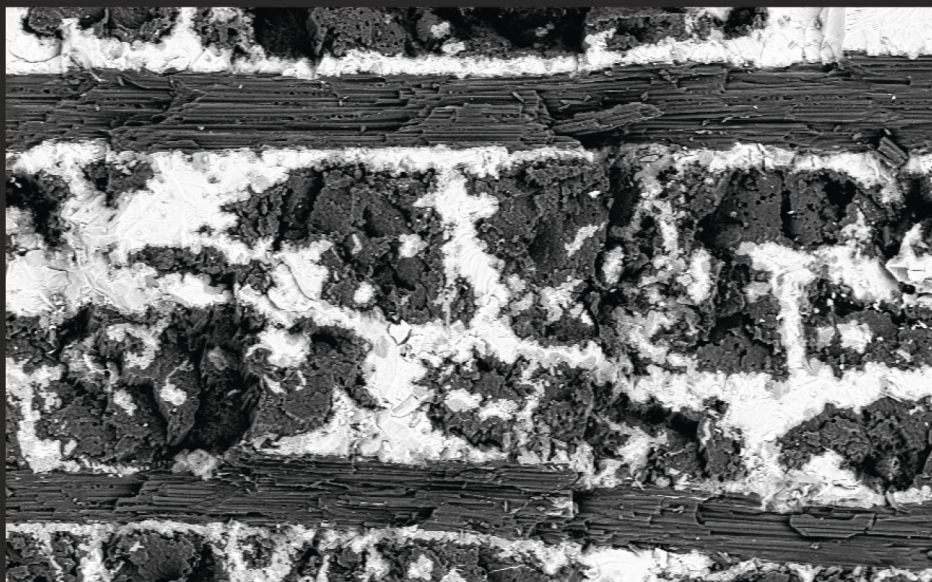


Einfluss der Fasern, der Fasermodifikationen und der polymeren Präkursoren auf die Mikro- struktur (keramischer) Faserverbundwerkstoffe



Tanja K. Schneck



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Einfluss der Fasern, der Fasermodifikationen und der polymeren Präkursoren auf die
Mikrostruktur (keramischer) Faserverbundwerkstoffe





Einfluss der Fasern, der Fasermodifikationen und der polymeren Präkursoren auf die Mikrostruktur (keramischer) Faserverbundwerkstoffe

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

vorgelegt von

Tanja Karin Schneck
aus Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. M. R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2019

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart
und
Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf
Institut für Textilchemie und Chemiefasern

2020



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2020

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2020

D93

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2020

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2020

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7173-8

eISBN 978-3-7369-6173-9



Für meinen verstorbenen Vater





Die vorliegende Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Anleitung von Herrn Prof. Dr. Michael. R. Buchmeiser im Zeitraum von Februar 2016 bis April 2019 am Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf und am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart durchgeführt.





Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Buchmeiser für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit an den DITF Denkendorf und am IPOC anfertigen zu können. Bei ihm und Herrn Dr. Hermanutz möchte ich mich für das stetige Interesse, die wertvollen fachlichen Anregungen und Diskussionen bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Gießelmann und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Gudat für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens bzw. des Prüfungsvorsitzes.

Ein großes Dankeschön geht an die ehemalige Kollegin Frau Dr. Spörl und die Kollegen in der Arbeitsgruppe am ITCF, Frau Dr. Ota, Frau Müller, Frau Tomasic, Herrn Beyer und Herrn Vocht für das angenehme Arbeitsklima und ihre Unterstützung. Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des ITCF bedanken, vor allem aber bei Frau Dr. Pfeifer, Herrn Bauch, Herrn Dr. Clauß, Frau Henzler und Herrn Hageroth.

Ein herzliches Danke gilt allen ehemaligen und aktuellen Mitdoktoranden der DITF und am IPOC, insbesondere Frau Dr. Elser, Frau Dr. Mark, Frau Muks und Herrn König.

Den Projektpartnern im DFG-Projekt „Hochsteife und hochfeste C/C-SiC Faserverbundkeramiken durch gezielte Grenzflächeneinstellung mittels angepasster Faserausrüstungen und Matrixpräkursoren - KeraFaM“ danke ich für die gute Zusammenarbeit und die stets produktiven Gespräche und Diskussionen im Rahmen der Projekttreffen. Es sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung des Projektes gedankt.

