

Zur Porenanalyse an *PAN*-Fasern durch Röntgenkleinwinkelanalyse und Tieftemperaturgassorptionsmessungen*

Hans-Jörg Jacobasch^a, Ingrid Grosse^a, Gisela Hermel^a,
Josef Schurz^b und András Jánosi^b

^a Institut für Technologie der Fasern der Akademie der Wissenschaften,
DDR-8012 Dresden, Deutsche Demokratische Republik

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 19. April 1984. Angenommen 24. Juni 1984)

*Concerning the Analysis of the Void System of PAN-Fibres by Means of X-Ray
Small Angle Analysis and Low Temperature Gas Sorption*

Both inner surface and void system of technical *PAN*-fibres (Wolpryla 65) have been determined by means of low temperature gas sorption, and by X-ray small angle analysis. We find similar trends for both methods, but different absolute values. These differences are explained by structural considerations. A model for the structure of the voids system is derived from the X-ray data.

(*Keywords: Pore analysis; Small angle X-ray scattering; Gas sorption; Void system; PAN-fibers*)

Einleitung

Die innere Oberfläche und die Porosität beeinflussen in starkem Maße das Verarbeitungsverhalten, die textilphysikalischen und die Trageeigenschaften von *PAN*-Fasern^{1,2}. Es ist daher notwendig, sowohl die Finalfasern als auch die im Naßspinnprozeß intermediär entstehenden Gelfasern hinsichtlich der Porenstruktur, der Größe der spezifischen inneren Oberfläche, der Zugänglichkeit der Poren u. ä. zu charakterisieren. Für textile Faserstoffe werden im allgemeinen die folgenden Methoden zur Porenstrukturuntersuchung angewendet: 1. Quecksilberintrusionsmes-

* Herrn Prof. Dr. H. Janeschitz-Kriegl anlässlich seines 60. Geburtstages gewidmet.

sungen, 2. Tieftemperaturgassorptionsmessungen und 3. Röntgenkleinwinkelanalyse.

Da diese Methoden auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien beruhen und jeweils nur Poren mit einem bestimmten Querschnitt erfassen, können die Meßergebnisse häufig nicht ohne Einschränkungen miteinander verglichen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die durch Röntgenkleinwinkelanalyse und Tieftemperaturgassorptionsmessungen erhaltenen Aussagen im Hinblick auf die Strukturcharakterisierung von *PAN*-Fasern einander gegenübergestellt.

Experimentelles

1. Fasermaterial

Die Untersuchungen wurden an Wolpryla-65-Fasern der Feinheit 0,17 tex (*PAN*-Copolymerisatfasern des VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“, Premnitz, DDR) vorgenommen. Die Proben waren einer Versuchsanlage als Gelfasern unterschiedlichen Reckgrades entnommen und durch einen Lösungsmittelaustausch entwässert worden. Das Versuchsmaterial der Reihe I wurde vor dem Lösungsmittelaustausch mit Methanol-Wasser-Mischungen während 15 s spannungslos auf 90 °C erhitzt.

Die Faserproben der Reihe II wurden durch Behandlung mit Ethanol/Wasser-Mischungen und Methanol entwässert. Eine vorherige hydrothermische Behandlung der Gelfasern fand hierbei nicht statt.

2. Meßverfahren

Röntgenkleinwinkelanalyse

Die Messungen wurden in einer *Kratky*-Kamera am Linienfokus eines Philips Generators PW 1140 (50 kV, 30 mA) mit 60 μm Eintrittsspalt und 150 μm Zählrohrspalt mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Absolutintensität wurde über Lupolenplättchen bestimmt. Die Proben lagen parallel zum Strichfokus. Daher wird beim unorientierten Präparat eine verschmierte Streukurve $\tilde{I}(m)$ erhalten, beim orientierten dagegen die nicht verschmierte Querschnittsstreukurve $I_q(m)$. Das Winkelargument ist $m = a \cdot 2\theta$ (mit $a = 22,4 \text{ cm}$). Die Meßwerte wurden gemittelt, die Blindstreukurve B abgezogen und der Schwächungsfaktor A_s berücksichtigt, so daß $\tilde{I} = I_{\text{geml}}/A_s - B$. Vorversuche in einer Lochkamera mit photographischer Registrierung zeigten keine Orientierung für die unverstreckte Probe, hohe Orientierung für die verstreckten. Meridionale Langperioden wurden nicht beobachtet.

