

Fachhochschule Aachen  
Institut für Mikrowellen- und Plasmatechnik

und den Kooperationspartnern Universität Ulm, Fricke und Mallah  
Microwave Technology GmbH, DIENES Apparatebau GmbH

**Umweltschonendere Spinnprozesse und reduzierter Energieeintrag  
durch GHz-Plasma in der Carbonfaserherstellung**

Abschlussbericht unter dem AZ 35777/01

Projektlaufzeit: 01.08.2020 – 31.07.2022 (24 Monate)

Gefördert von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Von:

Prof. Holger Heuermann,  
Felix Rohrbach,  
Prof. Dr. Alexander Kühne,  
Dr. Thomas Bauer

August 2022

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	3
Tabellenverzeichnis .....	4
Abkürzungsverzeichnis.....	5
Zusammenfassung .....	6
1. Einleitung.....	7
1.1 Aufgabenstellung des Projektes.....	7
1.2 Schmelzverarbeitung von Polyacrylnitril (PAN) .....	8
1.2.1 Methylacrylat als Weichmacher für PAN-Fasern .....	9
1.2.2 Solketalacrylat als Weichmacher für PAN-Fasern .....	10
2. Hauptteil.....	10
2.1 Schmelzverarbeitung von PAN-Copolymeren und Spinnversuche .....	10
2.2 Energieeffizienz.....	13
2.3 GHz-Plasmatechnik .....	15
2.4 Entwicklung E01-Plasmakammer .....	16
2.5 Plasmamodelle.....	20
2.6 Stabilisierung PAN-Faser.....	21
2.6.1 Charakterisierung der Stabilisierung .....	21
2.6.2 Anlage 1: Stabilisierung durch E01-Plasmakammer .....	22
2.6.3 Anlage 2: Stabilisierung durch SF-Jet, koaxiale Behandlung.....	26
2.6.4 Anlage 3: Stabilisierung durch SF-Jet, senkrechte Behandlung .....	27
2.6.5 Anlage 4: Stabilisierung durch SF-Jet, Koaxiale Behandlung im .....	29
Niederdruckbereich I.....	29
2.6.6. Anlage 4: Stabilisierung durch SF-Jet, Koaxiale Behandlung im .....	31
Niederdruckbereich II.....	31
3. Fazit .....	32
3.1 Fazit lösungsmittelfreie Spinnverfahren .....	32
3.2 Fazit Stabilisierung .....	32
3.3 Ausblick Stabilisierung.....	33
4. Anlagen.....	36
4.1 Kooperations- und Ansprechpartner.....	36
4.2 Literaturverzeichnis.....	37

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Konventionelle Carbonfaserherstellung .....	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. ....	8
Abbildung 3: Strukturformeln von Methylacrylat (links) und Solketalacrylat (rechts). ....	9
Abbildung 4: Synthese von Co-(PAN-MA) in H <sub>2</sub> O.....	9
Abbildung 5: Synthese von Co-(PAN-MA) in DMSO.....	9
Abbildung 6: Synthese von Co-(PAN-MA) in einer Mischung aus DMSO und MeOH.....	10
Abbildung 7: Synthese von Co-(PAN-SKA) in einer Mischung aus DMSO und MeOH. ....	10
Abbildung 8: Extrusion von PAN-SKA im Miniextruder.....	11
Abbildung 9: Aufbau der Faserspinnanlage (ol), extrudiertes Faserbündel mit Kugelschreiber als Größenvergleich (ul), thermisch vorstabilisierte und stabilisierte Fasern eingespannt in Halter Fotographie (or) und Mikroskopiebild (ur). ....	12
Abbildung 10: Kostenverteilung und Energieverbrauch während der Carbonfaserherstellung [10] ....	13
Abbildung 11: Konventioneller Stabilisierungssofen der Firma Harper, 3m hoch [12]......	14
Abbildung 12: Hot-S Messplatz an der FH Aachen .....	15
Abbildung 13: E01-Plasmakammer. Die Einkopplung der Energie geschieht an Punkt 1 und mit der externen Zündeinheit an Punkt 2 wird ein Plasma innerhalb eines Quarzglasrohres (orange, Punkt 3) gezündet.....	16
Abbildung 14: Elektrisches Feld der E01-Plasmakammer bei 6 kW Eingangsleistung.....	17
Abbildung 15: Betrag der E01-Kammer. Rot: Simulation und Blau: Messung. Es ist eine geringe Abweichung zu erkennen.....	18
Abbildung 16: Phase der E01-Kammer. Rot: Simulation und Blau: Messung. Es ist eine geringe Abweichung zu erkennen.....	18
Abbildung 17: Aufgebaute E01-Kammer (1) angeschlossen an einen Hohlleiter (2) des Hot-S Messsystems. ....	19
Abbildung 18: Plasma der E01-Kammer bei 6 kW Eingangsleistung und Luft als Prozessgas.....	20
Abbildung 19: Stabilisierungsanlage von der linken Seite. ....	23
Abbildung 20: Stabilisierungsanlage von der rechten Seite.....	23
Abbildung 21: Stabilisierungsanlage mit E01-Kammer.....	24
Abbildung 22: Stabilisierungsergebnisse der E01-Plasmakammer.....	25
Abbildung 23: SF-Jet auf der linken Seite und rechts das Plasma bei normaler Atmosphäre. ....	26
Abbildung 24: Senkrechter Versuchsaufbau zur Stabilisierung.....	27
Abbildung 25: Stabilisierungsergebnis mit SF-Jet bei senkrechter Behandlung 150 W.....	28
Abbildung 26: Temperaturmessung auf der Oberfläche der PAN-Faser. In Abhängigkeit des Abstands zwischen Faser und Plasmajet.....	29
Abbildung 27: Niederdruckkammer .....	30
Abbildung 28: Niederdruckkammer mit Plasma. Auf der linken Seite wird das Plasma bei 10 mbar und 10 W betrieben und rechts mit 85 W, 160 mbar und einem Volumenstrom von 10 l/min (Luft). ....	31
Abbildung 29: 10-minütige, koaxiale Plasmabehandlung bei 10 W, einer Pulsfrequenz von 100 Hz und einem Duty Cycle von 0,5.....	32
Abbildung 30: Schematische Darstellung von Stabilisierungsergebnissen mit PAN-Fasern durch Mikrowellenplasma. ....	33

Abbildung 31: Schematische Darstellung eines coaxialen Aufbaus mit erhöhtem Innenleiterdurchmesser .....34

Abbildung 32: Schematische Darstellung der Multi-Jet Lösung .....34

Abbildung 33: Schematische Darstellung der zukünftigen Plasmaanlage im Niederdruckbereich zur Stabilisierung von PAN-Fasern .....35

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Energie zur Stabilisierung einer 12k HT-Faser .....13

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeiten und Anpassung der Plasmen .....21

Tabelle 3: Versuchsparameter der Anlage 1. ....22

Tabelle 4: Versuchsparameter aus Stabilisierungsversuchen zu Abbildung 22. ....25

Tabelle 5: Versuchsparameter der Anlage 2. ....26

Tabelle 6: Versuchsparameter der Anlage 3. ....27

Tabelle 7: Versuchsparameter der Anlage 4. ....29

## Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AN	Acrylonitril
DMSO	Dimethylsulfoxid
FEM	Finite Elemente Methode
HT	High-Tensile, hochzugfeste Faser
ISM-Band	Industrial, Scientific and Medical Band
KPS	Kaliumperoxodisulfat
MA	Methylacrylat
PAN	Polyacrylnitril
S	Streu-, Streuparameter
SF-Jet	StraightForward-Jet
SKA	Solketalacrylat
DIE	DIENES Apparatebau GmbH
FM	Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH
IMP	FH Aachen, Institut für Mikrowellen- und Plasmatechnik
UUlM	Universität Ulm

## Zusammenfassung

**Rahmenbedingungen:** In der Beantragung war als assoziierter Forschungspartner die Firma Dralon aus Dormagen mit einbezogen. Sie stellen für die Industrie PAN-Fasern her, die als Grundmaterial für die Carbonfaserherstellung dienen. Jedoch geriet das Unternehmen 2020 in Schieflage und begab sich im August 2020 in ein Schutzschirmverfahren. Es mussten firmenintern Umstrukturierungen durchgeführt werden und das Forschungsprojekt SuperFaser hatte keine Priorität mehr. Der Forschungsbereich der Carbonfaserherstellung in Dormagen wurde eingestellt.

Durch existierende Zusammenarbeiten konnte von dem Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen eine Rolle PAN beschafft werden. Dabei handelt es sich um die am Markt bekannten 2k Bluestar PAN-Fasern. Mit Dralon fiel auch ein wichtiger Partner weg, der die Fasern vor und nach der Plasmabehandlung mit kommerziellen Fasern vergleichen und benchmarken konnte. Diese Kompetenzen wurde dann unter den noch beteiligten Projektpartnern erarbeitet, sodass diese vergleichenden Studien innerhalb des Konsortiums durchgeführt werden konnten.

**Projekt:** Die Herstellung eines schmelzbaren PANs mit intrinsischen Weichmachern und die Fasererzeugung in einem lösungsmittelfreien Spinnprozess konnten erfolgreich demonstriert werden. Erste Spinnversuche bestätigten die Machbarkeit.

Die Stabilisierungsversuche mittels Plasma-Jet-Verfahren wurden zunächst an den 2k Bluestar Fasern durchgeführt. Die ursprünglich geplante E01-Anlage zur Stabilisierung der PAN-Fasern durch Mikrowellenplasma zeigte bei der Versuchsdurchführung ein Aufschmelzen der Faser oder eine nicht ausreichende Stabilisierung im Querschnitt der Faser an. Im zweiten Anlauf wurde eine um Faktoren leistungsschwächere SF-Jet-Anlage entwickelt. Mit dieser Anlage wurde die Leistung vom anfänglichen Bereich im einstelligen Kilowattbereich bis hin zu einstelligen Wattbereich reduziert, welches jedoch noch nicht zu einer zuverlässig laufenden Anlage führte. Für das Nichtgelingen können mehrere Faktoren aufgezählt werden, wie ein zu schnelles Erwärmen der Faser oder auch die mit der Temperatur steigenden dielektrischen Verluste der Faser selbst. Dies war hauptsächlich bei der koaxialen Faserführung durch das Plasma zu erkennen. Der größte Faktor für das Nichtgelingen war die fehlende Zeit, da letztlich drei statt einer Anlage entwickelt wurden. Zum Projektende konnte die extrem energieeffiziente, kompakte und wirtschaftliche SF-Jet-Plasmastabilisierungsanlage auch mittels Unterdruckplasma für diese Anwendung in Betrieb genommen und kurzzeitig optimiert und getestet werden. Diese Tests mit nur 10 W statt den anfangs eingesetzten 1000 W zeigten, dass eine Stabilisierung von PAN-Fasern im koaxialen Aufbau möglich ist. Sicher ist, dass die Energieeinsparung um ein Vielfaches größer sein wird als ursprünglich abgeschätzt. Im Fazit dieses Berichts wird erläutert, welchen Weg das Projektteam sieht, um basierend auf diesen ersten befriedigenden Ergebnissen zu einer zuverlässig laufenden Anlage mit sehr guter Stabilisierungsqualität zu gelangen.

Ein weiterer Aufbau für eine senkrechte Behandlung mittels eines GHz-Plasmajets führte zu einer erfolgreichen Stabilisierung. Jedoch weist diese Geometrie nicht die gleichen wirtschaftlichen und energieeffizienten Vorteile wie eine koaxiale Fadenführung durch den SF-Jet auf.

Alle beantragten und geplanten Arbeitspakete wurden bearbeitet.

## 1. Einleitung

### 1.1 Aufgabenstellung des Projektes

Die Herstellung von Carbonfasern erfolgt durch thermische Umwandlung von Polyacrylnitril (PAN)-Vorläuferfasern und ist mit einem enorm hohen Energie- und Ressourcenverbrauch verbunden. Um die Polymervorläufer-fasern zu Carbonfasern umzuwandeln, werden sie über mehrere Stunden durch Konvektionsöfen bei Temperaturen von mehreren hundert bis letztlich über 1000 °C geleitet. Hierbei entfallen in der Regel 48 % der aufzuwendenden Energie auf den Herstellungsschritt „Stabilisierung“ und 21 % auf den Herstellungsschritt „Carbonisierung“. Die gesamte Umwandlung zu Carbonfasern ist nur mit einem extrem hohen Energieaufwand zu leisten und erzeugt viel Abwärme.

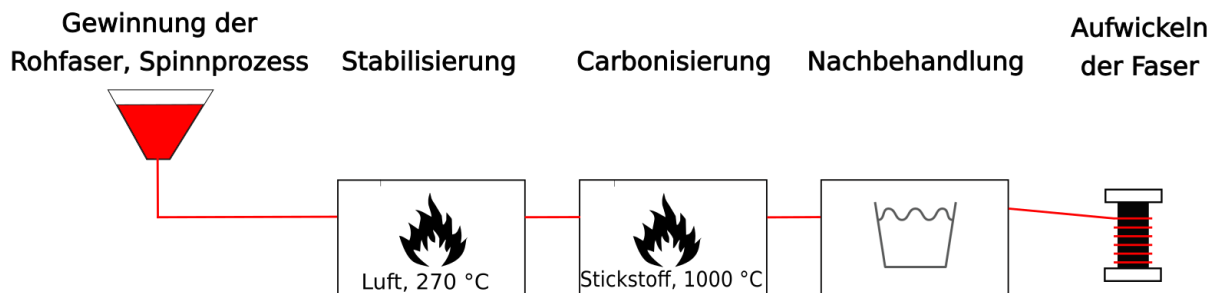


Abbildung 1: Konventionelle Carbonfaserherstellung

PAN kann nachhaltig aus Cellulosebiomasse hergestellt und recycelt werden [1]. Jedoch kann PAN aufgrund der Temperaturempfindlichkeit nicht als Vorläuferfaser schmelzversponnen werden. PAN-Fasern werden deshalb aus Lösung versponnen, was den Einsatz der kritischen Lösungsmittel Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid erfordert. Eine Lösungsmittelrückgewinnung ist energie- und kostenaufwändig. Der hohe Energie- und Ressourcenaufwand spiegelt sich in dem hohen Preis von Carbonfasern und Faser-verstärkten Kompositmaterialien wider, was eine starke Beschränkung dieser Materialien auf Nischen- bzw. Hochpreisanwendungen zur Folge hat. Wenn Wärmeenergie- und Lösungsmittelverbrauch bei gleichbleibender Carbonfaser-Qualität gesenkt werden könnten, würde dies zu einer umweltverträglicheren Carbonfaserherstellung mit geringeren Kosten führen.

Im vorliegenden Forschungsprojekt sollte das Polyacrylnitril so modifiziert werden, dass es einen niedrigeren Schmelzpunkt hat und so schmelzversponnen werden kann. So kann der Einsatz von Lösungsmitteln während des Spinnprozesses verhindert werden. Das Polyacrylnitril Copolymer sollte so ausgestattet werden, dass es während der Stabilisierung nicht erneut aufschmilzt, sondern wie normales PAN zyklisiert und vernetzt. Diese Stabilisierung soll durch eine neue effizientere Plasmabehandlung erfolgen.

Dazu sollte die neue GHz-E01-Plasmatechnik als eine effizientere Methode und leicht zu implementierende Alternative zu den thermischen Umwandlungsverfahren erstmalig entwickelt und genutzt werden. Energie kann hier viel effizienter und schneller durch das Prinzip der Ladungsrekombination auf der Faseroberfläche eingekoppelt werden, wobei die Abwärme im Vergleich zu den heutigen Konvektionsöfen sehr gering ist. Diese besonders schnelle Energieeinkopplung ermöglicht eine chemische Änderung des Polyacrylnitril-Polymers die den Schmelzpunkt anhebt. Dies erlaubt die Stabilisierung ohne erneutes Aufschmelzen der schmelzversponnenen Fasern. Zusätzlich verringert die Vakuumumgebung noch die Abwärme, welches wieder einen Vorteil im Vergleich zur konventionellen thermischen Umwandlung zeigen sollte.

