

*Frank Simon**, *Hans-Jörg Jacobasch**, *Dieter Pleul**, *Petra Uhlmann**

UNTERSUCHUNGEN AN KOHLENSTOFFASERN OBERLÄCHENEIGENSCHAFTEN STRUKTUR UND REAKTIVITÄT

Elektrokinetische Untersuchungen und Messungen mittels inverser Gaschromatographie erlauben, sowohl die Brönsted- als auch die Lewis-Säure-Base-Eigenschaften von Kohlenstoffaseroberflächen zu untersuchen. Die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffaseroberflächen wurde durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen bestimmt. Der Vergleich der thermodynamischen Messungen mit den spektroskopischen Ergebnissen erlaubte, das reaktive Verhalten der verschiedenen Faseroberflächen auf molekulare Ursachen zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Kombination spektroskopischer und thermodynamischer Methoden hinsichtlich ihrer Aussagen zur Chemie einer Festkörperoberfläche sinnvoll ergänzen.

EINLEITUNG

Außergewöhnliche Materialeigenschaften lassen Verbundmaterialien auf Kohlenstoffaseroberflächenbasis zunehmend an technologischer Bedeutung gewinnen. Die mechanischen Eigenschaften der Verbundmaterialien werden im wesentlichen von den Adhäsionskräften zwischen Faseroberfläche und Polymermatrix bestimmt. Die anwendungsbestimmte Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Faseroberfläche und Polymermatrix und das Interesse am Grundverständnis von Haftungsphänomenen haben zur Anwendung einer Vielzahl chemischer und physikalischer Methoden zur Oberflächenmodifizierung der Kohlenstofffasern geführt [1]. Unbestritten ist, daß Säure-Base-Wechselwirkungen der adhärierenden Substanzen wesentlich zum Phänomen Haftung beitragen [2]. In dem Beitrag werden Ergebnisse von verschiedenen physikalisch-chemischen Meßmethoden wie Benetzungsmessungen, inverse Gaschromatographie und elektrokinetische Messungen hinsichtlich ihrer Aussagemöglichkeiten zu den Säure-Base-Eigenschaften von Kohlenstoffaseroberflächen interpretiert. Anhand von ausgewählten Modifizierungsverfahren werden die durch sie verursachten

* Institut für Polymerforschung Dresden e.V., D-01069 Dresden, Hohe Straße 6, Deutschland, e-mail: frsimon@argos.ipfdd.de.

Veränderungen der Brönsted-Säure-Base- und Lewis-Säure-Base-Eigenschaften diskutiert. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen (XPS) erfolgten, um die molekularen Ursachen der beschriebenen thermodynamischen Phänomene aufzuzeigen. Die kombinierte Anwendung der verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden lieferte ein umfassendes Bild über die Oberflächeneigenschaften der untersuchten Kohlenstoffasern. In einem Ausblick wird gezeigt, daß die gewonnenen Parameter, die das Säure-Base-Verhalten der Kohlenstoffasern charakterisieren, mit mechanischen Parametern korrelieren.

EXPERIMENTELLES

Neben einer unmodifizierten Kohlenstoffaser wurden drei industriell modifizierte Fasern charakterisiert. Die Art der Oberflächenmodifizierungen und die Handelsnamen der Fasern sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Übersicht über die charakterisierten Kohlenstoffasern

Probenbezeichnung	Handelsname	Art der Oberflächenbehandlung
CAR 1	Tenax HTA 5000	unmodifiziert
CAR 2	Besfight HTA-7	oxidiert
CAR 3	Tenax HTA 5131	„sauer“ geschlichtet
CAR 4	Torayca	„basisch“ geschlichtet

Die Photoelektronenspektren von Faserbündeln wurden mit einem ESCALab 220i der Firma Fisons Instruments unter Verwendung von monochromatisierter $\text{Al K}\alpha_{1,2}$ Röntgenstrahlung ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) aufgenommen. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen wurde durch einen 180° hemisphärischen Analysator bei konstanter Passenergie gemessen ($E_{\text{pass}} = 25 \text{ eV}$). Nach Abzug des inelastischen Untergrundes nach Sherley [3] wurde aus den Übersichtsspektren unter Verwendung der Wagner'schen Sensitivitätsfaktoren [4] die atomare Oberflächenzusammensetzung ermittelt. Die elektrokinetischen Untersuchungen wurden als Strömungspotentialexperimente am Elektrokinetischen Analysator EKA (Firma Anton Paar, Graz, Österreich) durchgeführt. Dazu wurden wäßrige KCl-Lösungen ($0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) mit unterschiedlichen pH-Werten durch Faserdiaphragmen gepumpt. Aus den gemessenen Strömungspotentialen wurden unter Verwendung der Smoluchowski-Gleichung [5] die entsprechenden Zetapotentialwerte berechnet.

