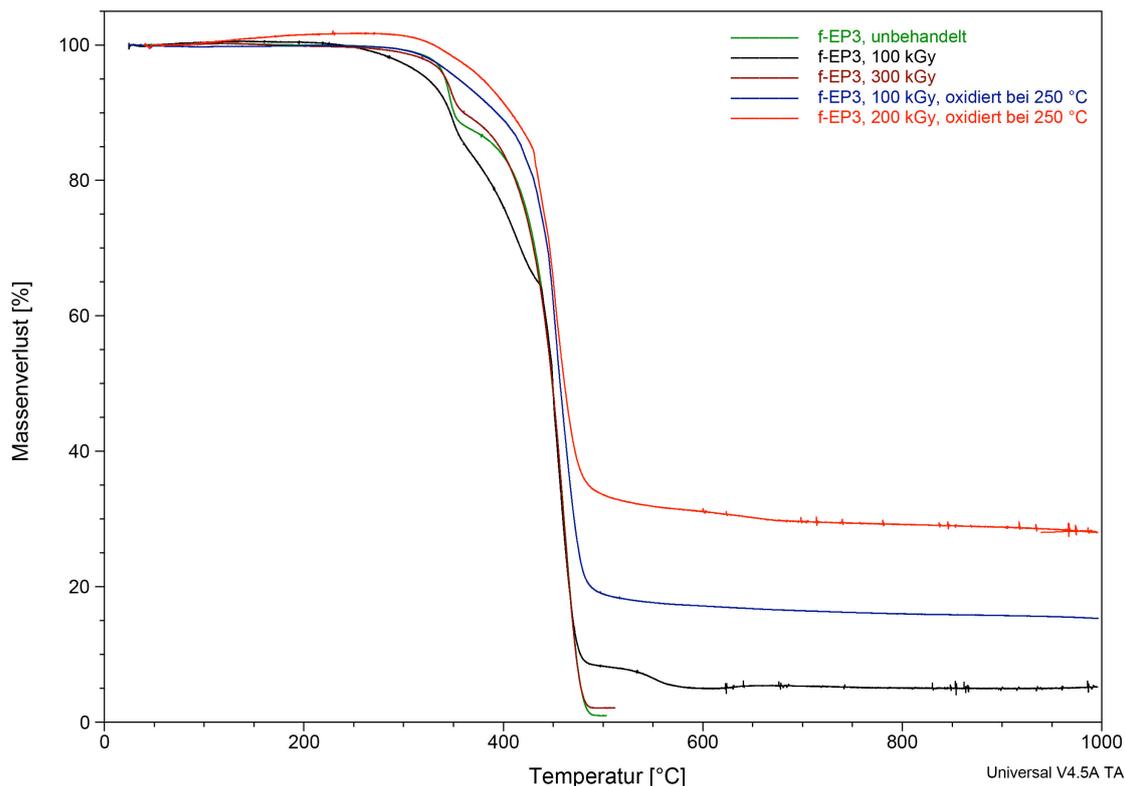


Abbildung 66. TGA-Kurve an f-EP3 im unbehandelten, bestrahlten und oxidierten Zustand.

Vergleicht man die jeweiligen Massenverluste der bestrahlten Präkursorfasern **f-EP3** mit denjenigen der **f-P3**, ist nur ein geringer Unterschied ersichtlich (siehe Anhang Abbildung 119). Einzig die Zersetzungstemperaturen variieren zwischen den olefinischen Fasern **f-P3** und den epoxiderten Fasern **f-EP3**. Während bei **f-P3** der Massenverlust bei ca. 200 °C beginnt, zeigt **f-EP3** diesen erst ab 350 °C. Damit zeigen die epoxidhaltigen **f-EP3** eine höhere Stabilität im Vergleich zu ihrem Gegenstück **f-P3**. Bei beiden Fasertypen ist der Massenverlust bei 500 °C beendet, wobei kaum Restmengen messbar waren.

Wie diese TGA-Messungen zeigen, reichen die synthetisch eingebrachten Epoxidgruppen nicht aus, um voroxidierte Fasern zu erhalten. Eine reine Elektronenbestrahlung war auch bei diesem Fasertyp aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von 71 °C nicht ausreichend. Deshalb wurde die Stabilisierungsmethode B angewendet. So wurden die Fasern mit jeweils 100, 200 und 300 kGy bestrahlt und anschließend thermisch oxidiert. In Abbildung 67 a und b sind die daraus erhaltenen kompakten Carbonfasern mit einem Durchmesser von ca. 25 µm dargestellt. In Abbildung 67 c ist die Hohlcarbonfaser abgebildet, welche einen Durchmesser von 50 µm mit einer Wandstärke von 10-15 µm aufweist. Allerdings ist in Abbildung

67 d eine kompakte Carbonfaser mit einem Durchmesser von 40 μm zu sehen, welche aus einer Präkursorfaser **f-EP3** hergestellt wurde, die mit 300 kGy bestrahlt und bei 250 °C oxidiert wurde.

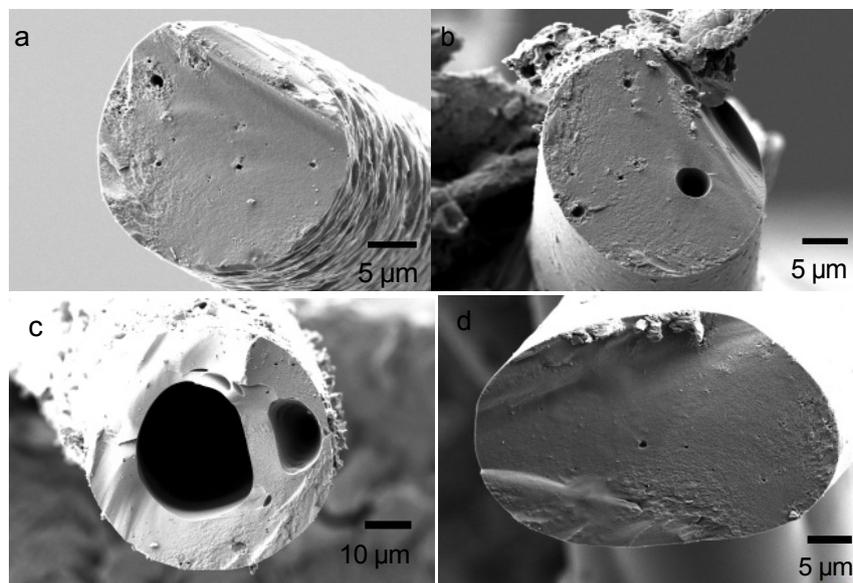


Abbildung 67. REM-Aufnahmen der kompakten Carbonfasern aus oxidierten (Oxidationsprogramm 2) Fasern **f-EP3**, bestrahlt mit 100 kGy (Durchmesser: 24 μm) (a), bestrahlt mit 300 kGy (Durchmesser: 25 μm) (b), bestrahlt mit 100 kGy (Durchmesser: 50 μm) (c) und bestrahlt mit 300 kGy (Durchmesser: 40 μm) (d).

Es stellte sich heraus, dass die Idee der voroxidierten Präkursorfasern nicht verwirklicht werden konnte. So konnten aus diesen Fasern erst nach Stabilisierungsmethode B Carbonfasern erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, dass kompakte Carbonfasern erhalten werden konnten, obwohl die Präkursorfasern einen Durchmesser von $>25 \mu\text{m}$ aufwiesen. Dafür mussten diese mit 300 kGy und anschließender Oxidation stabilisiert worden sein. Scheinbar tragen die eingeführten Epoxidgruppen nicht dazu bei, die Massenverluste bei einer Temperaturbehandlung bis 1000 °C zu erniedrigen, da im Vergleich zu den Fasern **f-P3** keine höheren Restmengen erzielt wurden. Aber sie unterstützen den Oxidationsvorgang, indem die Sauerstoffdiffusion verstärkt wird, so dass der Faserdurchmesser $>25 \mu\text{m}$ betragen kann, um dennoch kompakte Carbonfasern zu erhalten.

5.2.3.2.1 Entwicklung der Kohlenstofffaserstruktur aus den Präkursorfasern **f-EP3**

Im Folgenden werden die Strukturentwicklung und die Charakterisierung der Fasereigenschaften von **f-EP3** diskutiert. Dafür wurden die 300 kGy bestrahlten und bei 250 °C oxidierten (Oxidationsprogramm 2) Fasern **f-EP3** verwendet. Aufgrund der zu geringen Menge des

Fasermaterials **f-EP3** konnten nur IR- und Raman-Spektren von Fasern aufgenommen werden, die bei 500 °C, 1000 °C und 1400 °C behandelt wurden.

Charakterisierung durch IR-Spektroskopie

Betrachtet man die IR-Spektren der verschieden stark bestrahlten (100, 200 und 300 kGy) und unbestrahlten Fasern **f-EP3** (s. Anhang Abbildung 120), so sind auch hier keine Unterschiede erkennbar. Die spezifischen Schwingungsbanden bei $\nu = 1720, 1254$ und 880 cm^{-1} können den Epoxidgruppen und die Schwingungsbanden im Bereich von $\nu = 2920$ bis $2852, 1463$ und 723 cm^{-1} den aliphatischen CH_2 -Gruppen zugeschrieben werden. In Abbildung 68 werden die unbehandelten Fasern mit den 300 kGy bestrahlten und oxidierten Fasern **f-EP3** verglichen. Es zeigen sich oxidationsbedingte Strukturveränderungen, welche ähnlich die der Ursprungfasern **f-P3** (s. Kapitel 5.2.2.2.3) zu sein scheinen.

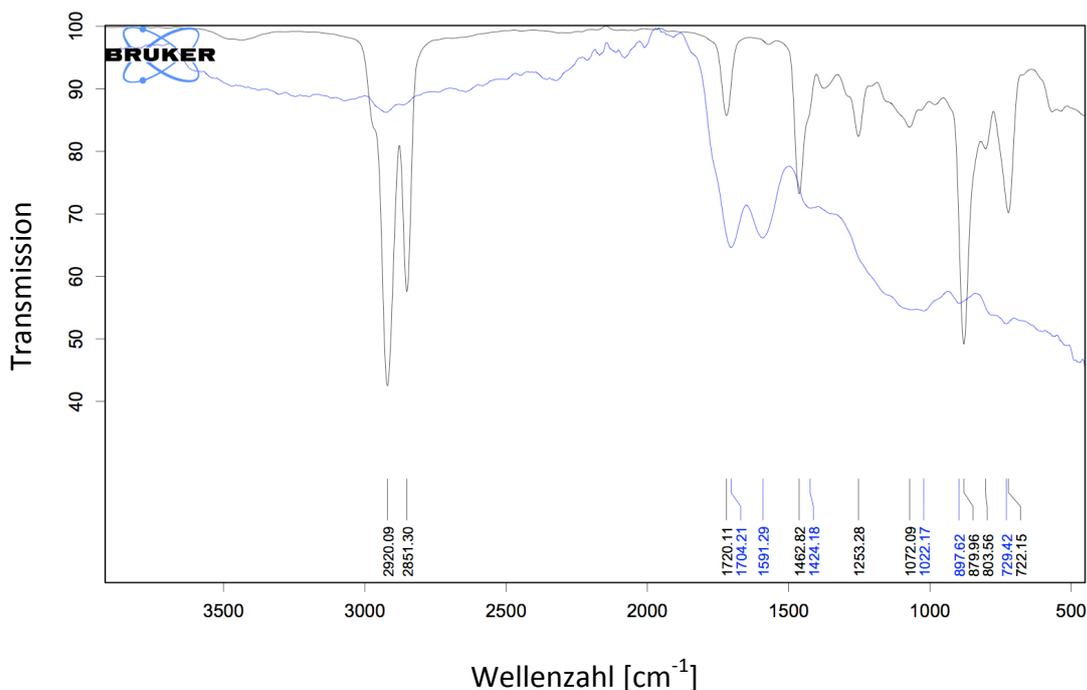


Abbildung 68. IR-Spektrum der unbehandelten Fasern **f-EP3** im Vergleich zu den 300 kGy bestrahlten und oxidierten **f-EP3**.

--- unbestrahlte, --- 300 kGy, oxidiert bei 250 °C.

Die bestrahlten und oxidierten Fasern **f-EP3** wurden unter Stickstoff bei 500 °C, 1000 °C und 1400 °C behandelt, die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 69 dargestellt. Zu sehen ist, dass bereits bei 500 °C die charakteristischen Banden der sauerstoffhaltigen Gruppen $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ zum Großteil verschwunden sind und dadurch offensichtlich vermehrt Kohlenstoff im Gerüst zurückbleibt. Der Abbau dieser sauerstoffhaltigen Fragmente und auch Kohlenwasserstoffe

korreliert mit dem drastischen Kurvenabfall in den TGA-Messungen, welche in Abbildung 66 (Kapitel 5.2.3.2) gezeigt sind. Spektren höherer Qualität der hochtemperierten Fasern waren aufgrund der hohen Absorption der Kohlenstoffgerüste nicht verfügbar.

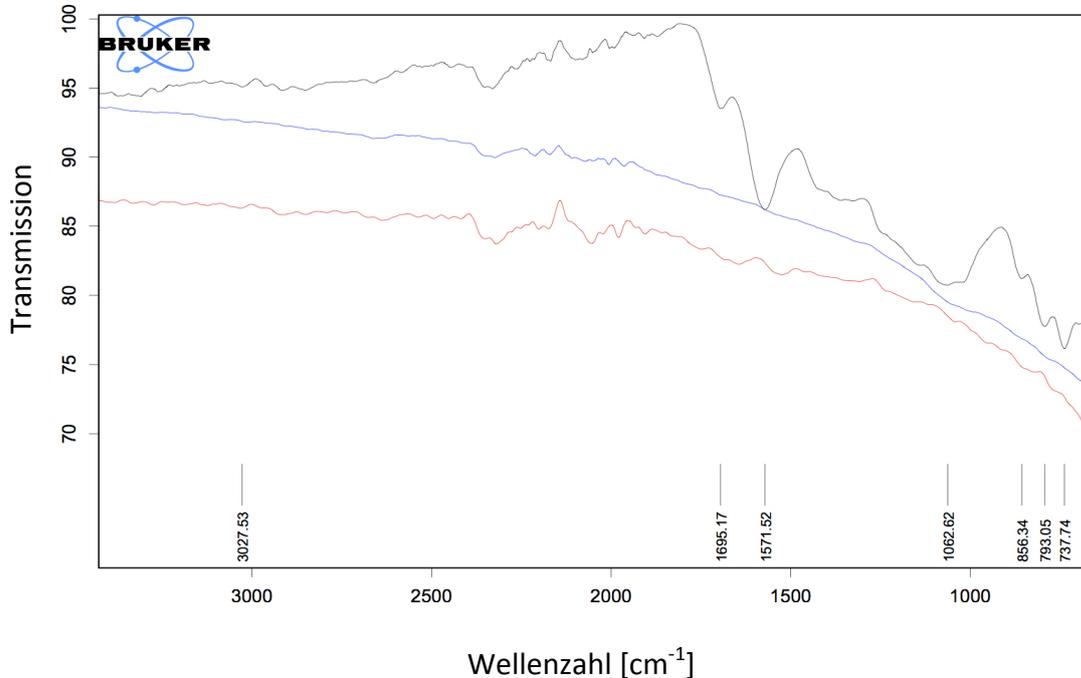


Abbildung 69. IR-Spektrum der Fasern f-EP3, behandelt unter Stickstoff bei 500 °C, 1000 °C und 1400 °C.
 --- 500 °C, --- 1000 °C, --- 1400 °C.

Mögliche Strukturentwicklungen der Fasern **f-EP3** werden in Abbildung 70 dargestellt. So kann vermutet werden, dass bedingt durch die Elektronenbestrahlung Verknüpfungen der Polymerketten durch kovalente Bindungen gegeben sind, wobei die Epoxidgruppen größtenteils bestehen bleiben. Dies könnte durch die Anwesenheit der charakteristischen Signalschwingungen der Epoxidgruppen ($\nu = 1720, 1254$ und 880 cm^{-1}) auch nach der Bestrahlung bestätigt sein (s. Anhang Abbildung 120). Neben Kettenverknüpfungen könnten Umlagerungen der Epoxidgruppen wie auch Etherbildungen vermutet werden. Durch die thermische Oxidation könnten zum einen Öffnungen der Epoxid- und Ethergruppen, zum anderen Bildungen sauerstoffhaltiger Gruppen wie z.B. Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen erwartet werden.

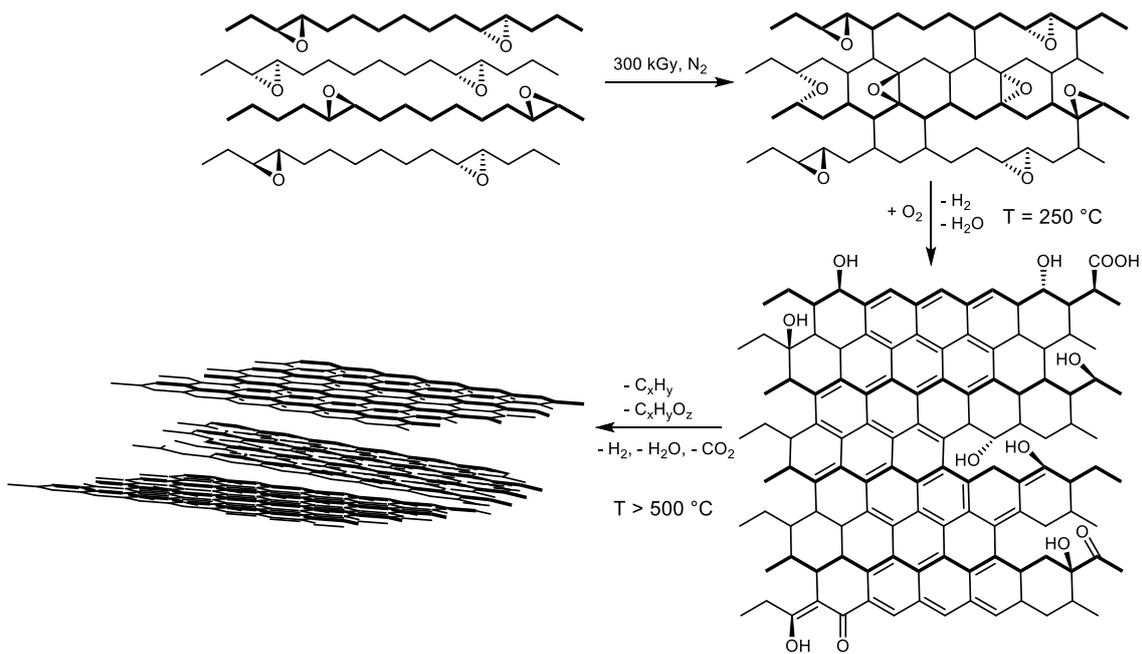


Abbildung 70. Mögliche Strukturentwicklung der Fasern f-EP3 während der Bestrahlung und den anschließenden Oxidations- und Carbonisierungsschritten.

Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Die in Kapitel 4.3 aufgeführten Aspekte zur Strukturaufklärung mittels Raman-Spektroskopie werden auf die Spektren der Fasern **f-EP3** in den Temperaturstufen 500, 1000 und 1400 °C angewendet. In Abbildung 71 sind diese im Vergleich zu denjenigen der Fasern **f-P3** aufgeführt. Die detektierbaren Positionen der Banden und der daraus ermittelten strukturellen Parameter sind in Kapitel 5.2 in Tabelle 5 zusammengefasst.

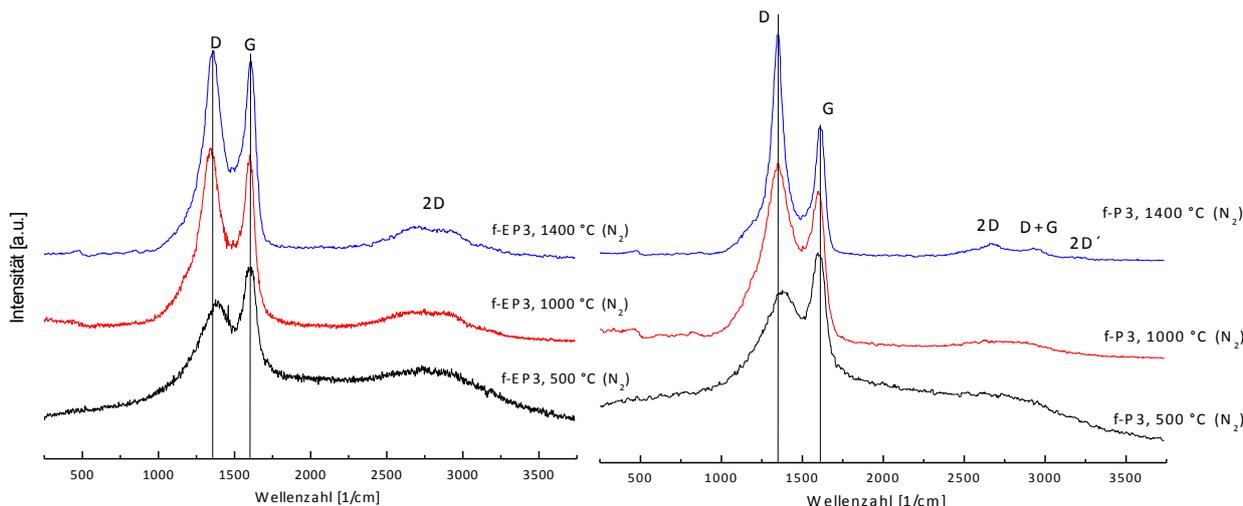


Abbildung 71. Raman-Spektren der 300 kGy bestrahlten und oxidierten Fasern f-EP3 (links) und f-P3 (rechts) nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter Stickstoff. Spektren der jeweiligen Schritte von 500, 1000 und 1400 °C.

In diesen Raman-Spektren sind die Banden D, G und 2D erkennbar. Die Positionen der zwei signifikanten Banden D und G der Fasern **f-EP3** liegen in etwa im selben Wellenzahlbereich wie die der Fasern **f-P3**. Im Spektrum von 500 °C ist auch hier bereits die 2D-Bande zu erkennen, welche sich im Bereich von 2780 cm^{-1} befindet. Außerdem ist die Intensität der D-Bande noch deutlich geringer als die der G-Bande. Erst bei Abgang der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen steigt die Intensität der D-Bande aufgrund von resultierenden Defektstellen.^[125] Bei 1000 °C ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G bereits 1.13, wobei von 1000 °C auf 1400 °C keine weitere Erhöhung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G mehr erkennbar ist. Eine Auftragung der Änderung der relativen D3-Intensität mit der Temperatur war hier aufgrund der unzureichenden Spektrenanzahl nicht möglich. Im Spektrum von 500 °C ist die D3-Bande mit geringer Intensität erkennbar, was für den noch vorhandenen sp^3 -Anteil im Material spricht. Ab Carbonisierungstemperaturen von 1000 °C war ausschließlich sp^2 -gebundener Kohlenstoff zu finden (siehe Anhang, Abbildung 121). Ab 1400 °C ist eine fortschreitende Separation der beiden Banden D und G mit einer Reduzierung der Halbwertsbreiten FWHM erkennbar.

Vergleicht man diese Resultate mit den Spektren der Fasern **f-P3** (siehe Abbildung 71, rechts), so sind deutliche Unterschiede bei Temperaturen von 1400 °C erkennbar. Zum einen ergibt sich bei **f-P3** ein Intensitätsverhältnis I_D/I_G von 1.85, was auf eine deutlich höhere Kantenzahl und somit Defektrate im Material zurückzuführen ist. Dagegen ist das Intensitäts-

verhältnis I_D/I_G von **f-EP3** 1.13. Allerdings kann bei **f-P3** anhand der wenig ausgeprägten Überlappung der Banden D und G, der deutlicheren Separation der 2D-Bande in 2D, D+G und 2D' und der deutlich geringeren Halbwertsbreiten FWHM ein weitaus höherer Graphitisierungs- und Kristallinitätsgrad der Schichten mit einem überwiegenden Anteil sp^2 -gebundener Kohlenstoffatome vermutet werden. Offensichtlich weisen die Fasern **f-P3** bereits bei niedrigeren Carbonisierungstemperaturen die Eigenschaften eines Glaskohlenstoffs auf. Bei Betrachtung der Kristallitgröße L_a zeigt sich wie bei den Fasern **f-P3** kein Trend zu wachsenden Kristalliten. So zeigt auch der Mechanismus der Strukturentwicklung des Fasertyps **f-EP3** Ähnlichkeiten zu dem eines Glaskohlenstoffs. Allerdings weisen die Fasern **f-EP3** bei 1400 °C noch wenig graphitisiertes Material auf, wobei womöglich höhere Graphitisierungsgrade durch Behandlungen mit höheren Temperaturen erzielt werden können.

5.3 Vergleich der olefinischen und epoxidierten Fasern mit **PPV**-Filmen

Im Folgenden wird eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Polymerfasern **f-P1**, **f-P3**, **f-EP3** mit Poly(*p*-phenylenvinyl)-Filmen (**PPV**) (Abbildung 72) erfolgen. Die **PPV**-Filme wurden von Frau Dr. E. B. Anderson am Institut für Polymerchemie synthetisiert und vermessen.^[194] In dieser Arbeit wurden die Datensätze zur Charakterisierung neu ausgewertet.

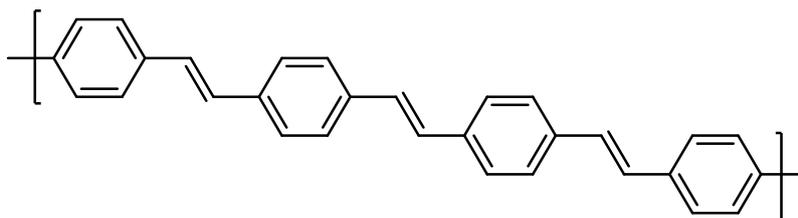


Abbildung 72. Strukturausschnitt der **PPV**-Fasern.

Die Fasern **f-P1** aus Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton), bestehend aus zyklischen 1,2- und 1,4-verknüpften 1,4-Cyclohex-2-enylen und 1,2-Cyclohex-3-enylen-Einheiten, die Fasern **f-P3** aus Poly(cycloocten), welches linear vorliegt und dessen epoxidiertes Gegenstück **f-EP3** sind in den vorherigen Kapiteln ausführlich charakterisiert worden. Nun sollen deren Ergebnisse aus der Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie mit den Ergebnissen der analysierten **PPV**-Filme verglichen werden. Nach E. B. Anderson et al. bestehen bereits die Präkursorpolymere **PPV** aus einem komplett sp^2 -hybridisierten, aromatischen System.^[194] Demnach soll dieses vollständig sp^2 -hybridisierte Präkursorsystem mit den bereits dargestellten Systemen verglichen werden, die zunächst aus unterschiedlich zusammengesetzten Anteilen sp^2 - und sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffe aufgebaut sind und erst bei Behandlung hoher Temperaturen vorwiegend sp^2 -hybridisierte Systeme ausbilden. Zunächst wird ein Vergleich anhand der Ramanspektren aller beteiligten Systeme (s. Abbildung 40 (Kapitel 5.2.1.2.3), Abbildung 58 (Kapitel 5.2.2.2.3) und Abbildung 73) angelegt. Die daraus ermittelten spektralen Parameter sind in Kapitel 5.2 in Tabelle 3 - Tabelle 5 dargestellt.

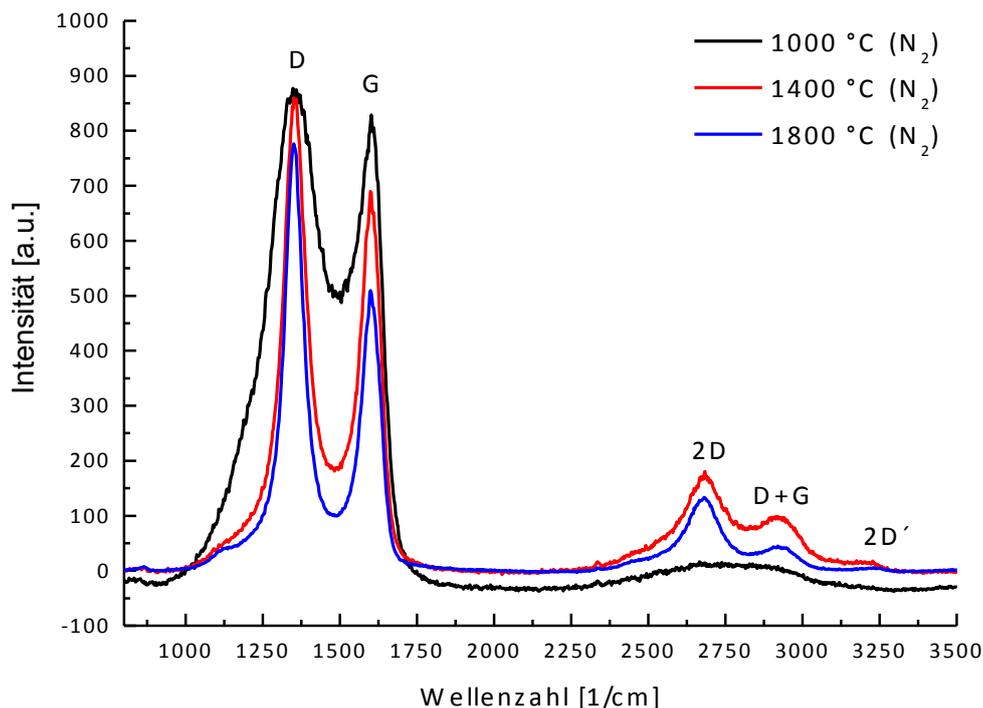


Abbildung 73. Raman-Spektren der PPV-Filme, behandelt bei Temperaturen von 1000, 1400 und 1800 °C unter Stickstoff.