Durch eine Hintereinanderschaltung mehrerer GHz-Plasma-Heizmodule kann die Verarbeitungsgeschwindigkeit modular erhöht werden und hoch sein.

Die Ziele des Forschungsprojekts waren:

- Reduzierung des Energieaufwands bei der Stabilisierung um 30 %
- Reduzierung des Energieaufwands bei der Carbonisierung um 40 % (geplantes Projekt, ab 2023)
- Vermeidung von Lösungsmitteln und Realisierung eines PAN-Schmelzspinnverfahrens

Am Ende des ersten hier beantragten Projektteils sollten Pilotanlagen zur Verfügung stehen, die Fasern schmelzverspinnen und durch GHz-Plasmatechnik stabilisieren können.

## 1.2 Schmelzverarbeitung von Polyacrylnitril (PAN)

PAN ist ein teilkristallines Polymer, dessen Schmelzpunkt über dem der Stabilisierungstemperatur liegt. Wenn es jedoch sehr schnell aufgeheizt wird, kann ein Schmelzen des Polymers vor der Stabilisierung beobachtet werden [2], [3]. Verantwortlich für den hohen Schmelzpunkt des Polymers sind die starken Dipol-Dipol-Attraktionen die zwischen den Nitrilgruppen wirken. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2 dargestellt [4].

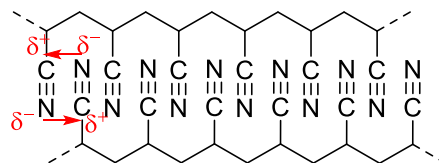


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Durch die Zugabe eines *externen* Weichmachers wie z.B. Wasser, Polyethylenglykol oder DMSO (Dimethylsulfoxid) kann der Schmelzpunkt des Polymers soweit herabgesetzt werden, dass das Polymer bei niedrigeren Heizraten aufschmilzt bevor die exotherme Stabilisierungsreaktion stattfindet. Ein Problem dabei ist, dass externe Weichmacher, die nur einen niedrigen Dampfdruck aufweisen, während des Prozess verdampfen und sich der Schmelzpunkt wieder zu höheren Temperaturen verschiebt, weshalb Weichmacher dem Prozess konstant zugeführt werden müssen oder in einer geschlossenen Kammer gearbeitet werden müsste [2], [3]. Beide Möglichkeiten sind in der Praxis schwer umzusetzen. Wird ein Weichmacher mit höherem Dampfdruck verwendet, muss dieser nach der Schmelzverarbeitung wieder aus dem Polymer entfernt werden, weil das Polymer im anschließenden Stabilisierungsprozess wieder aufschmelzen würde. Auch diese Methode ist in der Praxis nicht einfach umzusetzen.

Ein anderer Ansatz wäre die Verwendung von *intrinsischen* Weichmachern. Dabei wird ein Comonomer einpolymerisiert, welches die attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Nitrilgruppen im Polymer stört. Dadurch, dass die Menge des einpolymerisierten Weichmachers die thermischen Eigenschaften des Copolymers bestimmt, können diese genau eingestellt werden. Um die ungewollte Aufschmelzung des Polymers während der Stabilisierung zu verhindern, muss die weichmachende Einheit aus dem Polymer entfernt werden. Im Rahmen dieses Projektes wurde der eben erwähnte Ansatz verfolgt und nach ersten Vorversuchen wurden zwei Co-Monomere ausgewählt, die als interne Weichmacher fungieren sollen. Diese sind in Abbildung 3 dargestellt.





Abbildung 3: Strukturformeln von Methylacrylat (links) und Solketalacrylat (rechts).

### 1.2.1 Methylacrylat als Weichmacher für PAN-Fasern

Als erstes Comonomer wurde MA (Methylacrylat) verwendet. Es gab bereits Veröffentlichungen die gezeigt haben, dass MA als Teil eines Terpolymers oder sogar als einziger Weichmacher unter zusätzlicher Zuhilfenahme von externen Weichmachern funktionieren kann, so dass das daraus resultierende Copolymer aus der Schmelz verarbeitet werden können sollte [5], [6].

Es gibt in der Literatur bereits Ansätze, in denen ein Laserstrahl benutzt wurde um das Acrylnitril-Methylacrylat-Copolymer vorzubehandeln, damit es während der anschließenden Stabilisierung seine Form behält. Deshalb soll ein ähnliches Polymer hergestellt werden, das während der Plasmabehandlung nicht aufschmilzt und die Faserintegrität erhalten bleibt [7].

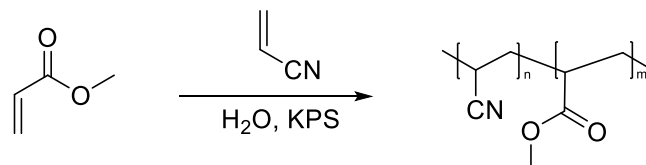


Abbildung 4: Synthese von Co-(PAN-MA) in H<sub>2</sub>O.

In einem ersten Versuch wurde Co-(PAN-MA) mit KPS (Kaliumperoxodisulfat) als Initiator in Wasser mit einem MA-Anteil von 10 mol% über eine Fällungsreaktion hergestellt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers ( $M_n$ ) betrug 158 kDa und die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) betrug 98 °C. Im Vergleich zu Homo-PAN wurde diese nicht signifikant gesenkt. Was auch gut mit der Literatur [8] übereinstimmt, denn ein zu hohes Molekulargewicht wirkt sich negativ auf die Schmelzviskosität aus.

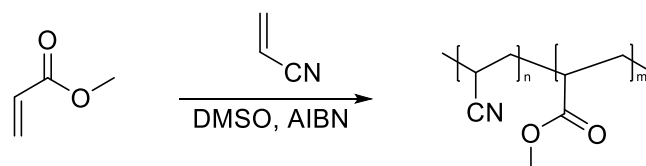


Abbildung 5: Synthese von Co-(PAN-MA) in DMSO.

Anschließend wurden AN (Acrylonitril) und 10 mol% MA in DMSO mit AIBN polymerisiert. Da durch die Benutzung von DMSO als Lösemittel es vermehrt zu Kettenabbruchreaktionen kommt, konnte das Molekulargewicht erfolgreich gesenkt werden und betrug nun  $M_n = 95$  kDa. Die Glasübergangstemperatur betrug 90 °C, was immer noch zu hoch war.

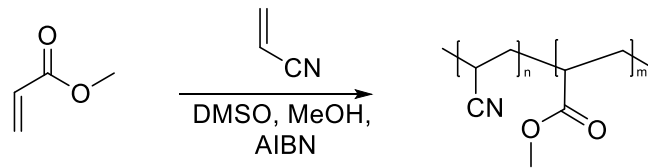


Abbildung 6: Synthese von Co-(PAN-MA) in einer Mischung aus DMSO und MeOH.

Als nächstes wurde der Weichmacheranteil auf 15 mol% erhöht und zusätzlich 50 vol.% Methanol beigesetzt. Das Methanol sorgt zusätzlich für Kettenabbrüche und verringert somit das Molekulargewicht.

Bei diesem Copolymer wurde nun mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 40$  kDa ein  $T_g$  von ca.  $60^\circ\text{C}$  erreicht. Um die  $T_g$  weiter zu senken, könnte nun entweder das Molekulargewicht weiter gesenkt werden, oder der Weichmacheranteil erhöht werden. Beides würde aber zu einer qualitativ schlechteren Faser führen, weshalb Faserspinnversuche mit diesem Polymer erfolgen sollen.

### 1.2.2 Solketalacrylat als Weichmacher für PAN-Fasern

Solketal ist ein Nebenprodukt in der chemischen Industrie und entsteht durch Kondensation von Aceton und Glycerin. Es eignet sich durch seine raumgreifenden Gruppen als Weichmacher. Zur Copolymerisation mit AN haben wir eine Acrylat-Funktion wie abgebildet eingeführt (Abbildung 7).



Abbildung 7: Synthese von Co-(PAN-SKA) in einer Mischung aus DMSO und MeOH.

Der Weichmacher kann durch einen leicht modifizierten Syntheseweg hergestellt werden, und benötigt keine größeren Aufreinigungsschritte [9]. Für das Copolymer wurden 10 mol% Weichmacher verwendet. Für die Synthese kam ein Gemisch aus DMSO und MeOH (60:40 vol.%) als Lösungsmittel zum Einsatz. Das Molekulargewicht des Copolymers beträgt  $M_n = 26$  kDa, wobei der  $T_g$  bei  $70^\circ\text{C}$  liegt.

## 2. Hauptteil

### 2.1 Schmelzverarbeitung von PAN-Copolymeren und Spinnversuche

Um zu testen, ob sich die synthetisierten Polymere überhaupt zur Faserherstellung eignen würden, wurden Lösungsspinnversuche auf einer Nanofaser-Rotationsspinnanlage durchgeführt. Es konnten Fasern erhalten werden, was grundsätzlich bedeutet, dass das Molekulargewicht in ausreichendem Maße hoch ist und flexible Fasern erhalten werden können. Diese Arbeiten trugen zu einer

Veröffentlichung zu Rotationsspinnen von PAN bei. (A. Hoffmann, A.J.C. Kuehne, *Polymers* **2021**, *13*, 1313., <https://doi.org/10.3390/polym13081313>)

In weiteren Versuchen mit einem Mini-Extruder konnte gezeigt werden, dass beide synthetisierten Polymere aus der Schmelze verarbeitet werden können. Abb. 8 zeigt die erfolgreiche Extrusion von PAN-SKA (Solketalacrylat). Auch PAN-MA konnte auf dieselbe Methode extrudiert werden. Da bei dieser Methode keine Fasern abgenommen werden, besitzen die extrudierten Filamente eine hohe Kristallinität und sind brüchig.



Abbildung 8: Extrusion von PAN-SKA im Miniextruder.

Im nächsten Schritt wurden die Polymere in der vom Projektpartner DIENES gefertigten Faserspinnanlage versponnen. Dazu wurden die Filamente aus dem Miniextruder zu Pellets zerkleinert, die dann über einen Hopper in die Faserspinnanlage geführt wurden.

Die entwickelte Mini-Spinnanlage ist in Abbildung 9 abgebildet und besteht aus den folgenden Komponenten:

1. Spinnpumpe
2. Spinnkopf
3. Fallschacht
4. Bedieneinheit für die Wickeleinheit der Galetten und der Spinnpumpe
5. Galettenduo
6. Aufwickeleinheit.

Die PAN-SKA Pellets werden im Extruder bis zur Schmelze erwärmt und durch Rotation der Schnecken durch den Extruder und zur Spinnpumpe gefördert. Mithilfe der Spinnpumpe wird die Schmelze unter einem hohen mechanischen Druck durch ein Sieb in den Spinnkopf gedrückt. Die Anzahl der Löcher in der Spindüse bestimmt die spätere Anzahl der Einzelfilamente pro Faser. Diese gelangen dann in den Fallschacht und werden mit dem Galettenduo abgezogen. Durch den Geschwindigkeitsunterschied zwischen der Austrittsgeschwindigkeit des Polymers an der Düse und der Abzugsgeschwindigkeit der

Galetten werden die einzelnen Filamente verstreckt und es findet eine Orientierung der Polymerketten statt. Somit führt das Verstrecken nicht nur zu einer Minimierung der Filamentdicke, sondern auch zu einer Erhöhung der Reißfestigkeit der Fasern. Die fertiggesponnen Fasern werden dann auf eine Rolle gewickelt.

Als Spinddüsen stehen mehrere Bohrungen zur Auswahl um 10, 100 und 1000 Faserfilamente zu extrudieren. Zunächst wurde mit Spinddüsen gearbeitet die 10 Öffnungen hatten.

Nach kleineren Anpassungen der Spinnanlage durch den Projektpartner DIENES konnte dann PAN-Fasern durch Schmelzspinnen extrudiert werden (siehe Abbildung 9).

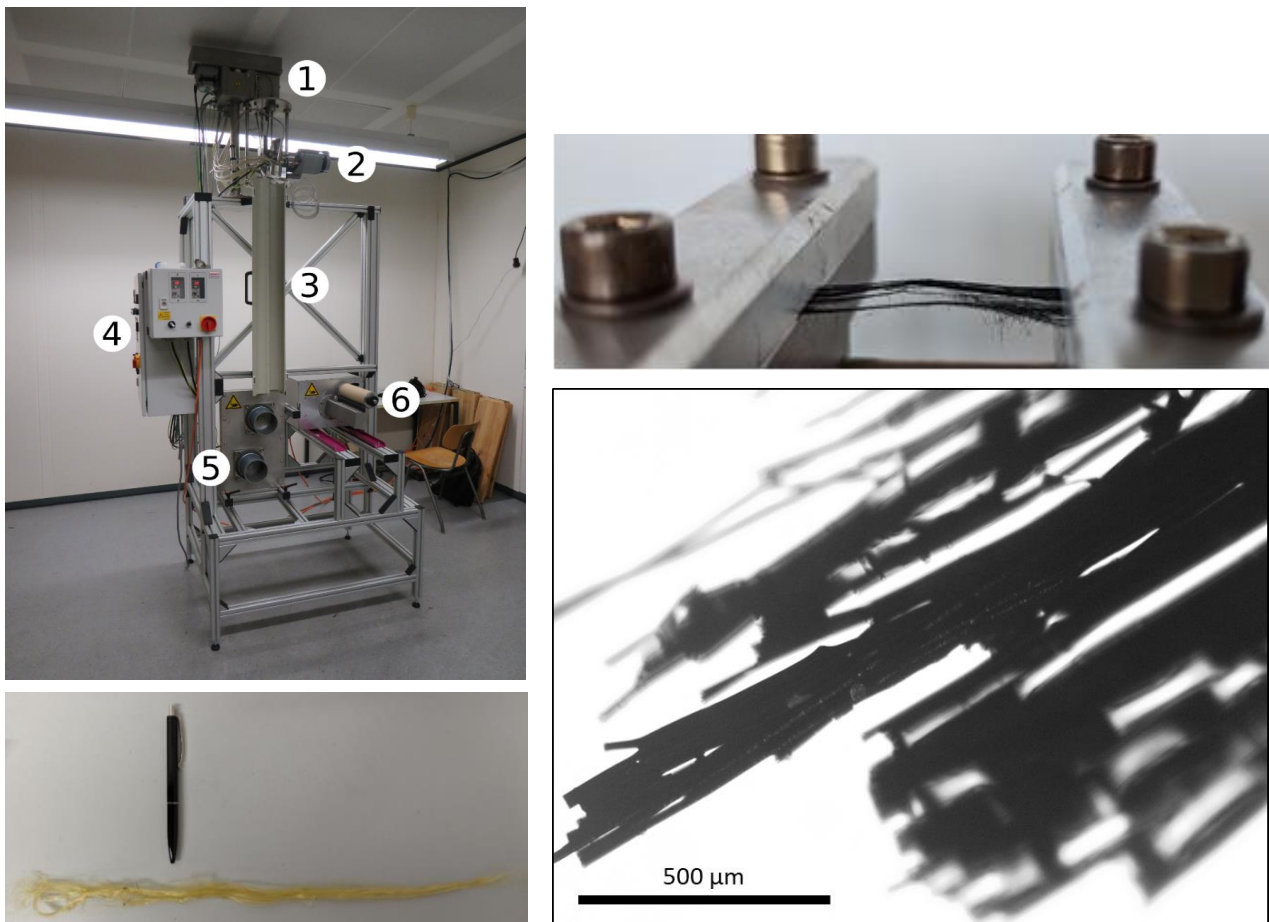


Abbildung 9: Aufbau der Faserspinnanlage (ol), extrudiertes Faserbündel mit Kugelschreiber als Größenvergleich (ul), thermisch vorstabilisierte und stabilisierte Fasern eingespannt in Halter Photographie (or) und Mikroskopiebild (ur).