Aus der Abhängigkeit der Zetapotentialwerte vom pH-Wert und der Ionenkonzentration der flüssigen Phase konnte nach einem Gouy-Chapman-Stern-Grahame-Modell von Börner u.a. [6, 7] auf die molaren freien Adsorptionsenthalpien (Φ_i) der im System enthaltenen Ionensorten beziehungsweise auf die Gleichgewichtskonstanten (K_i beziehungsweise pK_i) der ablaufenden Oberflächenreaktionen geschlossen werden. Die inversen Gaschromatographiemessungen (IGC) wurden am Gaschromatograph HP 5890 der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Verschiedene Testflüssigkeiten wurden bei 313.15 K in die mit den zu charakterisierenden Kohlenstoffasern gepackten Säulen injiziert. Der dispersive Term der freien Oberflächenenergie (γ_s^{dis}) wurde aus dem Retentionsvolumen einer Reihe homologer Alkane (von n-Hexan bis n-Dodecan) bestimmt. Die Lewis-Säure- (\tilde{k}_a) und -Basenstärkeparameter (\tilde{k}_b) wurden mit Testflüssigkeiten aus der bekannten Gutmann'schen Donorreihe beziehungsweise Acceptorreihe [8] bestimmt. Einzelheiten zur Methodik der inversen Gaschromatographie sind in [9] beschrieben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 2 enthält die elementaren Oberflächenzusammensetzungen der verschieden modifizierten Kohlenstoffasern, die aus XPS-Übersichtsspektren ermittelt wurden.

Tabelle 2

Die elementaren Oberflächenzusammensetzungen unterschiedlich modifizierter Kohlenstoffasern

Probe	[O]:[C]	[N]:[C]	[C1s shake-up]:[C]
CAR 1	0.024	0.018	0.055
CAR 2	0.035	0.028	0.024
CAR 3	0.143	0.000	0.016
CAR 4	0.141	0.039	0.014

Die unbehandelte Kohlenstoffaser enthielten neben dem erwarteten Kohlenstoff auch Reste von Stickstoff und Sauerstoff, die dem Ausgangsmaterial entstammen könnten, beziehungsweise durch oxidative Prozesse in die Faseroberfläche eingeführt wurden. Der Einbau der Heteroelemente N und O in die Oberflächenregion der unbehandelten Kohlenstoffaser führte zu funktionellen Oberflächengruppen. Im aufgelösten C 1s Photoelektronenspektrum konnten neben der Graphitstruktur auch alkoholische OH-Gruppen sowie Spuren von Carbonylgruppen (C=O) und Carbo-xylgruppen (O=C-O) nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde im C 1s Spektrum ein breiter shake-up Peak beobachtet, der auf das Vorliegen konjugierter $p\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist. Funktionelle Gruppen, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, bestimmen natürlich auch die Brönsted- und Lewis-Säure-Base-Eigenschaften der Festkörperoberfläche. Mit Hilfe von elektrokinetischen Messungen in Abhängigkeit des pH-Wertes einer wässrigen Elektrolytlösung kann das Brönsted-Säure-Base-Verhalten von Festkörperoberflächen beschrieben werden [6]. Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der wässrigen Phase an verschiedenen modifizierten Kohlenstoffasern.

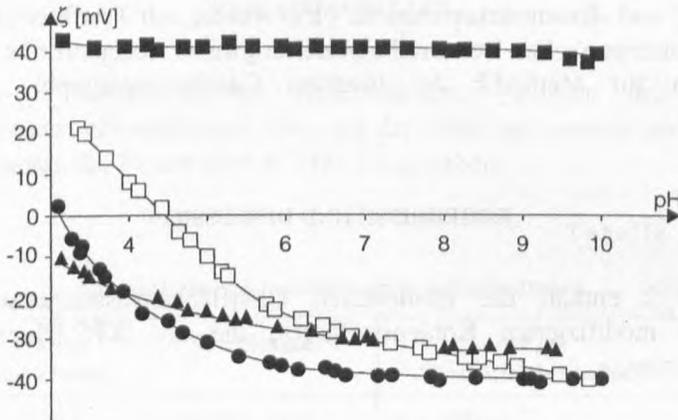


Abb.1. Abhängigkeit des Zetapotentials unterschiedlich modifizierter Kohlenstoffasern vom pH-Wert einer $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl-Lösung