Tieftemperaturgassorptionsmessungen

Die Tieftemperaturgassorptionsmessungen wurden mit Hilfe des gravimetrischen Universalmeßgerätes „Gravimat“ der Fa. Sartorius GmbH, Göttingen, unter Verwendung von Reinststickstoff als Meßgas bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) durchgeführt (vgl. ^{3,4}).

Methodik

1. Röntgenkleinwinkelanalyse

Die Auswertung der Kleinwinkeldiffraktogramme erfolgte nach der Theorie von Porod⁵, Einzelheiten des Vorgehens wurden kürzlich ausführlich veröffentlicht⁶. Die Fasern werden 2-phasig aufgefaßt (Polymer und Hohlraum, auf die Berücksichtigung der Kristallinität⁷ wurde verzichtet).

Die Elektronendichtedifferenz ergab sich zu $\Delta\rho = 0,623 \text{ mol cm}^{-3}$. Als Parameter werden erhalten die relative innere Oberfläche O_r (Verhältnis Phasengrenzfläche zu Gesamtvolumen in $\text{\AA}/\text{\AA}^3$), die Volumenanteile der Hohlräume w_1 und des Polymeren w_2 , und daraus die relative innere Oberfläche eines (gemittelten) „Ersatzhohlraumes“ $O_r/w_1 \cdot w_2$. Aus O_r errechnet man mit der Dichte des Polymeren ($d = 1,16 \text{ g/cm}^3$) die spezifische innere Oberfläche S_p (in m^2 pro g). Ein weiterer Parameter, der die Größe der Hohlräume charakterisiert, ist die Korrelationslänge l_c (früher Kohärenzlänge genannt), die ein Maß für den Bereich der Probe ist, in dem die einzelnen Streuzentren kohärent zusammenwirken. Sie ist die Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion der Elektronendichtefluktuationen. Ferner ermitteln wir die Durchschußlänge l_r , die den Mittelwert der Strecken l_1 und l_2 darstellt, die bei völlig regelloser Durchschießung aus den Phasen 1 und 2 herausgeschnitten werden, wobei $1/l_r = 1/l_1 + 1/l_2$. Da $l_1/l_2 = w_1/w_2$ und $w_1 + w_2 = 1$, wird $l_1 = l_r/w_2$ und $l_2 = l_r/w_1$. Aus den beiden genannten Größen kann eine Strukturkennziffer (Formfaktor) gebildet werden: $f = l_c/2 l_r$, die für definierte Teilchen zwischen 0,5 und 1 liegt, bei Polydispersität, Anisotropie und unregelmäßiger Oberfläche jedoch wesentlich höher werden kann. Für die Ermittlung dieser Größen benötigen wir die Absolutstreuung sowie die Streukurve, insbesondere auch deren Auslauf. Bei den verstreckten Proben ergab sich ein relativ hoher Wert des Hohlraumanteils w_1 , so daß sie im Streuverhalten als „verdünnt“ aufgefaßt werden dürfen. Demzufolge findet man bei kleinen Streuwinkeln einen Guinier-Bereich, der es gestattet, einen Streumassenradius der Hohlräume (R), deren Querschnitte (R_q) und deren „Dicke“ (R_d) zu ermitteln. Legt man der modellmäßigen Betrachtung einen flachen Zylinder mit Radius r und Höhe h als „Äquivalenzkörper“ zugrunde, so können daraus Werte für die innere Oberfläche bzw. l_r errechnet und mit den direkt gemessenen Größen verglichen werden.