Die Faserbündel lassen sich dann thermisch vorstabilisieren indem sie für 3 Stunden weit unter ihrem Schmelzpunkt bei 140 °C getempert. Weiteres Erwärmen bis in die Stabilisierung hinein zeigt, dass die Fasern nicht erneut aufschmelzen und somit stabilisiert werden können (siehe Abb. 9). Damit ist ein Meilenstein in diesem Projekt erfüllt und zukünftig werden sich schmelzspinnbare Carbonfaser-Precursoren ganz ohne Lösungsmittel im Spinnverfahren herstellen lassen. Dieser neue Ansatz hat das Potential, die Carbonfaser-Herstellung zu revolutionieren. Zukünftig muss jedoch noch getestet

werden, wie die mechanischen Eigenschaften der schmelzversponnenen Fasern nach der Carbonisierung sind und ob sie beispielsweise durch Verstrecken noch verbessert werden können.

## 2.2 Energieeffizienz

Wie schon zu Beginn des Berichtes beschrieben, benötigt der Prozessschritt der Stabilisierung die meiste Energie. Er ist damit jedoch nicht der teuerste Schritt, da der Spinnprozess und damit die Spinnlösung die größten Kostenfaktoren während der Carbonfaserproduktion bilden.

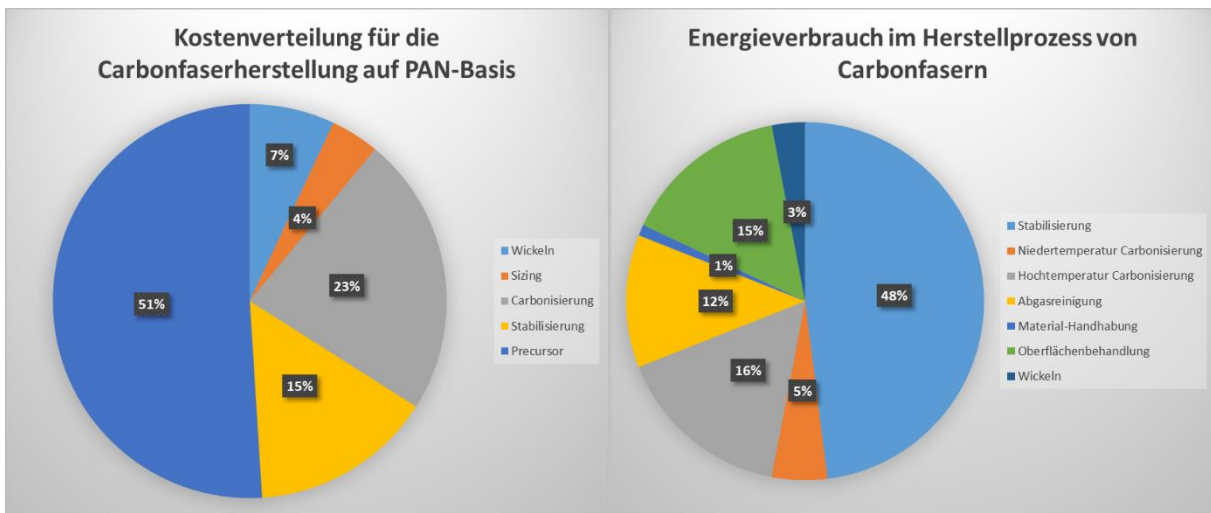


Abbildung 10: Kostenverteilung und Energieverbrauch während der Carbonfaserherstellung [10]

Als Beispiel wird eine 12k HT Faser (*High-Tensile, hochzugfeste Faser mit 12000 Filamenten*) für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt gewählt. Der Preis für eine solche Faser beträgt aktuell 30 €/kg [10] bei einem Titer von 800 g/100m, woraus sich die Herstellungskosten von 0,24 €/m ergeben. Bei einer ersten Voruntersuchung wurde eine Faser stabilisiert, wobei erste Rechnungen ergeben, dass ein Energieverbrauch von 0,3 kWh/m realistisch ist. Aktuell kann der Energieverbrauch in der konventionellen Herstellung mit 0,47 kWh/m abgeschätzt werden. Unter der Bedingung, dass die Herstellungskosten während des Prozessschrittes der Stabilisierung 15 % betragen [10] und bei einem durchschnittlichen Industriestrompreis, ergibt sich ein Einsparpotential von rund 30 %.

Auch in weiterer Literatur [11] kann der Energieaufwand entnommen werden. Hier werden zum einen der aktuelle Energieaufwand, der in der konventionellen Faserherstellung benötigt wird und zum anderen auch der praktische minimale Energieaufwand definiert. Es kann auch hier davon ausgegangen werden, dass der Energieaufwand während der Stabilisierung ebenfalls bei 48 % liegt. Für eine erneute Betrachtung einer 12k HT-Faser ergibt sich damit Tabelle 1.

Tabelle 1: Energie zur Stabilisierung einer 12k HT-Faser

	Energie für die Stabilisierung [Wh/m]
Konventionelles Minimum [11]	354
Konventionelle aktuelle Herstellung [11]	1210
Konventionelle Herstellung [10]	470

Geplante Plasmastabilisierung

300

Auch bei der Betrachtung von konventionellen Stabilisierungsöfen (Abbildung 11), die mit erwärmter Luft arbeiten, lässt sich der Energieaufwand schon rein optisch abschätzen.



Abbildung 11: Konventioneller Stabilisierungsofen der Firma Harper, 3m hoch [12].

Sie benötigen nicht nur einen relativ großen Bauraum, sondern erwärmen einen Raum durch den die Faser während der Stabilisierung geleitet wird und somit gelangt die Energie nicht punktuell und effektiv an die Faser. Dabei muss immer die benötigte Energie und auch die Geschwindigkeit der Faser betrachtet werden. Es ergibt sich:

$$E = \frac{P t}{s} . \quad (3)$$

Dabei wird die Leistung  $P$ , die Verweilzeit  $t$  und die behandelte Strecke  $s$  der Faser betrachtet.

## 2.3 GHz-Plasmatechnik

Neben den drei allgemein bekannten Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig gibt es auch noch den vierten Zustand, der als Plasma bezeichnet wird. Er zeichnet sich dadurch aus, dass die Elektronen sich nicht mehr in den ursprünglichen orbitalen der Atomkerne (Bohrsche Atommodell) befinden. Es handelt sich also um ein heißes Gas in dem sich freie Elektronen, Ionen (positiv und negativ geladen), Neutralteilchen und weiter Radikale befinden. Um diesen Zustand zu erzeugen, wird einem Gas Energie zugeführt. In diesem Fall eine elektromagnetische Welle. Gerade durch das elektrische Feld wird der Übergang von gasförmig zum Plasma erreicht. Dabei wird bei der Betriebsfrequenz von 2,45 GHz gearbeitet. Hierbei handelt es sich um einen Frequenzbereich im ISM-Band (Industrial, Scientific and Medical Band), der weltweit genutzt werden kann. Es ist auch das gleiche Frequenzband von Magnetronen, die in handelsüblichen Küchenmikrowellen vorzufinden sind. Durch die hohe Stückzahl solcher Quellen, lassen sich Anlagen im Kilowattbereich relativ kostengünstig fertigen.

Die Abgabe der Energie erfolgt durch Rekombination der freien Elektronen und Stöße im Plasma. Dadurch steht Wärme zur Verfügung, die genutzt werden kann.

Diese Technik zeichnet sich außerdem durch einen hohen Wirkungsgrad aus, wenn die Einkopplung der elektromagnetischen Welle in die Plasmaanwendung betrachtet wird. Realistische Wirkungsgrade lassen sich in der Praxis von 75 – 99 % erzielen. Dies lässt sich gerade im hohen Leistungsbereich bei 2,45 GHz mit einer sogenannten Hot S-Parameter Messplatz [13] vektoriiell ermitteln. Ein solcher Messplatz wird auch in diesem Projekt genutzt, um die Effizienz und die elektrischen Eigenschaften des Plasmas zu charakterisieren und ist in Abbildung 12 zu erkennen.

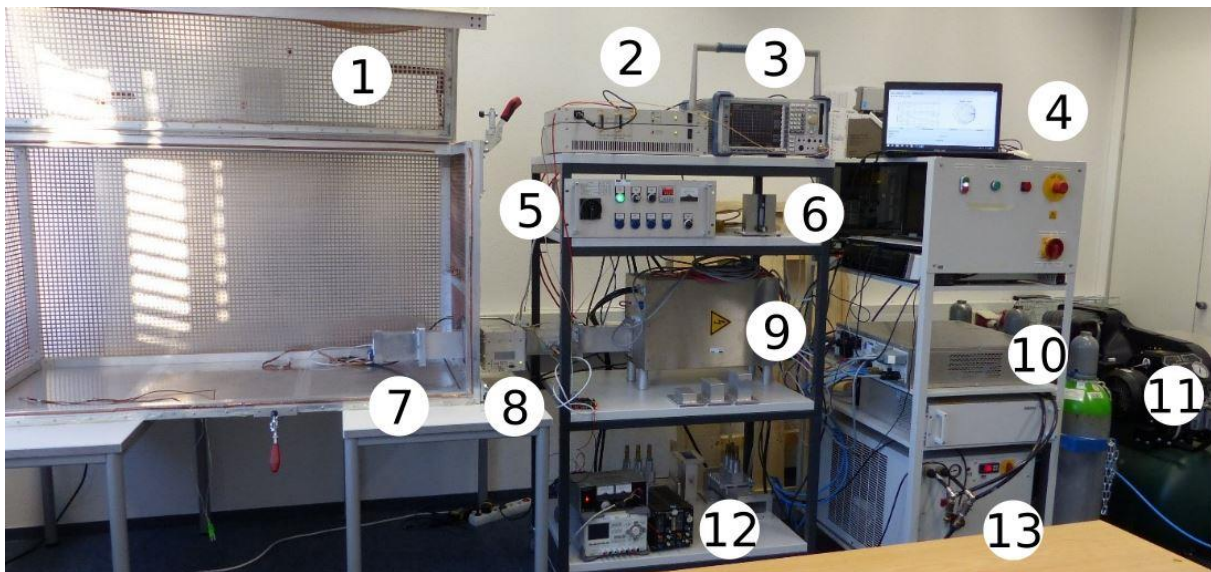


Abbildung 12: Hot-S Messplatz an der FH Aachen

In der Abbildung 12 ist der Messaufbau mit folgenden Komponenten zu erkennen:

1. Geschirmte Versuchskammer aus Metall mit integrierter Abzugshaube
2. Hot-S Messeinheit
3. Spektrumanalysator zur Überwachung der Eingangsleistung
4. Auswertung der Hot-S Messung
5. Steuereinheit des Magnetrons
6. Durchflussmesser für Prozessgas
7. Beispielhafter Plasmajet

8. 3-Stub Tuner, zur Anpassung der Impedanz
9. Magnetron (Quelle des 2,45 GHz Signals)
10. Netzteil des Magnetrons
11. Druckluftkompressor (Prozessgas)
12. Netzteil 3-Stub Tuner
13. Wasserkühlung

## 2.4 Entwicklung E01-Plasmakammer

Dieser Name ergibt sich aus der Art des Modes der elektromagnetischen Welle, die sich in der Plasmakammer befindet. In ersten Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Anregung des Plasmas hier auf einem längeren und konzentrierteren Bereich geschehen kann. In diesem Fall dient das elektrische Feld als Anregung des Plasmas. Dadurch kann die zu stabilisierende Faser aus PAN (Polyacrylnitril) später koaxial durch das Plasma selbst geführt werden. Durch die Entwicklung der neuen Plasmakammer wird eine deutlich homogenere Behandlung der Faser vermutet als bei alternativen Plasmaquellen, die in der Regel als Downstream Plasma [14] bezeichnet werden und einen kürzeren Anregungsbereich besitzen. Die Art mit der E01 Welle (auch als TM01 Mode bekannt) ein Plasma anzuregen ist bekannt [15], jedoch kann mit dieser Anordnung kein Objekt koaxial durch das Plasma geführt werden.

Für den neuen Anwendungsfall wurde eine komplett neue Plasmakammer entwickelt. Dazu wurde eine FEM-Simulation (Finite Elemente Methode) durchgeführt und optimiert. Zu einem späteren Zeitpunkt im Projekt wird dieses Modell noch genutzt, um die elektrischen Eigenschaften des Plasmas konkret zu bestimmen.

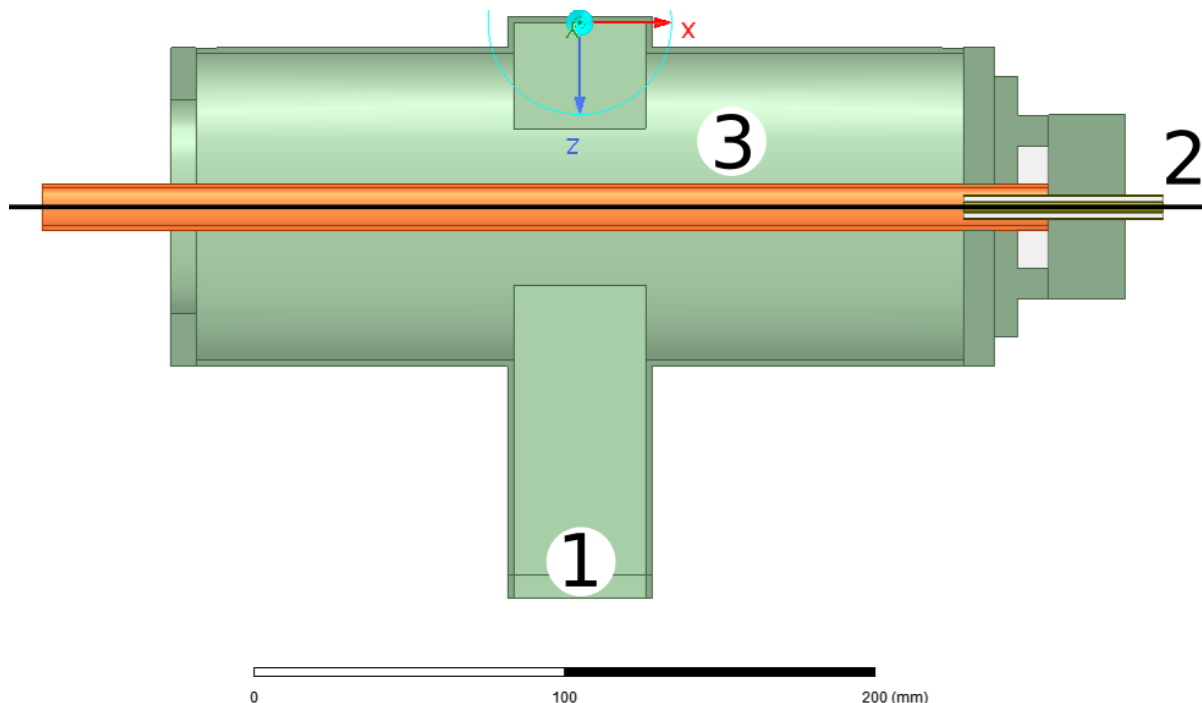


Abbildung 13: E01-Plasmakammer. Die Einkopplung der Energie geschieht an Punkt 1 und mit der externen Zündeinheit an Punkt 2 wird ein Plasma innerhalb eines Quarzglasrohres (orange, Punkt 3) gezündet.

Der Grundkörper der Kammer besteht aus Aluminium (grün) und wird aus allgemeinen Standardbauteilen gefertigt. Dieser ist in Abbildung 13 zu erkennen. Im Inneren befindet sich ein



Quarzglasrohr (im Bild orange eingefärbt) in dem sich das Plasma einstellt. Hierbei ist eine maximale Feldstärke von  $3 \times 10^6$  V/m zu erzielen, damit sich das Plasma bei einer Atmosphäre von 1 bar und dem Prozessgas Luft selber einstellt. Aus den ersten Simulationen lässt sich erkennen, dass nur eine elektrische Feldstärke von  $1,5 \times 10^5$  V/m erreicht werden kann bei 6 kW Eingangsleistung (Abbildung 14). Um dennoch ein Plasma zu erzeugen wird ein Gas verwendet, das eine deutlich geringere Ionisierungsenergie besitzt als Luft. Hierbei wird Argon und ein externes Zündelement verwendet, das durch ein Piezoelement freie Elektronen generieren kann und diese anschließend in das Quarzglas transportiert.

