

# Strukturuntersuchungen an naßersponnenen Polyacrylnitrilfasern nach der Gefriertrocknung<sup>#</sup>

A. Jánosi<sup>1</sup>, I. Grosse<sup>2</sup> und G. Hermel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>2</sup> Institut für Polymerforschung Dresden, D-01069 Dresden, Bundesrepublik Deutschland

**Zusammenfassung.** An unterschiedlich verstreckten und hydrothermisch nachbehandelten, danach gefriergetrockneten Polyacrylnitril-Gelfasern (*PAN*) wurden Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS), Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS) und Tieftemperatur-Gassorption (TTGA) durchgeführt. Die RKWS-Messungen zeigen, daß sowohl in den isotropen als auch in den orientierten Proben eine exponentialstatistische Verteilung der Form und Größe der Inhomogenitäten (Hohlräume, "Cluster") vorliegt, welche durch die Kohärenzlänge  $l_c$  bestimmt wird. Eine erhöhte Röntgenabsorption wurde bei den verstreckten Proben festgestellt. Die Analyse der aus der Kohärenzlänge und den Volumsanteilen der Phasen berechneten charakteristischen RKWS-Parameter (z.B. innere Oberfläche, Durchschußlänge) ergibt, daß jede Behandlung der Gelfasern eine Zu- oder Abnahme der etwa gleich großen Hohlräume verursacht ("nucleotic change"). Das relative Ausmaß dieser Veränderungen wird besprochen.

Der Vergleich mit den Ergebnissen der TTGA an den gleichen Fasern zeigt, daß die Tendenzen bei der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen (Zu- bzw. Abnahme) bei beiden Methoden annähernd gleich sind. Die Absolutwerte des Hohlraumvolumens unterscheiden sich aber z.T. um den Faktor 40. Dies führt zur Schlußfolgerung, daß mit der RKWS Faserbereiche als Hohlräume erfaßt werden, die bei der TTGA nicht angezeigt werden, weil sie für das Meßgas unzugänglich sind.

## Structural Studies on Wet-spun Freeze-dried Polyacrylonitrile Fibers

**Summary.** Polyacrylonitrile fibers (*PAN*) were drawn to different extents, hydrothermally after-treated, and at last freeze-dried. The products were studied by small angle X-ray scattering (SAXS), wide angle X-ray scattering (WAXS), and low temperature gassorption (LTGS). The SAXS data show that the shape and the size of the inhomogeneities (voids, "clusters") have an exponential statistical distribution determined by the correlation length  $l_c$ , both in the isotropic fibers and in the fiber-oriented ones. It has also been observed that stretching always causes a higher X-ray absorption. An analysis of the characteristic SAXS parameters (*e.g.*, internal surface, mean chord length), which were calculated from the correlation length and the volume fractions of the phases, evidences that in all samples an augmentation or diminution of the number of the voids with nearly the same shape and size takes place ("nucleotic change"). Its relative number has been pointed out.

Comparison with the results of the LTGS investigations at the same fibers shows that the tendencies of the specific surface and porosity (increase, decrease) are approximately the same with both methods.

<sup>#</sup> Herrn em.o.Univ. Prof. Dr. Josef Schurz zum 70. Geburtstag gewidmet

However, the absolute values of void volume differ in some cases by the factor 40. This leads to the conclusion that the SAXS method records domains of these fibers as voids which are not registered by LTGS (voids not accessible for the gas).

**Keywords.** Exponential electron density distribution; Gas sorption; PAN fibers; Small angle X-ray scattering; Void system.

## Einleitung

Am Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) wurden in den vergangenen Jahren Untersuchungen zur Struktur von Polyacrylnitrilfasern (PAN), die nach dem Naßspinnverfahren aus einer Lösung in Dimethylformamid hergestellt worden waren, durchgeführt [1, 2]. Die primär durch Koagulation der Spinnlösung in einem wäßrigen Fällbad entstehenden Gelfäden sind durch eine schwammartige Struktur charakterisiert. Diese ist sehr instabil und wird in den nachfolgenden Prozeßstufen (Reckung, Präparation und Trocknung) so verändert, daß nach dem Trocknen eine praktisch unporöse Faser vorliegt.

Untersuchungen der Porenstruktur (spezifisches Porenvolumen, Porenradialverteilung) sind an der ungetrockneten Gelfaser nur bedingt möglich [3]. In Lit. [3] wird festgestellt, daß auch schonende Trocknungsverfahren bei Raumtemperatur (durch Lösungsmittelaustausch oder Gefriertrocknung) die Porositätsparameter beeinflussen. Bei der Gefriertrocknung (schockartiges Abkühlen in flüssigem Stickstoff, Trocknen im Vakuum von ca. 25 torr bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) wird die Gelstruktur vergleichsweise wenig verändert. So hergestellte Faserproben wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz mit Hilfe der Röntgenweit- und Kleinwinkelstreuung untersucht, um die Ergebnisse der vom IPF angewandten Meßmethoden [3] (Differential-Scanning-Calorimetrie, Tieftemperatur-Gassorption, Quecksilber-Hochdruckporosimetrie, Elektronen- und Lichtmikroskopie) mit Resultaten von Röntgendiffraktionsmessungen vergleichen zu können. Diese Ergebnisse sollen hier mitgeteilt werden. In Tabelle 1 sind die untersuchten Proben zusammengestellt. Diese waren im Technikum der *Märkischen Faser AG*. (Premnitz) ersponnen und dem IPF als Gelfaser im unverstreckten (uv), teilverstreckten (tv) und endverstreckten (ev) Zustand übergeben worden. Vor dem Gefriertrocknen wurde ein Teil der Fasern in Wasser bzw. in einer wäßrigen Lösung des Kationtensids Dodecylpyridiniumchlorid bei  $80^{\circ}\text{C}$  15 s spannungslos vorbehandelt.

Aus den in Lit. [3] beschriebenen Untersuchungen ist bekannt, daß die hydrothermische Behandlung die Porenstruktur der Gelfasern verändert. Der Effekt wird in der Lösung eines Kationtensids größer, da dieses von den Sulfonatgruppen des PAN-Copolymeren adsorbiert wird.

**Tabelle 1.** Übersicht über die untersuchten gefriergetrockneten PAN-Faserstoffe

Behandlung vor der Gefriertrocknung	unverstreckt (uv)	teilverstreckt (tv)	endverstreckt (ev)
unbehandelt	1.1	1.2	1.3
Wasser $80^{\circ}\text{C}$	2.1	2.2	2.3
Tensidlösung $80^{\circ}\text{C}$	3.1	3.2	3.3

Die untersuchten Faserproben sind also kein kompaktes Material. Sie bestehen aus einem Festkörper und in ihm verteilten Hohlräumen. Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) und Tieftemperatur-Gassorption (TTGA) können in einem solchen System Aussagen über die Hohlräume liefern. Messungen der Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS) geben Aufschluß über die Kristallinität und die Orientierung der Polyacrylnitril-Ketten. Dadurch ist es möglich, die durch die Thermobehandlung und Verstreckung hervorgerufenen strukturellen Veränderungen zu beschreiben, die u.a. das Verarbeitungsverhalten und die textilphysikalischen Eigenschaften dieser Faserstoffe bestimmen.