2. Porenanalyse durch Tieftemperaturgassorptionsmessungen

Mit Hilfe von Tieftemperaturgassorptionsmessungen ist sowohl die Bestimmung der spezifischen Oberfläche als auch des spezifischen Porenvolumens und der Porengrößenverteilung in porösen Festkörpern möglich.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt allgemein nach der *BET*-Methode (vgl. ^{3,4,8}). Es wird die Adsorptionsisotherme eines physikalisch sorbierten Meßgases im relativen Druckbereich $p/p_s = 0,05$ bis $0,25$ aufgenommen und die sog. *BET*-Funktion Y_{p/p_s} errechnet.

$$Y_{p/p_s} = \frac{p/p_s}{[1 - (p/p_s)] \cdot m_a} \quad (1)$$

p_s = Sättigungsdampfdruck

m_a = adsorbierte Menge des Meßgases

Die einer Monoschichtbedeckung entsprechende Meßgasmenge m_m ergibt sich zu:

$$m_m = \frac{0,1}{Y_{p/p_s=0,1} - 0,9 Y_{p/p_s=0}} \quad (2)$$

woraus die spezifische Oberfläche A_s gemäß

$$A_s = \frac{m_m \cdot N_L \cdot F_M}{M \cdot E} \quad (3)$$

N_L = Loschmidtsche Zahl

M = relative Molmasse des Sorbats

F_M = Platzbedarf eines sorbierten Moleküls

E = Einwaage an Probenmaterial

errechnet werden kann.

Als Wert von F_M wird für Stickstoff allgemein $16,2 \text{ \AA}^2$ angegeben.

Zur Ermittlung des spezifischen Porenvolumens und der Porengrößenverteilung wird das Volumen des bei verschiedenen relativen Dampfdrücken in den Poren kondensierten Meßgases bestimmt. Es wird dabei von dem durch die *Kelvin*-Gleichung (4) gegebenen Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck von in Poren kondensierten Flüssigkeiten und dem Kapillarradius ausgegangen:

$$\ln p_k/p_o = - \frac{2\gamma V}{r_k \cdot R T} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

p_k = Dampfdruck der in den Poren befindlichen Flüssigkeit

p_o = Dampfdruck der „kompakten“ Flüssigkeit

γ bzw. V = Oberflächenspannung bzw. Molvolumen der Flüssigkeit

θ = Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Porenwand

r_k = Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus in den Poren

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Für die Kapillarkondensation von Stickstoff wird allgemein $\theta = 0$ und $\gamma = 11 \text{ mN/m}$ gesetzt (vgl. ⁸).

Das „Gesamtporenvolumen“ wird aus der beim Sättigungsdampfdruck aufgenommenen Sorbatmenge, dividiert durch die Dichte des Sorbats im flüssigen Zustand errechnet. Infolge des logarithmischen Zusammenhangs zwischen p_k und r_k tritt eine nennenswerte Kapillarkondensation erst in Kapillaren mit Radien $< 500 \text{ \AA}$ ein. Das durch Tieftemperaturgassorptionmessungen bestimmte Porenvolumen setzt sich also vorwiegend aus Poren mit Radien $< 500 \text{ \AA}$ zusammen.

Zur Bestimmung der in Tabelle 3 zusammengefaßten Werte der Porengrößenverteilung wurde von einem zuerst von *Pierce*⁹ publizierten und von *Flath*¹⁰ für PAN-Faserstoffe angewandten Verfahren ausgegangen. Dieses Verfahren beruht auf den folgenden Voraussetzungen.

1. Die Poren werden als Zylinder angesehen, wobei Durchmesser und Höhe in einem bestimmten Verhältnis stehen.

2. Die *Kelvin*-Gleichung ist für den gesamten betrachteten Druckbereich gültig. Oberflächenspannung und Molvolumen des in den Poren kondensierten Sorbats entsprechen den Werten der „kompakten“ Flüssigkeit.