Bei der Entwicklung der neuen Kammer ist noch zu beachten, dass das Plasma nicht in Berührung mit dem Quarzglas kommen darf. Dies würde das Quarzglas zum Schmelzen bringen, obwohl die Glasübergangstemperatur von Quarzglas bei weit über  $1000^\circ\text{C}$  liegt. Es kann abgeschätzt werden, dass die Temperaturen im Inneren und in sehr kleinen Volumina des Plasmas bei rund  $3.000$  bis  $5.000^\circ\text{C}$  [15] liegen. Um nun das Plasma räumlich von der Innenwand des Quarzglases zu trennen, wird die Luftführung so gewählt, dass die Vektoren der Strömung zirkular zum Ausgang (links in Abbildung 13) der Plasmakammer zeigen.

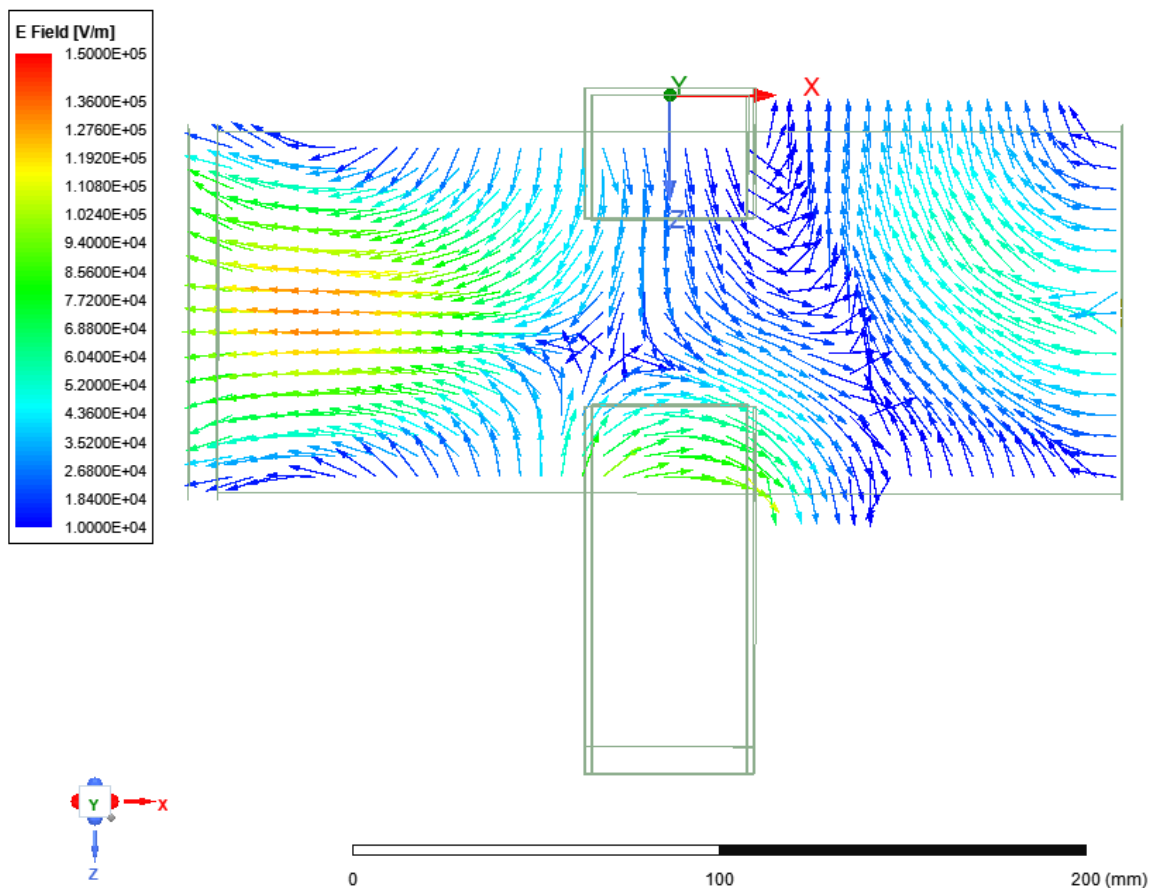


Abbildung 14: Elektrisches Feld der E01-Plasmakammer bei 6 kW Eingangsleistung

Um die aufgebauete Kammer zu verifizieren, wurde die Kammer durch die S-Parameter charakterisiert. Dies wird in Betrag und Phase durchgeführt. Es lässt sich damit überprüfen wieviel Wirkleistung tatsächlich in die Kammer eingekoppelt wird. Mit den beiden Informationen lässt sich die Kammer hinreichend überprüfen. Dabei wurden durch eine sogenannte Kurzschlussmessung nachgewiesen, dass das Modell auch dem mechanischen Aufbau gleicht. Es kann also davon ausgegangen werden,

dass die materiellen Verluste in der Simulation korrekt angenommen wurden. Sollten diese Ergebnisse nicht übereinstimmen, wären alle weiteren Vergleiche zwischen Simulation und Messwert nichtig. Im Weiteren wurden erste Messungen ohne Plasma durchgeführt, um das Model weiter zu überprüfen.

Es ist in den Abbildung 15 zu erkennen, dass der Betrag in Bandmitte (2,45 GHz) um 0,4 dB (8,8 %) abweicht. In der Phase (Abbildung 16) liegt der Unterschied bei rund 19 °. Jedoch kann die Aussage getätigt werden, dass die Modelle ausreichend genau sind, um die Plasmen später in ihren elektrischen Eigenschaften konkret zu beschreiben.

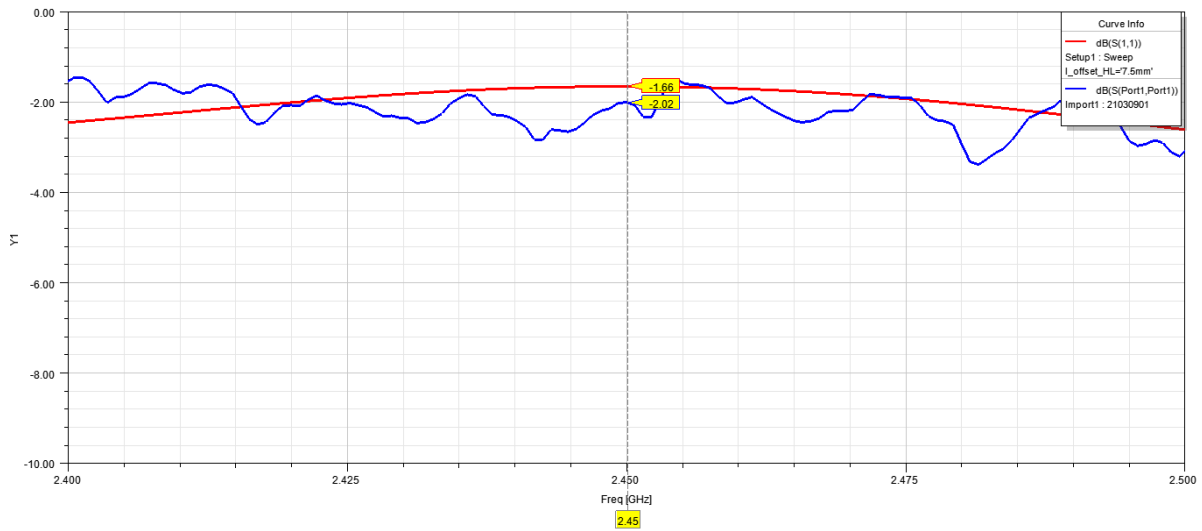


Abbildung 15: Betrag der E01-Kammer. Rot: Simulation und Blau: Messung. Es ist eine geringe Abweichung zu erkennen.

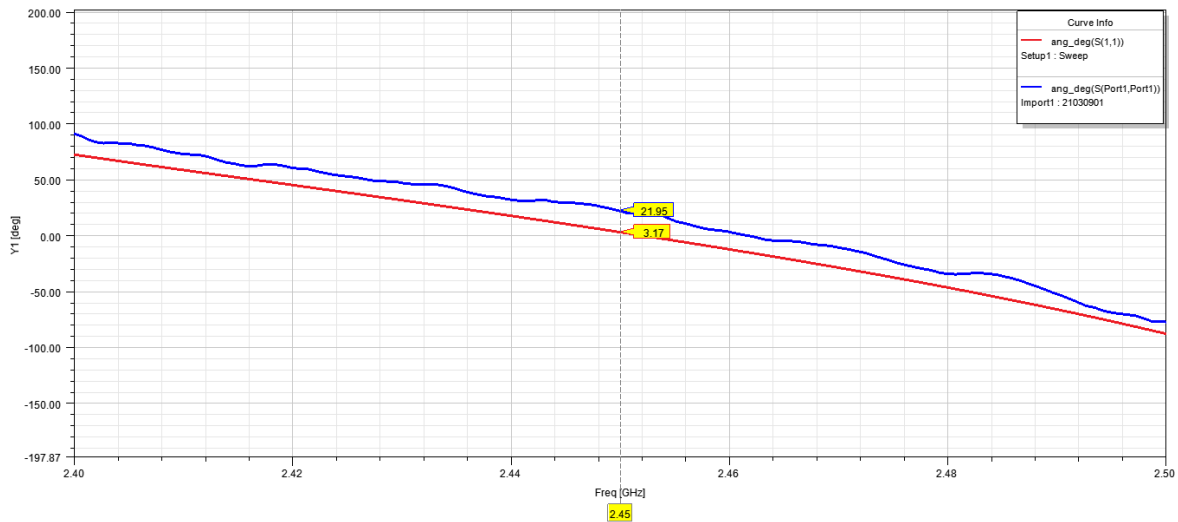


Abbildung 16: Phase der E01-Kammer. Rot: Simulation und Blau: Messung. Es ist eine geringe Abweichung zu erkennen.

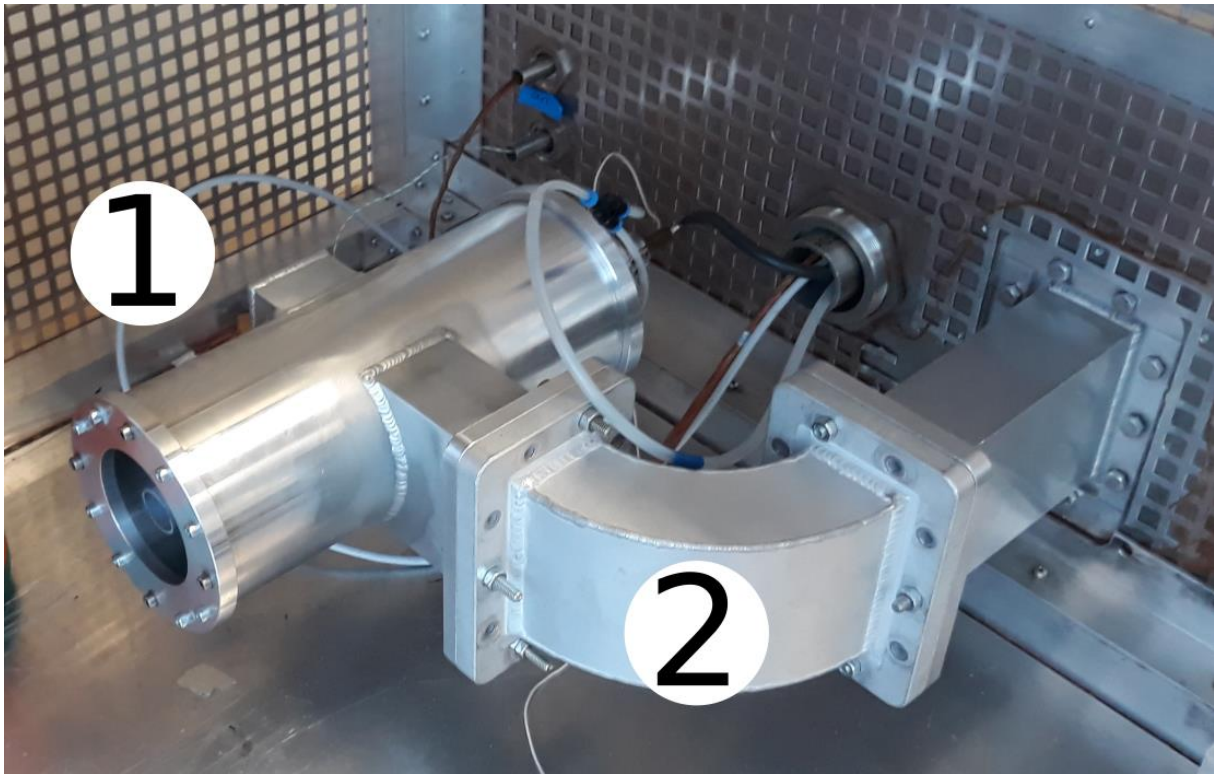


Abbildung 17: Aufgebaute E01-Kammer (1) angeschlossen an einen Hohlleiter (2) des Hot-S Messsystems.

In Abbildung 17 ist die entwickelte und aufgebaute E01-Kammer zu erkennen. Hierbei ist noch zu erwähnen, dass es sich um ein elektrodenloses und freistehendes Plasma handelt. Bei der ersten Inbetriebnahme wurde das innere Glasrohr thermisch stark beansprucht und verformt. Durch Anpassung der Luftführung konnte die thermische Belastung verringert werden und das Plasma radial im Zentrum des Glasrohres positioniert werden. Eine Variation der Glasdurchmesser zeigte, dass sich ein Außendurchmesser von 24 mm und einem Innendurchmesser von 21 mm am besten eignet.

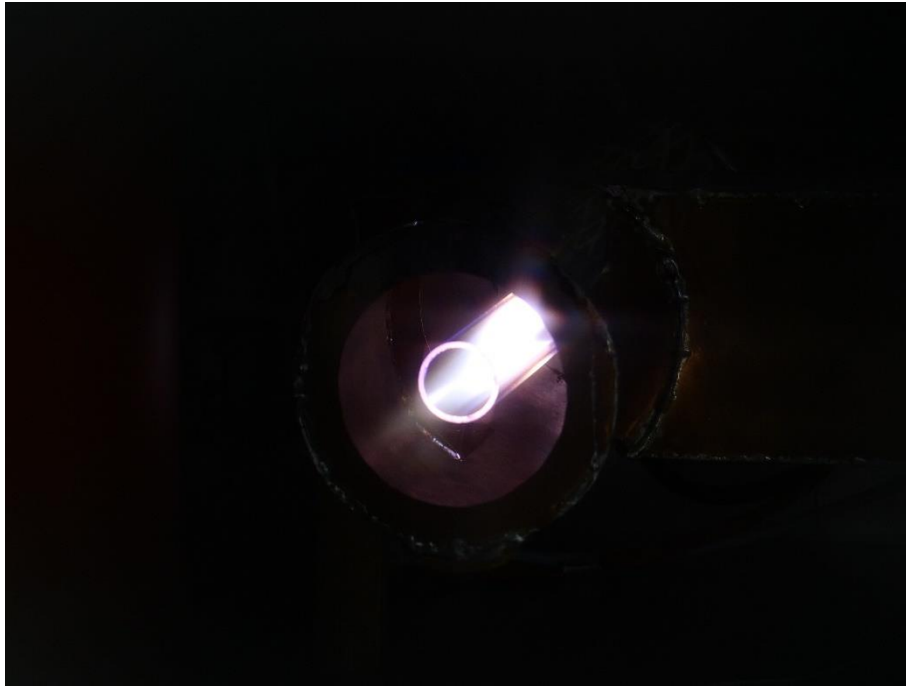


Abbildung 18: Plasma der E01-Kammer bei 6 kW Eingangsleistung und Luft als Prozessgas.

