

Schlussbericht

Teilvorhaben:

**“PLASMACHEMISCHE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON
GRAFITFASERN IN EINER NIEDERDRUCK-WIRBELSCHICHT”**

des Verbundprojekts

**“Grundlegende Untersuchungen zur plasmachemischen
Behandlung von Grafitfasern für innovative Einsatzpotentiale”**

Förderkennzeichen: 13N7743

Durchführung: 1.2.2000 – 30.9.2003

Projektleiter: Dr. M. Heintze

Projektbearbeiter: Dr. E. Pasch

Dr. V. Brüser

Einrichtung: Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik
Greifswald e.V.

Inhalt:

I Kurze Darstellung

- I.1 Aufgabenstellung**
- I.2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**
- I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens**
- I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde**
- I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

II. Eingehende Darstellung

- II.1 Erzieltes Ergebnis**
 - II.1.1 Plasmabehandlung von Mikro-VGCF im MSP-Reaktor (Festbett)**
 - II.1.2 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Wirbelschichtreaktor**
 - II.1.3 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Rüttelbettreaktor**
 - II.1.4 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Drehtrommelreaktor**
 - II.1.5 Vergleich der Wirbelschicht-, Rüttel- und Drehtrommelreaktoren**
 - II.1.6 Plasmafunktionalisierung bei Atmosphärendruck**
- II.2 Voraussichtlicher Nutzen**
- II.3 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**
- II.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses**

Literaturverzeichnis

I.1 Aufgabenstellung

Das Eigenschaftspotential von neuartigen VGCF (vapour grown carbon fibres) bezüglich der Verbesserung mechanischer, thermischer und elektrischer Eigenschaften von Polymer-Verbundstoffen lässt sich zur Zeit nicht genügend ausschöpfen, da die Grafitfasern mit dem Polymer keine chemische Verbindung eingehen. Am INP sollte aufbauend auf Ergebnissen der FH Gelsenkirchen die plasmachemische Oberflächenbehandlung von Mikro- und Nano-Grafitfasern zur kovalenten Anbindung an eine Polymermatrix durchgeführt werden.

Für die technologische Umsetzung eines Plasma-Oberflächenbehandlungsverfahrens ist ein entscheidender Schritt die Skalierung ausgehend von zunächst im Labormaßstab durchgeführten Versuchen. Eine gleichmäßige Plasmabehandlung größerer Chargen stellt besondere Anforderungen an die Handhabung der Fasern im Plasma dar, sie müssen in der Gasphase gleichmäßig verteilt werden.

I.2 Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Materielle Voraussetzungen: Erste Untersuchungen an Modellfasern (Ex-PAN) wurden an Faserproben durchgeführt, die auf einem Probenhalter fixiert waren. Für Versuche zur Skalierung wurden drei verschiedene Plasmareaktoren eingesetzt: (1) Rüttelbett, (2) Wirbelschicht und (3) Drehtrommel. Die Reaktoren standen am INP für das Projekt zur Verfügung und wurden aus Projektmitteln den konkreten Anforderungen angepasst.

Personelle Voraussetzungen: Zur Durchführung der Arbeiten stand im Zeitraum von 1.8.2000 bis 31.8.2001 Dr. E. Pasch und im Zeitraum von 1.1.2002 bis 30.9.2003 Dr. V. Brüser zur Verfügung. Zum Ausgleich von Verzögerungen bei der Besetzung der Projektstelle wurde Projektzeitraum zusendungsneutral verlängert.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Illustration des geplanten Projektablaufs ist der Balkenplan zur Zeit der Beantragung widergegeben. Verzögerungen beim Projektstart konnten bis zum Meilenstein aufgefangen werden. Auf Grund des Ausscheidens eines Projektpartners konzentrierten die Arbeiten ab März 2001 auf Nanofasern. Hinsichtlich der geplanten Versuche zur Plasmafunktionalisierung bei Atmosphärendruck ergab sich als Folge von Voruntersuchungen und neueren Erkenntnissen die Notwendigkeit einer Änderung der eingesetzten Plasmaquelle. Anstelle einer Mikrowellenanregung wurde eine dielektrisch behinderte Entladung eingesetzt. Im dritten Projektjahr konzentrierten sich die Arbeiten auf den Einsatz eines Drehtrommelreaktors, was zur Zeit der Planung zunächst nicht abzusehen war.

Aufgaben (Stand bei der Projektplanung)	PM	1. Jahr	2. Jahr	3. Jahr									
1. Grundlegende Untersuchungen zur Handhabung von VGCF im Plasmareaktor		MS											
1.1 Niederdruck-Wirbelschicht	6	■	■										
1.2 Vakuum-Extruder und Fallrohrmischer	4	■	■										
1.3 Fluidisierungsverhalten im Atmosphärendruck-Plasmareaktor	4			■	■								
2. Plasmabehandlung von VGCF im Niederdruck-Verfahren.													
2.1 Plasmaerzeugung (Mittelfrequenz, RF, Mikrowellen) und Wechselwirkung mit Fasern	4		■	■									
2.2 Plasmafunktionalisierung von VGCF mit geeigneten Prozessgasen	4			■	■								
2.3 Korrelation von Oberflächenmodifikationen mit Prozessparametern und Prozessoptimierung	4					■	■	■	■	■	■	■	■
3. Untersuchungen zu Atmosphärendruckverfahren													
3.1 Untersuchungen zur Vermeidung thermischer Belastung	3									■	■		
3.2 Funktionalisierung von VGCF und Vergleich mit Vakuumprozess	3										■	■	■

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Zur Zeit des Projektbeginns waren mehrere Untersuchungen zur Plasmabehandlung von Kohlefasern bekannt. Der Stand der Wissenschaft zur Zeit des Projektbeginns ist in einem 2000 erschienenen Reviewartikel dargestellt [1]. Die Art der behandelten Fasern ist in dem Artikel nicht immer angegeben, es ist aber offensichtlich, dass es sich bei den bis dahin bekannten Untersuchungen fast ausschließlich um ex-PAN-Fasern im Zusammenhang mit einer Einarbeitung in Epoxydharze handelt. Für dieses System war die Bedeutung von sowohl einer chemischen Modifizierung (z.B. Oxidation) als auch einer physikalischen Modifizierung (z.B. aufrauen) erkannt worden. Untersuchungen an VGCF oder zur Einarbeitung von Kohlefasern in Thermoplaste sind in dem o.a. Artikel nicht aufgeführt. Für eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Kohlefasern (ex-PAN, ex-pitch und VGCF), des Marktpotentials von VGCF sowie der Bedeutung einer Oberflächenbehandlung von Kohlefasern wird auf den Abschlussbericht der FH Gelsenkirchen zu diesem Verbundprojekt verwiesen.

Zur Zeit der Antragstellung waren zur Plasmabehandlung von VGCF lediglich die Arbeiten von Serp et al. bekannt [2,3].

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Arbeiten wurden im Rahmen des Verbundprojekts “Grundlegende Untersuchungen zur plasmachemischen Behandlung von Graphitfasern für innovative Einsatzpotentiale” durchgeführt. Der Verbund gliederte sich in folgende Teilprojekte:

Fachhochschule Gelsenkirchen, Prof. Dr.-Ing Waltraud Brandl, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung (Leitung): „Wechselwirkung zwischen plasmachemischem Prozess und physikalischen Eigenschaften der Verbunde“

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund, Dr. Holger Jennet, Dr. Henning Bubert: „Grundlagen der Analyse plasmachemisch modifizierter Kohlenstoffmaterialien“

Degussa Hüls AG, High Performance Polymers, Marl, Dr. Jörg Lohmar: „Plasmachemisch behandelte Fasern für elektrisch leitfähige Polyamide“

II.1 Erzieltes Ergebnis

II.1.1 Plasmabehandlung von Mikro-VGCF im MSP-Reaktor (Festbett)

Für die Funktionalisierung der VGCF wurde das Prozessgas auf die gewünschte Oberflächenmodifikation hin ausgewählt. Im Rahmen des Projektes standen Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- sowie Aminogruppen im Vordergrund des Interesses. Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen lassen sich durch Oberflächenoxidation in sauerstoffhaltige Plasmen aufbringen, Aminogruppen in stickstoffhaltigen Plasmen. Ein wesentliches Ziel der Grundlagenuntersuchungen war es, eine optimierte Prozessgaszusammensetzung sowie ein günstiges Plasmaregime zu finden, so dass stabile Bindungen in möglichst kurzer Zeit auf die VGCF aufgebracht werden. Um das Verständnis der Vorgehensweise zu erleichtern, werden die „Plasmaeigenschaften“ einiger Gase kurz erläutert, soweit sie hier von Interesse sind. Dabei handelt es sich um eine stark vereinfachte Darstellung, die sich in erster Linie auf die Plasmabehandlung von Kohlenstoffoberflächen bezieht.

Argonplasmen können zur Oberflächenreinigung eingesetzt werden. Argon hat eine niedrige Ionisierungsenergie und erlaubt homogene Plasmen in einem weitem Parameterbereich (Druck, Leistungsdichte). Die Einwirkung auf eine Kohlenstoffoberfläche erfolgt überwiegend durch Ionen, die in der Randschicht auf die Wand hin beschleunigt werden. Sie führen zur Desorption von Adsorbaten und zum Aufbrechen chemischer Bindungen an der Oberfläche, die nach Luftkontakt mit Sauerstoff abreagieren können. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff kann die Oberflächenaktivierung kontrolliert und die Einbauwahrscheinlichkeit von Atomen oder Molekülen erhöht werden. Zu hohe Wasserstoffflüsse auf die zu behandelnde Oberfläche führen zur chemischen Erosion, wobei im Falle von Kohlenstoff z. B. CH_4 gebildet und durch die Vakuumpumpen abgepumpt wird. Sauerstoff-Plasmen werden für verschiedene Applikationen eingesetzt. Sie haben, je nach Plasmabedingungen, eine funktionalisierende beziehungsweise eine ätzende Wirkung. So werden bei der Funktionalisierung die oben genannten sauerstoffhaltigen chemischen Gruppen gebildet oder bei der Ätzung Material über die Bildung von CO oder CO_2 abgetragen.

Das Plasmaregime muss so gewählt werden, dass zu hohe Flächenbelastungen vermieden werden, um ein Ätzen der Fasern zu vermeiden. Um möglichst reproduzierbare Bedingungen zu haben, wurden die grundlegenden Untersuchungen zur Funktionalisierung der VGCF in einem UHV Plasmareaktorsystem, dem MSP-Reaktor, durchgeführt (MSP: milde, speziearme Plasmen) [4]. Das Reaktorsystem hat eine sehr saubere Prozessumgebung (Reinstgase, Edelstahlleitungen, usw.) und einen Basisdruck von 10^{-8} mbar. Die Behandlung der VGCF erfolgt im räumlichen Afterglow von mikrowellenangeregten Plasmen. Der Abstand der Faserproben zum Kernplasma beträgt bei den durchgeführten Behandlungen etwa 11 cm. Die Faserproben befinden sich auch während der Behandlung in einem vergoldeten Polystyrolschälchen (siehe Abb. 1), um sie direkt für die XPS-Messungen zugänglich zu machen.

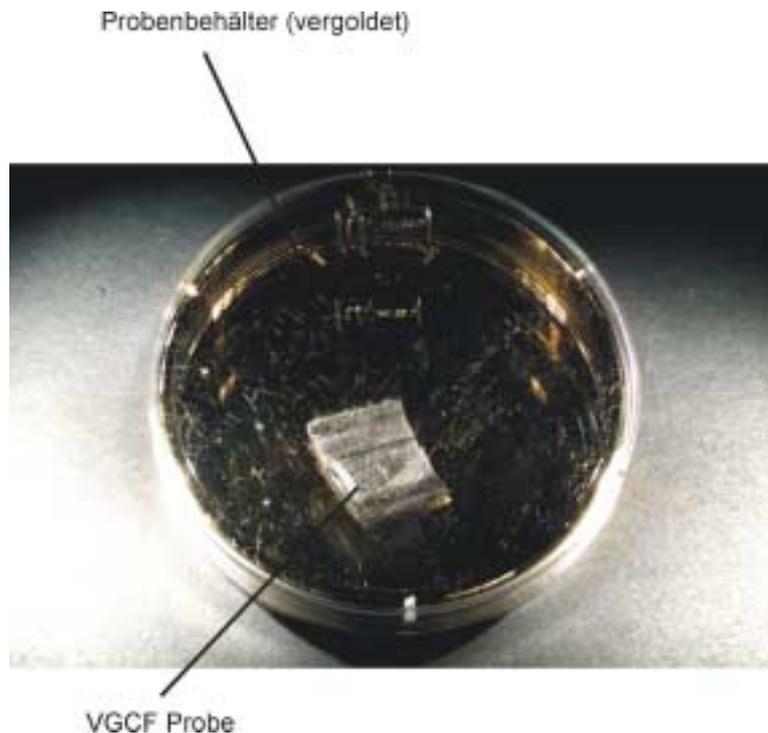


Abb. 1: Vergoldetes Polystyrolschälchen mit einer 1 cm^2 großen Mikro-VGCF Probe.