Ein Beobachtungspunkt, den alle Proben gemein haben, ist der abnehmende Wert der Bandenhalbwertsbreite FWHM zu höheren Temperaturen. Dies ist zu erwarten, da dieses Verhalten eine Steigerung der Ordnung und demnach eine Erhöhung des Graphitisierungsgrades bedeutet. Die Bandenpositionen der D- und G-Banden verschieben sich erst bei Temperaturen von 2200 °C zu den entsprechenden Graphitpositionen (D-Bande: 1360 cm^{-1} , G-Bande: 1580 cm^{-1}). Eine vollständige Separation der Banden D und G ist bei allen Proben erst bei Graphitisierungstemperaturen von 2200 °C beobachtbar. Auffallend sind die Entwicklungen der 2D-Banden. Die 2D-Bande befindet sich bei allen Proben bei etwa 2780 cm^{-1} , wobei in allen Spektren bei 1000 °C noch keine Separation dieser Bande erkennbar ist. Bei Betrachtung des Spektrenverlaufs von **f-P1** und **f-EP3** ist eine Separation erst ab 1400 °C in jeweils zwei Banden, 2D und D+G, erkennbar, wobei bei **f-P3** und **PPV** bereits eine deutliche Separation in drei Banden 2D, D+G und 2D' zu sehen ist. Diese Aufspaltung ist bei **PPV** allerdings noch etwas ausgeprägter dargestellt. Solch deutliche Aufspaltungen sind bei **f-P1** und **f-EP3** erst bei Graphitisierungstemperaturen von 2200 °C erfassbar.

Bei Betrachtung der Kristallitgrößen L_a befinden sich diese bei allen Fasertypen in Größenordnungen von 2-4 nm. Wie bereits erwähnt, ist ein stetiges Kristallitwachstum bei **f-P1**, **f-P3**

und **f-EP3** zu höheren Temperaturen nicht gegeben, da den Kristalliten aufgrund der inhomogenen Defektstruktur und des daraus gegebenen Platzmangels keine bevorzugte Richtung für ein Wachstum ermöglicht wird. Aus den berechneten Kristallitgrößen L_a der **PPV**-Filme geht sogar eine Reduzierung der Kristallitgrößen von 1000 bis 1800 °C hervor. Bei einem Vergleich des Anteils der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome über die Intensität der D3-Bande sind klare Unterschiede zu beobachten. Dieser Anteil nimmt bei den Fasern **f-P1** erst ab 1000 °C langsam ab, während die Struktur der Fasern **f-P3** bereits ab 900°C ausschließlich aus sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Die Fasern **f-EP3** verhalten sich ähnlich ihrer Ursprungsfasern **f-P3**. Wie erwartet, sind in den Ramanspektren der **PPV**-Fasern, welche ursprünglich aus vollständig sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen bestehen, keine D3-Banden zu erkennen.

Im weiteren Verlauf sollen die Resultate aus den XRD-Messungen diskutiert werden. Die jeweiligen Signalpositionen aus den Diffraktogrammen werden in Tabelle 3-5 (Kapitel 5.2) aufgelistet. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 44 (Kapitel 5.2.1.2.3), Abbildung 61 (Kapitel 5.2.2.2.3) und Abbildung 74 zu sehen. Bei Betrachtung der Resultate ist zu beachten, dass es sich bei den XRD-Messungen an **PPV**-Filmen um ein anderes Gerät handelte als bei der Vermessung der restlichen Fasertypen **f-P1**, **f-P3** und **f-EP3**. Mit diesem Gerät wurden nur Winkel von $2\theta = 5$ bis 75° abgescannt, wobei mit dem in dieser Arbeit verwendeten Gerätes ein größerer Bereich von $2\theta = 10$ bis 100° gescannt werden konnte.

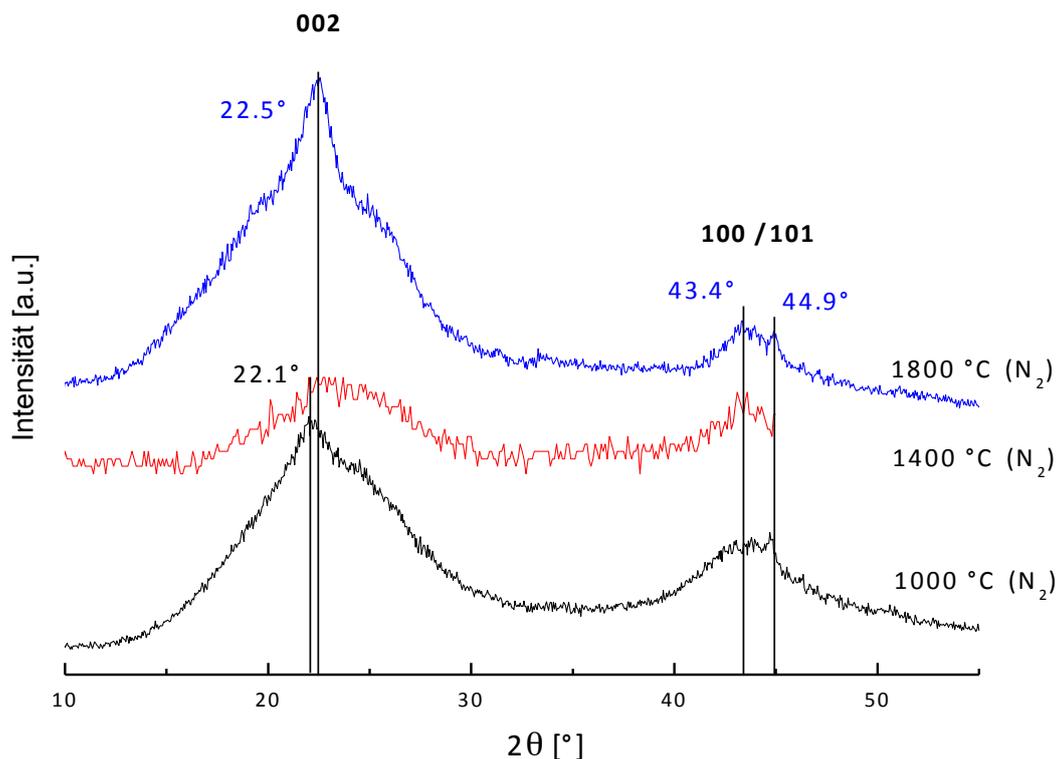


Abbildung 74. XRD-Diffraktogramme der PPV-Fasern, behandelt bei Temperaturen von 1000, 1400 und 1800 °C unter Stickstoff. Die eingezeichneten Linien sind zur optischen Orientierung (Messbedingung: $2\theta = 10$ bis 55°).

Vergleicht man die Signalpositionen der jeweiligen Proben, so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Betrachtet man zunächst den Reflex (002), so ist auffallend, dass die Fasern **f-P3** schon zu niedrigeren Temperaturen von 1000 °C mit $2\theta = 24.2^\circ$ dem Literaturwert des Graphits^[176] von $2\theta = 26^\circ$ nahekommen. Dagegen treten die (002) Reflexe von **f-P1** und **PPV** noch bei geringen Werten von $2\theta = 22.1^\circ$ auf. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 2200 °C sind Verschiebungen der (002) Reflexe bei **f-P1** und **f-P3** auf $2\theta = 25.7^\circ$ beobachtbar, wobei die **PPV**-Filme bei 1800 °C noch kein Sprung zu höheren Winkeln zeigen. Alle Proben haben den (100/101) Reflex mit dem Winkel $2\theta \approx 44^\circ$ bei Temperaturen von 1000 bis 2200 °C (bzw. 1800 °C) gemein. Der (110/112) Reflex ist bei allen Proben deutlich ab 1000 °C zu sehen, welcher im Bereich von $2\theta = 78^\circ$ liegt. Der zu erwartende (004) Reflex bei $2\theta \approx 53^\circ$ ist bei allen graphitisierten Materialien zu finden. Dieser tritt bei **f-P1** und **f-P3** nach einer Behandlung von 2200 °C auf.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Raman- und XRD-Messungen der aus zyklischen und linearen Wiederholungseinheiten aufgebauten Fasern **f-P1** bzw. **f-P3** und der epoxidierten Fasern **f-EP3** mit **PPV**-Filmen führt zu folgenden Beobachtungen. Die Fasern **f-**

P1 weisen offensichtlich aufgrund der rein amorphen Struktur erst ab 1000 °C eine langsame Ausbildung der sp^2 -hybridisierten Bereiche auf. Dagegen zeigen die linear aufgebauten Fasern **f-P3** und **f-EP3** deutlich höhere Kristallinitätsgrade und somit bereits bei Temperaturen ab 900 °C ein vollständig sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffsystem. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, durch weitere Umlagerungen des Gerüsts bei steigenden Temperaturen Kohlenstoffsysteme höherer Ordnungen und dementsprechend engeren Schichtabständen auszubilden. Da die Fasern **f-P3** bereits sehr früh ausschließlich aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen, gleicht deren weitere Strukturentwicklung bei Carbonisierungstemperaturen denen der **PPV**-Filme, welche bereits anfänglich aus einem komplett aromatischen System aufgebaut sind.

Anhand dieser Resultate können wichtige Aspekte in Bezug auf die Polymerstruktur gezeigt werden, die notwendig sind, damit das Polymer als Carbonfaser-Präkursor fungieren kann. Um eine hohe Kristallinität und die notwendige Faserorientierung zu gewährleisten, scheint es von entscheidender Bedeutung zu sein, dass die Makromoleküle des Präkursorpolymers weitestgehend linear vorliegen. Zudem sollten Doppelbindungen oder aromatische Bereiche in der Hauptkette vorliegen. Dies scheint unabdingbar, um zum einen Stabilisierungsmaßnahmen wie thermische Oxidationen und Elektronenbestrahlungen durchführen zu können und zum anderen um bereits vor den Temperaturbehandlungen einen möglichst hohen sp^2 -Anteil vorzuweisen. Dennoch zeigen die IR-Spektren der Fasertypen **f-P1** und **f-P3** trotz ihrer unterschiedlichen Eigenschaften im Strukturaufbau und Kristallinitätsgrad während den Oxidationsbehandlungen ähnliche Strukturveränderungen. Anhand der XRD-Diffraktogramme sind in beiden Fällen zunächst amorphe Strukturen ausgebildet worden, wobei deren Carbonstrukturen erst bei höheren Temperaturbehandlungen entstehen. Um den genauen Einfluss des sp^2/sp^3 -Anteils während den Oxidationsprozessen genauer zu analysieren, bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Scheinbar hat der unterschiedliche sp^2/sp^3 -Anteil erst bei höheren Temperaturen Einfluss auf die weitere Ausbildung der Carbonstrukturen, welche allerdings schwer zu analysieren sind.

So zeigte das **PPV**, bestehend aus einem komplett aromatischen System, trotz ausschließlicher sp^2 -Hybridisierung den Bildungsmechanismus eines Glaskohlenstoffs mit der stark fehlgeordneten Graphitstruktur. So hat auch der anfänglich hohe sp^2 -Anteil nicht den ausschlaggebenden Effekt, um starke Fehlordnungen und Defektbildungen zu unterbinden. Bei Car-

bonsisierungstemperaturen ist die Beweglichkeit der C-C-Ketten schwer kontrollierbar und nachvollziehbar. So bilden vermutlich die Polymerketten des **PPV** untereinander wenig orientierte Strukturen aus, was zu stark ungeordneten Graphenschichten führt. Allerdings zeigten die Fasern **f-P3**, aufgebaut aus unterschiedlichem sp^2/sp^3 -Anteil, aufgrund der linearen Struktur vergleichsweise hohe Graphitisierungsgrade. Daher bestehen die Anforderungen an Präkursorpolymeren offensichtlich aus einem Zusammenspiel eines möglichst hohen Anteils sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome, wie auch einer sehr hohen Orientierung der Polymerketten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstofffasern finden seit über 30 Jahren aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften erfolgreich Einsatz in der Technik. In dieser Arbeit sollte der Herstellungsprozess der Präkursorpolymere, über Präkursorfasern, bis zu den Carbonfasern dargestellt werden. Die Strukturentwicklungen der einzelnen Schritte sind dabei dokumentiert worden.

In der vorliegenden Arbeit konnten aus vier verschiedenen Polymertypen mittels Schmelzspinnverfahren erfolgreich Fasern gesponnen werden, welche eine ebene Oberfläche wie auch homogene Struktur im Faserinneren aufwiesen. Im einzelnen ließen sich die strukturell unterschiedlich aufgebauten Präkursorpolymere Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) **P1** (48 % 1,4-verknüpfte, 52% 1,2-verknüpfte Wiederholungseinheiten) und **P2** (>98% 1,4-verknüpft) bei 280 °C bzw. bei 180 °C verspinnen, wobei Fasern mit amorpher Struktur erhalten wurden, wobei keine Vorzugsrichtung zur Faserebene nachgewiesen werden konnte. Die Handhabbarkeit dieser Fasern erwies sich als etwas schwierig, da durch den kaum vorhandenen bis sehr geringen Anteil an Kristallinität eine hohe Brüchigkeit resultierte. Anders zeigten die Fasern des linearen Präkursorpolymers Poly(cycloocten) **P3** und dessen epoxidierten Progenitor **EP3** durch ihren hohen kristallinen Anteil eine enorme Biegsamkeit, weshalb die Verarbeitung zu Carbonfasern erheblich vereinfacht war. Auch diese Fasern wiesen sich durch eine glatte Oberfläche und eine homogene Struktur aus. Allerdings zeigte das Polymer **EP3** nur kurze Zeit nach der Synthese geeignete viskoelastische Eigenschaften, was ein rasches Verspinnen erforderlich macht. Eine weitere Spinnmethode konnte mit einer 20 Gew.-% Lösung aus **P3#5 ohne CTA** in Chloroform angewendet werden. Mittels Nassspinnverfahren konnten auch damit Fasern produziert werden. Doch aufgrund ihrer fibrillenähnlichen Struktur und der hohen Porosität wurden weitere Untersuchungen dieses Verfahrens nicht verfolgt und das Schmelzspinnverfahren für diesen Fasertyp ebenso als die bevorzugte Methode gewählt.

Es konnten verschiedene Methoden zur Faserstabilisierung gefunden werden um aus den Präkursorfasern **f-P1**, **f-P2** und **f-P3** Carbonfasern erhalten zu können. Darunter fallen die thermische und chemische Oxidation, die UV- und Elektronenbestrahlung. Es zeigte sich, dass der Durchmesser der Präkursorfasern eine entscheidende Rolle für die resultierenden Carbonfasern spielt. So wurden nur kompakte Carbonfasern erhalten, wenn der Durchmes-

ser der Präkursorfaser $<25 \mu\text{m}$ betrug. Ist der Durchmesser größer, sind hohle Carbonfasern mit einer Wandstärke von ca. $15 \mu\text{m}$ zu erwarten. Bei einer zusätzlich durchgeführten Elektronenbestrahlung bei den Präkursorfasern, zeigten die resultierenden hohlen Carbonfasern eine Wanddicke von $5\text{-}8 \mu\text{m}$.

Da eine Beschleunigung des Oxidationsschrittes den Produktionspreis erheblich senken würde, wurden voroxidierte Fasern synthetisiert, indem im Präkursorpolymer synthetisch Epoxidgruppen eingebracht wurden. Diese sollen den Oxidationsprozess verkürzen oder sogar überflüssig werden lassen. Die Umsetzung erwies sich als schwierig, so dass die Idee der voroxidierten Präkursorfasern mit **f-EP3** nicht verwirklicht werden konnte. Zur Stabilisierung dieser Fasern **f-EP3** musste zusätzlich eine thermische Oxidation durchgeführt werden. Allerdings bewiesen die Epoxidgruppen dort eine unterstützende Wirkung, so dass die Sauerstoffdiffusion in den Fasern verstärkt wurde. So konnten auch kompakte Carbonfasern mit einem Durchmesser von ca. $40 \mu\text{m}$ erhalten werden. Zur Untersuchung der Fasermorphologie bzw. -struktur wurden verschiedene Analysemethoden angewendet. Zum einen wurden die Faseroberflächen und -querschnitte durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zum anderen konnte zur Überprüfung der Faserstabilität die Thermogravimetrie angewendet werden. Die spezifische Oberfläche der Carbonfasern wurde durch BET-Messungen untersucht.

Um Erkenntnisse über die Strukturentwicklung der Präkursorfasern **f-P1**, **f-P3** und **f-EP3** zu Carbonfasern zu gewinnen, wurden diese während den einzelnen Prozessschritten analysiert. Als geeignete Methoden zur Analytik der Strukturentwicklung von kohlenstoffhaltigen Materialien erwies sich die Röntgenbeugung in Kombination mit IR- und Raman-Spektroskopie. Dabei schienen alle drei Fasertypen dem Bildungsmechanismus eines Glaskohlenstoffs zu folgen. Das Kohlenstoffmaterial der Fasern **f-P1** besteht erst bei $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich aus sp^2 -hybridisiertem Material. Dabei weist dieses bei $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Defektstruktur mit einem erhöhten Schichtebenenabstand d_{002} von 0.350 nm und einer Kristallitgröße von $1\text{-}3 \text{ nm}$ auf. Das Kohlenstoffmaterial der Fasern **f-P3** ist dagegen bereits bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ frei von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff. Für die Graphitebenen konnte ein leicht geringerer Schichtebenenabstand d_{002} von 0.345 nm berechnet werden, wobei die Kristallitgröße im selben Größenbereich von $1\text{-}3 \text{ nm}$ liegt. Bei beiden Fasertypen zeigten diese sehr kleinen Kristallite kein Wachstumsvermögen zu höheren Temperaturen. Dies liegt an der für Glaskohlenstoff cha-

rakteristischen amorphen Umgebung mit hoher struktureller Unordnung, womit durch die begrenzte Raumfreiheit keine Möglichkeit zu einem fortschreitenden Wachstum gegeben ist.

Um die Strukturentwicklungen der in dieser Arbeit verwendeten Fasersysteme mit zuvor unterschiedlichen sp^2/sp^3 -Anteilen mit einem von vornherein vollständig sp^2 -hybridisierten Systems zu vergleichen, wurden die Daten mit denen von Poly(p-phenylenvinyl) (**PPV**) verglichen. Die Fasern **f-P3** zeigten im Vergleich eine ähnliche Entwicklung, da diese bereits bei niedrigeren Temperaturen vollständig sp^2 -hybridisierte Strukturen ausgebildet hatten. Demnach wiesen die linearen Fasern **f-P3**, auf Polyethylen basierend, bereits bei geringen Carbonisierungstemperaturen von 900 °C einen deutlich höheren Graphitisierungsgrad auf. Aufgrund der zu geringen Orientierung der kristallinen Schichtebenen besaßen diese noch keine Vorzugsrichtung entlang der Faserachse; die erhaltenen Carbonfasern zeigten daher keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften. Um eine entsprechende Vorzugsrichtung zu erlangen, müssten bereits während dem Schmelzspinnprozess höhere Verstreckungen erzielt werden, um diese dann während der Oxidation und Carbonisierung fortzusetzen. Die epoxidierten Fasern **f-EP3** zeigten ein ähnliches Verhalten, wobei zu genaueren Aussagen weitreichendere analytische Untersuchungen nötig sind. Dennoch zeigten die linearen, kohlenstoffreichen Poly(cycloocten)-Fasern **f-P3** bereits gute Eigenschaften, um bei niedrigen Temperaturen hohe Graphitisierungsgrade zu erreichen. Durch eine Reduzierung der Behandlungstemperaturen und die Verwendung von ressourcenschonendem Präkursormaterial auf PE-Basis könnten immense Kosteneinsparungen erzielt werden.

Zukünftig könnten weitere geeignete Präkursorpolymere synthetisiert werden, die sowohl eine lineare Kettenstruktur als auch eine Ausbildung der Kohlenstoffatome mit einer hohen Vorzugsrichtung parallel zur Faserachse mit sich bringen. Zum einen sollen durch Präkursorverbesserungen hohe kristalline Orientierungen durch Ausrichtung der Polymerketten erreicht werden, die zu einer Verringerung der Strukturfehler in den resultierenden Graphenebenen führt. Zum anderen sollten Maßnahmen getroffen werden die eine höhere Kohlenstoffausbeute gewährleisten.

Weitere Nachforschungen bezüglich der Verbesserung der mechanischen Stabilität der Carbonfasern könnten in Zukunft durch weitere Untersuchungen angestrebt werden. Durch Hochskalierung der verwendeten Präkursorpolymersynthese sollte es möglich werden, einen Spinnprozess im Industriemaßstab durchzuführen. Dies würde eine bessere Homogenität der

Faserstränge zur Folge haben. Durch eine zusätzliche Verstreckung könnte die Vorzugsrichtung der kristallinen Bereiche erhöht werden. Zudem wäre es wichtig, eine Möglichkeit zur Verstreckung während der Oxidations- und Carbonisierungsschritte zu haben.

7. Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Methoden

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 400-Spektrometer in dem angegebenen Lösungsmittel bei 25 ° C aufgezeichnet, die Daten werden in ppm angegeben.

GPC-Messungen wurden gegen Polystyrol (PS) auf einem chromatographischen System, bestehend aus einer Waters 515 HPLC-Pumpe, einem Waters 2707 Autosampler, POLY-PORE Säulen (Agilent Technologies), einem Waters 2489 UV/Vis- und einem Waters 2414 Brechungsindex-Detektor durchgeführt. Die dafür verwendeten Lösungsmittel waren THF oder Chloroform. Die in der Arbeit aufgeführten Werte wurden mit dem RI-Detektor bestimmt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) wurden mit einem Zeiss Auriga aufgezeichnet. Zur Präparation der Proben wurden die Fasern mit Pt/Pd besputtert, die Schichtdicke des Sputters betrug dabei 3–5 nm. Es wurden Aufnahmen von Faseroberflächen und Faserbruchflächen angefertigt.

Dynamische Differenzialkalorimetrie (DSC) Messungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung eines Perkin-Elmer DSC 4000 durchgeführt und mit der Software Pyris 1 ausgewertet. Die Auswertung und Berechnung erfolgte jeweils an der zweiten Aufheizrate bzw. Kühlrate (10 °C/min).

Die **thermogravimetrische Analysen (TGA)** wurden mit einem TGA-Q 500 von TA Waters mit einer Heizrate von 10°C/min unter Stickstoff von 30°C bis 1000°C durchgeführt. Die Auswertung der Kurven erfolgte mit der Software TA Universal Analysis.

Die **simultane Thermoanalyse (DSC/TGA/MS)** wurde mit dem Gerät STA 449 F3 Jupiter mit zusätzlicher Massenspektrometrie-Kopplung (MS 403C Aëolos) von Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Netzsch Proteus Software verwendet.

Rheologische Messungen wurden in einer Atmosphäre aus Stickstoff auf einem Rheometrics (SR 500) Rheometer mit paralleler Platte-Geometrie und einer Peltier-Temperatursteuerung oder auf einem Rheometer MCR 501 (Anton Paar) mit einem Platte-Platte-System, wobei mit einem Konvektionsofen des Types CTD 450 geheizt wurde, durchgeführt. Die Scherraten ω wurden zwischen 0.1 und 100 s⁻¹ variiert. Die Durchmesser der

Scheiben betragen 25 mm, und der Abstand zwischen ihnen wurde zwischen 0.5 und 1 mm gewählt. Für Versuchsdurchführungen bei Oszillationsmessungen mit variabler Frequenz (Frequency-Sweep) wurde die Amplitude $\gamma = 5\%$ oder $\gamma = 10\%$, für Langzeitmessungen (Time-Sweep) die Amplitude $\gamma = 0.01\%$ gewählt. Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymer-schmelzen wurden durch dynamische oszillierende Versuche bei Temperaturen zwischen 120 und 300 °C untersucht, die sowohl den Speichermodul (G') als auch den Verlustmodul (G'') und die komplexe Viskosität (η^*) darstellen. Mit dem Prinzip der Frequenz-Temperatur-Überlagerung wurden Masterkurven erstellt. Dafür werden Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und daraufhin die einzelnen Kurven zu einer Gesamtkurve, die sogenannte „Masterkurve“, überlagert. Die Nullscherviskosität η^*_0 wurde unter Verwendung eines dreiparametrischen Carreau-Ansatzes berechnet.

Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX)-Messungen wurden im Auriga Felde-missionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss durchgeführt. Als EDX Detektor fungierte der Oxford Instruments INCA Synergy XMax 50 Detektor. Dabei wurden die Sauerstoffkon-zentrationen entlang des Faserquerschnitts bestimmt.

Die **Schmelzspinnverfahren** wurden mit einem Zweischnucken-Extruder HAAKE Mini Lab II (Thermo Scientific) durchgeführt. Das Gerät war beheizbar und konnte nur unter einer mäßig stabilen Stickstoffatmosphäre bedient werden. Dessen Schnecken waren konisch (5/14 mm) und hatten eine Länge von ca. 11 cm. Da diese gegenläufig betrieben wurden, konnte somit das Polymer befördert werden.

Für **Oxidationen** wurde ein APT.line™ FP Oxidationsofen (Binder) verwendet.

IR-Spektren wurden als KBr Pressling auf einem Bruker IFS 28 oder auf einem Perkin Elmer 2000 FTIR mit der ATR-Technik gemessen.

Die **Elementaranalysen** (EA) (C, H, N) wurden auf einem Elemental Analyzer Modell 1106 (Carlo Erba) gemessen. Speziell die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff C und Was-serstoff H an Carbonfasern wurde an einem vario MicroCube von Elementar durchgeführt.

Raman-Spektren wurden mit einem konfokalen Raman-Mikroskop alpha 300 R in Ult-rafast Raman Imaging-Konfiguration von WiTec aufgezeichnet. Dieses war mit einem UHTS300 Spektrometer VIS, einem frequenzverdoppeltem Nd:YAG-Laser (532 nm, 50 mW) und einer EMCCD-Kamera zur Detektion des Raman-Signals ausgestattet. Zur Berechnung

des FWHM (full width at half maximum) der Ramanbanden, der Intensitätsverhältnisse I_D/I_G und der strukturellen Parameter berechnet aus den Ramanspektroskopischen Daten wurde das Programm Magic Plot verwendet. Zur Berechnung der spektralen Parameter wurde eine Bandendekonvolution an den entsprechenden Raman-Spektren durchgeführt. Dafür wurde ein 3-Kurven-Fit angewendet. Dieser wurde nach der Methode von Sadezky et al.^[135] angewandt. Dafür wurde für die D- und G-Banden eine Lorentz-artige und für die D3-Bande eine Gauss-artige Bandenform angenommen.

Röntgen-(**XRD**)-Messungen wurden mit einem Phillips PW 1050 vertikal Goniometer mit einer Phillips PW 1710 Steuereinheit in Reflexion unter Verwendung einer Cu- K_α -Quelle, einem Aluminium-Standard ($38.5^\circ = 2\theta$) und der ADM-Software gemessen. Die Presslinge wurden mittels eines Drucks von 125 bar hergestellt. Einzelne Faserfilamente wurden auch auf einem D/max Rapid II der Firma Rigaku unter Verwendung einer Cu- K_α -Quelle vermessen. Anhand der 2D-Streubilder erhält man mittels 2θ - Intensität Konvertierung die entsprechenden Diffraktogramme. Zur Auswertung wurde die Software 2DP verwendet.

Für die **Elektronenbestrahlungen** wurde eine Anlage zur Elektronenstrahl-Härtung ESH 150-130 (180 kV, 100 mA, Dürr) verwendet. Die Elektronenbestrahlung erfolgte unter Stickstoff mit verschiedenen starken Dosen (zwischen 40 und 120 kGy), welche in Schritten von 40 kGy verabreicht wurden, um ein Ansteigen der Temperatur zu verhindern.

Für **Carbonisierungen** wurde ein Hochtemperatur-Ofen HTK 8GR/24-2G (GERO) verwendet.

Zur Ermittlung der **mechanischen Eigenschaften** wurden Zugversuche an einem Fafegraph von Textechno (H. Stein) durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei 20 °C und 60% Luftfeuchtigkeit.

Zur **Ermittlung der Dichte** ρ der carbonisierten Fasern wurden Salzlösungen (Calciumnitrat) mit unterschiedlichen Konzentrationen und somit verschiedenen Dichten hergestellt. Die Dichten wurden mit einem Messgerät namens Densito 30PX von Mettler Toledo verwendet. Die carbonisierten Faserstücke wurden in die Salzlösungen gegeben. „Schweben“ diese in der Lösung einer bestimmten Dichte, so kann angenommen werden, dass die Faser dieselbe Dichte aufweist. Da die in dieser Arbeit hergestellten Carbonfasern jeweils

eine gewisse Porosität aufwies, konnte hier nur eine scheinbare Dichte ρ definiert werden.