## 2.5 Plasmamodelle

Wie schon angedeutet, wird das elektrische Plasmamodell aufgrund der gemessenen S-Parameter bestimmt. Durch die Messung von Betrag und Phase kann mit Hilfe der FEM-Simulation ein Plasmamodell erstellt werden. Die Messungen geschehen über den nutzbaren Frequenzbereich von 2,4 bis 2,5 GHz und ein paar MHz darüber hinaus, jedoch wird für die Modellierung nur die anregende Frequenz (diskret) betrachtet. Für das Plasma wird ein schalenförmiges und zylindrisches Modell angenommen. Die Leitfähigkeit eines nichtmagnetisierten Plasmas wird allgemein definiert als:

$$\sigma = \frac{n e^2}{m (\nu + j \omega)}. \quad (1)$$

Dabei ist  $n$  die Teilchendichte,  $e$  die Ladung eines Elektrons,  $m$  die Masse eines Elektrons,  $\nu$  die Stoßfrequenz der Elektronen und  $\omega$  die anregende Frequenz. Um nun zu überprüfen wie viel Energie an Wirkleistung (Wärme im Plasma) in das Plasma pro Volumen und im zeitlichen Mittelwert eingekoppelt wird, ist der reelle Anteil der elektrischen Leitfähigkeit und der Betrag des elektrischen Feldes im Plasma entscheidend. Es ergibt sich:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{\sigma\} |E|^2. \quad (2)$$

Die Plasmakammer wurde bei unterschiedlichen Leistungen vermessen, um einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Bei dem Messaufbau wurde das Injection Locking [16] für das Magnetron verwendet, um eine sehr reine Anregungsfrequenz zu erhalten.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeiten und Anpassung der Plasmen

Eingangsleistung [kW]	Elektrische Leitfähigkeit [S/m]	$ S_{11} ^1 @ 2,454$ GHz	Eingekoppelte Leistung in E01-Kammer
1,5	0,31 – 0,78	- 6,7 dB (78 %)	1,18 kW
3	0,15	-4,3 dB (62 %)	1,89 kW
6	0,05	-2,3 dB (41 %)	2,46 kW

Es ist aus Tabelle 2 klar erkennbar, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Leistung sinkt. Viel mehr noch wird zeigt sich, dass sich bei einer geringen Leistung eine komplexe Leitfähigkeit einstellt. Wird die Impedanz aus der elektrischen Leitfähigkeit und dem Volumen des Plasmas gebildet, ist zu erkennen, dass sich das Plasma bei der geringen Leistung induktiv verhält und mit steigender Leistung reell. Ein induktives Verhalten von Plasmen ist auch in der Literatur [17] zu finden.

Da, wie schon erwähnt, Betrag und Phase in der Messung vorliegen, kann auch ermittelt werden wie viel Leistung in die E01-Kammer eingekoppelt wird. Um diese Ergebnisse vergleichbar zu halten, wurde das Setup des Messaufbaus (Abbildung 12) nicht verändert. Die Ergebnisse in Tabelle 2 lassen erkennen, dass die eingekoppelte Leistung nicht linear mit der Erhöhung der Eingangsleistung ansteigt. Hierfür gibt es zwei Ursachen. Zum einen sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Eingangsleistung und zum anderen geht die elektrische Feldstärke nur mit der Wurzel aus der Leistung ( $U = \sqrt{P R}$ ) ein.

## 2.6 Stabilisierung PAN-Faser

Der Stabilisierungsprozess kann als zweistufiger Prozess betrachtet werden. Im ersten Bereich schmelzen und stabilisieren die amorphen Bereiche, dabei halten die kristallinen Bereiche die Faser zusammen. Im zweiten Schritt stabilisieren die kristallinen Bereiche, wobei die bereits stabilisierten amorphen Bereiche die Faser zusammenhalten. Eine Dehydrierung und Cyclisierung laufen während der Stabilisierung parallel ab. Jedoch setzt die Cyclisierung und Dehydrierung eine exotherme Reaktion in Gang, welche bei einem zu hohen Gradienten zu „run-away“ und Schäden der Faserstruktur führen kann. Diese Reaktionen geschehen jeweils bei der Stabilisierung der amorphen und kristallinen Bereiche.

- **Cyclisierung** - Aus der Rohfaser (PAN) bilden sich ringförmige Strukturen. Es tritt gleichzeitig eine gelbe Verfärbung ein. Dieser Prozess setzt bei ca. 150 °C ein.
- **Dehydrierung** - Es wird Wasserstoff (H) abgespalten. Dieser reagiert mit dem Sauerstoff (O) aus der Luft zu Wasser (H<sub>2</sub>O).
- **Oxidation** - Reaktion unter Sauerstoff zu einer stabilisierten Faser.

### 2.6.1 Charakterisierung der Stabilisierung

Um den Prozessschritt der Stabilisierung zu beurteilen, werden zwei Kriterien herangezogen. Der Grad der Stabilisierung und die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop (Beschädigung der Faserstruktur). Um die Stabilisierung zu quantifizieren, wird der Grad der Stabilisierung durch folgende Formel eingeführt:

<sup>1</sup> Logarithmische Darstellung

$$S = \frac{A_{I \min}}{A_{I \min} + A_{\text{Nitril}}} \quad (3)$$

Der Faktor  $A_{I \min}$  beschreibt die Absorption der Derivate (ein Sauerstoff-Atom wird durch ein Stickstoff-Atom ersetzt), die eine Resonanz bei der Wellenzahl von ca.  $1750 \text{ cm}^{-1}$  besitzen. Die Resonanz von Nitril ( $A_{\text{Nitril}}$ ) liegt bei einer Wellenzahl von ca.  $2250 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Stabilisierung ist es zielführend die Absorption der Nitrilgruppen auf ein Minimum zu reduzieren – dies deutet dann eine vollständige Stabilisierung an. Es ist jedoch für den nachfolgenden Schritt der Carbonisierung nicht immer erforderlich, dass der Stabilisierungsgrad 100 % beträgt.

Um die Fasern auch auf ihren Stabilisierungsgrad optisch zu kategorisieren werden die Farbe und der Zustand der Faser betrachtet. Während der Stabilisierung verändert die Faser ihre Farbe von weiß über braun bis tiefschwarz. Es ist außerdem zu beachten, dass der komplette Faserstrang nicht reißt, aufschmilzt oder sich an einigen Stellen ungleichmäßig zusammenzieht.

Während der Stabilisierung der PAN-Faser tritt immer ein Schrumpfen der Faser ein [18]. Dieser ist im Durchmesser, als auch in der Länge erkennbar. Daher muss die Faser während der Stabilisierung mit einer konstanten Faserspannung durch den Prozess geführt werden.

### 2.6.2 Anlage 1: Stabilisierung durch E01-Plasmakammer

Tabelle 3: Versuchsparameter der Anlage 1.

Leistung	Geschwindigkeit der Faser	Absoluter Druck	Ergebnis
1-3 kW	0,1 – 5 m/min	1 bar	Die Fasern sind aufgeschmolzen.

Für die Stabilisierungsanlage entwickelte die Firma DIENES eine Ab- und Aufwickleinheit für die PAN-Fasern. Durch sogenannte Galettenduos werden die Fasern geführt und durch eine Verschränkung der oberen Galette zur unteren Galette kann eine Mehrfachumschlingung und damit eine Erhöhung der Haftung zwischen Faser und Galette erreicht werden. Dies ist die Basis einer konstant einstellbaren Faserspannung im Bereich der Stabilisierung. Über ein Potentiometer kann die Geschwindigkeit in 0,1 m/min Schritten bis 5 m/min eingestellt werden. Damit eine Faserspannung aufgebaut werden kann, während die Faser schon in der Anlage eingespannt ist, können beide Wickleinheiten unabhängig voneinander gesteuert werden. Die Gestelle sind so konstruiert, dass sie auch bei größeren Kräften nicht zueinander gezogen werden können. Über einen Dehnmessstreifen-Sensor wird die anliegende Fadenspannung zwischen den beiden Galettenduos ermittelt und in Newton angezeigt.

In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist der Aufbau zu erkennen mit einer weiter unten folgenden Bildbeschreibung.

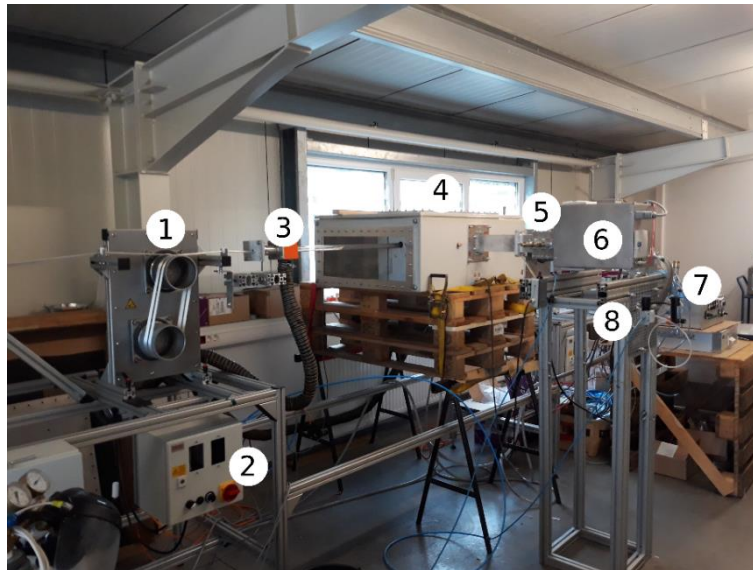


Abbildung 19: Stabilisierungsanlage von der linken Seite.

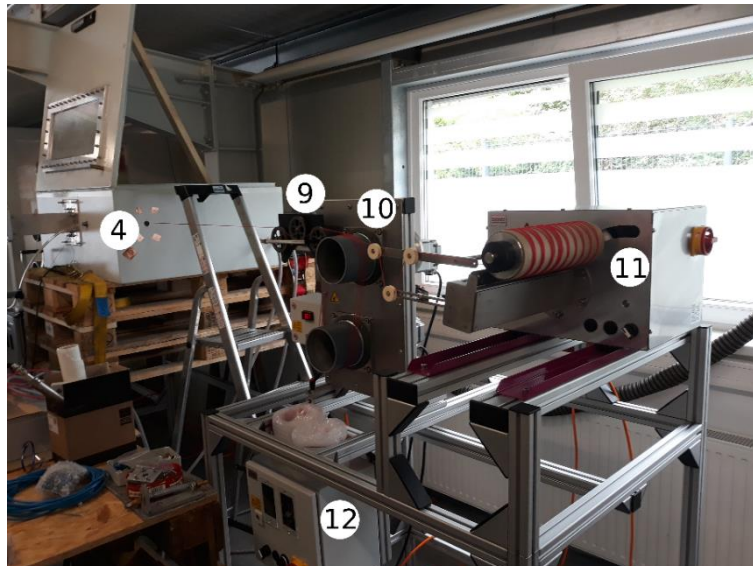


Abbildung 20: Stabilisierungsanlage von der rechten Seite.

1. Galettenduo der Abwickeleinheit
2. Geschwindigkeitsregelung der Abwickeleinheit
3. Absaugung
4. Behandlungskammer
5. 3-Stub Tuner für Impedanzanpassung
6. 3 kW Magnetron
7. Steuereinheit für Magnetron
8. Regelung des Prozessgases
9. Fadenspannungsmessgerät
10. Galettenduo der Aufwickeleinheit
11. Aufwickeleinheit und Tänzerarm
12. Geschwindigkeitsregelung der Aufwickeleinheit

Im Inneren der Anlage ist die zuvor entwickelte E01-Plasmakammer verbaut, die in Abbildung 21 zu erkennen ist. Dabei wird die PAN-Faser über den Punkt A in die eigentliche Plasmakammer (B) transportiert. Um das Plasma zu generieren, wird über den Punkt C das Prozessgas zugeführt und anschließend verlässt die stabilisierte Faser die Kammer über den Punkt D.

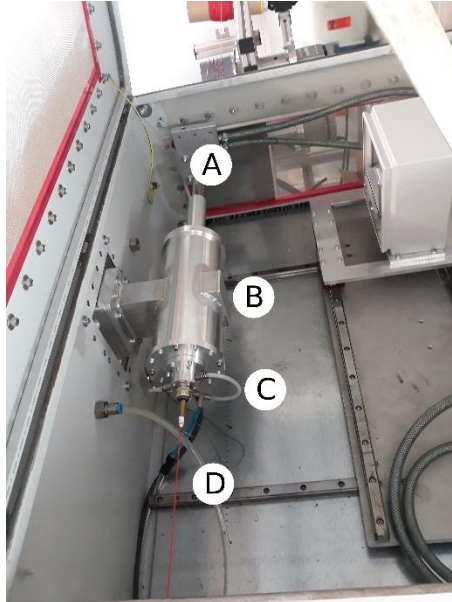


Abbildung 21: Stabilisierungsanlage mit E01-Kammer.

Für den Versuchsaufbau wurde ein Magnetron mit einer maximalen Leistung von 3 kW eingesetzt. Inbetriebnahme und Anpassung der komplexen Impedanz der E01-Kammer wurde durch den Kooperationspartner Fricke und Mallah realisiert. Durch die hausinterne Fertigung konnten die Anforderungen erfüllt werden. Alle weiteren Versuchsdurchführungen wurden durch und bei Fricke und Mallah durchgeführt. Dies liegt an der benötigten Infrastruktur (z.B. Wasserkühlung).

In den ersten Versuchsdurchführungen wurde eine 12k PAN-Faser (12.000 Einzelfilamente) verwendet, die DIENES noch aus einem alten Projekt besaß und 2k PAN-Fasern von der Firma Dralon mit der Typenbezeichnung *dralon X*, auch hier wieder aus einem vorherigen Projekt.

Bei der Versuchsdurchführung wurde die PAN-Faser durch die Stabilisierungsanlage gefädelt und anschließend in Bewegung gesetzt. Hier wurden Zugkräfte von 5 N erreicht und konnten auch geschwindigkeitsunabhängig gehalten werden. Anschließend wurde das Plasma gezündet. Um das Plasma zu generieren und aufrecht zu erhalten, war eine Leistung größer 1 kW nötig. Um den optimalen Punkt der Stabilisierung zu finden, standen die Variation der Eingangsleistung, Fasergeschwindigkeit und der Volumenstrom des Prozessgases zur Verfügung. Wie schon erwähnt, muss das Plasma erst mit Argon gezündet werden bevor es auf das eigentlich benötigte Prozessgas Luft umgestellt wird. Einige Veröffentlichungen [19] zeigen jedoch, dass auch die Stabilisierung einer PAN-Faser in einem Plasma aus Argon möglich ist. Jedoch nur bei einem Niederdruckplasma (ca. 10 mbar) und es wurde auch noch im einstelligen Prozentbereich Sauerstoff für die Oxidation hinzugeben.

Nach einer ausführlichen Versuchsdurchführung lässt sich jedoch leider feststellen, dass eine Stabilisierung der PAN-Faser unter diesen Rahmenparametern nicht möglich ist. Die Faser ist jedes Mal nach den ersten 5 Sekunden nach Versuchsbeginn gerissen. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen. Zum einen ist die Temperatur im Plasma hier sehr hoch und eine Bewegung der Faser hat auch keine geringere Einkopplung der Wärme im Mittel gezeigt. Dazu sind in Abbildung 22 einige Versuchsergebnisse beispielhaft abgebildet.



Zum anderen zeigt eine PAN-Faser bei steigender Temperatur höhere dielektrische Verluste [20], [21]. Die Verluste beziehen sich auf einer Energieabsorption von Mikrowellenenergie und Umwandlung in Wärme, ähnlich dem Prinzip einer Küchenmikrowelle. Dieses führt zur zusätzlichen Eigenerwärmung der Faser und der Prozess der Stabilisierung wird noch schwerer skalierbar.



Abbildung 22: Stabilisierungsergebnisse der E01-Plasmakammer.

Tabelle 4: Versuchsparameter aus Stabilisierungsversuchen zu Abbildung 22.