Der MSP-Reaktor erlaubte nur eine einseitige Behandlung der Fasern, die aber für diagnostische Zwecke ausreichend war. Das Plasma wurde durch eine Mikrowellenanregung ($f = 2,45 \text{ GHz}$) oder durch Radiofrequenz ($f = 13,56 \text{ MHz}$) erzeugt. Für das Plasmaregime lagen auf Grund der Behandlung von Polymeroberflächen Erfahrungswerte vor [5]. Diese wurden in einem ersten Schritt auf die Kohlefasern übertragen.

Durch ein UHV-Transfersystem gelangten die Faserproben an den XPS-Messplatz, der unter UHV-Bedingungen mit dem Plasmareaktor verbunden ist. Die Faserproben konnten daher nach der Plasmabehandlung mit minimalem Luftkontakt vermessen werden.

Alle im MSP-Reaktor ausgeführten Experimente sind an VGCF-Mikrofasern durchgeführt worden, die vorher an der FH Gelsenkirchen thermisch bei $2800\text{-}3000^\circ\text{C}$ behandelt waren ("HT-Fasern", Abb. 2). Die thermische Behandlung der Fasern führte zu einer höheren Ordnung der Struktur (Graphitisierung) und einer höheren elektrischen Leitfähigkeit. Nach der Plasmabehandlung konnte mit dem Rasterelektronenmikroskop keine Veränderung der Oberflächenmorphologie festgestellt werden.

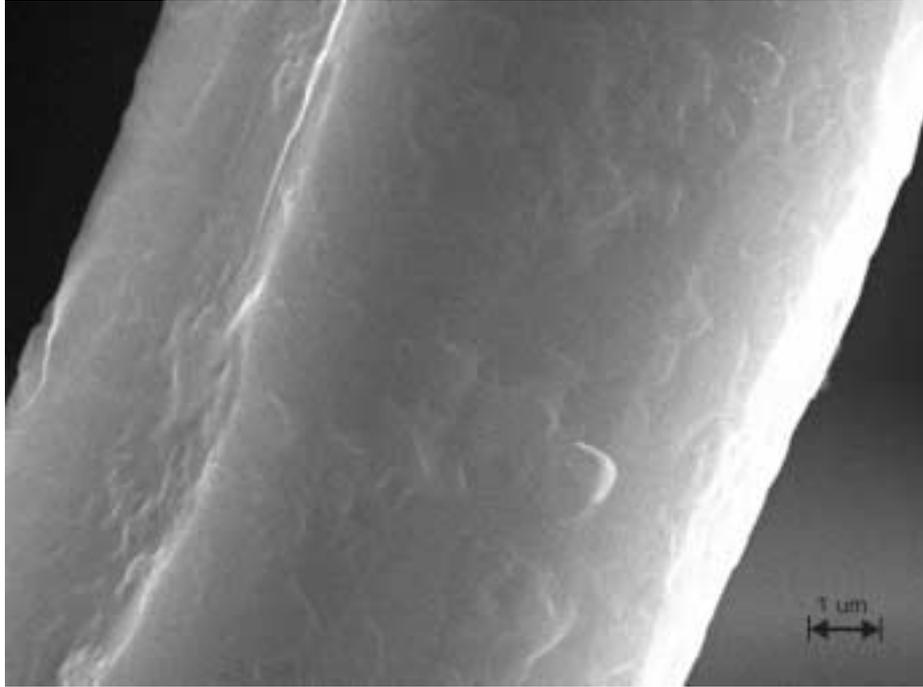


Abb. 2: Oberfläche der VGCF-Mikrofaser (HT). Die Fasern haben einen Durchmesser von etwa 10 μm und eine Länge von etwa 10 cm. Für die Plasmabehandlung im MSP-Reaktor wurden die Fasern in Stücke von ca. 1 cm Länge geschnitten (siehe auch Abb. 1)

Im folgenden werden die Behandlungsergebnisse zusammengefasst. Abb. 3 zeigt einen Vergleich der XPS-Messungen an einer unbehandelten mit plasmabehandelten Faseroberflächen.

Die XPS-Messung an der unbehandelten Faser zeigt ein O/C Verhältnis von 3%. Die Angaben beziehen sich auf das Verhältnis des empfindlichkeitskorrigierten Sauerstoff-Signals zum empfindlichkeitskorrigierten Kohlenstoff-Signal. Die Messungen geben daher das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff auf der Faseroberfläche wieder. Diese Art der Auswertung wird auch für andere Bindungen, z.B. Stickstoff, konsequent beibehalten. Stickstoff konnte allerdings auf der unbehandelten Probe nicht nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ca. 0,5 %).

Durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma (Behandlungsdauer 35 s, Mischung aus O_2 / Ar 10 /15 sccm, $p = 0,5$ mbar, $f = 2,45$ GHz, $P = 800$ W, Abstand vom Plasma = 11 cm) kann im Mittel ein Verhältnis von O/C von 16 % gemessen werden. In einigen Proben wurde ein O/C-Verhältnis ≥ 20 % gefunden.

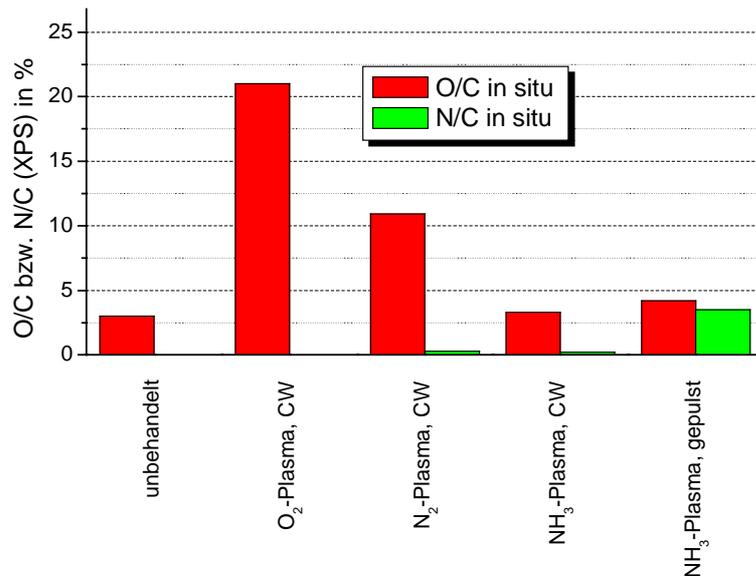


Abb. 3: Darstellung der XPS-Messungen an einer unbehandelten mit plasma-behandelten VGCF (HT) Faseroberflächen (Plasmabedingungen siehe Text).

Der Versuch, Stickstoffbindungen durch ein Stickstoff-Plasma (Behandlungsdauer 77 s, Mischung aus N₂ / Ar = 10 / 40 sccm, p = 0,5 mbar, f = 2,45 GHz, P = 600 W, Abstand vom Plasma = 11 cm) aufzubringen, ist fehlgeschlagen. Es konnte nur 1% N auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Nach der Stickstoff-Behandlung wurden aber über 10 % Sauerstoff auf der Oberfläche nachgewiesen, der offensichtlich durch Reaktion mit Oberflächenradikalen mit Luftsauerstoff gebunden wurde.

Mit einem Ammoniakplasma (Behandlungsdauer 80 s, 15 sccm NH₃, p = 0,1 mbar, f = 13,56 MHz, P = 47 W, Probe im Plasma als Elektrode) wurde ebenfalls nur wenig Stickstoff auf die Oberfläche aufgebracht, obwohl durch die Anwesenheit von Wasserstoff eine Verbesserung der Einbauwahrscheinlichkeit zu erwarten war. Unter besonders reaktiven Bedingungen, mit einem gepulsten Mikrowellenplasma (Behandlungsdauer 970 s, 1/100 ms Puls/Pause-Verhältnis, 15 sccm NH₃, p = 0,1 mbar, f = 2,45 GHz, P = 1500 W, Abstand zum Plasma 11 cm) konnten etwa 3% Stickstoff und 3 % Sauerstoff auf der Oberfläche erreicht werden. Nach einer Derivatisierung primärer Amiogruppen mit Trifluormethylbenzaldehyd konnte 2,5 % Fluor mit der XPS nachgewiesen werden. Die Quantifizierung ergab ein NH₂/C Verhältnis von 0,8 %, entsprechend einem Anteil von 1/3 Aminogruppen an der gesamten Stickstoff-Funktionalisierung. Dies Ergebnis entspricht Angaben aus der Literatur. Jones [9] hat ebenfalls gezeigt, dass der Stickstoff nach der Plasmabehandlung mit Ammoniak in Form von Aminogruppen (NH₂) auf Kohlefasern vorliegt.

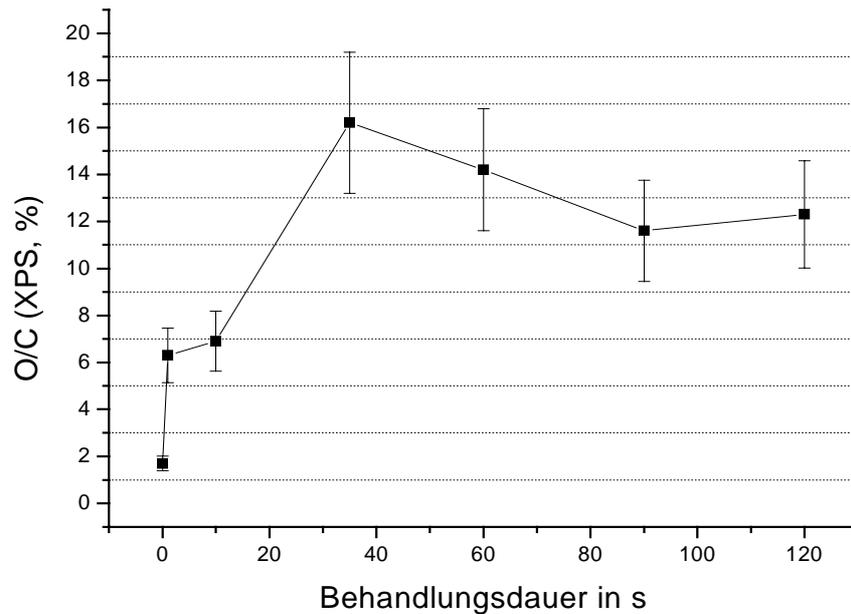


Abb. 4: Messreihe im O_2/Ar Plasma in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (Mischung aus O_2 / Ar 10 /15 sccm, $p = 0,5$ mbar, $f = 2,45$ GHz, $P = 800$ W, Abstand vom Plasma = 11 cm). Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen bereits nach 30 Sekunden größere Mengen Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisbar sind.

Abb. 4 zeigt die Behandlungsergebnisse O/C einer Messreihe im O_2/Ar Plasma in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen bereits nach 30 Sekunden beträchtliche Mengen Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisbar sind und eine längere Plasmabehandlung keine Verbesserung des Behandlungsergebnisses ergibt.

Wie eingangs erwähnt, erlaubt der MSP-Reaktor Plasmabehandlung und anschließend XPS-Messungen, ohne die Apparatur zu belüften. Der Reaktor bietet daher optimale Voraussetzungen, um Veränderungen der funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche zu untersuchen. Abb. 5 zeigt das O/C Verhältnis als Funktion der Zeit. Der Startwert wurde *in situ* gemessen. Anschließend wurden die Proben an Luft gelagert und nach einigen Tagen wieder in den Reaktor eingeschleust und vermessen.

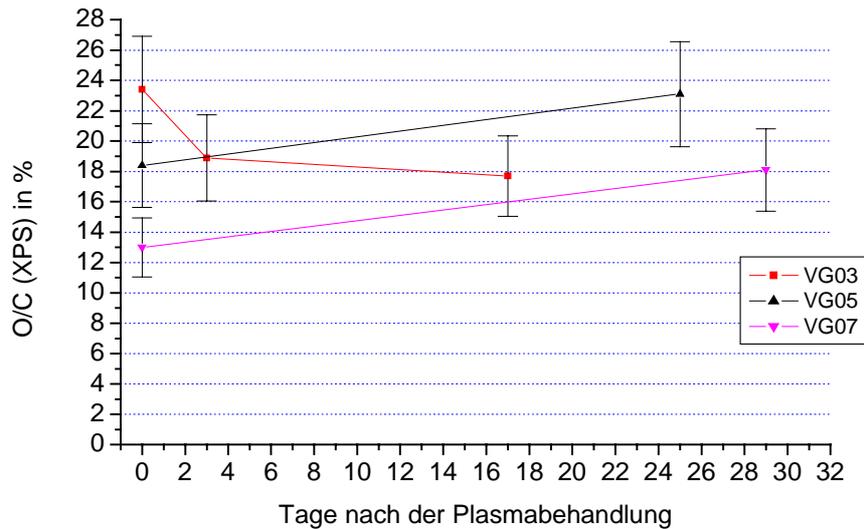


Abb. 5: Messreihe zur Untersuchung der Stabilität der Sauerstoff-Funktionalisierung.

Ingesamt lässt sich feststellen, dass die Sauerstoffwerte stark streuen und auch etwa vier Wochen nach der Behandlung kein eindeutiger Trend zur Zunahme oder Abnahme an Bindungen zu erkennen ist. Eine Zunahme lässt sich durch Abreagieren freier Bindungen an Luft erklären. Eine zusätzlich Fehlerquelle besteht darin, dass sich die Fasern verdrehen oder gegeneinander verschieben können (sie sind nur von einer Seite behandelt).