Zur **Berechnung der Kristallinität** der Fasern **f-P3** und **f-EP3** wurde Polyethylen als Referenzpolymer herangezogen, da in der vorhandenen Datenbank keine Zuordnung der synthetisierten Polymere **P3** und **EP3** möglich war. Zur Auswertung der Kristallinität von **f-P3** und **f-EP3** wurde ein amorpher Anteil durch den Reflex bei $2\theta = 20.36^\circ$ angenommen. Über die Bandenfläche wird dann das Verhältnis von amorph und kristallin berechnet.

BET-Messungen der spezifischen Oberfläche wurden auf einem Autosorb-1 Messgerät (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA) mit der AS1 Win Version 1.51 Software durchgeführt.

Die Raman-, REM- und EDX-Messungen wurden von Frau Henzler und Herrn Hageroth, die Rheologieuntersuchungen von Frau Dr. Giebel am Institut für Textilchemie- und Chemiefasern Denkendorf durchgeführt.

7.2 Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Vorbereitungen in einer LabMaster 130 Glovebox (MBraun, Garching, Deutschland) oder durch Standard-Schlenktechnik unter Stickstoffsatmosphäre durchgeführt. Toluol und Dichlormethan wurden von J.T. Baker (Deventer, Niederlande) erworben und wurden unter Verwendung eines MBraun SPS-800 Lösungsmittelpureinigungs-System getrocknet. *N*-Butyllithium (*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexan, Merck), tert-Butyllithium (*t*-BuLi, 1.6 M in *n*-Heptan, Acros Organics) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA, Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. DABCO (Aldrich, 98%) wurde unter Vakuum sublimiert. ϵ -Caprolacton (ϵ -CL) (Acros, 99%) wurde zweimal über CaH_2 destilliert. 1,3-Cyclohexadien (1,3-CHD, Aldrich) wurde zuerst über CaH_2 getrocknet, destilliert auf trockenes Dibutylmagnesium und schließlich kurz vor Gebrauch destilliert. *Cis*-Cycloocten wurde vakuumdestilliert über CaH_2 . 1,5-Cyclooctadien wurde in einer Septumflasche aufbewahrt. *M*-Chlorperbenzoesäure (mcpba) wurde in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst mit NaSO_4 getrocknet und wieder auskristallisiert. Grubbs^{1st},

Ethylvinylether, Petrolether, destilliertes Methanol und Pentan wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.3 Arbeitsvorschriften

7.3.1 Herstellung der Polymere **P0, P1, P2, P3, P4, EP3** und **EP4**

7.3.1.1 Anionische Homopolymerisation von 1,3-Cyclohexadien (M1) zu Poly(1,3-cyclohexadien) (P0)

In einem Schlenkcolben wurde Toluol vorgelegt und die Initiatorlösung *n*-BuLi/TMEDA dazugegeben. Es wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange verfärbte. Nach Zugabe des Monomers 1,3-Cyclohexadien (M1) wurde bei 40 °C für 12 h gerührt. Die Polymerisation wurde mit Methanol gestoppt und die Reaktionslösung in Methanol gegeben, wobei das Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und für 24 h bei 60 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 93%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 5.83-5.44 (m, 2 H), 2.51-1.09 (m, 6 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 133.6-126.6, 42.2-34.1, 29.2-19.3. IR (KBr): ν = 3018 (s), 2923 (s), 2859 (s), 2839 (s), 1650 (m), 1448 (m), 1436 (m), 1319 (w), 1235 (w), 1050 (w), 991 (w), 894 (w), 742 (w), 704 (s), 574 (w). *M_n* = 15.000 g/mol; PDI = 1.2 und *M_n* = 15 000 g/mol; PDI = 1.1.

M_n (ber.) (16 000 g/mol): [M1]₀/[Li]₀ = 200, [*n*-BuLi]/[TMEDA] = 1/1.25, [M1]/[LM] = 10/90.

M_n (ber.) (72 000 g/mol): [M1]₀/[Li]₀ = 900, [*n*-BuLi]/[TMEDA] = 1/1.25, [M1]/[LM] = 10/90.

Das Molekulargewicht konnte nicht durch das Monomer-Initiator-Verhältnis gesteuert werden. In beiden angegebenen Fällen wurden jeweils Polymere mit *M_n* von 15 000 g/mol mit ähnlichem PDI erhalten.

7.3.1.2 Anionische Block-Copolymerisation von 1,3-Cyclohexadien (M1) und ε-Caprolacton (M2) zu Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ε-caprolacton) (P1, P2)

Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ε-caprolacton) (P1)

Die anionische Copolymerisation von 1,3-Cyclohexadien (M1) mit ε-Caprolacton (M2) wurde mit *n*-BuLi/TMEDA in Toluol bei RT initiiert. Durch die Zugabe des Initiatorsystems in Toluol, färbte sich die Lösung orange. M1 wurde zugegeben und für 3 h gerührt. Nach Zugabe von M2 entfärbte sich die Lösung, welche für eine weitere Stunde bei RT gerührt wurde.

Das gebildete Copolymer wurde in Methanol gefällt, abfiltriert und für 24 h bei 60 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 5.94-5.37 (m), 4.07 (t), 3.65, 2.63-1.81 (m), 1.81-1.05 (m), 1.6-1.5 (m), 1,4-1.3 (m) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 173.6, 133.7-125.1, 64.3, 42.2-33.6, 34.1, 28.7-18.9, 28.4, 25.6, 24.6, ppm. **IR** (KBr): ν = 3020 (s), 2922 (s), 2846 (s), 1735 (w), 1651 (w), 1447 (m), 1352 (w), 1320 (w), 1233 (w), 1176 (w), 1051 (w), 988 (w), 889 (w), 703 (m). M_n = 11 000 g/mol; PDI = 1.6, 48% 1,4-verknüpft, 52% 1,2-verknüpft.

M_n (ber.) (42 000 g/mol): $[\text{M1}]_0/[\text{Li}]_0 = 500$, $[\text{M1}]/[\text{M2}] = 19$, $[\textit{n}\text{-BuLi}]/[\text{TMEDA}] = 1/1.25$, $[\text{M1}]/[\text{LM}] = 10/90$.

Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ϵ -caprolacton) (P2)

Die anionische Copolymerisation von 1,3-Cyclohexadien (M1) mit ϵ -Caprolacton (M2) wurde mit *t*-BuLi/DABCO in Toluol bei RT initiiert. Durch die Zugabe des Initiatorsystems in Toluol färbte sich die Lösung gelb. M1 wurde zugegeben, wobei eine stärkere Gelbfärbung auftrat, und für 6 h gerührt. Nach Zugabe von M2 wurde für 1 h gerührt, wobei sich die Lösung entfärbte. Das gebildete Copolymer wurde in Methanol gefällt, abfiltriert und für 24 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 5.83-5.45 (m), 4.07 (t), 3.65, 2.46-1.86 (m), 2.31 (t), 1.86-1.19 (m), 1.6-1.5 (m), 1,4-1.3 (m), 0.89 (t) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 173.6, 133.8-126.1, 64.3, 42.4-33.1, 34.1, 28.4, 27.8-21.4, 25.6, 24.6 ppm. **IR** (KBr): ν = 3019 (s), 2925 (s), 2857 (s), 2833 (s), 1736 (w), 1649 (w), 1495 (w), 1445 (m), 1311 (w), 975 (w), 887 (w), 768 (m), 727 (s), 694 (m). M_n = 17 000 g/mol; PDI = 1.6; >98% 1,4-verknüpft.

M_n (ber.) (42 000 g/mol): $[\text{M1}]_0/[\text{Li}]_0 = 500$, $[\text{M1}]/[\text{M2}] = 19$, $[\textit{n}\text{-BuLi}]/[\text{TMEDA}] = 1/1.25$, $[\text{M1}]/[\text{LM}] = 10/90$.

7.3.1.3 ROMP von *Cis*-Cycloocten (M3) zu Poly(cycloocten) (P3)

A: In einem Schlenkkolben wurde *cis*-Cycloocten (M3) in Dichlormethan bei RT vorgelegt. Nach Zugabe des Katalysators Grubbs^{1st} wurde für 12 h gerührt. Die Polymerisation wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die Reaktionslösung in Methanol gegeben, wobei das Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und für 24 h bei RT unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 78%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 5.45-5.29 (m, 2 H), 2.05-1.90 (m, 4 H), 1.41-1.21 (m, 8 H) (*cis:trans* 20:80). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 130.4, 129.9, 32.6, 29.8,

29.6, 29.2, 29.1, 27.2. **IR** (ATR): $\nu = 3004$ (w), 2917 (s), 2849 (s), 1468 (m), 1438 (w), 1261 (m), 1080 (m), 1071 (m), 1022 (m), 965 (s), 801 (m), 719 (m). $M_n = 175.000$ g/mol; PDI = 1.5 und $M_n = 92\ 000$ g/mol; PDI = 2.0.

M_n (ber.) (165 000 g/mol): $[M3]_0/[Kat.]_0 = 1500$, $[M3]/[LM] = 10/90$.

M_n (ber.) (90 000 g/mol): $[M3]_0/[Kat.]_0 = 800$, $[M3]/[LM] = 10/90$.

Zusätzlich wurde Polycycloocten mit einer weiteren Synthesevorschrift hergestellt, in der ein Chain-Transfer-Agent (CTA) eingesetzt wurde, welcher die Menge an benötigtem Katalysator bei gleichbleibendem Molekulargewicht herabsetzt.^[158]

B: In einem Schlenkkolben wurde *cis*-Cycloocten (M3) in Dichlormethan bei RT vorgelegt. Das CTA wurde zugegeben und nach Zugabe des Katalysators Grubbs^{1st} wurde für 12 h gerührt. Die Polymerisation wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die Reaktionslösung in Methanol gegeben, wobei das Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und für 24 h bei RT unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 75%. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 5.45-5.28 (m, 2 H), 2.07-1.90 (m, 4 H), 1.43-1.19 (m, 8 H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 130.3, 129.9, 32.6, 29.8, 29.6, 29., 29.2, 29.1, 29.1, 27.2. **IR** (ATR): $\nu = 3004$ (w), 2917 (s), 2848 (s), 1463 (m), 1435 (w), 1262 (m), 1094 (m), 1072 (m), 1024 (m), 963 (s), 805 (m), 721 (m). $M_n = 27\ 000$ g/mol, PDI = 1.6 und $M_n = 90\ 000$ g/mol; PDI = 1.9.

M_n (ber.) (110 000 g/mol): $[M3]_0/[Kat.]_0 = 1200$, $[CTA]_0/[Kat.]_0 = 3$, $[M3]/[LM] = 1/10$.

M_n (ber.) (30 000 g/mol): $[M3]_0/[Kat.]_0 = 1000$, $[CTA]_0/[Kat.]_0 = 9$, $[M3]/[LM] = 1/10$.

7.3.1.4 ROMP von 1,5-Cyclooctadien (M4) zu Poly(1,5-cyclooctadien) (P4)

In einem Schlenkkolben wurde 1,5-Cyclooctadien (M4) in Dichlormethan bei RT vorgelegt. Nach Zugabe des Katalysators Grubbs^{1st} wurde für 12 h gerührt. Die Polymerisation wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die Reaktionslösung in Methanol gegeben, wobei das Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und für 24 h bei RT unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 59%. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 5.51-5.32 (m, 4 H), 2.16-1.94 (m, 8 H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 130.2-130.1, 130.1-129.9, 129.7-129.5, 129.5-129.4, 32.7, 27.3. **IR** (ATR): $\nu = 3004$ (m), 2915 (s), 2844 (m), 1653 (w), 1435 (s), 1403 (w), 1310 (w), 1261 (w), 1239 (w), 1075 (w), 964 (s), 804 (w), 725 (s). $M_n = 47\ 000$ g/mol; PDI: 2.1.

M_n (ber.) (110 000 g/mol): $[M4]_0/[Kat.]_0 = 1000$, $[M4]/[LM] = 1/10$.

7.3.1.5 Epoxidierung von Poly(cycloocten) (EP3)

In einem Schlenkkolben wurde Poly(cycloocten) (P3) in Dichlormethan bei RT vorgelegt. Nach Zugabe von meta-Chlorperbenzoesäure (mcpba) wurde für 12 h bei RT gerührt. Die entstandene Säure meta-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und die Lösung in Methanol/Pentan gegeben. Nach Einengen der Lösung wurde das epoxidierte Polymer durch Abfiltrieren erhalten. Dieses wurde für 12 h bei RT unter Vakuum getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 2.96-2.59 (2 x m, 2 H), 1.69-1.21 (m, 12 H) (*cis:trans* 20:80) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 58.8, 57.2, 32.1, 29.5, 29.4, 27.8, 26.6, 26.0. **IR** (ATR): $\nu = 2930$ (w), 2921 (s), 2851 (s), 1720 (w), 1464 (m), 1433 (w), 1254 (w), 1069 (w), 881 (s), 801 (w), 722 (m). $M_n = 20\ 000$ g/mol; PDI = 2.8 und $M_n = 20\ 000$ g/mol; PDI = 1.7.

$[\text{P3}]_0/[\text{mcpba}]_0 = 1/1.5$, $[\text{P3}]/[\text{LM}] = 1/10$.

7.3.1.6 Epoxidierung von Poly(1,5-Cyclooctadien) (EP4)

In einem Schlenkkolben wurde Poly(1,5-cyclooctadien) (P4) in Dichlormethan bei RT vorgelegt. Nach Zugabe von meta-Chlorperbenzoesäure (mcpba) wurde für 12 h bei RT gerührt. Die entstandene Säure meta-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und die Lösung in Methanol/Pentan gegeben. Nach Einengen der Lösung wurde das epoxidierte Polymer durch Abfiltrieren erhalten. Dieses wurde für 12 h bei RT unter Vakuum getrocknet. **IR** (ATR): $\nu = 2924$ (s), 2853 (m), 1719 (m), 1460 (m), 1385 (w), 1286 (w), 1253 (m), 1066 (m), 1022 (m), 968 (m), 883 (s), 809 (m), 747 (m), 706 (m), 459 (m).

$[\text{P4}]_0/[\text{mcpba}]_0 = 1/1.5$, $[\text{P4}]/[\text{LM}] = 1/10$.

7.3.2 Spinnverfahren

Im Folgenden werden die Durchführungen der Spinnverfahren erläutert, die für die jeweiligen Polymere angewendet wurden.

7.3.2.1 Schmelzspinnverfahren von Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) (P1) (48/52)

Nach eingehenden rheologischen Untersuchungen wurde das Blockcopolymer Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) **P1** mittels eines Zweischnecken-Extruders (MiniLab II) schmelzversponnen. Dafür wurde das MiniLab mit Stickstoff geflutet, um eventuelle Oxidationen am Polymer weitestgehend zu vermeiden. Zur Vermeidung eventueller Verunreinigungen

gen vorheriger Spinnversuche, wurde der Extruder mit PE gespült. Die Masse des Blockcopolymer **P1** betrug ca. 5 g. Das Vermischen und Extrudieren erfolgte bei Blockcopolymer **P1** bei 280 °C. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken wurde den Gegebenheiten während des Spinnvorgangs angepasst. Der Durchmesser der Einloch-Spinndüse war 1 mm. Die Schmelze wurde waagrecht zu einer Faser aufgewickelt, wobei der Abstand des Wicklers ca. 1 m entsprach. Um verschiedene Verstreckungen zu erhalten, wurde mit Wickelgeschwindigkeiten zwischen 30 und 40 m/min gearbeitet.

7.3.2.2 Schmelzspinnverfahren von Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ϵ -caprolacton) (P2) (>98)

Nach eingehenden rheologischen Untersuchungen wurde das Blockcopolymer Poly(1,3-cyclohexadien)-b-poly(ϵ -caprolacton) **P2** mittels eines Zweischnecken-Extruders (MiniLab II) schmelzversponnen. Dafür wurde das MiniLab mit Stickstoff geflutet, um eventuelle Oxidationen am Polymer weitestgehend zu vermeiden. Zur Vermeidung eventueller Verunreinigungen vorheriger Spinnversuche wurde der Extruder mit PE gespült. Die Masse des Blockcopolymer **P2** betrug ca. 5 g. Das Vermischen und Extrudieren erfolgte bei Block Copolymer **P2** bei 180 °C. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken wurde den Gegebenheiten während des Spinnvorgangs angepasst. Der Durchmesser der Einloch-Spinndüse betrug 1 mm. Die Schmelze wurde waagrecht zu einer Faser aufgewickelt, wobei der Abstand des Wicklers ca. 1 m entsprach. Um verschiedene Verstreckungen zu erhalten, wurde mit Wickelgeschwindigkeiten zwischen 25 und 30 m/min gearbeitet.

7.3.2.3 Schmelzspinnverfahren von Poly(cycloocten) (P3)

Nach eingehenden rheologischen Untersuchungen wurde das Poly(cycloocten) **P3** mittels eines Zweischnecken-Extruders (MiniLab II) schmelzversponnen. Dafür wurde das MiniLab mit Stickstoff geflutet, um eventuelle Oxidationen am Polymer weitestgehend zu vermeiden. Zur Vermeidung eventueller Verunreinigungen vorheriger Spinnversuche wurde der Extruder mit PE gespült. Die Masse des Polymer **P3** betrug ca. 8 g. Das Vermischen und Extrudieren erfolgte bei **P3** bei 125 °C. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken wurde den Gegebenheiten während des Spinnvorgangs angepasst. Der Durchmesser der Einloch-Spinndüse betrug hier 200 μ m. Die Schmelze wurde waagrecht zu einer Faser aufgewickelt, wobei der Abstand des Wicklers ca. 0,5 m entsprach. Um verschiedene Verstreckungen zu erhalten, wurde mit Wickelgeschwindigkeiten zwischen 30 und 35 m/min gearbeitet.

Das Volumen und die Geschwindigkeit der Förderpumpe, wie auch das geförderte Volumen, die Austrittsgeschwindigkeit und –volumen waren durch die gegebenen Maßnahmen am MiniLab nicht ermittelbar.

7.3.2.4 Nassspinnverfahren von Poly(cycloocten) (P3) in Chloroform

Durch die geringe, verfügbare Gesamtmasse an Polymerlösung wurde der Nassspinnprozess an einer eigens konstruierten Anlage (s. Anhang Abbildung 122) am ITCF Denkendorf bei RT durchgeführt. Die Spinnlösung (aus 20 Gew.-% **P3** in Chloroform ($M_n = 175\,000\text{ g/mol}$), wurde mit Hilfe einer Pumpe durch eine Spinndüse gedrückt, welche in das Koagulationsbad eingetaucht war. Dafür wurde eine Förderpumpe mit einem Volumen von $0,3\text{ cm}^3$ pro Umdrehung und einer Geschwindigkeit von $3\text{ U}\cdot\text{min}$ verwendet. Somit betrug das geförderte Volumen $0,9\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Es wurde eine Spinndüse mit Lochzahl 20, mit einem Durchmesser von je $150\text{ }\mu\text{m}$, eingesetzt. Als Lösungsmittels im Koagulationsbad wurde Ethanol verwendet. Die Wanne hatte eine Länge von 1 m , eine Breite von $0,18\text{ m}$ und eine Höhe von $0,13\text{ m}$. Während des Durchqueres des Fällungsbads wurde die Faser über zwei Umlenkspulen auf eine Galette ($d_{\text{Innen}} = 0,11\text{ m}$, $d_{\text{Außen}} = 0,12\text{ m}$) gewickelt, welche außerhalb des Bades von Hand betrieben wurde. Verstreckungen konnten demnach nicht erzielt werden.

7.3.3 Stabilisierungsmethoden der Fasern **f-P1**, **f-P2**, **f-P3**, **f-EP3** und **f-EP3_{nass}**

7.3.3.1 Thermische Stabilisierung

Die schmelzgesponnenen und nassgesponnenen Fasern **f-P1**, **f-P2**, **f-P3** und **f-P3_{nass}** wurden unter anderem durch thermische Oxidation an Luft in einem APT.lineTM FP Oxidationsofen stabilisiert. Dafür wurden die puren, nicht vorbehandelten Fasern **f-P1**, **f-P2** und **f-P3** teilweise in Graphitschiffchen gelegt, teilweise hängend oxidiert. Es wurde mit verschiedenen Parametern gearbeitet, wobei sowohl die Aufheizraten, die Haltezeiten wie auch die Temperaturen variiert wurden.

Drei optimierte Heizprogramme:

- Oxidationsprogramm 1: von 30°C auf 200°C (Heizrate $0,25^\circ\text{C}/\text{min}$), 6 h Haltezeit, von 200°C auf 250°C (Heizrate $0,25^\circ\text{C}/\text{Min}$), 6 h halten.

- Oxidationsprogramm 2: von 30°C auf 50°C (Heizrate 0.25°C/min), 3 h Haltezeit, von 50°C auf 90°C (Heizrate 0.20°C/Min), 1 h halten, von 90°C auf 250°C (Heizrate 0.20°C/min), 3 h Haltezeit.
- Oxidationsprogramm 3: von 30°C auf 200°C (Heizrate 0.25°C/min), 6 h Haltezeit, von 200°C auf 300°C (Heizrate 0.25°C/Min), 6 h halten.
- Oxidationsprogramm 4: von 30°C auf 50°C (Heizrate 0.25°C/min), 3 h Haltezeit, von 50°C auf 100°C (Heizrate 0.25°C/Min), 2 h Haltezeit.

7.3.3.2 Chemische Oxidation

Zur Stabilisierung wurden die Fasern **f-P3** unter anderem auch chemisch oxidiert. Dafür wurden sie zum einen in eine basische KMnO_4 -Lösung (3 Gew.-%) für 8, 16, 23, 67 und 96 h gelegt. Erst ab einer Verweilzeit von 23 h zeigte sich eine Schwarzfärbung der Fasern. Diese wurden anschließend mit Wasser gewaschen und an Luft bei RT getrocknet.

7.3.3.3 UV-Bestrahlung

Die schmelzgesponnenen und nassgesponnenen Fasern **f-P1**, **f-P2** und **f-P3** und **f-P3_{nass}** wurden bei unterschiedlicher Strahlungszeit mit einer UV-Lampe (254 nm, 9 W) bestrahlt, wobei der Abstand zur Faser etwa 5 cm betrug. Dabei wurden die Strahlungszeiten 5, 7 und 9 h gewählt.

7.3.3.4 Elektronenbestrahlung

Die schmelzgesponnenen Fasern **f-P1**, **f-P2** und **f-P3** wurden in einer Anlage zur Elektronenstrahl-Härtung bestrahlt. Dafür wurden die Fasern auf einem Papierstreifen befestigt, wobei nur die Faserenden mit einem Klebestreifen angeklebt wurden. Diese Papierstreifen wurden auf das Laufband der Anlage angebracht. Somit konnte unter Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffgehalt ca. 200 ppm) eine ungehinderte Elektronenbestrahlung der kompletten Fasern gewährleistet werden. Es wurde mit unterschiedlich starken Dosen, welche im Bereich von 40 bis 300 kGy lagen, gearbeitet.

7.3.4 Carbonisierung der stabilisierten Präkursorfasern **f-P1**, **f-P2**, **f-P3** und **f-EP3**

Die zuvor stabilisierten Fasern **f-P1**, **f-P2**, **f-P3** und **f-EP3** wurden bei 1400 °C unter einer Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von 10 °C/min carbonisiert. Dafür wurden ein-

zelne Faserstränge in ein Graphitschiffchen gelegt und mit einem Graphitdeckel, der Löcher enthielt, bedeckt. Demzufolge war eine Stickstoffzirkulation gewährleistet, wobei die Fasern dennoch ihre Position durch diesen Stickstoffstrom nicht verändern konnten.

8. Literatur

1. Schürmann, H. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden: mit 39 Tabellen*. (Springer Verlag, 2007).
2. Böder, H., Gölden, D., Rose, P. & Würmseher, H. Kohlenstofffasern-Herstellung, Eigenschaften, Verwendung. *Z. Werkstofftech.* **11**, 275–281 (1980).
3. Morgan, P. *Carbon fibers and their composites*. (CRC Press, 2005).
4. Red, C. *Compos. Manuf.* **7**, (2006).
5. Donnet, J. B. *Carbon fibers*. (Marcel Dekker Inc., 1998).
6. Roberts, T. The Carbon Fiber Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006-20120. *Mater. Technol. Publ.* **10**, 10, 93–177, 237 (2006).
7. Wangxi, Z., Jie, L. & Gang, W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon* **41**, 2805–2812 (2003).
8. Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. & Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1421–1432 (2007).
9. Frank, E., Hermanutz, F. & Buchmeiser, M. R. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **297**, 493–501 (2012).
10. Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2**, 2369–2403 (2009).
11. Frank, E., Steudle, L. M., Ingildeev, D., Spörl, J. M. & Buchmeiser, M. R. Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem.* **126**, (2014).
12. Ko, T.-H. The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization. *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 589–600 (1991).
13. Elias, H.-G. *Makromoleküle*. Band 3, (Wiley-VCH Verlag, 2001).
14. Briehl, H. *Chemie der Werkstoffe*. (Teubner Verlag, 2008).
15. Hollemann, A. & Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. (deGruyter Verlag, 2007).
16. Vollhardt, K. P. C. & Schore, N. E. *Organische Chemie*. (Wiley-VCH Verlag, 2012).

17. Riedel, E. *Anorganische Chemie*. (deGruyter Verlag, 2002).
18. Bertan, M., Müller, A. & Fröhlich, P. *Industrielle Anorganische Chemie*. (Wiley-VCH Verlag, 2013).
19. Kawamura, K. & Jenkins, G. M. Mechanical properties of glassy carbon fibres derived from phenolic resin. *J. Mater. Sci.* **7**, 1099–1112 (1972).
20. Harris, P. J. F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philos. Mag.* **84**, 3159–3167 (2004).
21. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2477–2512 (2004).
22. Debus, J. Raman studies on amorphous carbon layers-Raman-Untersuchungen von amorphen Kohlenstoffschichten. (2012). at <<http://arxiv.org/abs/1203.0035>>
23. Edison, T. A. (Edison T. A.) US 223898 (1881).
24. Jenkins, G. M. & Kawamura, K. *Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and Char*. (Cambridge University Press, 1976).
25. Dresselhaus, M. S. & Avouris, P. *Carbon Nanotubes*. 1–9 (Springer Verlag, 2001).
26. Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y. & Yu, T. A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon* **50**, 4459–4469 (2012).
27. Bischof, J. An X-Ray Study of Carbon Black. *J. Appl. Phys.* **13**, 364–371 (1942).
28. Fitzer, E., Kleinholz, R. & Tiesler, H. in *Fibers, 5. Synth. Inorg.* (Wiley-VCH Verlag, 2004).
29. Rosenbaum, J. U. *Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe*. (Moderne Industrie, 1994).
30. Fitzer, E. Polyaromaten mit Fasertextur—die modernen Hochleistungs-Carbonfasern. *Acta Polym.* **41**, 381–389 (1990).
31. Flemming, M., Ziegmann, G. & Roth, S. *Faserverbundbauwesen: Fasern und Matrices*. (Springer Verlag, 1995).

32. Minus, M. & Kumar, S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. *JOM* **57**, 52–58 (2005).
33. Bunsell, A. R. *Fibre Reinforcements for Comoposite Materials*. (The Netherlands: Elsevier Science Publishers B. V., 1988).
34. Ribitsch, V. *Textile Fasermodifikation*. (Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2002).
35. Filleter, T. & Espinosa, H. D. Multi-scale mechanical improvement produced in carbon nanotube fibers by irradiation cross-linking. *Carbon* **56**, 1–11 (2013).
36. Beste, D. Nachbehandlung-Strahlenvernetzung: Das Potenzial der Vernetzung. *Kunststoffe* (Carl Hanser Verlag, 2011).
37. Peng, B., Locascio, M., Zapol, P. & Li, S. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 626–631 (2008).
38. Locascio, M., Peng, B., Zapol, P. & Zhu, Y. Tailoring the Load Carrying Capacity of MWCNTs Through Inter-shell Atomic Bridging. *Exp. Mech.* **49**, 169–182 (2009).
39. Gradowski, M. v., Schneider, H. H., Jacoby, B., Ohr, R. & Hilgers, H. *Vak. Forsch. Prax.* **15**, 139–145 (2003).
40. Richter, G. *Praktische Biochemie: Grundlagen und Techniken, 19 Tabellen*. (Georg Thieme Verlag, 2003).
41. Hesse, M., Meier, H. & Zeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. (Georg Thieme Verlag, 2005).
42. Singh, R. CV Raman and the discovery of the Raman effect. *Phys. Perspect.* **4**, 399–420 (2002).
43. Liedtke, S. & Popp, J. *Laser, Licht und Leben: Techniken in der Medizin*. (Wiley-VCH Verlag, 2006).
44. Thyagarajan, K. & Ghatak, A. *Lasers-Fundamentals and Applications*. (Springer Verlag, 2010).
45. Ferrari, A. C., Meyer J. C., Scardaci V. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).