Versuchsnummer	Leistung	Gas	Volumenstrom	Fasergeschwindigkeit
3.2	1,5 kW	Luft	50 l/min	2 m/min
3.4	2,4 kW	Argon	10 l/min	1 m/min
5.5	1,0 kW	Argon	10 l/min	4 m/min

Nach der Auswertung der kompletten Versuchsreihen ergab sich, dass der Aufbau ungeeignet für die Stabilisierung von PAN-Fasern ist. Um den Aufbau weiter zu nutzen wurden weitere Plasmaquellen untersucht, die für das Ziel der Stabilisierung in Frage kommen würden.

Die Auswertung der Stabilisierungsgrade konnte bei vielen Proben nicht genau bestimmt werden, da die Proben ungleichmäßig stabilisiert wurden oder gar aufgeschmolzene Fasern besaßen.

Um einen Vergleich anstellen zu können, wurde exemplarisch eine bereits thermisch stabilisierte Faser in der E01-Plasmakammer positioniert. Damit sollte die Temperatur abgeschätzt werden, die im Inneren vorherrscht. Auch die bereits stabilisierte Faser schmolz auf. In der Praxis werden stabilisierte Fasern in feuerfesten Kleidungsstücken verwendet, die eine Temperaturbeständigkeit von mehreren 100 °C aufweisen [22].

### 2.6.3 Anlage 2: Stabilisierung durch SF-Jet, koaxiale Behandlung

Tabelle 5: Versuchsparameter der Anlage 2.

Leistung	Geschwindigkeit der Faser	Absoluter Druck	Ergebnis
50 - 150 W	0,1 – 5 m/min	1 bar	Die Fasern sind aufgeschmolzen

Bei dem am IMP entwickelten SF-Jet (StraightForward) handelt es sich um eine koaxiale Lösung [23] zur Plasmabearbeitung. Der kleinere Jet arbeitet jedoch in einer weit geringeren Leistungsklasse (60-500 W) als die E01-Plasmakammer. Bei der Betrachtung der Standardausführung ist zu erkennen, dass der innere Durchmesser der Kanüle zu klein ist und auf 3 mm erhöht werden musste. Durch die Veränderung des Jets musste eine neue interne Transformation durchgeführt werden, damit eine hohe Effizienz zwischen Generator und Plasma vorhanden ist. Die Transformation geschieht durch interne mechanische Veränderung, so genannter Shunt-Elemente.

Da dieser Jet mit einer viel geringeren Leistung als die E01-Plasmakammer betrieben werden kann, kommt es dem Hauptziel des energieeffizienteren Stabilisierungsprozesses natürlich stark entgegen. Um den Jet in dem aktuellen Versuchsaufbau zu verwenden, konnten fast alle Komponenten aus Abbildung 19 und Abbildung 20 verwendet werden. Lediglich das Magnetron musste gegen einen kleineren, regelbaren 500 W Solid State Generator [24] getauscht werden.

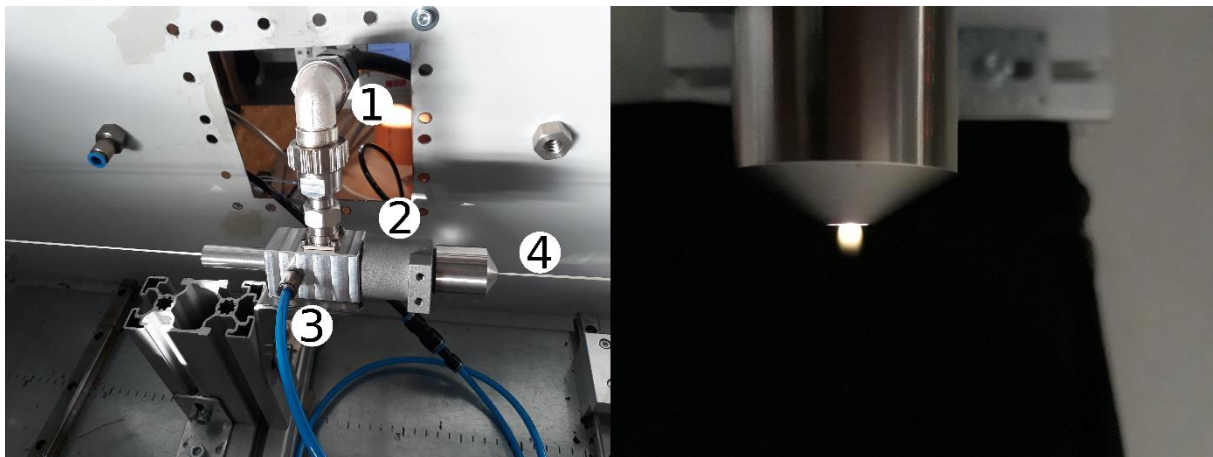


Abbildung 23: SF-Jet auf der linken Seite und rechts das Plasma bei normaler Atmosphäre.

In Abbildung 23 ist der SF-Jet in der Versuchsanlage verbaut. Dabei wird die elektromagnetische Energie über ein Kabel (1) in den SF-Jet (2) eingekoppelt und über eine Schnittstelle (3) noch mit dem Prozessgas versorgt. Die PAN-Faser (4) wird wieder koaxial durch den Jet geführt.

Bei dem Betrieb eines solchen Jets müssen zwei Arten der Zündung des Plasmas betrachtet werden. Zum einen gibt es die Selbstzündung. Hier ist die elektrische Feldstärke so hoch, dass sich der sogenannte Lawineneffekt selbst auslöst und ein Plasma entsteht. Zum anderen kann zwischen Innenleiter und Masse ein kurzzeitiger Kurzschluss erzeugt werden, der wiederum freie Elektronen generiert und damit den Lawineneffekt begünstigt. Damit kann also bei einer geringeren Leistung ein Plasma erzeugt werden. Die Selbstzündung des Jets liegt bei normaler Atmosphäre (1 bar) und dem Prozessgas Luft zwischen 100 und 150 W. Bei einer externen Zündung ist dies weitaus geringer und liegt unter 50 W.

Bei der Versuchsdurchführung wurde das gleiche Vorgehen gewählt wie im vorherigen Kapitel. Jedoch konnte auch hier nach den ersten Versuchsdurchführungen erkannt werden, dass eine Variation der

Eingangsleistung, Fasergeschwindigkeit oder Volumenstrom keine Änderung der Versuchsergebnisse zeigt. Die Faser ist bei jedem Versuch sofort aufgeschmolzen. Auch hier wurde als weiterer Indikator des Energieeintrages eine bereits stabilisierte Faser mit Plasma behandelt und die Faser ist ebenfalls aufgeschmolzen.

#### 2.6.4 Anlage 3: Stabilisierung durch SF-Jet, senkrechte Behandlung

Tabelle 6: Versuchsparameter der Anlage 3.

Leistung	Geschwindigkeit der Faser	Absoluter Druck	Ergebnis
10-200 W	0– 0,1 m/min	1 bar	Die Fasern sind stabilisiert.

Aus einem vergangenen Forschungsprojekt lag die Erkenntnis vor, wenn das Plasma in einigen Zentimetern Abstand zur PAN-Faser senkrecht positioniert wird, kann eine Stabilisierung eintreten. Es wurde nun auch der SF-Jet so positioniert, dass das Plasma senkrecht zur Faser steht. Um nun noch die Abwärme des Plasmas zu nutzen, wurde die Faser durch ein Glasröhrchen mit Fenster gezogen. Durch das Fenster gelang das Plasma anschließend zu der PAN-Faser.

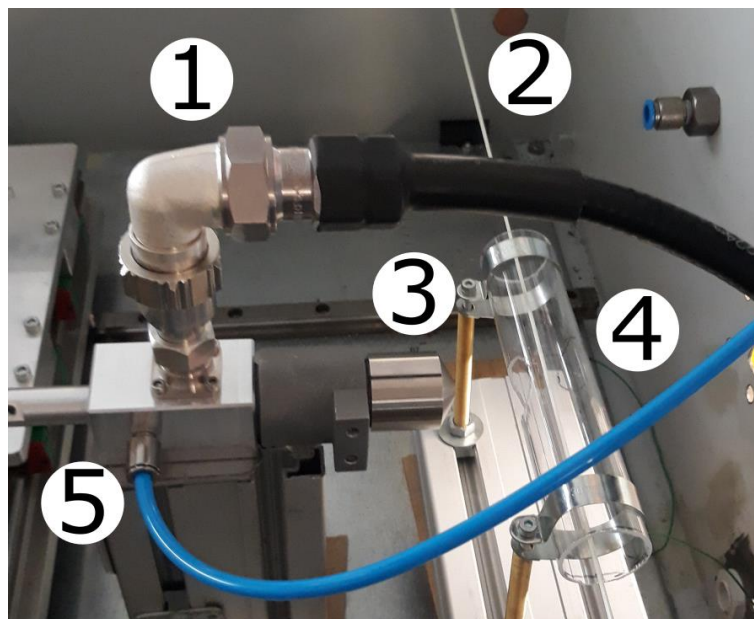


Abbildung 24: Senkrechter Versuchsaufbau zur Stabilisierung

In Abbildung 24 ist der senkrechte Versuchsaufbau mit folgenden Komponenten zu erkennen:

1. Einkopplung der HF-Leistung
2. Unbehandelte PAN-Faser
3. SF-Jet
4. Glasröhrchen zur effizienteren Nutzung der Abwärme
5. Zuführung des Prozessgases.

Es wurden auch hier verschiedene Abstände zwischen Plasma und Faser variiert und es konnte gezeigt werden, dass die Faser nicht aufschmilzt und eine Stabilisierung der Faser eintritt. Dies war jedoch im stationären Betrieb und bei einer Hochskalierung der Fasergeschwindigkeit ergibt sich  $6,7 \times 10^{-3}$  m/min. In der konventionellen Herstellung sind hier jedoch Fasergeschwindigkeiten im einstelligen m/min-Bereich vorzufinden. Bei einer überschlägigen Rechnung ergibt sich zwar eine Energieeinsparung von rund 20 %, jedoch ist diese Einsparung weder praktikabel noch hochskalierbar. Im Mittel ergab sich zwar ein Stabilisierungsgrad von 71 %, die Fasern sind nicht aufgeschmolzen und haben ihre Struktur beibehalten. Jedoch sind die Fasern, die auf der gegenüberliegenden Seite lagen, die nicht direkt vom Plasma behandelt wurden ungleichmäßig durchstabilisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 zu erkennen. Jedoch sind auch hier auf dem rechten Bild einzelne gebrochene Faserreste unter dem Mikroskop zu erkennen. Im Nachhinein kann nicht sichergestellt werden, ob die Fasern während des Transports oder während der Stabilisierung gebrochen sind.



Abbildung 25: Stabilisierungsergebnis mit SF-Jet bei senkrechter Behandlung 150 W.

Es konnte damit gezeigt werden, dass eine Stabilisierung durch Wärmeeintrag des Plasmas und durch die Oxidation des Plasmas selbst möglich ist [25].

Aktuell wird die Stabilisierung in der konventionellen Herstellung bei einer Temperatur von 260 bis 280 °C durchgeführt. Dabei werden in der Regel mehrere Heizbereiche durchfahren, die die Faser um eine ein- bis zweistellige Temperatursteigerung pro Minute erwärmen. Je nach Zusammensetzung der Rohfaser liegt der Schmelzpunkt von PAN bei ca. 300 °C [26] oder ein wenig darüber. Um nun ein Temperaturverhalten des Plasmas auf der Oberfläche der PAN-Faser zu ermitteln, wurde die Temperatur in Abhängigkeit des Abstands zwischen Faser und Plasmajet aufgenommen. Dabei wurde eine Wärmebildkamera (FLIR, Model: T335) mit dem Emissionskoeffizienten  $\epsilon = 0,93$  verwendet. Dieser Wert wird in der Regel für allgemeine Kunststoffe angegeben, jedoch ist keine Lektüre bekannt, die die Abhängigkeit des Emissionskoeffizienten vom Stabilisierungsgrad angibt. Hier ist ein Zusammenhang zu vermuten, da sich die Oberflächeneigenschaften und die Farbe der PAN-Faser ändern. Es ist in Abbildung 26 zu erkennen, dass die sich die gewünschte Zieltemperatur von 280 °C bei einem Abstand von 10 bis 12 mm einstellt.

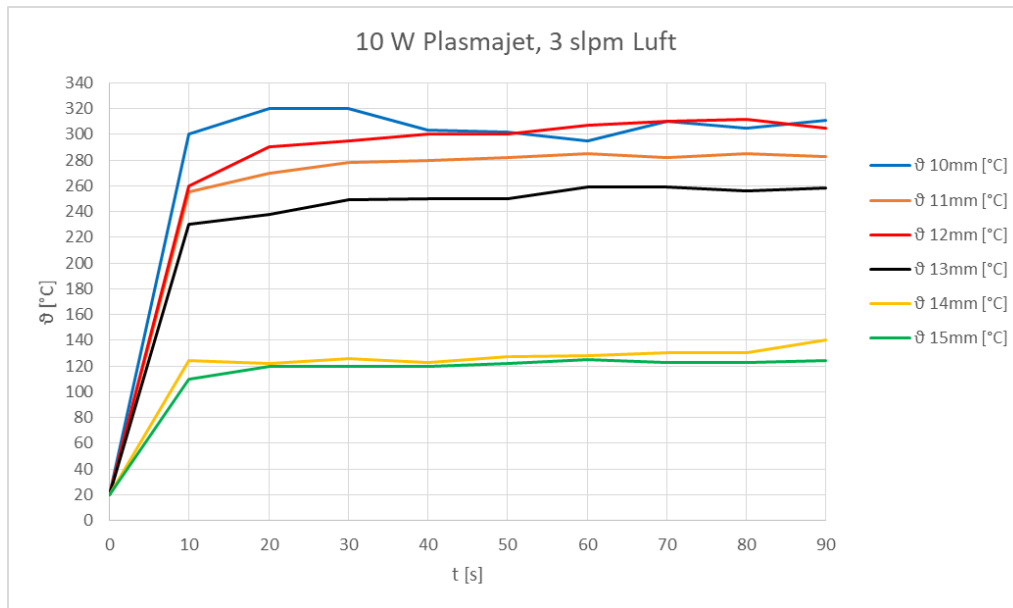


Abbildung 26: Temperaturmessung auf der Oberfläche der PAN-Faser. In Abhängigkeit des Abstands zwischen Faser und Plasmajet.

Alle koaxialen Versuchsaufbauten haben gezeigt, dass die Fasern bei jedem Versuch geschmolzen sind und damit deutlich über der Schmelztemperatur von 300 °C liegen. Eine Untersuchung mit der Wärmebildkamera zeigte jedoch, dass die Temperatur nicht exakt ermittelt werden konnte. Aus einer Videoaufzeichnung kann entnommen werden, dass nur eine Sekunde vergeht zwischen Plasmazündung und einem kompletten Aufschmelzen der Faser. Die Wärmebildkamera arbeitet mit einer Bildwiederholungsrate von 30 s<sup>-1</sup>. Jedoch dauert die Auswertung der Temperatur intern deutlich länger als die Bildwiederholungsrate ist. Es ergaben sich kurzzeitig Höchsttemperaturen von 207 °C auf der Faseroberfläche direkt nach dem Aufschmelzen der Faser.

Alle bisherigen Versuche wurden unter normaler Atmosphäre durchgeführt, sprich 1 bar. Dabei herrscht im Mittel eine höhere Temperatur im Plasma als bei einem geringeren Druck. Bei einem niedrigeren Druck ist die Teilchenanzahl pro Volumen geringer und die Teilchen stoßen seltener zusammen, da die freien Weglängen deutlich höher sind.

### 2.6.5 Anlage 4: Stabilisierung durch SF-Jet, Koaxiale Behandlung im Niederdruckbereich I

Tabelle 7: Versuchsparameter der Anlage 4.

Leistung	Geschwindigkeit der Faser	Absoluter Druck	Ergebnis
40 - 100 W	0 m/min	160 mbar	Die Fasern sind aufgeschmolzen.