## Methoden

### Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS)

Um die Orientierung der Kristallite in den Fasern zu bestimmen, wurde eine Röntgen-Pinhole-Flachfilmkamera (Fa. A. PAAR, Graz) verwendet, aufgestellt an der Punktfokusseite einer Röntgenröhre mit Cu-Anode nach *Kratky* (Fokusgröße  $12 \times 2$  mm) und betrieben mit einem Philips-Generator PW1140 (50 kV, 30 mA). Die Monochromatisierung erfolgte mit einem primärstrahlseitig angeordneten Nickelfilter ( $10 \mu\text{m}$ ). Die Eintrittsblenden hatten Durchmesser von  $0,4 \times 0,4 \times 0,6$  mm, der Durchmesser des Primärstrahlfängers betrug 2,5 mm. Zwischen Präparat und Film waren 100 mm Abstand, die Expositionszeit lag bei 24 Stunden. Sowohl bei der Weitwinkel- als auch bei der Kleinwinkelstreuung besaß die faserförmige Probe (Faserbündel) eine scheinbare Dicke von 3 mm und eine Länge bis 40 mm. Die zur Auswertung verwendeten physikalischen Konstanten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

### Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)

Eine ähnliche Kamera wie oben beschrieben, jedoch mit Eintrittsblenden von  $0,2 \times 0,2 \times 0,4$  mm Durchmesser, einem Präparat-Film-Abstand von 280 mm und einem Durchmesser des Primärstrahlfängers von 2 mm wurde für RKWS-Filmaufnahmen verwendet. Die Expositionszeit betrug hier 72 h.

Für quantitative Messungen der RKWS wurde eine *Kratky*-Kamera (klassische Ausführung [14]) mit  $60 \mu\text{m}$  Eintrittsspalt und  $150 \mu\text{m}$  Zählrohrspalt am Strichfokus der oben erwähnten Strahlenquelle zusammen mit einem Proportionalzählrohr und nachgeschaltetem Impulshöhen Diskriminator verwendet. Die Monochromatisierung erfolgte wieder mit einem primärstrahlseitig angeordneten Nickelfilter ( $10 \mu\text{m}$ ). Die Faserproben lagen parallel zum Strichfokus.

Für die Messungen wurden die oben (Tabelle 1) erwähnten Faserbündel ( $3 \times 40$  mm) in einem speziell angefertigten Präparatträger befestigt. Die Kleinwinkelstreuung der Proben wurde schrittweise

**Tabelle 2.** Verwendete Konstanten der PAN-Faser

Elektronendichtedifferenz zwischen PAN und Hohlraum	0.628 mol/cm <sup>3</sup>
Dichte $d$	1.19 g/cm <sup>3</sup>
Massenschwächungskoeffizient $\mu/d$	5.13 cm <sup>2</sup> /g
Raumgruppe $C_{2v}^{16}$ ; $a = 10.20 \text{ \AA}$ , $b = 6.05 \text{ \AA}$ , $c = 5.10 \text{ \AA}$ , $V = 317.3 \text{ \AA}^3$	
Zahl der Monomere in der Elementarzelle	4
Volumen eines Monomeren	79.32 $\text{ \AA}^3$
Molgewicht des Monomeren	53.06
Molgewicht der Elementarzelle	212.24

registriert, jede Probe wurde dreimal gemessen. Die Meßdaten wurden mit Programmen des Instituts für Physikalische Chemie Graz ausgewertet<sup>1</sup>.

Zur Bestimmung des Volumenanteils der Hohlräume  $w_1$  und des Polymers  $w_2$  aus der Meßkurve muß die gestreute Intensität im absoluten Maßstab vorliegen [9]. Die hierfür benötigte Intensität der Primärstrahlung wurde mit einem kalibrierten Polyethylenblättchen (Lupolen) bestimmt [12].

#### *Bestimmung der effektiven Dicke $D$ des Faserbündels*

In die Berechnungen geht weiterhin der reziproke Wert der durchstrahlten, zur Streuung beitragenden (effektiven) Dicke  $D$  des Präparates ein. Die effektive Dicke der Faserpräparate wurde mit 2 Methoden ermittelt.

- a) Durch Bestimmung des Gewichts und der geometrischen Abmessungen der Probe: Masse ( $g$ ) und Länge ( $h$ ) des jeweils untersuchten Präparates ergaben unter Berücksichtigung der Dichte ( $d$ ) des Polyacrylnitrils (Tabelle 2) die Dicke  $D_g$  [cm] eines kompakten zylinderförmigen Materials gleicher Menge ( $D_g = 2 \cdot \sqrt{g/\pi h d}$ ).
- b) Durch Bestimmung der Schwächung des Röntgenstrahls durch die Probe ( $D_\mu$ ). Hierbei wird angenommen, daß die Dichte  $d$  und der Schwächungskoeffizient  $\mu$  dem theoretischen Wert entsprechen (Gl. 1)

$$D_\mu = \ln(I_0/I)/\mu \quad 1$$

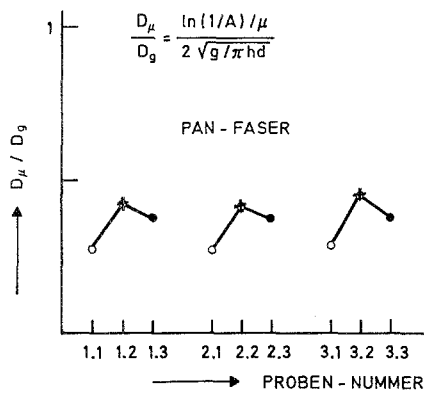
$I/I_0$ : Schwächungsfaktor  $A$  der Probe im Primärstrahl

