

# **Herstellung und Charakterisierung von Fasern aus Polymer-Komposits mit Metall-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen**

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

Vorgelegt von  
Rita Christina Schäfer  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. F. Effenberger

Mitberichter: Prof. Dr. K. Brederock

Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 2010

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



*für meine Eltern*



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. h.c. F. Effenberger, für die Möglichkeit, diese Arbeit am ITCF in Denkendorf durchführen zu können, für seine Unterstützung und sein wissenschaftliche Interesse. Ebenso bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. K. Brederick für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen. Prof. Dr. F. Gießelmann danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Mein Dank gilt ebenso Prof. Dr. M. Buchmeiser für die hilfreichen Ratschläge.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des ITCF Denkendorf und der Universität Stuttgart:

- Dr. E. Frank für die sehr gute Betreuung und viele Anregungen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.
- Den wissenschaftlichen Mitarbeitern des ITCF Denkendorf und Dr. Gabriele Hardtmann und Dr. Manuela Frick vom Instituts für Polymerchemie der Universität Stuttgart für ihre Unterstützung in verschiedenen Bereichen meiner Arbeit.
- Meinen Mitdoktoranden Christina Bauder, Volker Joeckel, Denis Ingildeev, Rebekka Klaas, Alexander Müller, Jens Neumann, Reza Sarbandi, Michael Tretter, Bianca Wölfling für die sehr gute Zusammenarbeit, die angenehme Atmosphäre, die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen.
- Jens Neumann und Achim Philipp für die sehr gute Arbeitsatmosphäre im Labor.
- Frau Henzler und Herrn Hageroth für die Aufnahme der vielen REM- und TEM-Bilder, Frau Wahl für die Aufnahme der Infrarotspektren, Rolf Neuppert für die Hilfe bei den mechanischen Messungen, Jan Pigorsch und allen weiteren Mitarbeitern des ITCF Denkendorf und des Instituts für Polymerchemie der Universität Stuttgart.
- Alberto Sánchez Castillo für die große Hilfe bei der Aufnahme der Raman-Spektren und die wertvollen Ratschläge, die zu dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.
- Den Mitarbeitern der Abteilung Elementaranalyse des Instituts für organische Chemie der Universität Stuttgart.

In besonderer Weise gilt mein Dank meinen Eltern, ohne deren Unterstützung diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre, und die mir das Studium und die Doktorarbeit ermöglicht haben.



## Abkürzungsverzeichnis

CNT	Carbon Nanotube
$D$	Durchmesser
DWNT	Double Walled Carbon Nanotube
$f$	feinheitsbezogene Kraft
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$L$	Länge
$m_e$	Elastizitätsmodul ( $E$ -Modul, engl. Young's Modulus)
$m_i$	Anfangsmodul (engl. Initiate Modulus)
MWNT	Multi Walled Carbon Nanotube
$R$	elektrischer Widerstand
SWNT	Single Walled Carbon Nanotube
$W$	Reissarbeit
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\eta^*_0$	Nullscherviskosität
$v$	Wellenzahlen
$\rho$	Depolarisationsgrad
$\rho^*$	mittlerer Depolarisationsgrad
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit





# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kohlenstoffnanoröhrchen</b>	<b>5</b>
2.1	Spezielle Aspekte zu Nanopartikeln	5
2.2	Struktur von Kohlenstoffnanoröhrchen	6
2.3	Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrchen	13
2.4	Grundlegende Überlegungen zu den verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen	18
<b>3</b>	<b>Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger Kohlenstoffnanoröhrchen</b>	<b>19</b>
3.1	Chemische Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen	19
3.2	Metall-haltige Kohlenstoffnanoröhrchen	29
3.3	Kohlenstoffnanoröhrchen/Polystyrol-Komposits	35
3.4	Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyacrylnitril-Komposits	39
<b>4</b>	<b>Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen/Polymer-Komposits</b>	<b>43</b>
4.1	Kohlenstoffnanoröhrchen in Fasern aus Thermoplasten	43
4.2	Schmelzspinnen von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polystyrol-Komposits in einer Polyester-Matrix	44
4.3	Nassspinnen von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyacrylnitril-Komposits in einer Polyacrylnitril-Matrix	56
<b>5</b>	<b>Untersuchungen an Spinnlösungen aus Polyacrylnitril und Kohlenstoffnanoröhrchen</b>	<b>65</b>
5.1	Einfluss verschiedener Parameter auf die Spinnlösung	65
5.2	Einfluss verschiedener Kohlenstoffnanoröhrchen auf die Viskosität der Spinnlösung	66

5.3	Einfluss der Zusammensetzung der Spinnlösung auf die Viskosität	68
<b>6</b>	<b>Untersuchungen zur Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen in einer Polyacrylnitrilfaser</b>	<b>71</b>
6.1	Motivation zur Messung der Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen in Precursoren für Carbonfasern	71
6.2	Messung der Orientierung mithilfe von Raman-Spektroskopie bei polarisierter Laserstrahlung	73
6.3	Vergleich von Polyacrylnitrilfasern mit unterschiedlichen Anteilen von Kohlenstoffnanoröhrchen	79
6.4	Einfluss der Orientierung auf die Eigenschaften der Faser	85
<b>7</b>	<b>Untersuchungen zu Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen als Precursoren für Carbonfasern</b>	<b>91</b>
7.1	Möglichkeiten der Beeinflussung des Precursors	91
7.2	Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoffnanoröhrchen	92
7.3	Bestrahlung mit Elektronen	101
7.4	Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen auf die mechanischen Eigenschaften der Faser	102
<b>8</b>	<b>Carbonfasern aus Polyacrylnitril-Precursoren mit Kohlenstoffnanoröhrchen</b>	<b>107</b>
8.1	Herstellung von Carbonfasern auf der Grundlage von Polyacrylnitril als Precursor	107
8.2	Untersuchung der thermischen Stabilisierung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen	113
8.3	Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen auf die thermische Stabilisierung	125
8.4	Carbonisierung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen	131

<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>141</b>
<b>10</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>145</b>
10.1	Geräte und Methoden	145
10.1.1	DSC	145
10.1.2	Elektrische Leitfähigkeit	145
10.1.3	Elementaranalyse	145
10.1.4	Elektronen-Bestrahlung	146
10.1.5	Infrarotspektroskopie	146
10.1.6	Mechanische Eigenschaften	146
10.1.7	Nassspinnverfahren	147
10.1.8	Ramanspektroskopie	147
10.1.9	Rasterelektronenmikroskopie	148
10.1.10	Rheologie	148
10.1.11	Schmelzspinnverfahren	149
10.1.12	Transmissionselektronenmikroskopie	150
10.1.13	TGA	150
10.2	Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel	150
10.3	Arbeitsvorschriften	151
10.3.1	Herstellung der MWNT/Polystyrol-Komposits	151
10.3.2	Herstellung der MWNT/Polyacrylnitril-Komposits	152
10.3.3	Carboxylierung zur Öffnung der Kohlenstoffnanoröhrchen	152
10.3.4	Herstellung Metall-haltiger Kohlenstoffnanoröhrchen	153
10.3.5	Herstellung von Polyesterfasern mit MWNT/PS- Komposits durch Schmelzspinnen	154
10.3.6	Spinnlösungen mit MWNT/PAN-Kompositen und Polyacrylnitril	155

10.3.7	Herstellung von Polyacrylnitrilfasern mit MWNT/PAN-Kompositen durch Nassspinnen	155
10.3.8	Spinnlösungen mit Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen und Polyacrylnitril für rheologische Untersuchungen	156
10.3.9	Spinnlösungen mit Kohlenstoffnanoröhrchen und Polyacrylnitril für das Nassspinnverfahren	156
10.3.10	Herstellung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen durch Nassspinnen	157
<b>11</b>	<b>Summary</b>	<b>159</b>
	<b>Literatur</b>	<b>163</b>

## 1 Einleitung

Die Entwicklung neuartiger Materialien, welche den wachsenden Ansprüchen industrieller Anwendungen genügen, stellt einen wichtigen Aspekt der Polymerchemie dar. Besonders die Verarbeitung von Nanopartikeln in Polymeren ist in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Als „Nanopartikel“ werden solche Partikel bezeichnet, deren Größe in mindestens einer räumlichen Dimension weniger als einhundert Nanometer misst. In der Praxis bietet die Einarbeitung von Nanopartikeln in ein Matrixpolymer vielfältige Möglichkeiten, da so die Partikel nicht mehr einzeln, sondern in Form eines Komposits vorliegen und wesentlich besser zu handhaben sind. Auf diese Weise lassen sich mithilfe von Nanopartikeln gezielt Materialeigenschaften wie mechanische Belastbarkeit oder elektrische Leitfähigkeit beeinflussen.

Das wohl größte Problem bei der Verarbeitung von Nanopartikeln in Polymeren ist das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche der einzelnen Partikel. Allgemein gilt, wenn die Masse der eingesetzten Substanz unverändert bleibt: Je geringer das Volumen, bzw. der Durchmesser der einzelnen Partikel, umso größer sind deren Anzahl und Oberfläche im Vergleich zu größeren Partikeln. Dementsprechend klein ist der Abstand der einzelnen Partikel voneinander in einem Polymer bei Nanopartikeln im Vergleich zu größeren Partikeln bei demselben Gewichtsanteil. Um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden, ist deshalb eine homogene Dispergierung der Partikel im Matrixpolymer notwendig. Dieser Zustand muss so lange stabil sein, bis die Verarbeitung des Komposits abgeschlossen ist. Dies erfordert unter Umständen eine zusätzliche Modifikation der Partikel, um diese besser an die Matrix binden zu können. Denn nur für ein Komposit, in welchem die Nanopartikel homogen verteilt sind, können Materialeigenschaften von konstanter Qualität garantiert werden. Diese Aspekte gelten in besonderem Maß für synthetische Fasern, welche aus Polymer-Komposits mit Nanopartikeln gesponnen

werden. Aufgrund der hohen räumlichen Anisotropie von Fasern wirken sich hier schon geringe Materialschwächen wesentlich stärker aus als in anderen Formen.

Vielversprechend ist der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotube; CNT) in Polymermatrices. CNTs sind anisotrope, zylinderförmige Makromoleküle mit graphitischer Struktur. Das Interesse an CNTs gründet sich auf deren herausragenden Eigenschaften wie hoher mechanischer Belastbarkeit und elektrischer Leitfähigkeit. Das Potential dieser Partikel lässt sich außerdem durch chemische Funktionalisierung oder das Einbringen eines Metall in den Innenraum noch erheblich erweitern. Ein weiterer Aspekt ist die Einbettung von CNTs in Precursoren für Carbonfasern. Wenn die Kohlenstoffnanoröhrchen in Richtung der Längsachse parallel zur Precursor-Faser orientiert liegen, könnten sie als Kristallisationskeime für die graphitische Struktur der Carbonfaser dienen. Dies wiederum könnte in der Zukunft einerseits zu einer höheren Qualität der Carbonfaser beitragen und andererseits eine energetisch weniger aufwendige Prozessführung der Carbonisierung erlauben.

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit sollten grundlegende Untersuchungen zur Einarbeitung von Kohlenstoffnanoröhrchen in synthetische Fasern durchgeführt werden. Ein Punkt waren Untersuchungen zu einer chemischen Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen, die eine Agglomeration beim Spinnprozess unterbinden sollte. Unter den Gesichtspunkten von höherer elektrischer und Wärmeleitfähigkeit der Partikel sollte der Innenraum der eingesetzten Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Metall gefüllt werden. Mit diesen sollten Versuche zum Schmelz- und Nassspinnverfahren erfolgen.

Die Schwerpunkte der Doktorarbeit waren somit zum einen die Herstellung von chemisch funktionalisierten und Metall-haltigen CNTs in ausreichenden Mengen für Fasern. Ein einzelnes CNT selbst kann als nano-skalige Faser aufgefasst werden. Deshalb war desweiteren die räumliche Orientierung der CNTs in der Faser bzw. die Ausrichtung durch den Spinnprozess zu betrachten. Abschließend erfolgten Untersuchungen zum Einfluss der unterschiedlichen Parameter – wie Gewichtsanteil der CNTs in der Faser und der Grad der Orientierung – auf die Fasereigenschaften. Ebenso war zwischen Fasern mit reinen und Metall-haltigen CNTs zu vergleichen. Die Untersuchungen erfolgten besonders im Bezug auf Spinnlösungen von

## 1 Einleitung

---

Polyacrylnitril und geringen Anteilen von CNTs. Die daraus mittels Nassspinnverfahren hergestellten Fasern sollten Rückschlüsse auf den Einfluss von CNTs als Keime für die Bildung der graphitischen Struktur in Precursoren für Carbonfasern ermöglichen.

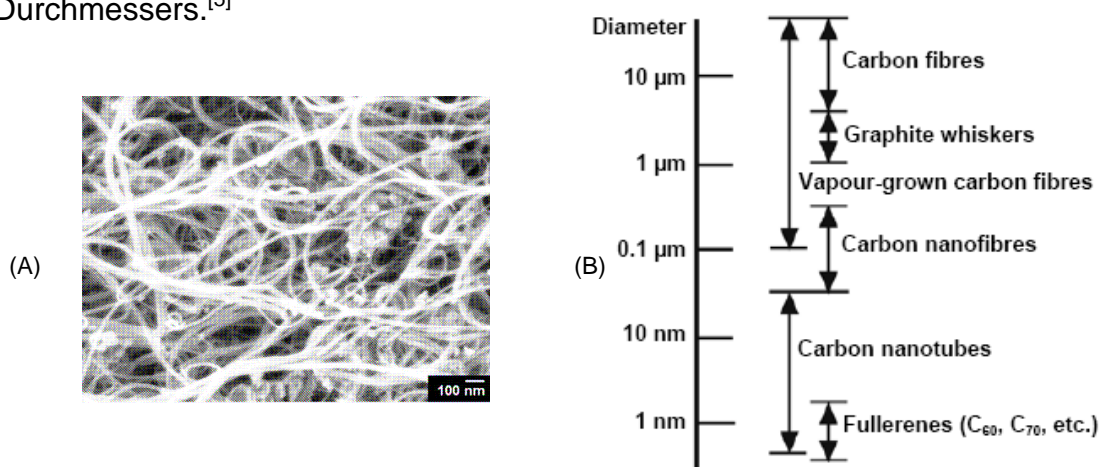




## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

### 2.1 Spezielle Aspekte zu Nanopartikeln

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) waren lange Zeit unbeachtete Nebenprodukte bei der Synthese von Fullerenen. Erstmals beschrieben wurden CNTs 1991 durch *Iijima*<sup>[1]</sup>, wobei es sich um mehrwandige Nanoröhrchen (Multi-Walled Nanotubes; MWNTs) handelte. 1993 entdeckten *Iijima et al.*<sup>[2]</sup> und *Bethune et al.*<sup>[3]</sup> fast zeitgleich einwandige Nanoröhrchen (Single-Walled Nanotubes; SWNTs) beim Versuch, MWNT mit Metallen zu befüllen. Abbildung 2.1(A) zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Single-Walled Nanotubes<sup>[4]</sup> und Abbildung 2.1(B) einen Vergleich von Kohlenstoffnanoröhrchen und verschiedenen Kohlenstoffpartikel bzgl. ihres Durchmessers.<sup>[5]</sup>

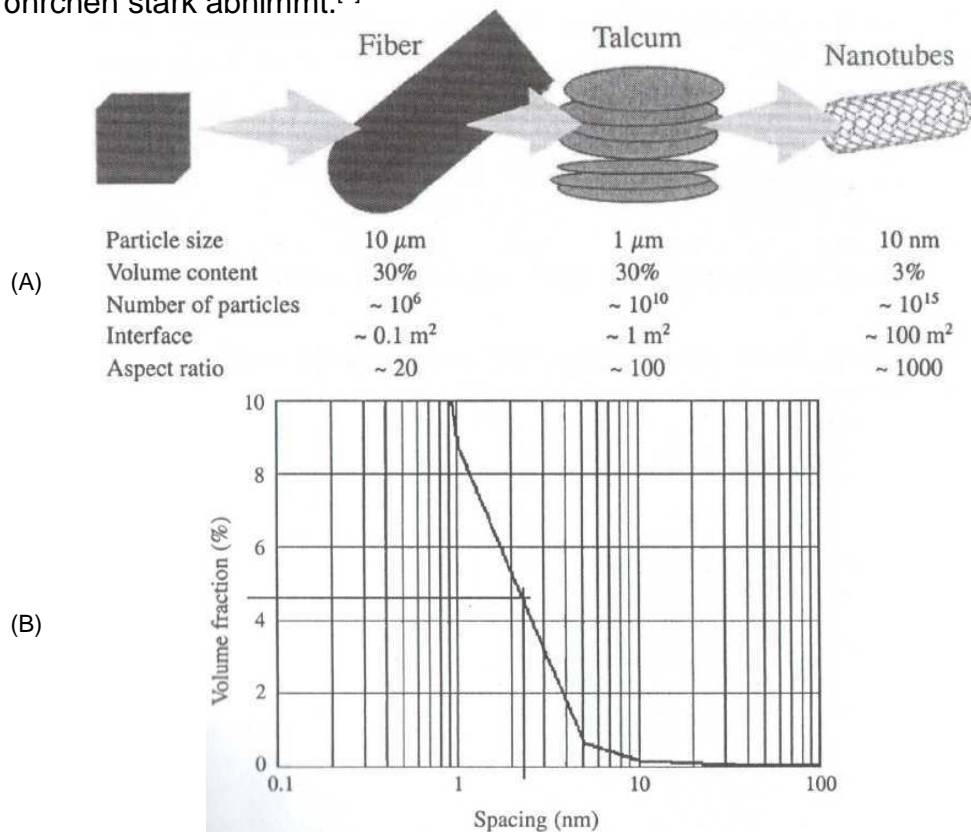


**Abbildung 2.1.** (A) Rastertunnelmikroskop-Aufnahme von Single-Walled Nanotubes.<sup>[4]</sup> (B) Durchmesser von Kohlenstoffnanoröhrchen und verschiedenen Kohlenstoffpartikel im Vergleich.<sup>[5]</sup>

Wie bereits angedeutet, ist eine herausragende Eigenschaft von Nanopartikeln, dass wegen des geringen Volumens der einzelnen Partikel deren Anzahl schon bei geringen Mengen sehr groß ist. Abbildung 2.2(A) verdeutlicht dies. Die Anzahl der Partikel nimmt also für dasselbe Gesamtvolumen enorm zu, wenn die Partikelgröße abnimmt, d. h. dementsprechend klein ist der Abstand der einzelnen Partikel voneinander in einem Polymer bei Nanopartikeln im Vergleich zu größeren Partikeln. Abbildung 2.2(B) zeigt eine graphische Darstellung der Berechnung des Abstands

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

von Kohlenstoffnanoröhrchen bzgl. des Volumenanteils im Polymer. Es ist deutlich zu erkennen, dass für einen zunehmenden Volumenanteil der Abstand der Nanoröhrchen stark abnimmt.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 2.2.** (A) Vergleich von jeweils 1 cm<sup>3</sup> einer Faser, eines Talkpartikels und Kohlenstoffnanoröhrchens. (B) Graphische Darstellung des Zusammenhangs von Volumenanteil und Abstand der Kohlenstoffnanoröhrchen (SWNT, Durchmesser ca. 1 nm) im Matrixpolymer (isotaktisches Polystyrol).<sup>[6]</sup>

### 2.2 Struktur von Kohlenstoffnanoröhrchen

Die Wände der Nanoröhrchen werden wie eine Atomschicht des Graphits von einem hexagonalen Gitter von Kohlenstoffatomen gebildet. Die Enden sind geschlossen. Sie ähneln jeweils der Hälfte eines Fulleren bzw. eines durch den Einbau von Fünfecken in zwei Dimensionen gekrümmten Polyeders. Single-Walled Nanotubes (SWNTs) besitzen einen Durchmesser von 0,4-3 nm. Multi-Walled Nanotubes (MWNTs), die aus mehreren, konzentrisch angeordneten SWNT bestehen, erreichen Durchmesser von bis zu 100 nm. Die Länge liegt im Bereich von einigen hundert Nanometern und mehreren Zentimetern.<sup>[7]</sup> Eine detaillierte Betrachtung der Struktur

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

---

ist der Schlüssel zum Verständnis des physikalischen und chemischen Verhaltens der Kohlenstoffnanoröhrchen:

- Die Struktur der SWNTs lässt sich bildlich durch das nahtlose Aufrollen einer Graphitschicht darstellen: Die Indizes  $m$ ,  $n$  des chiralen Vektors  $C_h$  definieren den Durchmesser und die Achse entlang welcher die Graphitschicht aufgerollt wird. So ergeben sich drei unterschiedliche Formen: Für  $m = 0$  („zigzag“) und  $m = n$  („armchair“) liegt Spiegelsymmetrie und damit keine Chiralität vor.

Bei  $m \neq n$  ist die Struktur chiral (s. Abbildung 2.3). Der chirale Vektor  $C_h$ , entlang dem die Graphitschicht aufgerollt wird, ist somit beschrieben durch:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n,m) \quad (m, n \text{ sind ganze Zahlen.}) \quad (1)$$

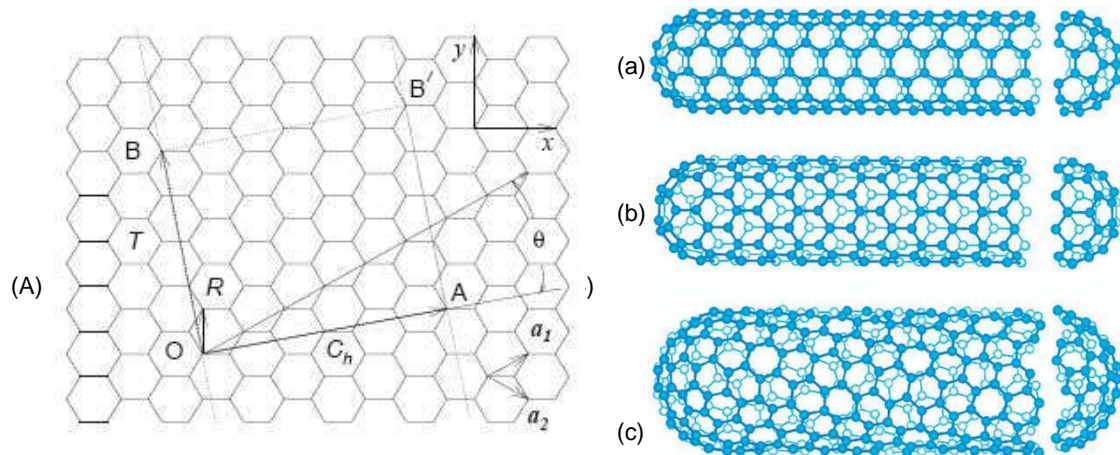
$C_h$  bezeichnet den Umfang des Nanoröhrchens.  $\Theta$  bezeichnet den chiralen Winkel. Für  $m = 0$  gilt  $\Theta = 0$ , für  $m = n$  ist  $\Theta = 30^\circ$ . Für chirale Nanoröhrchen ist  $0 < \Theta < 30^\circ$ , wenn die Händigkeit nicht berücksichtigt wird.  $\Theta$  ist gegeben durch:

$$\Theta = \tan^{-1}[3^{1/2} m/(m + 2n)] \quad (2)$$

Der Durchmesser  $d_t$  der Nanoröhrchen lässt sich zu

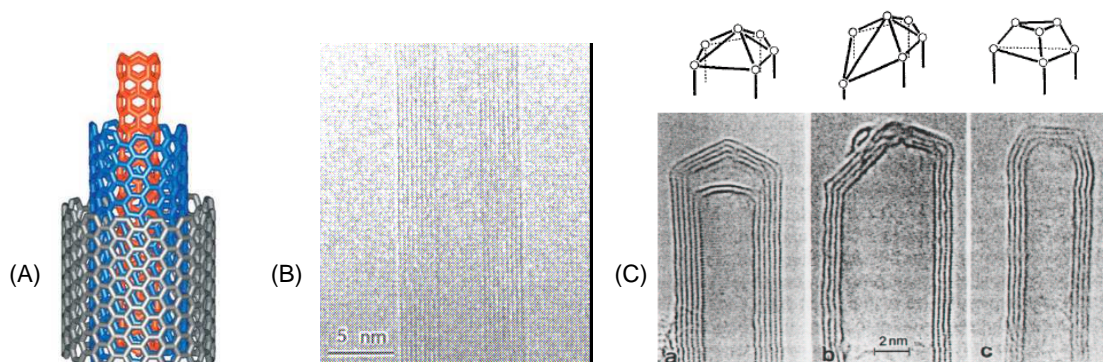
$$d_t = |C_h|/\pi = 3^{1/2} a_{CC}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi \quad (3)$$

berechnen.  $a_{CC}$  ist der kürzeste Abstand zweier benachbarter C-Atome (1,421 Å in Graphit). Der Translationsvektor  $T$  gibt die Periodizität an. Die Fläche welche von  $C_h$  und  $T$  aufgespannt wird, ist die Einheitszelle des Nanoröhrchens<sup>[8]</sup> (s. Abbildung 2.3(A)).