46. Tuinstra, E. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
47. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
48. Kalbac, M., Reina-Cecco, A., Farhat, H. The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene. *ACS Nano* **4**, 6055–6063 (2010).
49. Chen, C.-F., Park, C.-H., Boudouris, B. W. & Horng, J. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature* **471**, 617–620 (2011).
50. Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K. S., Geim, A. K. & Ferrari, A. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233108/1–3 (2007).
51. Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B. & Piscanec, S. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210–215 (2008).
52. Zhao, W., Tan, P. H., Liu, J. & Ferrari, A. C. Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl_3 : Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5941–5946 (2011).
53. Das, A., Chakraborty, B., Piscanec, S. & Pisana, S. Phonon renormalization in doped bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **79**, 155417/1–7 (2009).
54. Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C. & Novoselov, K. S. Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene. *Nat. Mater.* **6**, 198–201 (2007).
55. Yan, J., Zhang, Y., Kim, P. & Pinczuk, A. Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802/1–4 (2007).
56. Yan, J., Henriksen, E. A., Kim, P. & Pinczuk, A. Observation of Anomalous Phonon Softening in Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 136804/1–4 (2008).
57. Basko, D. Boundary problems for Dirac electrons and edge-assisted Raman scattering in graphene. *Phys. Rev. B* **79**, 205428/1–22 (2009).
58. You, Y., Ni, Z., Yu, T. & Shen, Z. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 163112/1-3 (2008).

59. Gupta, A. K., Russin, T. J., Gutiérrez, H. R. & Eklund, P. C. Probing Graphene Edges via Raman Scattering. *ACS Nano* **3**, 45–52 (2009).
60. Casiraghi, C., Hartschuh A., Qian, H. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **9**, 1433–1441 (2009).
61. Cong, C., Yu, T. & Wang, H. Raman Study on the G Mode of Graphene for Determination of Edge Orientation. *ACS Nano* **4**, 3175–3180 (2010).
62. Ryu, S., Maultzsch, J., Han, M. Y., Kim, P. & Brus, L. E. Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons. *ACS Nano* **5**, 4123–4130 (2011).
63. Huang, M., Yan, H., Heinz, T. F. & Hone, J. Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 4074–4079 (2010).
64. Mohr, M., Maultzsch, J. & Thomsen, C. Splitting of the Raman 2D band of graphene subjected to strain. *Phys. Rev. B* **82**, 201409/1–4 (2010).
65. Yoon, D., Son, Y.-W. & Cheong, H. Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 155502/1–4 (2011).
66. Mohiuddin, T., Lombardo, A., Nair, R. & Bonetti, A. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B* **79**, 205433/1–8 (2009).
67. Ni, Z. H., Yu, T., Lu, Y. H. & Wang, Y. Y. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano* **2**, 2301–2305 (2008).
68. Huang, M., Yan, H., Chen, C. & Song, D. Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 7304–7308 (2009).
69. Venezuela, P., Lazzeri, M. & Mauri, F. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B* **84**, 035433/1–25 (2011).
70. Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M. & Vilani, C. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **48**, 1592–1597 (2010).

71. Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M. & Stavale, F. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **11**, 3190–3196 (2011).
72. Gokus, T., Nair, R. R., Bonetti, A. & Böhmeler, M. Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment. *ACS Nano* **3**, 3963–3968 (2009).
73. Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G. & Morozov, S. V. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* **323**, 610–613 (2009).
74. Ni, Z. H., Ponomarenko, L. A., Nair, R. R. & Yang, R. On Resonant Scatterers As a Factor Limiting Carrier Mobility in Graphene. *Nano Lett.* **10**, 3868–3872 (2010).
75. Chen, J.-H., Cullen, W., Jang, C., Fuhrer, M. & Williams, E. Defect Scattering in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236805/1–4 (2009).
76. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W. & Calizo, I. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
77. Bonini, N., Lazzeri, M., Marzari, N. & Mauri, F. Phonon Anharmonicities in Graphite and Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176802/1–4 (2007).
78. Basko, D. M. & Aleiner, I. L. Interplay of Coulomb and electron-phonon interactions in graphene. *Phys. Rev. B* **77**, 041409/1–5 (2007).
79. Basko, D. M. Calculation of the Raman *G* peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities. *New J. Phys.* **11**, 095011 (2009).
80. Basko, D. M. Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene. *Phys. Rev. B* **78**, 125418/1–42 (2008).
81. Grüneis, A., Serrano, J., Bosak, A. & Lazzeri, M. Phonon surface mapping of graphite: Disentangling quasi-degenerate phonon dispersions. *Phys. Rev. B* **80**, 085423/1–5 (2009).
82. May, P., Lazzeri, M., Venezuela, P. & Herziger, F. Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering. *Phys. Rev. B* **87**, 075402/1–6 (2013).
83. Faugeras, C., Amado, M., Kossacki, P. & Orlita, M. Tuning the Electron-Phonon Coupling in Multilayer Graphene with Magnetic Fields. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186803/1–4 (2009).

84. Faugeras, C., Amado, M., Kossacki, P. & Orlita, M. Magneto-Raman Scattering of Graphene on Graphite: Electronic and Phonon Excitations. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036807/1–4 (2011).
85. Faugeras, C., Kossacki, P., Basko, D. M. & Amado, M. Effect of a magnetic field on the two-phonon Raman scattering in graphene. *Phys. Rev. B* **81**, 155436/1–10 (2010).
86. Faugeras, C., Kossacki, P., Nicolet, A. A. L. & Orlita, M. Probing the band structure of quadri-layer graphene with magneto-phonon resonance. *New J. Phys.* **14**, 095007/1–10 (2012).
87. Kossacki, P., Faugeras, C., Kühne, M. & Orlita, M. Electronic excitations and electron-phonon coupling in bulk graphite through Raman scattering in high magnetic fields. *Phys. Rev. B* **84**, 235138/1–12 (2011).
88. Kim, Y., Poumirol, J. M. & Lombardo, A. Measurement of Filling-Factor-Dependent Magnetophonon Resonances in Graphene Using Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 227402/1–5 (2013).
89. Goerbig, M. O., Fuchs, J.-N., Kechedzhi, K. & Fal'ko, V. I. Filling-Factor-Dependent Magnetophonon Resonance in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 087402/1–4 (2007).
90. Ando, T. Magnetic Oscillation of Optical Phonon in Graphene. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 024712/1–7 (2007).
91. Tan, P. H., Han, W. P., Zhao, W. J. & Wu, Z. H. The shear mode of multilayer graphene. *Nat. Mater.* **11**, 294–300 (2012).
92. Lui, C. H. & Heinz, T. F. Measurement of layer breathing mode vibrations in few-layer graphene. *Phys. Rev. B* **87**, 121404/1–7 (2013).
93. Lui, C. H., Malard, L. M., Kim, S. & Lantz, G. Observation of Layer-Breathing Mode Vibrations in Few-Layer Graphene through Combination Raman Scattering. *Nano Lett.* **12**, 5539–5544 (2012).
94. Sato, K., Park, J. S., Saito, R. & Cong, C. Raman spectra of out-of-plane phonons in bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **84**, 035419/1–5 (2011).
95. Herziger, F., May, P. & Maultzsch, J. Layer-number determination in graphene by out-of-plane phonons. *Phys. Rev. B* **85**, 235447/1–5 (2012).

96. Proctor, J. E., Gregoryanz, E., Novoselov, K. S. & Lotya, M. High-pressure Raman spectroscopy of graphene. *Phys. Rev. B* **80**, 073408/1–4 (2009).
97. Lazzeri, M., Attaccalite, C., Wirtz, L. & Mauri, F. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Phys. Rev. B* **78**, 081406/1–4 (2008).
98. Lazzeri, M. & Mauri, F. Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407/1–4 (2006).
99. Kim, Y., Ma, Y., Imambekov, A. & Kalugin, N. G. Magnetophonon resonance in graphite: High-field Raman measurements and electron-phonon coupling contributions. *Phys. Rev. B* **85**, 121403/1–5 (2012).
100. Yan, J., Goler, S., Rhone, T. D. & Han, M. Observation of Magnetophonon Resonance of Dirac Fermions in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136804/1–4 (2010).
101. Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R. & Riaz, I. *Small* **6**, 2877–2884
102. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
103. Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J.-P. & Froigneux, E. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 2267–2276 (2003).
104. Knight, D. S. & White, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* **4**, 385–393 (1989).
105. Castiglioni, C., Negri, F., Rigolio, M. & Zerbi, G. Raman activation in disordered graphites of the A'_1 symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line. *J. Chem. Phys.* **115**, 3769–3778 (2001).
106. Wang, Y., Alsmeyer, D. C. & McCreery, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* **2**, 557–563 (1990).
107. Wagner, J., Ramsteiner, M., Wild, C. & Kroidl, P. Resonant Raman Scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films. *Phys. Rev. B* **40**, 1817–1824 (1989).

108. Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J. & Loehr, T. M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Commun.* **39**, 341–344 (1981).
109. A. C. Ferrari & J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095-14107 (2000).
110. Melanitis, N., Tetlow, P. L. & Galiotis, C. Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **31**, 851–860 (1996).
111. Hodkiewicz, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. (Thermo Scientific, Application Note: 51901, 2010)
112. Nemanich, R. J., Glass, J. T., Lukovsky, G. & Shroder, R. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1783–1787 (1988).
113. Solin, S. A. & Ramdas, A. K. Raman spectrum of diamond. *Phys. Rev. B* **1**, 1687–1698 (1970).
114. Fischbach, D. B. & Couzi, M. Temperature Dependence of Raman Scattering by Disordered Carbon Materials. *Carbon* **24**, 365–369 (1986).
115. Katagiri, G., Ishida, H. & Ishitani, A. Raman Spectra of Graphite Edge Planes. *Carbon* **26**, 565–571 (1998).
116. Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Cao, H. & Chen, Y. P. in *New Developments in Photon and Materials Research, Raman Spectrosc. Graphene Relat. Mater.* Chapter 19, (Nova Science Publishers, 2013)
117. Kim, U. J., Furtado, C. A., Liu, X., Chen, G. & Eklund, P. C. Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15437–15445 (2005).
118. Tang, Z., Zhang, L., Zeng, C., Lin, T. & Guo, B. General route to graphene with liquid-like behavior by non-covalent modification. *Soft Matter* **8**, 9214-9220 (2012).
119. Liu, Y., Ma, Y., Guang, S., Xu, H. & Su, X. Facile fabrication of three-dimensional highly ordered structural polyaniline–graphene bulk hybrid materials for high performance supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 813-823 (2014).

120. Melanitis, N., Tetlow, P. L. & Galiotis, C. Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **31**, 851–860 (1996).
121. Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* **60**, 413–550 (2011).
122. Saito, R., Jorio, A. G., Filho, S., Dresselhaus, G. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401/1-4 (2002).
123. Xu, Z., Chem., L., Zhou, B. Nano-structure and property transformations of carbon systems under γ -ray irradiation: a review. *RSC Adv.* **3**, 10579-10597 (2013).
124. Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Yu, T. & Shen, Z. X. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10637–10640 (2008).
125. Willemse, C. M., Tlhomelang, K., Jahed, N., Baker, P. G. & Iwuoha, E. I. Metallo-Graphene Nanocomposite Electrocatalytic Platform for the Determination of Toxic Metal Ions. *Sensors* **11**, 3970–3987 (2011).
126. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. & Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n*-Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **6**, 2667–2673 (2006).
127. A. C. Ferrari & J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
128. Matthews, M. J., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. & Endo, M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B* **59**, R6585–R6588 (1999).
129. Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J. & Loehr, T. M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Commun.* **39**, 341–344 (1981).
130. Cervantes-Sodi, F., Csányi, G., Piscanec, S. & Ferrari, A. Edge-functionalized and substitutionally doped graphene nanoribbons: Electronic and spin properties. *Phys. Rev. B* **77**, 165427/1-13 (2008).
131. Enoki, T., Kobayashi, Y. & Fukui, K.-I. Electronic structures of graphene edges and nanographene. *Int. Rev. Phys. Chem.* **26**, 609–645 (2007).
132. Enoki, T. *Phys. Scr.* **T146**, 014008/1-14 (2012).

133. Cançado, L., Pimenta, M., Neves, B., Dantas, M. & Jorio, A. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 3190-3196 (2004).
134. Zickler, G. A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H. & Paris, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* **44**, 3239–3246 (2006).
135. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. & Pöschl, U. Raman micro-spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731–1742 (2005).
136. Robertson, J. Amorphous carbon. *Adv. Phys.* **35**, 317–374 (1986).
137. Saleem, M. X-ray diffraction study of heat-treated graphitized and ungraphitized carbon. *Turk. J. Chem.* **24**, 177–183 (2000).
138. Spieß, L., Schwarzer, R., Behnken, H. & Teichert, G. *Moderne Röntgenbeugung*. (Vieweg und Teubner Verlag, 2009).
139. Schaefer, C. *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. (deGruyter, 2004).
140. Schwabe L. in *Mod. Pharm. Technol. Röntgendiffraktometrie, Kapitel 4* (Freie Universität Berlin, 2009).
141. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **88**, 428–438 (1913).
142. Elias, H.-G. *Makromoleküle-Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Band 2, (Wiley-VCH Verlag, 2001).
143. Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. (Wiley-VCH Verlag, 1979).
144. Warren, B. E. & Bodenstein, P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks. *Acta Crystallogr.* **18**, 282–286 (1965).
145. Kercher, A. K. & Nagle, D. C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon* **41**, 15–27 (2003).
146. González, D., Montes-Moran, M. A., Young, R. J. & Garcia, A. B. Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite. *Fuel Process. Technol.* **79**, 245–250 (2002).

147. Cuesta, A., Gubizka, J., Ribarik, G., Pantea, C. & Zerda, T. W. *Carbon* **40**, 929-937 (2002).
148. Takagi, H., Maruyama, K., Yoshizawa, N., Yamada, Y. & Sato, Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. *Fuel* **83**, 2427–2433 (2004).
149. Schnablegger, H. & Singh, Y. *A Practical Guide to SAXS Getting acquainted with the principles*. (Anton Paar GmbH, 2006).
150. Keim, W. *Kunststoffe-Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. (Wiley-VCH Verlag, 2006).
151. Natori, I. & Inoue, S. Anionic polymerization of 1, 3-cyclohexadiene with alkyl lithium/amine systems. Characteristics of n-butyllithium/N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine system for living anionic polymerization. *Macromolecules* **31**, 4687–4694 (1998).
152. Natori, I., Imaizumi, K., Yamagishi, H. & Kazunori, M. Hydrocarbon Polymers Containing Six-Membered Rings in the Main Chain. Microstructure and Properties of Poly(1,3-cyclohexadiene). *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **36**, 1657-1668 (1998).
153. Natori, I. & Inoue, S. Living anionic polymerization of 1, 3-cyclohexadiene with the n-butyllithium/N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine system. Copolymerization and block copolymerization with styrene, butadiene, and isoprene. *Macromolecules* **31**, 982–987 (1998).
154. Williamson, D. T., Kilian, L. & Long, T. E. Influence of tertiary diamines on the synthesis of high-molecular-weight poly(1,3-cyclohexadiene). *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **43**, 1216–1227 (2005).
155. Aue, W. P. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.* **64**, 2229 (1976).
156. Fang, X., Simone, C. D., Vaccaro, E., Huang, S. J. & Scola, D. A. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone via microwave irradiation. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **40**, 2264–2275 (2002).
157. Elzubair, A., Elias, C. N., Suarez, J. C. M., Lopes, H. P. & Vieira, M. V. B. The physical characterization of a thermoplastic polymer for endodontic obturation. *J. Dent.* **34**, 784–789 (2006).

158. Xu, G., Wang, D. & Buchmeiser, M. R. Functional Polyolefins: Poly(ethylene)-graft-Poly(tert-butyl acrylate) via Atom Transfer Radical Polymerization From a Polybrominated Alkane. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 75–79 (2012).
159. Ahrenberg, H. Dissertation, TH Aachen (2004).
160. Lechner, M. D., Gehrke, K. & Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*. (Birkhäuser Verlag, 1993).
161. Makosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Application*. (Wiley-VCH Verlag, 1995).
162. Schramm, G. *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. (Gebrüder Haake Verlag, 1995).
163. Mezger, T. *Das Rheologie Handbuch*. (Vincentz Verlag, 2000).
164. Mukundan, T., Bhanu, V. A., Wiles, K. B., Johnson, H. A photocrosslinkable melt processible acrylonitrile terpolymer as carbon fiber precursor. *Polymer* **47**, 4163–4171 (2006).
165. Rangarajan, P., Bhanu, V. A., Godshall, D. Dynamic oscillatory shear properties of potentially melt processable high acrylonitrile terpolymers. *Polymer* **43**, 2699–2709 (2002).
166. Paiva, M. C., Kotasthane, P., Edie, D. D. & Ogale, A. A. UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers. *Carbon* **41**, 1399–1409 (2003).
167. Ko, T. H., Yang, C. C. & Chang, W. T. The Effect of Stabilization on the Properties of PAN-based Carbon films. *Carbon* **31**, 583–590 (1993).
168. Dalton, S., Heatley, F. & Budd, P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. *Polymer* **40**, 5531–5543 (1999).
169. Ko, T.-H. The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization. *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 589–600 (1991).
170. Edie, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon* **36**, 345–362 (1998).
171. Edie, D. D., Fox, N. K., Barnett, B. C. & Fain, C. C. Melt-Spun Non-Circular Carbon Fibers. *Carbon* **24**, 477–482 (1986).

172. Grove, D., Desai, P. & Abhiraman, A. S. Exploratory Experiments in the Conversion of plasticized Melt-Spun PAN-based Precursors to Carbon fibers. *Carbon* **26**, 403–411 (1988).
173. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
174. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. & Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
175. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
176. Munir, Z. A., Ohji, T. & Hotta, Y. *Innovative Processing and Manufacturing of Advanced Ceramics and Composite*. (John Wiley & Sons Verlag, 2009).
177. Ding, Y.-S., Li, W. A., Iaconetti, S. Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating. *Surf. Coat. Technol.* **200**, 3041–3048 (2006).
178. Vidano, R. R. & Fischbach, D. B. New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 13–17 (1978).
179. Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. & Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1421–1432 (2007).
180. Kavklar, K. & Demsar, A. Application of FTIR and Raman Spectroscopy to Qualitative Analysis of Structural Changes in Cellulosic Fibres. *Tekstilec.* **55**, 19–31 (2012).
181. Hongwei, Y., Huiwu, Y., Yuansheng, W., Zheng, W. & Geqing, X. *J. Wuhan. Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.* **28**, 574–579 (2013).
182. Munoz Caro, G. M., Matrajt, G., Dartois, E. & Nuevo, M. *Astronomy & Astrophysics* **459**, 147–159 (2006).
183. Otting, W. *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung*. (Springer Verlag, 1952).
184. Lerf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1106–1110 (2006).

185. Kong, Y., Zhao, D.-L., Bai, L.-Z. & Shen, Z.-M. Easy synthesis and characterization of high quality graphene sheets produced from mesocarbon microbeads. *Mater. Lett.* **65**, 2739–2741 (2011).
186. Inagaki, M., Kim, Y. A. & Endo, M. Graphene: preparation and structural perfection. *J. Mater. Chem.* **21**, 3280-3294 (2011).
187. Vidano, R. & Fischbach, D. B. New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 13–17 (1978).
188. Zhang, F., He, D., Ge, S. & Cai, Q. Effect of fiber splitting on the catalytic graphitization of electroless Ni–B-coated polyacrylonitrile-based carbon fibers. *Surf. Coat. Technol.* **203**, 99–103 (2008).
189. Murakami, M. (Japan Res. Dev. Corp., Matsushita Ind. Co. Ltd.) US 4876077 (1989).
190. Liu, C.-L., Dong, W.-S., Song, J.-R. & Liu, L. Evolution of microstructure and properties of phenolic fibers during carbonization. *Mater. Sci. Eng. A* **459**, 347–354 (2007).
191. Chae, H. H., Kim, B.-H., Lee, S. H. & Yang, K. S. Preparation of Carbon Fiber from Melt Spinnable PAN Co-polymer. *J. Korean Chem. Soc.* **57**, 289–294 (2013).
192. Huang, K.-C., Hoag, G. E., Chheda, P., Woody, B. A. & Dobbs, G. M. Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: A kinetics study. *J. Hazard. Mater.* **87**, 155–169 (2001).
193. Pino, E. S., Zelinschi de Arruda, C. P., Machado, L. D. B., Silva de Carvalho, A. A. & Giovedi, C. International Nuclear Atlantic Conference (INAC), Rio de Janeiro, RJ, Brazil (2009).
194. Buchmeiser, M. R., Unold, J., Schneider, K. A new carbon precursor: synthesis and carbonization of triethylammonium-based poly(p-phenylenevinylene) (PPV) progenitors. *J. Mater. Chem. A* **1**, 13154 (2013).

9. Anhang

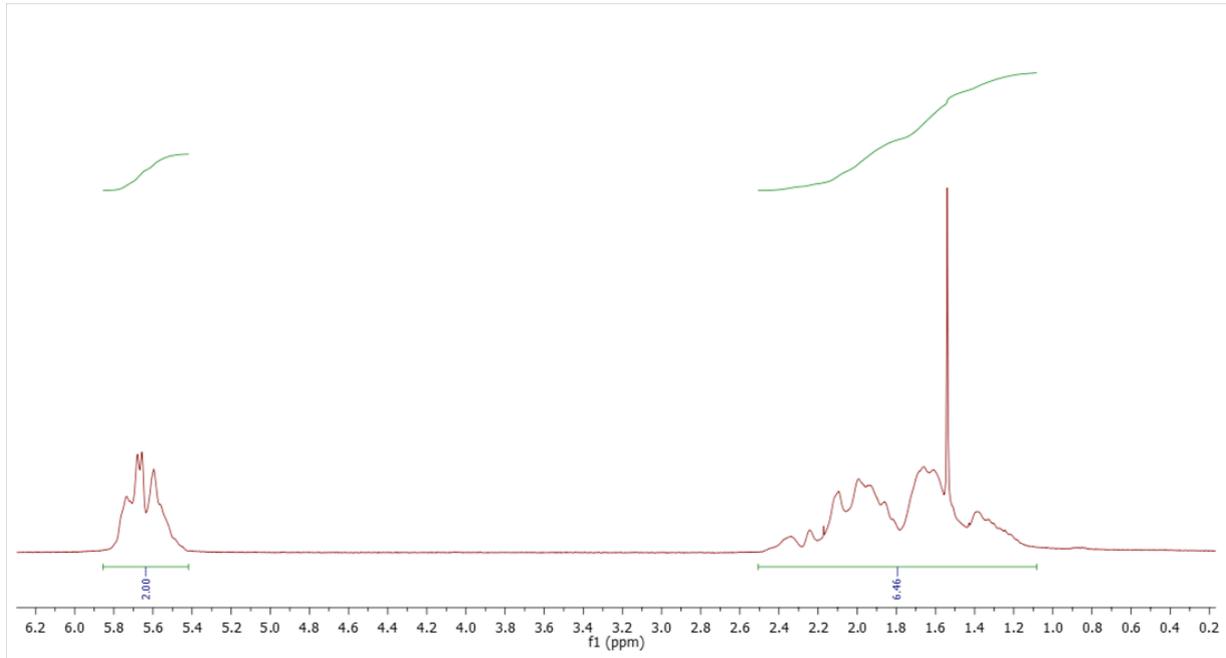


Abbildung 75. ^1H -NMR Spektrum (CHCl_3) von Polymer P0 ($M_n = 15\,000\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.2$).

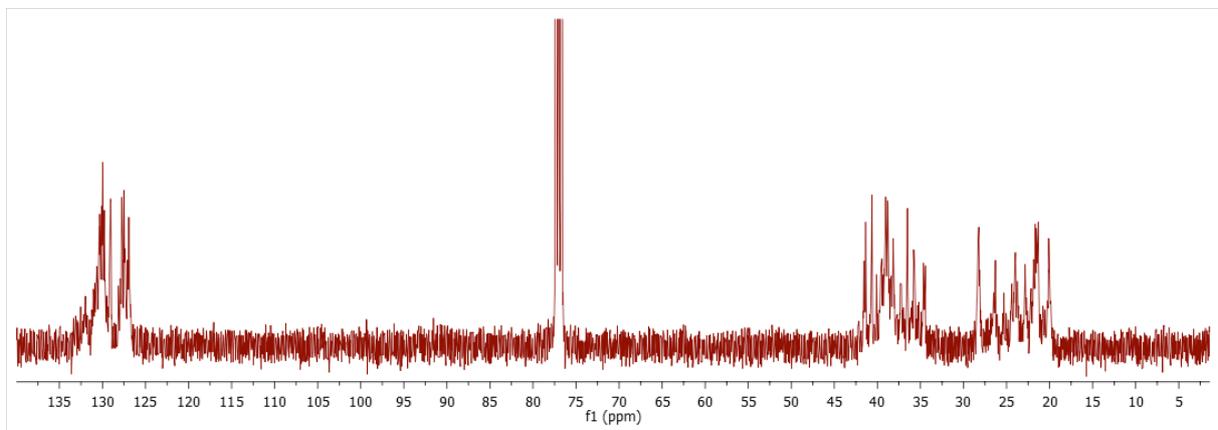


Abbildung 76. ^{13}C -NMR Spektrum (CHCl_3) von Polymer P0 ($M_n = 15\,000\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.2$).

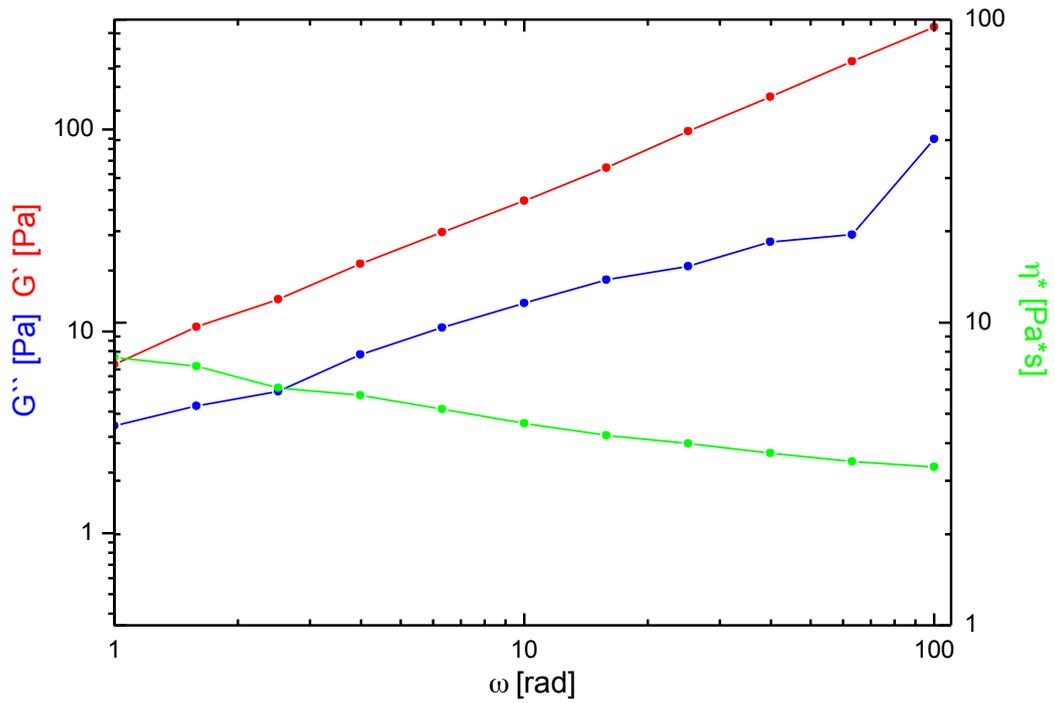


Abbildung 77. Frequenz-Sweep-Messung bei 300 °C von Homopolymer Poly(1,3-cyclohexadien) P0.

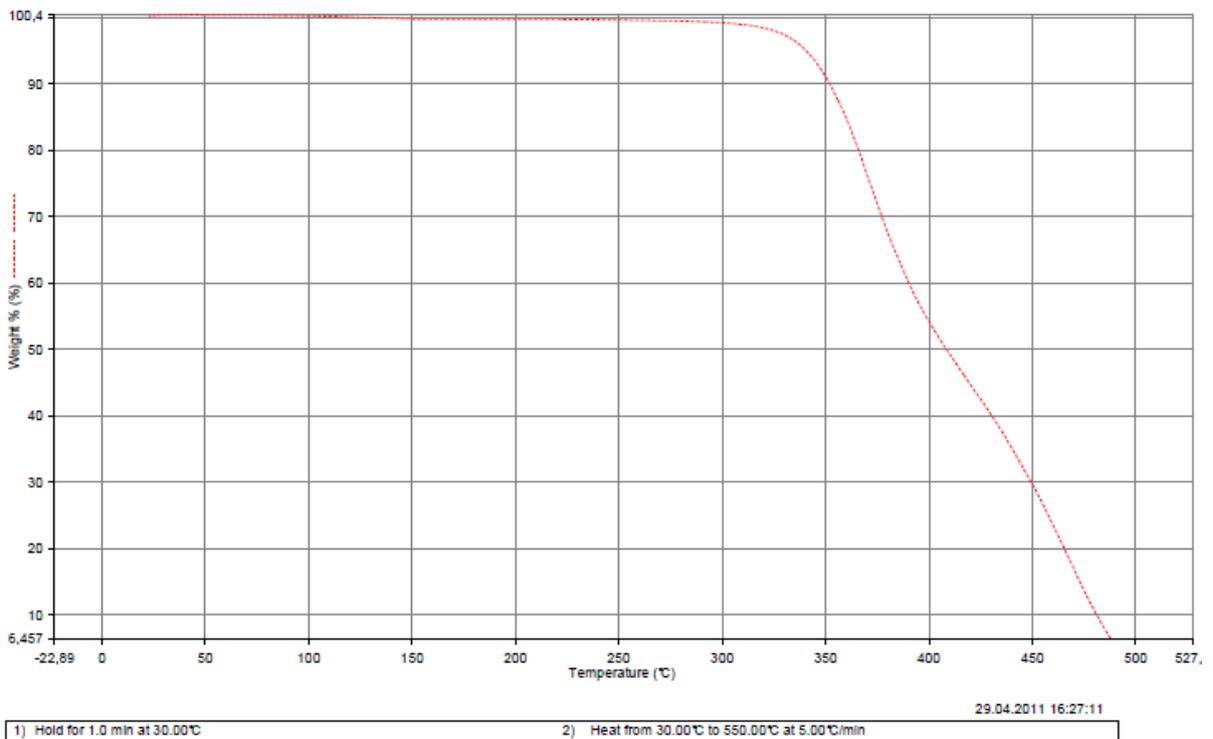


Abbildung 78. TGA-Kurve von Polymer P0.