$\mu$ : linearer Schwächungskoeffizient

Ohne hier die theoretischen Grundlagen näher zu erörtern, ist anzunehmen, daß wegen des strukturellen Zustandes der Präparate (Vorhandensein amorpher, parakristalliner und kristalliner Bereiche sowie von Poren und Hohlräumen im Faserinneren) die den Tabellen entnommenen Werte für den Schwächungskoeffizient und die Dichte des PAN nicht den realen Werten entsprechen. So wird  $D_\mu/D_g$  in *praxi* wie auch hier meistens kleiner als 1 sein. Wie in Abb. 1 gezeigt, liegen die berechneten Werte von  $D_\mu/D_g$  deutlich unter 1. Das Verhältnis  $D_\mu/D_g$  der Fasern in den verschiedenen Reckstufen (unverstreckt (uv), teilverstreckt (tv), endverstreckt (ev)) ist von der Nachbehandlung dieser Fasern weitgehend unabhängig. Eine deutliche Veränderung von  $D_\mu/D_g$  findet man aber, wenn man dieselben Werte in Abhängigkeit der Verstreckung betrachtet.  $D_\mu/D_g$  ist bei der teilverstreckten Faser höher als bei der unverstreckten und der endverstreckten PAN-Faser. Die auffallend starke Veränderung von  $D_\mu/D_g$  mit der Verstreckung finden wir bei allen drei Behandlungen (unbehandelt, mit Wasser, mit Kationentensid behandelt) mit derselben Intensität. Wie an anderer Stelle berichtet wurde [3], bewirken geringe Abweichungen im technologischen Regime bei der Faserherstellung z.T. signifikante Unterschiede in der Faserstruktur. Dies wirkt sich besonders bei den teilverstreckten Faserproben aus.

Des weiteren muß in die Betrachtung die Tatsache einbezogen werden, daß durch die Reckung die Poren und Hohlräume der unverstreckten Fasern verformt werden [3]. Gleichzeitig entsteht, wie die Röntgenbeugungsdiagramme (Abb. 3) zeigen, aus der isotropen Anordnung eine orientierte Fasertextur. Die genannten Gründe haben zur Folge, daß der quer durch die Probe aus teilverstrecktem PAN verlaufende Strahl mehr feste Materie durchdringt als bei der unverstreckten Probe und daher stärker geschwächt wird. Das sinkende Verhältnis  $D_\mu/D_g$  bei der endverstreckten Probe kann möglicherweise mit einer veränderten Anordnung der Ketten und der Ausbildung neuer Hohlräume erklärt werden. Die hier dargelegten Ergebnisse sollen auch zur Beantwortung dieser Frage beitragen.

<sup>1</sup> Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Zipper für seine überaus hilfreiche und fruchtbare Diskussionsbereitschaft und für die Überlassung der benötigten Computerprogramme



**Abb. 1.** Verhältnis der Präparatdicken  $D_\mu/D_g$ , berechnet nach der Methode der Röntgenabsorption ( $D_\mu$ ) und aus den Präparatabmessungen ( $D_g$ ) (○ unverstreckt (uv), ⊕ teilverstreckt (tv), ● endverstreckt (ev))

*Tiefemperatur-Gassorption (TTGA)*

Zur Methodik der gravimetrischen Messung der Adsorption von Stickstoff bei 77 K sei auf ausführliche Darstellungen z.B. Lit. [6, 11] verwiesen. Die Auswertung dieser Messungen, bei der die Theorie der Mehrschichtadsorption zugrundegelegt wird, erlaubt die Berechnung der folgenden Kennwerte:

- spezifische Oberfläche  $O_s$  (Auswertung nach BET)
- Gesamtporenvolumen  $V_p$
- Porengrößenverteilung im Radien-Bereich von 2 bis etwa 50 nm (Auswertung nach *Kelvin/Pierce*)

Im Gegensatz zur RKWS, welche offene Poren und geschlossene Hohlräume nicht unterscheiden kann, werden mit der Tiefemperatur-Gassorption nur Poren erfaßt, in die das Meßgas eindringen kann.

Die hier dargestellten Messungen wurden im IPF Dresden am "Gravimat" der Sartorius-Werke Göttingen ausgeführt.

**Ergebnisse und Diskussion**

*Tiefemperatur-Gassorption*

Durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen des Stickstoffs im Druckbereich  $p/p_s$  zwischen 0.05 und 0.25 wird die BET-Funktion  $Y_{p/p_s}$  ermittelt (s. Lit. [6]). Aus dieser kann die zur Monoschichtbedeckung nötige Gasmenge und daraus die spezifische Oberfläche  $O_s$  berechnet werden. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung ist dadurch möglich, daß in Poren in Abhängigkeit von deren Größe bei unterschiedlichen Drücken Kapillarkondensation eintritt. Den mathematischen Zusammenhang dafür liefert die *Kelvin*-Gleichung (Gl. 2).

$$\ln p_k/p_o = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V}{r_k R T} \cos \Theta \tag{2}$$

$p_k/p_o$ : relativer Druck

$r_k$ : Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus in den Poren

$\cos \Theta$ : Randwinkel kondensiertes Gas/Festkörper

$V$ : Molvolumen des Adsorbats

$\gamma$ : Oberflächenspannung des Adsorbats

Tabelle 3. Die charakteristischen RKWS-Parameter der PAN-Fasern

	Kohärenz- länge ( $\text{\AA}$ )	Volumenanteile der Phasen (%)		Innere Oberfläche (relative) eines Hohl- raums $O_r (\text{\AA}^2/\text{\AA}^3)$	(spezifische) des Systems $S_p (\text{m}^2/\text{g})$	Durchschußlängen $l_1$ und $l_2$ der Phasen ( $\text{\AA}$ )		Cluster- volumen $V \cdot 10^{-6}$ ( $\text{\AA}^3$ )	
		Hohlraum $w_1$	Polymer $w_2$			Hohlraum $l_1$	Polymer $l_2$		
	$l_c$								
1. unbehandelte Fasern									
1.1 unverstreckt (isotrop)	91	10.3	89.7	0.0879	69	51	441	9	2.37
1.2 teilverstreckt (orientiert)	122	50.0	50.0	0.0656	138	122	122	1	5.71
1.3 endverstreckt (orientiert)	128	30.7	69.4	0.0625	110	92	208	2	6.59
2. mit Wasser bei 80 °C behandelt									
2.1 unverstreckt (isotrop)	102	6.1	93.9	0.0784	37	54	836	15	3.33
2.2 teilverstreckt (orientiert)	116	50.0	50.0	0.0690	145	116	116	1	4.90
2.3 endverstreckt (orientiert)	134	25.5	74.5	0.0597	96	90	263	3	7.56
3. mit Tensidlösung bei 80 °C behandelt									
3.1 unverstreckt (isotrop)	115	5.3	94.7	0.0700	28	61	1085	18	4.78
3.2 teilverstreckt (orientiert)	145	9.1	90.9	0.0552	38	80	797	10	9.58
3.3 endverstreckt (orientiert)	126	31.5	68.6	0.0635	116	92	200	2	6.28

Wie schon erwähnt, werden mit der *Kelvin*-Gleichung Poren im Radiusbereich von 2 bis 50 nm erfaßt. Für kleinere Radien verliert die *Kelvin* Gleichung ihre Gültigkeit. Poren mit wesentlich größeren Radien können mit TTGA nicht erfaßt werden.