Mit diesem Wissen wurde eine neue Plasmakammer konstruiert, die unterhalb der normalen Atmosphäre arbeiten kann. Dabei wird der gleiche koaxiale Ansatz verwendet wie auch in Abbildung 27 zu erkennen ist. Jedoch wird über den SF-Jet noch ein Glasrohr positioniert in dem der Niederdruck erzeugt wird. Dabei kann der Prozess von außen beobachtet und beurteilt werden.

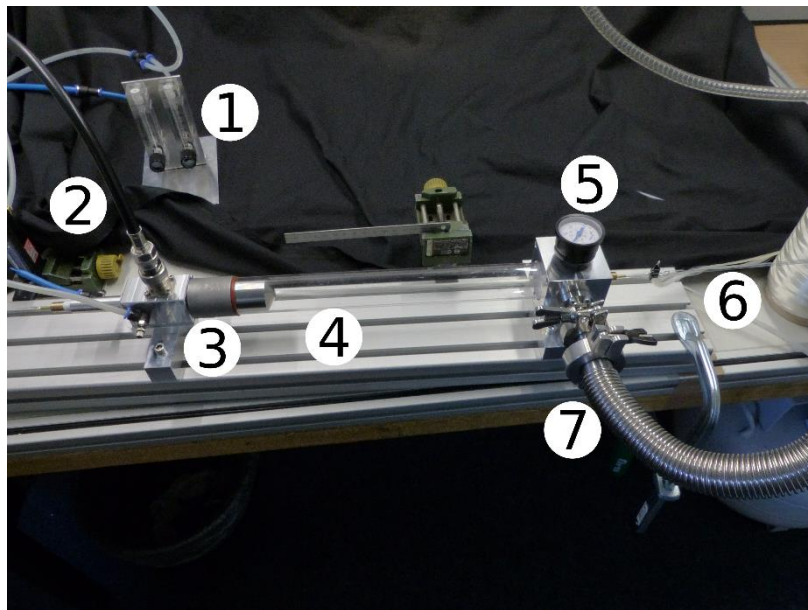


Abbildung 27: Niederdruckkammer

Der Aufbau ist in Abbildung 27 zu erkennen und besteht aus folgenden Komponenten:

1. Messeinheit für den Volumenstrom
2. Kabel vom Signalgenerator
3. SF-Jet
4. Röhrchen aus Quarzglas
5. Vakuumschluss mit Manometer
6. PAN-Faser
7. Anschluss zur Vakuumpumpe.

Um einen ersten Anhaltspunkt von dem minimalen Druck zu bekommen, der aufgebaut werden kann, wurde der Aufbau ohne PAN-Faser betrieben. Es konnte ein minimaler Druck von 160 mbar erreicht werden. Eine Verringerung auf 10 mbar ist möglich, wenn der Ein- und Ausgang (hierdurch wird der Faden zu- und abgeführt) verschlossen wird. Da die Stabilisierung in einem Durchlaufprozess durchgeführt werden sollte, waren Ein- und Ausgänge mit einer 1,7 mm Bohrung versehen. Die Verkleinerung der Durchführung war nicht möglich, da sonst die Faser nicht mehr in die Anlage eingefädelt werden konnte. Ein Plasma konnte bei einer Eingangsleistung von 65-80 W und bei einem Volumenstrom von 10 l/min generiert werden (siehe Abbildung 28). In der anschließenden Versuchsreihe wurde ermittelt, dass auch hier die Faser, unabhängig der Versuchsparameter immer aufschmilzt. Selbst eine leichte Bewegung der Faser koaxial durch das Plasma konnte keine Veränderung hervorrufen.

### 2.6.6. Anlage 4: Stabilisierung durch SF-Jet, Koaxiale Behandlung im Niederdruckbereich II

Leistung	Geschwindigkeit der Faser	Absoluter Druck	Ergebnis
1 - 10W (gepulster Betrieb)	0– 0,1 m/min	10 mbar	Die Fasern sind teilweise stabilisiert oder aufgeschmolzen.

Ein leichter Erfolg konnte jedoch bei dem geringeren Druck von 10 mbar erzielt werden. Durch das Pulsen der Eingangsleistung ist die Faser nicht wie in den Versuchen davor in der ersten Sekunde aufgeschmolzen. Die mittlere Leistung wurde merklich gesenkt.

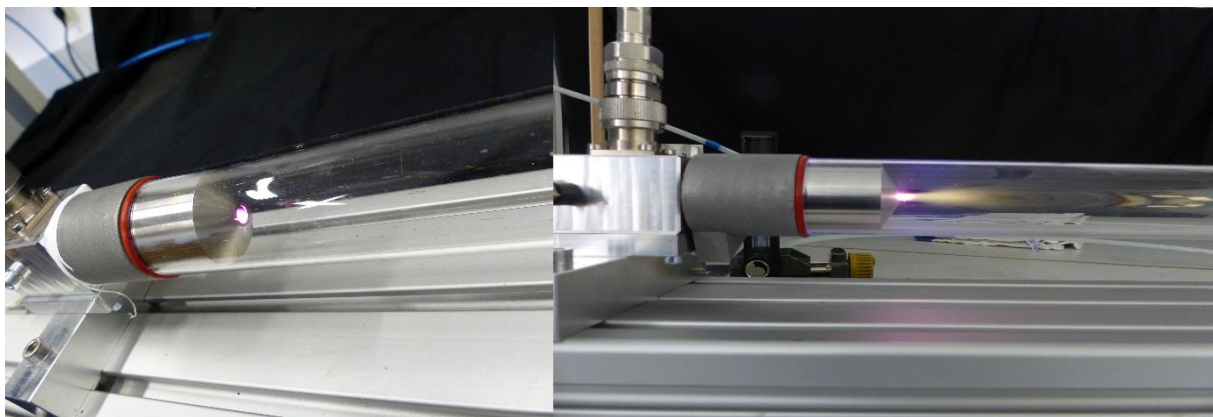


Abbildung 28: Niederdruckkammer mit Plasma. Auf der linken Seite wird das Plasma bei 10 mbar und 10 W betrieben und rechts mit 85 W, 160 mbar und einem Volumenstrom von 10 l/min (Luft).

Es wurden 10-minütige Versuchsreihen durchgeführt, wobei sich die Faser braun färbte. Dies ist ein Indikator für die Stabilisierung. Hier ist die Verfärbung jedoch nicht über den kompletten Faserquerschnitt konstant und einige wenige Fasern sind aufgeschmolzen. Diese Ergebnisse können jedoch schon als Erfolg verbucht werden.

Bei der genaueren Betrachtung des Plasmas bei 10 mbar ist zu erkennen, dass sich das Plasma nur zwischen dem Innenleiter und der äußeren Masse einstellt (siehe Abbildung 28 links). Dafür gibt es zwei Gründe. Zum einen wird hier kein zusätzlicher Volumenstrom verwendet. Das Plasma könnte sonst bei der geringen Leistung von nur 10 W nicht gezündet werden und die Vakuumpumpe (Edwards XDS10, 0,06 mbar Minimaldruck) könnte den Druck von 10 mbar bei zusätzlichem Volumenstrom nicht mehr aufrechterhalten. Es fehlt nun also die Kraft, die durch den Volumenstrom hervorgerufen wird und auf die freien Ladungsträger im Plasma wirkt. Die hauptsächliche Kraft auf die Ladungsträger und damit auch die Bewegungsrichtung wird nun durch das elektrische Feld hervorgerufen, das sich zwischen Innenleiter ( $\phi_1$ ) und der äußeren Masse ( $\phi_2$ ) einstellt, da  $E = -\text{grad}(\phi)$  gilt. Die Kraft, die durch das magnetische Feld auf die Ladungsträger wirkt, kann hier vernachlässigt werden.

Somit befindet sich die PAN-Faser während der Stabilisierung streng genommen auf der Rotationsachse eines toroidalen Plasmas.

Eine behandelte Versuchsprobe ist in Abbildung 29 zu erkennen.

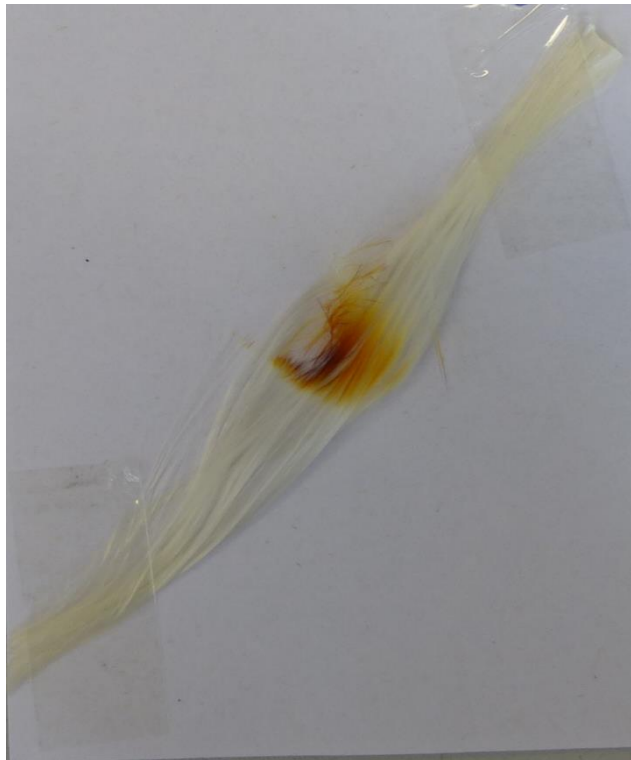


Abbildung 29: 10-minütige, koaxiale Plasmabehandlung bei 10 W, einer Pulsfrequenz von 100 Hz und einem Duty Cycle von 0,5.

## 3. Fazit

### 3.1 Fazit lösungsmittelfreie Spinnverfahren

Mit den durchgeführten Arbeiten wurde ein Meilenstein erfüllt und zukünftig werden sich schmelzspinnbare Carbonfaser-Precursoren ganz ohne Lösungsmittel im Spinnverfahren herstellen lassen. Dieser neue Ansatz hat das Potential, die Carbonfaser-Herstellung zu revolutionieren. Zukünftig muss jedoch noch getestet werden, wie die mechanischen Eigenschaften der schmelzversponnenen Fasern nach der Carbonisierung sind und ob sie beispielsweise durch Verstrecken noch verbessert werden können.

### 3.2 Fazit Stabilisierung

Es lässt sich nach der Projektlaufzeit sagen, dass sich die Stabilisierung der PAN-Fasern durch ein Mikrowellenplasma nicht so einstellte wie anfangs gedacht war. Die Einschätzung, dass allein die eingekoppelte Leistung in das Plasma und die Geschwindigkeit der Faser die Stellschrauben zu einer erfolgreichen Stabilisierung der Faser sind, zeigte sich in den Feldversuchen nicht. Die Erhöhung der Geschwindigkeit führt nur dazu, dass die Aufheizrate der Faser sich vergrößerte und damit ein Aufschmelzen begünstigte. Grund hier ist die eintretende Oxidation, die exotherm ist und die Stabilisierung nicht mehr beherrschbar machte. Ein weiterer Punkt sind die nicht zu vernachlässigende,



mit der Temperatur steigenden dielektrischen Verluste (Wärmeentwicklung). Sie sorgen für weiter schwer beherrschende Einkopplung von Energie in die Faser.

Die Ergebnisse der Stabilisierungsuntersuchungen lassen sich jedoch in vier grobe Kategorien einteilen und sind in Abbildung 30 zu erkennen. Bei den Versuchen mit der E01-Plasmakammer stellte sich ein ungewolltes Aufschmelzen der Einzelfilamente ein, dies zeigt Schaubild B in Abbildung 30. Die Ergebnisse mit dem SF-Jet bei einer Leistung von ca. 6 W und einer Atmosphäre von 10 mbar sind dem Schaubild C zu entnehmen. Es sind nicht alle Fasern, wie erforderlich, stabilisiert und teilweise sogar aufgeschmolzen. Dabei lässt sich abschätzen, dass der Energieeintrag mit der dieser koaxialen Lösung nicht homogen genug für eine Stabilisierung ist. Ein Erfolg war jedoch die senkrechte Behandlung der PAN-Faser durch das Mikrowellenplasma (Abbildung 30, Schaubild D). Hier waren die Stabilisierungsgrade für den nachfolgenden Schritt der Carbonisierung ausreichend. Hier konnten zwar nach erster Abschätzung eine Energieersparnis verbucht werden, die jedoch auf Grund der behandelten Größe nicht praktikabel ist.

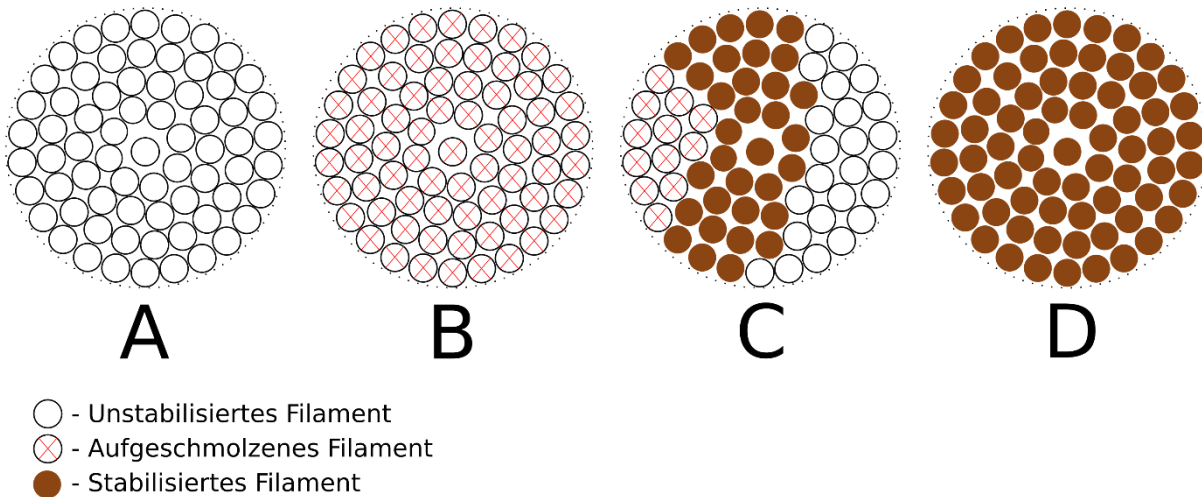


Abbildung 30: Schematische Darstellung von Stabilisierungsergebnissen mit PAN-Fasern durch Mikrowellenplasma.

### 3.3 Ausblick Stabilisierung

Das IMP-Projektteam ist der Meinung, dass eine erfolgreiche Stabilisierung mit dem SF-Jet und einem sehr geringen Energieeinsatz möglich ist.

Der zu untersuchende Parameterraum muss jedoch erhöht und die Untersuchungen merklich ausgeweitet werden. Folgende Parameter sollten in einem Folgeprojekt in gegenseitiger Abhängigkeit untersucht werden:

- Mikrowellenleistung (Ionisationsdichte und Plasmlänge steigen mit der Leistung)
- Duty Cycle (mittlere Mikrowellenleistung steigt proportional zum Duty Cycle)
- Geschwindigkeit (eine zu geringe und auch eine zu hohe Geschwindigkeit sorgt für Überhitzung!)
- Druck (Die Ionisationsdichte steigt und die Plasmlänge sinkt proportional zum Druck)
- Anzahl der SF-Jets in einer Verarbeitungskette (Verweildauer im Plasma steigt)
- Innenleiterdurchmesser (beeinflusst die Plasmadichte, die mit steigendem Wert absinkt)

Der Unterschied bei der Behandlung mit dem seitlichen Plasma und dem koaxialen Plasma ist die Ionisationsdichte. Beim seitlich zugeführten Plasmajet war der Abstand zwischen dem Jet und der

Faser relativ groß. Durch die Abstandsvariation lässt sich mit dem seitlichen Plasma einfach die Ionisationsdichte ändern. Das Plasma war schon recht weit aufgeweitet und die Ionisationsdichte homogen und relativ gering. Jedoch ist diese seitliche Abkopplung energetisch sehr ineffizient und sollte deshalb nur als einfache Lösung für den Laborbetrieb verwendet werden.