□ – unmodifizierte Faser CAR 1, ▲ – oxidierte Faser CAR 2,
● – „sauer“ geschichtete Faser CAR 3, ■ – „basisch“ geschichtete Faser CAR 4

Tabelle 3

Molare freie Adsorptionenthalpien Φ_i , Säurekonstanten (pK_a) und Basenkonstanten (pK_b) von verschiedenen oberflächenmodifizierten Kohlenstoffasern (berechnet aus den Funktionen $\zeta = \zeta(\text{pH}, c)$ nach [6, 7])

Probe	Φ_{OH^-} [kJ·mol ⁻¹]	pK_a	Φ_{H^+} [kJ·mol ⁻¹]	pK_b
CAR 1	- 60.7	5.0	- 31.0	10.2
CAR 2	- 73.7	3.3	- 30.8	10.3
CAR 3	- 61.0	5.1	- 27.7	10.8
CAR 4	- 20.9	11.8	- 45.7	7.5

Bei der unbehandelten Kohlenstoffaser wurden bei einem pH-Wert von $\text{pH} < 4.5$ infolge einer Adsorption von H^+ -Ionen positive Zetapotentialwerte gefunden. Die Oberfläche wirkte in diesem pH-Bereich als Brönstedbase. Im pH-Bereich oberhalb des isoelektrischen Punktes ($\text{pHIEP} = \text{pH} |_{\zeta=0}$, $\text{pHIEP} \approx 4.5$) besaß die Oberfläche brönstedsaure Eigenschaften, die vorzugsweise auf eine Adsorption von OH^- -Ionen und eventuelle dissoziative Oberflächenreaktionen zurückgeführt werden konnten. Die Kurvenanalyse der Funktion $\zeta = \zeta(\text{pH}, c)$ nach [6, 7] zeigte, daß die unbehandelte Faser CAR 1 eine weiche Brönstedsäure ist und moderate brönstedbaische Oberflächeneigenschaften hat (Tab. 3).

Die Lewis-Säure-Base-Eigenschaften der CAR 1 Oberfläche wurden durch IGC-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten einen relativ hohen dispersiven Anteil der freien Oberflächenenthalpie γ_s^{dis} (Tab. 4). Der in den XPS-Spektren gefundene geringe Anteil an Heteroatomen und die damit verbundene geringe Anzahl funktioneller Oberflächengruppen deutet auf moderate Lewissäurestärken beziehungsweise Lewisbasestärken hin, die auch durch IGC-Messungen bestätigt werden konnten (Tab. 4).

Tabelle 4

Dispersionsterm der freien Oberflächenenthalpie (γ_s^{dis}),
Lewissäure- (\tilde{k}_a) and Lewisbaseparameter (\tilde{k}_b) unterschiedlich
modifizierter Kohlenstoffasern (bestimmt aus IGC-Messungen)

Probe	γ_s^{dis} [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	\tilde{k}_a	\tilde{k}_b
CAR 1	79	0.1	0.7
CAR 2	62	0.5	0.7
CAR 3	32	1.1	0.8
CAR 4	30	0.9	2.2

Durch die Oxidation der Kohlenstoffaseroberfläche erhöht sich der relative Anteil der Heteroatome in der Oberflächenregion der Faser (Tab. 2). Insbesondere wurde ein erhöhter Anteil von Sauerstoff gefunden, der in Form funktioneller Gruppen eingebaut wurde. Die relative Abnahme des shake-up Peaks im C1s Photoelektronenspektrum deutet auf eine partielle Zerstörung des konjugierten $p\pi$ -Elektronensystems an der Faseroberfläche hin. Die Erhöhung der Anzahl funktioneller Gruppen in der Oberflächenregion der Faser hatte einen entscheidenden Einfluß auf die Säure-Base-Eigenschaften. Elektrokinetische Messungen zeigten, daß sich der isoelektrische Punkt gegenüber CAR 1 zu einem niedrigen Wert verschob. Die Gestalt der Funktion $\zeta = \zeta(\text{pH}, c)$ weist bei $\text{pH} > 7$ eine Plateauphase auf (Abb. 1), die auf Dissoziationsreaktionen von Carboxylgruppen hindeutet. Die Kurvenanalyse ergab für CAR 2 gegenüber CAR 1 eine erhöhte Brönstedacidität, die sich in einem höheren Betrag der molaren freien Adsorptionsenthalpie Φ_{OH^-} und einem kleineren pK_a -Wert ausdrückte (Tab. 3).