Von großer Bedeutung ist auch die Reproduzierbarkeit der Plasmabehandlung. Zu diesem Zweck wurde eine Messreihe von 6 Proben unter gleichen Bedingungen behandelt (Behandlungsdauer 35 s, Mischung aus O_2 / Ar 10 /15 sccm, $p = 0,5$ mbar, $f = 2,45$ GHz, $P = 800$ W, Abstand vom Plasma = 11 cm). Die gemessenen Abweichungen sind mit 37 % sehr hoch, und setzen sich aus der Abweichung in der Behandlung und dem Messfehler der XPS (10 %) zusammen. Der relativ große Messfehler bei der XPS liegt daran begründet, dass die Proben bei den Messungen aus unterschiedlichen Richtungen getroffen werden können, so dass sich Abschattungseffekte auf die Streuung des Ergebnisses auswirken.

Die Stickstoffbindungen (Abb. 6) sind nicht nur schwieriger aufzubringen, sie sind auch eindeutig instabil. Die Halbwertszeit beträgt für die hier untersuchten temperaturbehandelten Mikro-VGCF etwa 12 Tage. Es wurden 2 Messreihen, zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchgeführt und dargestellt.

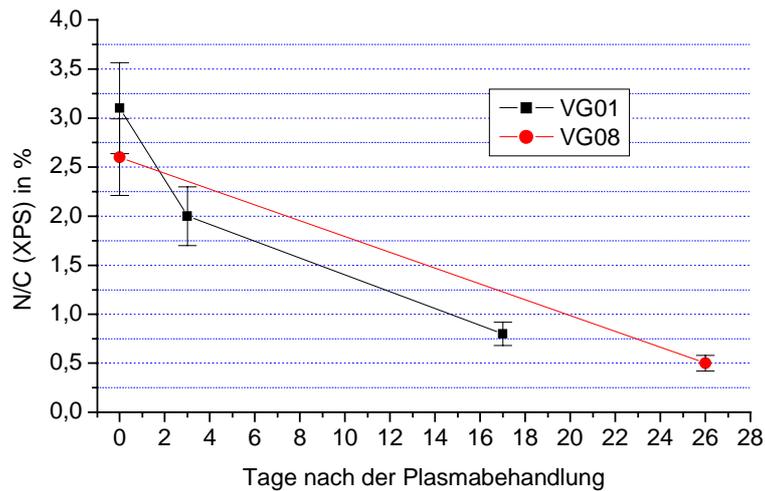


Abb. 6: Messreihen zur Untersuchung der Stabilität von stickstoffhaltigen Gruppen auf VGCF-Oberflächen. Es handelt sich dabei teilweise um Aminogruppen ($\text{NH}_2/\text{C}=0,8$).

II.1.2 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Wirbelschichtreaktor

Das INP-Greifswald hatte die Aufgabe übernommen, Plasmareaktoren für eine gleichmäßige Plasmabehandlung größerer Fasermengen zu entwickeln. Dies stellt eine besondere Herausforderung dar. Aus verfahrenstechnischer Sicht sind für diese Aufgabe der Plasma-Trommelreaktor, eine Plasma-Rüttelbettanlage oder die Plasma-Wirbelschicht [7] geeignet. Die Wirbelschichtanlage bietet den Vorteil einer hohen spezifischen Austauschfläche wodurch eine kurze Behandlungszeit der Fasern im Plasma erwartet wird. Entsprechend den Vorgaben wurde eine Niederdruck-Wirbelschichtanlage konzipiert, die durch Fluidisierung in einem Gasstrom eine gleichmäßige Verteilung der Fasern erlaubt. Die Wirbelschichtanlage ist in Abb. 7 und 8 dargestellt.

Mit Hilfe einer Drehschieberpumpe kann die Anlage auf den Basisdruck von etwa 10^{-3} mbar evakuiert werden. Die Kohlefasern werden mit einem Schneckenförderer bei Prozessdruck vom Vorratsbehälter zur Wirbelschichtanlage befördert und dort auf dem Siebboden abgelegt. Um eine gleichmäßige Förderung der Faser zu gewährleisten wurde der Vorratsbehälter mit einem Rührwerk versehen. Die Anlage ist so dimensioniert, dass sie einige 100 cm^3 Fasern aufnehmen kann. Die Prozessgase werden über ein Druckregelventil oder über Durchflussregler in die Anlage eingelassen. Der Arbeitsdruck kann je nach gewünschten Bedingungen zwischen etwa 0,5 und 50 mbar gewählt werden. Eine Rootspumpe mit elektronischer Drehzahlregelung sorgt für die zur Fluidisierung der Fasern notwendige Gasströmung.

Der Durchmesser der Prozesszone beträgt 6 cm, die Länge ca. 50 cm. In diesem Bereich schweben die Fasern während der Plasmabehandlung. Ein Zyklon trennt die Fasern vom

Gasstrom. Für die ersten Behandlungsversuche an Nano-VGCF wurden die Fasern, wie in Abb. 7 dargestellt, vom Zyklon in die Vorratskammer zurückgeführt, um mehrere Durchgänge durch die Plasmazone zu ermöglichen. Alternativ wurde ein Auffanggefäß an den Zyklon montiert um nach einem Durchgang durch das Plasma die Fasern aufzufangen. Der Durchmesser der Beruhigungszone beträgt 30 cm, der Gasdruck und die Gasströmung während der Plasmabehandlung werden so gewählt, dass die Anströmgeschwindigkeit in der Beruhigungszone zu gering für die Fluidisierung der Fasern. Zusätzlich verhindert ein Feinfilter, dass Fasern mit der Gasströmung mitgerissen werden und in die Vakuumpumpen gelangen.

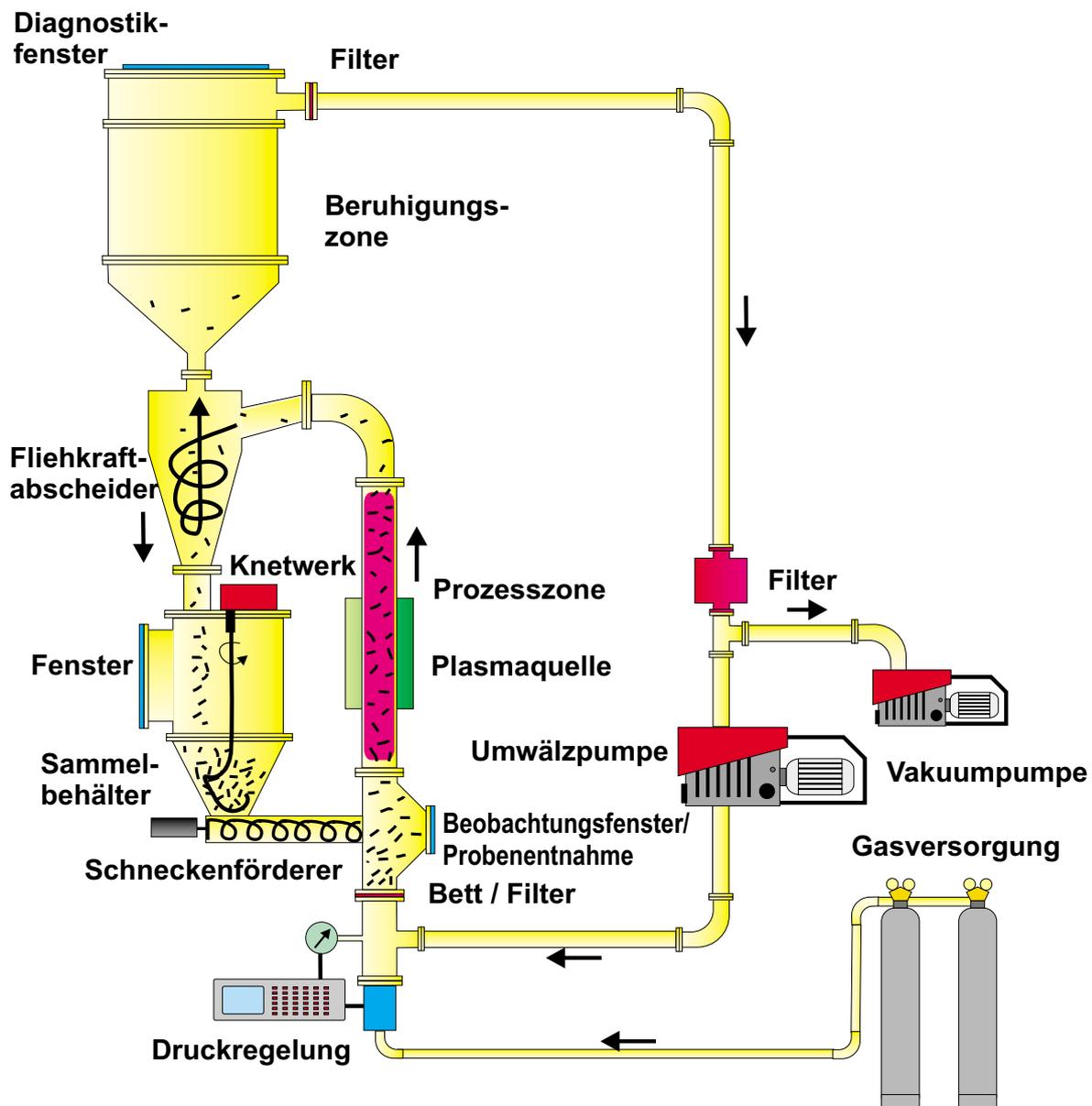


Abb. 7: Prinzipskizze der Wirbelschicht-Anlage, Kreislaufführung der Fasern für mehrere Durchgänge durch das Plasma.



Abb. 8: Foto der Wirbelschichtanlage unmittelbar nach der Fertigstellung

Das Plasma wird induktiv in einer Hochfrequenzquelle (27,12 MHz) angeregt. Die Antenne (Spule aus Kupferband) ist außen auf das Glasrohr (Innendurchmesser 6 cm, Länge 50 cm) aufgeklebt. Für diese Quelle steht ein Generator mit einer maximalen Ausgangsleistung von 1 kW zur Verfügung. Die Zündung der Quelle erfolgt in Argon bei etwa 1 mbar. Der maximale Arbeitsdruck, bei dem die Quelle zuverlässig brennt, beträgt z. Z. etwa 20 bis 30 mbar, bei einer eingespeisten Leistung von 300 W.

Um einen sicheren Umgang mit den Kohlefasern zu gewährleisten befindet sich die Wirbelschicht-Anlage in einer geschlossenen Kabine. Sie verhindert, dass insbesondere beim Befüllen der Anlage freigesetzte Kohlefasern oder Staubpartikel unkontrolliert in den Laborraum gelangen können. Die Kabine ist mit einer Kleinststaubungsanlage (HETFIL 2000, H.E.T. Anke) verbunden, die geeignet ist mit einem Luftstrom von bis zu 2000 m³/h Schwebeteilchen aus der Kabine zu entfernen. Die Anlage ist mit einem Lamellenfilter ausgestattet, der garantierte Reinluftwert beträgt <0,01 mg/m³. Ein Frequenzumformer erlaubt eine stufenlose Regelung des Luftdurchsatzes, so dass der Entstauber auch zur

Frischlufzufuhr während des normalen Betriebs eingesetzt werden kann.

Im Wirbelschichtreaktor wurden ausschließlich VGCF-Nanofasern (Pyrograf[®]-III Applied Sciences, Inc., Cedarville, USA) eingesetzt. Diese Fasern bilden nach der Herstellung sehr voluminöse Haufwerke und werden daher für den Versand zusammengepresst und bilden Verbünde mit Durchmessern bis zu einigen Millimetern (Abb. 9). Für die Plasmabehandlung mussten die Fasern dann wieder vereinzelt werden oder durch Sieben kleinere Verbünde ausgesucht werden. Für die ersten Versuche wurden gesiebte Fasern bis zu 250 μm verwendet. Verbünde von Nanofasern bis etwa 0,3 mm Größe konnten bei 10-20 mbar in der Prozesszone der Wirbelschichtanlage fluidisiert werden.

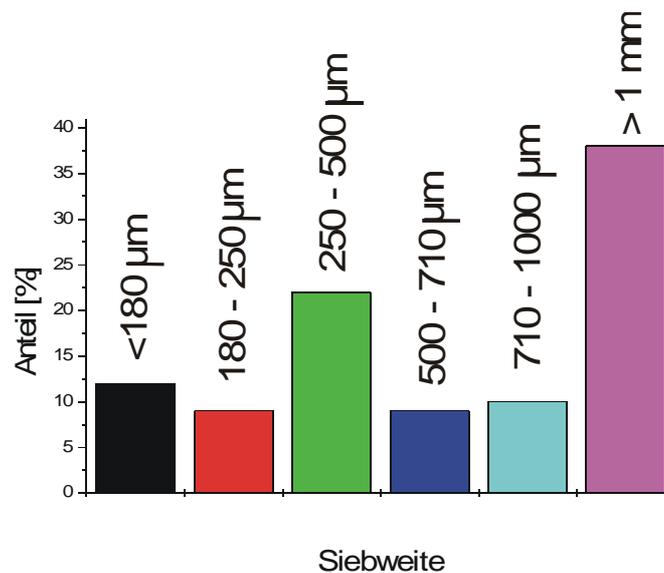


Abb. 9: Größenverteilung der Verbünde der verwendeten Pyrograf[®]-III-Nanofasern im Lieferzustand.