Bei der energieeffizienten Koaxialdurchführung durch den SF-Jet war die Ionisationsdichte recht unterschiedlich. Ein paar Millimeter hinter der Kanülenöffnung herrscht die größte Energiedichte vor. Danach fällt diese über die Strahllänge stark ab. Dieses kann geändert werden, wenn man den Innenleiterdurchmesser merklich erhöht (siehe Abbildung 31). Dann wird der Punkt der größten Energiedichte noch ein paar Millimeter weiter hinausgeschoben, die maximale Energiedichte abgesenkt und der Bereich mit der maximalen Energie ebenfalls verlängert. In dieser Optimierung wird ein wichtiger Schritt gesehen. Jedoch müssen alle innere GHz-Netzwerkschaltungselemente des SF-Jets neu berechnet und gefertigt werden. Nichtsdestotrotz wird in dieser Arbeit ein sehr wichtiger Schritt gesehen.

Der weitere sehr große und zeitintensiver Schritt ist dann die Optimierung über das oben angegebene multidimensionale Parameterfeld.

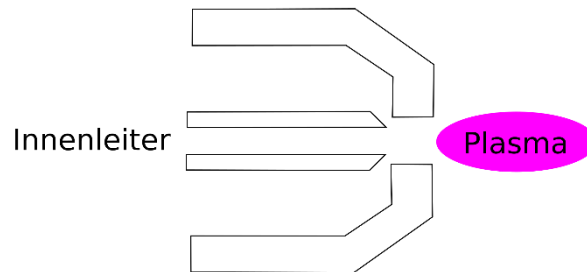


Abbildung 31: Schematische Darstellung eines koaxialen Aufbaus mit erhöhtem Innenleiterdurchmesser.

Falls wiedererwarten die erweiterte SF-Jet-Entwicklung mit dicken Innenleiter nicht zu einem Erfolg führt, kann auch eine „Multi-Jet“ Lösung in Frage kommen (siehe Abbildung 32). Hier werden mehrere koaxiale Plasmaquellen hintereinandergeschaltet, bei der sich die Einzelleistung stetig erhöht. Damit ist die Leistung in Plasma 1 kleiner als in Plasma 2 und kleiner als in Plasma 3. Auch wird der Betrieb in einem Niederdruck (ca. 10 mbar) geplant.

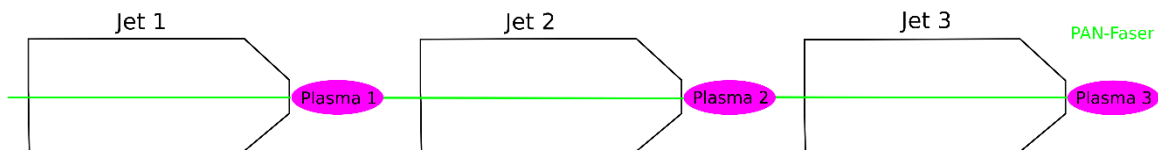


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Multi-Jet Lösung

Es konnte im Projekt gezeigt werden, dass die Faser bei einer 10-minütigen Plasmabehandlung weder vollständig aufschmilzt noch vollständig stabilisiert. Jedoch war unter diesen Bedingungen die Ausprägung des Plasmas nicht homogen. Ein weiterer alternativer Ansatzpunkt sind zwei parallele metallische Platten, die über einen sogenannten „Balun“ zu einem Gegentaktsignal angeregt werden (Abbildung 33). Ziel ist auch hier wieder eine homogenere Verteilung des Plasmas zwischen den beiden Platten. An den gegenüberliegenden Seiten der Platten sind kleine, halbrunde Erhöhungen mit dem Abstand  $l_2$  zu finden. Hier wird sich das Plasma aufgrund der höheren elektrischen Feldstärke bilden. Jedoch müssen hier noch Simulationen durchgeführt werden, um den genauen Abstand und die exakte

Feldverteilung zu bestimmen. Es kann jedoch aus den Versuchen abgeschätzt werden, dass bei einem Druck von 10 mbar und Luft als Prozessgas eine elektrische Feldstärke von  $4 \times 10^4$  V/m ausreichend sein kann, wenn sich an den Simulationen des SF-Jets bei 10 W Eingangsleistung orientiert wird. Trotz den Unterdruckverhältnissen, die auch wieder für eine gute thermische Isolation sorgen, verbleibt ein merkliches Restrisiko bei der Zündfähigkeit. Es wurde noch keine Anlagentechnik publiziert, die eine Verwandtschaft zu diesem Ansatz hat.

Die „Zündstifte“ werden auch für eine periodische Ionisationsverteilung sorgen, die jedoch abhängig vom sinkenden Unterdruck immer gleichmäßiger wird.

Besonders ist diese in Abbildung 33 dargestellte Lösung schon aufgrund der Schlichtheit. Deshalb wäre es auch eine Überlegung deren Entwicklung parallel zum SF-Jet-Ansatz durchzuführen.

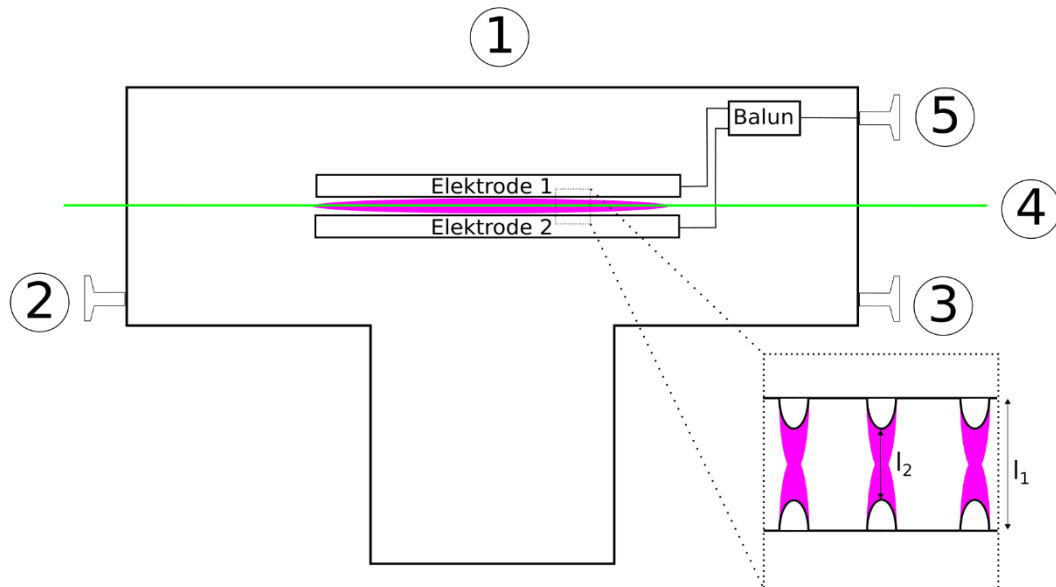


Abbildung 33: Schematische Darstellung der zukünftigen Plasmaanlage im Niederdruckbereich zur Stabilisierung von PAN-Fasern

Dabei besteht die zukünftige Plasmaanlage aus folgenden Komponenten:

1. T-Stück mit ISO-K Anschlüssen
2. KF-Anschluss für Prozessgas
3. KF-Anschluss für Vakuumpumpe
4. PAN-Faser, die durch das Plasma zwischen den beiden Elektroden gezogen wird
5. Koaxiale Durchführung (z.B. N-Stecker in einem ISO-KF Flansch).

Bei der Betrachtung der zukünftigen Anlage ist wieder zu erkennen, dass die PAN-Faser durch das Plasma gezogen wird, siehe Abbildung 33. An den dafür benötigten Ein- und Ausgängen geht immer eine gewisse Undichtigkeit einher. Um den späteren Druck in der Prozesskammer stabil zu halten, gibt es zwei Lösungsansätze. Es kann mit einer Vakuumpumpe, die eine ausreichend hohe Saugleistung besitzt, eine konstante Atmosphäre im Durchlaufbetrieb aufgebaut werden. Die Kammer kann jedoch auch aus einem schalenförmigen Aufbau bestehen. In jeder Schale wird die Atmosphäre verringert, bis in der Behandlungskammer eine konstante Atmosphäre erreicht ist.

Bei der Betrachtung aktueller Forschung und marktwirtschaftlichen Aspekten, ist immer noch eine große und steigende Nachfrage von Carbonfasern am Markt vorhanden. Die Carbonfasern werden

dann zu Leichtbauteilen verarbeitet und finden sich im Alltag wieder (z.B. Flugzeugbau oder Freizeitsektor). Auch die letzte Markterhebung der deutschen Composites-Industrie in Deutschland zeigt trotz der Corona-Krise eine immer noch eine positive Geschäftslage [27].

## 4. Anlagen

### 4.1 Kooperations- und Ansprechpartner

Hochschule	FH Aachen
Lehrstuhl/Institut/Abteilung	Institut für Mikrowellen- und Plasmatechnik, (kurz IMP)
Straße/Hausnummer, PLZ/Ort	Eupener Str. 70, 52066 Aachen
Institutsleiter	Prof. Dr.-Ing. Holger Heuermann
Telefon / Telefax	0241 6009 52108 / 0214 6009 52812
E-Mail	heuermann@fh-aachen.de

Hochschule	Universität Ulm (kurz UUlM)
Lehrstuhl/Institut/Abteilung	Institut für Organische Chemie III
Straße/Hausnummer, PLZ/Ort	Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm
Institutsleiter	Prof. Dr. Alexander Kühne
Telefon / Telefax	0731 5088870
E-Mail	alexander.kuehne@uni-ulm.de

GHz-Anlagenbau	Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH (kurz FM)
Straße/Hausnummer, PLZ/Ort	Werner-Nordmeyer-Straße 25, 31226 Peine
Ansprechpartner	Dipl.-Ing. Marcel Mallah
Telefon / Telefax	05171 54570 / 05171 545726
E-Mail	marcel.mallah@microwaveheating.net

Anlagenbau	DIENES Apparatebau GmbH (kurz DIE)
Straße/Hausnummer, PLZ/Ort	Philipp-Reis-Str. 16, 63165 Mühlheim am Main
Ansprechpartner	Dr. Thomas Bauer
Telefon / Telefax	06108 707 150 / 0160 98015839
E-Mail	t.bauer@dienes.net

## 4.2 Literaturverzeichnis

- [1] NREL, „ORNL Transforming Energy,“ 7 12 2017. [Online]. Available: [https://www.nrel.gov/news/press/2017/nrel\\_develops\\_novel\\_method\\_to\\_produce\\_renewable\\_acrylonitrile.html](https://www.nrel.gov/news/press/2017/nrel_develops_novel_method_to_produce_renewable_acrylonitrile.html).
- [2] D. K. P. u. P. B. A. K. GUPTA, „Melting behavior of acrylonitrile polymers,“ *Journal of applied polymer science*, p. 2703–2709, 1998.
- [3] G. Hinrichs, *Angew. Makromol. Chemie*, 1974.
- [4] B. G. Frushour, „A New Thermal Analytical Technique for Acrylics,“ *Polym. Bull.*, 1981.
- [5] J. Y. R. J. S. C. S. M. D. B. M. B. R. N. F. P. J. R. G.C. Miller, „Melt-spinnable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers,“ *Polymer*, pp. 87-95, 2017.
- [6] V. B. K. W. H. J. M. B. D. B. A. N. A. O. D. E. J. M. T. Mukundan, „A photocrosslinkable melt processible acrylonitrile terpolymer as carbon fiber precursor,“ *Polymer*, pp. 4163-4171, 2006.
- [7] J.-U. J. S. P. D. C. N.-H. Y. Y. C. B.-C. K. H. Y. Jae Hyeok Lee, „Melt processible polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers: Rheological, thermal, and mechanical properties,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 112-118, 2019.
- [8] M. N. H. T. K. I. Yoshitomo Furushima, „Study of melting and crystallization behavior of polyacrylonitrile using ultrafast differential scanning calorimetry,“ *Polymer*, pp. 3075-3081, 2014.
- [9] J. C. S. F. A. N. B. T. V. M. Sousa SCO, „Microwave-Promoted Morita-Baylis-Hillman Reactions: Efficient Synthesis of New Monoacylglycerols (MAGs) as Potential Anti-Parasitic Compounds,“ *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp. 1634-1643, 2011.
- [10] H. Lengsfeld, H. Mainka und V. Altstädt, *Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung*, München: WTI-Frankfurt-digital GmbH, 2019.
- [11] D. & M. I. W. & C. J. & L. H. Sunter, „The manufacturing energy intensity of carbon fiber reinforced polymer composites and its effect on life cycle energy use for vehicle door lightweighting,“ in *20th International Conference on Composite Materials*, Copenhagen, Denmark, 2015.
- [12] Harper International, „[www.harperintl.com](http://www.harperintl.com),“ [Online]. Available: <https://www.harperintl.com/de/technologien/oxidationsofen/>.
- [13] A. E. a. H. Heuermann, „Design and Development of a Hot S-Parameter Measurement System for Plasma and Magnetron Applications,“ in *German Microwave Conference (GeMiC)*, 2020.

- [14] Fricke und Mallah, „<https://www.microwaveheating.net>,“ 27 01 2022. [Online]. Available: <https://www.microwaveheating.net/images/Dokumente/datasheet/2021-0176-plasma-jet-6000W-220127.pdf>.
- [15] P. B. L. A. A. R. I. I. E. I. B. M. a. E. Y. K. B. P. Lavrov, „Atmospheric-Pressure Reverse-Vortex Microwave Plasma Torch,“ *IEEE Transactions on Plasma Science*, 12 2011.
- [16] C. H. H. L. Z. H. F. & H. K. Liu, „Experimental Study on Microwave Power Combining Based on Injection-Locked 15-kW SSB-Band Continuous-Wave Magnetrons,“ *IEEE*, 2016.
- [17] G. Janzen, *Plasmatechnik Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*, Heidelberg: Hüthig, 1992.
- [18] W. F. M. H. E. Fitzer, „Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres,“ *Carbon*, pp. 387-395, 1986.
- [19] U. J.-H. Roch, *Entwicklung einer skalierbaren Mikrowellen Plasmaquelle*, Dresden, 2019.
- [20] T. L. W. Felix L. Paulauskas, „Temperature-Dependent Dielectric Measurements of Polyacrylonitrile Fibers During Air,“ 2004.
- [21] M. J. G. L. a. J. J. J. Hofele, „DIELECTRIC MONITORING OF THE PAN FIBER STABILIZATION PROCESS,“ in *Ampere 2019*, Valancia, 2012.
- [22] SGL Carbon, „<https://www.sglcarbon.com>,“ SGL Carbon, 2021. [Online]. Available: <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/panox-oxidierte-pan-fasern/>.
- [23] Heuermann HF-Technik, „<https://hhft.de/jets-pc-serie>,“ 2020. [Online]. Available: [https://hhft.de/wp-content/uploads/2021/04/Datasheet\\_Plasmajet\\_SF\\_V2.3\\_ENG\\_2020.10.pdf](https://hhft.de/wp-content/uploads/2021/04/Datasheet_Plasmajet_SF_V2.3_ENG_2020.10.pdf).
- [24] Fricke und Mallah, „<https://www.microwaveheating.net>,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.microwaveheating.net/images/Dokumente/datasheet/2021-0137-SSMWG-500W-2450-220105.pdf>.
- [25] H. K. & P. M. & K. H.-Y. & P. S.-J. hin, „An overview of new oxidation methods for polyacrylonitrile-based carbon fibers,“ *Carbon letters*, 2015.
- [26] J. Udakhe, „Melt Processing of Polyacrylonitrile (PAN) Polymers,“ *Journal of the Textile Association*, 2011.
- [27] Composites Germany, „<https://www.composites-germany.org>,“ 02 2022. [Online]. Available: [https://composites-germany.org/images/Composites-Marktbericht/PM\\_1\\_2022\\_Markterhebung.pdf](https://composites-germany.org/images/Composites-Marktbericht/PM_1_2022_Markterhebung.pdf).