**Abbildung 2.3.** (A) Die Elementarzelle eines SWNT lässt sich bildlich durch Aufrollen einer Graphitschicht darstellen.  $C_h$  ist der chirale Vektor,  $\theta$  der chirale Winkel,  $T$  der Translationsvektor,  $a_1$  und  $a_2$  bezeichnen die Gittervektoren des hexagonalen Gitters.<sup>[8]</sup> (B) Graphische Darstellung der möglichen SWNT: (a) „armchair“ ( $m = n$ ), (b) „zigzag“ ( $m = 0$ ) und (c) „chiral“ ( $m \neq n$ ).<sup>[9]</sup>

- Bei MWNTs sind mehrere SWNTs teleskopartig ineinander gelagert. Der Abstand zwischen den Röhren entspricht mit ca. 0,34 nm dem Schichtabstand des Graphits. Die einzelnen Nanoröhrchen können unterschiedlicher Chiralität sein (s. Abbildung 2.4 (A)). Dies führt dazu, dass bei den MWNT aufgrund des Einflusses der verschiedenen Schichten mikroskopische Eigenschaften oftmals schwer abzuschätzen sind. Makroskopisch gemessen wird dann das Gesamtbild das aus der Wechselwirkung der Schichten resultiert.<sup>[7]</sup> Bei MWNTs, die einen wesentlich größeren Durchmesser besitzen als SWNTs, weicht die Geometrie der Enden meist von der eines Fulleren ab. Es können verschiedene Polyeder gebildet werden, Abbildung 2.4(C) zeigt die am häufigsten auftretenden.<sup>[10]</sup>

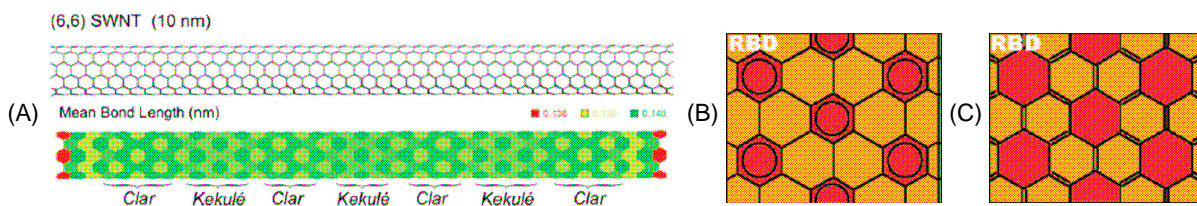


**Abbildung 2.4.** (A) Ausschnitt aus der Struktur eines MWNTs bestehend aus drei Schichten unterschiedlicher Chiralität.<sup>[7]</sup> (B) TEM-Aufnahme des mittleren Teil eines MWNTs das aus neun konzentrisch angeordneten SWNTs besteht.<sup>[11]</sup> (C) Graphische Darstellung und TEM-Aufnahmen der Enden von MWNTs. Die am häufigsten auftretenden Polyeder sind ein symmetrisches (a), asymmetrisches (b) und symmetrische flaches (c) Polyeder.<sup>[10]</sup>

Neueste Berechnungen von *Dobado et al.* aus dem Jahr 2008 zeigen, dass in *armchair*-SWNT keine einheitliche Länge der C-C-Bindungen vorliegt. Es existieren vielmehr alternierende Bereiche von *Clar*- und *Kekulé*-Strukturen entlang der Längsachse des *armchair*-SWNT. Abbildung 2.5(A) zeigt das Modell eines (6,6) *armchair*-SWNT mit den alternierenden *Clar*- und *Kekulé*-Bereichen. Die *Clar*-Struktur ist im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass sich die  $\pi$ -Elektronenpaare des konjugierten Systems zu benzoiden Sextetten anordnen (s. Abbildung 2.5(B)) und sich so Aromaten aus regelmäßigen Sechsringen formen (rot), innerhalb derer diese sechs  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind. Die Sechsringe, die diese benzoiden Strukturen umgeben (gelb) sind dagegen aus Bindungen zwei verschiedener Längen aufgebaut (C=C, C-C) und größer. In der *Kekulé*-Struktur (s. Abbildung 2.5(C)) bilden sich ebenfalls aromatische Sechsringe aus je drei C-C-Einfach- und drei C-C-Doppelbindungen (rot). Man betrachtet die  $\pi$ -Elektronen hier jedoch nicht als delokalisiert, weshalb sich Sechsringe mit zwei unterschiedlichen Bindungslängen ausbilden (C=C, C-C). In diesem Fall sind die umgebenden Sechsringe, die nur aus C-C-Einfachbindungen bestehen (gelb), größer und regelmäßig aufgebaut. Das alternierende Auftreten dieser Strukturtypen ermöglicht einen energetischen Ausgleich. Sollten sich diese ersten Forschungsergebnisse durch weitere Untersuchungen bestätigen, könnte dies u.a. Konsequenzen für das

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

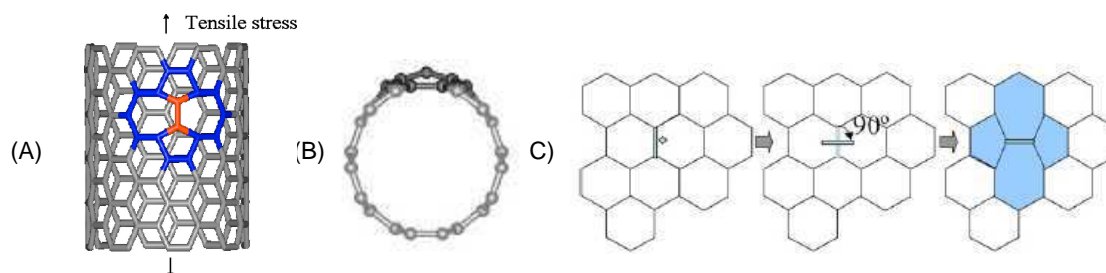
Verständnis mechanischer, elektronischer und chemischer Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen haben.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 2.5.** (A) Modell eines (6,6) *armchair*-SWNT mit alternierenden *Clar*- und *Kekulé*-Bereichen. (B) Ausschnitt eines Ring Bond Dispersion (RBD)-Modells einer *Clar*-Struktur und (C) einer *Kekulé*-Struktur. Die regelmäßigen Sechsecke sind jeweils rot, die Sechsecke mit zwei verschiedenen Seitenlängen gelb gekennzeichnet.<sup>[11]</sup>

Die Wand eines idealen Kohlenstoffnanoröhrchens lässt sich als Bienenwabensstruktur beschreiben. In der Realität treten jedoch auch Defektstrukturen auf, die von den regelmäßigen Sechsecken der Bienenwaben abweichen. Die Defekte lassen sich im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen:

- *Rehybridisierungsdefekte*. Starke lokale Deformation kann einen Übergang von der  $sp^2$ - zur  $sp^3$ -Hybridisierung energetisch begünstigen.
- *Unvollständige Bindung und ähnliche Defekte* können durch Verunreinigungen und Substitutionen verursacht werden.
- *Topologische Defekte*. Der bekannteste Defekt ist der sog. Stone-Wales-Defekt oder 5-7-7-5-Defekt (s. Abbildung 2.6(A)). Solche Defekte können z.B. durch mechanischen Stress verursacht werden und haben u.a. durch die Veränderung der Krümmung der Seitenwand (s. Abbildung 2.6(B)) Einfluss auf die Reaktivität von Kohlenstoffnanoröhrchen. Die Entstehung des Stone-Wales-Defekts kann durch eine Drehung einer der C-C-Bindungen um  $90^\circ$  erklärt werden (s. Abbildung 2.6(C)).<sup>[12, 13, 14]</sup>



**Abbildung 2.6.** (A) Stone-Wales- oder 5-7-7-5-Defekt an der Seitenwand von Kohlenstoffnanoröhrchen<sup>[12]</sup> und (B) durch diesen bewirkte verstärkte Krümmung<sup>[7]</sup>. (C) Entstehung durch Drehung einer C-C – Bindung um  $90^\circ$ .<sup>[13]</sup>

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

---

Arbeiten mit Laserimpulsen im Femtosekunden-Bereich und Simulationen zeigen, dass diese Defekte reversibel sind und sich ein Heptagon-Pentagon-Paar wieder zu zwei Hexagonen umlagern kann.<sup>[15]</sup>

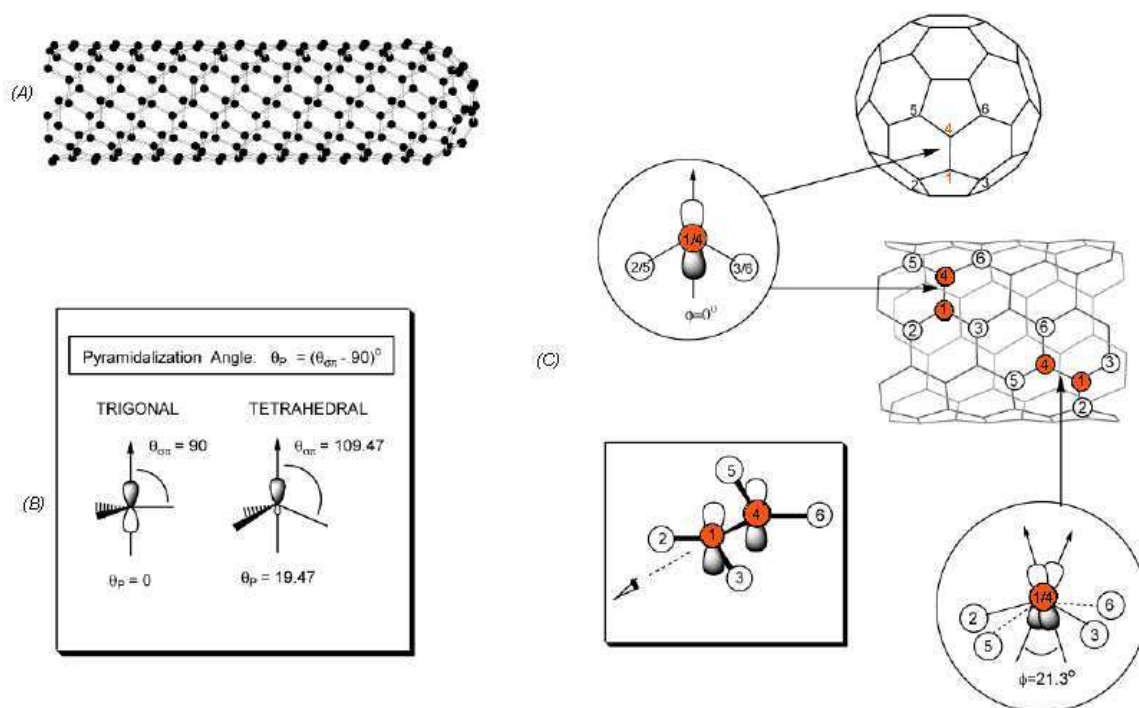
Die detaillierte Betrachtung und Kenntnis der Reaktivität von Kohlenstoffnanoröhrchen sind von elementarer Bedeutung für alle Anwendungen. Die Kohlenstoffatome sind  $sp^2$ -hybridisiert. Beim Einfügen einer funktionellen Gruppe, z. B. einer Carboxylgruppe im Rahmen der oxidativen Aufarbeitung (s. Kapitel 3.1), erfolgt ein Übergang von der trigonal-planaren  $sp^2$ - zur tetragonalen  $sp^3$ -Hybridisierung. Der bevorzugte Pyramidalisierungswinkel  $\theta_P$  (s. Abbildung 2.7) für die  $sp^2$ -Hybridisierung ist  $\theta_P = 0^\circ$ ; für die  $sp^3$ -Hybridisierung gilt im Idealfall  $\theta_P = 19,5^\circ$ . Die Krümmung der Nanoröhrchen führt zu einer Pyramidalisierung der  $sp^2$ -Hybridorbitale. Dies bewirkt eine Spannung im Molekül sowie eine Fehlausrichtung der  $\pi$ -Orbitale (s. Abbildung 2.7). Dies lässt für Nanoröhrchen eine höhere Reaktivität vermuten als für eine ebene Graphitschicht. An den Enden der Nanoröhrchen sollte die Reaktivität aufgrund der zweidimensionalen Krümmung noch höher sein. Die Verzerrung und damit die Spannung sind an den Enden so wesentlich höher. Die Spannungsenergie der Pyramidalisierung ist ungefähr quadratisch proportional zum Pyramidalisierungswinkel  $\theta_P$ . Unter diesem Aspekt macht es Sinn, die Nanoröhrchen in zwei Bereiche zu unterteilen: Die Enden und die Seitenwand.

- Die Enden der Kohlenstoffnanoröhrchen kommen jeweils einer Hälfte des entsprechenden Fullerenes gleich und somit zweidimensional gekrümmt. Im Fall des Buckminster-Fullerenes  $C_{60}$  ist  $\theta_P = 11,6^\circ$ . Dies begünstigt einen Übergang von  $sp^2$  zu  $sp^3$ , da so die Spannung am entsprechenden Kohlenstoffatom verschwindet und die der restlichen 59 Kohlenstoffatome verringert wird. Hier spielt ausschließlich die Spannung eine Rolle, die  $\pi$ -Orbitale sind mit  $\phi = 0$  korrekt ausgerichtet (s. Abbildung 2.7). Da die isolierbaren Fullerene meist der IP-Regel (Isolated Pentagon Rule) genügen, ist der maximale Pyramidalisierungswinkel  $\theta_P^{max} \geq 9,7^\circ$ . Somit sind die Enden unabhängig vom Durchmesser der Nanoröhrchen grundsätzlich von relativ hoher Reaktivität.

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

- Die Seitenwand der Nanoröhrchen ist nur eindimensional gekrümmt, was zu einem geringeren Pyramidalisierungswinkel  $\theta_P$  und dementsprechend weniger Spannung im Molekül führt. Ein Teil der  $\pi$ -Orbitale ist jedoch um einen Winkel  $\phi$  gegeneinander verdreht. Diese Fehlausrichtung ist die hauptsächliche Ursache der Reaktivität der Seitenwand. Z. B. beträgt der Pyramidalisierungswinkel der zum  $C_{60}$  zugehörigen SWNT (5,5) nur  $\theta_P = 6^\circ$ , aber  $\phi = 0^\circ$  und  $21,3^\circ$  (s. Abbildung 2.7).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktivität der Enden höher ist als die der Seitenwand eines Kohlenstoffnanoröhrchens. An den Enden ist die Pyramidalisierung der  $sp^2$ -Hybridorbitale die Triebkraft der Reaktivität, bei der Seitenwand die Fehlausrichtung der  $\pi$ -Orbitale.<sup>[16,17]</sup>



**Abbildung 2.7.** (A) Metallisches (5,5) SWNT; (B) Pyramidalisierungswinkel; (C) Ausrichtung der  $\pi$ -Orbitale in  $C_{60}$  (keine Fehlausrichtung) und der Seitenwand des (5,5) SWNT.<sup>[16]</sup>

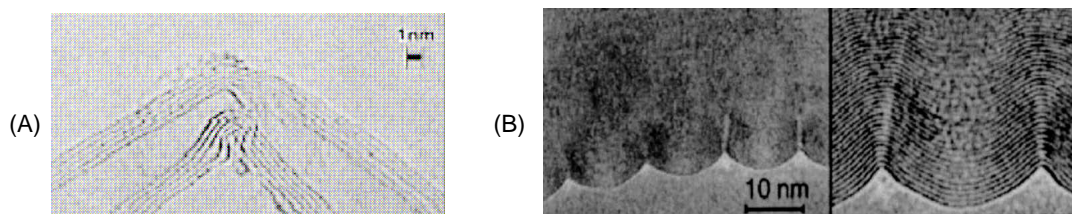
Auch Defektstellen, wie der Stone-Wales- bzw. 5-7-7-5-Defekt, die eine Erhöhung der Krümmung verursachen sind aus den o. g. Gründen reaktiver als die übrigen Kohlenstoffatome.<sup>[18]</sup>



### 2.3 Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrchen

CNT besitzen eine Fülle nützlicher Eigenschaften, die sie für den Einsatz in der Industrie interessant machen. Die Eigenschaften von SWNTs und MWNTs unterscheiden sich jedoch zum Teil merklich.

Die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrchen werden von ihrer graphitischen Struktur bestimmt: Die kovalente C-C-Bindung innerhalb einer Graphitschicht ist mit 4,3 eV einer der stärksten bekannten Bindungen. Die schwachen Bindungen zwischen den Schichten (0,07 eV), die die leichte Spaltbarkeit bewirken, machen Graphit jedoch oftmals untauglich als Werkstoff. Kohlenstoffnanoröhrchen liegen dagegen einzeln, als quasi-eindimensionale Struktur vor und nicht in Form von Schichten. Deshalb zeichnen sie sich durch herausragende mechanische Eigenschaften aus. CNTs besitzen eine hohe Flexibilität. Sie lassen sich elastisch deformieren ohne dass die Atomgitterstruktur selbst beschädigt wird. Abbildung 2.8 zeigt HRTEM-Aufnahmen von durch mechanischen Stress geknickten SWNT.<sup>[19, 20]</sup> Für eine steigende Anzahl von Wänden in MWNT nimmt die Flexibilität ab. Es konnten Zugmodule von 1,3 TPa für SWNT<sup>[21]</sup> und 1 TPa für MWNT<sup>[22]</sup> gemessen werden.



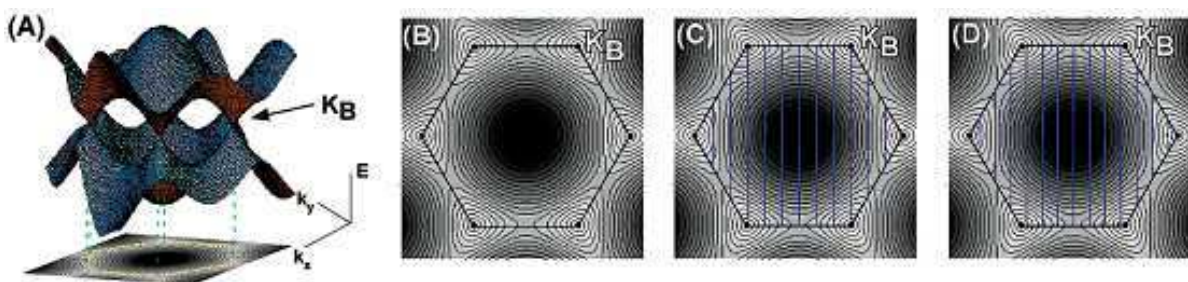
**Abbildung 2.8.** (A) HRTEM-Aufnahme einer Knickstelle eines SWNT (Durchmesser 0,8 und 1,2 nm), verursacht durch mechanischen Stress. Die einzelnen Schichten bleiben intakt.<sup>[19]</sup> (B) Wellenförmige Verformungen Knickstelle eines Kohlenstoffnanoröhrchens.<sup>[20]</sup>

Messungen mithilfe der Abstoßungskraftmikroskopie (AFM) zeigten die extrem hohe Zugfestigkeit von CNTs. Für SWNTs lag diese mit bis zu 45 GPa<sup>[23]</sup> bei dem mehr als zwanzigfachen Wert von Stahl (ca. 2 GPa). Für MWNT können die Werte wesentlich höher sein. Bei an den Enden offenen MWNT sind die Werte jedoch niedriger, da hier die Schichten ähnlich wie im Graphit teleskopartig aneinander vorbei gleiten können. Wird eine Zugspannung an einem SWNTs angelegt, lässt sich berechnen, dass über einem kritischen Wert von 5% die Bildung eines 5-7-7-5-Defektes (Stone-

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

Wales-Defekt) energetisch begünstigt wird (Abbildung 2.6). Auch Torsionsspannung führt zu Defekten in der Struktur der Seitenwand.<sup>[24]</sup>

Die elektronischen Eigenschaften sind wohl der faszinierendste Aspekt der Kohlenstoffnanoröhrchen. Ein einwandiges Nanoröhrchen (SWNT) kann allein in Abhängigkeit von Durchmesser und Chiralität metallisch oder halbleitend sein, während die C-C-Bindungen selbst unverändert bleiben. Unter Vernachlässigung der Krümmung der Seitenwand kann die elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhrchen durch die einer zweidimensionalen Graphitschicht angenähert werden. Betrachtet man das Bändermodell des Halbmetalls Graphit, so sind die  $\sigma$ -Bänder für die starken kovalenten Bindungen innerhalb einer Schicht verantwortlich, die  $\pi$ -Bänder für die wesentlich schwächeren *van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Die  $\sigma$ -Bänder liegen energetisch wesentlich tiefer als die  $\pi$ -Bänder. Letztere liegen nahe dem Fermi-Niveau, so dass Elektronen vom Valenzband ( $\pi$ ) in das Leitungsband ( $\pi^*$ ) angeregt werden können. Diese Übergänge treten praktisch ausschließlich an den Ecken der ersten Brillouin-Zone (den sog.  $K_B$ -Punkten) auf, da hier Valenz- und Leitungsband energetisch zusammenfallen (s. Abbildung 2.9). Das reziproke Gitter eines hexagonalen Gitters ist ebenfalls hexagonal und damit auch die erste Brillouin-Zone. Das Fermi-Niveau reduziert sich also auf sechs Punkte.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 2.9.** (A) Dreidimensionales und (B) zweidimensionales Bild der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder des Graphits in der ersten Brillouin-Zone. (C) Erlaubte Wellenvektoren  $k$  (blau) in der ersten Brillouin-Zone des metallischen (9,0) SWNT und (D) des halbleitenden (10,0) SWNT.<sup>[25]</sup>

Die erlaubten Wellenvektoren  $k$  (s. Abbildung 2.9) verlaufen parallel zu  $C_h$  und gehorchen der Grenzbedingung

$$kC_h = 2\pi q. \quad (q \text{ ganze Zahl}) \quad (4)$$

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

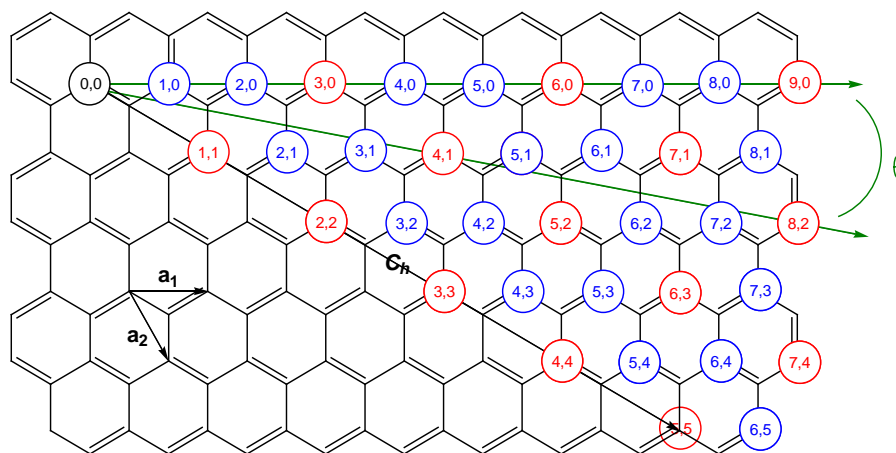
Gleichung (4) ist die Bedingung für eine stehende Welle; es sind also nur eine bestimmte Menge von Wellenvektoren im Abstand von  $2/d_t$  erlaubt. Daraus lässt sich ableiten: Durchlaufen die Wellenvektoren  $k$  genau die  $K_B$ -Punkte, also das Fermi-Niveau, verhält sich das Nanoröhrchen wie ein metallischer Leiter (s. Abbildung 2.9 (C)). Werden die  $K_B$  nicht von den Wellenvektoren geschnitten ist das Nanoröhrchen ein Halbleiter (s. Abbildung 2.9 (D)). Aus Gleichung (4) folgt

$$K_B C_h = 2\pi q. \quad (q \text{ ganze Zahl}) \quad (5)$$

Es kann gezeigt werden dass gilt:

$$2n + m = 3q \text{ bzw. } n - m = 3k. \quad (6)$$

Gleichung (6) sagt aus, dass wenn  $q$  bzw.  $k$  eine natürliche Zahl ist, das Nanoröhrchen  $(n,m)$  sich metallisch verhält. Ist  $q$  bzw.  $k$  keine natürliche Zahl, handelt es sich um einen Halbleiter. D. h. alle *armchair*-Nanoröhrchen  $(n,n)$  sind metallisch. Insgesamt sind ein Drittel der aller konstruierbaren Nanoröhrchen metallische Leiter, zwei Drittel Halbleiter<sup>[25]</sup> (s. Abbildung 2.10).