Die Sauerstoff-Funktionalisierung wurden zunächst in zwei Varianten durchgeführt in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (Tabelle 1): 1) Kreislaufprinzip mit mehreren Plasmadurchgängen, 2) ein Durchlauf der Fasern durch das Plasma. Während der Behandlung blieben an der Rohrwandung in der Plasmazone ein Teil der Fasern haften. Diese Schicht löste sich beim Ausschalten des Plasmas wieder und die Teilchen fielen auf das Filterbett zurück. Um diesen Effekt der Wandhaftungen gering zu halten, musste der Prozess während der Behandlung mehrfach kurz unterbrochen werden.

Die behandelten Proben wurden zur Untersuchung zum Projektpartner nach Gelsenkirchen geschickt. Dort wurden mittels Kontaktwinkelmessungen Aussagen über die Benetzbarkeit der Kohlenstofffasern und damit auch über die Oberflächenenergie γ erhalten. Diese Werte korrelieren mit der Oberflächenkonzentration der durch Plasmabehandlung aufgebrachtene sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Im Vergleich mit im Festbettreaktor behandelten Proben sind die hier erhaltenen Werte deutlich höher. Der starke Anstieg des polaren Anteils

Tabelle 1 Sauerstoff-Funktionalisierungen im Wirbelschichtreaktor

Ar v / sccm	O ₂ v / sccm	P / W	p / mbar	Kreislauf	Oberflächenenergien aus Kontaktwinkelmessung		
					γ / mN/m	γ^d / mN/m	γ^p / mN/m
unbehandelt					21,24	9,85	11,39
250	30	250	28	mehrere Durchläufe	71,41	2,35	69,06
250	30	250	30	einfacher Durchlauf	63,78	2,11	61,67

des Kontaktwinkels, γ^p , zeigt den hohen Grad der Funktionalisierung, während der verringerte disperse Anteil γ^d zeigt, dass die Oberfläche nicht angegriffen wurde.

Durch die Verwirbelung und Vereinzeln der Kohlenstoff-Fasern im Wirbelbett wird offensichtlich eine sehr viel gleichmäßigere und intensivere Oberflächenmodifizierung erreicht, als dies im Festbettreaktor der Fall ist. Für die Stickstoff-Funktionalisierung wurden Ar-NH₃-Gasmischungen verwendet. Reines Ammoniak-Plasma brennt nicht homogen. Aus diesem Grund wurde Argon zugemischt (Tabelle 2). Auch hier traten Probleme mit der Wandhaftung auf. Jedoch ließen sich die Faserschichten nicht durch Ausschalten des Plasmas sondern erst durch Klopfen an der Rohrwandung entfernen. Weiterhin fiel auf, dass die Fasern beim Durchgang durch die Plasmazone kurz aufglühten.

Die behandelten Fasern wurden auch hier zur Untersuchung nach Gelsenkirchen und zusätzlich zur Verarbeitung zu Polymerverbunde zur Degussa AG geschickt. Da die Stickstoffverbindungen sehr unbeständig sind (siehe oben) fand der Transport und die Untersuchung bzw. Verarbeitung bei den vorbereiteten Partnern mit minimaler Zeitverzögerung (24 h) statt. Eine Funktionalisierung gegenüber den unbehandelten Fasern konnte jedoch mit XPS nicht festgestellt werden.

Nachfolgend wurde die Plasmaanlage zur besseren Fluidisierung umgebaut. Am Boden der Wirbelschicht wurde ein Motor mit einem Rotormesser eingesetzt, der die größeren

Tabelle 2 Stickstoff-Funktionalisierungen im Wirbelschichtreaktor

Ar v / sccm	NH ₃ v / sccm	P / W	p / mbar	t / h	Ergebnis
300	30	250	33	9	Keine Zunahme von Stickstoff- Gruppen mit XPS festgestellt
400	80	250	50	28	

Faserknäule zerschlägt (Abb.10). Dadurch mussten die Fasern vor der Behandlung nicht mehr gesiebt sondern konnten im gelieferten Zustand eingesetzt und fluidisiert verwendet werden.

Die Beruhigungszone wurde direkt über die zirkulierende Wirbelschicht positioniert. Bei einem Teil der Versuche diente die Beruhigungszone auch als Auffangbehälter und wurde dafür zusätzlich modifiziert. Die in der Abbildung 10 ausgeführte Variante ist nur eine der drei in Tabelle 3 dargestellten Versionen durch deren unterschiedliche Gestaltung der verschiedene Fahrweisen möglich sind.

Während der Behandlung wird ständig Gas über eine Gasversorgungseinrichtung zugeführt. Die eingebauten Filter wirken als Strömungswiderstände, so dass sich der kleinste Druck vor der Kreislaufpumpe befindet. Während der Behandlung setzen sich die beiden Filter an der Beruhigungszone zu. Infolge-

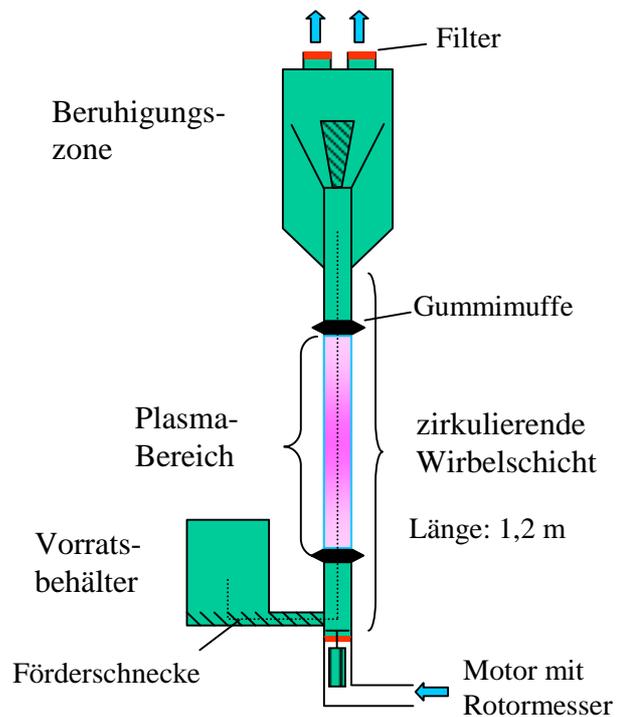
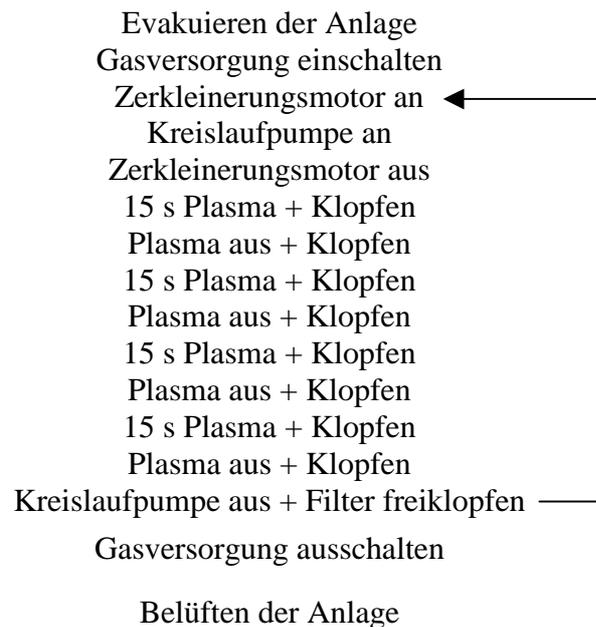


Abb. 10: Schematischer Aufbau des Reaktorteils der Wirbelschichtanlage

Tabelle 3 Ausführungsvarianten der Beruhigungszone

Ausführung	Beschreibung der Fahrweise
a	<ul style="list-style-type: none"> - die in der Beruhigungszone ankommenden Fasern fallen in die Plasmazone zurück - die Fahrweise ist diskontinuierlich - die Behandlungszeit kann gezielt eingestellt werden
b	<ul style="list-style-type: none"> - durch ein aufgestecktes Rohr werden die Fasern in der Beruhigungszone gesammelt - die Behandlungszeit ist an die Strömungsgeschwindigkeit des Gases gebunden - es ist nur ein Durchlauf möglich - die Fahrweise ist kontinuierlich
c	<ul style="list-style-type: none"> - wie b) aber durch einen zusätzlich angebrachten durchbrochenen Trichter fällt ein Teil der ankommenden Fasern in den Sammelbereich der Beruhigungszone, der andere Teil fällt in die Plasmazone zurück und wird wieder behandelt - die mittlere Behandlungszeit wird über die Größe der Öffnungen des zusätzlichen Trichters bestimmt - die Fahrweise ist kontinuierlich

dessen steigt der Druck in der Plasmazone wird aber vor der Kreislaufpumpe kleiner. Aufgrund des konstanten Schöpfvolumens der Kreislaufpumpe wird dann weniger Gas umgepumpt und somit steigt der Druck in der Plasmazone weiter an. Besonders extrem tritt dieser Fall bei Behandlungen im kleinen Druckbereich (1,5 bis 2,5 mbar) auf. Um den Druck einigermaßen stabil zu halten, wurde der Anschluss der Gasversorgung oberhalb der Kreislaufpumpe gelegt. Weiterhin ist es notwendig während der Behandlung die Filter freizuklopfen. Die Behandlungen liefen in folgender Weise ab:



Das Klopfen dient zur Entfernung der am Reaktorrohr haftenden Fasern (während der Behandlung laden sich die Fasern elektrostatisch auf). Die Funktionalisierungen wurden in Ar-O₂-Gasmischungen bei 1,5...2,5 und 10 mbar durchgeführt. Die Plasmaleistungen betragen 30, 50, 80, 110, 150, 250 W. Die Probenmengen variierten von 1,4 bis 4g.

Diskontinuierlichen Fahrweise der Wirbelschichtreaktors: In der diskontinuierlichen Fahrweise des Wirbelschichtreaktors (siehe Tabelle 3 erste Zeile) konnten vor allem Aussagen über die Behandlungsdauer getroffen werden, da diese hier gezielt eingestellt werden kann. Vor der Behandlung wurden in den Reaktor etwa 3 g Fasern eingefüllt. Während der Behandlung gingen etwa 1 g durch die Filter oder durch Ablagerungen in Rillen oder Stutzen der Anlage verloren. Mehr als 3 g Fasern können nicht auf einmal im Reaktorrohr fluidisiert werden. Das Reaktorrohr hat eine Länge von etwa 1,2 m. Die Ausdehnung der Plasmazone beträgt etwa 0,4 m. Das bedeutet, dass die Fasern, die im gesamten Reaktorrohr zirkulieren, nur für einen bestimmten Teil der Zeit, in der das Plasma brennt behandelt werden. Bei den nachfolgend diskutierten Behandlungszeiten ist der

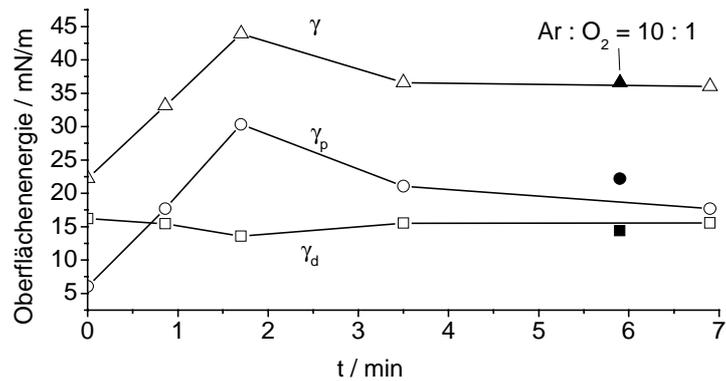


Abb.11: Oberflächenenergie bei 10 mbar und 250 W Plasmaleistungen
 Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 1 : 1

Teil der Zeit, in der die Fasern nicht mit dem Plasma im Berührung kommen, abgezogen worden. In dem Reaktor wird schon nach etwa 1,7 min das Maximum der Oberflächenenergie erreicht. Nach einer längeren Behandlungsdauer werden die Werte wieder kleiner (Abb. 11). Die mittlere effektive Behandlungsdauer sollte somit etwa 1,5 bis 2 min betragen. Hieraus lässt sich etwa der maximale Durchsatz der Anlage für die Nano-Fasern für einen kontinuierlichen Betrieb abschätzen. Für eine effektive Behandlungsdauer von 1,5 min beträgt die Zeit, in der sich 3 g Nano-Fasern im gesamten Reaktorrohr aufhalten müssen etwa 5 min. Das bedeutet, dass pro Stunde bei 10 mbar nicht mehr als 36 g Fasern behandelt werden können, wenn die maximale Oberflächenenergie erreicht werden soll. Bei Drücken von 1,5 bis 2,5 mbar sind relativ gute Behandlungsergebnisse (hier liegen nur Wasserkontaktwinkelmessungen vor) auch schon bei der Hälfte der Zeit erreicht wurden, somit würde sich der Umsatz verdoppeln. Bei dieser Rechnung sind jedoch die Ausschaltzeiten zum Freiklopfen des Reaktorrohres und der Filter nicht berücksichtigt. Bei der derzeitigen Arbeitsweise sind etwa 25 g VGCF pro Stunde realistisch.