Gegenüber der stark erhöhten Brönstedacidität wurde nur eine leichte Erhöhung des Parameters für die Lewisacidität (\tilde{k}_a) beobachtet (Tab. 4).

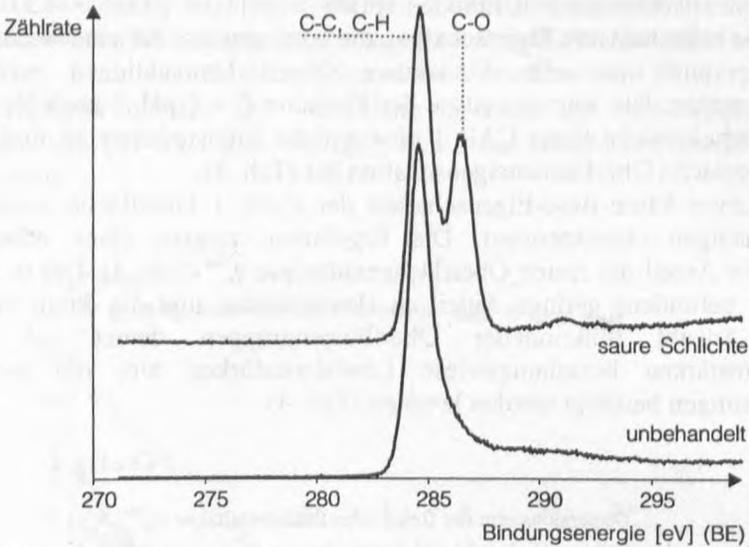


Abb. 2. C1s Photoelektronenspektren von unbehandelten (CAR 1) und „sauer“ geschichteten Kohlenstoffasern (CAR 3)

Die veränderte Oberflächenzusammensetzung nach Aufbringen einer „sauren“ Schichte wird anhand des C1s Photoelektronenspektrums deutlich (Abb. 2). Die beiden Peaks des Spektrums widerspiegeln die Anwesenheit von \underline{C}_xH_y (Peak bei BE = 284.8 eV) und $\underline{C}-OH$ -Gruppen (Peak bei BE = 286.6 eV). Tabelle 2 zeigt, daß nach dem Aufbringen der „sauren“ Schichte kein Stickstoff in der Oberflächenregion nachweisbar war. Offensichtlich bildet die Schichte einen Film auf der Oberfläche, der die chemische Zusammensetzung die Oberflächeneigenschaften bestimmt. Die elektrokinetischen Messungen zeigten bei CAR 3 eine stärkere Verschiebung des pHIEP zu einem kleineren Wert ($pHIEP < 3$), was auf eine erhöhte Anzahl brönstedsaurer Oberflächengruppen zurückzuführen ist. Jedoch zeigte die Kurvenanalyse nach dem Gouy-Chapman-Stern-Grahame-Modell keine signifikante Erhöhung der Brönstedacidität gegenüber der unbehandelten Faser CAR 1 (Tab. 3). Der dispersive Term der freien Oberflächenenthalpie nahm durch die Schichtemodifizierung stark ab. Im gleichen Maß wurde eine starke Abnahme der relativen shake-up Intensität beobachtet. Die Korrelation der shake-up Intensität mit dem dispersiven Term der freien Oberflächenenthalpie läßt vermuten, daß der dispersive Term der freien Oberflächenenthalpie auf die Größe des Delokalisationsgebietes der $p\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist [10]. Tabelle 3 zeigt, daß die Lewisacidität durch das „saure“ Schichten erheblich gesteigert wurde. Die hohe Lewisacidität bei einer vergleichsweise geringe Brönstedacidität läßt sich mit der vorzugsweisen Existenz von