Als Gesamtporenvolumen bezeichnet man das beim Sättigungsdruck aufgenommene Sorbatvolumen. Die Porengrößenverteilung wird durch stufenweise Desorption des in den Hohlräumen kondensierten Meßgases bestimmt. Bei der Berechnung sind Korrekturen nötig, da sich eine Pore während der Messung infolge Verringerung der Dicke des Wandfilms solange vergrößert, bis kein Wandfilm mehr vorhanden ist.

Die Ergebnisse der TTGA-Messungen, die an den gefriergetrockneten *PAN*-Fasern erhalten wurden, welche im Gelzustand unterschiedlich verstreckt und nachbehandelt worden waren, sind in Tabelle 4 zusammengestellt und werden mit analogen Werten der Röntgenkleinwinkelstreuung aus Tabelle 3 verglichen.

#### *Auswertung der Röntgenfilmaufnahmen (RWWS und RKWS)*

Unverstreckte *PAN*-Fasern (Proben Nr. 1.1, 1.2, 1.3) liefern das Beugungsdiagramm eines polykristallinen, unorientierten, isotropen Materials sowohl im sehr ausgeprägten Klein- als auch im Weitwinkelbereich. Die Polymerketten in der unverstreckten Faserprobe haben also keine bevorzugte Lage. Die teil- und endverstreckten *PAN*-Fasern sind hingegen faserorientiert [8]. Die Faserachse verläuft in Streckrichtung. Die kegelsymmetrische Abweichung der Achsen der Polymerketten zur Faserachse beträgt etwa  $45^\circ$ . Die Probe 3.2, erhalten durch eine spannungslose Hitze-Behandlung der teilverstreckten Faser in der Lösung eines kationischen Tensids, ist im Vergleich zu den anderen Faserproben weniger geordnet (Abweichung von der Faserachse *ca.*  $60^\circ$ ), ihr Kleinwinkelreflex ist mehr ei- als strichförmig. Wie im weiteren noch gezeigt wird, ist dies die Ursache für abweichende Ergebnisse bei dieser Probe.

#### *Die Auswertung der RKWS-Kurven*

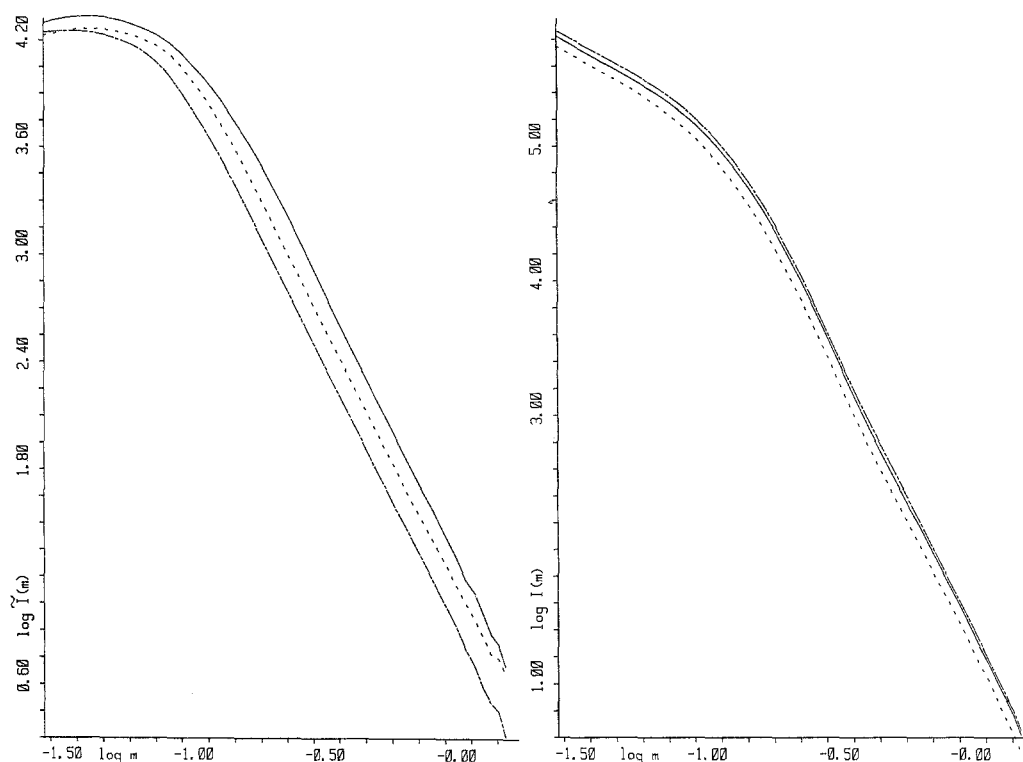
Logarithmische Auftragungen der auf die gleiche Präparatmenge normierten Intensitäten der Proben ( $\log \bar{I}(m)$  bei den isotropen,  $\log I(m)$  bei den orientierten Proben) gegen das Winkelargument ( $\log m$ ,  $m = 2\theta \cdot a$  (cm),  $2\theta =$  Streuwinkel (rad),  $a =$  Abstand Präparat-Registrierebene) werden in Abb. 2a und 2b gezeigt, um den Einfluß der *hydrothermischen Behandlung* auf die RKWS-Kurven darzustellen. Die unverstreckten Proben (1.1, 2.1, 3.1; Abb. 2a) zeigen deutlich eine Intensitätsabnahme zu kleinsten Streuwinkeln, da Interferenzeffekte infolge Teilchenwechselwirkung mit zunehmender Packungsdichte in den Vordergrund treten [7]. Die Auftragungen der Intensitäten der teilverstreckten und der endverstreckten (Abb. 2b) Proben zeigen diesen Effekt bei kleinsten Streuwinkeln nicht mehr. Der Einfluß der *Verstreckung* der Proben auf die RKWS-Kurven, bei gleichbleibender hydrothermischer Behandlung, wird an den Streukurven der mit Tensid behandelten Probenserie gezeigt (Abb. 3). Der wesentlich unterschiedliche Verlauf der Streukurve der Probe 3.2 ist gut zu erkennen. Die Tangenten der Streukurvenausläufe entsprechen vollkommen der *Porodschen Theorie* [5]. Das bedeutet, daß die Faseroberfläche glatt ist und