3. Die Sorptionsschicht hat bei gleichem relativen Druck in den Poren die gleiche Dicke wie auf einer ebenen Fläche.

Zur Berechnung wird die Desorptionisotherme verwendet, wobei wie folgt vorgegangen wird:

Aus der bei jedem Druckintervall desorbierten Menge Δm ergibt sich nach

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\varepsilon} \quad (5)$$

ε = Dichte des flüssigen Sorbats

das freigesetzte Flüssigkeitsvolumen ΔV . Dieses setzt sich aus dem Kondensatvolumen V_k , das aus den Poren entsprechender Größe stammt, und aus dem Volumen V_f , das durch Verringerung der Wandfilmdicke der größeren Poren mit abnehmendem Druck, d. h. durch teilweise Desorption, gebildet wird, zusammen:

$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_f \quad (6)$$

V_f ergibt sich gemäß Gl. (7) zu

$$\Delta V_f = \sum A_p \cdot \Delta n \cdot V_m \quad (7)$$

A_p = Oberfläche der bisher freigesetzten Poren

V_m = Volumen einer Sorbatmonoschicht/m²

Δn = Abnahme der statistischen Anzahl der Adsorptionsschichten im Druckintervall

Die Porenoberfläche wird nach der Beziehung

$$A_p = 2 \frac{V_p}{\bar{r}_p} \quad (8)$$

\bar{r}_p = durchschnittlicher, bei zwei aufeinanderfolgenden Desorptionschritten ermittelter Porenradius

errechnet.

Das wahre Porenvolumen V_p , das gleich der Summe des Kondensatvolumens und des Volumens des in den betrachteten Poren verbleibenden Wandfilms ist, berechnet sich zu

$$V_p = \frac{r_p^3}{r_k^2} \cdot V_k \quad (9)$$

Der Zusammenhang zwischen dem wahren Porenradius r_p und dem aus der *Kelvin*-Gleichung berechneten Radius r_k ergibt sich zu

$$r_p = r_k + n \cdot d \quad (10)$$

d = Dicke einer Moleküllage des Sorbat

Mit Hilfe der von *Pierce* als Funktion von p tabellierten Werte von n lassen sich als unter Verwendung der *Kelvin*-Gleichung aus den bei verschiedenen relativen Drucken p/p_s desorbierten Sorbatmengen die den jeweiligen Porenradien zugehörigen Porenvolumina bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion

Die vergleichenden Untersuchungen zur Aussagekraft der Röntgenkleinwinkelanalyse und von Tieftemperaturgassorptionsmessungen wurde an Proben vorgenommen, an denen durch zunehmende Reckung der Gelfasern (Stufen a, b, c), die hydrothermische Behandlung vor dem Lösungsmittelaustausch (Reihe I) und möglicherweise auch durch die Variation des Lösungsmittelaustauschs eine unterschiedliche Porenstruktur erzeugt wurde.

Zunächst sollen kurz die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelanalyse besprochen werden. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt; sie fügen sich in frühere Resultate an *PAN*-Fasern ein⁶. Man findet einen Hohlraumanteil zwischen 3,7 und 16,5 Vol.%, wobei er in der Regel bei den verstreckten Proben größer ist. Die spezifische innere Oberfläche liegt zwischen 17 und 70 m²/g, wieder ist sie bei verstreckten Proben größer. Die Erfassungsgrenze für die Hohlräume liegt bei der angewandten Methode bei etwa 800 Å, d. h. größere Hohlräume werden nicht mehr mitgemessen. Die Werte von l_r und l_c liegen im üblichen Bereich, die Strukturkennzahlen sind für Fasern recht klein, was auf regelmäßig geformte Hohlräume hinweist. Diese Tatsache sowie der

relativ hohe Hohlraumanteil bewog uns, für die verstreckten Fasern auch eine Analyse des Innenteils mittels *Guinier*-Auftragung durchzuführen (bei den unverstreckten Proben war dies nicht möglich, da sich kein *Guinier*-Bereich ergab).