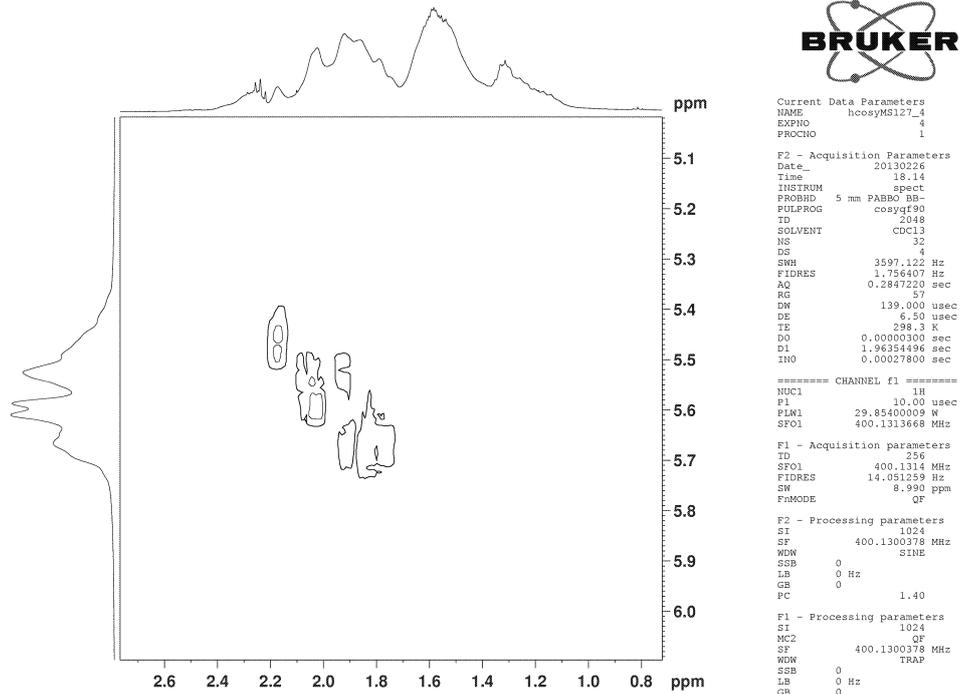


Abbildung 79. 2D-NMR Spektrum von P1 (H-H COSY Methode). Die allylischen Protonen, welche mit den olefinischen Protonen koppeln, sind bei $\delta = 2.2-1.7$ ppm zu sehen, die CH_2 -Gruppen bei $\delta = 1.7-1.1$ ppm. Die Bestimmung der 1,2/1,4-Konnektivität kann via Integration der entsprechenden Signalbereiche erzielt werden.

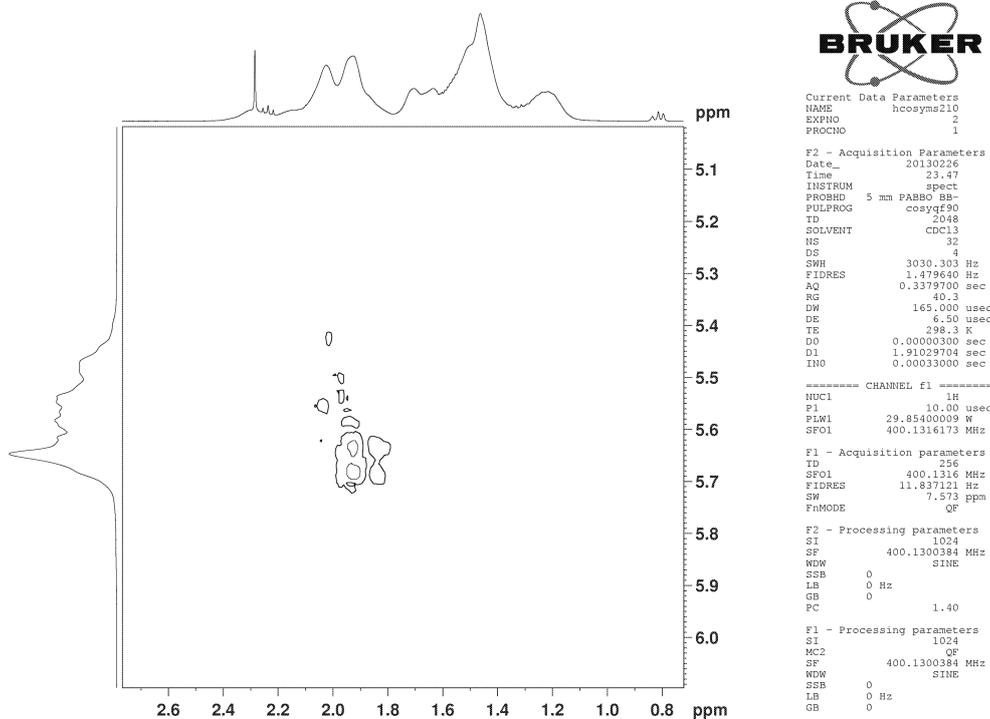


Abbildung 80. 2D-NMR Spektrum von P2 (H-H COSY Methode). Die allylischen Protonen, welche mit den olefinischen Protonen koppeln, sind bei $\delta = 2.1-1.8$ ppm zu sehen, die CH_2 -Gruppen bei $\delta = 1.8-1.1$ ppm. Die Bestimmung der 1,2/1,4-Konnektivität kann via Integration der entsprechenden Signalbereiche erzielt werden.

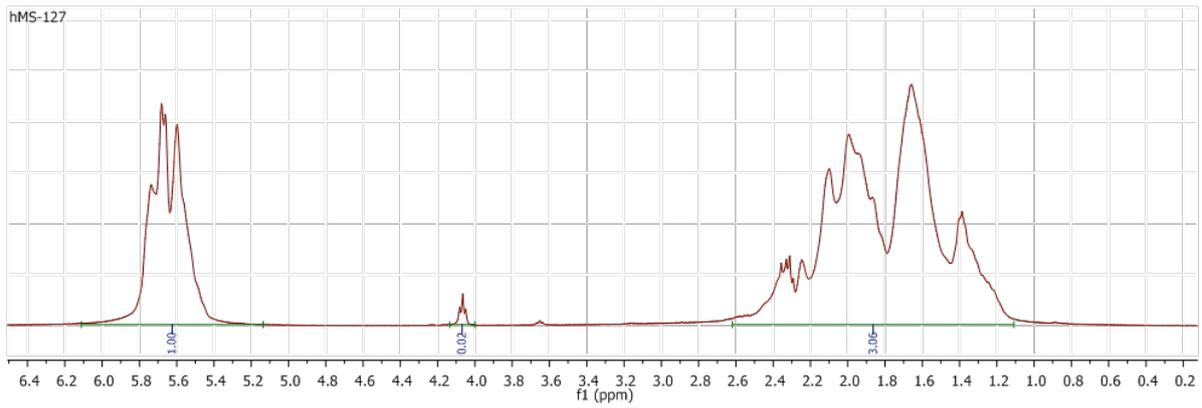


Abbildung 81. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von P1 ($M_n = 11\,000\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.6$).

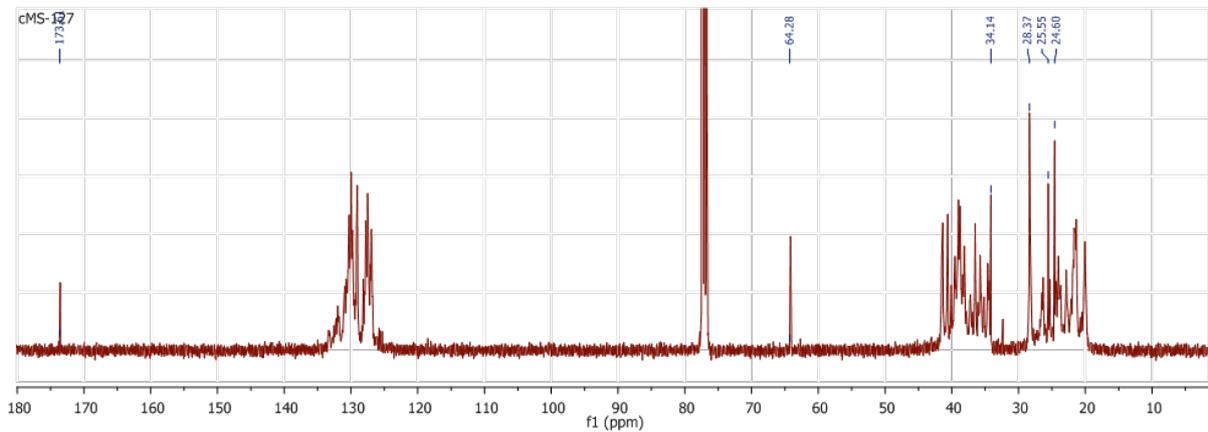
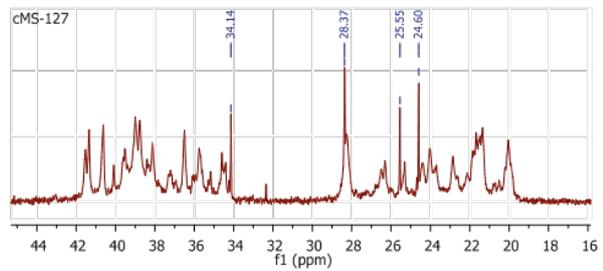


Abbildung 82. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von P1. Die Signale bei $\delta = 129.9, 128.2, 125.3, 21.4\text{ ppm}$ sind den Restmengen an Toluol zuzuschreiben.

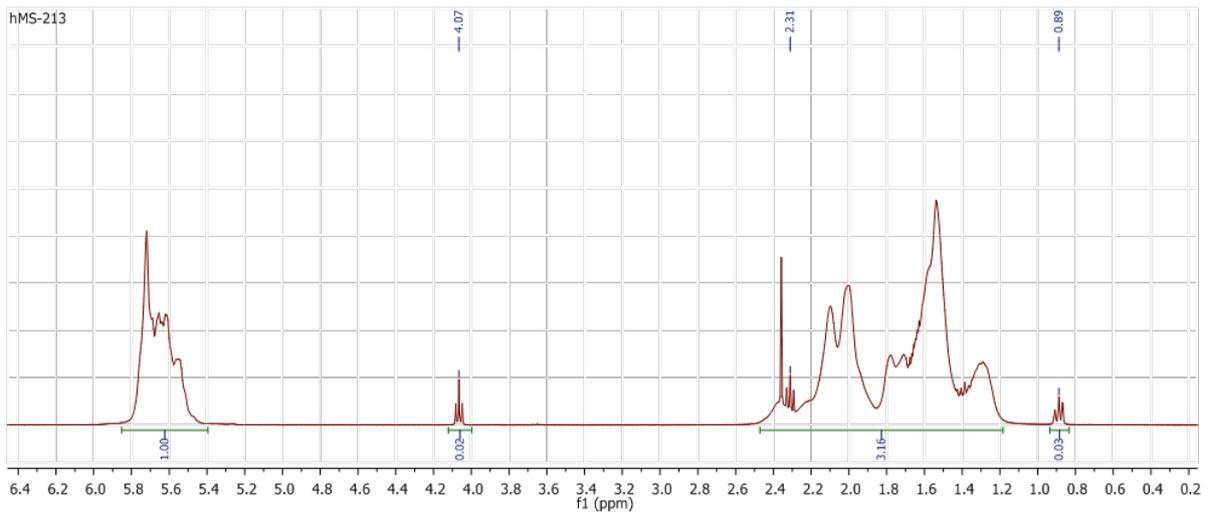


Abbildung 83. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von P2 ($M_n = 17\,000\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.6$).

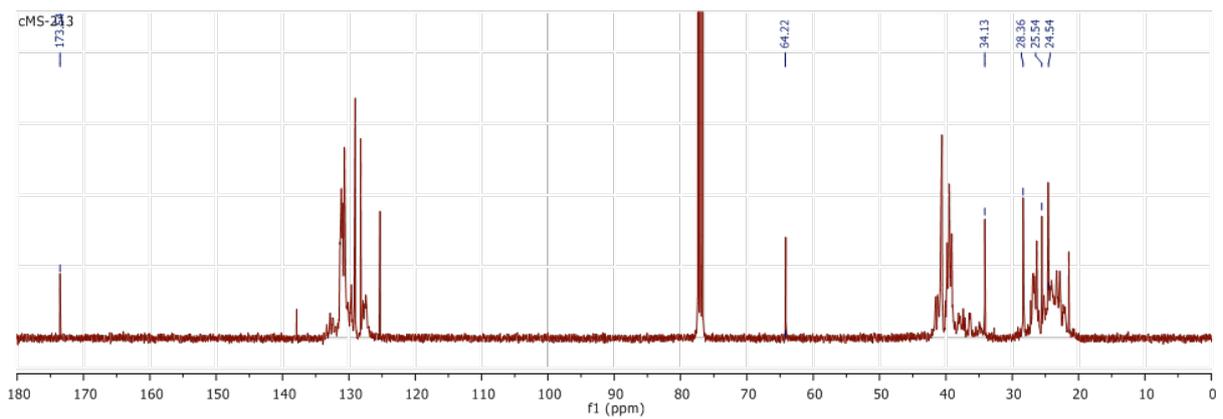
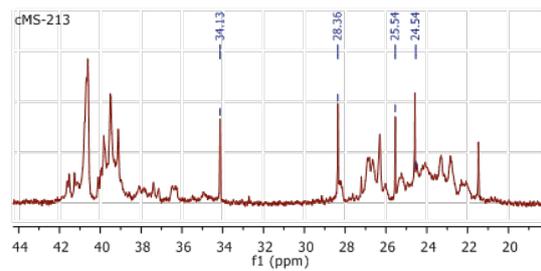


Abbildung 84. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von P2. Die Signale bei $\delta = 137.9, 129.1, 128.2, 125.3, 21.5\text{ ppm}$ sind den Restmengen an Toluol zuzuschreiben.

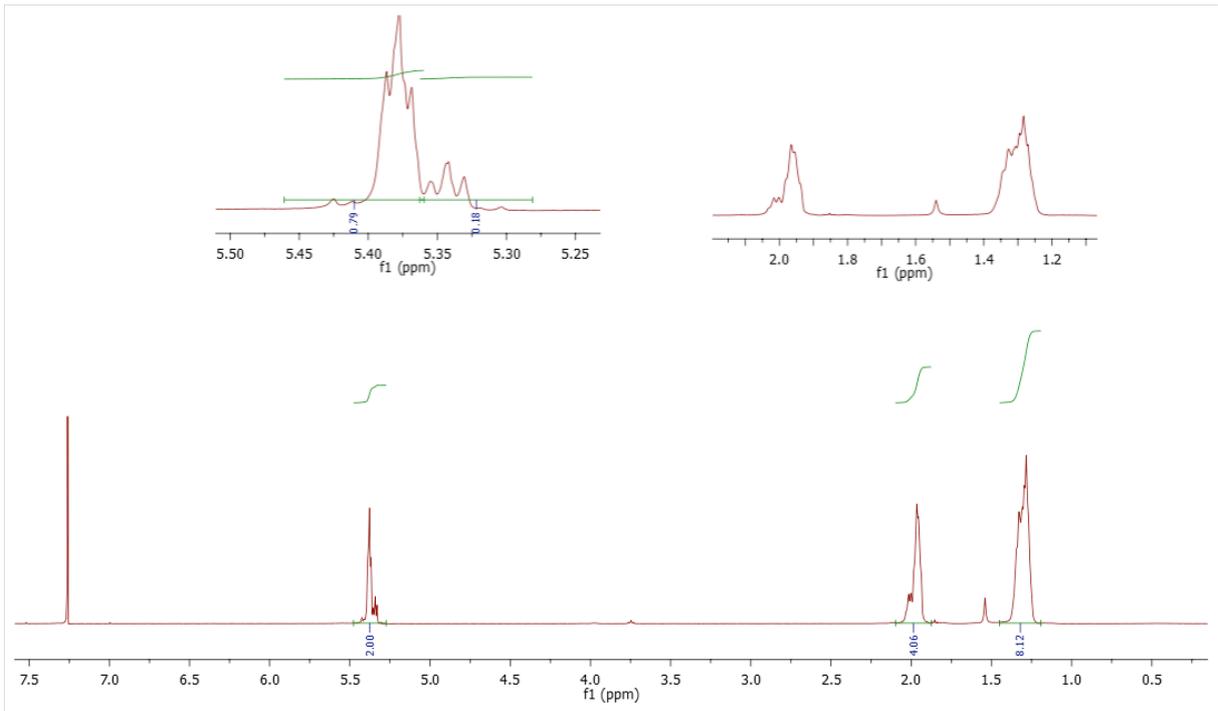


Abbildung 85. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von Polymer P3#1 ohne CTA ($M_n = 92\ 000\ \text{g/mol}$, $\text{PDI} = 2.0$).

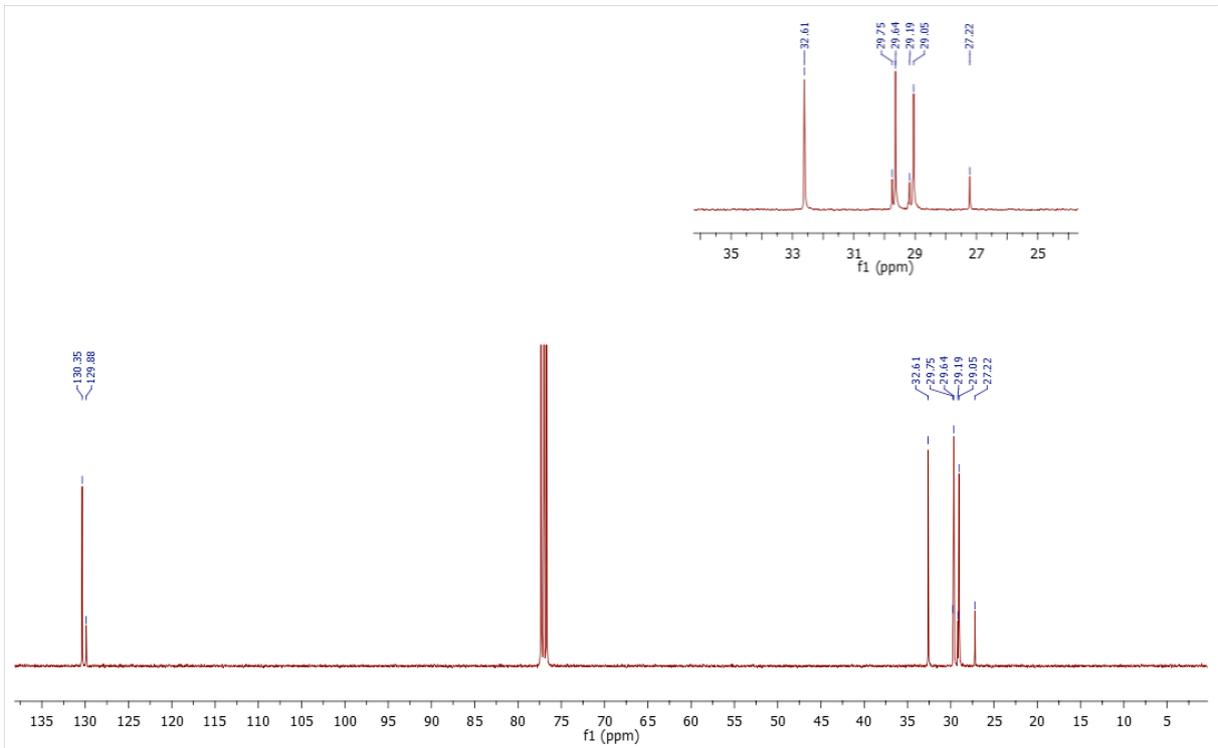


Abbildung 86. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von P3 ohne CTA#1 ($M_n = 92\ 000\ \text{g/mol}$, $\text{PDI} = 2.0$).

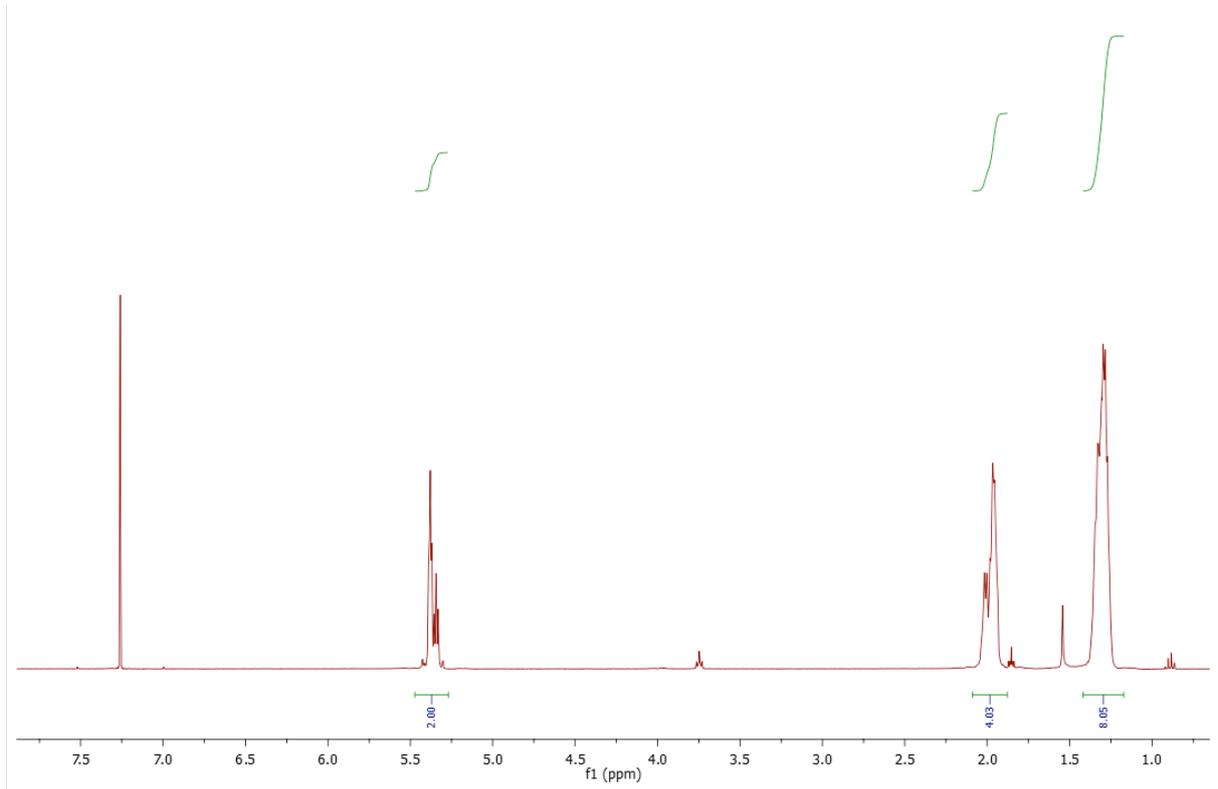


Abbildung 87. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von P3#2 mit CTA ($M_n = 90\,000$ g/mol, PDI = 1.9). Die Signale bei $\delta = 3.75$, 1.85 und 0.88 ppm sind den Restmengen an THF und Pentan zuzuschreiben.

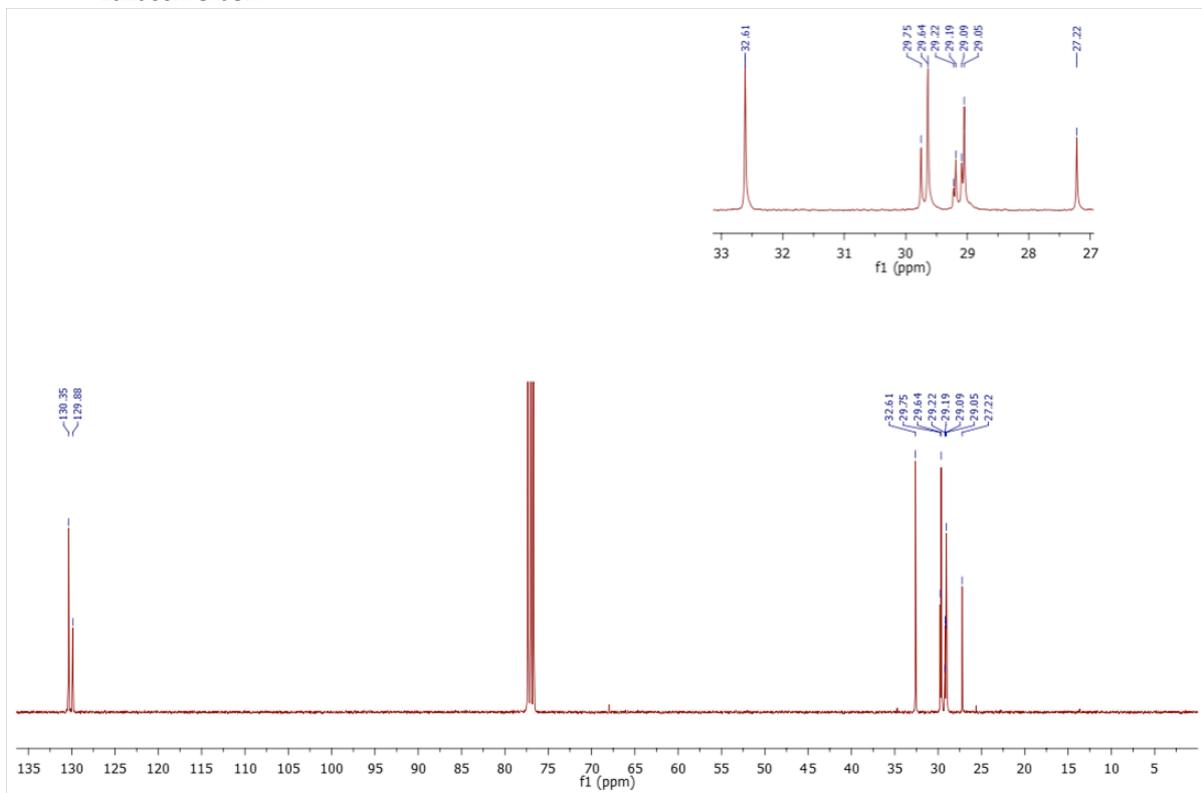


Abbildung 88. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von P3#2 mit CTA. Die Signale bei $\delta = 67.9$, 34.7, 25.5 und 13.7 ppm sind den Restmengen an THF und Pentan zuzuschreiben.

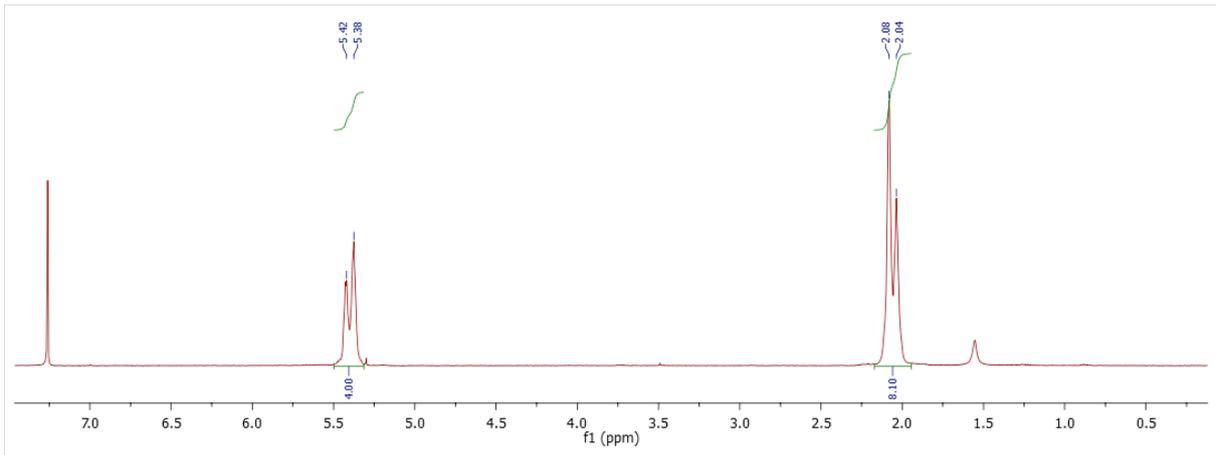


Abbildung 89. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von P4#1 ohne CTA ($M_n = 47\,000$ g/mol, PDI = 2.1).