Für die folgenden Untersuchungen liegen statt der Oberflächenenergien nur noch Wasserkontaktwinkelmessungen vor. Zusätzlich wurde wieder XPS-Messungen durchgeführt. Die aus diesen Spektren erhaltenen O1s-Photoelektronensignale können den sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche der Fasern zugeordnet werden. Zusätzlich können diese Gruppen wie -C-OH, -C=O und -COOH durch die energetische Position des C1s-Photoelektronensignals vom zugehörigen Kohlenstoff unterschieden werden.

Relativ kleine Wasserkontaktwinkel werden bei Behandlungen bei verhältnismäßig kleinen Plasmaleistungen im Bereich 30 bis 80 W erhalten (Abb. 12 und 14). In diesem Bereich werden auch die größten O1s-Werte gemessen (Abb. 13 und 15). Die Wasserkontaktwinkelmessungen zeigen bei 150 W ein Maximum und bei 250 W werden wieder kleinere Werte

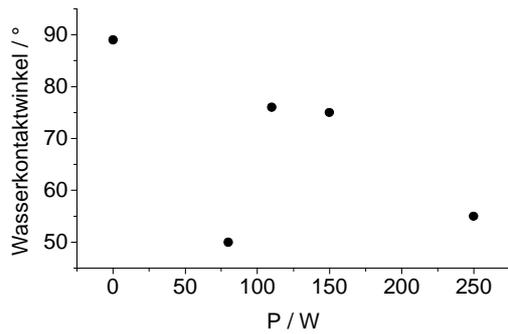


Abb.12: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei 10 mbar und 1,7 min Behandlungszeit
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 2 : 1

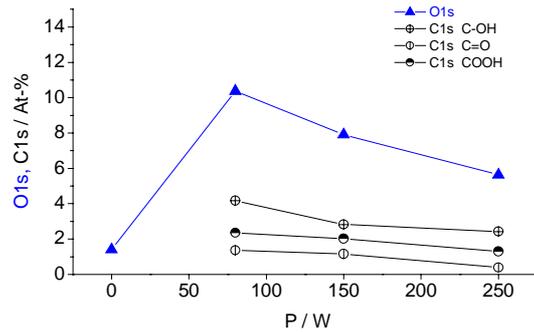


Abb.13: O1s- und C1s-Werte in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei 10 mbar und 1,7 min Behandlungszeit
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 2 : 1

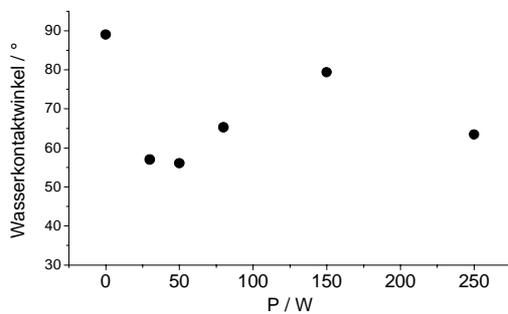


Abb.14: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei 1,5 bis 2,5 mbar und 1,7 min Behandlungszeit
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 2 : 1

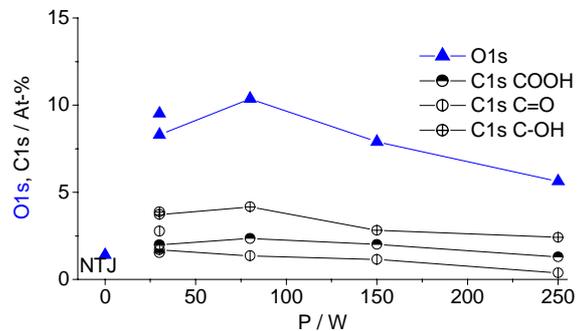


Abb.15: O1s- und C1s-Werte in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei 1,5 bis 2,5 mbar und 1,7 min Behandlungszeit
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 2 : 1

erhalten, d.h. bei der hohen Leistung findet wieder eine bessere Funktionalisierung statt. Dies steht im Widerspruch zu den XPS-Messungen, hier nehmen die Werte mit zunehmenden Leistungen kontinuierlich ab, demnach sollte die Funktionalisierung schlechter werden. Ein Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse kann in der inhomogenen Behandlung der Fasern liegen. Während der Behandlung bleibt, wie oben bereits erwähnt, ein Teil der Fasern am Rohr haften und wird anders als der im Gasstrom befindliche Teil behandelt. Nähere Untersuchungen zeigen, dass bei hoher Leistung an der Rohrwand eine bessere Funktionalisierung stattfindet als in der zirkulierenden Wirbelschicht, wo ein verstärktes Ätzen zu beobachten ist. So wurde nach einer Behandlung bei 150 W und 1,5 bis 2,5 mbar für den Faseranteil der aus der Wirbelschicht stammt ein Wasserkontaktwinkel von 89° gemessen (es fand praktisch keine Funktionalisierung statt) und für den Teil von der Rohrwand betrug der Wert 70°. Nach einer anschließenden Behandlung des von der Rohrwand stammenden Teils mit den gleichen Parametern wie vorher wurde ein Kontaktwinkel von 80° festgestellt, was auf ein Ätzen schließen lässt. Bei diesem letzten

Schritt wurde die Behandlung so geführt, dass möglichst wenig Fasern am Rohr haften blieben.

Bei kleinen Leistungen (≤ 80 W) erfolgt die Funktionalisierung in der Wirbelschicht effektiver als an der Rohrwandung. Für eine gleichmäßige Behandlung ist daher ein ständiges Klopfen und zwischenzeitliches Ausschalten des Plasmas unerlässlich.

Kontinuierliche Fahrweise: In der kontinuierliche Fahrweise sind unter Verwendung der Beruhigungszone entsprechend der Tabelle 3, Zeile 2 bei den Drücken 1,5 bis 2,5 und 10 mbar die optimalen Plasmaleistungen ermittelt worden (Abb. 16). Diese liegen für 1,5 bis 2,5 mbar bei etwa 80 W und bei 10 mbar bei 150 W. Im kleineren Druckbereich liegen für 30, 50 und 80 W zwei Werte von jeweils derselben Probe vor. Hier waren die Behandlungen offenbar inhomogen.

Verlängert man die mittleren Behandlungszeiten durch die Verwendung eines Trichters entsprechend der Tabelle 1 Zeile 3, so sind kleinere Kontaktwinkel messbar. Bei 10 mbar ist das Verhältnis von Öffnung zu geschlossener Fläche des Trichters bei 2 : 6 am günstigsten.

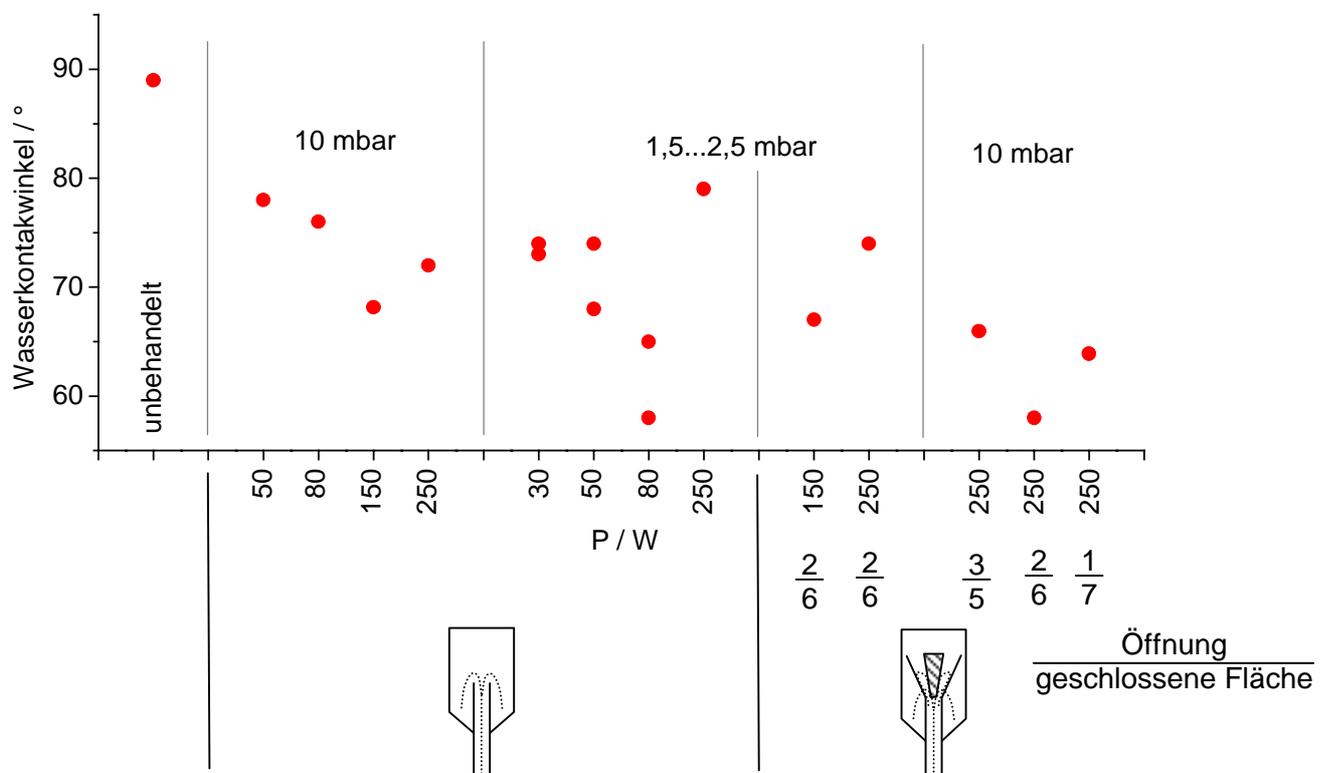


Abb. 16: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Plasmaleistung und der Fahrweise

II.1.3 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Rüttelbettreaktor

Der Rüttelreaktor besteht aus einer Reaktorkammer, in der sich ein Probenteller ($\varnothing = 200$ mm) befindet, der von außen durch einen Elektromagneten in mechanische Schwingungen versetzt wird (Abb.17 und 18). Dadurch wird während der Behandlung die Probe ständig in Bewegung gehalten und damit gleichmäßig dem Plasma ausgesetzt. Oberhalb der Reaktorkammer befindet sich das Anpassnetzwerk. Das Plasma wird über eine Glasscheibe und eine Windung aus Kupferband an der Decke der Reaktorkammer induktiv eingekoppelt. Die obere Seite des Anpassnetzwerkes ist aus einem Lochblech gefertigt, wodurch es möglich ist, die Probe während der Behandlung zu beobachten. Es können maximal 20 g Nano-Fasern behandelt werden.

Die Funktionalisierung wurde mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen, Ar-O₂ und Ar-CO₂ jeweils im Verhältnis 1 : 1 im Druckbereich von 0,1 bis 40 mbar und mit NH₃ im Bereich 0,02 bis 1 mbar durchgeführt. Die Plasmaleistung variierte zwischen 50 und 150 W. Die Behandlungsdauer betrug 5 bis 40 min. Es wurden jeweils 1 bis 4,5 g VGCF behandelt.

Die Plasmabehandlung im CO₂-haltigen Prozessgas führt zu einer deutlichen Veränderung der Oberflächenenergie γ der Nano-Fasern gegenüber dem unbehandelten Material (Abb. 19). Die Zunahme der Oberflächenenergie beruht vor allem auf der Erhöhung des polaren Anteils γ^p . Der höchste Wert wurde bei 0,1 mbar gemessen. Mit zunehmenden Druck verringert sich die Oberflächenenergie.



Abb. 17: Rüttelreaktor

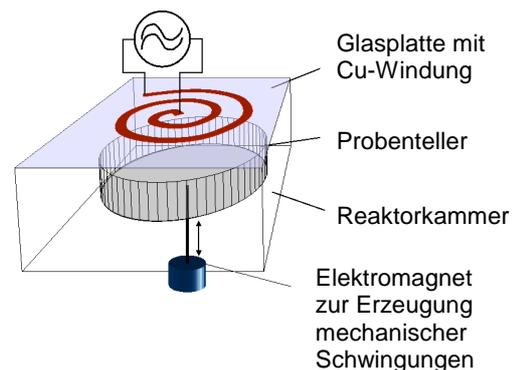


Abb. 18: Prinzipskizze des Rüttelreaktors

Mit der Erhöhung des Druckes verändert sich die Leistungsdichte des Plasmas. Blicke die eingekoppelte Plasmaleistung gleich, so würde bei einem Druck > 10 mbar das Plasma hauptsächlich in der Nähe des Einkoppelfensters brennen und weniger den Probeneller berühren. Um diesen Effekt auszugleichen, wurde bei höheren Drücken auch eine höhere Plasmaleistung gewählt.

Die O1s-Werte zeigen in Abhängigkeit vom Druck den gleichen Verlauf wie die Oberflächenenergie (Abb.20). Damit zeigt sich, dass der polare Anteil der Oberflächenenergie eng mit der Oberflächenkonzentration sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen wie C-OH, C=O und COOH, die auch in Summe den O1s-Wert bestimmen, zusammenhängt.