Wir ermitteln zunächst die Streumassenradien des Querschnitts R_q sowie der Dicke R_d . Legen wir nun der weiteren Rechnung als streuäquivalenten Körper einen flachen Kreiszyylinder mit dem Radius r und der Höhe h zugrunde, so berechnen sich aus den Gleichungen (11), (12), (13):

$$R^2 = R_q^2 + R_d^2 = \frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{12} \quad (11)$$

Tabelle 1

Probe	$O_r/w_1 w_2$ [Å ² /Å ³]	w_1	S_p [m ² /g]	l_c [Å]	l_r [Å]	f
Ia	0,0566	0,037	17,0	133	71	0,94
Ib	0,0600	0,165	70,1	118	67	0,88
Ic	0,0632	0,106	50,6	123	63	0,98
IIa	0,0687	0,079	34,6	84	58	0,72
IIb	0,0567	0,144	60,4	127	71	0,90
IIc	0,0644	0,045	23,4	122	62	0,99

R = Gesamt-Streumassenradius

$$l_r = \frac{4}{2/r + 2/h} \quad (12)$$

$$\frac{O_r}{w_1 w_2} = \frac{4}{l_r} \quad (13)$$

die in der Tabelle 2 angegebenen Werte. Es handelt sich bei den Poren somit um flache Scheibchen, deren Durchmesser etwa doppelt so groß wie ihre Höhe ist. Für dieses Modell können wir eine relative innere Oberfläche sowie eine Durchschußlänge l_r berechnen.

Alle diese Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei die berechneten Werte von $O_r/w_1 w_2$ und l_r den direkt gemessenen Werten gegenübergestellt wurden. Die Übereinstimmung ist erstaunlicherweise ziemlich gut. Inwieweit dies auch auf eine Übereinstimmung von Zylindermodell und Wirklichkeit schließen läßt, kann nicht gesagt werden; unserer Daten erlauben nur die Aussage, daß derartige Zylinder streuungssäquivalent mit den wirklichen Hohlräumen sind.

In der Tabelle 3 sind schließlich die Tieftemperatur-Gassorptionswerte mit den Werten der Röntgenanalyse verglichen. In der Reihe I

ergeben beide Methoden die gleiche Tendenz der Änderung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens, d. h. bei der Reckstufe *b* tritt ein Maximalwert auf. Die Absolutwerte unterscheiden sich jedoch deutlich.

In der Reihe II zeigen die Resultate der Tieftemperaturgassorptionsmessungen eine beträchtliche Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens mit zunehmendem Reckgrad; die Röntgenkleinwinkelanalyse ergibt dagegen, wie in der Reihe I auch, einen Maximalwert bei der Reckstufe *b*.

Tabelle 2

Probe	R_g	R_d	h	r	l_r		$O_r/w_1 w_2$	
					ber.	gem.	ber.	gem.
Ib	56	23	70	51	59	67	0,068	0,060
Ic	45	21	68	63	65	63	0,057	0,061
IIb	54	21	76	59	66	71	0,060	0,057
IIc	56	16	59	50	54	62	0,074	0,064

Die Untersuchung der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit vom Reckgrad durch Tieftemperaturgassorptionsmessungen ergibt für beide Reihen eine Abnahme des von Poren mit Radien $< 10 \text{ \AA}$ herrührenden Porenvolumens und eine deutliche Zunahme des den Poren mit Radien zwischen 50 und 150 \AA zugehörigen Porenvolumens. Deutliche Unterschiede in den Porengrößenverteilungen der beiden Reihen sind nicht erkennbar.

Dagegen weisen diejenigen Parameter der Röntgenkleinwinkelanalyse, die auf die Form der Poren hinweisen, deutliche Unterschiede zwischen beiden Reihen aus. Während in der Reihe I bei der Reckstufe *b* ein Minimum des Formfaktors f auftritt, steigt in der Reihe II der Formfaktor und damit die Anisotropie des Porensystems mit zunehmendem Reckgrad. Diese Unterschiede sind offensichtlich durch die spannungslose hydrothermische Behandlung der Gelfasern bedingt: an den wenig gereckten Proben der Stufe *a* bewirkt diese Behandlung eine Erhöhung der Orientierung des Porensystems, an den Proben der stärker gereckten Stufe *b* eine Abnahme, an der sehr stark gereckten Probe der Stufe *c* wird dagegen die durch die Reckung erzeugte Struktur durch die thermische Behandlung nicht aufgehoben. Die aufgetretenen Unterschiede in den Aussagen der angewandten Methoden zur spezifischen Oberfläche und zum spezifischen Porenvolumen in der Reihe II sind nur mit der Annahme erklärbar, daß durch die Reckung eine Verengung der Poren infolge einer „Flaschenhalsbildung“ eintritt. Bei Tieftemperaturgassorptionsmessun-