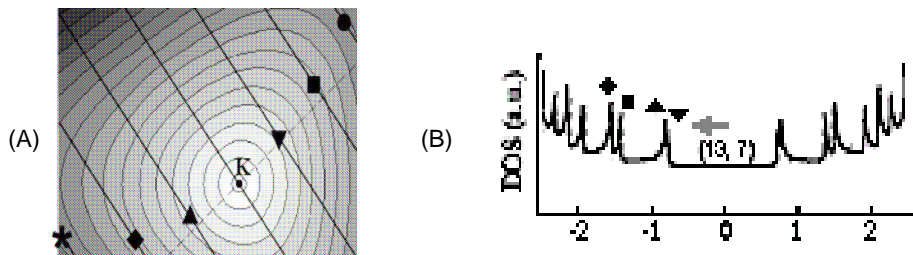


**Abbildung 2.10.** Mögliche metallische (rot) und halbleitende (blau) Kohlenstoffnanoröhrchen.

Werden die  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale betrachtet, ist die Dispersion der Energie isotrop in Nähe der  $K_B$ -Punkte (runde Konturen um  $K_B$  in Abbildung 2.11(A)) und wird zunehmend anisotrop in weiterer Entfernung von  $K_B$  (dreieckige Konturen mit abgerundeten Ecken in Abbildung 2.11(A)) im reziproken Raum. Faltet man die Brillouin-Zone entlang dem Wellenvektor, der  $K_B$  schneidet (bzw. der am dichtesten zu  $K_B$  verläuft) zusammen, erscheinen die erlaubten Wellenvektoren im Diagramm der Zustandsdichte (Density of State; DOS) als „Peaks“, den *van Hove*-Singularitäten (s. Abbildung 2.11(B)). Aufgrund der o. g. zunehmenden Anisotropie werden die *van*

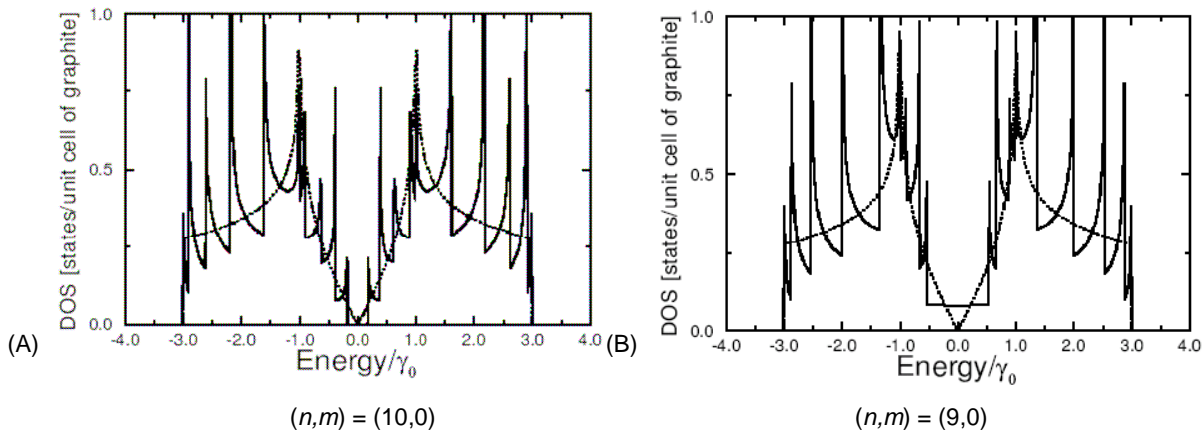
## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

*Hove*-Singularitäten, die weiter entfernt von  $K_B$  liegen ( $\bullet$ ,  $\star$ ) stärker aufgespalten als die nahe  $K_B$  ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ).<sup>[26]</sup>



**Abbildung 2.11.** (A) Graphische Darstellung der Berechnung der Dispersion der Energie des  $\pi$ -Bandes eines metallischen (13,7) SWNT analog einer Graphitschicht. (B) Zustandsdichte (DOS) des (13,7) SWNT mit den dazugehörigen *van Hove*-Singularitäten.<sup>[26]</sup>

Wäre die Dispersion der Energie um  $K_B$  isotrop, würden die aufgespaltenen *van Hove*-Singularitäten zusammenfallen. Abbildung 2.12 zeigt den Vergleich der Zustandsdichte eines halbleitenden (10,0) (A) und eines metallischen (9,0) (B) SWNT. Der wichtigste Unterschied ist, dass beim metallischen SWNT, im Gegensatz zum halbleitenden, die Zustandsdichte der Energie niemals verschwindet, auch nicht um das Fermi-Niveau ( $E = 0$ ). D. h. es ist immer eine gewisse Anzahl von Elektronen auf dem Fermi-Niveau vorhanden die als Ladungsträger fungieren.<sup>[26]</sup>

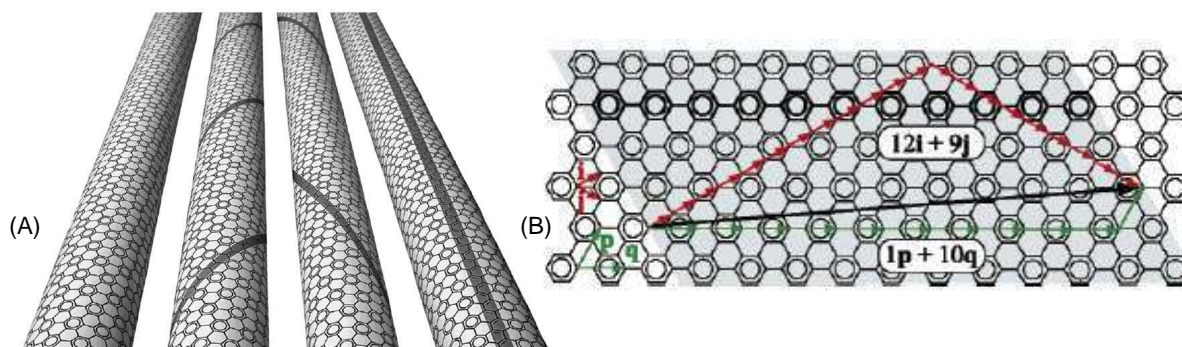


**Abbildung 2.12.** DOS einer Graphitschicht (gestrichelte Linien), (A) DOS eines halbleitenden (10,0) SWNT und (B) metallischen (9,0) SWNT mit *van Hove*-Singularitäten.<sup>[10]</sup>

Ein anderer Ansatz, der zu demselben Ergebnis bzgl. halbleitender und metallischer SWNTs führt, stellten im Jahr 2004 *King et al.* vor, basierend auf dem von *Erich Clar* aufgestellten valence-bond-Modell aromatischer Sextette in polyzyklischen Aromaten. Demnach sind in einem metallischen SWNT, in dem gilt  $n-m = 3k$ , alle  $\pi$ -Elektronenpaare jeweils einem benzoiden Sextett zuzuordnen. Ist  $k$  keine natürliche

## 2 Kohlenstoffnanoröhrchen

Zahl oder Null gibt es Doppelbindungen, die zwar Teil des konjugierten Systems sind, aber es kann keine reine benzoide Struktur aus der Wand des SWNT gebildet werden. Diese SWNTs sind halbleitend (s. Abbildung 2.13(A)). Auch hier sind insgesamt  $2/3$  der konstruierbaren SWNT halbleitend und  $1/3$  metallisch. Abbildung 2.13(B) zeigt die auf diesem Ansatz basierende Konstruktion der Elementarzelle von SWNT im Vergleich zur konventionellen Methode.<sup>[27]</sup>



**Abbildung 213.** (A) Clar-valence-bond-Darstellung von (12,9), (12,8), (12,7) und (19,0) SWNT. Das (12,9) SWNT ist metallisch, die übrigen halbleitend. Die  $\pi$ -Elektronenpaare in den halbleitenden SWNT, die keinem benzoiden System zuzuordnen sind, sind farbig markiert. (B) Die Konstruktion der Elementarzelle basierend auf dem valence-bond-Modell nach Clar (Gittervektoren  $i, j$ ) im Vergleich zur konventionellen Methode (Gittervektoren  $p, q$ ).<sup>[27]</sup>

In der Praxis liegen SWNT jedoch meist als Gemisch von verschiedenen Chiralitäten vor; die Separation im großen Maßstab ist noch nicht möglich.

Bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNTs), deren einzelne Schichten unterschiedlicher Chiralität sein können, lassen sich die elektronischen Eigenschaften nicht genau berechnen. Die elektronische Leitung findet zwar hauptsächlich in dem äußersten Nanoröhrchen statt, aufgrund der Wechselwirkung mit den inneren Nanoröhrchen variieren Eigenschaften jedoch.

Ein wichtiger Aspekt ist auch die Anisotropie der Leitfähigkeit in den CNTs: Bedingt durch die zylinderartige Struktur ist die Leitfähigkeit entlang der Längsachse wesentlich größer als senkrecht dazu. Zum Vergleich: Die maximale Strombelastbarkeit eines SWNT liegt bei etwa einer Milliarde  $A/cm^2$ , die von Kupferdraht bei „nur“ etwa einer Million  $A/cm^2$ . Andererseits ist bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  nur eine Feldstärke von  $1\text{-}3 \text{ V}/\mu\text{m}$  (stabil bei  $1 \text{ A/cm}^2$ ) nötig, damit das elektrische Feld ein Nanoröhrchen durchdringen kann (Graphitpulver mit Korngröße  $<1\text{mm}$ : min. Feldstärke  $17 \text{ V}/\mu\text{m}$ ).<sup>[28]</sup> Die Stromstärke in einem SWNT kann  $20\text{-}25 \mu\text{A}$  betragen. Messungen von Gu *et al.* zeigen, dass MWNT eine große

Strombelastbarkeit und diese Strom mit bis zu bis zu 7,27 mA leiten, weshalb eine quasiballistische Leitung der inneren Schichten vermutet wird.<sup>[29]</sup>

### **2.4 Grundlegende Überlegungen zu den verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten grundlegende Untersuchungen bzgl. des Verhaltens von Kohlenstoffnanoröhrchen in synthetischen Fasern angestellt werden. Es musste abgewogen werden, ob in diesen Untersuchungen SWNTs (Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen) oder MWNTs (Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen) eingesetzt werden sollten. Wie in den Kapiteln 2.2 und 2.3 beschrieben, sind SWNTs bzgl. ihrer elektronischen Eigenschaften besser beschrieben als MWNTs. MWNTs sind jedoch mechanisch höher belastbar als SWNTs, da bei Defekte der äußeren Wand innere Wände den Schaden ausgleichen können. Desweiteren konnte gezeigt werde, dass MWNTs aufgrund ihrer Größe weniger toxisch sind, da mit dem AMES-Test untersuchte MWNTs als nicht cancerogen eingestuft wurden. Dies könnte für eine spätere Anwendung von MWNTs vor allem sicherheitstechnische und arbeitsrechtliche Vorteile bedeuten. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit MWNT eingesetzt. Die als Standard verwendeten MWNTs *L.MWNT1030*<sup>®</sup> waren von der Firma NTP, hatten eine Länge von 5 bis 15  $\mu\text{m}$  und einen Durchmesser von 10 bis 30 nm.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger Kohlenstoff-nanoröhrchen

Die Darstellung und Charakterisierung von Metall-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen sowie die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Komposits stellten einen wichtigen Teil der Arbeit dar. Weder Metall-haltige MWNTs noch funktionalisierte MWNTs in Form von Kompositen waren in dieser Form zum Zeitpunkt dieser Arbeit kommerziell erhältlich.

#### 3.1 Chemische Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen

Für verschiedene Anwendungen, und auch für einige Wege der Funktionalisierung, müssen Kohlenstoffnanoröhrchen an den Enden geöffnet werden. Dies geschieht durch eine oxidative Aufarbeitung: Die Außenwände der Nanoröhrchen werden oxidiert, also größtenteils carboxyliert, was aufgrund der höheren Reaktivität der Enden (s. Kapitel 2.2) unweigerlich zur Öffnung der Röhrchen oder zumindest der äußeren Wände führt (s. Abbildung 3.1). Die Carboxylgruppen können durch thermische Behandlung bei 1100 °C entfernt und so ein großer Teil der durch die Aufarbeitung entstandenen Defekte beseitigt werden.<sup>[30,31]</sup>

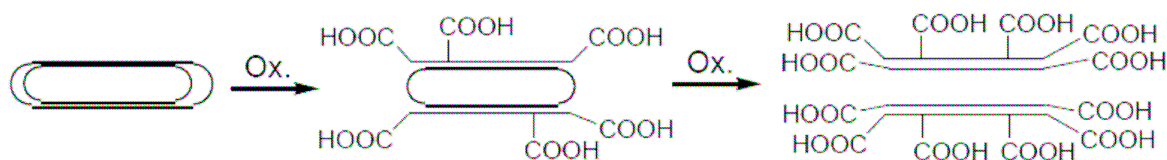
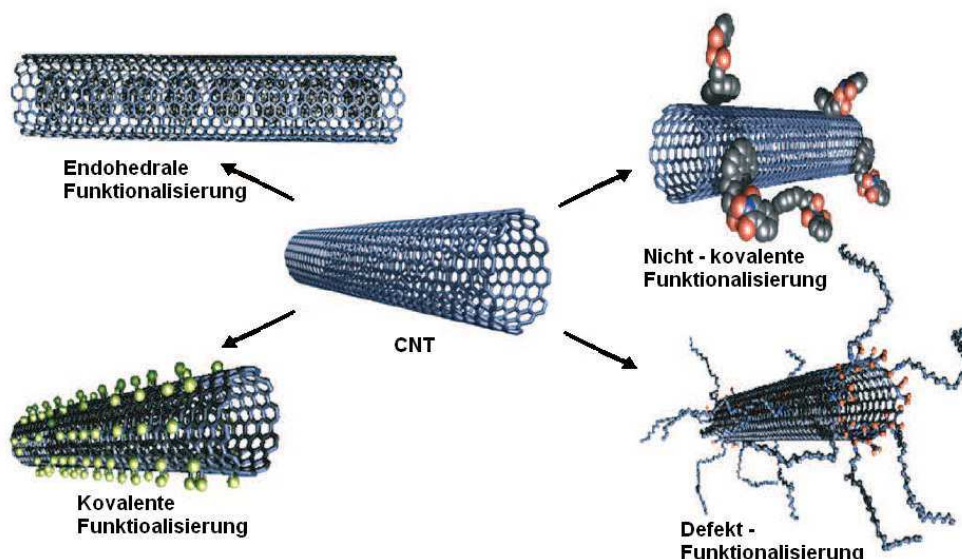


Abbildung 3.1. Oxidation eines Kohlenstoffnanoröhrchens.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

Die Oxidation kann nasschemisch oder durch Gase erfolgen. Bei nasschemischen Verfahren wird meist heiße konzentrierte Salpetersäure<sup>[32, 33]</sup>, Schwefelsäure<sup>[34]</sup> oder ein Gemisch dieser beiden<sup>[35]</sup> verwendet. Seltener werden auch Reagenzien wie Kaliumpermanganat oder Rutheniumtetroxid in Verbindung mit Phasentransferkatalysatoren eingesetzt.<sup>[36, 37]</sup> Als gasförmige Oxidationsmittel dienen z. B. Sauerstoff<sup>[38]</sup> oder Ozon<sup>[39]</sup>. Allgemein hängt die Effektivität der Oxidation von Durchmesser und Synthesemethode der Nanoröhrchen ab. Nanoröhrchen mit kleinerem Durchmesser sind reaktiver und lassen sich grundsätzlich leichter oxidieren als solche mit größerem Durchmesser.<sup>[40]</sup>

Es existieren verschiedene Möglichkeiten der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen: Die endohedrale, kovalente, nicht-kovalente und die Defekt-Funktionalisierung (s. Abbildung 3.2). Auch eine Pfropfpolymerisation ist möglich.



**Abbildung 3.2.** Möglichkeiten der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen.

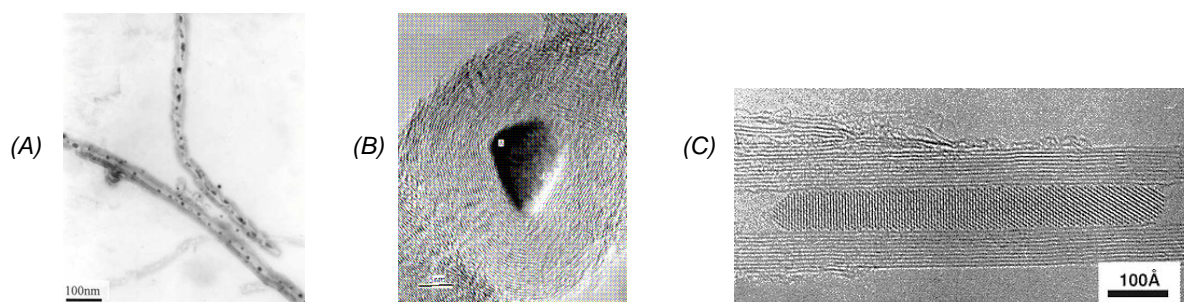
Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über jede Art der Funktionalisierung gegeben werden, der jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, da die Anzahl der Publikationen auf diesem Gebiet in den letzten Jahren stark zugenommen hat.

Bei der endohedralen Funktionalisierung werden Atome oder Moleküle in das Innere der Kohlenstoffnanoröhrchen eingebracht. Der kleine Raum im Inneren eignet sich hervorragend als Modell für Beobachtungen von Nanostrukturen auf begrenztem, eindimensionalen Raum, wie beispielsweise dem Kristallwachstum in einer Dimension. Das Befüllen erfolgt entweder nasschemisch in die geöffneten Nanoröhrchen durch den Kapillareffekt oder direkt während der Synthese. Metalle



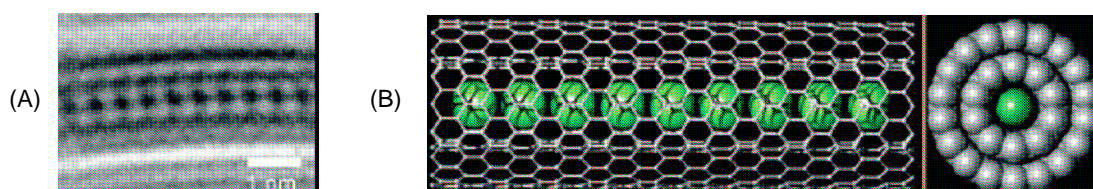
### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

können beispielsweise in Form des Nitrats nasschemisch mit anschließender Calcinierung und Reduktion<sup>[41]</sup> oder durch Zersetzung von Komplexen wie  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , die gleichzeitig als Metall- und Kohlenstoffquelle dienen<sup>[42]</sup>. Die physikalischen Eigenschaften der eingebauten Metalle bzw. Kristalle kann man sich zunutze machen und so Materialeigenschaften gezielt modifizieren (s. Abbildung 3.3). Im Fall von eingebrachtem Eisen in MWNT könnte so beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit der MWNT erhöht werden



**Abbildung 3.3.** TEM-Aufnahmen von (A) Kohlenstoffnanoröhren, gefüllt mit einer Eisen-Nickel-Legierung,<sup>[43]</sup> (B) Querschnitt durch ein mit Metall gefülltes MWNT (Balken: 5 nm)<sup>[44]</sup> und (C) Einkristall von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in einem MWNT.<sup>[41]</sup>

Kitaura et al. veröffentlichten im Jahr 2009 eine Methode, mithilfe derer durch Sublimation innerhalb Kohlenstoffnanoröhren durchgehende, sehr feine Metalldrähte gezüchtet werden können. Diese Drähte aus Metallen wie Ytterbium haben einen Durchmesser von nur einem einzigen Atom (s. Abbildung 3.4).<sup>[45]</sup>

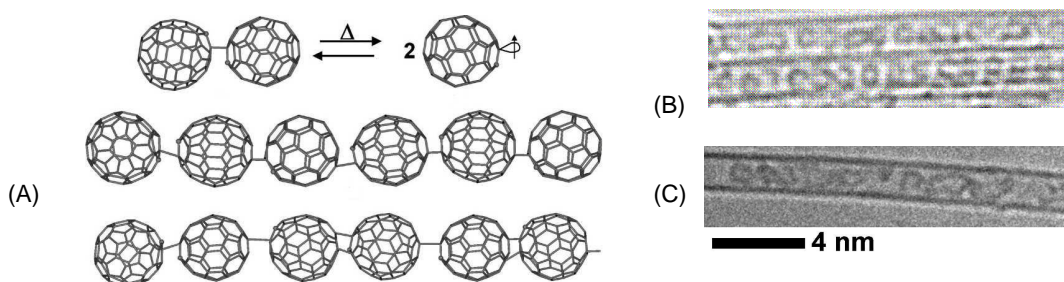


**Abbildung 3.4.** TEM-Aufnahmen von (A) einem Kohlenstoffnanoröhren mit einer einatomigen Kette aus Europium im Inneren; (B) grafische Darstellung von (A).<sup>[45]</sup>

Eines der bekanntesten Beispiele ist die Einlagerung von Fullerenen wie  $\text{C}_{60}$  oder Metallofullerenen wie  $\text{Sm}@\text{C}_{82}$ <sup>[46]</sup>. Eine Möglichkeit der Darstellung ist, dass sich die Fullerene bei der Synthese durch Laserablation in der Gasphase auf den SWNT ablagern und in diese über Defektstellen wie Brüche in der Seitenwand eindringen können. So können SWNT mit Ketten von  $\text{C}_{60}$ -Fullerenen, die über *van der Waals*-Kräfte miteinander wechselwirken, gefüllt werden („bucky-peapods“). Beim Glühen unter hohen Temperaturen lagern sich die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle zu zylinderartigen Röhren zusammen.<sup>[47]</sup> Die Einlagerung von dotierten Fullerenen eröffnet weitere

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

Möglichkeiten: Z. B. bilden  $\text{La}_2\text{@C}_{80}$  bei hohen Temperaturen durch Zusammenschluss der einzelnen Fullerene atomare Fäden von metallischen Lanthan-Dimeren. Anhand dieser Strukturen können Quanteneffekte studiert werden.<sup>[48]</sup> Dimere Azafullerene  $(\text{C}_{59}\text{N})_2$  können über die Gasphase bei hohen Temperaturen in Form von Radikalen  $(\text{C}_{59}\text{N})^\cdot$  in SWNT eingelagert werden und dort dimerisieren und oligomerisieren. Dies ist ein interessantes Beispiel für Nanoröhrchen als geschlossenen Raum für gezielte Reaktion mit Radikalen (s. Abbildung 3.5).<sup>[49]</sup>



**Abbildung 3.5.** (A) Struktur des Bisazafullerens  $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ , des Radikals  $(\text{C}_{59}\text{N})^\cdot$  und Strukturvorschläge für Oligomere  $(\text{C}_{59}\text{N})_n$ . (B) HRTEM-Aufnahmen von in SWNT eingelagerten Dimeren  $(\text{C}_{59}\text{N})_2$  und (C) Oligomeren  $(\text{C}_{59}\text{N})_n$ .<sup>[49]</sup>

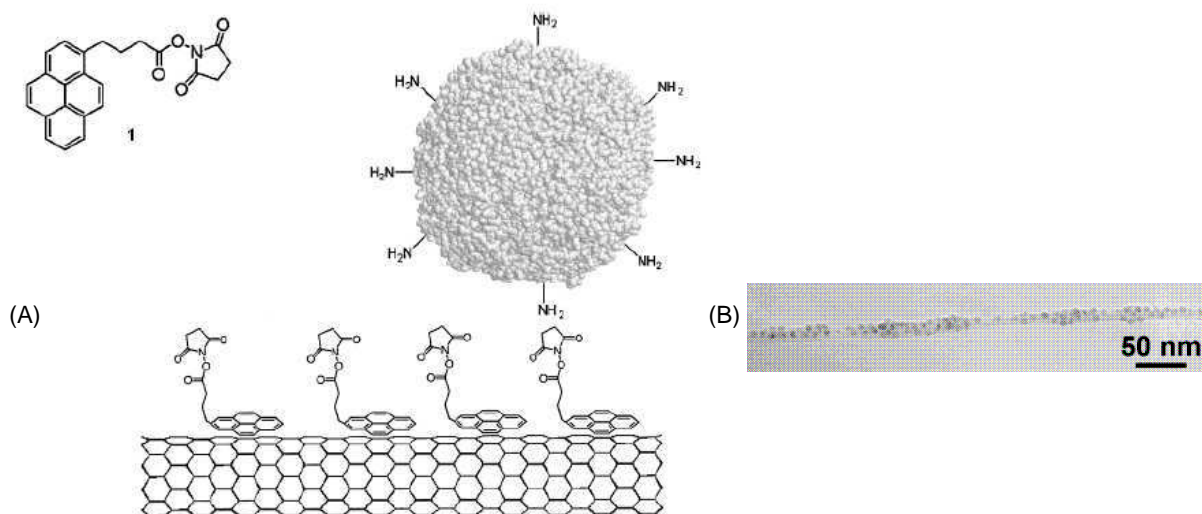
Die nicht-kovalente Funktionalisierung beruht auf der Fähigkeit des konjugierten  $\pi$ -Systems der Kohlenstoffnanoröhrchen, Moleküle über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu binden. Die Bindung kann aber auch einfach auf *van der Waals*-Wechselwirkung erfolgen. Ein großer Vorteil ist, dass die Struktur des Nanoröhrchens selbst dabei unverändert bleibt, d.h. seine ursprünglichen Eigenschaften bleiben erhalten, bis auf diejenigen die mit der elektronischen Struktur des  $\pi$ -Systems zusammenhängen.

Beispiele für die *van der Waals*-Wechselwirkung von Kohlenstoffnanoröhrchen sind die Adsorption von Alkylaminen wie Methylamin<sup>[50]</sup>. So kann die Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln erheblich verbessert werden. Auch oberflächenaktive Moleküle wie das anionische Tensid SDS (Natrium Dodecyl Sulfate) können an Nanoröhrchen gebunden werden.<sup>[51]</sup>

Kohlenstoffnanoröhrchen haben sich auch als Matrix zur Immobilisierung biologisch aktiver Makromoleküle etabliert. 2001 konnten *Dai et al.* 1-Pyrenbutansäure-*N*-succinimidylester irreversibel über die  $\pi$ -Wechselwirkung an SWNT binden (s. Abbildung 3.6).<sup>[52]</sup> Die Immobilisierung eines Proteins beruht auf der nucleophilen Substitution von *N*-Hydroxysuccinimid durch eine Aminogruppe des Proteins, es wird

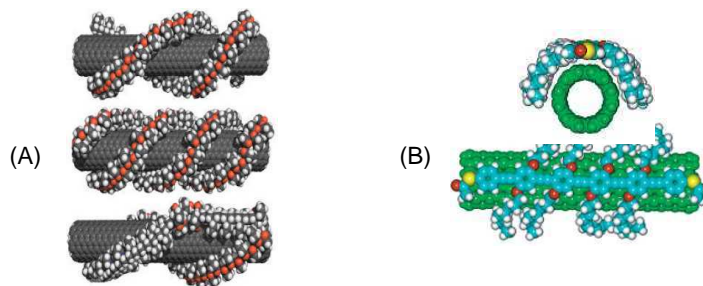
### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

eine Amidbindung gebildet. Dieses Verfahren funktioniert auch für weitere Proteine wie Ferritin und Streptavidin. In Verbindung mit den elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrchen könnten solche Systeme als Biosensoren dienen.