Zum Schluss möchte ich einen ganz besonderen Dank an meine Schwester, meine Eltern und meinen Freund Mario aussprechen. Ich konnte mich immer auf ihre Unterstützung, ihren Zuspruch und ihren Rückhalt verlassen.





Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

xv

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	7
3	Einleitung	13
4	Zielsetzung	15
5	Theoretischer Teil	17
5.1	Verstärkungsprinzip in keramischen Faserverbundwerkstoffen	17
5.2	Verstärkungsfaser	21
5.2.1	Polymere Präkursoren für die CF-Herstellung	22
5.2.2	Eigenschaften und Morphologie von CFn	23
5.2.3	Oberflächenmodifizierung von CFn	24
5.3	Matrixpräkursor	30
5.3.1	Phenol-Formaldehyd-Harze	31
5.3.2	Pyrolysemechanismus der PF-Harze	34
5.4	Keramische Faserverbundwerkstoffe	36
5.4.1	Die Flüssigsilizierung als Herstellungsprozess für CMCs	38
5.4.2	Biomorphe keramische Verbundwerkstoffe	41
6	Ergebnisse und Diskussion	45
6.1	Charakterisierung der CFn und des cellulosebasierten Ausgangsmaterials	45
6.1.1	Kommerzielle CFn	45
6.1.2	Cellulosebasierte Ausgangsmaterialien	47
6.2	Fasermodifizierung und –charakterisierung	48
6.2.1	Entfernung der kommerziellen Schlichte	49
6.2.2	Aktivierung der Faseroberfläche	53
6.2.3	Neubeschichtung der aktivierten CFn	68
6.3	Fasermodifizierung durch Elektropfropfung	75
6.4	Phenol-Formaldehyd-Harze	83
6.4.1	Chemische Charakterisierung	83

xi



6.4.2	Vernetzungsverhalten.....	85
6.4.3	Thermisches Verhalten während der Carbonisierung.....	88
6.5	Verbundwerkstoffe.....	95
6.5.1	CF-verstärkte keramische Verbundwerkstoffe.....	95
6.5.2	Keramische Verbundwerkstoffe auf Basis reiner Cellulose	124
7	Experimentalteil	139
7.1	Materialien	139
7.2	Analytische Methoden	139
7.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	139
7.2.2	Infrarot-Spektroskopie	140
7.2.3	Thermogravimetrische Analyse	140
7.2.4	Röntgenweitwinkelspektroskopie.....	140
7.2.5	Ramanspektroskopie.....	141
7.2.6	Rasterelektronenmikroskopie	141
7.2.7	Rheologie	141
7.2.8	Textilmechanische Prüfung an Einzelfilamenten	142
7.2.9	Oberflächenbenetzbarkeit	142
7.2.10	Gesamtoberflächenazidität.....	144
7.2.11	Offene Porosität.....	144
7.2.12	Schlichteanteil	144
7.2.13	Mechanische Eigenschaften.....	145
7.3	Fasermodifizierung	146
7.3.1	Entschlichtung	146
7.3.2	Faseraktivierung	147
7.3.3	Neubeschichtung.....	148
7.3.4	Elektropfropfung von CFn.....	149
7.4	Herstellung der Verbundwerkstoffe.....	149
7.4.1	CF-verstärkte Verbundwerkstoffe	149
7.4.2	Faserverstärkte Einkomponentenverbundwerkstoffe.....	149
7.4.3	Gewebeverstärkte Einkomponentenverbundwerkstoffe	150
7.5	Pyrolyse der Verbundwerkstoffe	151
7.6	Flüssigsilizierung KSV	152