Die Sauerstoff-Plasmabehandlung führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie (Abb.21) und der O1s-Werte (Abb.22) deren Maxima auch hier bei kleinen Drücken gemessen wurden.

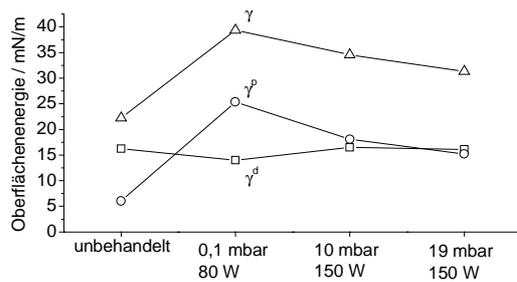


Abb.19: Oberflächenenergie bei verschiedenen Drücken und Plasmaleistungen
Behandlungszeit: 10 min
Gaszusammensetzung: Ar : CO₂ = 1 : 1

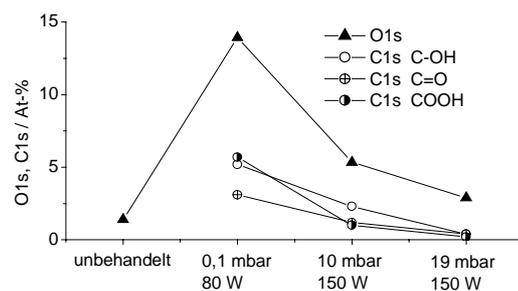


Abb.20: O1s- und C1s-Werte bei verschiedenen Drücken und Plasmaleistungen
Behandlungszeit: 10 min
Gaszusammensetzung: Ar : CO₂ = 1 : 1

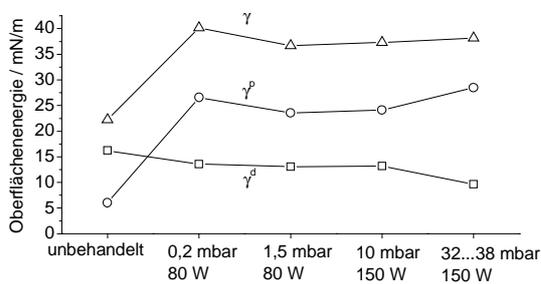


Abb.21: Oberflächenenergie bei verschiedenen Drücken und Plasmaleistungen
Behandlungszeit: 10 min
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 1 : 1

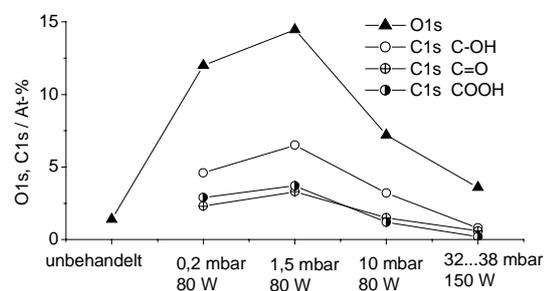


Abb.22: O1s- und C1s-Werte bei verschiedenen Drücken und Plasmaleistungen
Behandlungszeit: 10 min
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 1 : 1

Die Untersuchung in Abhängigkeit von der Behandlungszeit zeigt, dass bereits nach 5 min die Oberflächenenergie deutlich zunimmt (Abb. 23). Dieser Effekt wird auch hier vor allem durch den Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenenergie bewirkt. Das Maximum wird bei 20 min erreicht. Danach wird die Oberflächenenergie wieder geringer, der disperse Anteil bleibt dagegen weitgehend unverändert. Der Verlauf der O1s-, C1s-Werte (für C=O- und C-OH-Gruppen) zeigt auch hier die gleiche Tendenz wie die Oberflächenenergie (Abb. 24). Nach einer Behandlungszeit von 5 min werden bereits hohe Werte erreicht, die nach 20 min wieder abnehmen. Dagegen nehmen die C1s-Werte für die COOH-Gruppen während der untersuchten Behandlungszeit zu. Möglicherweise werden die COOH-Gruppen unter Verbrauch der C=O- und C-OH-Gruppen gebildet.

Die Ammoniakbehandlung wurde in reinem Ammoniak im Druckbereich 0,02 bis 1 mbar durchgeführt (Abb. 25). Mit abnehmendem Prozessdruck werden die Wasserkontaktwinkel kleiner. Erst unterhalb 0,01 mbar wird der Kontaktwinkel wieder größer. In diesem kleinen Druckbereich kann aufgrund von Desorbitionseffekten nicht mehr von einer reinem Gasphasen bestehend aus Ammoniak ausgegangen werden. Zumischungen von Ar oder N₂ führen zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels. Die optimale Plasmaleistung liegt bei 50 W. Die Verwendung eines kleineren Proben Tellers (von einem Durchmesser von 200 auf 100 mm) führt ebenfalls zu größeren Kontaktwinkeln.

Die XPS Untersuchungen zeigen bei 0,01 mbar die größte Oberflächenkonzentration von stickstoffhaltigen Gruppen, wodurch die Wasserkontaktwinkelmessungen bestätigt werden (Abb. 26). Mit abnehmenden Druck nimmt der Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche zu. Dies zeigt, dass mit kleiner werdendem Druck der Fremdgasanteil, im

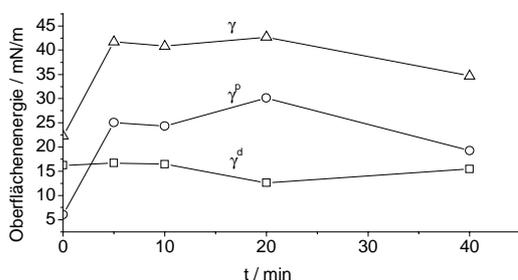


Abb. 23: Oberflächenenergie bei 1,2 mbar und 80 W Plasmaleistungen
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 1 : 1

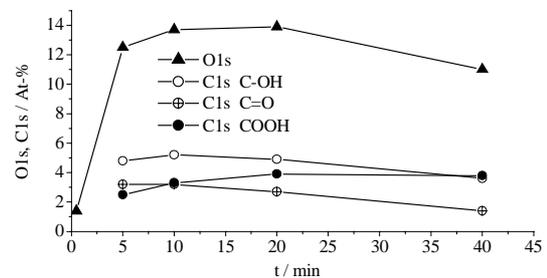


Abb. 24: O1s- und C1s-Werte bei 1,2 mbar und 80 W Plasmaleistungen
Gaszusammensetzung: Ar : O₂ = 1 : 1

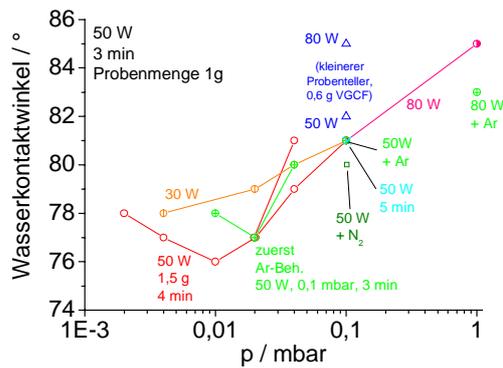


Abb. 25: Wasserkontaktwinkel nach Ammoniakbehandlung unter verschiedenen Prozeßbedingungen

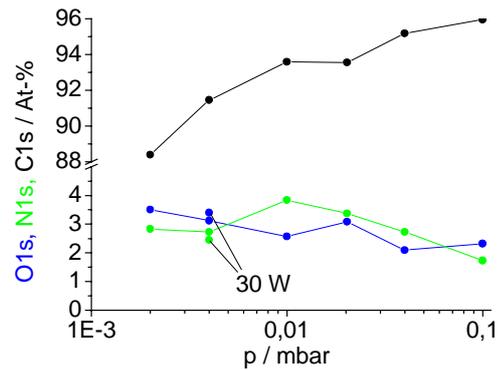


Abb. 26: N1s-, O1s- und C1s-Werte bei 30 und 50 W Plasmaleistung nach Ammoniakbehandlung

wesentlichen H_2O , zunimmt, was mit einer stärkeren Sauerstofffunktionalisierung einhergeht. Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die Verwendung von bereits sauerstoffbehandelten Kohlenstofffasern die Ergebnisse der Stickstofffunktionalisierung mit NH_3 beeinflusst. Zwei Nano-Faser-Proben mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wurden im Ammoniakplasma behandelt. Die Sauerstoffvorbehandlung wurde in einem Drehtrommelreaktor durchgeführt. Dabei wurde eine Probe 10 und die andere Probe 20 min in einem Argon-Sauerstoff-Plasma behandelt. Die erste 10 min lang behandelte Probe enthält mehr C-OH- und weniger C=O- und COOH-Gruppen als die länger behandelte Probe (Tabelle 4). In einem zweiten Schritt wurden die Proben bei 0,01 mbar und 50 W im Rüttelreaktor funktionalisiert. Während dieser Behandlung änderte sich der Anteil an C=O-Gruppen beider Proben und der Anteil an COOH-Gruppen der 40 min behandelten Probe kaum. Die 10 min behandelte Probe enthält nach der NH_3 -Behandlung deutlich weniger COOH Gruppen als vorher. Der Anteil an stickstoffhaltigen Gruppen beider Proben nimmt zu. Bei den XPS-Untersuchungen kann nicht zwischen den Signalen von C-OH, C-NH₂ und C-N=O unterschieden werden. Man erhält lediglich ein Summensignal. Um den C-OH-Anteil zu erhalten, muss vom Summensignal das N1s-Signal subtrahiert werden. Die so berechneten Werte zeigen, dass während der NH_3 -Behandlung der Anteil an C-OH-haltigen Gruppen deutlich abnimmt. Da die Summen der N1s- und der O1s-Signale konstant bleibt, kann man davon ausgehen, dass die C-OH-Gruppen durch N-haltige Gruppen ersetzt werden. Die Ammoniakbehandlung unter Verwendung sauerstoffbehandelter Kohlefaserproben führt jedoch nicht zu einer höheren Stickstoffkonzentration gegenüber der Funktionalisierung unbehandelte Proben.

Tabelle 4 Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an sauerstoff- und anschließend ammoniakbehandelter Kohlenstofffaser-Proben

1	2	3	4	5	6	7
Proeb	C1s C=O [At.-%]	C1s COOH [At.-%]	C1s C-OH* [At.-%]	O1s [At.-%]	N1s [At.-%]	N1s + O1s [At.-%]
O ₂ + Ar behandelt (10 min) zusätzlich NH ₃ - behandelt	2,01	2,13	5,15	10,10	0,47	10,57
O ₂ + Ar behandelt (40 min) zusätzlich NH ₃ - behandelt	1,93	1,20	1,45	7,95	2,78	10,73
O ₂ + Ar behandelt (40 min) zusätzlich NH ₃ - behandelt	2,79	2,63	4,80	12,86	0,55	13,41
	2,51	2,59	1,93	9,66	2,87	12,53

* im Fall der NH₃-behandelten Proben ist die Differenz zwischen dem C-OH- und dem N1s-Signal angegeben

Für Versuche zur Herstellung verschiedener Polymerverbundwerkstoffen wurden zunächst 400 g und dann noch einmal 36 g Kohlenstofffasern im Batch-Betrieb (20 × 20 g, 80 W, 1 mbar, 25 min, 35 sccm O₂ + 35 sccm Ar) behandelt. Die Ergebnisse werden in den Berichten der Projektpartner Fachhochschule Gelsenkirchen und Fa. Degussa AG erläutert.

II.1.4 Plasmabehandlung von Nano-VGCF im Drehtrommelreaktor

Als Drehtrommelreaktor wurde ein Reaktor des Typs „Piccolo“ der Firma Plasma Electronic GmbH, Neuenburg verwendet (Abb. 27). Die Drehtrommel besteht aus Aluminium und hat einen Durchmesser von 250 mm und eine Länge von 390 mm (Abb. 28 und 29). Während der Plasmabehandlung ist die Drehtrommel geschlossen. An der Innenwand der Trommel befinden sich vier Schienen, die für eine gute Durchmischung des Behandlungsgutes sorgen. Das RF-Plasma (13,56 MHz) wird kapazitiv mit Hilfe einer Stabelektrode eingekoppelt.



Abb. 27: Drehtrommelreaktor



Abb. 28: Drehtrommel (geöffnet)

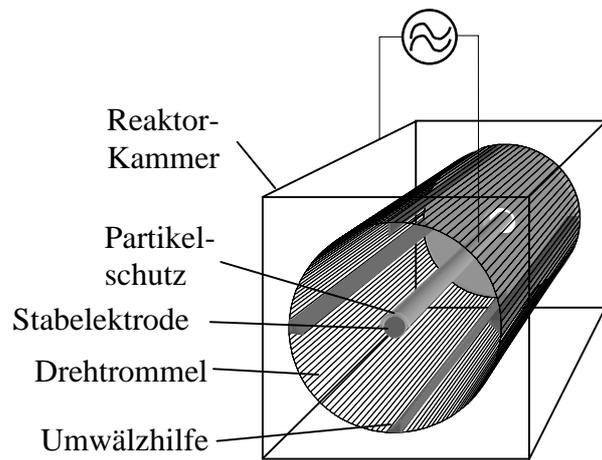


Abb. 29: Drehtrommel (Prinzipskizze)

Als Prozessgase wurden NH_3 , O_2 , CO_2 , H_2O and HCOOH verwendet. H_2O und HCOOH wurden mit Hilfe eines Liquid-Flow Controllers in den Reaktor eingeleitet. Der Druckbereich betrug 0,006 bis 0,9 mbar. Die Plasmaleistung wurde im Bereich 50 bis 300 W variiert. Es wurden ausschließlich Nano-VGCF behandelt.