**Abbildung 3.6.** (A) Amingruppen eines Proteins reagieren mit dem nicht-kovalent gebundenen 1-Pyrenbutan-säure-N-succinimidylester **1**. Dies führt zur Immobilisierung des Proteins. (B) TEM-Aufnahme immobilisierter Ferritin-Moleküle auf einem SWNT.<sup>[52]</sup>

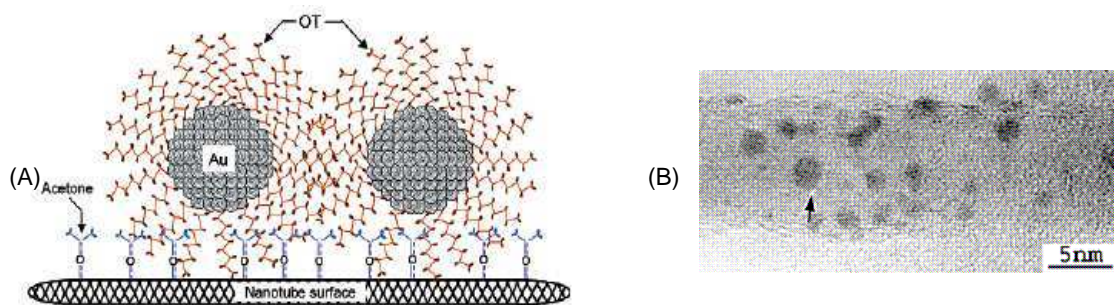
Ein weitere Art, Kohlenstoffnanoröhrchen, derzeit vor allem noch SWNT, durch nicht-kovalente Funktionalisierung in Lösung zu bringen, ist das Umwickeln („Wrapping“) mit Polymeren. So können SWNT beispielsweise im Gramm/Liter-Bereich in Wasser gelöst werden, indem sie mit wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylpyrrolidon oder Polystyrolsulfonat umwickelt wurden (s. Abbildung 3.7).<sup>[53]</sup> Der vorrangige Grund, warum sich die Polymere um die Nanoröhrchen legen, ist die thermodynamische Triebkraft. Diese begründet sich durch das Verschwinden der hydrophoben Wechselwirkung zwischen SWNT und Wasser. Von Vorteil ist auch, dass die Nanoröhrchen durch das Umwickeln mit Polymer separiert werden. Diese Polymer/CNT-Lösungen sind über Monate stabil. Dies macht dieses System besonders interessant für Anwendungen im biologischen Bereich. Die Umwicklung ist reversibel und kann durch Wechseln des Lösungsmittels auf THF aufgehoben werden. Die Funktionalisierung mithilfe von Polymeren kann auch ohne Umwickeln des Nanoröhrchens erfolgen („nonwrapping“). Kurze Polymerketten mit starrem Rückrad wie Poly(arylethynyl)-Derivate sind hierfür geeignet.<sup>[54]</sup>



**Abbildung 3.7.** (A) Vermutete Modelle des Umwickelns („Wrapping“) von SWNT durch Polymere.<sup>[53]</sup> (B) Nicht-umwickelnde („nonwrapping“) Funktionalisierung durch kurze, starre Polymere.<sup>[54]</sup>

Mithilfe dieser Methode kann beispielsweise eine Löslichkeit von SWNT in Chloroform von 2,2 mg/ml erreicht werden, wobei die Länge der Polymerkette ca. 19,6 nm beträgt.

Für molekularelektronische Bauteile oder die Immobilisierung von Metallen in heterogenen Katalysesystemen sind Kohlenstoffnanoröhrchen als Trägermaterial aufgrund ihrer eigenen Eigenschaften mehr und mehr gefragt. Jedoch ist eine solche nicht-kovalente Bindung oft erstrebenswert, da so die Eigenschaften des Nanoröhrchens selbst weitestgehend unberührt bleiben. Dies konnte durch elektrostatische Anlagerung oder Physisorption von Metallen wie Platin, Silber oder Gold an mit Säure behandelte MWNT erreicht werden. *Ramanath et al.* nutzen die Affinität von Schwefel und Gold für die Fixierung von Gold-Nanoclustern auf nicht-oxidierten SWNT.<sup>[55]</sup> Die SWNT sind durch Aceton, das über eine schwache hydrophobe Wechselwirkung (ca. 0,1 eV) gebunden ist, aktiviert. Die Gold-Cluster werden von Octanthiol (OT) als selbstorganisiertem Monolayer (Self-Assembled Monolayer; SAM) überkappt. Die Alkylketten des OT binden dann ebenfalls über hydrophobe Wechselwirkung an die Aceton-aktivierte Oberfläche des SWNT (s. Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.8.** (A) Nicht maßstabsgetreue Darstellung der OT-überkappten Gold-Cluster ( $\varnothing$  1-3 nm) auf der Aceton-aktivierten Oberfläche des SWNT. Die gestrichelten Linien der C-O-Bindung deuten die nicht-kovalente Bindung an. (B) TEM-Aufnahme eines SWNT mit fixierten Gold-Clustern auf der Seitenwand.<sup>[55]</sup>

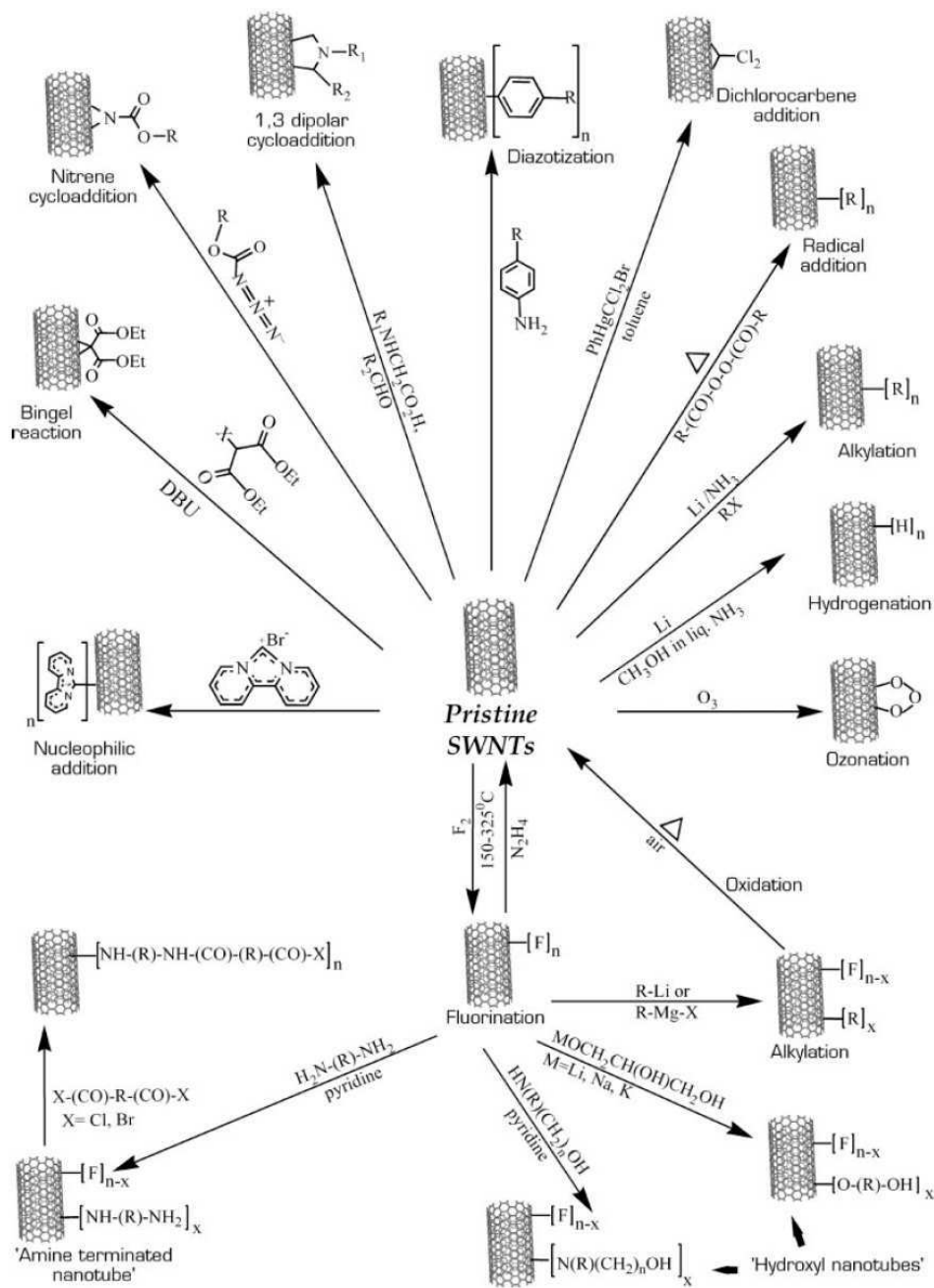
Die kovalente Funktionalisierung ist eine Funktionalisierung der Seitenwand durch kovalente Bindung. Sie geht einher mit dem Verlust der Aromatizität des konjugierten Systems der äußersten Seitenwand des Kohlenstoffnanoröhrchens. Aufgrund dessen sind reaktive Reagenzien nötig. 1998 behandelten *Margrave et al.* SWNT mit elementarem Fluor.<sup>[56]</sup> Die SWNT können bei bis zu 325 °C fluoriniert werden. Die Entfernung der Fluorgruppen kann mithilfe von Hydrazin erfolgen. REM-Aufnahmen von fluorinierten Nanoröhrchen zeigen, dass sich die Fluoratome in breiten Bändern orthogonal zur Längsachse der Nanoröhrchen anordnen. Berechnungen lassen vermuten, dass ein Fluoratom bevorzugt in direkter Nachbarschaft zu einem bereits gebundenen Fluoratom bindet. Die dadurch entstehende Torsionsspannung schwächt die C-F-Bindung und macht sie so zu einem attraktiven Ausgangspunkt für weitere Reaktionen. Die Fluorchemie der Kohlenstoffnanoröhrchen hat sich vielfältig entwickelt (s. Abbildung 3.9): Fluorinierte Kohlenstoffnanoröhrchen lassen sich mit Grignardreagenzien oder Alkyl-Lithiumverbindungen alkylieren. Durch Oxidation an Luft können die Alkylgruppen abgespalten werden. Mit terminalen Aminen bzw. Diaminen  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) und Pyridin als Base erfolgt die Reaktion zu Aminoalkyl-funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen. Bei längeren Kohlenstoffketten, wie  $n = 6$ , können die Nanoröhrchen so kovalent verlinkt werden. Die Aminoalkyl-Nanoröhrchen können auch mit Adipoylchlorid zum Säureamid reagieren. Auf diese Weise könnte ein neuartiges „Nylontube“-Material dargestellt werden. Es wurden mittlerweile viele weitere Möglichkeiten der kovalenten Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen entwickelt. Abbildung 3.9 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Reaktionen: Die Ozonolyse verläuft über eine 1,3-dipolare Cycloaddition. Die Reaktionen an der Seitenwand haben den Vorteil, dass funktionelle Gruppen direkt an das konjugierte  $\pi$ -System gebunden und somit

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

---

mechanische und elektrische Eigenschaften beeinflusst werden können. Der Grad der Funktionalisierung liegt bei dem derzeitigen Stand der Technik bei bis zu ca. 10% der Kohlenstoffatome. Die Diazotierung mit *iso*-Amylnitrat und Anilinderivaten wurde zuerst elektrochemisch, heute thermisch unter Rückfluss durchgeführt. Mit einer lösungsmittelfreien Variante kann eine Funktionalisierung bis zu 12 % erreicht werden. Die Diazotierung ist ein repräsentatives Beispiel für die Abhängigkeit der Reaktion vom Typ des Nanoröhrchens: Der Übergangszustand der Reaktion wird durch Elektronentransfer vom Nanoröhrchen bestimmt. Je höher also die Zustandsdichte um das Fermi-Niveau (s. Kapitel 2.3) bzw. je dichter die DOS um das Fermi-Niveau liegen, umso günstiger ist dies für die Reaktion. Metallische SWNT sind deshalb im Allgemeinen reaktiver als halbleitende. Als weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung haben sich u. a. die [2+1]-Cycloaddition von Nitrenen, die Cyclopropanierung mit einer Bingel-Reaktion, die nucleophile Addition von Carbenen oder die 1,3-dipolare Cycloaddition von Azomethinyliden bewährt. Diese werden aus einem Aldehyd und einer  $\alpha$ -Aminosäure dargestellt und eignen sich gut zur kovalenten Bindung von Peptiden an Nanoröhrchen.<sup>[57-60]</sup>

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

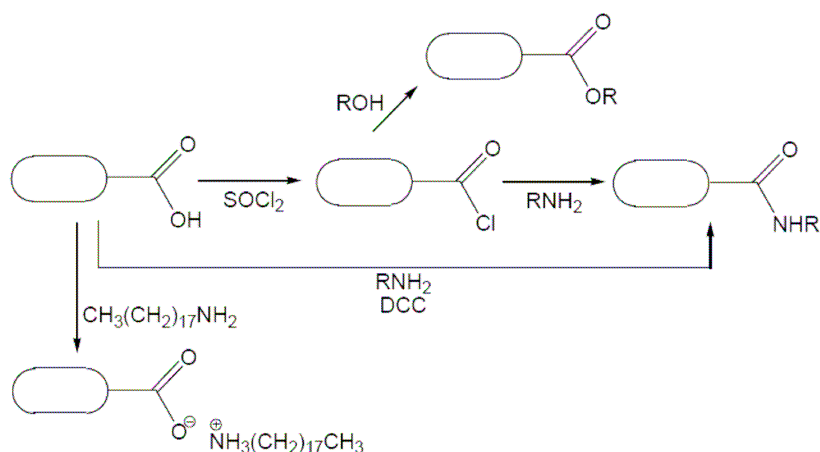


**Abbildung 3.9.** Auswahl von Reaktionen zur kovalenten Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[57]</sup>

Die Defekt-Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren nutzt die bereits erwähnte erhöhte Reaktivität von Defektstellen (s. Kapitel 2.2). Die Nanoröhren werden üblicherweise in heißer, konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure carboxyliert. Dies geschieht oft schon im Rahmen der oxidativen Aufarbeitung. Die Carboxylgruppen stellen eine nützliche Ausgangsposition für weitere Reaktionen dar. Verglichen mit den Möglichkeiten der kovalenten Funktionalisierung nicht-carboxylierter Nanoröhren, werden hier die mechanischen und elektronischen

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

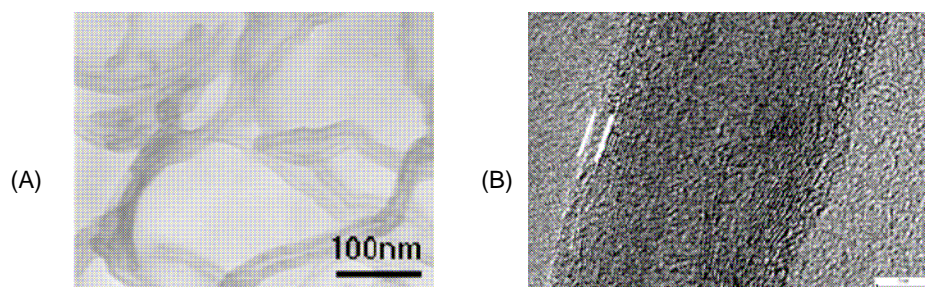
Eigenschaften nur wenig modifiziert. Mit Thionylchlorid reagieren die Carboxylgruppen zum Säurechlorid und werden so aktiviert. Anschließend können die Säurechloridgruppen mit Alkoholen zu Estern und primären oder sekundären Aminen zu Säureamiden umgesetzt werden (s. Abbildung 3.10). Die Umsetzung zum Amid kann auch direkt mit DCC und Amin erfolgen.<sup>[61-63]</sup> Die Bindung kann auch ionisch sein (s. Abbildung 3.10). Diese zwitterionische Funktionalisierung hat den Vorteil, dass die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln verbessert wird und außerdem das Kation leicht auszutauschen ist. Dieses Verfahren ist sehr kostengünstig.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 3.10.** Derivatisierung der Carboxylgruppen an Kohlenstoffnanoröhrchen.

Die Pfropfpolymerisation (polymer graft) durch eine *in situ*-Polymerisation stellt eine besonders einfache und praktische Art der Funktionalisierung dar: Eine polymerisierbare Substanz wird in Gegenwart von Kohlenstoffnanoröhrchen zur Polymerisation angeregt und lagert sich hierbei an die Kohlenstoffnanoröhrchen an. Die Kohlenstoffnanoröhrchen können evtl. zuvor schon kovalent funktionalisiert worden sein, um ein gezieltes „Anwachsen“ des Polymers zu bewirken.<sup>[65-67]</sup> Abbildung 3.11 zeigt MWNT nach einer durch Röntgenstrahlung angeregten *in situ*-Polymerisation von Styrol.<sup>[68]</sup>



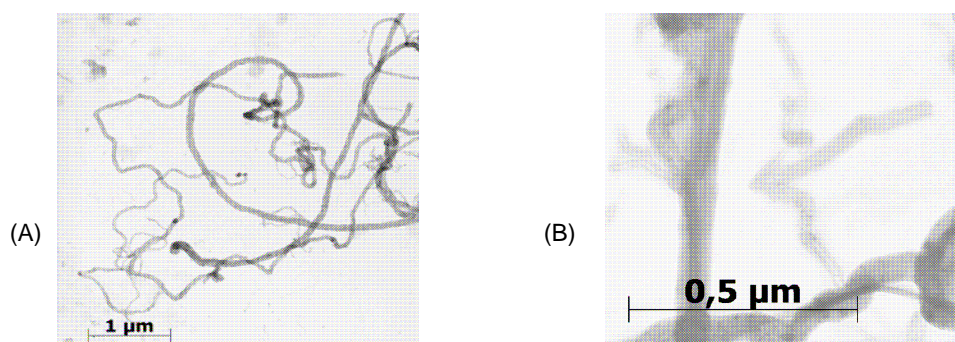


**Abbildung 3.11.** TEM- und HRTEM-Aufnahmen von MWNT nach einer durch Röntgenstrahlung angeregten *in situ*-Polymerisation von Styrol für 48 Stunden (Maßstab in (B): 5 nm).<sup>[68]</sup>

### 3.2 Metall-haltige Kohlenstoffnanoröhrchen

Die Herstellung von Metall-haltigen, also endohedral funktionalisierten MWNTs musste in dieser Arbeit in einem ausreichend großen Maßstab erfolgen, um genug Substanz für Spinnversuche zur Verfügung zu haben. Die Funktionalisierung beinhaltete zwei Stufen: Die oxidative Öffnung der MWNT und das anschließende Einbringen des Metalls. Es wurden die MWNTs *L.MWNT1030*<sup>®</sup> der Firma NTP eingesetzt.

Die oxidative Öffnung der Enden erfolgte durch Behandlung der MWNTs mit 65%iger Salpetersäure: Die MWNTs wurden fünf Stunden unter Rückfluss bei 120 °C gerührt, anschließend abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Abbildung 3.12 zeigt MWNTs vor und nach der Oxidation mit geöffneten Enden.



**Abbildung 3.12.** TEM-Aufnahme un behandelter (A) und oxidierter (geöffneter) MWNTs (B). (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>)

Durch Oxidation geöffnete MWNTs verhielten sich in den Lösungsversuchen identisch wie nicht-oxidierte MWNTs (s. Tabelle 3.1). Dies war ein Hinweis darauf,

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

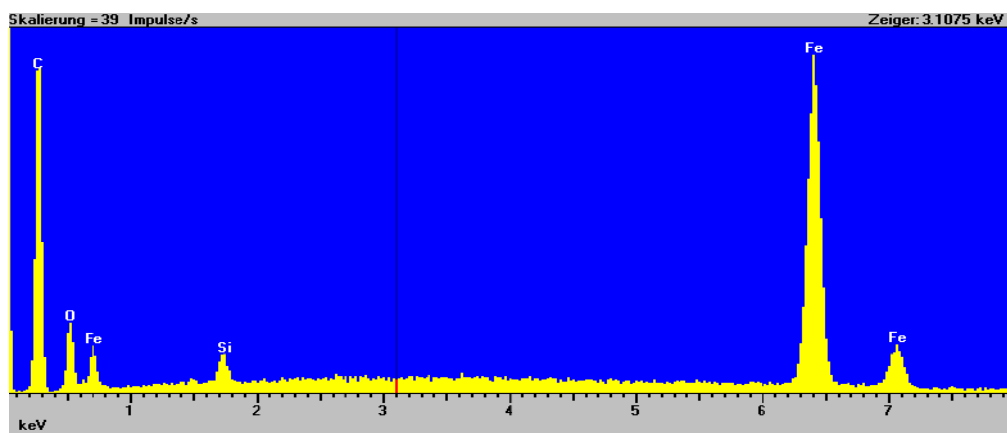
dass die MWNT schon durch den Reinigungsprozess bei der Herstellung zumindest teilweise oxidiert vorlagen.

**Tabelle 3.1.** Vergleich der Löslichkeiten der MWNTs bzw. oxidierten MWNTs(L.MWNT1030®). Unbehandelte und oxidierte MWNT verhielten sich identisch.

MWNT / MWNT ox.	
<b>DMF</b>	feine Dispersion
<b>Isopropanol</b>	Bodensatz, aufgeschwemmt
<b>Toluol</b>	Bodensatz, wenig aufgeschwemmt

Als Metall wurde zunächst Eisen gewählt. Eisen besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit ( $10,02 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ ).

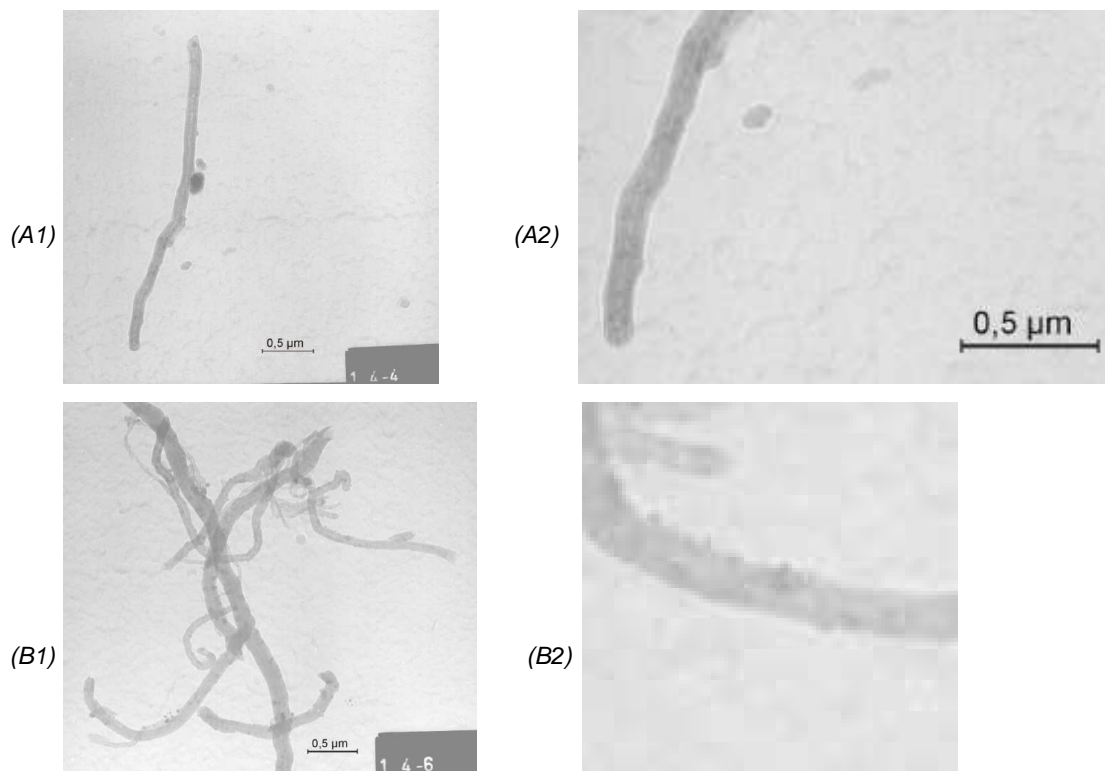
Das Einbringen des Metalls erfolgte nasschemisch. Die geöffneten MWNTs wurden in einer Eisen(III)nitrat-Lösung dispergiert, und anschließend durch Abkühlen des Reaktionsgefäßes die Bildung von Eisen(III)nitrat-Kristallen angeregt. Die MWNTs können hierbei als Kristallisationskeime fungieren. Anschließend wurde abfiltriert und die MWNTs getrocknet. Die Calcinierung zum Eisenoxid erfolgte bei 450 °C unter Argon. Der letzte Schritt war die Reduktion zu elementarem Eisen durch Wasserstoff (Formiergas  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 95 : 5$ ) bei 500 °C. Mithilfe von EDX wurde der Eisengehalt der Kohlenstoffnanoröhrchen bestätigt (s. Abbildung 3.13). Die Massenzunahme durch das Einbringen des Eisens betrug 10 Gew.-%.