Tabelle 3

Proben- Bezeich- nung	Spez. Oberflä- che [m ² /g]		Spez. Porenvolu- men* [Vol.-%]		Porengrößenverteilung [% vom Gesamtporenvolumen]						l _r gem.	f
	BET	RKW	TTG	RKW	< 20 Å	20 ... 50 Å	50 ... 150 Å	150 ... 500 Å	> 500 Å	l _c		
Ia	59,2	17,0	13,2	3,7	11	13	50	23	3	133	71	0,94
Ib	91,0	70,1	29,3	16,5	1	16	63	16	4	118	67	0,88
Ic	63,6	50,6	19,8	10,6	2	20	55	17	6	123	63	0,98
IIa	96,0	34,6	17,2	7,9	14	19	42	18	7	84	58	0,72
IIb	10,2	60,4	3,6	14,4	2	12	59	16	11	127	71	0,90
IIIc	5,4	23,4	1,7	4,5	5	19	53	16	7	122	62	0,99

* $V_{s1}^0/\% = \frac{V_{\text{Poren}} \cdot 100}{V_{\text{kompakt}} + V_{\text{Poren}}}$.

gen tritt an „Flaschenhalsporen“ lediglich in den verengten Stellen des Porensystems eine Kapillarkondensation ein, jedoch nicht in den aufgeweiteten Bereichen. Diese Methode zeigt also ein geringeres Porenvolumen an, während die Röntgenkleinwinkelanalyse auch das für eine Kapillarkonzentration nicht zugängliche Porenvolumen erfaßt.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß die Flaschenhalsporen durch eine hydrothermische Behandlung weitgehend beseitigt werden.

Schlußfolgerungen

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse zeigen, daß mit den beiden angewandten Methoden unterschiedliche Ergebnisse zur spezifischen Oberfläche und zum Porenvolumen von PAN-Fasern erhalten werden, daß jedoch die Kombination beider Methoden wertvolle Aussagen zur Porenstruktur vermittelt. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse reichen noch nicht aus, um die im Reckprozeß auftretenden Strukturänderungen vollständig aufzuklären. Hierzu sind Arbeiten unter Einbeziehung weiterer Strukturuntersuchungsmethoden erforderlich, zumal die hier angewandten Methoden nur Porenradien bis zu 500 bzw. 800 Å erfassen, die Frage nach dem Auftreten größerer Poren also noch nicht beantwortet werden kann.

Literatur

- ¹ Jacobasch H.-J., Grosse I., Formeln Faserstoffe Fertigware **3**, 21 (1981).
- ² Körner W., Blankenstein F., Dorsch D., Reinehr U., Chemiefasern/Textilindustrie **29/81**, 452 (1979).
- ³ Robens E., Sandstede G., Z. Instrumentenkunde **75**, 167 (1967).
- ⁴ Jacobasch H.-J., Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforschung **29**, 184 (1978).
- ⁵ Porod F., Glatter O., Kratky O., Small Angle X-Ray Scattering. New York: Academic Press. 1982.
- ⁶ Schurz J., Jánosi A., Wrentschur E., Krässig H., Schmidt H., Coll. & Polymer Sci. **260**, 205 (1982).
- ⁷ Jánosi A., Monatsh. Chem. **114**, 377 (1983).
- ⁸ Gregg S. J., Sing K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity. London-New York: Academic Press. 1967.
- ⁹ Pierce C., J. Phys. Chem. **57**, 149 (1953).
- ¹⁰ Flath H. J., Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden, 1970.