OH-Gruppen auf der Oberfläche erklären. Das „basische“ Schlichten führte zum Einbau von stickstoff- und von sauerstoffhaltigen Gruppen in die Oberflächenregion der Fasern. Insbesondere das Atomverhältnis $[N]:[C]$ erhöhte sich gegenüber den anderen Fasertypen signifikant (Tab. 2). Auch im Fall des „basischen“ Schlichtens ist davon auszugehen, daß die Faseroberfläche vollständig von der Schlichte bedeckt wird. Der stark brönstedbaische Charakter der „basisch“ geschichteten Oberfläche kommt durch die Funktion $\zeta = \zeta(\text{pH}, c)$ deutlich zum Ausdruck (Abb. 1). Über den gesamten untersuchten pH-Bereich werden positive Zetapotentialwerte gefunden. Ursache für die gefundenen positiven Zetapotentiale ist eine mögliche Adsorption von H^+ -Ionen an Stickstofffunktionalitäten. Der sich ergebende pK_b -Wert war deutlich kleiner als bei den anderen untersuchten Fasertypen (Tab. 3). Dagegen ist die Brönstedacidität gegenüber CAR 3 nicht wesentlich verschieden, was mit dem annähernd gleichen Gehalt an Sauerstoff in der Oberflächenregion der beiden Proben korreliert. Der Einbau von Stickstofffunktionalitäten in die Oberflächenregion von CAR 4 führte erwartungsgemäß auch zur Erhöhung der Lewisbasizität, die sich in einer Erhöhung des Parameters \tilde{k}_b ausdrückte (Tab. 4). Funktionelle Oberflächengruppen, die Sauerstoff enthalten, bedingen eine ähnliche Lewissäurestärke, wie sie bei CAR 3 beobachtet wurde (Tab. 4). Der Beschreibung der Säure-Base-Eigenschaften der verschiedenen Fasertypen kommt bei der Einschätzung der Oberflächenreaktivität gegenüber dem späteren Matrixpolymer eine entscheidene Rolle zu. Für das Aufzeigen des Zusammenhangs von Oberflächeneigenschaften und mechanischen Kennwerten wurden die Fasern in eine Harzmatrix auf Epoxidbasis eingebettet. Aus Pull-out-Messungen [11] wurde die jeweilige Debonding Shear Strength τ_d bestimmt.

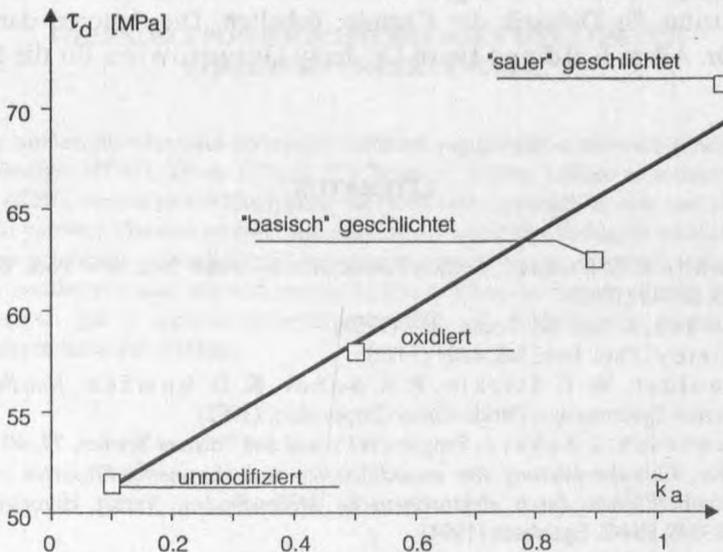


Abb. 3. Abhängigkeit der Debonding Shear Strength τ_d von der Lewisacidität (ausgedrückt durch den Lewisaciditätsparameter (\tilde{k}_a)) der verschieden vorbehandelten Kohlenstoffaseroberflächen