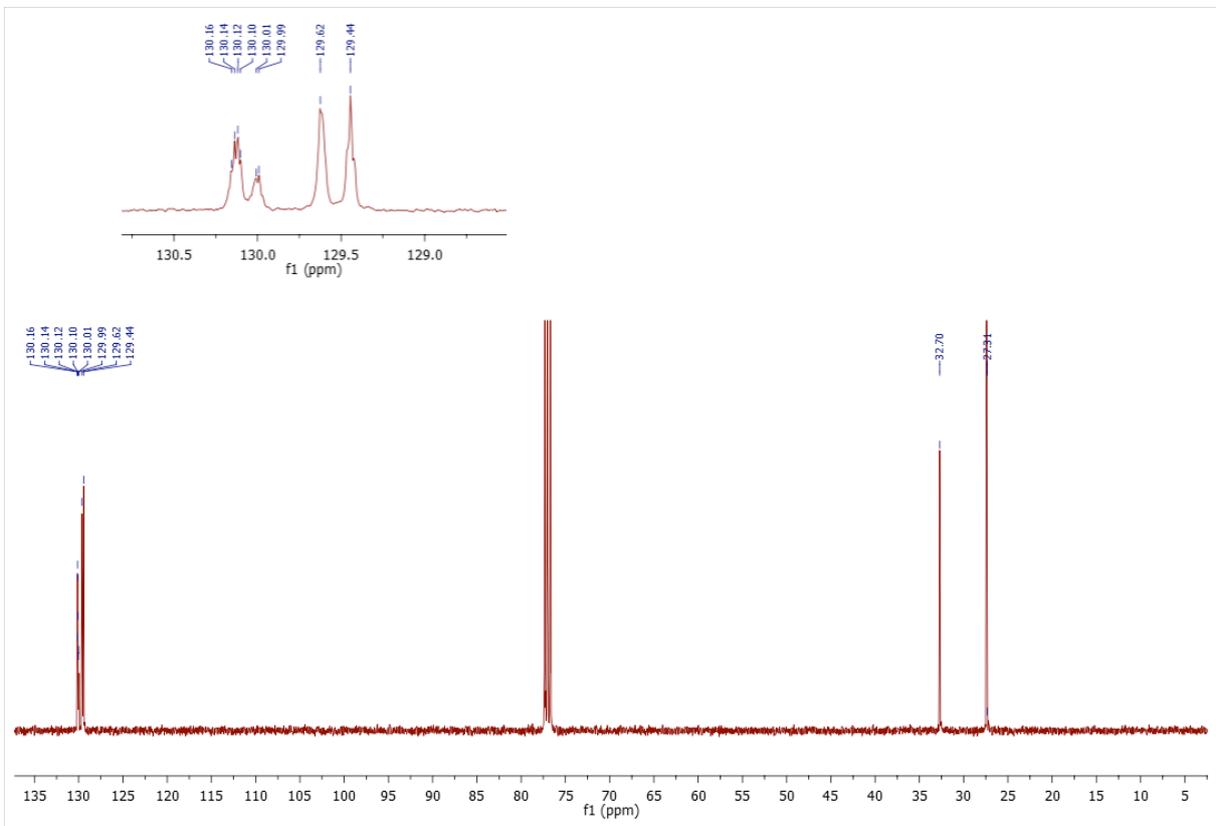


Abbildung 90. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von P4#1 ohne CTA ($M_n = 47\,000$ g/mol, PDI = 2.1).

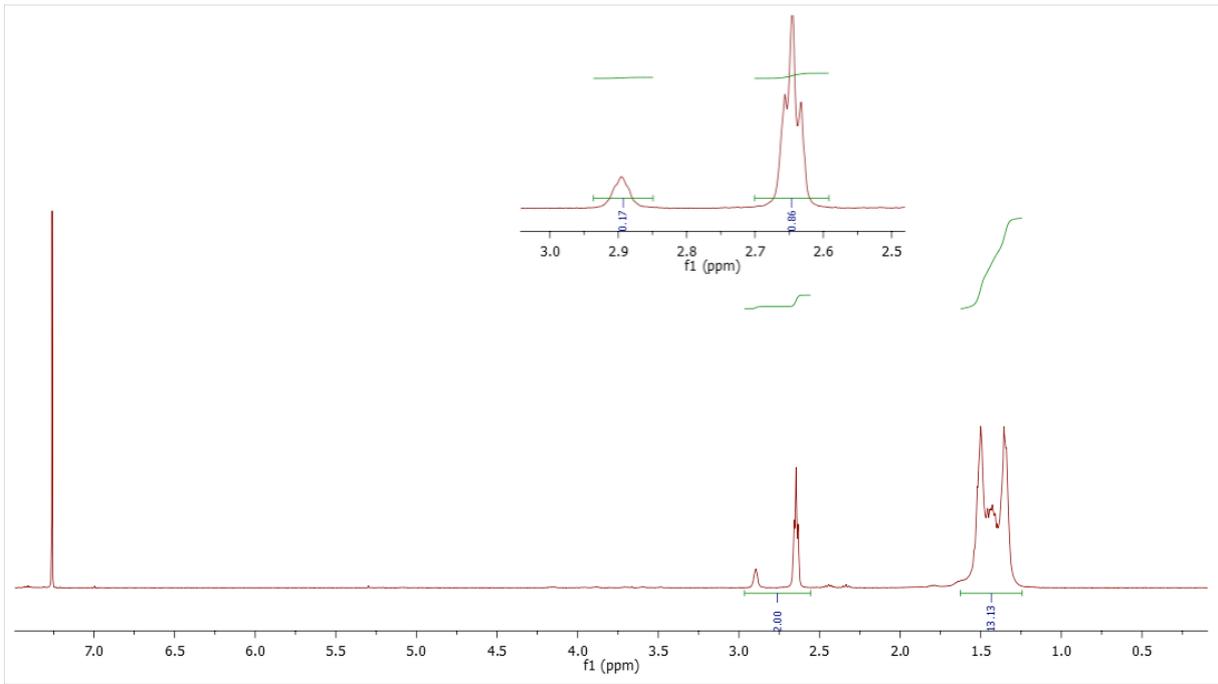


Abbildung 91. ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von Polymer EP3#1 ($M_n = 20\,000$ g/mol, PDI = 2.8).

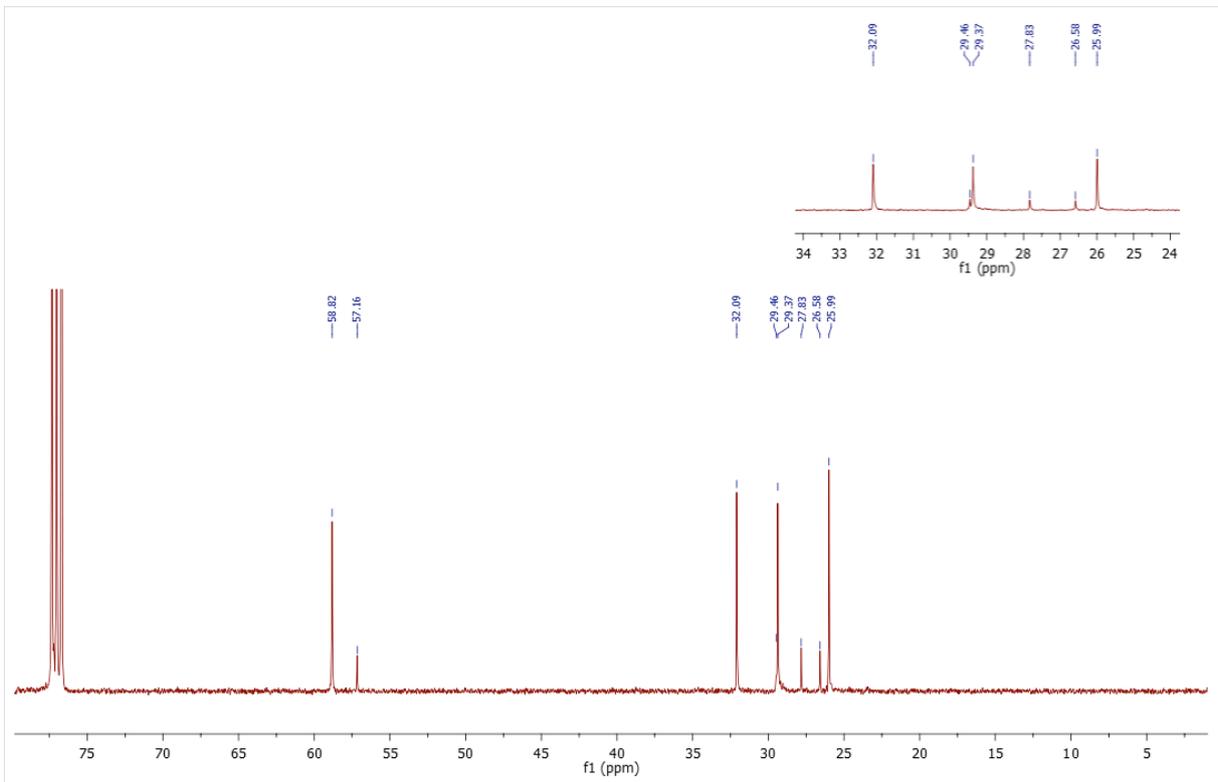


Abbildung 92. ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von EP3#1 ($M_n = 20\,000$ g/mol, PDI = 2.8).

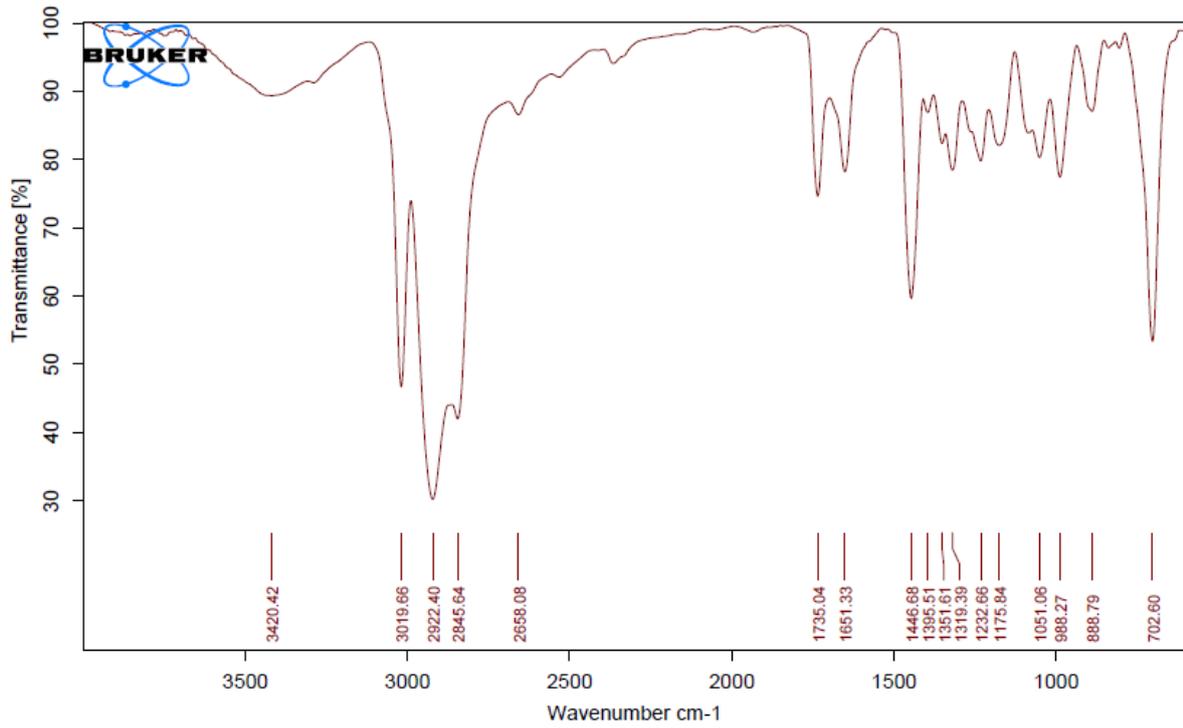


Abbildung 93. IR Spektrum von P1 (M_n = 11 000 g/mol, PDI = 1.6).

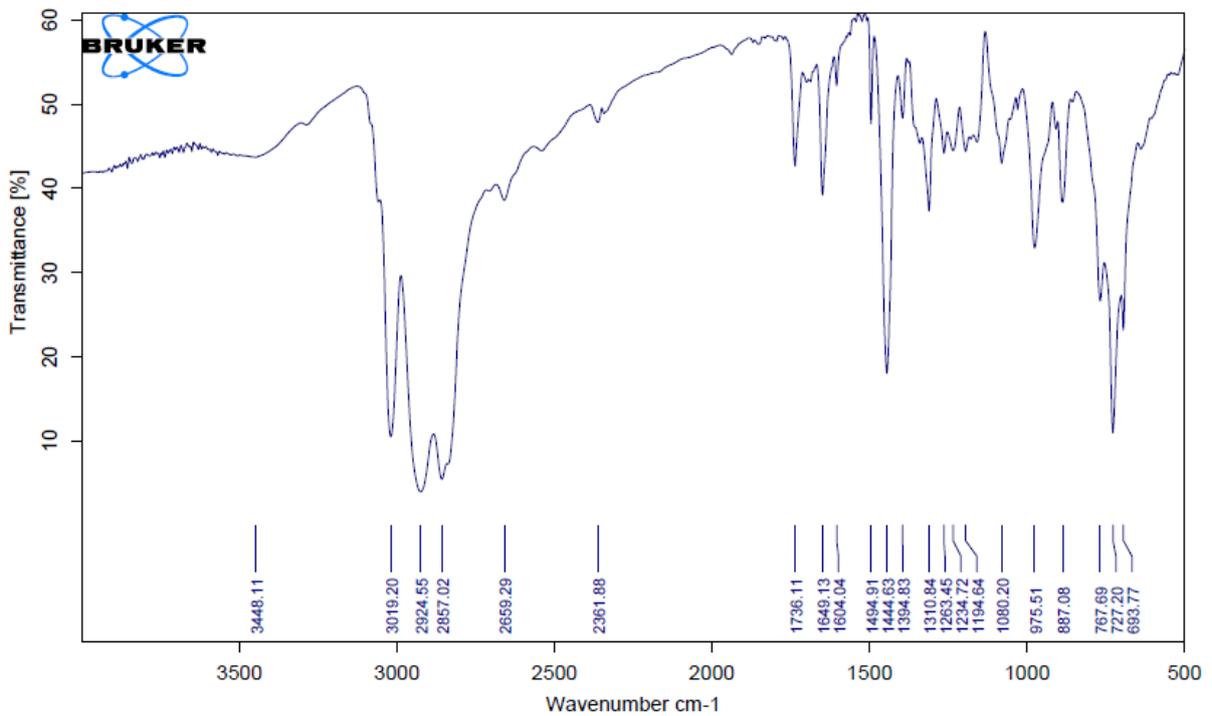


Abbildung 94. IR Spektrum von P2 (M_n = 17 000 g/mol, PDI = 1.6).

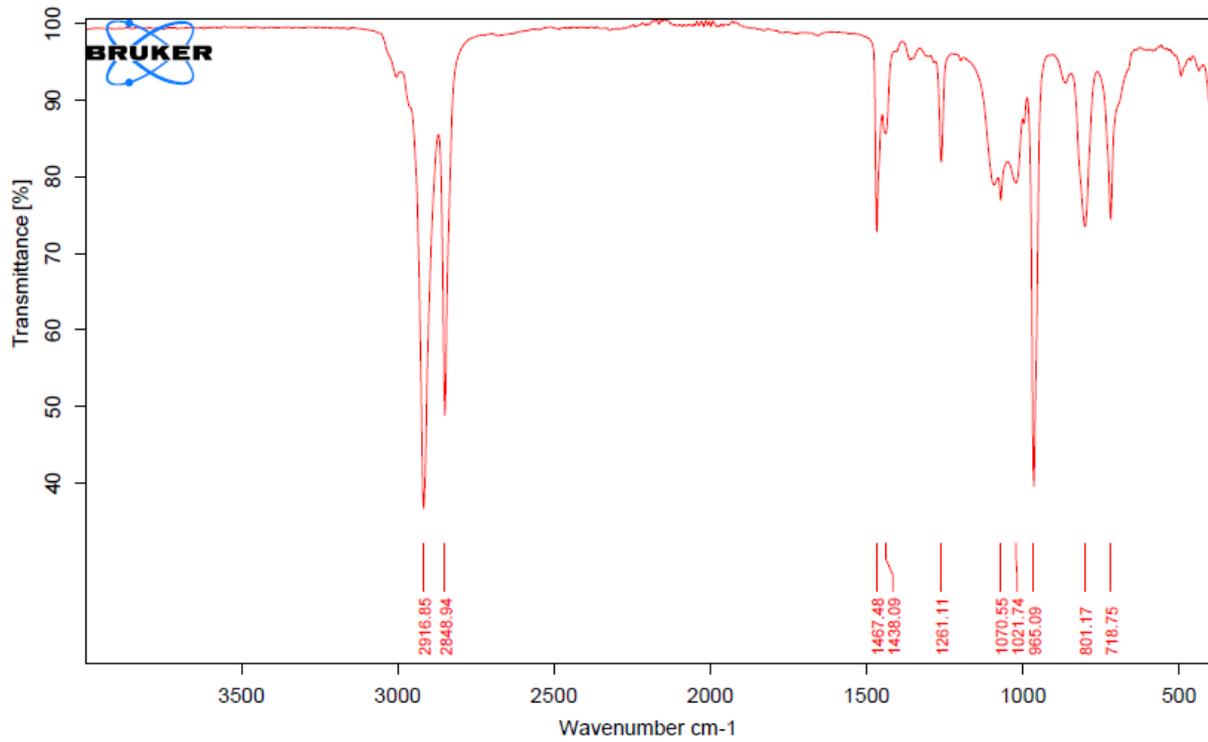


Abbildung 95. IR Spektrum von P3#1 ohne CTA ($M_n = 92\ 000\ \text{g/mol}$, PDI = 2.0).

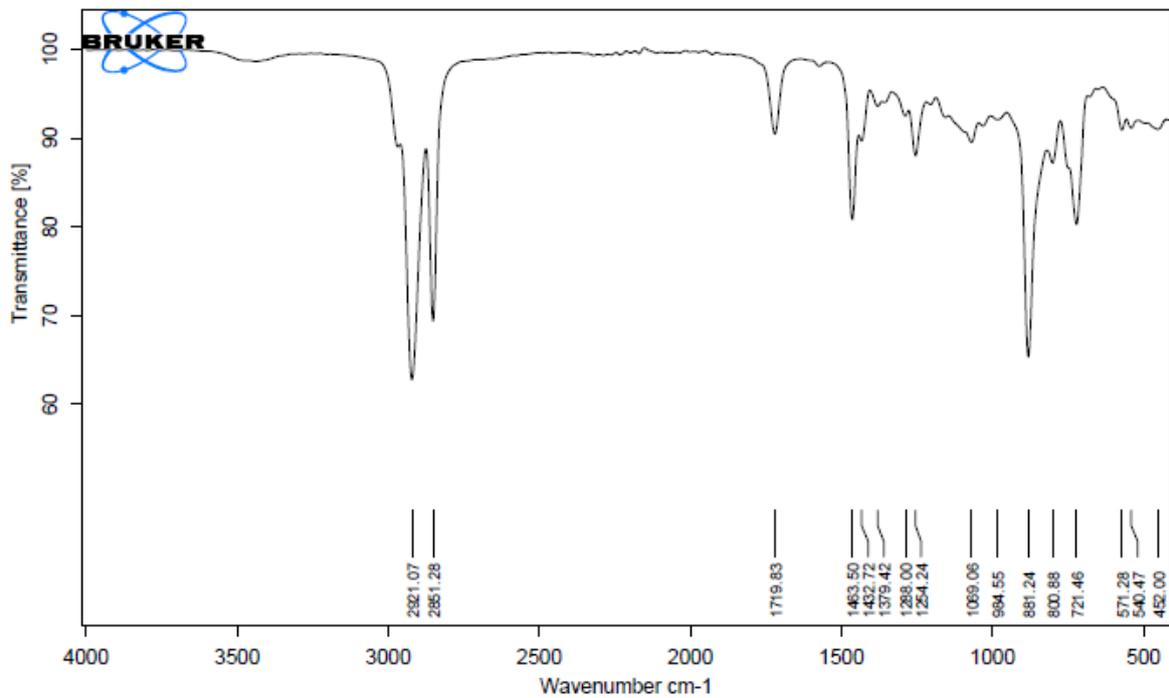


Abbildung 96. IR Spektrum von EP3#1 ($M_n = 20\ 000\ \text{g/mol}$, PDI = 2.8).

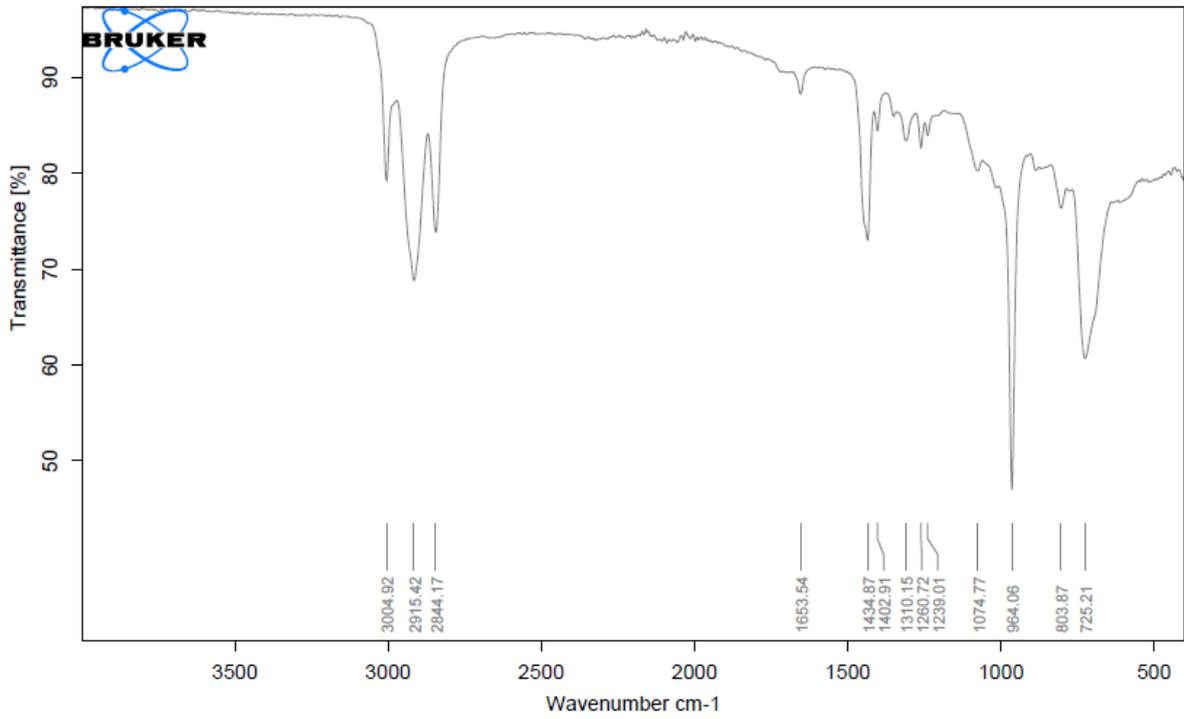


Abbildung 97. IR Spektrum von P4#1 ohne CTA ($M_n = 47\ 000\ \text{g/mol}$, $\text{PDI} = 2.1$).

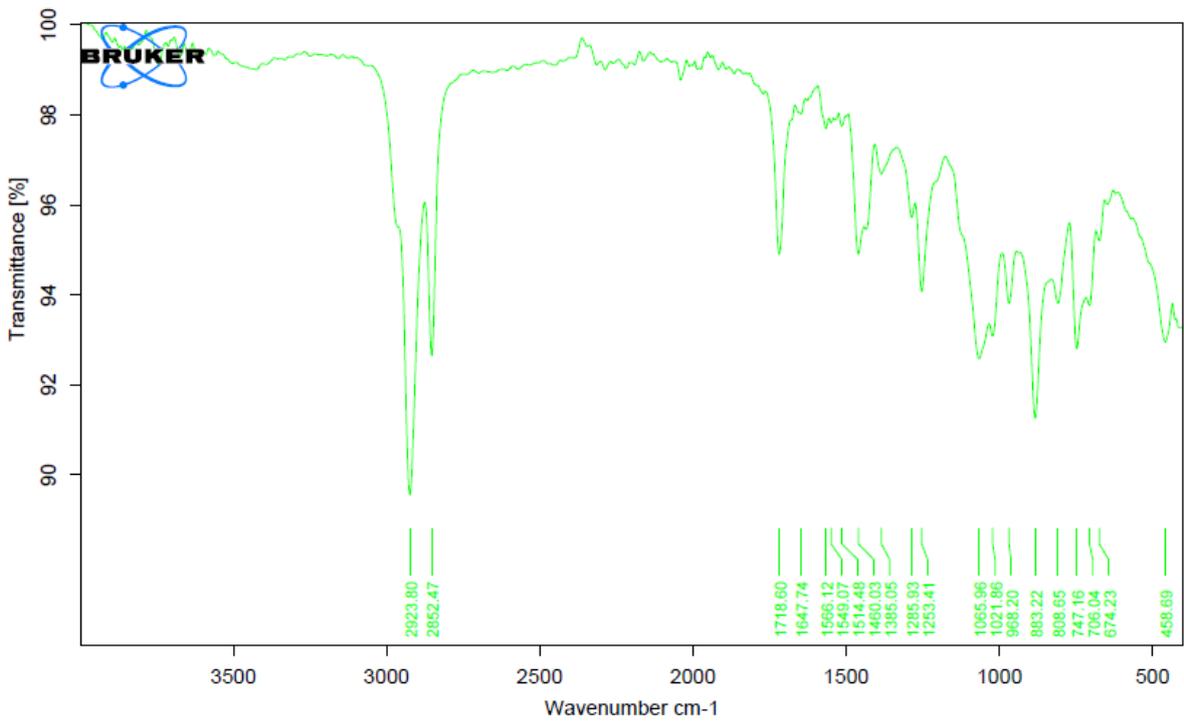


Abbildung 98. IR Spektrum von EP4#1.

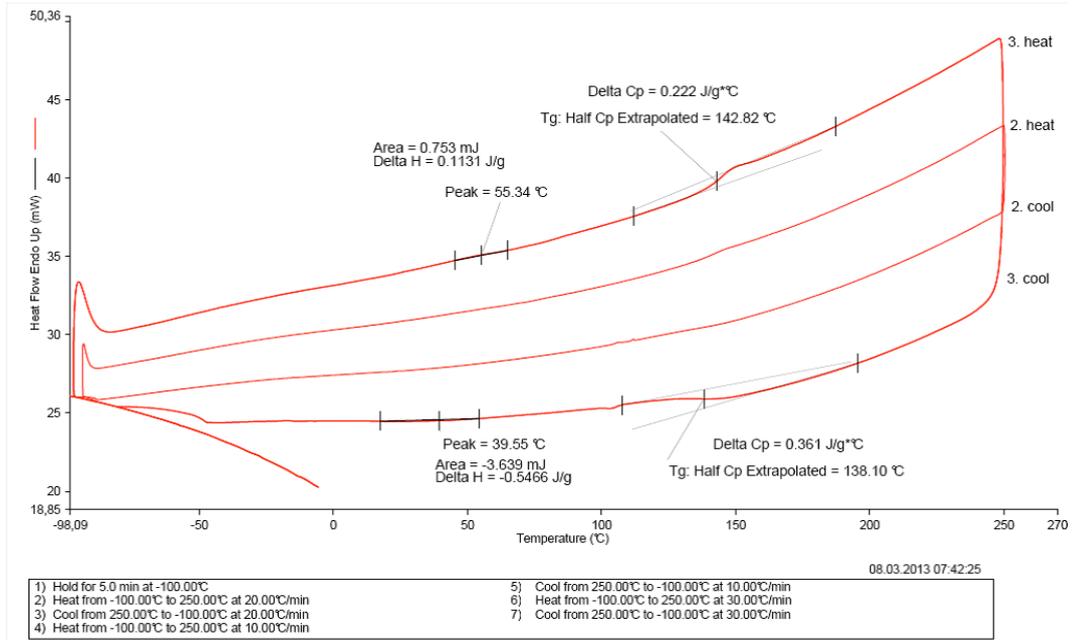


Abbildung 99. DSC Spektrum von P1 ($M_n = 11\ 000\ \text{g/mol}$, $\text{PDI} = 1.6$).