8	Literaturverzeichnis	153
9	Anhang	161





Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
γ	freie Oberflächenenergie
Δm	Massenverlust
ε	Biegedehnung
η_0	Nullscherviskosität
$ \eta^* $	Betrag der komplexen Viskosität
λ	Wellenzahl
ρ	Dichte
σ	Biegefestigkeit
[EMIM][Ac]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
ACCe	reine Cellulose-Einkomponentenverbundwerkstoffe, <i>all-cellulose composites</i>
ADHP	Ammoniumdihydrogenphosphat
AFM	Rasterkraftmikroskopie, <i>atomic force microscopy</i>
ATR	abgeschwächte Totalreflexion, <i>attenuated total reflection</i>
bioSiC	biomorphe SiC-Materialien
C/C	carbonfaserverstärkter Kohlenstoff, <i>carbon fiber-reinforced carbon</i>
CF	Carbonfaser
CFK	CF-verstärkter Kunststoff, <i>carbon fiber-reinforced polymer</i>
CMC	keramischer Faserverbundwerkstoff, <i>ceramic matrix composite</i>
co	Copolymer
CVI	chemische Gasphaseninfiltration, <i>chemical vapor infiltration</i>
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, <i>differential scanning calorimetry</i>
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie, <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EO	elektrochemische Oxidation
FT	Fouriertransformation
FWHM	Halbwertsbreite, <i>full width at half maximum</i>
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GA	Glycidylacrylat
Gew.-%	Gewichtsprozent
Grafil	kommerzielle, PAN-basierte CF (Mitsubishi Rayon Carbon fibers & Composites)
HEA	Hydroxyethylacrylat
HPA	<i>p</i> -Hydroxyphenylacrylat



HTA	kommerzielle, PAN-basierte CF (Toho Tenax)
I	Stromstärke
IL	ionische Flüssigkeit, <i>ionic liquid</i>
ILSS	interlaminaire Scherfestigkeit, <i>interlaminar shear strength</i>
IR	Infrarot-Spektroskopie
JK60	Phenol-Formaldehyd-Harz (Hexion GmbH)
KSV	Kreuzschichtverbundwerkstoff
LSI	Flüssigsilizierung, <i>liquid silicon infiltration</i>
MF13	Phenol-Formaldehyd-Harz (Hexion GmbH)
MF43	Phenol-Formaldehyd-Harz (Momentive Specialty Chemicals GmbH)
MI	Flüssig- und Schmelzphaseninfiltration, <i>melt infiltration</i>
MS	Massenspektroskopie
PAN	Poly(acrylnitril)
PE	Poly(ethylen)
PF-Harz	Phenol-Formaldehyd-Harz
PIP	Polymerinfiltration und Pyrolyse, <i>polymer impregnation and pyrolysis</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTM	Harzinjektionsverfahren, <i>resin transfer molding</i>
Sappi	Eukalyptus-Sulfitzellstoff (Sappi Inc.)
T	Temperatur
T1000	kommerzielle, PAN-basierte CF (Toray Inc.)
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TGA	thermogravimetrische Analyse
WAXS	Röntgenweitwinkelmessungen, <i>wide angle X-ray scattering</i>
WIC	schwacher Interface-Komposite, <i>weak interface composite</i>
WMC	schwacher Matrix-Komposite, <i>weak matrix composite</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden keramische, faserverstärkte (C/C-SiC-) Verbundwerkstoffe über das Verfahren der Flüssigsilizierung hergestellt. Hierfür sollten zwei kommerzielle Carbonfasern (CFn) durch verschiedene Faservorbehandlungen wie eine thermische Oxidation, eine nasschemische bzw. elektrochemische Aktivierung oder eine Plasmabehandlung und eine Neubeschichtung oberflächenaktiviert werden. Als Matrixpräkursoren wurden zwei kommerzielle Phenol-Formaldehyd- (PF-)Harze gewählt, in welche die Einbettung der oberflächenaktivierten CFn und letztendlich die Herstellung der CF-verstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffe erfolgte.^[1] Ferner wurden für die Herstellung von C/C-SiC-Verbundwerkstoffen nur cellulosische Ausgangsmaterialien verwendet. Dadurch wurden über das Verfahren der Flüssigsilizierung neuartige C/C-SiC-Verbundwerkstoffe auf Basis reiner Cellulose entwickelt und untersucht.