Abbildung 3 zeigt den funktionellen Zusammenhang zwischen der Lewisacidität der Faseroberfläche und der Debonding Shear Strength τ_d . Deutlich ist der Trend erkennbar, daß mit zunehmender Lewisacidität der Faseroberfläche die Debonding Shear Strength erhöht wird. D.h., die Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Faser konnte durch den Einbau lewissaure Zentren in die Oberflächenregion der Faser erhöht werden. Dagegen spielt die Brönstedacidität eine eher untergeordnete Rolle. So besitzt die oxidierte Faseroberfläche (CAR 2) die höchste Brönstedacidität aller untersuchten Fasern, zeigte im Pull-out-Versuch aber eine geringere Haftung in der Matrix als die brönstedbasierte Faseroberfläche der Probe CAR 4. Diese Ergebnisse lassen sich anhand des bekannten Reaktionsmechanismus für das Öffnen der Oxiranringe des Epoxids diskutieren: In Gegenwart von Lewissäuren unterliegt der Oxiranring einer nucleophilen Ringöffnungsreaktion, die in einem zweiten Schritt zur Ausbildung kovalenter C-O-C Bindungen führt. Mit der Erhöhung der Anzahl von lewissauren Oberflächenzentren erhöht sich auch die mögliche Anzahl von kovalenten Bindungen in der Phasengrenze Faser-Polymer, so daß eine Erhöhung der Adhäsion beobachtet werden konnten.

DANK

Der Beitrag wurde als Vortrag an der Universität Łódź, Fachbereich Physik und Chemie, Institut für Didaktik der Chemie, gehalten. Die Autoren danken Herrn Professor Dr. Adam Bald und Herrn Dr. Jerzy Gregorowicz für die freundliche Einladung.

LITERATUR

- [1] J. B. Donnet, R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2nd ed., Chapter 3, S. 145 (1990)
- [2] F. M. Fowkes, *J. Adh. Sci. Techn.*, **1**, 7 (1987)
- [3] D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, **B5**, 4709 (1972)
- [4] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1992)
- [5] H. J. Jacobasch, J. Schurz, *Progress in Colloid and Polymer Science*, **77**, 40 (1988)
- [6] F. Simon, *Charakterisierung von unmodifizierten und oligomermodifizierten anorganischen Metalloxydoberflächen durch elektrokinetische Meßmethoden*, Verlag Hansel-Hohenhausen, ISBN 3-89349-884-2, Egelsbach (1994)
- [7] M. Börner, H. J. Jacobasch, F. Simon, N. V. Churaev, I. P. Sergeeva, V. D. Sobolev, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”, **A 85**, 9 (1994)

- [8] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach To Molecular Interaction*, Plenum Press, New York, London (1978)
- [9] H. J. Jacobasch, K. Grundke, P. Uhlmann, F. Simon, E. Mäder, *J. Adh. Sci. Techn.*, **9**, 327 (1995)
- [10] H. J. Jacobasch, K. Grundke, P. Uhlmann, F. Simon, S. Schneider, E. Mäder, „Composite Interfaces”, **3**, 293 (1996)
- [11] E. Mäder, K. Grundke, H. J. Jacobasch, U. Panzer, *Possibilities of interphase characterization in reinforced plastics*, Proceedings of the 31th International Man-made Fibre

Frank Simon, Hans-Jörg Jacobasch, Dieter Pleul, Petra Uhlmann

CARBON FIBRES SURFACES. STRUCTURE AND REACTIVITY

This paper discusses the results of different physico-chemical measuring methods, e.g. inverse gas chromatography and electrokinetic measurements, to estimate the acid-base surface properties of carbon fibres. The discussion has been focused on the changes in the Brønsted and Lewis acid-base properties after a surface treatment. In addition, photoelectron spectroscopic investigations of carbon fibres, which show the elemental surface composition, are a successful tool to demonstrate the molecular reasons of the thermodynamic surface properties. The combination of different physico-chemical and spectroscopic measuring methods allowed to get comprehensive knowledge of the fibre surface chemistry.

Frank Simon, Hans-Jörg Jacobasch, Dieter Pleul, Petra Uhlmann

WŁASNOŚCI POWIERZCHNI WŁÓKIEN WĘGLOWYCH STRUKTURA I REAKTYWNOŚĆ

W pracy omówiono własności wybranych włókien węglowych o nazwach handlowych Tenax HTA 5000, Besfight HTA-7, Tenax HTA 5131 i Torayca. Włókna badano metodami spektroskopii elektronowej (XPS), metodą elektrokinetyczną, dla określenia ζ -potencjału, oraz metodą odwróconej chromatografii gazowej. Ponadto wyznaczono parametry strukturalne badanych włókien węglowych, zależności zeta-potencjału od wartości pH roztworu, entalpie molowe adsorpcji, stałe Lewisa form kwasowych i zasadowych oraz wartości energii wiązania. Przedstawione tu wyniki badań zarówno fizykochemicznych jak i spektroskopowych pozwalają na dokładniejsze poznanie własności powierzchniowych badanych włókien.