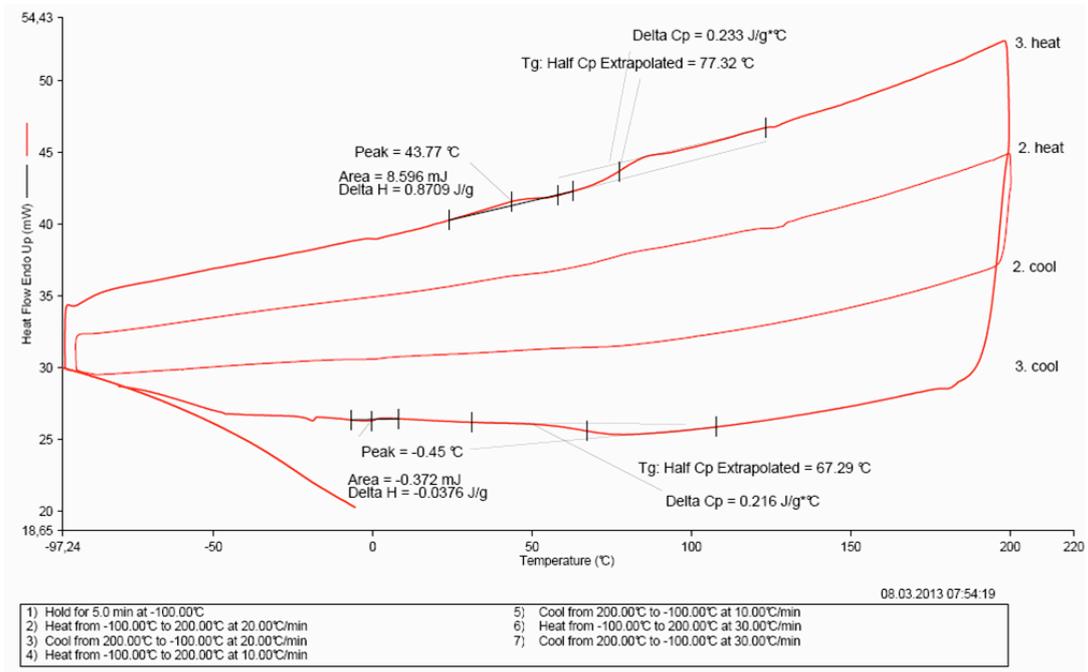
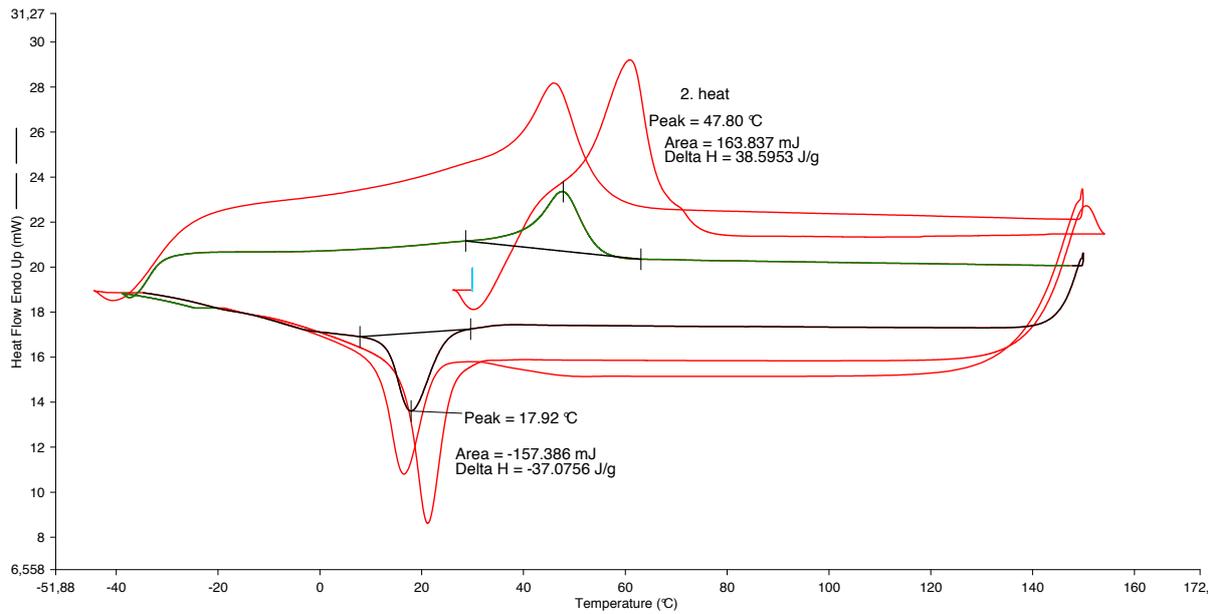


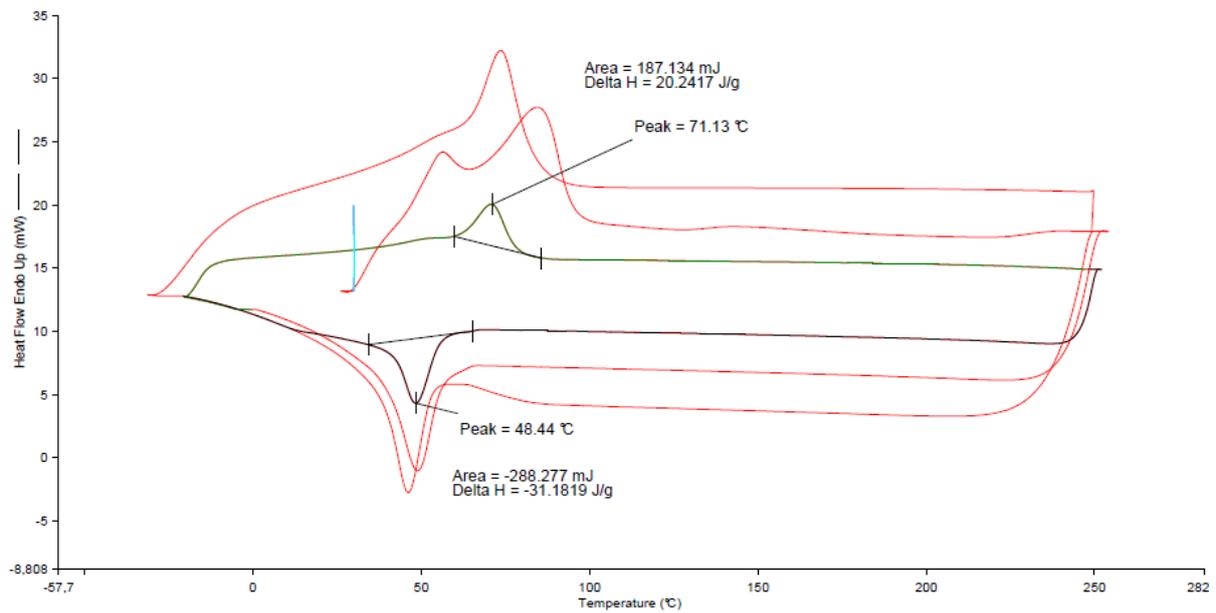
Abbildung 100. DSC Spektrum von P2 ($M_n = 17\ 000\ \text{g/mol}$, $\text{PDI} = 1.6$).



22.07.2013 15:20:11

- | | |
|--|--|
| 1) Hold for 15.0 min at 30.00°C | 5) Cool from 150.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 30.00°C to 150.00°C at 20.00°C/min | 6) Heat from -80.00°C to 150.00°C at 25.00°C/min |
| 3) Cool from 150.00°C to -80.00°C at 20.00°C/min | 7) Cool from 150.00°C to -80.00°C at 25.00°C/min |
| 4) Heat from -80.00°C to 150.00°C at 10.00°C/min | |

Abbildung 101. DSC Spektrum von P3#1 ohne CTA ($M_n = 92\,000$ g/mol, PDI = 2.0).



14.11.2013 16:34:10

- | | |
|--|--|
| 1) Hold for 5.0 min at 30.00°C | 5) Cool from 250.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 30.00°C to 250.00°C at 20.00°C/min | 6) Heat from -80.00°C to 250.00°C at 30.00°C/min |
| 3) Cool from 250.00°C to -80.00°C at 20.00°C/min | 7) Cool from 250.00°C to -80.00°C at 30.00°C/min |
| 4) Heat from -80.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min | |

Abbildung 102. DSC Spektrum von EP3#1 ($M_n = 20\,000$ g/mol, PDI = 2.8).

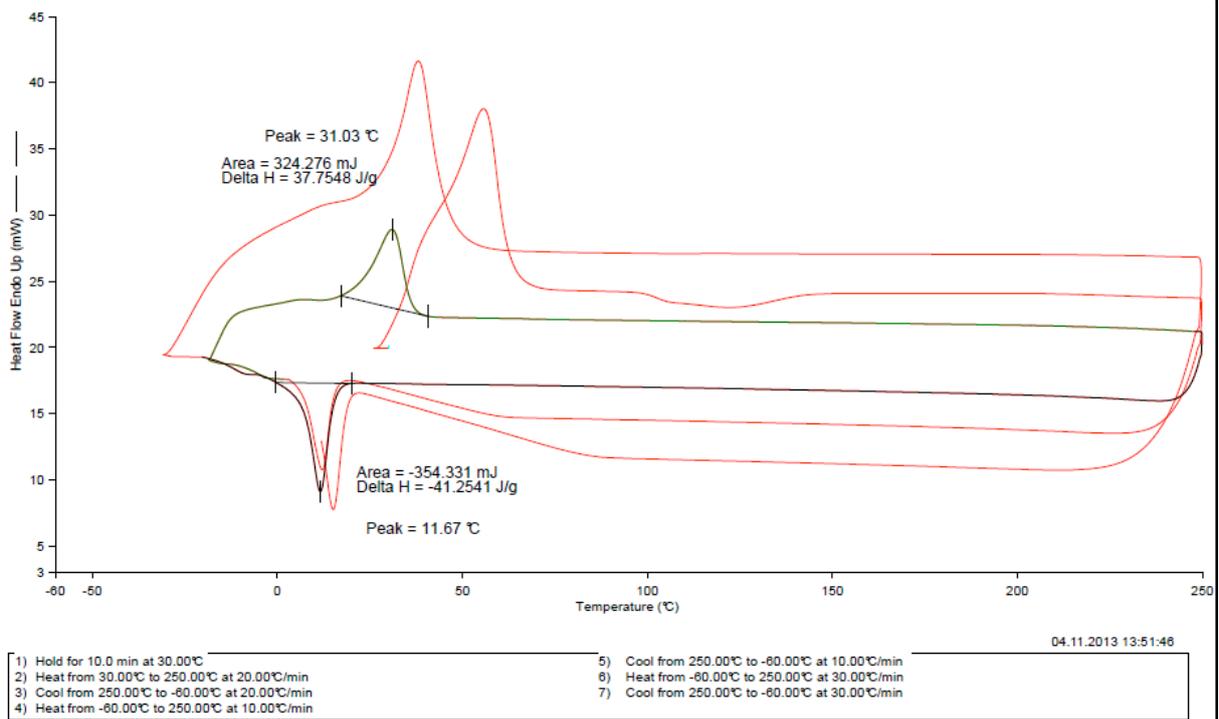


Abbildung 103. DSC Spektrum von P3#2 mit CTA mit $M_n = 90\,000$ g/mol, PDI = 1.9.

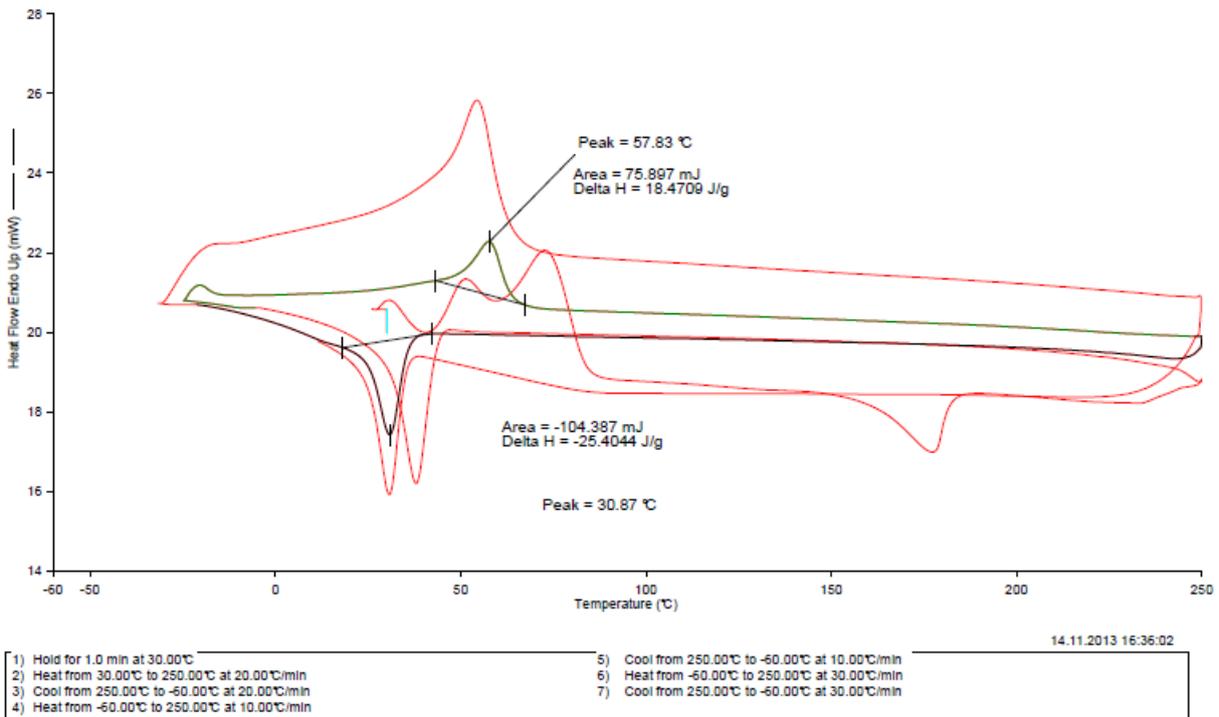


Abbildung 104. DSC Spektrum von Polymer EP3#2.

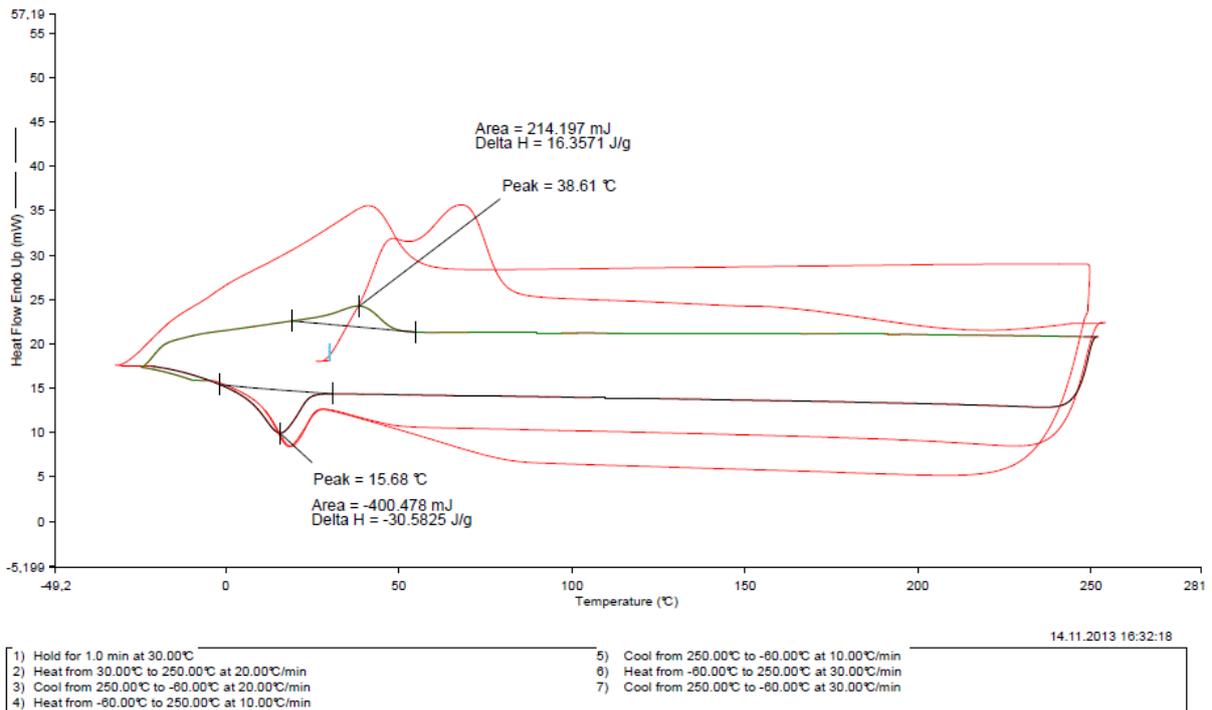


Abbildung 105. DSC Spektrum von Polymer EP3#3 mit $M_n = 20\,000$ g/mol, PDI = 1.7.

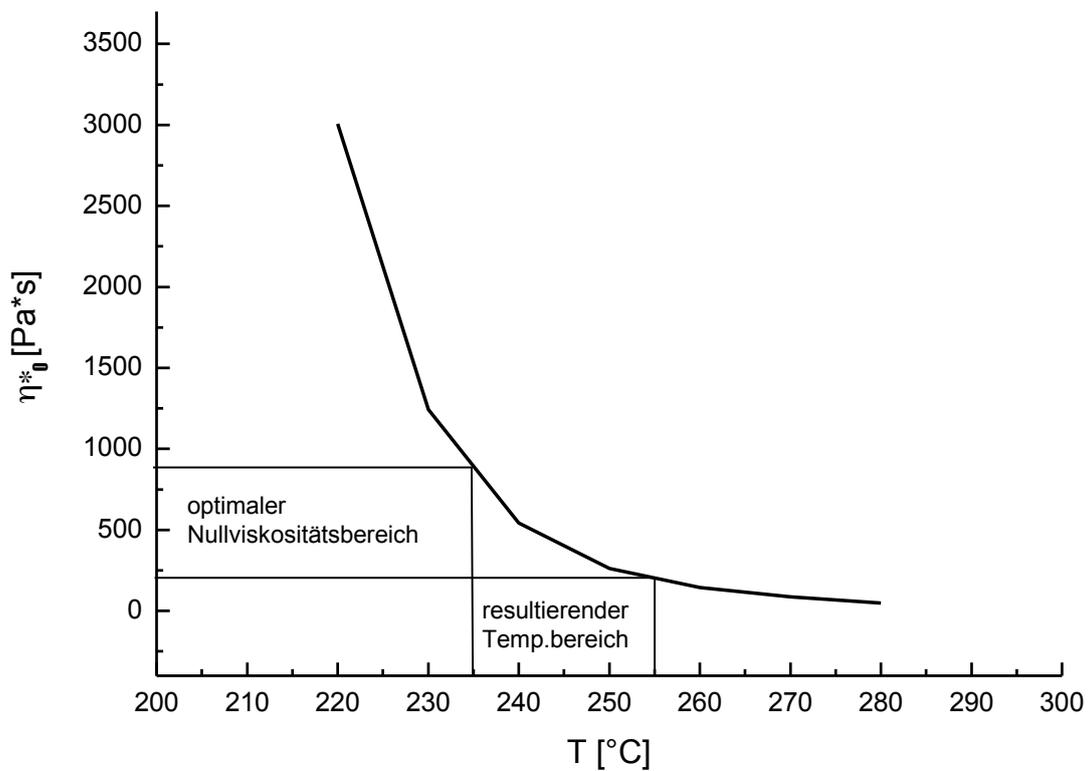


Abbildung 106. Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität η^*_0 für P1 zur Ermittlung der optimalen Spinnentemperatur.

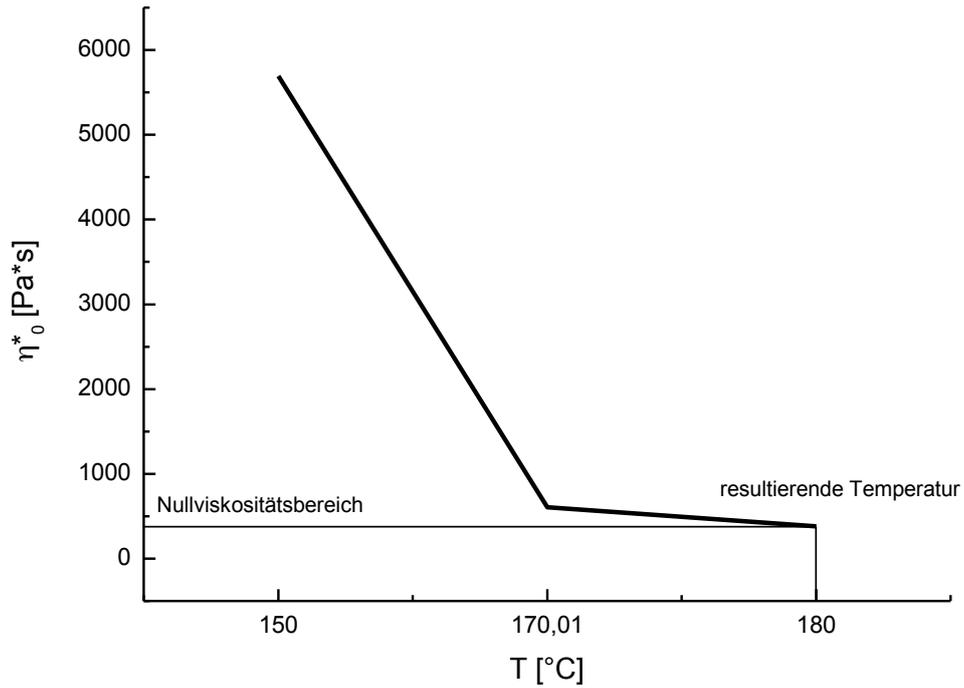


Abbildung 107. Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität η^*_0 für P2 zur Ermittlung der optimalen Spinnntemperatur.

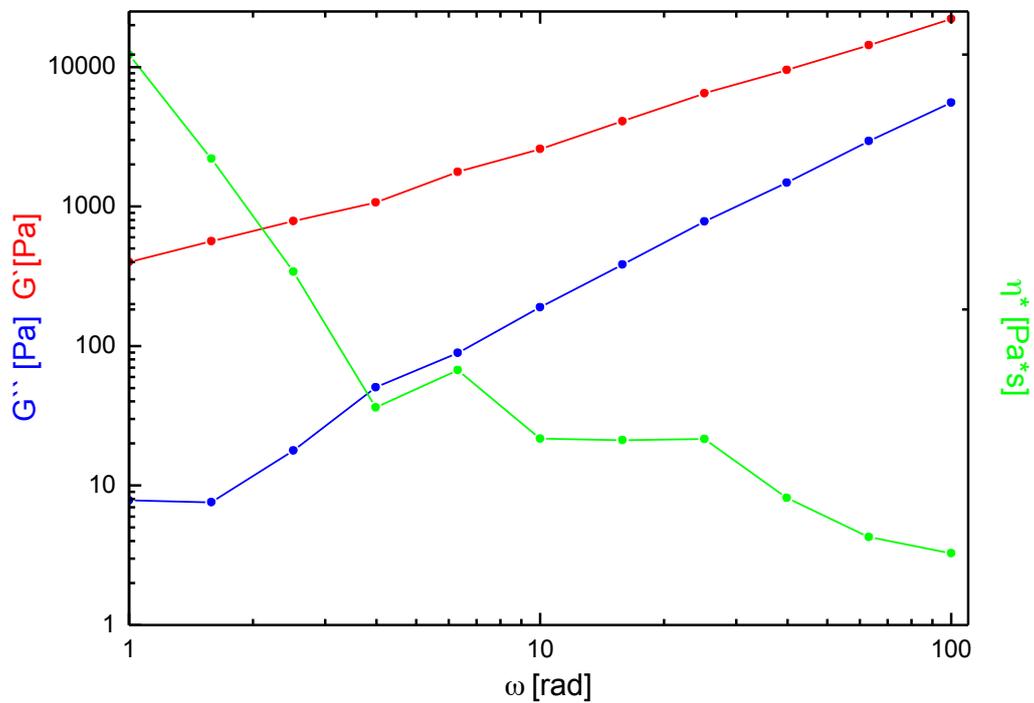


Abbildung 108. Frequenz-Sweep-Messung bei 280 °C des Block Copolymers Poly(1,3-cyclohexadien)-*b*-poly(ε-caprolacton) bestehend aus 20 % Anteil ε-Caprolacton.

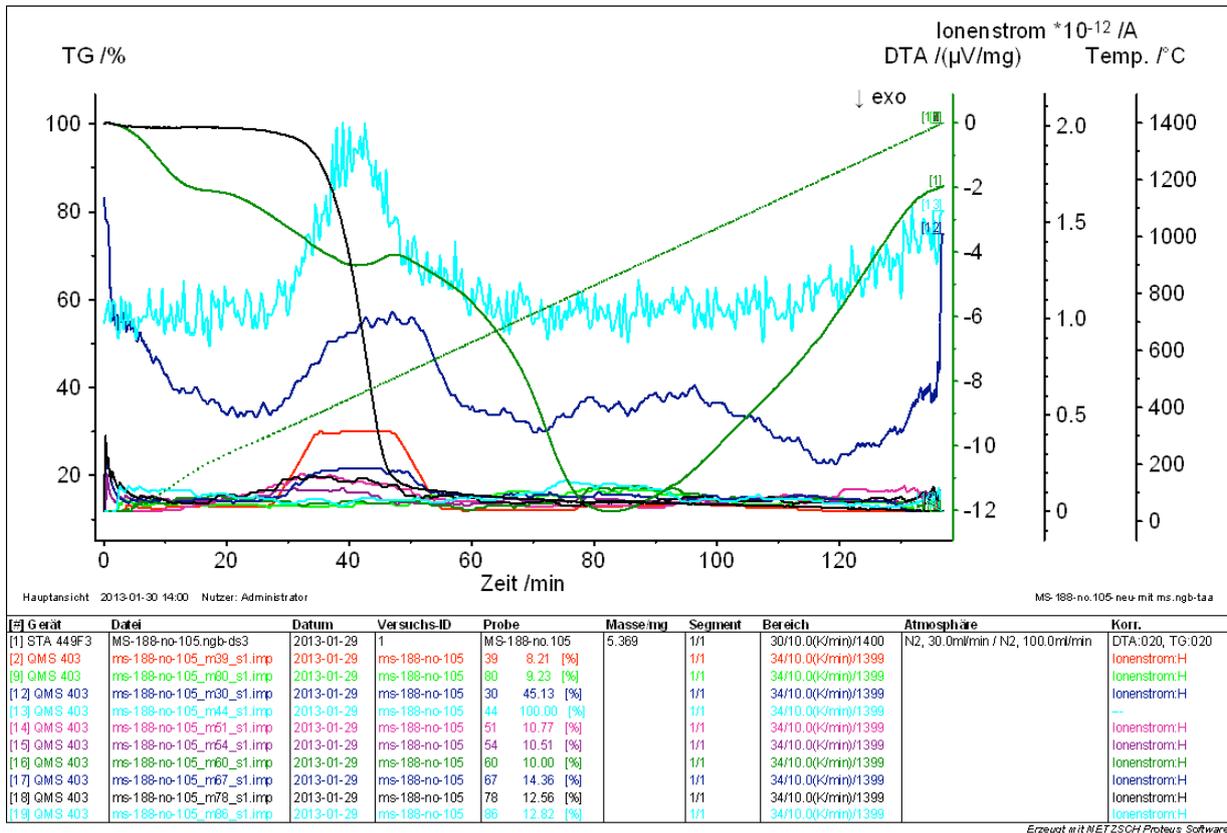


Abbildung 109. Spektrum der oxidierten Faser f-P1 nach einer Messung mit einem STA/MS-Gerät (Simultane thermische Analyse mit Massenspektrometrie-Kopplung). Dabei wurden die Fasern von 30-1400 °C bei 10 °C/Min erhitzt und die resultierenden Massen bei Abbrand detektiert. Die Zuordnung der detektierten Massen entspricht verschiedenen sauerstoffhaltigen Fragmenten $C_xH_yO_z$ und Kohlenwasserstoffen C_xH_y .