**Abbildung 3.13.** EDX-Aufnahme von Eisen-haltigen MWNTs.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

Um sehen zu können, ob sich das Eisen tatsächlich im Inneren der Kohlenstoffnanoröhrchen befand, wurden TEM-Aufnahmen der Eisen-haltigen MWNTs betrachtet (s. Abbildung 3.14). Diese zeigten, dass das Eisen sowohl im Inneren als auch an der Außenseite der MWNTs angelagert war.



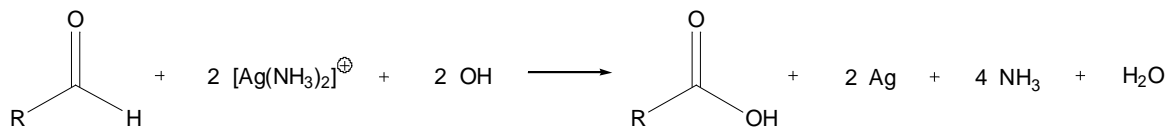
**Abbildung 3.14.** TEM-Aufnahmen Eisen-haltiger MWNTs (L.MWNT1030<sup>®</sup>). Die Eisenpartikel sind sowohl im Inneren als auch an der Außenseite lokalisiert. ((A2) bzw. (B2) stellen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt aus (A1) bzw. (B1) dar).

Des weiteren wurden zwei Methoden zur Darstellung Silber-haltiger MWNTs getestet: Die Tollens-Reaktion und der nasschemische Weg über das Metallnitrat analog zu dem oben für Eisen beschriebenen.

Bei der auch als „Silberspiegel-Probe“ bekannten Tollens-Reaktion wird elementares Silber aus dem Silber(I)diamin-Komplex in wässrigem Medium abgeschieden (s. Abbildung 3.15). Diese Reaktion wurde vor dem Hintergrund gewählt, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen als Kristallisationskeime für das Silber dienen und sowohl außen als auch im Innenraum (nach vorheriger Oxidation) mit Silber beschichtet werden könnten. Für eine reine Beschichtung der Außenwand könnte der Schritt der Öffnung der Kohlenstoffnanoröhrchen auf diesem Weg sogar entfallen. Zudem ist das Verfahren apparativ wenig aufwendig. Die Reaktion wurde in Anwesenheit der

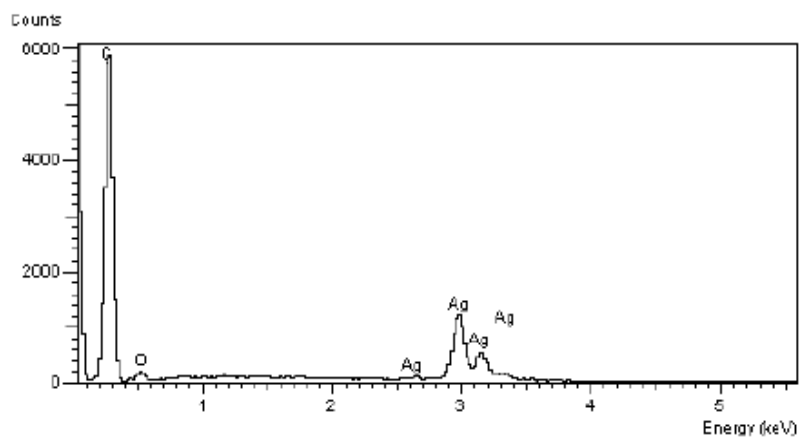
### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

Kohlenstoffnanoröhrchen unter gleichzeitigem Dispergieren im Ultraschallbad durchgeführt.



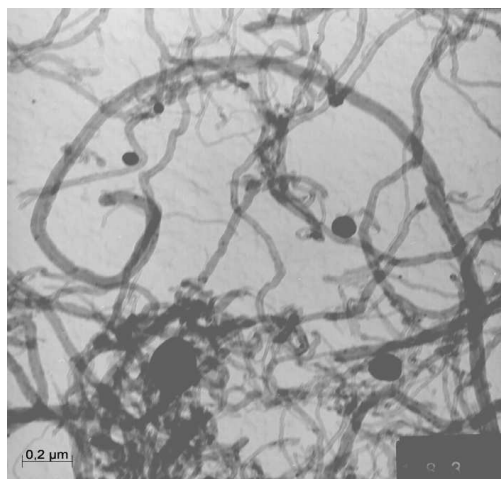
**Abbildung 3.15.** Abscheidung von elementarem Silber (Tollens-Reaktion). Das Silber-Kation liegt in Form des Diamin-Komplexes vor und wird reduziert. Als Reduktionsmittel dienen reduzierende Zucker wie Glucose welche zur entsprechenden Carbonsäure oxidiert werden.

Die nach der Reaktion erhaltenen Kohlenstoffnanoröhrchen zeigten einen Silberfarbenen Glanz und mit EDX konnte Silber nachgewiesen werden (s. Abbildung 3.16). Die Massenzunahme betrug 90 Gew.-% bzgl. der eingesetzten MWNTs.



**Abbildung 3.16.** EDX-Spektrum der Kohlenstoffnanoröhrchen nach der Tollens – Reaktion.

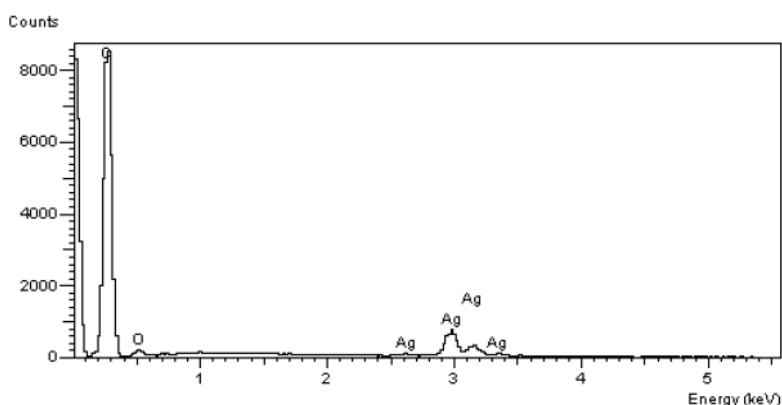
TEM-Aufnahmen zeigten jedoch, dass sich das Silber nicht an den Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden hatte, sondern getrennt vorlag (s. Abbildung 3.17).



**Abbildung 3.17.** TEM-Aufnahme der Kohlenstoffnanoröhren nach der Tollens-Reaktion. Das Silber kristallisierte nicht an den Wänden der Kohlenstoffnanoröhren aus sondern separat.

Deshalb eignet sich diese Methode nicht zum Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren in Spinnlösungen und wurde nicht weiter verfolgt.

Eine weiterer Ansatz bestand darin, die zuvor geöffneten (oxidierten) Kohlenstoffnanoröhren auf nasschemischem Weg zu befüllen. Analog zu dem Füllen mit Eisen wurden die geöffneten MWNT in einer wässrigen Silbernitrat-Lösung dispergiert und der Innenraum über den Kapillareffekt mit Lösung gefüllt. Das Gemisch wurde abgekühlt, in der Kälte abfiltriert, getrocknet und das Silbernitrat bei 600 °C unter Schutzgas zu elementarem Silber reduziert. Die Massenzunahme betrug 55 Gew.-% bzgl. der eingesetzten Kohlenstoffnanoröhren. Abbildung 3.18 zeigt das EDX-Spektrum der erhaltenen Kohlenstoffnanoröhren.

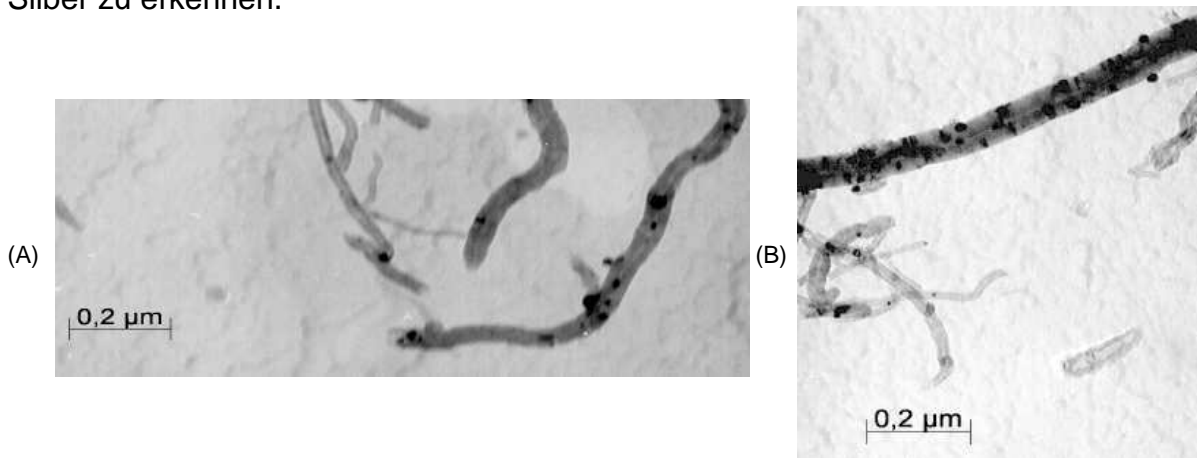


**Abbildung 3.18.** EDX-Spektrum der Kohlenstoffnanoröhren nach dem Befüllen mit Silbernitrat-Lösung und Reduktion des Silbernitrats.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

---

TEM-Aufnahmen (s. Abbildung 3.19) zeigten, dass elementares Silber im Innenraum der Kohlenstoffnanoröhrchen eingelagert worden war. Auch an der Außenwand ist Silber zu erkennen.



**Abbildung 3.19.** TEM-Aufnahme der Kohlenstoffnanoröhrchen nach dem Befüllen mit Silbernitrat-Lösung und anschließender Reduktion zu elementarem Silber. Deutlich ist das Silber im Innenraum (A) und an der Außenwand (B) zu erkennen.

Diese Methode zur Darstellung Silber-haltiger Kohlenstoffnanoröhrchen (Abkürzung: MWNT(Ag)) wurde im folgenden für alle Untersuchungen angewandt.

Der Durchmesser der Silberpartikel an und in den MWNTs konnte mithilfe von TEM ermittelt werden; dieser lag bei ca. 20 nm bei *L.MWNT1030*<sup>®</sup>.

Um später den Einfluss von Länge und Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen untersuchen zu können, wurden verschiedene Silber-haltige Kohlenstoffnanoröhrchen dargestellt. Zusätzlich wurden zwei weitere Kohlenstoffpartikel, Carbon Cones und Carbon Nanofibers (CNF), mit Silber versehen, um vergleichen zu können, inwiefern die Ergebnisse der Versilberung von Kohlenstoffnanoröhrchen auf andere Kohlenstoffmodifikationen übertragen werden können. Die Carbon Cones und Carbon Nanofibers wurden nicht oxidativ behandelt, sondern das Silber ausschließlich an der Oberfläche angelagert. Bei diesen beiden Kohlenstoffmodifikationen konnte eine Massenzunahme von 23 bzw. 25 Gew.-% durch angelagertes Silber festgestellt werden. Tabelle 3.2 fasst die Daten zusammen. Die Charakterisierung erfolgte jeweils durch EDX und TEM-Aufnahmen.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

**Tabelle 3.2.** Länge und Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen sowie Massenzunahme durch das Silber.

CNT	Länge [ $\mu\text{m}$ ]	Durchmesser [nm]	Massenzunahme durch Ag [Gew.-%]
<i>L.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP) (Stand.)	5-15 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	<b>55</b>
<i>S.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	<b>43</b>
<i>S.MWNT2040</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	20-40 <sup>a</sup>	<b>49</b>
<i>S.MWNT4060</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	40-60 <sup>a</sup>	<b>79</b>
<i>S.MWNT60100</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	60-100 <sup>a</sup>	<b>60</b>
<i>baytubes</i> <sup>®</sup> (Bayer, MWNT)	1-10 <sup>a</sup>	13-16 <sup>a</sup>	<b>69</b>
DWNT ( <i>nanocyl</i> )	4-5 <sup>b</sup>	150-250 <sup>b</sup>	<b>5</b>
SWNT ( <i>iljincnt</i> )	3-6 <sup>b</sup>	70-150 <sup>b</sup>	<b>1</b>
-----			
CNF (ENF 100AA HTE ; <i>electrovac AG</i> )	3-25 <sup>b</sup>	60-200 <sup>b</sup>	<b>25</b>
Carbon Cones	6-9 (Höhe) <sup>b</sup>	900-2600 <sup>b</sup>	<b>23</b>

<sup>a</sup> Angaben laut Hersteller <sup>b</sup> Ermittelt durch TEM

### 3.3 Kohlenstoffnanoröhrchen/Polystyrol-Komposits

Wie bereits erwähnt, ist das Unterbinden der Agglomeration von CNT in einem Matrixpolymer ein wichtiger Punkt bei der Einarbeitung von CNT in synthetische Fasern. Da dieses Problem auch beim Schmelzspinnen auftritt, sollten MWNTs so funktionalisiert werden, dass die Agglomeration verhindert werden könnte und die Art der Funktionalisierung für einen anschließenden Schmelzspinnprozess geeignet wäre. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Funktionalisierung in Form einer Pfropfpolymerisation von Polystyrol an die MWNTs. Die Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen mit Polystyrol musste verschiedenen Ansprüchen genügen: Eine einfache Durchführung war von Bedeutung, um später ein Upscaling auf industriellen Maßstab zu erlauben. Dies beinhaltet u.a. auch eine wenig aufwendige Aufarbeitung. Des weiteren dürften keine hitzeempfindlichen, leichtflüchtigen Reagenzien enthalten sein, da sonst bei einem anschließenden Schmelzspinnprozess in einer Polymermatrix eine Zersetzung stattfände.

Die Pfropfpolymerisation erfolgte durch eine *in situ*-Polymerisation von Styrol in Anwesenheit der Kohlenstoffnanoröhrchen bei gleichzeitigem Dispergieren im Ultraschallbad. Es wurden Versuche mit MWNTs *baytubes*<sup>®</sup> und *L.MWNT1030*<sup>®</sup>

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

---

durchgeführt. Die Polymerisation von Styrol erfolgte radikalisch mit AIBN als Radikalstarter. Die Polymerisation wurde nach vier Stunden abgebrochen.

Zuerst wurden MWNT/Polymer-Komposits dargestellt, bei denen die Zusammensetzung zu Anfang der Reaktion 5 Gew.-% MWNTs und 95 Gew.-% Styrol war. Es konnte so ein erstes MWNT/PS-Komposit (40 Gew.-% MWNT) erhalten werden. Durch Lösungsversuche wurde überprüft, ob es sich um die Bildung eines Komposits handelte, also ob sich Bindungen zwischen den MWNTs und dem Polymer gebildet hatten. Die zu lösende bzw. zu dispergierende Substanz wurde in das jeweilige Lösungsmittel gegeben, eine Stunde im Ultraschallbad bei Raumtemperatur dispergiert und anschließend über Nacht stehen gelassen. Tabelle 3.3 zeigt die Auswertung der Lösungsversuche in den Lösungsmitteln DMF, Toluol und Isopropanol. Da sich die Ergebnisse der Lösungsversuche für *baytubes*<sup>®</sup> und *L.MWNT1030*<sup>®</sup> qualitativ nicht unterschieden, wurden sie in derselben Tabelle aufgeführt. Die Substanzen bzw. Komposite unterschieden sich im Verhalten deutlich von den reinen Kohlenstoffnanoröhrchen. Auch die Bodensätze die bei den Lösungsversuchen z. T. zu sehen waren, verhielten sich nicht wie die MWNTs selbst (vgl. Tabelle 3.3). Dies ist als erster Hinweis für die Bildung von Komposits zu deuten, bzw. dass während der Polymerisation Bindungen zwischen Polymer und der äußeren Schicht der MWNTs gebildet wurden.

Auffällig war auch, dass sich die beiden eingesetzten Produkte von MWNTs (*L.MWNT1030*<sup>®</sup> und *baytubes*<sup>®</sup>) in ihrem Lösungsverhalten qualitativ nicht zu unterscheiden swaren. Diese Reproduzierbarkeit unterstützte die Ergebnisse zusätzlich, da es sich offensichtlich bei der Bildung der Komposits nicht um eine spezifische Eigenschaft eines einzelnen Produkts von Kohlenstoffnanoröhrchens handelt.

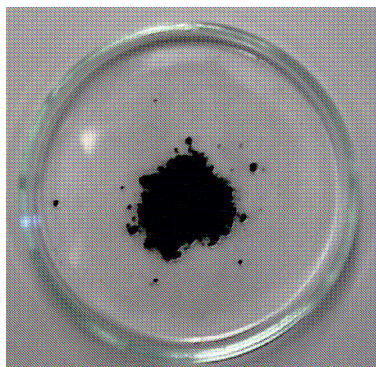


### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

**Tabelle 3.3.** Vergleich der Löslichkeiten der MWNT (*baytubes*<sup>®</sup> und *L.MWNT1030*<sup>®</sup>) und deren Komposits mit Polystyrol.

	MWNT	PS / MWNT
<b>DMF</b>	feine Dispersion	feine Dispersion
<b>Isopropanol</b>	Bodensatz, aufgeschwemmt	Bodensatz, nicht aufgeschwemmt
<b>Toluol</b>	Bodensatz, wenig aufgeschwemmt	Bodensatz, sehr wenig aufgeschwemmt

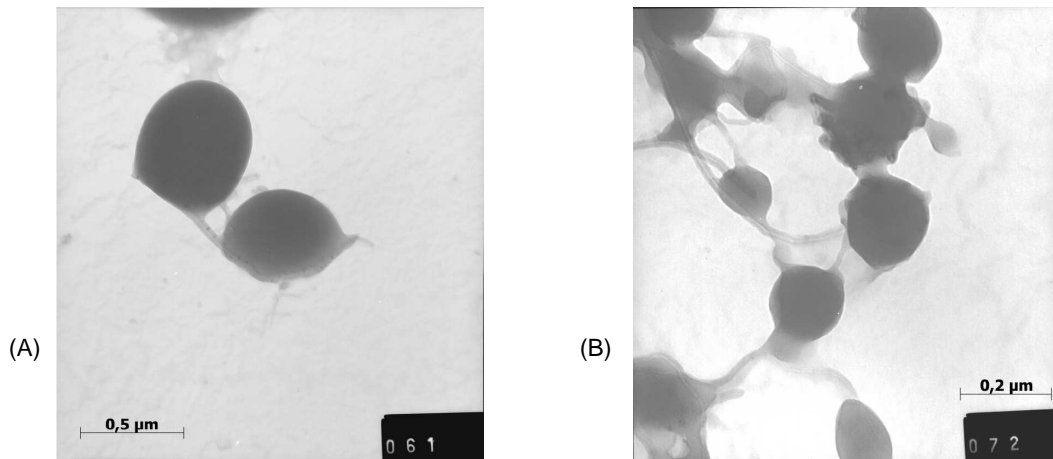
Die MWNT/PS-Komposits wirkten makroskopisch betrachtet homogen. Abbildung 3.20 zeigt exemplarisch eine Photographie des *L.MWNT1030*<sup>®</sup>/PS-Komposits (40 Gew.-% MWNT).



**Abbildung 3.20.** Photographie eines MWNT/PS-Komposits (40 Gew.-% *L.MWNT1030*<sup>®</sup>).

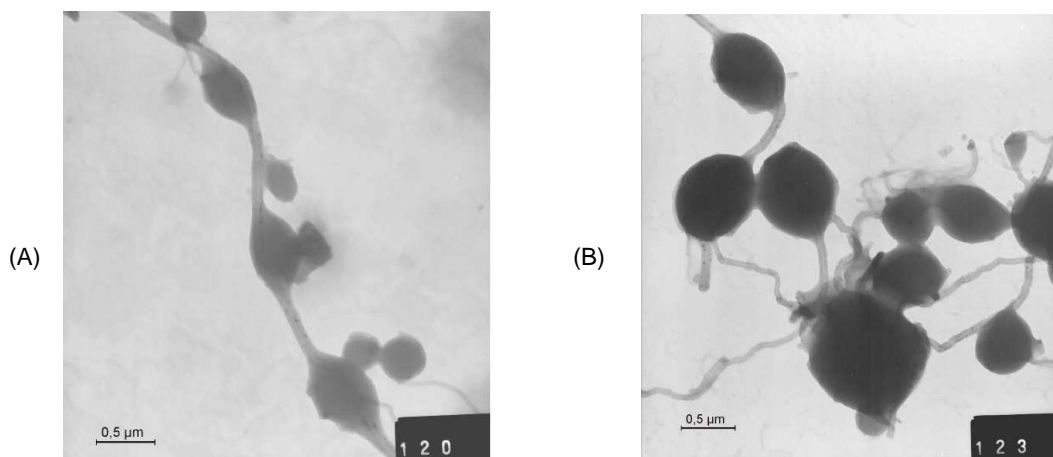
Es wurden TEM-Aufnahmen von den MWNT/PS-Komposits gemacht, um die Separierung der einzelnen MWNTs und den Grad der Benetzung durch das Polymer zu sehen. Abbildung 3.21 zeigt die MWNT/PS-Komposits von *L.MWNT1030*<sup>®</sup> und *baytubes*<sup>®</sup>. Die Aufnahmen erfolgten von einer Dispersion der jeweiligen Substanz in DMF. Bei Betrachtung der Komposits fällt auf, dass die MWNTs zwar separat vorliegen, jedoch nicht vollständig vom Polymer benetzt sind. Es sind die für Polystyrol charakteristischen kugelförmigen Bereiche zu sehen. Auch hier ist zu erkennen, dass sich die beiden Produkte *L.MWNT1030*<sup>®</sup> und *baytubes*<sup>®</sup> in ihrem Verhalten nicht unterscheiden. Wesentlich war jedoch, dass das Polystyrol direkt an den MWNTs haftete und diese so funktionalisiert worden waren.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs



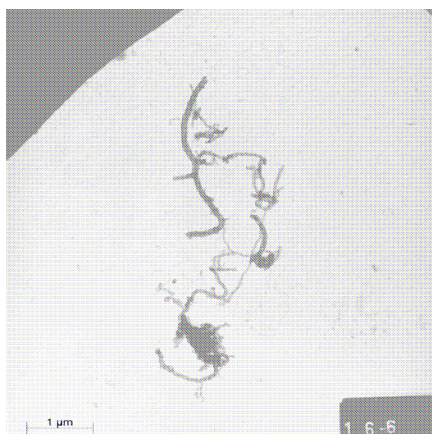
**Abbildung 3.21.** MWNT/PS-Komposits von (A) *L.MWNT1030*<sup>®</sup> und (B) *baytubes*<sup>®</sup>, die jeweils 40 Gew.-% MWNT enthalten.

Durch Variation des Verhältnisses von MWNT zu Styrol konnten MWNT/PS-Komposits mit 50 und 62 Gew.-% MWNT erhalten werden (s. Abbildung 3.22). Mit steigendem MWNT-Gehalt wurden die Komposits zunehmend spröde. Die MWNTs wurden in jedem Fall separiert und das Polystyrol haftete an der Außenwand der MWNTs.



**Abbildung 3.22.** MWNT/PS-Komposits (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>): (A) 50 Gew.-% MWNT, (B) 62 Gew.-% MWNT.

Aus Eisen-haltigen MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>, s. Kapitel 3.2) konnte nach demselben Verfahren ein MWNT(Fe)/PS-Komposit erhalten werden (50 Gew.-% bezogen auf reine MWNT). Abbildung 3.23 zeigt eine TEM-Aufnahme dieses MWNT(Fe)/PS-Komposits. Hier war die Separation weniger gegeben als bei den Kompositen der unbehandelten Kohlenstoffnanoröhrchen.



**Abbildung 3.23.** TEM-Aufnahme eines MWNT(Fe)/PS-Komposits (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>; 5 Gew.-% bzgl. reiner MWNT).

#### 3.4 Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyacrylnitril-Komposits

An die Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen mit Polyacrylnitril wurde ebenfalls mehrere Ansprüche gestellt: Auch hier war eine unkomplizierte Prozessführung von Bedeutung, um später ein Upscaling auf industriellen Maßstab zu ermöglichen. Des weiteren mussten die Komposite gegen Lösungsmitteln über einige Zeit beständig sein, um Spinnlösungen für Nassspinnprozesse herstellen zu können. Bei zu hoher Löslichkeit wäre das Komposit sonst zerstört bevor die Dispergierung erfolgt wäre.

Auch in diesem Fall war die Funktionalisierung durch eine *in situ*-Polymerisation in Anwesenheit der Kohlenstoffnanoröhrchen bei gleichzeitigem Dispergieren im Ultraschallbad die Methode der Wahl. Es wurden wieder die MWNTs *baytubes*<sup>®</sup> und *L.MWNT1030*<sup>®</sup> eingesetzt. Es wurde eine Redox-Polymerisation von Acrylnitril im wässrigen, sauren Milieu mit dem Redox-System Eisen(II)-chlorid, Kaliumperoxodisulfat und Natriummetabisulfit durchgeführt. Die Polymerisation wurde jeweils nach zwei Stunden abgebrochen.