Tabelle 4. Vergleich der Hohlraumparameter der RKWS und der TTGA

	Spez. Volumen		Volumenanteil		Spez. Oberfläche		Porenradial	
	RKWS (A)	TTGA (B)	RKWS (C)	TTGA (D)	RKWS (m <sup>2</sup> /g)	TTGA	RKWS (a) (nm)	TTGA (b) (nm) (%)
1. unbehandelte Fasern								
1.1 unverstreckt isotrop	866	212	10.3	2.52	69	109	5.1	2-6 37
1.2 teilverstreckt orientiert	4201	175	50.0	2.08	138	96	12	2-6 31
1.3 endverstreckt orientiert	2580	74	30.7	0.88	110	31	9.2	14-50 33
2. mit Wasser bei 80 °C behandelt								
2.1 unverstreckt isotrop	512	113	6.1	1.34	37	64	5.4	2-6 35
2.2 teilverstreckt orientiert	4201	180	50.0	2.14	145	100	12	6-14 30
2.3 endverstreckt orientiert	2142	170	25.5	2.02	96	85	9.2	6-14 33
3. mit Tensidlösung bei 80 °C behandelt								
3.1 unverstreckt isotrop	445	94	5.3	1.12	28	61	6.1	2-6 33
3.2 teilverstreckt orientiert	764	227	9.1	2.70	38	85	8.0	2-6 31
3.3 endverstreckt orientiert	2647	63	31.5	0.75	116	31	9.2	2-6 29

A) Spezifisches Poren- und Hohlraumvolumen; B) Spezifisches Poren- und Hohlraumvolumen am Gesamtvolumen der Probe; D) Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen der Probe; a) Poren- und Hohlraumgröße (Durchschußlänge  $l_p$ ); b) % vom Gesamtporenvolumen im angegebenen Bereich (nm) der Porengrößenverteilung



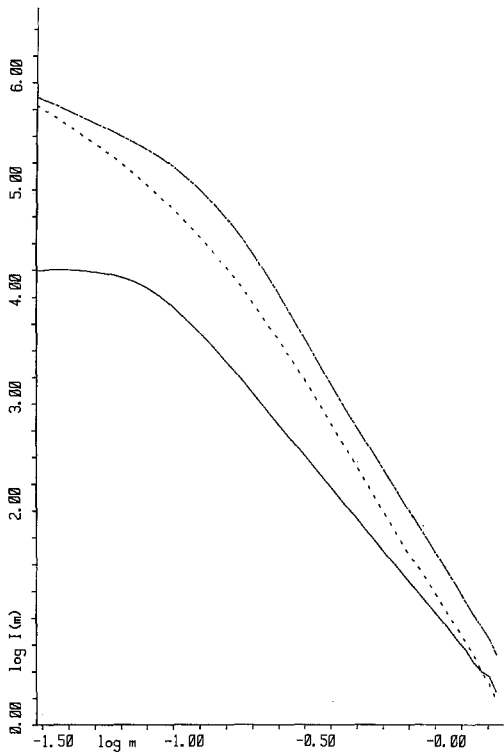


**Abb. 2.** Einfluß der *hydrothermischen Behandlung* auf die RKWS-Kurven; **a:** Einfluß auf die RKWS-Kurven der unverstreckten, isotropen Proben: — Probe 1.1, - - - - - Probe 2.1, - - - - - Probe 3.1; **b:** Einfluß auf die RKWS-Kurven der endverstreckten Proben: — Probe 1.3, - - - - - Probe 2.3, - - - - - Probe 3.3

keine fraktale Struktur aufweist, und daß die Elektronendichte von der Hohlraum- zur Bulk-Phase sprunghaft zunimmt, d.h. es gibt keine Übergangszone (kein „domain boundary“).

Wie bekannt, bestimmt die Elektronendichteverteilung in einer Probe ihr Röntgenbeugungsbild. Bei einem Zweiphasensystem, bestehend aus einer Polymerphase (Elektronendichte  $\rho_2$ ) und einer Hohlraumphase ( $\rho_1$ ), wird das Beugungsbild der RKWS von der Größe, von der Form und von der Verteilung der Hohlräume bestimmt. Unter bestimmten Voraussetzungen (wenn die Elektronendichteverteilung in der Probe durch einen einfachen analytischen Ausdruck gegeben ist) kann die RKWS-Kurve des Systems ebenfalls mit einem einfachen Ausdruck beschrieben werden. Ein solcher Fall liegt bei allen hier untersuchten *PAN* Proben vor. Die der Elektronendichteverteilung verwandte Korrelationsfunktion  $\gamma(r)$  aller Proben ist in diesem Fall eine Exponentialverteilung ( $\gamma(r) = \exp(-ar)$ ,  $r$  = Abstand in der Probe, vgl. *Debye* [13] und *Porod* [5]). Die entsprechenden RKWS-Kurven ergeben in einer  $I(m)^{1/2}$  vs.  $m^2$  Auftragung (exponentialstatistische Auftragung) eine Gerade mit einer Neigung proportional zum Parameter  $a$  der Verteilung. Abb. 4 zeigt als Beispiel die Streukurven der verstreckten Proben in dieser Auftragung.

Der Parameter  $a$  dieser Verteilung ist der Kohärenzlänge  $l_c$  von *Porod* [5] umgekehrt proportional ( $a = 2/l_c$ ). Diese ist ein statistisches Maß (Schwerpunkt und



**Abb. 3.** Einfluß der *Streckung* auf die RKWS-Kurven bei gleichbleibender hydrothermischer Behandlung der Proben (unverstreckt (uv), teilverstreckt (tv), endverstreckt (ev)); die Proben nach hydrothermischer Behandlung mit Tensiden bei 80 °C: — uv, Probe 3.1, ---- tv, Probe 3.2 - - - - - ev, Probe 3.3

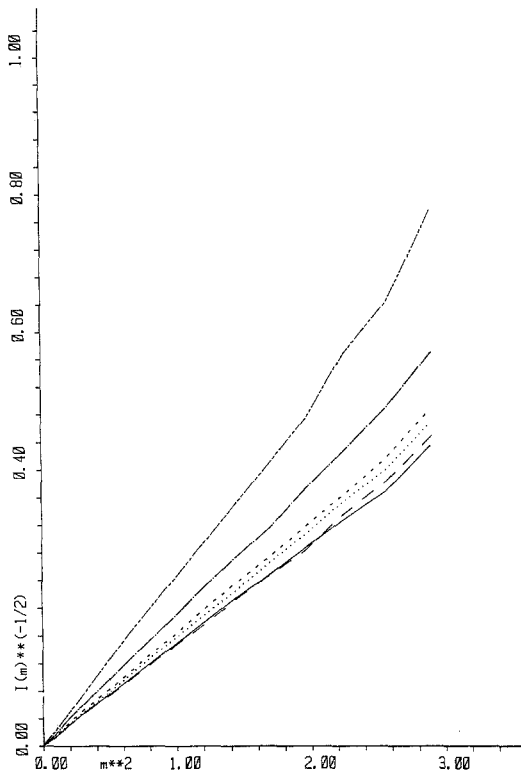
zugleich integrale Breite der Exponentialverteilung [4] und bestimmt Parameter, die sonst aus der RKWS üblicherweise auf anderen Wegen berechnet werden (integrale Auswertung der Streukurve) und zusammenfassend in Lit. [10] zusammengestellt sind. Unter der Voraussetzung, daß die relativen Volumenanteile der Phasen ( $w_1$  und  $w_2$ ,  $w_1 + w_2 = 1$ ) aus der Messung der Intensitäten in absolutem Maßstab bekannt sind [9], erhalten wir hier aus  $l_c$  die folgenden den Faserstoff charakterisierenden RKWS-Parameter:

- reduzierte Durchschußlänge  $l_r$  nach Porod [5]
- Durchschußlängen der Phasen 1 (Hohlraum) und 2 (Polymer) ( $l_1$  und  $l_2$ )
- relative innere Oberfläche  $O_r$  eines Hohlräumtes in diesem System
- relative innere Oberfläche  $O/V$  des ganzen Systems
- spezifische innere Oberfläche des Systems  $S_p$

Die wesentliche Aussage dieser vorgefundenen Exponentialverteilung ist, daß sowohl die Hohlraumphase als auch die feste Polymerphase des Systems in verschiedenster Gestalt und Größe vorliegen. Das heißt, im Feststoff sind die Hohlräume (und Poren) von verschiedenster Gestalt und Größe vollkommen statistisch verteilt (random scatterer).

### Kohärenzlänge

Aus den tabellierten Werten für  $l_c$  (Tabelle 3) ist zu entnehmen, daß die Streckungen einerseits und die angewandten Temperaturbehandlungen andererseits eine eindeutige systematische Vergrößerung der kohärent streuenden Gebiete verursachen;  $l_c$



**Abb. 4.** Die RKWS-Kurven in exponential-statistischer Auftragung; die RKWS-Kurven der teil- und endverstreckten Proben: — Probe 1.2, - - - - - Probe 1.3, - · - · - · Probe 2.2, - - - - - Probe 2.3, - - - - - Probe 3.2, ..... Probe 3.3

nimmt also immer zu. Eine Ausnahme bildet nur die schon bei den Ergebnissen der Röntgenfilmaufnahmen aufgefallene und dort auch besprochene Probe Nr. 3.2. Die größte Kohärenzlänge wird bei dieser Probe im teilverstreckten, nicht im endverstreckten Zustand erreicht.

#### Spezifische innere Oberfläche

Die relative innere Oberfläche eines Hohlraumes im System,  $O_r = 8/l_c$ , ist in Tabelle 3 angegeben. Wir stellen fest, daß die Änderung dieser Größe zwar gering, jedoch systematisch ist:

- Die Thermobehandlung der nicht verstreckten Proben vermindert die relative innere Oberfläche, die Hohlräume werden also größer.
- Die Reckung hat denselben Effekt in wesentlich stärkerem Maße.
- Die Probe 3.2 fällt wieder aus der Reihe: sie besitzt die kleinste innere Oberfläche ihres Hohlraumvolumens.

Ganz andere Resultate ergeben sich, wenn wir die spezifische innere Oberfläche des ganzen Systems betrachten ( $S_p = O_r \cdot w_1 \cdot w_2 \cdot 10^4/d$ ). Es kommt zu einer starken Zunahme der spezifischen inneren Oberfläche des ganzen Systems durch die Teilverstreckung. Die völlig verstreckten Proben besitzen zwar eine kleinere, doch noch immer wesentlich größere innere Oberfläche des Systems als die unverstreckten Fasern. Mit der Temperaturbehandlung der Fasern nimmt sie wieder ab, weil die

Hohlräume größer werden. Auch hier macht die Probe 3.2 eine Ausnahme: nach der Teilver Streckung ist die innere Oberfläche des Systems nur um etwa 40% vergrößert.

### *Durchschußlänge und Hohlraumgröße*

Um die Änderung der Größe der Hohlräume und die der festen Phase während der Ver Streckung und der Thermobehandlung charakterisieren zu können, muß hier betont werden, daß der Hohlraum und die feste Phase einen exponentialstatistischen Charakter aufweisen. Dadurch besitzen sie keine wohldefinierte geometrische Form wie z.B. Kugel, Zylinder usw. Streng genommen darf also die Größe der Phasen nur durch ihre Durchschußlängen  $l_1$  und  $l_2$  charakterisiert werden. Es kann damit gezeigt werden (Tabelle 3), daß

- a) die Teilver Streckung die Durchschußlänge  $l_2$  der Polymerphase drastisch vermindert und dadurch Hohlraum und feste Phase (bis auf die schon erwähnte Probe 3.2) die gleiche mittlere Größe besitzen,
- b) bei den endver Streckten Proben wiederum die Durchschußlänge der Polymerphase abnimmt und
- c) die spannungslose Thermobehandlung der unver Streckten Proben eine deutliche Zunahme der Durchschußlänge der Polymerphase verursacht.

Die kugelförmigen Poren der unver Streckten Proben – erkennbar in den mikroskopischen Aufnahmen [3] – sind zu groß, um mit Röntgenfeinstrukturmethoden erfaßt werden zu können. Die Änderung der Hohlraumgröße, gemessen über ihre Durchschußlänge, ist eindeutig, aber wesentlich kleiner. Mit der thermischen Behandlung der unver Streckten Proben und mit der Teilver Streckung werden die Hohlräume größer, beider Endver Streckung nimmt ihre Größe aber wieder ab. Die Faserprobe 3.2 bildet auch hier eine Ausnahme.

Die Rolle der reduzierten Durchschußlänge  $l_r$  bei der Bestimmung des “type change” in der Faser nach den Behandlungen wird später ausführlich besprochen.

### *Clustergröße und relative Molekülmasse*

Die Auswertung der Exponentialverteilung erlaubt, die Meßdaten nach der Theorie der Partikelstreuung von Porod [5] zu interpretieren. So erhalten wir Parameter, die ein Partikel – in unserem Fall besser Cluster genannt – im System charakterisieren [4]. Anders ausgedrückt, bestimmt das Streubild des Fasersystems ein “Partikel”, das für das System charakteristisch ist (streuungsäquivalentes Modell des Systems). Zur Beschreibung dieses Modells sind die meistbenützten Parameter die Guinier-Radien des Clusters, seines Querschnitts und seiner Dicke, sowie Volumen, Querschnittsfläche und Molekulargewicht. Aus praktischen Gründen geben wir in Tabelle 3 nur das Volumen  $V (V = \pi l_c^3)$  an. Die Querschnittsfläche des Clusters ( $F = (\sqrt{e/2}) \cdot l_c^2$ ) und die Clusterlänge ( $D = l_c / \sqrt{e} = V/2\pi F$ ) lassen sich leicht berechnen. Tabelle 3 zeigt, daß die Clustergröße mit der Ver Streckung und den thermischen Behandlungen deutlich zunimmt und daß die Teilver Streckung der Proben ebenfalls eine wesentliche Clustervergrößerung bewirkt, die bei den endver Streckten Proben noch weiter vergrößert wird. Die Tabelle 3 zeigt außerdem den verstärkenden Einfluß der Thermobehandlung in Gegenwart von Tensid.