NH_3 -Plasmabehandlung im Drehtrommelreaktor

Bei NH_3 -Behandlungen wurden im Drehtrommelreaktor ähnlich wie im Rüttelreaktor die kleinsten Wasserkontaktwinkel im Druckbereich um 0,01 mbar erhalten (Abb. 30). Es wurden vergleichbare Werte gemessen wie bei der Verwendung des Rüttelreaktors. Der kleinste einstellbare Druck betrug 0,006 mbar. Mit steigender Plasmaleistung werden die Kontaktwinkel geringfügig kleiner (Abb. 31). Bei 120 und 300 W wurden die Behandlungen wiederholt, die Abweichungen der gemessenen Werte liegen im Bereich der normalen Streuung.

Stabilitätsuntersuchungen an zwei Proben, die bei 120 und 300 W behandelt worden sind, zeigen, dass sich innerhalb von 20 Tagen die Kontaktwinkel nicht signifikant ändern (Abb. 32). Die Proben wurden während dieser Zeit in einem Metallbehälter in Luft aufbewahrt.

Sauerstofffunktionalisierung im Drehtrommelreaktor

Die Sauerstofffunktionalisierung wurde mit vier unterschiedlichen Gasen durchgeführt: Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser und Ameisensäure. Der Kontaktwinkel der behandelten Fasern hängt stark vom verwendeten Behandlungsgas ab (Abb. 33). Im untersuchten Druckbereich von 0,1 bis 1 mbar und bei einer Plasmaleistung von 80 W nimmt der Kontaktwinkel in der Reihenfolge der verwendeten Gase ab: $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{O}_2$.

Entgegen den Ergebnissen, die bei der NH₃-Behandlung erhalten wurden, steigt die Benetzbarkeit mit zunehmenden Druck. Bei der Verwendung von H₂O und HCOOH hängt der Kontaktwinkel nur geringfügig von der Plasmaleistung ab (Abb. 34). O₂ und CO₂ führen dagegen zu einer größeren Abhängigkeit.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen zusammengefasst. Die Oberflächenkonzentration an Sauerstoff (O1s-Werte) nehmen in folgender Reihenfolge zu: HCOOH < H₂O < CO₂ < O₂. Für die C1s-Werte für COOH und C=O gilt die gleiche Reihenfolge. Jedoch für die C1s-Werte für C-C und C-H ist eine entgegengesetzte Abhängigkeit feststellbar. Die C1s-Werte für C-OH bleiben unabhängig vom Prozessgas. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Oxidationskraft in folgender Weise zunimmt: HCOOH < H₂O < CO₂ < O₂.

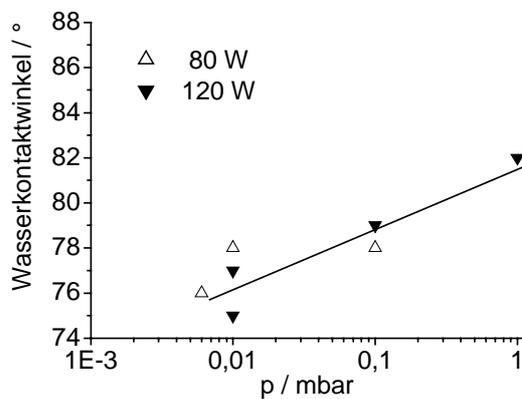


Abb. 30: Wasserkontaktwinkel nach Ammoniakbehandlung bei verschiedenen Drücken, 80 und 120 W; 20 min

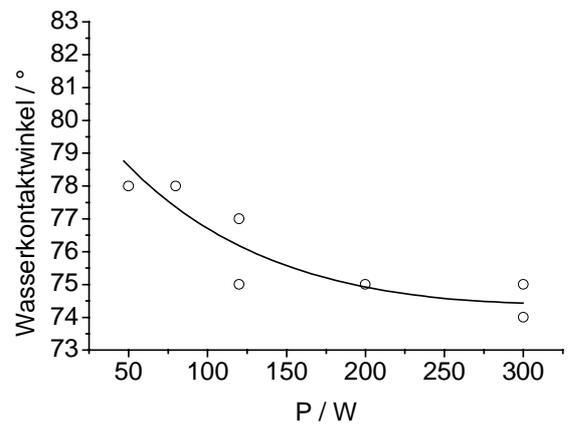


Abb. 31: Wasserkontaktwinkel nach Ammoniakbehandlung bei verschiedenen Plasmaleistungen, 0,01 mbar; 20 min

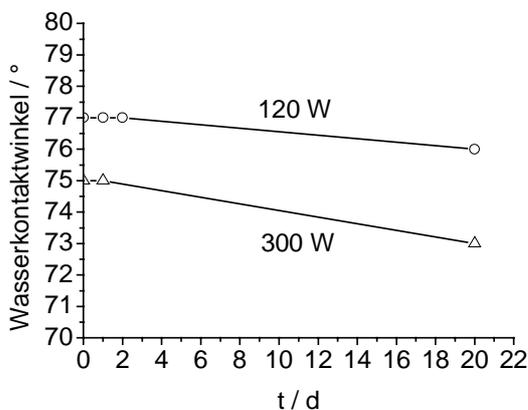


Abb. 32: Stabilität des Wasserkontaktwinkels zweier Proben nach Ammoniakbehandlungen bei 120 und 300 W, 0,01 mbar und 20 min

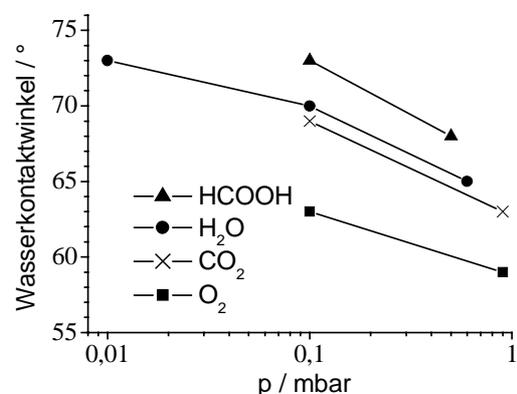


Abb. 33: Wasserkontaktwinkel nach Plasmabehandlungen bei verschiedenen Drücken und unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Gasen (HCOOH, H₂O, CO₂, O₂); 80 W; 20 min (O₂ 30 min)

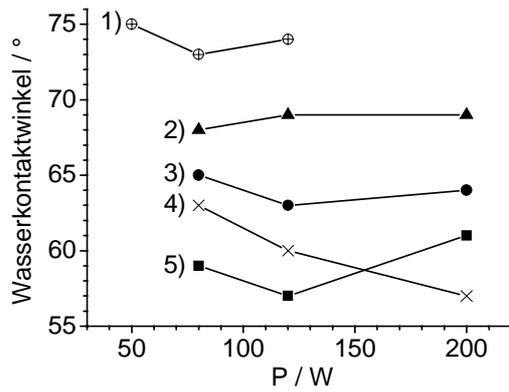


Abb. 34: Wasserkontaktwinkel nach Plasmabehandlungen bei verschiedenen Leistungen und unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Gasen

- 1) H₂O, 0.01 mbar, 20 min
- 2) HCOOH, 0.5 mbar, 20 min
- 3) H₂O, 0.6 mbar, 20 min
- 4) CO₂, 0.9 mbar, 20 min
- 5) O₂, 0.6 mbar, 30 min

Tabelle 5 Wasserkontaktwinkel und Werte der XPS-Messungen nach Plasmabehandlungen unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Gasen

Prozessgas	P	p	t	Wasserkontaktwinkel	O1s	C1s-Graphit	C1s-C-C	C1s-C-H	C1s-C-OH	C1s-C=O	C1s-COOH
	[W]	[mbar]	[min]	[°]	[at-%]	[at-%]	[at-%]	[at-%]	[at-%]	[at-%]	[at-%]
HCOOH	80	0,5	20	68	8,8	72	4,8	6,0	4,3	1,8	1,5
	120	0,5	20	69	10	68	3,8	7,1	5,4	1,9	2,3
	200	0,5	20	69	10	57	11	9,8	6,3	1,8	2,8
H ₂ O	120	0,6	10	69	10	68	6,7	4,8	4,8	2,1	2,5
	120	0,6	20	63	9,8	69	8,9	3,1	4,3	2,5	2,0
	120	0,6	30	66	9,0	76	4,5	2,1	4,2	1,6	2,0
CO ₂	80	0,9	20	63	12	63	6,5	4,4	6,8	3,0	2,6
	120	0,9	20	60	14	68	2,7	2,4	5,8	3,0	3,5
	200	0,9	20	57	13	67	3,7	4,0	5,2	2,5	3,2
O ₂	80	0,9-1,3	30	59	17	65	2,1	0,7	5,6	5,0	3,9
	120	0,9	30	57	16	63	5,0	1,6	5,5	3,7	4,2
	200	0,9	30	61	14	69	2,3	2,3	5,1	2,8	3,9

II.1.5 Vergleich der Wirbelschicht-, Rüttel- und Drehtrommelreaktoren

Die drei oben beschriebenen Reaktoren wurden bezüglich der Sauerstofffunktionalisierung untereinander verglichen (Abb. 35). An den behandelten Kohlenstoff-Fasern wurde der Kontaktwinkel gemessen. Die Behandlungen führen in allen drei Reaktoren zu etwa dem gleichen Wasserkontaktwinkel. Jedoch die Behandlungszeiten unterscheiden sich beträchtlich. Die kürzeste Behandlungszeit von 1,7 min werden mit dem Wirbelschichtreaktor erreicht. Der Rüttelreaktor benötigt etwa 5 min und der Drehtrommelreaktor ca. 20 min. Offenbar ist im Wirbelschichtreaktor der beste Kontakt zwischen dem Plasma und den Fasern gegeben.

Das Prozessmanagement des Wirbelschichtreaktors ist aber am schwierigsten, da hier der Ablauf häufig unterbrochen werden muss, um die Haftung der Fasern an der Rohrwandung und größere Faserverbünde für die Fluidisierung zerkleinert werden müssen. Am unkompliziertesten ist die Handhabung des Drehtrommelreaktors. Dieser kann jedoch nur in einer diskontinuierlichen Verfahrensweise betrieben werden, wogegen der Wirbelschichtreaktor einen diskontinuierlichen Betrieb erlaubt.