Da aufgrund der hohen Temperaturen während der Herstellung CFn eine inerte Oberfläche besitzen, wurden die entschlichteten CFn vorab über verschiedene Faservorbehandlungen oberflächenaktiviert und analysiert. Mittels tensiometrischer Bestimmung der Kontaktwinkel der oberflächenaktivierten CFn konnten die freien Oberflächenenergien berechnet werden. Die Oberflächenaktivierungen der CFn führten abhängig vom Fasertyp zu einer höheren Benetzung durch polare Lösemittel wie Wasser. Dieses Benetzungsverhalten war bedingt durch einen höheren Anteil an funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche. Belegt wurde dies zusätzlich durch den deutlich erhöhten sauren Charakter der Faseroberfläche nach den verschiedenen Faservorbehandlungen. Der saure Charakter der oberflächenaktivierten CFn konnte im Vergleich zu der Oberfläche der in Stickstoff thermisch deaktivierten HTA CFn (KR001ES26N), für welche eine Gesamtoberflächenazidität von $41 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt wurden, um das drei- bis 61-fache erhöht werden. Nach der Oberflächenaktivierung wurden im Hinblick auf die spätere Weiterverarbeitung der oberflächenaktivierten CFn diese mittels einer Schlichtelösung, die zu 1 bzw. 1.5 Gew.-% aus den Matrixpräkursoren bestand, neu beschichtet. Je nach Fasertyp oder –vorbehandlung betrug der applizierte Schlichteanteil zwischen 0.6 und 2.2 Gew.-%.



Zusammenfassung

Eine weitere Form der Fasermodifizierung wurde mittels kontinuierlicher Elektropfropfung von drei verschiedenen Monomere an den thermisch oxidierten HTA CFn (KR001ES26) durchgeführt. Für die gepfropften HTA CFn wurde ein Massenzuwachs von 1 bis 13 mg bestimmt. Auch für diese modifizierten CFn war eine Verbesserung der Benetzbarkeit mittels polarer Lösemittel zu beobachten. Zugunsten des polaren Anteils stieg die freie Oberflächenenergie der modifizierten CFn bis zu einem Wert von $59 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ im Vergleich zu den thermisch oxidierten HTA CFn ($34 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Aus den modifizierten CFn wurden unidirektionale CF-verstärkte Kunststoffe (CFKe) hergestellt und über Drei-Punkt-Biegetests deren scheinbare interlaminae Scherfestigkeit (ILSS) bestimmt. Für die CFKe, welche aus den mit Poly(glycidylacrylat)-gepfropften CFn (KR001ES26EB17) hergestellt wurden, wurde eine Erhöhung der scheinbaren ILSS von 50 % erreicht.

Die als Matrixpräkursoren eingesetzten PF-Harze wurden vorab charakterisiert. Durch die Valenzschwingungen bei 1020 (terminale Hydroxylmethylgruppen) und 1100 cm^{-1} (aliphatische Etherverbindungen in Form von Dimethyletherbrücken) in den Fouriertransformation-Infrarot (FT-IR)-Spektren wurden die PF-Harze eindeutig als Resoltyp identifiziert. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Messungen und isothermische Oszillationsversuche am Rheometer ergaben, dass die PF-Harze bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 1 h vollständig vernetzt waren. Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigten, dass die Kohlenstoffausbeute für das PF-Harz 3 nach der Carbonisierung mit einer Endtemperatur von $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ um 10 % höher war als für das PF-Harz 2, wodurch die Mikrostruktur der späteren C/C-SiC-Verbundwerkstoffe beeinflusst wurde.

Schließlich wurden die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe über ein dreistufiges Verfahren hergestellt: (I) Formgebung des CFK, (II) Pyrolyse des CFK und (III) Flüssigsilizierung des porösen carbonfaserverstärkten Kohlenstoffs (C/C-Vorkörpers). Mittels der scheinbaren ILSS konnte indirekt die Faser-Matrix-Haftung im CFK-Zustand beurteilt werden. Schon im CFK-Zustand waren die Werte der scheinbaren ILSS und somit auch die Faser-Matrix-Haftung für die CFKe aus den oberflächenaktivierten HTA und T1000 CFn höher als die der CFKe bestehend aus den kommerziellen HTA und T1000 CFn. In Kombination mit dem Volumenschrumpf des Matrixpräkursors beeinflusste die Faser-