Aus den kristallographischen Daten, die in Tabelle 2 angegeben sind, ist die Berechnung der Zahl der Monomere im Cluster und der relativen Molekülmasse (Molekulargewicht) des Clusters mit Hilfe der Daten aus der Tabelle 3 trivial. Es ergeben sich Molekulargewichte, die zwischen  $1.6 \times 10^6$  und  $5.1 \times 10^6$  liegen. Ein Cluster besteht also aus  $3.0 - 9.5 \times 10^4$  Monomeren. Bei der Probe 3.2 ist die Zahl der Moleküle im Cluster um etwa 20% höher ( $1.2 \times 10^5$ ). Die nach der klassischen Auswertung (Messung der Intensität beim Winkel Null im absoluten Maßstab [9, 12]) erhaltenen Molekulargewichte liegen im gleichen Bereich, wodurch die Gleichberechtigung der zwei vollkommen verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen mit der RKWS bestätigt wird. Die numerischen Ergebnisse werden in einer späteren Veröffentlichung ausführlich dargestellt werden.

### *Aussagen der RKWS*

Im Anfangsstadium der Ver Streckung kommt es – laut lichtmikroskopischen Aufnahmen mit einer Auflösung von  $> 1 \mu\text{m}$  – zur Streckung der geknäuelten Molekülketten in den Fibrillen und zur Ausrichtung der Faserlängsachse sowie zur Veränderung der Porengestalt und -größe (Übergang von Kugel- zu Zylinderporen[3]). Die Aufnahmen der RWWS (Auflösung von  $< 20 \text{ \AA}$ ) zeigen, daß diese Ausrichtung nicht vollkommen ist. Die Molekülketten können von der Faserrichtung um bis zu  $\sim \pm 20^\circ$  abweichen. Die mit der Lichtmikroskopie beobachtete Veränderung der Poren- und Feststoffgestalt (z.B. geknäuelte Makromoleküle zu zylinderförmigen Fibrillen) konnte anhand der Ergebnisse der RKWS (Auflösung von  $\sim < 800 \text{ \AA}$ ) nicht nachgewiesen werden. Die vorgefundene exponentialstatistische Elektronendichteverteilung in den Proben beweist, daß in diesem Auflösungsbereich in jeder Probe alle Gestaltformen vorliegen (random scatterer). Es ändern sich aber die Größe (charakterisiert durch die reduzierte Durchschußlänge  $l_r$  und die davon abgeleiteten Durchschußlängen der Phasen,  $l_1$  und  $l_2$ ) und die relativen Mengen der Phasen. Damit verbunden sind eine Änderung der spezifischen inneren Oberfläche des Systems und der Durchschußlänge  $l_2$  der festen Phase. Letztere ist linear proportional zum Durchmesser der Phase. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der vorgefundenen Gestalt der Phase [10]. Bei der Teilver Streckung nimmt die Größe und die Menge der Hohlräume zu. Bei der Endver Streckung nimmt die Größe der festen Phase im Faserverband infolge Zusammenlagerung der nun gestreckten Einzelfibrillen zu, der Hohlraumanteil sinkt. Diese Größe der festen Phase ist in der gefriergetrockneten, ver Streckten PAN-Faser etwa doppelt so groß wie die der Hohlräume (Phase 1), die hier als Porenkanäle bezeichnet werden können.

Wie aus Tabelle 3 erkennbar ist, hat die hydrothermische Behandlung der unver Streckten Gelfasern einen Rückgang von  $S_p$  von 69 über 37 (Wasser) bis auf  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tensidlösung) zur Folge. Durch die Ver Streckung wird die innere Oberfläche um ein Mehrfaches vergrößert. Die Oberflächenvergrößerung ist in Wasser stärker als in der Lösung eines Kationtensids. Die Werte der Probe 3.2 sind, wie schon zuvor erwähnt, offenbar nicht repräsentativ. Auch andere Ergebnisse an den teilver Streckten Fasern sind teilweise widersprüchlich. Dies wird darauf zurückgeführt, daß sich die Faser in einem labilen Zustand befindet, da sich die Eigenschaften im Anfangsstadium der Reckung signifikant ändern. Kleine Differenzen im Reckgrad haben also deutlich unterschiedliche Meßwerte zur Folge.

Die Größe der in den *PAN*-Fasern vorhandenen Mikroporen (Tabelle 4) liegt vorzugsweise im Bereich unter 15 nm [3]. Es ist außerdem zu beachten, daß die in Tabelle 3 aufgeführten Werte der (relativen) inneren Oberfläche einer Inhomogenität  $O_r$  von Probe zu Probe nur kleine Unterschiede aufweisen, während die Änderungen der spezifischen inneren Oberfläche des Systems  $S_p$  und des Volumenanteils der Hohlräume  $w_1$  groß sind und immer in dieselbe Richtung erfolgen (d.h. eine Zunahme von  $S_p$  ist mit einer Zunahme von  $w_1$  verbunden und umgekehrt). Aufgrund dieser Ergebnisse kann gefolgert werden, daß die RKWS sowohl bei Streckprozessen als auch bei hydrothermischer Behandlung der bereits verstreckten Fasern hauptsächlich die Bildung bzw. Vernichtung von ungefähr gleich großen Hohlräumen anzeigt (*nucleotic change*, [10]).

Die Unvollkommenheit dieses *nucleotic change* zur Beschreibung der bei den Prozessen stattfindenden Veränderungen zeigen die Durchschußlängen der Hohlräume in Tabelle 3, Kolonne 6, wo die Hohlraumgrößen nicht die von der Theorie [10] verlangten ungefähr gleichen Größen liefern. Doch läßt sich zeigen, daß die ursprüngliche Zahl der Hohlräume in dem Ausgangsmaterial (Probe 1.1) sich nach Teilverstreckung (Probe 1.2) verdoppelt, aber nach der Endverstreckung (Probe 1.3) die Zahl der Hohlräume nur 150% der ursprünglich vorhandenen beträgt. Mit der hydrothermischen Behandlung (Probe 2.1 und 3.1) werden 50% der ursprünglichen Hohlräume vernichtet. Die mit Wasser behandelte Probe erreicht aber schon bei der Teilverstreckung (Probe 2.2), die mit Tensid behandelte erst mit der Endverstreckung (Probe 3.3) die Zahl der Hohlräume, die bei den hydrothermisch nicht behandelten Proben gefunden wurde (Verdoppelung bzw. nur 50% Zunahme).