Zuerst wurden MWNT/PAN-Komposits dargestellt, bei denen die Zusammensetzung zu Anfang der Reaktion 5 Gew.-% MWNT und 95 Gew.-% Acrylnitril war. Es konnten

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

so ein MWNT/PAN-Komposit (5 Gew.-% MWNT) erhalten werden. Wieder wurde durch Lösungsversuche überprüft, ob es sich um die Bildung eines Komposits handelte, also ob sich Bindungen zwischen den MWNTs und dem Polymer gebildet hatten. Die Versuche wurden analog zu denen in Kapitel 3.3 beschriebenen durchgeführt. Tabelle 3.4 fasst die Ergebnisse zusammen. Die erhaltenen Substanzen zeigten unterschiedliche Löslichkeiten bzw. unterschieden sich im Verhalten deutlich von den reinen Kohlenstoffnanoröhrchen. Hier schien es sich ebenfalls um die Bildung von Kompositen zu handeln. Die beiden eingesetzten Produkte (*L.MWNT1030*<sup>®</sup> und *baytubes*<sup>®</sup>) ließen sich in ihrem Lösungsverhalten qualitativ nicht unterscheiden.

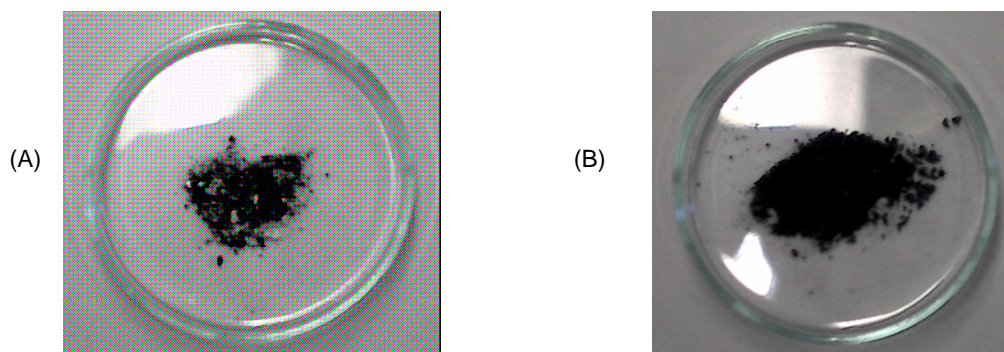
**Tabelle 3.4.** Vergleich der Löslichkeiten der MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>) und deren Komposits.

	MWNT	PAN / MWNT
<b>DMF</b>	feine Dispersion	Bodensatz, wenig aufgeschwemmt; überstehende Lösung dunkelgrau
<b>Isopropanol</b>	Bodensatz, aufgeschwemmt	Bodensatz, sehr wenig aufgeschwemmt
<b>Toluol</b>	Bodensatz, wenig aufgeschwemmt	Bodensatz, sehr wenig aufgeschwemmt

Auch die MWNT/PAN-Komposite wurden eingehender untersucht. Hier trat das Problem auf, dass die Komposits auf makroskopischer Ebene nicht homogen waren, vielmehr waren „Inseln“ von Kohlenstoffnanoröhrchen zu erkennen (s. Abbildung 3.24(A)). Da die *in situ*-Polymerisation von Acrylnitril in wässrigem Medium stattfand, war zu vermuten, dass das Ultraschallbad nicht ausreichte um die Kohlenstoffnanoröhrchen im gesamten Volumen der Acrylnitril/Wasser-Mischung zu dispergieren. Daher wurde in im folgenden Versuch zusätzlich zum Ultraschallbad ein Rührgerät eingesetzt. Dieser konnte die Kohlenstoffnanoröhrchen grob über das gesamte Volumen verteilen, mithilfe der Ultraschallwellen konnten sie dann homogen dispergiert werden. Es konnte ein homogenes Komposit erhalten werden (s. Abbildung 3.24(B)).

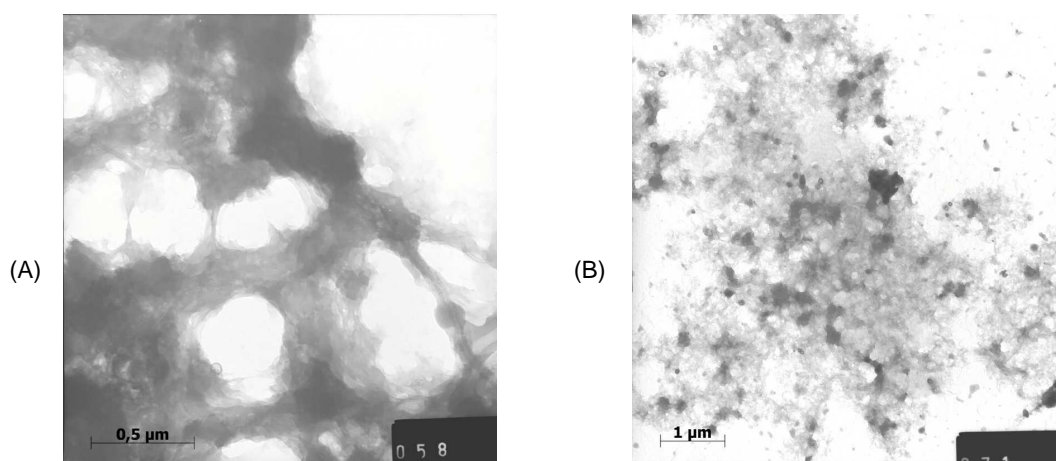
### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

---



**Abbildung 3.24.** Fotografie von MWNT/PAN-Komposits (L.MWNT1030<sup>®</sup>, 5 Gew.-%). (A) aus Synthese mit Ultraschallbad, (B) mit Ultraschallbad und Rührgerät.

TEM-Aufnahmen der MWNT/PAN-Komposits zeigten, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen von dem Polyacrylnitril gleichmäßig umhüllt und so voneinander separiert worden waren (s. Abbildung 3.25). Das PAN war an die MWNTs aufgepfropft, die MWNTs also in der gewünschten Weise funktionalisiert worden.

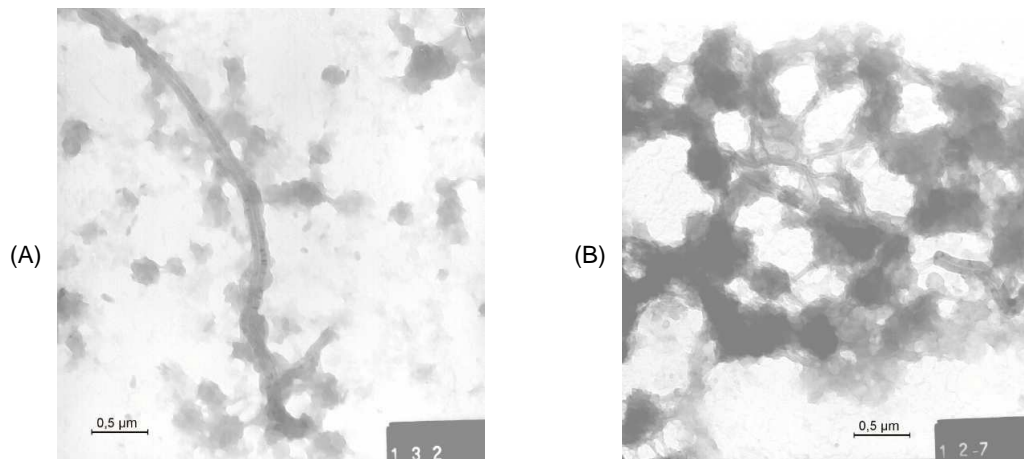


**Abbildung 3.25.** MWNT/PAN-Komposits von (A) L.MWNT1030<sup>®</sup> und (B) baytubes<sup>®</sup>, die jeweils 5 Gew.-% MWNT enthalten.

Durch Variation des Verhältnisses von MWNTs zu Acrylnitril konnten MWNT/PAN-Komposits mit 7 und 10 Gew.-% MWNT erhalten werden (s. Abbildung 3.26). Mit steigendem MWNT-Gehalt wurden die MWNT/PAN-Komposits analog zu den MWNT/PS-Kompositen zunehmend spröde; die Kohlenstoffnanoröhrchen wurden aber auch dann separiert und großflächig von Polyacrylnitril benetzt.

### 3 Darstellung funktionalisierter und Metall-haltiger CNTs

---



**Abbildung 3.26.** MWNT/PAN – Komposit (L.MWNT1030<sup>®</sup>): (A) 7 Gew.-% MWNT, (B) 62 Gew.-% MWNT.

Ein wichtiger Punkt der Funktionalisierung war die Beständigkeit der funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen über einen längeren Zeitraum. Die TEM-Aufnahmen der Abbildung 3.26 wurden aufgenommen, nachdem das Komposit drei Monate in DMF gelegen hatte. Die Tatsache, dass sich die Komposite zwar in DMF dispergieren lassen, aber das jeweilige Polymer auch in DMF an die MWNTs haftet, spricht dafür, dass zwischen Polymer und der äußeren Schicht der MWNTs Bindungen geknüpft wurden. Damit wäre eine wichtige Forderung im Hinblick auf eine permanente Funktionalisierung erfüllt: Das Polymer sollte nicht Lösung gehen und die „nackten“ MWNT zurücklassen. Diese könnten dann agglomerieren, was z. B. die Verarbeitung zu einer homogenen Spinnlösung verhindern würde.

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass Silber-haltige MWNTs über das Einbringen einer Lösung von Silbernitrat und anschließender Reduktion hergestellt werden konnten.

MWNTs konnten über eine Propfpolymerisation funktionalisiert werden. Dies geschah durch die *in situ*-Polymerisation von Styrol bzw. Acrylnitril. Es konnten MWNT/PS- bzw. MWNT/PAN-Komposite erhalten werden, bei denen das Polymer direkt an den MWNT haftete.

## **4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen/Polymer-Komposits**

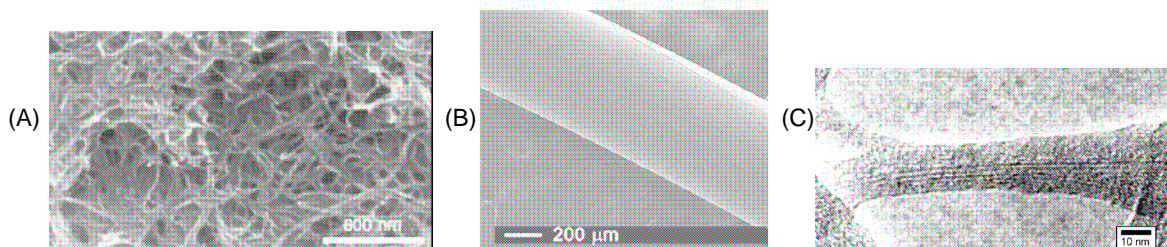
Die in Kapitel 3.3 und 3.4 beschriebenen MWNT/Polymer-Komposits, die hergestellt worden waren, um die MWNTs auf möglichst einfache Weise in großen Mengen funktionalisieren zu können, wurden in einem Matrixpolymer zu Fasern versponnen.

### **4.1 Kohlenstoffnanoröhrchen in Fasern aus Thermoplasten**

Um sich CNTs bzw. ihre Eigenschaften zunutze machen zu können, sollten diese in einer einfach zu handhabenden Form vorliegen. Das Spektrum der Eigenschaften von Polymeren wiederum kann durch die Bildung eines Komposits mit CNTs wesentlich erweitert werden. Es wurden bereits viele Untersuchungen auf diesem Gebiet angestellt. Sowohl SWNTs als auch MWNTs können in Polymere eingearbeitet werden. Allgemein zeigte sich, dass die Polymermaterialien durch Hinzufügen von CNTs härter und steifer werden. Es wurden Komposits sowohl von amorphen Polymeren wie PMMA als auch von teilkristallinen wie PP synthetisiert. Für die teilkristallinen Polymere wie PP werden die Nanoröhrchen in der Literatur als Kristallisationskeime diskutiert. Dies würde in der teilkristallinen Struktur zu morphologischen Veränderungen führen und die hohe Belastbarkeit dieser Komposits erklären. Ein Großteil der Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Polymerkomposits von CNTs wurde bis zum heutigen Zeitpunkt mit Thermoplasten durchgeführt, aber auch Elastomere und Duroplaste wurden funktionalisiert.<sup>[69-71]</sup> Erfahrungsgemäß lässt sich sagen, dass die Dispersion von CNTs in Thermoplasten besser ist als in Duroplasten. Die relativ hohe eigene Viskosität der Thermoplaste hat den Vorteil, dass die CNTs, wenn sie einmal monodispers vorliegen, daran gehindert

## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

werden wieder Aggregate zu bilden. Andererseits werden so beim Rühren oder Beschallen auch große Scherkräfte auf die CNTs übertragen, so dass diese beschädigt werden können. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass CNT/Thermoplast-Komposite im Vergleich zum reinen Thermoplasten ein größeres Zugmodul besitzen. Da beobachtet wurde, dass die Versteifung in teilkristallinen Thermoplasten bei denselben Gehalten von CNTs größer zu sein scheint, werden die CNTs als Kristallisationskeime diskutiert. Außerdem wird durch die Anwesenheit von CNTs die Glasübergangstemperatur in vielen Fällen angehoben. Diese Tatsache spricht dafür, dass die Mobilität der Matrix durch die CNTs beeinflusst wird. Dieser Effekt ist bekannt für Polymere die fein verteilte Nanopartikel enthalten.<sup>[72-76]</sup> Es wurden bereits Komposite mit Thermoplasten wie Polystyrol (PS)<sup>[77]</sup>, Polyacrylnitril (PAN)<sup>[78]</sup>, Polymethylmetacrylat (PMMA)<sup>[79]</sup>, Polycarbonat (PC)<sup>[80]</sup>, Polypropylen (PP)<sup>[81]</sup> u.a. synthetisiert. Abbildung 4.1(A) zeigt eine REM-Aufnahme eines MWNT/Polystyrol-Komposits.<sup>[82]</sup> Es konnten auch Fasern aus CNT/Thermoplast-Kompositen hergestellt werden. Abbildung 4.1(B,C) zeigt beispielhaft eine SWNT/PAN-Faser (1 Gew.-% SWNT), die über das Nassspinnverfahren hergestellt wurde.<sup>[78]</sup> Eine solche Faser kann anschließend carbonisiert werden.<sup>[83]</sup>



**Abbildung 4.1.** (A) REM-Aufnahme der Oberfläche eines MWNT/PS-Komposits (30 Gew.-% MWNT).<sup>[82]</sup> (B) REM-Aufnahme<sup>[78]</sup> und (C) TEM-Aufnahme einer SWNT/PAN Faser<sup>[83]</sup> (je 1 Gew.-% SWNT).

### 4.2 Schmelzspinnen von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polystyrol-Komposits in einer Polyester-Matrix

Nachdem sich die Funktionalisierung der MWNT durch Polystyrol bewerkstelligen ließ (s. Kapitel 3.3), wurde getestet, ob diese Komposite als Additive beim Schmelzspinnen von Polyethylterephthalat-Fasern (PET-Fasern) geeignet waren. Um zu prüfen, ob die Polystyrol-funktionalisierten MWNTs einen Vorteil im



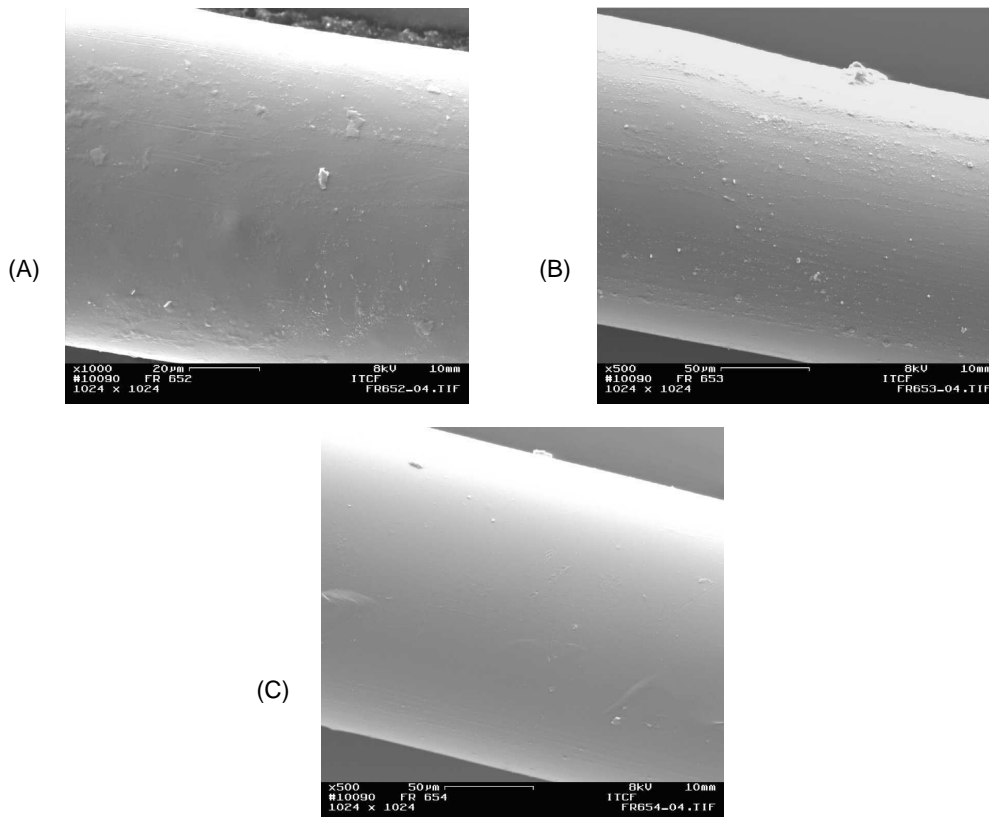
Spinnprozess gegenüber nicht-funktionalisierten besitzen, wurden erste Versuche zum Schmelzspinnen in einer PET-Matrix durchgeführt. Die Versuche wurden an einem Zweischnellenextruder (*Thermo Scientific Haake MiniLab II*) durchgeführt. Die getrockneten PET-Chips und das jeweilige MWNT/PS-Komposit wurden fünf Minuten bei 290 °C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken von 100  $\text{min}^{-1}$  im Extruder vermischt. Der Mischvorgang erfolgte unter Schutzgas (Stickstoff), um einen Abbau des Polyethylenterephthalats zu verhindern. Die Extrusion erfolgte anschließend durch eine Lochdüse, die liefen mit Schnecken von 40  $\text{U} \cdot \text{min}^{-1}$  und einen Druck von sechs bar. Der Abstand des Wicklers (Spulenmittelpunkt) von der Düse betrug 95 cm, die Abzugsgeschwindigkeit des Wicklers 20  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Bei einem Durchmesser der Spule von 12,4 cm entsprach dies einer Umdrehungszahl von 51  $\text{min}^{-1}$ .

Zuerst wurde versucht, eine PET-Faser, welche nicht-funktionalisierte MWNTs enthalten sollte (1 Gew.-% *L.MWNT1030*<sup>®</sup>), herzustellen (Monofilament; Durchmesser 0,5 mm). Nach einigen Metern gesponnener Faser verstopfte die Düse und der Versuch musste abgebrochen werden. Dies ließ sich dadurch erklären, dass in dem Gemisch, welches aus dem Extruder durch die Düse gepresst wurde, die Kohlenstoffnanoröhrchen noch nicht mit ihrer Längsachse parallel zur Längsachse der Faser ausgerichtet waren. Verkantet sich ein MWNT während das Gemisch durch die Düse fließt weil es quer zur Düse liegt, und bleiben auf diese Weise nach und nach weitere MWNT vor der Düse stecken, kann dies zum Verstopfen führen. Derselbe Versuch wurde mit einem MWNT/PS-Komposit (40 Gew.-% MWNT) durchgeführt, wobei der Anteil von MWNT in der Faser unverändert blieb: Eine Faser mit 1 Gew.-% MWNT bzw. 2,5 Gew.-% MWNT/PS-Komposit konnte ohne Verstopfen der Düse erhalten werden. Dies bedeutete dass sich die Kohlenstoffnanoröhrchen durch die Funktionalisierung weniger gut zusammenlagern können und so die Spinnbarkeit erkennbar verbessert werden konnte.

Des weiteren wurde geprüft, ob sich das Verhältnis von MWNTs zu Polystyrol auf die Faserqualität auswirkt. Es wurden von den MWNT/PS-Kompositen mit 40, 50 und 62 Gew.-% MWNT Fasern hergestellt die jeweils 1 Gew.-% reine MWNT enthielten und mithilfe von REM-Aufnahmen die Oberfläche der Fasern betrachtet. Wie Abbildung 4.2 zeigt, waren die Oberflächen aller Fasern ähnlich ebenmäßig, d. h. die

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

Komposite mit den unterschiedlichen Verhältnissen von MWNT zu PS zeigen kein unterschiedliches Verhalten in der PET-Matrix im Schmelzspinnprozess.

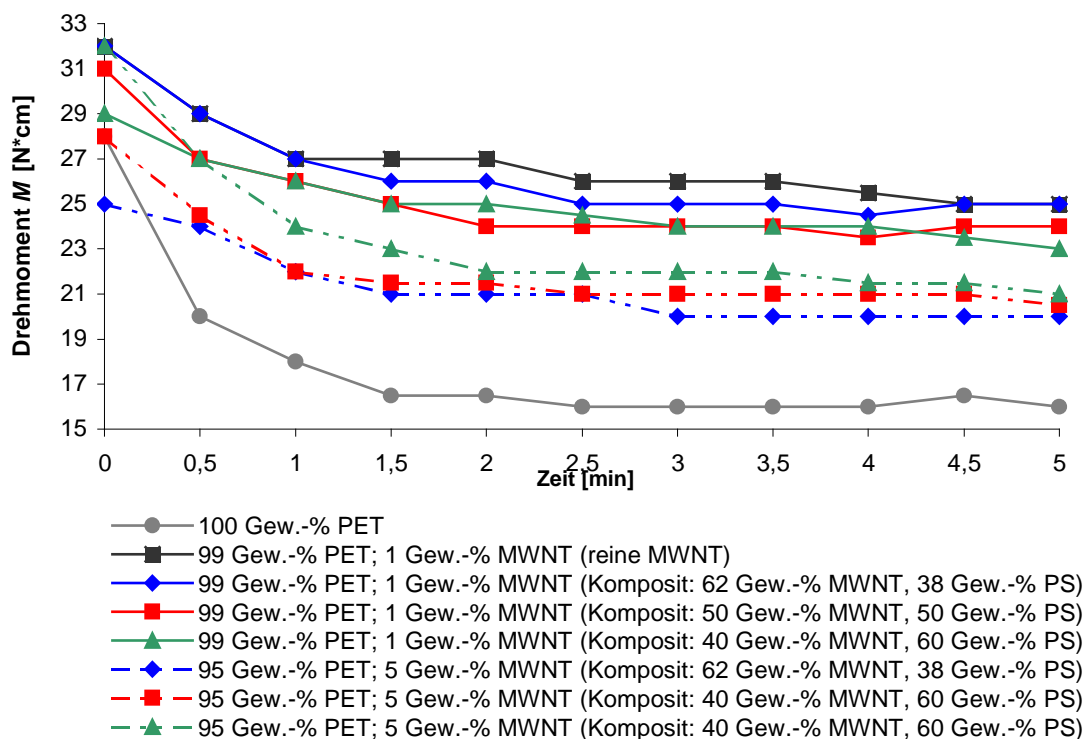


**Abbildung 4.2.** PET-Fasern die je 1 Gew.-% MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>), aus einem MWNT/PS-Komposit mit (A) 40 Gew.-% MWNT, (B) 50 Gew.-% MWNT und (C) 62 Gew.-% MWNT.

Die Betrachtung des Drehmoments  $M$  der verschiedenen Gemische im Extruder zeigte, dass der Anteil von MWNT der entscheidende Faktor ist, nicht jedoch die Menge des angelagerten Polystyrols: Abbildung 4.3 zeigt die Auftragung des Drehmoments  $M$  gegen die Zeit des Mischvorgangs. Das anfänglich erhöhte Drehmoment rührt daher, dass noch nicht alle PET-Chips vollständig aufgeschmolzen waren. Im Verlauf der fünf Minuten des Mischvorgangs belief sich das Drehmoment jedoch für das reine PET bei 16 N\*cm und für alle Gemische, die ein Gew.-% MWNT enthielten im Bereich von 24 bis 26 N\*cm. Bei den Gemischen, welche fünf Gew.-% MWNT enthielten, lag das Drehmoment zwischen 20 und 22 N\*cm. Der Bereich von zwei Einheiten (N\*cm) wurde im Rahmen der Messgenauigkeit toleriert. Es ließ sich somit festhalten, dass die Zugabe von MWNT zu einer Erhöhung des Drehmoments führt, da die MWNT wesentlich steifer sind als die PET-Moleküle der Schmelze. Dieser Effekt ist jedoch bei einem höheren Anteil von MWNT (5 Gew.-%) weniger stark ausgeprägt als bei einem geringeren Anteil von

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

MWNT (1 Gew.-%) in der PET-Schmelze. Dies kann damit erklärt werden, dass ein höherer Anteil von MWNT in der Schmelze dazu führt, dass die Molekülketten des PET weniger Verschlaufungen bilden können.