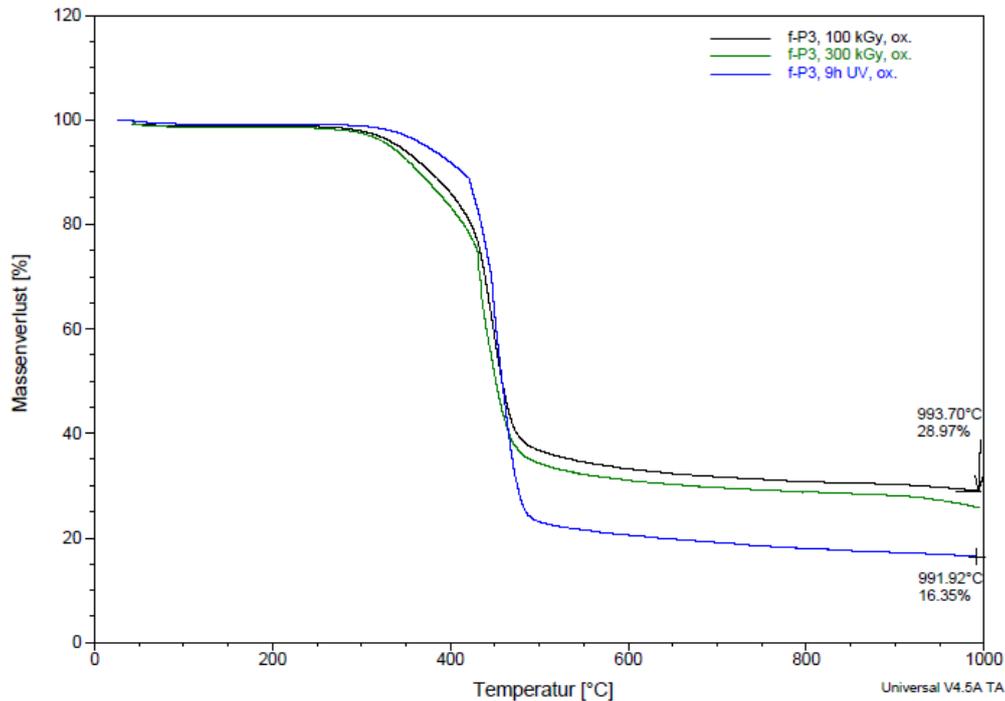


Abbildung 110. TGA-Messkurven der Fasern f-P3, Stabilisierungsmethode B im Vergleich zur Stabilisierungsmethode C.

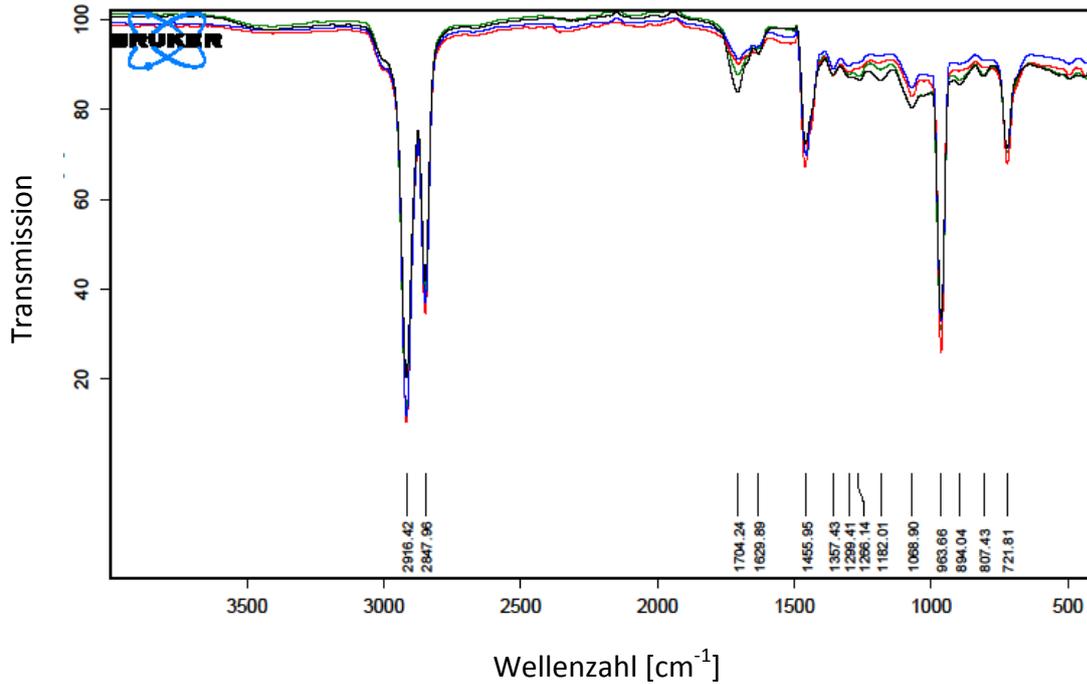
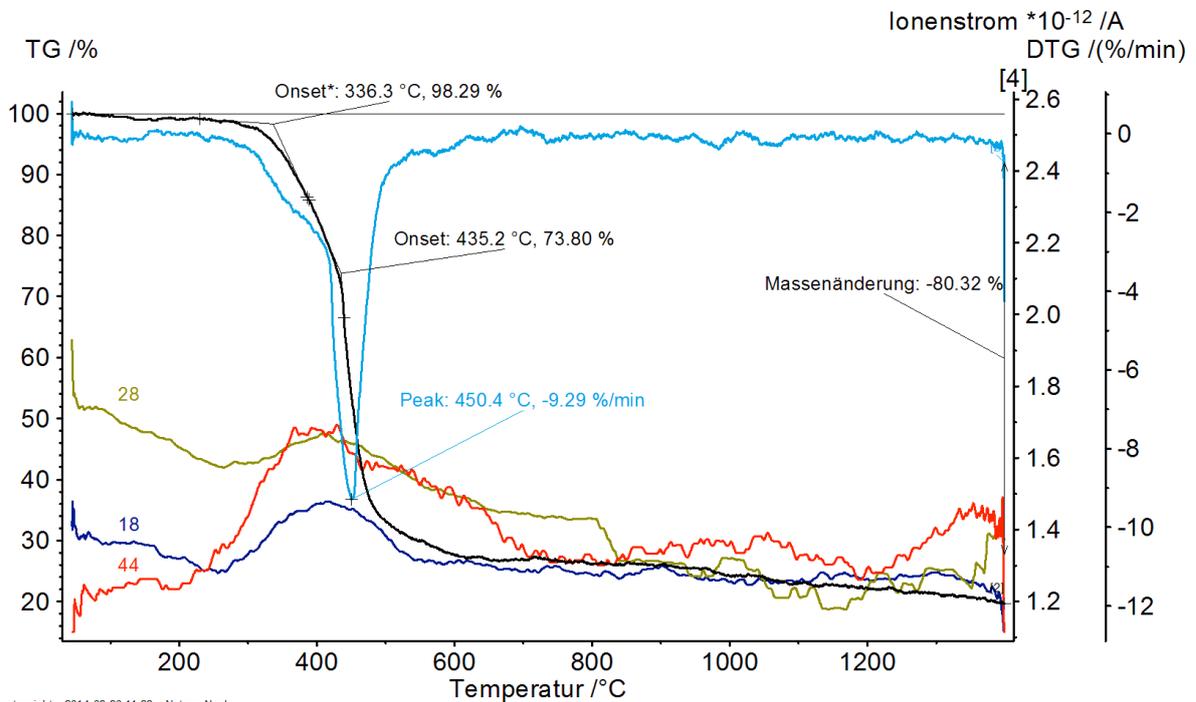


Abbildung 111. IR-Spektrum der Fasern f-P3, unbehandelt und mit verschiedenen Dosen bestrahlt. --- unbehandelt, --- 100 kGy, --- 200 kGy, --- 300 kGy.



Hauptansicht 2014-02-26 11:22 Nutzer: Nach

Abbildung 112. Spektrum der bei 300 kGy bestrahlten und oxidierten Faser f-P3 nach einer Messung mit einem STA/MS-Gerät (Simultane thermische Analyse mit Massenspektrometrie-Kopplung). Dabei wurden die Fasern von 30-1400 °C bei 10 °C/Min erhitzt und die resultierenden Massen bei Abbrand detektiert. Aufgrund der zu geringen Signalintensitäten konnte keine Zuordnung aller Zersetzungsprodukte stattfinden.

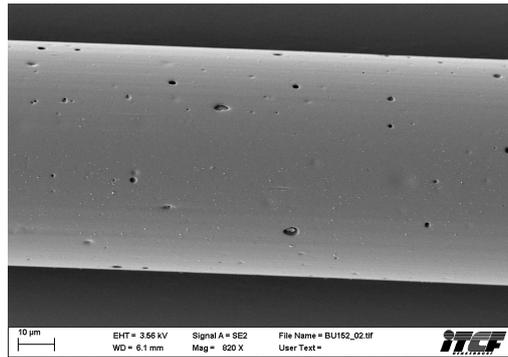


Abbildung 113. REM-Aufnahme der Carbonfaser von Präkursorfaser f-P1. Diese wurde bei 340°C oxidiert, was zu einer verminderten Qualität der resultierenden Carbonfaser führte.

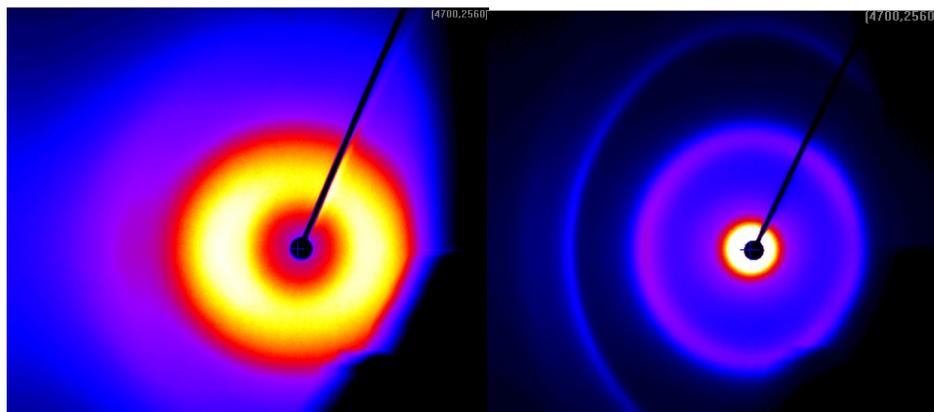


Abbildung 114. 2D-Beugungsbild der unbehandelten Präkursorfaser f-P1 (links) und der Carbonfaser aus f-P1 (ox., 1400 °C) (rechts). (Messbedingungen: 0.8 Kollimator, $\Omega = 20\text{-}30^\circ$ Oszillation, Faserhalter, 30 min).

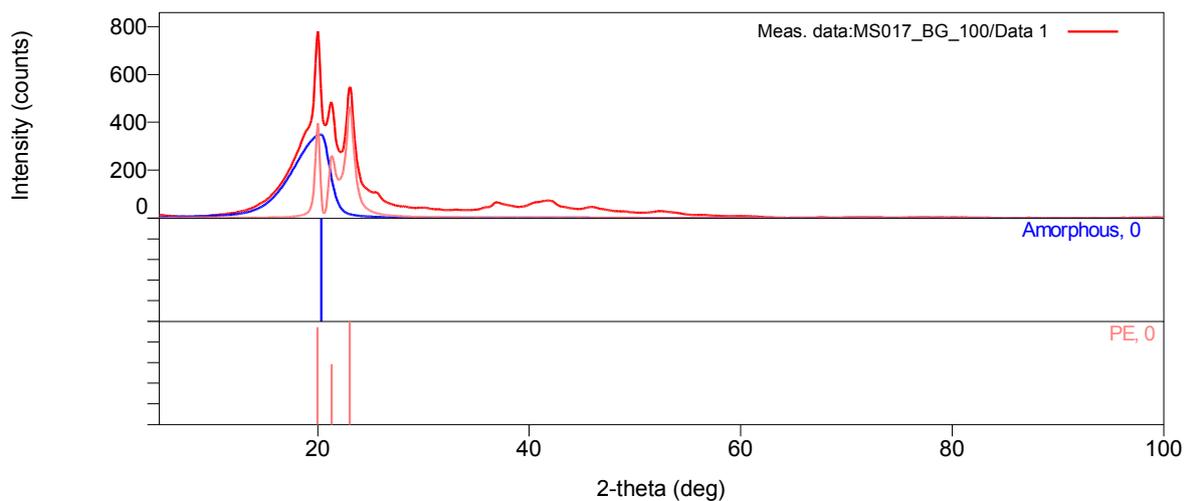


Abbildung 115. Profil zur Berechnung der Kristallinität der Fasern f-P3. Bestimmung der amorphen und kristallinen Bereiche anhand eines Referenzwertes von Polyethylen. Reflex bei $2\theta = 20.36^\circ$ wird als der amorphe Anteil und die Reflexe bei 19.99° , 21.31° und 23.02° als die kristallinen Phasen angesehen. Berechneter Kristallinitätsgrad: 63%.

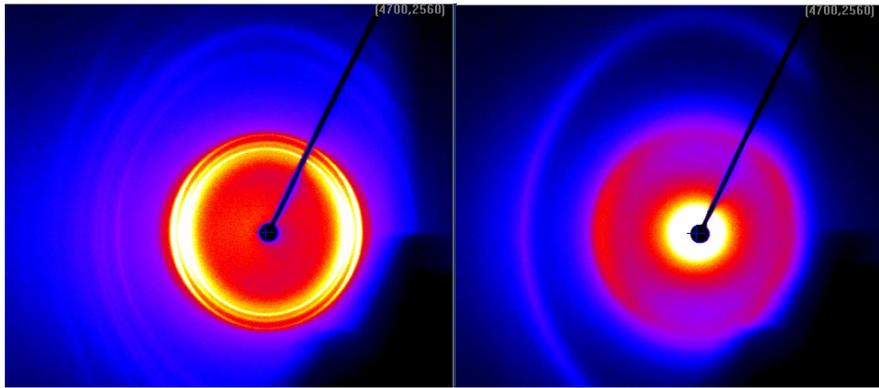


Abbildung 116. 2D-Beugungsbild der unbehandelten Präkursorfaser f-P3 (links) und der Carbonfaser aus f-P3 (300 kGy, ox., 1400 °C) (rechts). (Messbedingungen: 0.8 Kollimator, $\Omega=20\text{-}30^\circ$ Oszillation, Faserhalter, 30 min).

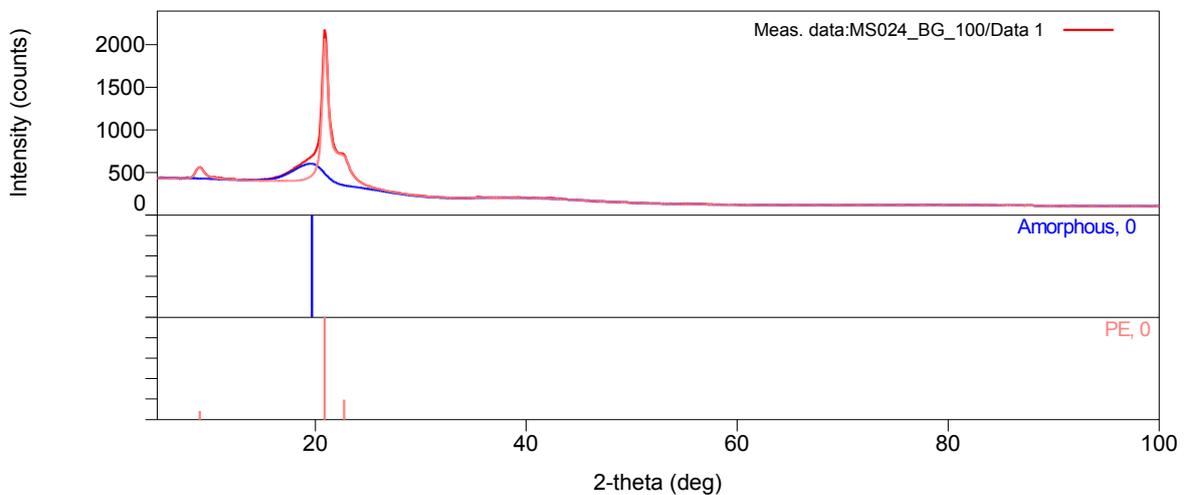


Abbildung 117. Profil zur Berechnung der Kristallinität der Fasern f-EP3. Bestimmung der amorphen und kristallinen Bereiche anhand eines Referenzwertes von Polyethylen. Reflex bei $2\theta = 20.4^\circ$ wird als der amorphe Anteil und die Reflexe bei 20.9° und 22.7° als die kristallinen Phasen angesehen. Berechneter Kristallinitätsgrad: 74%.

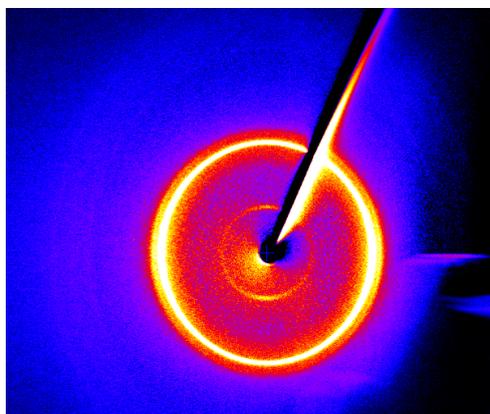


Abbildung 118. 2D-Beugungsbild der unbehandelten Präkursorfaser f-EP3. (Messbedingungen: 0.8 Kollimator, $\Omega=20\text{-}30^\circ$ Oszillation, Faserhalter, 15 h).

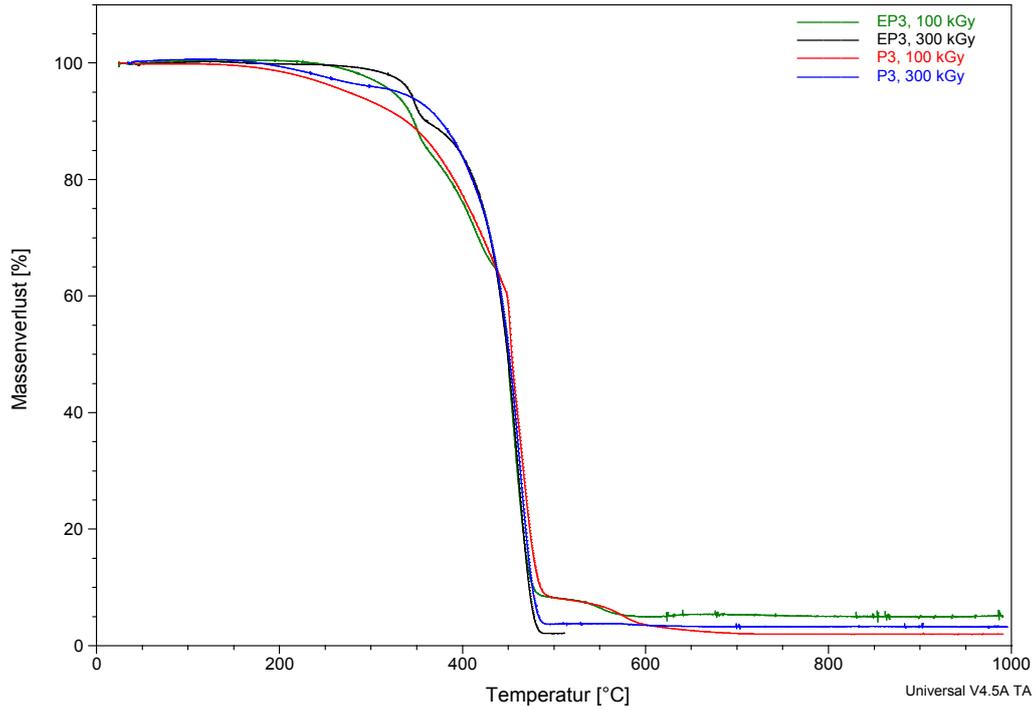


Abbildung 119. TGA-Kurve an f-EP3 im Vergleich zu f-P3 im bestrahlten Zustand.

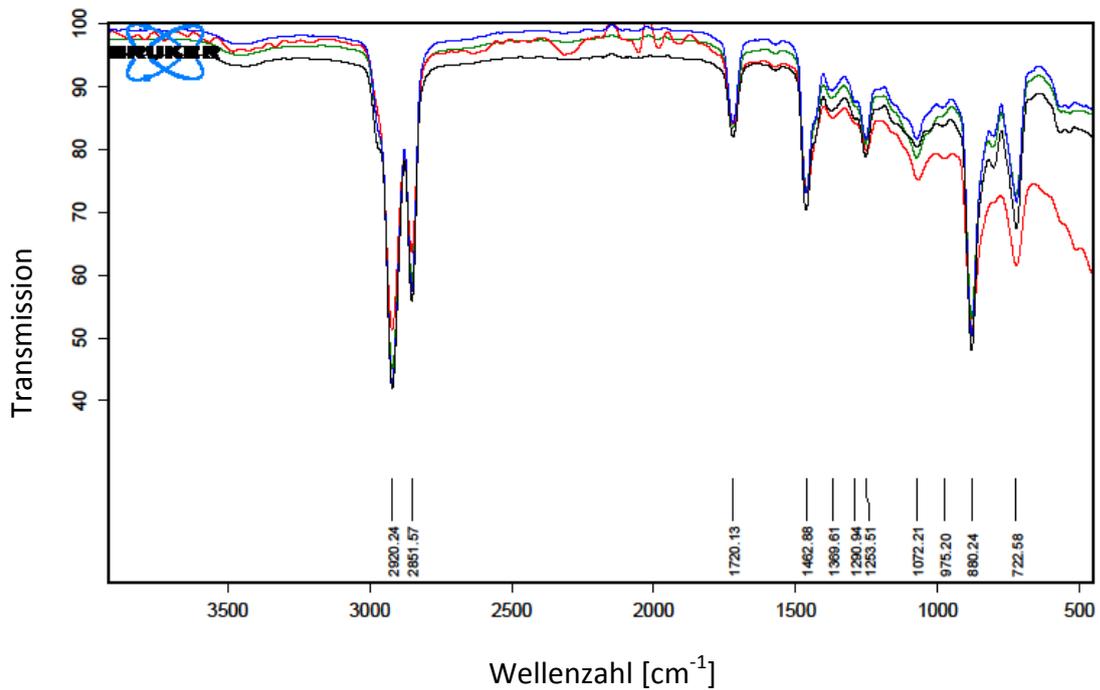


Abbildung 120. IR-Spektrum der Fasern f-EP3, unbehandelt und bestrahlt. --- unbehandelt, --- 100 kGy, --- 200 kGy, --- 300 kGy.

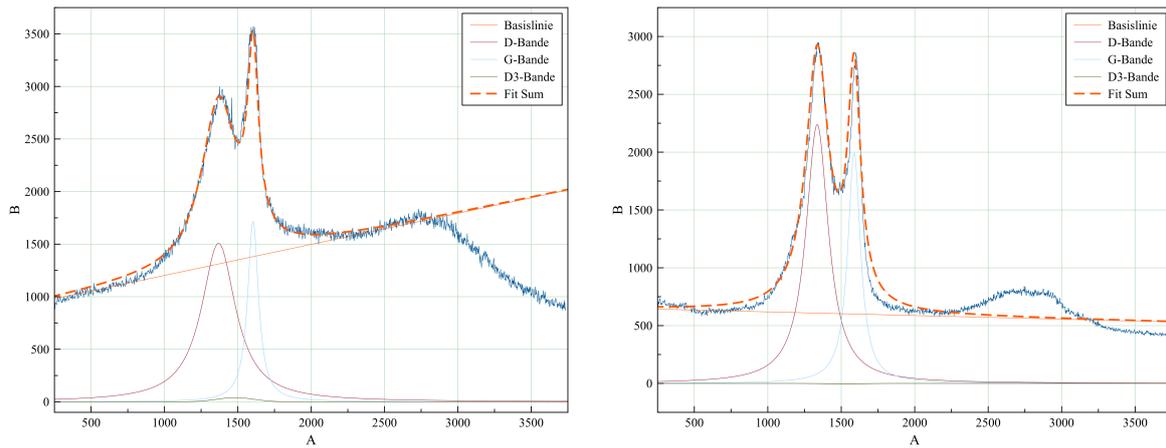


Abbildung 121. Ausschnitt der Banden-Dekonvolution im Programm MagicPlot. Darstellung der sp^3 -bedingten Bande D3 bei 1500 cm^{-1} (grün), der D-Bande (rot) und der G-Bande (blau) von den bei 500 °C behandelten Fasern f-EP3 (links) im Vergleich zu den 1000 °C behandelten Fasern f-EP3 (rechts).

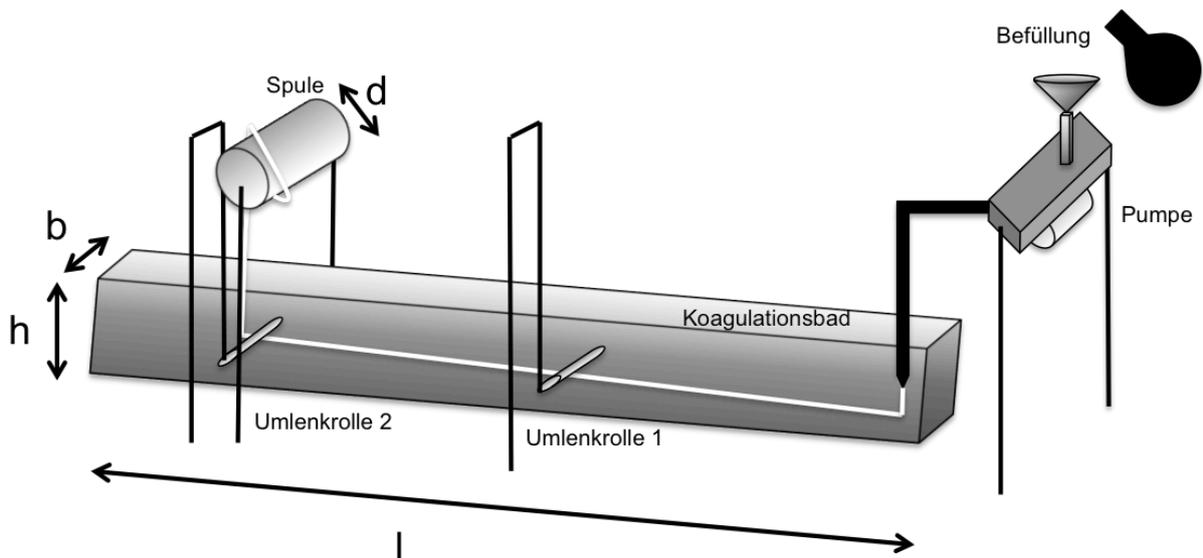


Abbildung 122. Skizze der eigens aufgebauten Nassspinnanlage. Dimensionen: Koagulationswanne: $l = 1.0\text{ m}$, $b = 0.18\text{ m}$, $h = 0.13\text{ m}$, Spule: $d_{\text{Innen}} = 0.11\text{ m}$, $d_{\text{Außen}} = 0.12\text{ m}$, $l = 0.18\text{ m}$.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Poly(olefin)-basierte Präkursorpolymere für Carbonfasern“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Poly(olefin)-based Precursorpolymers for Carbon fibers“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: _____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Lebenslauf

Maria Speiser

12.03.1986

Kempton

11/2010 – 4/2014	Doktorarbeit am Institut für Polymerchemie bei Prof. M. R. Buchmeiser, Universität Stuttgart: „Poly(olefin)-basierte Präkursorpolymere für Carbonfasern“
02/2010 - 07/2010	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie III (Makromolekulare Chemie und Organische Materialien) bei Prof. K. Landfester, Universität Ulm: „Synthese von α - ω -funktionalisierten Oligothiophenen“
10/2005 - 07/2010	Universität Ulm, Studiengang Chemie Abschluss: Diplom-Chemikerin
09/2002 - 07/2005	Vöhl-Gymnasium, Memmingen

Veröffentlichungen

- **Hollow Carbon Fibers with Tailored Porosity and Rim-Thickness**, M. Speiser, S. Henzler, U. Hageroth, A. Renfften, A. Müller, D. Schawaller, B. Sandig, M. R. Buchmeiser, *Carbon*, 63, 554-561, 2013.
- **Biaxial alignment of block copolymer-complex lamellae**, J. Wang, W. H. de Jeu, M. Speiser, A. Kreyes, U. Ziener, D. Magerl, M. Philipp, P. Müller-Buschbaum, M. Möller, Ahmed Mourran, *Soft Matter*, 9, 1337–1343, 2013.
- **Functional Ring-Opening Metathesis Polymerization-Derived Poly(cyclopentene)s**, K. Herz, D. A. Imbrich, J. Unold, G. Xu, M. Speiser, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1522-1527, 2013.
- **Anionic Ring-Opening Homo- and Copolymerization of Lactams by Latent, Protected N-Heterocyclic Carbenes for the Preparation of PA 12 and PA 6/12**, S. Naumann, F. G. Schmidt, M. Speiser, M. Böhl, S. Epple, C. Bonten, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 46, 8426-8433, 2013.
- **Stereospecific Styrene Polymerization by Methylalumoxane-Activated Ti(IV) N-Trimethylsilylamido-Complexes Bearing the N-Biphenyl or N-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)-Pyrid-2-yl) Motif**, G. V. Narayana, G. Xu, D. Wang, M. Speiser, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, in press (2014).
- **Poly(ethylene)-co-Poly(norborn-2-ene) Prepared by Group IV Bisamido and Half-Sandwich Amido Complexes with Pendant Amino-Groups: Vinyl Insertion vs. Ring-Opening Metathesis Polymerization**, G. Xu, G. V. Narayana, M. Speiser, D. Wang, Y. Zou, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, 215 (9), 893-899 (2014).
- **Air Stable and Latent Single-Component Curing of Epoxy/Anhydride-Resins Catalyzed by Thermally Liberated N-Heterocyclic Carbenes**, S. Naumann, M. Speiser, R. Schowner, E. Giebel and M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 47, 4548-4556 (2014).