Die Volumengröße der Cluster zeigt, daß 1) der Streckgrad die Größe des Clusters beeinflusst und 2) die verwendete Streckung (bis 1:7) nicht zum Zerreißen der Fibrillen führt.

#### *Aussagen der Tieftemperaturgassorption*

Es soll hier erst daran erinnert werden, daß *a*) die TTGA-Messungen nur die für das Meßgas zugänglichen Hohlräume in der Fasermatrix erfassen, während mit der RKWS die Summe aller Hohlräume (einschließlich der für das Meßgas nicht zugänglichen) erhalten wird, und *b*) die Auswertung der TTGA-Messungen nach *Kelvin* oder *Pierce* detaillierte Aussagen zur Porengrößenverteilung im Radiusbereich von 2–50 nm gestattet. Mit der RKWS kann eine durchschnittliche Porengröße, gemittelt über alle Hohlräume, ebenfalls im Radiusbereich von 1 bis 70 nm, berechnet werden.

Einfluß der Verstreckung: Die TTGA-Werte (Tabelle 4) zeigen, daß steigende Verstreckung zur Senkung sowohl der spezifischen Oberfläche als auch des spezifischen Porenvolumens führt. Die mit TTGA an unverstreckten *PAN*-Fasern erhaltenen Werte für die Hohlraumphase sind im Vergleich zu denen aus RKWS-Messungen relativ niedrig. Bei der 2. Streckung der bereits teilweise verstreckten Fasern wird mit beiden Methoden die gleiche Tendenz gefunden: Spezifische Oberfläche und Porenvolumen nehmen ab.

Einfluß der hydrothermischen Behandlung: In Übereinstimmung mit den in Lit. [3] publizierten Ergebnissen hat die hydrothermische Behandlung unterschiedliche Auswirkungen bei den unverstreckten und den verstreckten Fasern; sie führt bei den

unverstreckten Fasern zu einem stärkeren Kollaps der Porenstruktur als bei den verstreckten Fasern. Bei letzteren kommt es teilweise sogar zu einer Aufweitung des Porengefüges. Dieses Ergebnis wird sowohl mit den TTGA- als auch mit den RKWS-Messungen erhalten. Der Tensidzusatz zur Behandlungslösung hat vor allem bei der endverstreckten Faser eine deutliche Abnahme des Hohlraumvolumens, gemessen mit TTGA, zur Folge. Die Werte der aus der RKWS zugänglichen durchschnittlichen Porengröße sind meist von der gleichen Größenordnung wie der Radiusbereich, in dem nach TTGA die meisten Poren vorhanden sind. Bei der Verstreckung wird eine Vergrößerung der Hohlräume registriert. Diese Vergrößerung ist nach hydrothermischer Behandlung – besonders in Tensidlösung – geringer.

### *Allgemeine Aussagen*

Aus den Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Tieftemperaturgas-sorption ist ersichtlich, daß die strukturellen Veränderungen der Polyacrylnitril-Gelfasern während der Reckung und der hydrothermischen Behandlungen vorzugsweise auf der Veränderung der Hohlraum- und der Fibrillenstruktur beruhen. Hohlräume werden bei den beschriebenen Behandlungen umgeformt, neu gebildet oder vernichtet und im Polymergefüge umgeordnet. Die Veränderung der Fibrillenstruktur ist durch die Verstreckung der geknäuelten Makromoleküle und deren Ausrichtung in Richtung der Faserachse charakterisiert.

Diese Anordnung (Orientierung) der Ketten ist aus der Röntgenweitwinkelstreuung mit Hilfe der besonders durch *Polyányi* [8] weiterentwickelten klassischen Theorie eindeutig zu charakterisieren. Dagegen können Veränderungen in der Hohlraumstruktur sowohl mit der Kleinwinkelstreuung als auch mit TTGA-Messungen erkannt werden [10, 3]. Mit diesen Methoden kann entschieden werden, ob und wie die Hohlräume während der Behandlungen vergrößert oder verkleinert (spinodal change), gebildet oder vernichtet (nucleotic change) werden, ob sie in kleinere Einheiten zerfallen oder sich zu größeren Hohlräumen zusammenschließen (coarsening change). Aus den Ergebnissen der RKWS kann auf die Größe dieser Veränderungen („Veränderungsintensität“) mit Hilfe der Änderungen der Parameter  $l_1$  (Durchschußlänge der Hohlraumphase),  $w_1$  (Volumenanteil der Hohlraumphase) und  $S_p$  (spezifische innere Oberfläche) rückgeschlossen werden. TTGA-Messungen erlauben derartige Schlüsse aus den berechneten Größen  $O_s$  (spezifische Oberfläche) bzw.  $V_p$  (Gesamtporenvolumen). Zur Form der Poren und Hohlräume (Kugel, Zylinder usw.) – bis auf eine, hier allgemeingültige Feststellung, nämlich daß die Elektronendichteverteilung der Proben statistisch ist – geben beide Methoden keine direkte Aussage.

Die aus Tabelle 4 ableitbaren Aussagen aus RKWS und TTGA sind z.T. widersprüchlich und weisen darauf hin, daß beide Methoden wegen ihrer unterschiedlichen Methodik und ihres unterschiedlichen theoretischen Hintergrundes teils zu vergleichbaren, teils zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangen.

### **References**

- [1] Jacobasch H-J, Grosse I (1982) *Textiltechnik* **32**: 176
- [2] Jacobasch H-J, Grosse I (1983) *Textiltechnik* **33**: 93

- [3] Grosse I, Häußler L, Jacobasch H-J, Schmidt B, Irlbacher G (1992) *Acta Polymerica* **43**: 151
- [4] Jánosi A (1993) *Monatsh Chem* **124**: 815
- [5] Porod G (1951) *Kolloid Z* **124**: 83; (1952) **125**: 51
- [6] Jacobasch H-J, Grosse I, Hermel G, Schurz J, Jánosi A (1984) *Monatsh Chem* **115**: 1269
- [7] Porod G (1972) *Monatsh Chem* **103**: 395
- [8] Polányi M, *Z Phys* **7**: 149 (1921); **17**: 42 (1923)
- [9] Kratky O (1964) *Z Anal Chem* **201**: 161
- [10] Jánosi A (1986) *Z Phys B – Condensed Matter* **63**: 375
- [11] Jacobasch H-J (1978) *Faserforsch Textiltech* **29**: 184
- [12] Kratky O, Pilz I, Schmitz P J (1966) *J Colloid Interface Sci* **21**: 24
- [13] Debye P, Bueche AM (1949) *J Appl Phys* **20**: 515
- [14] Kratky O, Skala Z (1958) *Z Elektrochem* **62**: 73

*Received May 2, 1995. Accepted (revised) September 15, 1995*