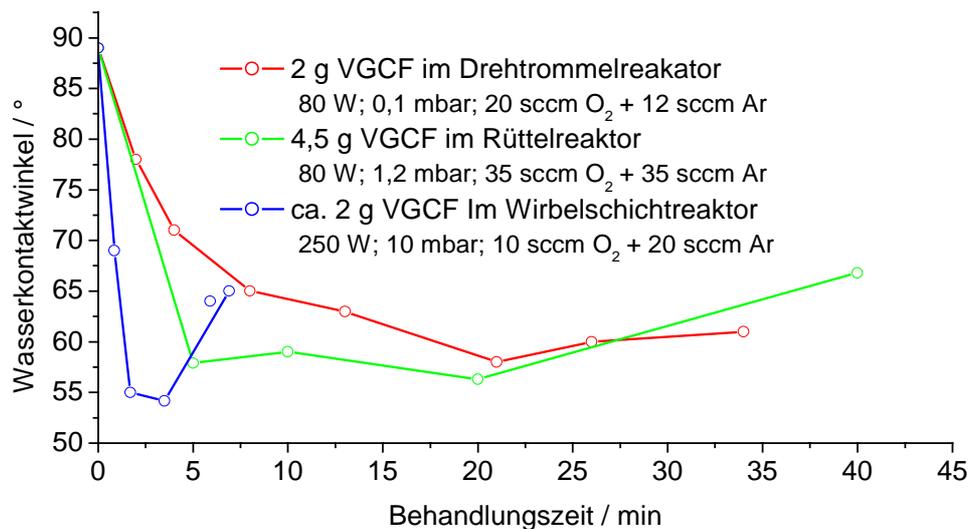


Abb. 35: Wasserkontaktwinkel nach Plasmabehandlungen in verschiedenen Reaktoren

II.1.6 Plasmafunktionalisierung bei Atmosphärendruck

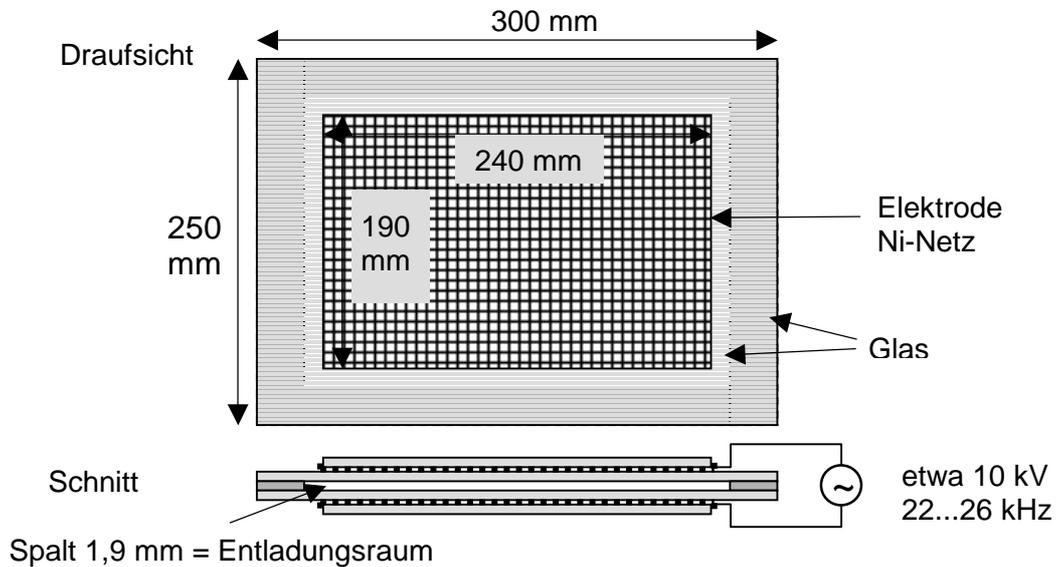


Abb. 36: Aufbau des DBE-Reaktors

Für die Plasmabehandlung bei Atmosphärendruck wurde die dielektrische Barrierenentladung (DBE) verwendet (Abb. 36). In der hier angewandten Weise bestand die Anordnung aus zwei sich gegenüberliegenden Glasplatten, die jeweils als Dielektrikum dienten. Die Glasplatten wurden mit Hilfe von Abstandshaltern, die wiederum aus Glas bestanden, auf einen Abstand von 1,9 mm gehalten. Auf die Außenseiten der Glasplatten wurden Elektroden in Form von Nickelnetzen angebracht. An den Elektroden wurde eine frequente Hochspannung angelegt, wodurch im Spalt zwischen den Glasplatten ein Plasma erzeugt wurde. Das Plasma ist jedoch nicht homogen, sondern besteht aus einer Vielzahl von Filamenten. Für die Plasmabehandlung mussten die Kohlenstoff-Fasern (VGCF) im Spalt gleichmäßig verteilt werden. Die Kohlefasern bedecken die untere Glasplatte in einer sehr dünnen Schicht. Die Fasermenge betrug etwa 0,1 bis 0,15 g und die Behandlungszeit 3 bis 5 s. Als Prozessgas wurde Luft verwendet.

Die Behandlungen im DBE-Reaktor wurden bei Normaldruck in Luft durchgeführt. Die erzielten Wasserkontaktwinkel betrugen 86 und 71°. Damit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, bei Atmosphärendruck Kohlenstoff-Nanofasern zu funktionalisieren.

II.2 Voraussichtlicher Nutzen

Mit Hilfe der Ergebnisse besteht kurzfristig die Aussicht, mit VGCF verstärkte Kunststoffe kostengünstig herzustellen. Diese Materialien haben ein erhebliches Marktpotential auf Grund der möglichen Kombination einer hohen mechanischen Festigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. Voraussetzung hierfür ist jedoch die kostengünstige und umweltverträgliche Vorbehandlung der Fasern, für die eine Plasmabehandlung sehr geeignet ist, weil nur geringe Mengen gasförmiger Zusatzstoffe zum Einsatz kommen.

Neben der Eröffnung des Anwendungspotentials für die Herstellung kostengünstigen Kohlefasermaterials zur Verstärkung von Kunststoffen wurde durch die Arbeiten der Wissenstand zur Handhabung von feinkörnigen, dispersen Materialien erweitert. Das Anwendungspotential hiervon erstreckt sich auf andere Füllstoffe für Verbundsysteme, die durch eine bessere Haftvermittlung der Komponenten aufgewertet werden.

Langfristig ist abzusehen, dass die Oberflächenbehandlung feindisperser Materialien im Plasma auch auf andere Produkte, wie z.B. Pigmente oder Pharmaka, angewandt werden kann, und damit nass-chemische Schritte ersetzt. Der bisherige Kostenvorteil nass-chemischer Verfahren wird zunehmend entfallen, wenn Kosten für eine aufwendige Nachbehandlung von Begleit- und Abfallstoffen anfallen. Diese können durch Einsatz umweltfreundlicher Plasmaverfahren eingespart werden. Die Ergebnisse dieses Teilprojekts können in der Zukunft zu einem erheblichen Innovationsschub für die Partikeltechnologie führen.

II.3 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes sind zum Thema Plasmabehandlung von Kohlenstoff-Fasern für die Verwendung in Kompositen von anderen Stellen eine Reihe verschiedener Publikationen erschienen.

Dabei wurden für die Behandlung folgende Fasertypen verwendet: Pitch Fasern [8-13], PAN Fasern (HT) [14-19], VGCF [20] und AS-4 [21, 22]. Als Plasmagas wurde vor allem Sauerstoff in einzelnen Fällen auch Argon und Stickstoff [21] eingesetzt. Neben der Erhöhung der Benetzbarkeit bzw. der Oberflächenenergie wird auch über Beschichtung der Fasern mit einem Polymer im Azetylen-Sauerstoff-Plasma berichtet [18].

Die Behandlung erfolgte sowohl mit Mikrowellen- als auch mit Hochfrequenz-angeregten Plasmen. Das Ziel war hierbei eine optimale Haftung zwischen den Fasern und der Polymermatrix zu erreichen. Als Polymere wurden Polycarbonate und Epoxydharze verwendet.

Besondere Techniken zur homogenen Behandlung wie z.B. Wirbelschicht- oder Drehtrommelreaktoren sind nicht eingesetzt worden. In der Regel wird über die Anwendung einfacher starrer Probenhalter vereinzelt auch über spezielle Gestelle für Faserbündel berichtet [9].

II.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

In referierten Zeitschriften:

"Basic analytical investigation of plasma-chemically modified carbon fibers" H. Bubert, X. Ai, S. Haiber, M. Heintze, V. Brüser, E. Pasch, W. Brandl, G. Marginean, *Spectrochimica Acta B* 57 (2002) 1601

"Surface functionalization of carbon nano-fibers in a fluidized bed plasma" M. Heintze, V. Brüser, E. Pasch, W. Brandl, *Surface and Coating Technol.* 174-175 (2003) 831

"Analysis of functional groups on the surface of plasma-treated carbon nanofibers" S. Haiber, X.T. Ai, H. Bubert, M. Heintze, V. Brüser, W. Brandl, G. Marginean *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (7) (2003) 875-883

"Characterisation of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes" H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, V. Brüser, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 811

"Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas" V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean and H. Bubert, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1177

In Tagungsbänden:

"Plasmabehandlung von VGCF Kohlefasern" E. Pasch und S. Strehle, Tagungsband IX. Workshop Plasmatechnik, Ilmenau (2001)

"Plasma surface treatment of carbon nano-fibres for improved binding in polymer composites" V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert, S. Haiber *Proc. ISPC 16*, Taormina, Italien (2003)

"Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanofasern (VGCF) durch Plasmabehandlung" M. Heintze, V. Brüser, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert Tagungsband X. Workshop Plasmatechnik, Ilmenau, (2002) 81

Vorträge und Poster:

"Plasma treatment of vapor grown carbon fibers" E. Pasch, H. Heintze and K. Schröder, ECAMP VII/DPG Berlin 2001, Poster

"Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanofasern (VGCF) durch Plasmabehandlung" M. Heintze, V. Brüser, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert, X. Workshop Plasmatechnik, Ilmenau, (2002) 81, Vortrag

„Effects of plasma functionalisation on the surface of Carbon Nano-Fibres and the mechanical properties of Fibres / Polypropylene composites“, G. Marginean, W. Brandl, W. Warschewski, H. Bubert, M. Heintze, *Nanotubes02 (International Conference on the Science and Application of Nanotubes)* Boston, USA, 6.-11. Juli 2002, Poster

“Characterisation of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes”, H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, V. Brüser, Diamond 2002 Granada, Spanien 8.-13. September 2002, Poster

“Surface functionalization of carbon nano-fibers in a fluidized bed plasma PSE 2002”, M. Heintze, V. Brüser, E. Pasch, W. Brandl, PSE 2002 (8th Int. Conf. on Plasma-Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen), 9.-13. September 2002, Poster

“Functionalisation of vapor grown carbon nano-fibres by plasma treatment”, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, H. Bubert, E. Pasch, PSE 2002 (8th Int. Conf. on Plasma-Surface Engineering), Garmisch-Partenkirchen, 9.-13. September 2002, Vortrag

„Oberflächenfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nano-Fasern durch Plasmabehandlung“
V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert and S. Haiber

11. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Ilmenau 9.-12.03.2003, Vortrag

„Oberflächenflächenmodifizierung von Kohlenstoff-Nano-Fasern durch Plasmabehandlung“
V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert, S. Haiber.

10. Erfahrungsaustausch "Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen", Mühlleithen 18.-20.03.2003, Vortrag

“Plasma surface treatment of carbon nano-fibres for improved binding in polymer composites”, V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert, S. Haiber ISPC 16, Taormina 22.-27.6.2003, Poster

"Surface activation of carbon nanofibres by plasma treatment" M. Heintze, V. Brüser, W. Brandl, G. Marginean, V. Chirila, H. Bubert, 12th Conference on Plasma Physics and Applications, Iasi, 1-3 September 2003, Vortrag

“Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas”, V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean and H. Bubert, Diamond 2003, Salzburg 7.-12.09.2003, Poster

Weitere Publikationen: Es wurde ein Faltblatt des INP zum Thema Oberflächenbehandlung von Pulvern herausgegeben mit dem Titel „Durchgewirbelt : Pulverbeschichtung im Plasma ist Grundlage für „Neue Materialien“.

Auf der Grundlage einer Pressemitteilung des INP erschienen Berichte in folgenden Medien:

- PROCESS, chemietechnisches Fachmagazin mit Leserdienst, Ausgabe Nr. 2002 005
- KI Kunststoff-Information, Ausgabe 8/02
- Frankfurter Rundschau vom 22.4.02
- www.kunststoffforum.de, 3/2002
- www.innovationsreporrt.de (03/2002)
- Wirtschaftswoche, 2.4.02
- www.neuematerialien.de
- Interzum-Magazin der Köllnmesse (<http://www.interzum.de/>).

Literaturverzeichnis

- 1 Dilsiz N, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY 14 (7): 975-987 2000
- 2 Serp P, Figueiredo JL, Bertrand P, Issi JP, CARBON 36 (12): 1791-1799 1998
- 3 Figueiredo JL, Serp P, Nysten B, Issi JP, CARBON 37 (11): 1809-1816 1999
- 4 A. Ohl et al., *Design of an UHV reaktor system for plasma surface treatment of polymer materials*, Surface and Coating Technology **116-119** (1999) 1006-1010.
- 5 A. Meyer-Plath, K. Schröder, A. Ohl, *Stickstoffeinbau in Polymeroberflächen*, 10. Bundesdeutsche Fachtagung für Plasmatechnologie, Greifswald, 2001, Tagungsband S. 44
- 6 C. Jones and E. Sammann, in *Polymer Based Molecular Composites, Vol. 171*, D. W. Shaefer and J. E. Mark, Eds. (Material Research Society, Pittsburgh, PA, 1990), p 407.
- 7 Ch. Bayer, *Aufbringen von Siliziumoxidschichten durch Plasma-CVD und Anwendung auf Beschichtungen in einer Plasma-Wirbelschicht*, Diss. ETH Zürich, 1998.
- 8 Montes-Moran MA, Martinez-Alonso A, Tascon JMD, Paiva MC, Bernardo CA, CARBON 39 (7): 1057-1068 2001
- 9 Paredes JI, Martinez-Alonso A, Tascon JMD, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 258 (2): 276-282 FEB 15 2003
- 10 Montes-Moran MA, Young RJ, CARBON 40 (6): 845-855 2002
- 11 Boudou JP, Paredes JI, Cuesta A, Martinez-Alonso A, Tascon JMD, CARBON 41 (1): 41-56 2003
- 12 Fukunaga A, Komami T, Ueda S, Nagumo M, CARBON 37 (7): 1087-1091 1999
- 13 Huang YD, Qiu JH, Liu LX, Zhang ZQ, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 38 (4): 759-766 FEB 15 2003
- 14 Park SJ, Seo MK, Kim HY, Lee DR, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 261 (2): 393-398 MAY 15 2003
- 15 Park SJ, Seo MK, Lee YS, CARBON 41 (4): 723-730 2003
- 16 Raghavendran VK, Drzal LT, Askeland P, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY 16 (10): 1283-1306 2002
- 17 Bismarck A, Richter D, Wuertz C, Kumru ME, Song B, Springer J, JOURNAL OF ADHESION 73 (1): 19-42 2000
- 18 Feih S, Schwartz P, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY 12 (5): 523-539 1998
- 19 Bismarck A, Kumru ME, Springer J, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 210 (1): 60-72 FEB 1 1999
- 20 Paredes JI, Martinez-Alonso A, Tascon JMD, CARBON 40 (7): 1101-1108 2002,
- 21 Kang HM, Kim NI, Yoon TH, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY 16 (13): 1809-1823 2002
- 22 Kim NI, Kang HM, Hong YT, Yoon TH, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY 16 (13): 1825-1838 2002