**Abbildung 4.3.** Auftragung des Drehmoments des Mischvorganges bei der Herstellung von PET-Fasern mit unterschiedlichen MWNT/PS-Komposite in verschiedenen Anteilen. („1 bzw. 5 Gew.-% MWNT“ bezieht sich auf die absolute Menge reiner MWNT in dem Gemisch).

Von den aus den o.g. Versuchen erhaltenen Fasern wurden die mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden Zugversuche mit einem *STATIMAT M* unternommen. Die Einspannlänge betrug 50 mm, die Zuggeschwindigkeit  $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  bei einer Vorspannung von  $0,5 \text{ cN/tex}$  und einem Messkopf mit 10 N. Es wurden pro Faserart zehn Zugversuche durchgeführt und jeweils des arithmetische Mittel berechnet. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche, in Abbildung 4.4 sind Dehnung und Höchstzugkraft der PET-Fasern mit MWNTs zusätzlich graphisch dargestellt (Zu den gemessenen Größen s. Kapitel 10.1.6). Um einen Referenzwert zu haben, wurden auch von einer reinen PET-Faser die mechanischen Eigenschaften ermittelt. Die PET-Faser wurde unter den selben Bedingungen wie die PET-Fasern mit MWNTs hergestellt, und konnte deshalb zum direkten Vergleich herangezogen werden.

## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

**Tabelle 4.1.** Mechanische Eigenschaften der PET-Fasern mit MWNT bzw. MWNT/PS-Komposits. Die Werte wurden durch Zugversuche mit einem STATIMAT M ermittelt (Messkopf 10 N; Einspannlänge 50 mm; Prüfgeschwindigkeit 30 mm/min; Vorspannung 0,5 cN/tex). Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet.

<b>100 Gew.-% PET</b>				
<b>Feinheit [dtex]</b>	65			
<b>Dehnung [%]</b>	96			
<b>Feinheitsbezogene Kraft <math>f</math> [cN/tex]</b>	4,83			
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	29,66			
<b>Reissarbeit (<math>F_{max}</math>) [N*cm]</b>	2,24			
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	284			
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	3,8			
<b>1 Gew.-% MWNT</b>				
<b>Komposit: MWNT/PS [Gew.-%]</b>	<b>100 / 0<sup>a</sup></b>	<b>62 / 38</b>	<b>50 / 50</b>	<b>40 / 60</b>
<b>Feinheit [dtex]</b>	85	77	98	70
<b>Dehnung [%]</b>	1,51	1,73	2,08	1,56
<b>Feinheitsbezogene Kraft <math>f</math> [cN/tex]</b>	3,45	2,82	2,61	3,41
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	30,87	23,07	26,83	25,65
<b>Reissarbeit (<math>F_{max}</math>) [N*cm]</b>	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	182	134	102	179
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	1,8	1,4	1,1	2
<b>5 Gew.-% MWNT</b>				
<b>Komposit: MWNT/PS [Gew.-%]</b>	<b>62 / 38</b>	<b>50 / 50</b>	<b>40 / 60</b>	
<b>Feinheit [dtex]</b>	68	85	90	
<b>Dehnung [%]</b>	1,14	1,18	1,02	
<b>Feinheitsbezogene Kraft <math>f</math> [cN/tex]</b>	2,29	2,7	2,57	
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	17,0	25,18	23,29	
<b>Reissarbeit (<math>F_{max}</math>) [N*cm]</b>	0,01	0,01	0,01	
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	146	165	145	
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	1,8	1,9	1,5	

<sup>a</sup> Düse nach wenigen Metern gewickelter Faser verstopft.

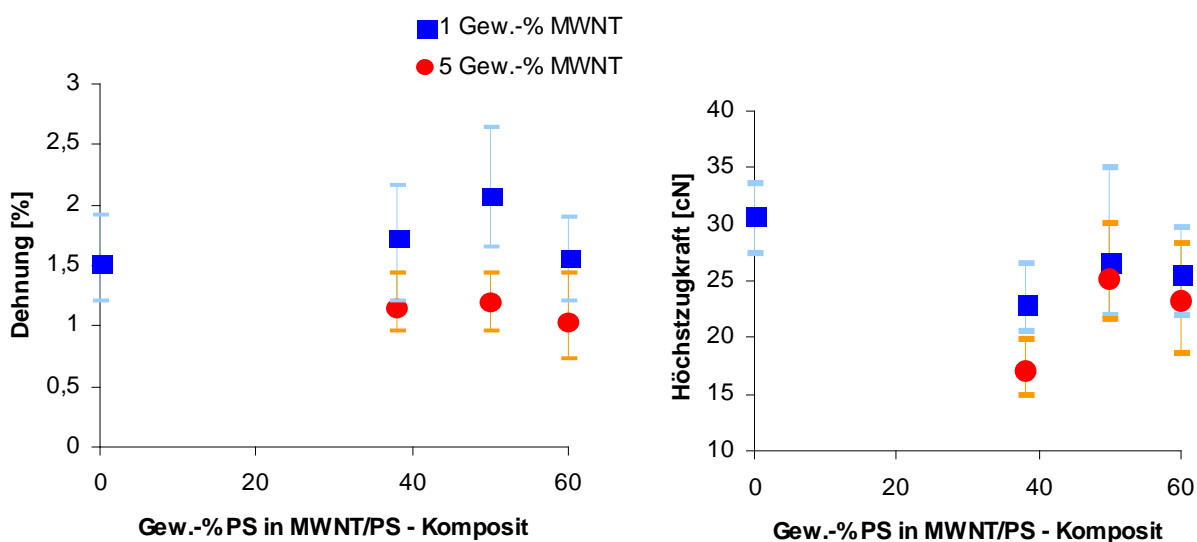
Die Dehnbarkeit der reinen PET-Faser (s. Tabelle 4.1), also die mögliche Dehnung bis zum Bruch der Faser im Zugversuch, lag bei 96%. Dieser hohe Wert ist auf die geringe Verstreckung bei diesen Versuchen zurückzuführen. Durch das Einbetten von MWNTs in die PET-Matrix ging die Dehnbarkeit der Fasern auf nur noch 1-2 % zurück. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die MWNTs eine Versteifung der Faser bewirken: Bei Dehnung entwirren und orientieren sich in der PET-Faser die bis dahin wenig geordneten Molekülketten und gleiten aneinander vorbei. Analog geschieht dies beim Prozess des Verstreckens. Sind nun MWNTs in der PET-Faser enthalten, wirken diese als Störstellen, die den Prozess des kontinuierlichen

Verstreckens der PET-Molekülketten unterbrechen, da die MWNT selbst in der Faser nicht dehnbar sind. Diese eingelagerten MWNTs führen also dazu, dass die Kraft, die auf die Faser wirkt, nicht gleichmäßig auf alle PET-Molekülketten übertragen wird. An der Stelle, wo die PET-Molekülketten bei der Verstreckung zuerst von einem MWNT gestört werden, entsteht ein Bruch.

Die Höchstzugkraft [cN] bezeichnet die beim Zugversuch maximale gemessene Kraft. Bei den Fasern, die ein Gew.-% MWNT enthielten, war zu erkennen, dass die Faser, die reine MWNT enthielt, höhere Werte in der Höchstzugkraft aufwies als die Fasern, die aus den MWNT/PS-Kompositen hergestellt worden waren. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen den PET-Molekülen und der Oberfläche der MWNTs stärker ist als die zwischen PET-Molekülen und dem Polystyrol der MWNT/PS-Komposits. Wird eine PET-Faser verstreckt, bilden sich durch die parallele Ausrichtung der Molekülketten kristalline Bereiche aus. PET kristallisiert triklin. Die vorherrschenden Wechselwirkungen in PET-Kristalliten zwischen den Molekülen sind die  $\pi$ -Wechselwirkung der Benzolringe und Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Estergruppen. Im Fall der PET-Fasern mit MWNTs können PET-Molekülketten auf ähnliche Weise mit der Oberfläche der MWNT wechselwirken: Aufgrund der graphitischen Struktur der MWNTs ist eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring des PET möglich. Sowohl das aromatische System der MWNTs als auch die PET-Molekülketten verlaufen in etwa parallel zur Faserrichtung. Die MWNTs sind durch den Herstellungs- und Reinigungsprozess an der Oberfläche teilweise carboxyliert (s. Kapitel 3.1), so dass auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten können. Bei den PET-Fasern mit MWNT/PS-Kompositen hingegen, wo die MWNTs größtenteils von PS umgeben sind (s. Kapitel 3.3), entfallen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Moleküle des durch eine *in situ*-Polymerisation aufgepfropften Polystyrols sind auch nicht parallel zu den PET-Molekülen in der Faser, d. h. die  $\pi$ -Wechselwirkungen des aromatischen Rings des PET mit dem Phenylrests des Polystyrols ist nicht optimal. Die Haftung von PET an den MWNTs ist also besser als an den MWNT/PS-Kompositen, bzw. gleiten die PET-Moleküle von den MWNT/PS-Kompositen leichter ab als von den reinen MWNT. Dies erklärt, warum die maximale Kraft, die auf die Faser wirken kann, bei der PET-Faser mit 1 Gew.-% MWNTs größer ist als mit einem Gew.-% MWNT/PS-Komposit (s. Abbildung 4.4). Analog gilt dies für die feinheitbezogene Kraft  $f$  [cN\* $\text{tex}^{-1}$ ].

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

Beim Vergleich der PET-Fasern mit MWNT/PS-Komposit (s. Abbildung 4.4) war zu erkennen, dass sowohl in Bezug auf die Dehnbarkeit als auch auf die Höchstzugkraft und feinheitsbezogene Kraft  $f$  die Faser, die das Komposit mit 50 Gew.-% MWNT und 50 Gew.-% Polystyrol enthielt, die höchsten Werte erzielte. Diese Tendenz war sowohl bei den Fasern die ein Gew.-% als auch bei denen die fünf Gew.-% MWNT enthielten, festzustellen. Bei der Zusammensetzung des Komposits, bzw. des daraus resultierenden Verhältnisses von PET und dem im Komposit enthaltenen Polystyrol gibt es also ein Optimum. Anders formuliert bedeutet dies, dass ein bestimmter Grad der „Benetzung“ der MWNTs durch das Polystyrol eine bestmögliche Wechselwirkung mit der PET-Matrix ermöglicht. Dieses Optimum war bei den hier durchgeführten Versuchen das Komposit, das zu 50 Gew.-% aus MWNTs und zu 50 Gew.-% aus Polystyrol bestand.



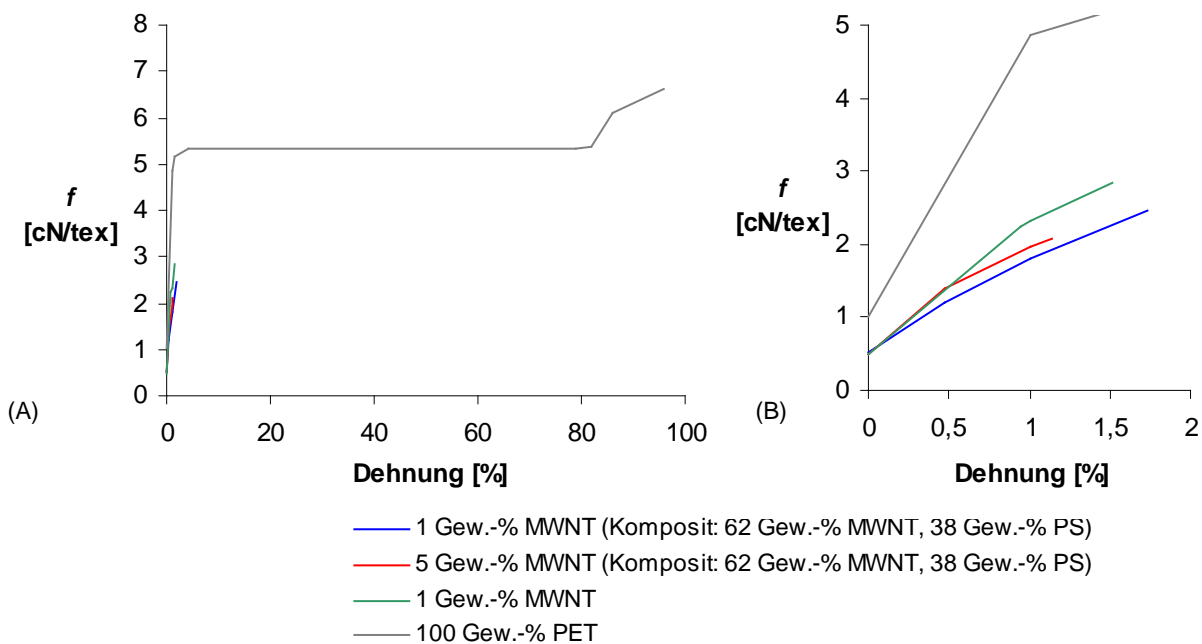
**Abbildung 4.4.** Graphische Darstellung von Dehnung und Höchstzugkraft der Werte aus Tabelle 4.1 von den PET-Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposit. Die Fehlerbalken markieren die Minima bzw. Maxima der gemessenen Werte.

Von jedem Zugversuch wurde das mittlere Kraft-Dehnungs-Diagramm erhalten, das die benötigte Kraft [cN] mit der Dehnung [%] der Faser in Zusammenhang bringt. Aus dem Kraft-Dehnungs-Diagramm kann das entsprechende feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Diagramm erstellt werden. In diesem ist die feinheitsbezogene Kraft [cN\* $\text{tex}^{-1}$ ] über der Dehnung [%] dargestellt. Da hier die Faserfeinheit miteinbezogen ist, eignet sich diese Form der Darstellung gut zum Vergleich der Fasern miteinander. Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die feinheitsbezogenen Kraft-

Dehnungs-Diagramme der PET-Faser und der PET-Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposit. Das Ende der Kurvenverläufe entspricht jeweils dem Bruch der Faser. Das feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Diagramm der PET-Faser weist den für einen Zugversuch charakteristischen Verlauf auf: Der lineare ansteigende Bereich bis ca. 4% Dehnung ist der sog. Hook'sche Bereich. Hier verhält sich die Probe elastisch. Der flachere Kurvenverlauf (ca. 4-80 % Dehnung), in dem die Spannung kaum zunimmt, ist der Fließbereich. Ab 4 % Dehnung beginnt also die plastische Verformung der Faser. Molekülketten von amorphen Bereichen gleiten aneinander vorbei und werden durch Zugkraft längs der Faserachse orientiert. Die Molekülketten werden außerdem gestreckt. Die Streckung ist die Bedingung für die Bildung von kristallinen Strukturen in Faserrichtung. Diese Umstrukturierung bzw. Kristallitbildung bewirkt den Anstieg der Kurve (ab ca. 80 % Dehnung bis zum Bruch) nach einem gewissen Maß der Verstreckung. Hier kommen die oben erwähnten Wechselwirkungen zu Tragen. Beim Zugversuch gleiten die PET-Moleküle in Schichten aneinander vorbei. Die Wechselwirkung der Estergruppen bleibt bestehen, die schwächere  $\pi$ -Wechselwirkung wird in Zugversuch überwunden.

Bei den Kurvenverläufen der PET-Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposits ist zu erkennen, dass der Fließbereich, wie er bei der reinen PET-Faser zu vorhanden ist, nicht erreicht wird; die Faser brechen schon zuvor. Der Hook'sche Bereich, also das linear-elastische Verhalten ist im Vergleich zur PET-Faser sehr eingeschränkt. Dies ist auf die schon zuvor diskutierte Versprödung der PET-Matrix durch eingelagerte MWNTs zurückzuführen. Bei den PET-Fasern mit MWNT/PS-Komposit tritt dies schon bei ca. 0,5 % Dehnung ein. Dieser frühere flache Verlauf ist mit der weniger starken Wechselwirkung von PET mit MWNT/PS-Komposit als mit reinen MWNTs zu erklären (s. o.).

## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen



**Abbildung 4.5.** Feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Kurven der PET-Faser und der PET-Fasern mit MWNTs und PS/Komposit. (B) stellt einen vergrößerten Ausschnitt von (A) dar.

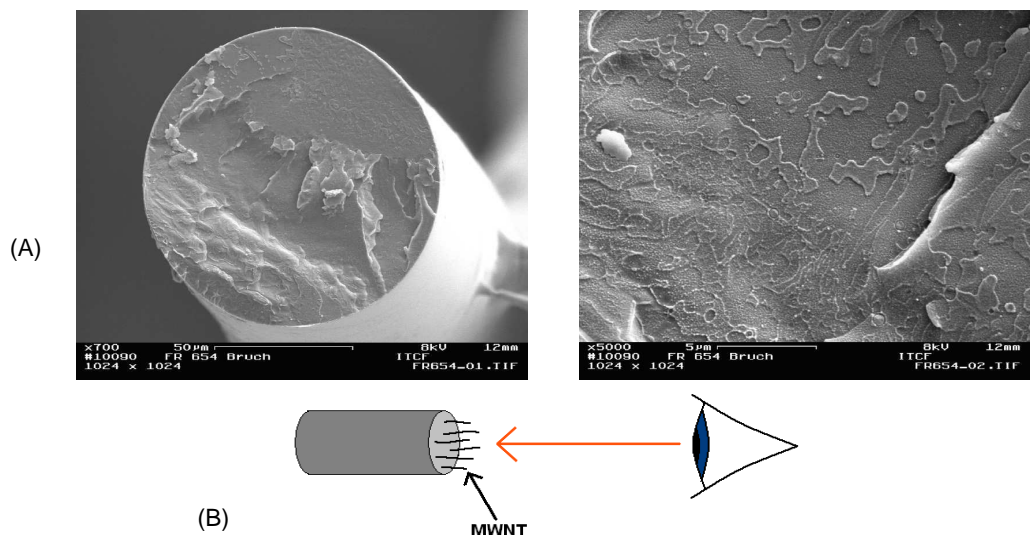
Die Anfangsmoduln  $m_i$ , also der anfängliche Wert der Kraft, die angelegt werden muss, um eine Faser mit weiter zunehmender Kraft elastisch verformen zu können, sind aus den vereinfachten Darstellungen der Kraft-Dehnungs-Kurven in Abbildung 4.5 nicht direkt abzulesen, wurden jedoch während des Zugversuchs ermittelt. Wie aus Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, liegt  $m_i$  bei der PET-Faser bei  $284 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$ , bei der PET-Faser mit 1 Gew.-% MWNTs bei  $182 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$  und bei den PET-Fasern mit MWNT/PS-Kompositen bei  $102\text{-}179 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$ . Dies ist so zu erklären, dass die PET-Moleküle, auch wenn sie zu Anfang des Zugversuches noch nicht versteckt sind, miteinander wechselwirken. Um die verschlaufte Molekülketten zu strecken, muss eine bestimmte Kraft aufgewendet werden. Sind nun MWNTs im PET vorhanden, können sich die PET-Moleküle weniger gut untereinander verschlaufen, die MWNTs wirken als Störstellen. Deshalb ist weniger Kraft notwendig, um die PET-Moleküle zu strecken. Da die Wechselwirkung von PET mit MWNT/PS-Komposit geringer ist als mit MWNTs (s. o.), muss bei den PET-Fasern mit MWNT/PS-Komposit noch weniger Kraft aufgewendet werden um die Fasern zu verformen.

Aus der Steigung des Hook'schen Bereichs im feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Diagramm (s. Abbildung 4.5) erhält man den Elastizitätsmodul  $m_e$  ( $E$ -Modul bzw. engl. Young modulus).  $m_e$  wird bei Fasern in  $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$  angegeben und ist die Kraft,



die aufgewendet werden muss, um eine Faser um 1 % elastisch zu verformen. Bei den PET-Fasern mit MWNTs bzw. PS/MWNT-Komposit wurde  $m_e$  aus dem frühen, steileren Abschnitt des Hookschen Bereiches (s. Abbildung 4.5), berechnet. Wie in Tabelle 4.1 aufgeführt ist, liegt  $m_e$  bei der PET-Faser bei  $3,8 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ , bei der PET-Faser mit 1 Gew.-% MWNTs bei  $1,8 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  und bei den PET-Fasern mit MWNT/PS-Komposit bei  $1,1\text{-}2 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ . Im Vergleich zur reinen PET-Faser lassen sich die PET-Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposit also mit weniger Kraftaufwand elastisch verformen. Dies ist auf die geringere Wechselwirkung von PET-Molekülen mit MWNTs und MWNT/PS-Komposit im Vergleich zu PET-Molekülen miteinander zurückzuführen.

Ein weiterer Punkt des Interesses lag darin, zu untersuchen, ob sich die PS-funktionalisierten MWNT grundsätzlich in eine Polymermatrix einbetten lassen und ob sie dabei separiert voneinander bleiben. Im Hinblick auf die Leitfähigkeit der Faser wurde mithilfe von REM-Aufnahmen die räumliche Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen in der Faser überprüft. Da die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der Graphitstruktur der Kohlenstoffnanoröhrchen in Richtung der Längsachse sehr viel höher ist als senkrecht dazu, wäre eine Ausrichtung der MWNT parallel zur Faserrichtung in Hinblick auf leitfähige Fasern und eine verbesserte Zugfestigkeit von großem Vorteil. Abbildung 4.6 zeigt Richtungsorientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen entlang der Faser. Die Ausrichtung geschah während die Faser noch im schmelzflüssigen Zustand war, also durch den Zug des Wicklers. Die Orientierung stellte sich also bereits ohne zusätzliches Verstrecken der Faser ein. Außerdem waren keine Bündel bzw. Agglomerate von Kohlenstoffnanoröhrchen zu erkennen.



**Abbildung 4.6.** (A) REM-Aufnahmen eines Faserbruchs senkrecht zur Längsachse, die Enden der parallel zur Längsachse der Faser ausgerichteten MWNT sind als helle, punktförmige Bereiche zu erkennen. (B) Schema der Blickrichtung des Betrachters.

Hieraus konnte gefolgert werden, dass die Funktionalisierung der MWNT mit Polystyrol die Kohlenstoffnanoröhrchen nicht zu unbeweglich machte um sich im Matrixpolymer ausrichten zu können. Gleichzeitig wurden die einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen voneinander separiert ins Matrixpolymer eingebettet. Die bis zu diesem Zeitpunkt erhaltenen Fasern wiesen keine elektrische Leitfähigkeit auf, da die einzelnen MWNT zu gut durch das umgebende PET isoliert waren.

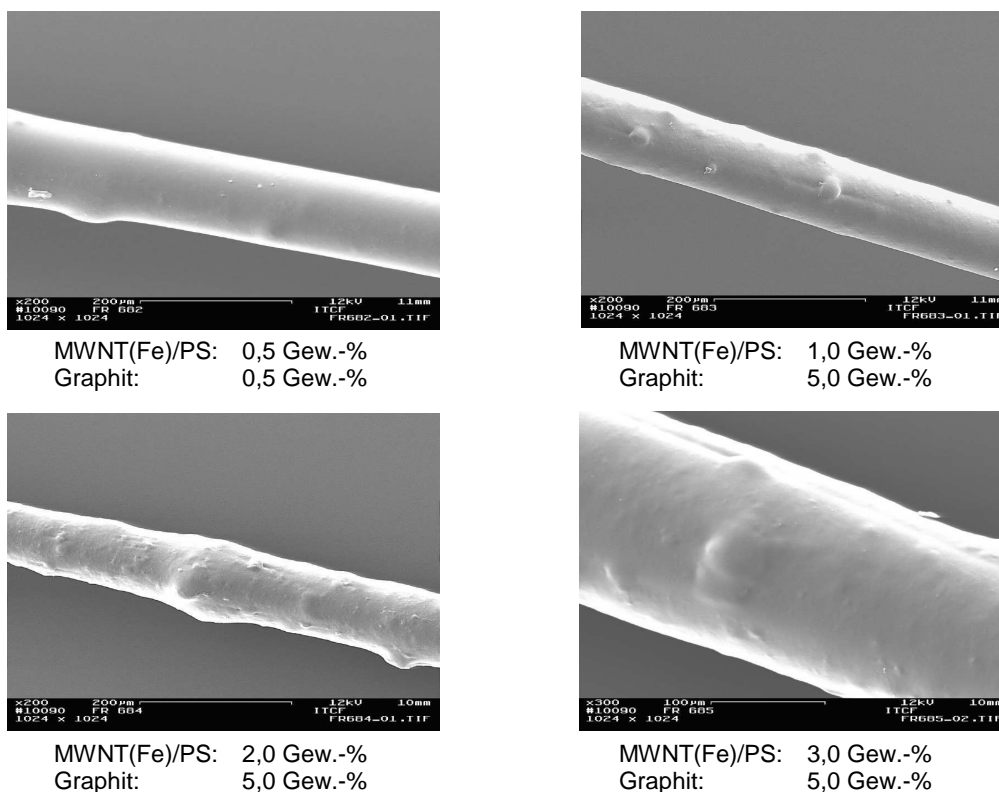
Im Anschluss an die grundlegenden Untersuchungen wurde deshalb versucht, durch den Einsatz des MWNT(Fe)/PS-Komposits (50 Gew.-% MWNT(Fe) bzgl. unbehandelten MWNT / 50 Gew.-% PS), dessen elektrische Leitfähigkeit durch das Eisen höher sein musste als die des MWNT/PS-Komposits, zu erreichen. Aber auch PET-Fasern die 5 Gew.-% MWNT (bzw. 7,5 Gew.-% MWNT(Fe)/PS-Komposit) enthielten, waren nicht leitfähig. Höhere Anteile an MWNT(Fe)/PS-Komposit wurden nicht verarbeitet, da die Faser zunehmend spröder und instabiler wurde. Statt dessen wurde versucht, verschiedene leitfähige Additive wie Graphitpulver oder Silberpartikel zuzufügen, um „Brücken“ zwischen den isolierten Eisen-haltigen MWNT zu erzeugen. Tabelle 4.2 fasst die Versuche zusammen. Es zeigte sich jedoch, dass auch keine dieser Fasern elektrisch leitfähig war.

## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

**Tabelle 4.2.** Versuche zur Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit in der PET-Faser. Leitfähigkeit konnte in keinem der Fälle nachgewiesen werden.

MWNT(Fe) / PS (Gew.-% bzgl. MWNT(Fe))	Additiv (Gew.-%)	
0,5	Graphit – Pulver	0,5
1,0		5,0
2,0	”	”
3,0	”	”
2,0	2,0 Silber (2-5 µm)	2,0
5,0	”	”
2,0	5,0 Silber (8-11µm)	5,0
5,0	”	”
8,0	”	”
3,0	Kupfer – Pulver	5,0
3,0	1,0 Ppy[Cl]	5,0
3,0		”

Höhere Anteile an MWNT(Fe)/PS-Komposit oder Additiven wären wegen der stark zunehmenden Brüchigkeit der Faser nicht sinnvoll gewesen. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft die abnehmende Faserqualität bei zunehmendem Anteil von MWNT(Fe)/PS-Komposit und einem Additiv (Graphit).



**Abbildung 4.7.** Abnehmende Qualität der PET-Faser bei zunehmendem Anteil von MWNT(Fe)/PS-Komposit (50 Gew.-% MWNT(Fe), 50 Gew.-% PS) und Additiv (Graphit). (Ø Düse: 1,0 mm)

Die PET-Matrix war ein zu starker Isolator um eine leitfähige Faser erhalten zu können, d. h. der Widerstand zwischen den einzelnen leitfähigen Komponenten war zu hoch.

### 4.3 Nassspinnen von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyacrylnitril-Kompositen in einer Polyacrylnitril-Matrix

Auch die Polyacrylnitril-funktionalisierten MWNT (s. Kapitel 3.2) wurden zu Fasern versponnen. In diesem Fall wurde von den Polyacrylnitril-funktionalisierten MWNT und kommerziell erhältlichem Polyacrylnitril (Homopolymer, Molmasse  $M = 95000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) eine Spinnlösung in DMA hergestellt. Diese wurde in einem Nassspinnprozess bei Raumtemperatur (20 °C) zu Fasern versponnen. Hier waren also das Polymer, das zur Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen diente, und das Matrixpolymer identisch. Es wurde ebenfalls ein Vergleich zwischen den verschiedenen Kompositen mit fünf, sieben und zehn Gewichtsprozent MWNT angestellt und jeweils eine Spinnlösung die ein Gew.-% MWNT bzgl. des gesamten PAN enthielt, hergestellt. Der Vergleich erfolgte anhand der Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  (s. Kapitel 10.1.10).

Der erste Schritt war die Herstellung einer Spinnlösung. Das entsprechende MWNT/PAN-Komposit und das weitere Polyacrylnitril (Matrixpolymer) wurden in auf -18 °C gekühltem DMA vorgequollen. Dies geschah, indem das Komposit und das Matrixpolymer portionsweise unter Rühren zu dem DMA gegeben wurden und die Mischung bei Raumtemperatur eine halbe Stunde gerührt wurde. Durch das langsame Quellen sollte eine möglichst homogene Verteilung des Komposits im Matrixpolymer gewährleistet werden. Um eine vollständige Lösung des Polyacrylnitrils zu erreichen, wurde das Gemisch unter Rühren zwei Stunden auf 80 °C erwärmt und anschließend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gerührt. Zunächst war festzustellen, wie hoch die Konzentration an Polymer und MWNT/PAN-Komposit in der Lösung insgesamt sein durfte, damit die Viskosität der Spinnlösung optimal für den Spinnprozess wäre. Die Konzentration von PAN und MWNT/PAN-Komposit durfte nicht zu hoch sein, da die Lösung sonst zu viskos sein

würde, um versponnen zu werden. Andererseits kann eine zu niedrige Konzentration des Polymers in der Spinnlösung zu einer ungleichmäßigen Koagulation und so zu einer inhomogenen Faserstruktur führen. Es musste eine Spinnlösung hergestellt und ermittelt werden, wie sich diese während des Spinnprozesses verhielt.

In einem ersten Versuch wurde eine Spinnlösung die zu 18 Gew.-% aus PAN-Matrixpolymer und MWNT/PAN-Komposit (MWNT/PAN = 5/95 Gew.-%) und 82 Gew.-% Lösungsmittel (DMA) enthielt, hergestellt. Bzgl. des Gemisches von Matrixpolymer und Komposit enthielt diese Lösung ein Gewichtsprozent reine MWNT. Es zeigte sich jedoch dass diese 18 Gew.-%ige Lösung zu viskos war um bei Raumtemperatur (20 °C) versponnen zu werden. Die Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  (20 °C) lag bei 365 Pa\*s. Aufgrund dessen erfolgte der nächste Versuch mit einer 15 Gew.-%igen Lösung (PAN-Matrixpolymer und MWNT/PAN-Komposit = 5/95 Gew.-%), die ebenfalls ein Gewichtsprozent MWNT bzgl. Matrixpolymer und Komposit enthielt. Hier war  $\eta^*_0$  (20 °C) 25 Pa\*s. Diese Spinnlösung ließ sich mit dem Nassspinnverfahren verarbeiten. Analog dazu wurden aus den Kompositen mit sieben und zehn Gew.-% MWNT Spinnlösungen hergestellt, die ebenfalls ein Gew.-% reine MWNT bzgl. Matrixpolymer und Komposit enthielten. Tabelle 4.3 führt die Nullscherviskositäten  $\eta^*_0$  (20 °C) der drei Spinnlösungen auf. Wie zu erkennen ist, sinkt  $\eta^*_0$  (20 °C) mit steigendem PAN-Anteil im Komposit, bzw. führte eine größere Menge an MWNT gebundenes PAN und eine dementsprechend geringere Menge an Matrixpolymer zu einer niedrigeren Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  (20 °C). Dies lässt sich damit erklären, dass auch in der fertig hergestellten Spinnlösung die MWNT immer noch zu einem gewissen Maß mit Polyacrylnitril aus dem Komposit benetzt sind. Je besser die MWNT benetzt sind, umso leichter können sie sich in der Spinnlösung bewegen und entsprechend geringer ist die durch die MWNT erzeugte Reibung bei der Oszillationsmessung (s. Kapitel 10.1.10).

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

**Tabelle 4.3.** Nullscherviskosität  $\eta^*_o$  (20 °C). Die Spinnlösungen bestehen zu 85 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 15 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNT/PAN-Komposit. Alle Spinnlösungen enthalten 1 Gew.-% reine MWNT bzgl. des Gemisches von Matrixpolymer und MWNT/PAN-Komposit.

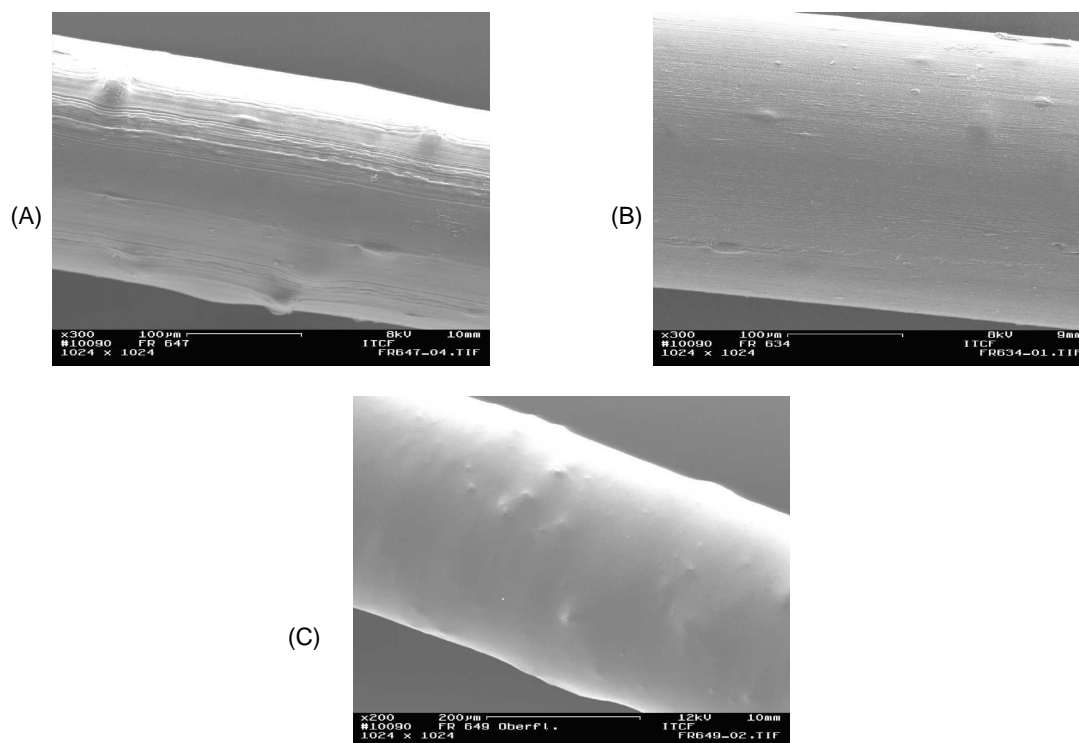
<u>Zusammensetzung d. Komposits</u>		$\eta^*_o(20\text{ °C})$ d. Spinnlösung (MWNT/PAN-Komposit und Homo-PAN in DMA) [Pa*s]
MWNT [Gew.-%]	PAN [Gew.-%]	
10	90	43
7	93	37
5	95	25

Die in Tabelle 4.3 aufgeführten Spinnlösungen wurden zu Fasern versponnen. Die Bedingungen des Spinnprozesses waren in den drei Versuchen identisch: Die Spinnanlage wurde während des Spinnprozesses auf Raumtemperatur belassen. Das Volumen der Förderpumpe betrug  $0,3\text{ cm}^3$  pro Umdrehung, die Geschwindigkeit der Förderpumpe  $0,9\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $9\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ), das geförderte Volumen somit  $2,7\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Die Düse hatte zehn Löcher mit einem Durchmesser von je  $750\text{ }\mu\text{m}$ . Das Fällbad bestand aus einem Gemisch von 60 Vol.-% DMA und 40 Vol.-% Wasser, mit einer Badlänge von einem Meter und eine Temperatur von  $20\text{ °C}$  (Raumtemperatur). Das Waschbad war aus reinem Wasser ( $20\text{ °C}$ ), die Spule im Waschbad war zu einem Drittel in das Wasserbad getaucht. Diese hatte einen Durchmesser von  $12,8\text{ cm}$  und eine Wickelgeschwindigkeit von  $1,58\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $3,93\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Spule des Wicklers hatte einen Durchmesser von  $13\text{ cm}$  und die Wickelgeschwindigkeit beträgt  $1,74\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $4,25\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Dies entsprach einer Verstreckung um den Faktor 1,1 von der Spule des Waschbades zu der des Wicklers. Die Faser wurde anschließend auf der Spule für einen Tag in ein Wasserbad gestellt, um das restliche DMA zu entfernen und für zehn Tage an Luft getrocknet.

In Abbildung 4.8 sind REM-Aufnahmen der aus diesen Versuchen erhaltenen Fasern zu sehen. Die kugelförmigen Stellen auf der Oberfläche der Fasern deutet darauf hin, dass die Dispergierung der funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen nicht homogen ist. Die MWNT/PAN-Komposite sind zu stabil, um sich im Ultraschallbad in der Spinnlösung dispergieren zu lassen. Es zeigte sich, dass die Faser, die aus dem 7 Gew.-%igen MWNT/PAN-Komposit hergestellt worden war und deren Spinnlösung die höchste Viskosität besaß (s. o.), die beste Fasergleichmäßigkeit aufwies: die Oberfläche war ebenmäßiger und glatter als bei den anderen beiden Fasern. Dies deutete darauf hin, dass das MWNT/PAN-Komposit mit 7 Gew.-% MWNT das

## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

günstigste Verhältnis von MWNT zu umgebendem Polymer (PAN) aufwies um eine homogene Spinnlösung erzeugen zu können.



**Abbildung 4.8.** PAN-Fasern mit je 1 Gew.-% MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>), aus einem MWNT/PAN-Komposit mit (A) 5 Gew.-% MWNT, (B) 7 Gew.-% MWNT und (C) 10 Gew.-% MWNT.

Ein Problem war, dass einzelne Düsenlöcher im Lauf des Spinnversuchs verstopften. Der Grund war die o. g. mangelhafte Homogenität der Spinnlösung. Da an der eingesetzten Anlage jedoch kein zusätzlicher Druck angelegt werden konnte, um die Spinnlösung durch die Düse zu pressen, war das Problem an dieser Stelle nicht zu beheben. Dies musste zur Folge haben, dass die Spinnlösung durch die verbliebenen Löcher der Düse nicht mit konstantem Druck und Geschwindigkeit ausgespritzt wurde. Deshalb wurden die Untersuchungen bzgl. der mechanischen Eigenschaften der Fasern nur an jeweils einem Filament durchgeführt und lediglich qualitativ betrachtet.

Es wurden Zugversuche mit einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* unternommen. Die Einspannlänge betrug 50 mm, die Zuggeschwindigkeit 10 mm/min bei einer Vorspannung von 0,5 cN/tex und einem Messkopf mit 10 N. Es wurden pro Filament zehn Zugversuche durchgeführt und jeweils des arithmetische Mittel gebildet. Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche. Da die Filamente aufgrund der o. g. Schwierigkeiten während des Spinnvorgangs sehr unter-

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

---

schiedliche Feinheiten aufwiesen, wurde ausschließlich die feinheitsbezogene Kraft und die feinheitsbezogenen Moduln betrachtet.

Die Filamente waren sehr spröde, entsprechend gering sind die Werte für die maximale Dehnung (0,6-1,3%). Dementsprechend sehen die feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurven dieser Fasern aus (s. Abbildung 4.9): In allen Fällen war bis zum Bruch nur der Hook'sche Bereich vorhanden. Die Fasern waren also wenig elastisch verformbar, eine plastische Verformung, die sich in der Kraft-Dehnungs-Kurve in Form des Fließbereichs gezeigt hätte, war im Zugversuch nicht möglich.

Die Anfangsmoduln  $m_i$  waren bei den Fasern mit 5 bzw. 7 Gew.-% MWNT im MWNT/PAN-Komposit wesentlich höher (3049 bzw. 3342 cN\* $\text{tex}^{-1}$ ) als bei der Faser mit 10 Gew.-% MWNTs im Komposit (418 cN\* $\text{tex}^{-1}$ ). Da  $m_i$  die Kraft ist, die anfangs auf eine Faser wirken muss, bevor sie sich dehnen lässt, kann gesagt werden, dass bei der Faser mit 10 Gew.-% MWNTs im MWNT/PAN-Komposit die Zugbelastung, der die Faser standhalten kann, wesentlich geringer ist.

Analog verhielten sich die Fasern in Bezug auf den Elastizitätsmodul  $m_e$ . Dieser ist die Steigung des Hook'schen Bereichs der feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurve. Je kleiner  $m_e$ , umso weniger Kraft muss aufgewendet werden, um die Faser elastisch zu verformen. Auch hier weist die Faser mit 10 Gew.-% MWNTs im MWNT/PAN-Komposit den niedrigsten Wert auf (s. Abbildung 4.9).

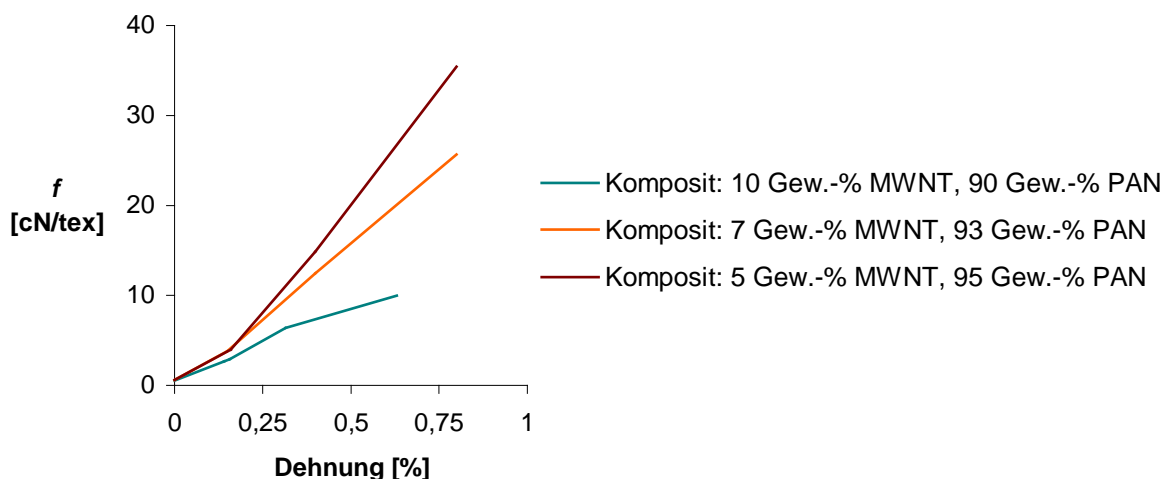
Auch die feinheitsbezogene Kraft  $f$  nahm mit zunehmendem Gehalt von MWNTs im MWNT/PAN-Komposit ab, bzw. mit zunehmendem Anteil von PAN im Komposit zu.



## 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

**Tabelle 4.4.** Mechanische Eigenschaften der PAN-Fasern mit MWNT/PAN-Kompositen. Es wurde jeweils an einem einzelnen Filament gemessen. Die Filamente enthielten jeweils 1 Gew.-% reine MWNTs (*L.MWNT 1030*<sup>®</sup>). Die Werte wurden durch Zugversuche mit einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* ermittelt (Messkopf 10 N; Einspannlänge 50 mm; Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min; Vorspannung 0,5 cN/tex). Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet.

<b>Komposit: MWNT / PAN [Gew.-%]</b>	<b>5 / 95</b>	<b>7 / 93</b>	<b>10 / 90</b>
<b>Feinheit [dtex]</b>	35	53	138
<b>Dehnung [%]</b>	1,3	0,8	0,6
<b>Feinheitsbezogene Kraft <math>f</math> [cN/tex]</b>	44	35,6	11,23
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	233,58	124,6	154,96
<b>Reissarbeit (<math>F_{max}</math>) [N*cm]</b>	0,08	0,02	0,03
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	3049	3342	418
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	27,9	30,1	15,5



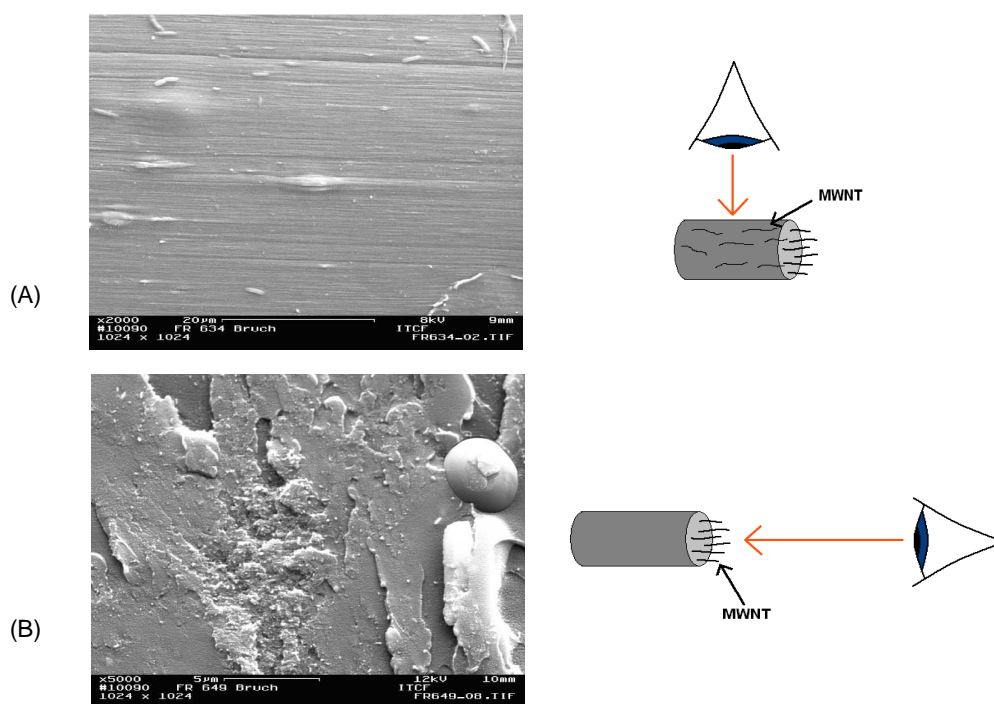
**Abbildung 4.9.** Feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Kurven der Zugversuche aus Tabelle 4.4 der PAN-Fasern mit PAN/MWNT-Kompositen (Vereinfachte Darstellung). Es ist nur der Hook'sche Bereich zu erkennen. Das Ende der Kurven bedeutet den Bruch der Faser, d.h. keine der Fasern war im Zugversuch plastisch verformbar.

Das Verhältnis von PAN aus dem MWNT/PAN-Komposit und Homo-PAN in der Faser ist also ein entscheidender Parameter, der die Fasereigenschaften stark beeinflusst. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die MWNTs, wenn sie mit mehr PAN benetzt sind, sich besser in die Matrix einbetten lassen. Das durch die *in situ*-Polymerisation aufgepropfte PAN haftet direkt auf den MWNTs (s. Kapitel. 3.4). Deshalb ist die für die mechanische Festigkeit entscheidende Wechselwirkung die der PAN-Moleküle miteinander. Besonders die Wechselwirkung an der Grenzfläche des MWNT/PAN-Komposits und des Homo-PANs ist von Bedeutung und erklärt die hohe mechanische Belastbarkeit mit zunehmendem Anteil von PAN im MWNT/PAN-Komposit: Je mehr PAN im Komposit vorliegt, umso größer ist die Grenzfläche, an der eine Wechselwirkung mit den Molekülen des Homo-PAN stattfinden kann, d. h.

#### 4 Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

umso besser ist die Verankerung von Komposit-PAN und Homo-Pan. Die Wechselwirkungen sind von der Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Nitrilgruppen.

Auch bei den PAN-Fasern wurde die Ausrichtung der MWNTs durch den Spinnprozess überprüft. Wie REM-Aufnahmen in Abbildung 4.10 exemplarisch zeigen, waren die funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen in Richtung der Längsachse der Faser orientiert



**Abbildung 4.10.** REM-Aufnahmen einer PAN-Faser mit MWNT/PAN-Komposit, (A) der Faseroberfläche und (B) eines Faserbruchs senkrecht zur Längsachse, die Enden der parallel zur Längsachse der Faser ausgerichteten MWNT sind als helle Bereiche zu erkennen.

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass sich Kohlenstoffnanoröhrchen, die in Form von Polymer-Komposit durch Pfropfpolymerisation funktionalisiert worden waren, in Matrices zu Fasern verspinnen lassen:

MWNT/Polystyrol-Komposit wurden durch Schmelzspinnen in einer PET-Matrix zu Fasern verarbeitet. Die Polystyrol-funktionalisierten MWNT zeigen eine verringerte Neigung zur Agglomeration in der PET-Matrix als unbehandelte MWNTs. Die PET-

Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposite weisen jedoch eine geringere Dehnbarkeit auf als eine reine PET-Faser. Dies ist damit zu begründen, dass die MWNT bzw. MWNT/PS-Komposite wie Störstellen in der PET-Matrix wirken. Bei den PET-Fasern mit MWNT/Polystyrol-Kompositis konnte auch durch Zugabe verschiedener Additive keine elektrische Leitfähigkeit der Faser erreicht werden, da PET ein zu starker Isolator war. Durch REM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass die MWNTs trotz der Funktionalisierung durch das Polystyrol in der PET-Matrix durch den Spinnprozess in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet werden. Die MWNTs lagen in der Faser separiert vor und bildeten keine Agglomerate.

MWNT/Polyacrylnitril-Kompositis konnten in einer PAN-Matrix über das Nassspinnverfahren aus einer Spinnlösung mit DMA als Lösungsmittel zu Fasern versponnen werden. Auch in diesen Fasern werden die funktionalisierten MWNTs in Faserrichtung orientiert. Da die MWNT/PAN-Kompositis zu stabil waren, um sich durch Ultraschall in der Spinnlösung dispergieren zu lassen, waren die Spinnlösungen nicht homogen. Daraus resultieren Inhomogenitäten in den PAN-Fasern. Die PAN-Fasern mit MWNT/PAN-Kompositis weisen mit zunehmendem Anteil von PAN im Komposit höhere Elastizitätsmoduln auf. Dies ist auf die zunehmende Grenzfläche von PAN aus dem Komposit und Homo-PAN zurückzuführen. Eine größere Grenzfläche ermöglicht durch mehr Wechselwirkung zwischen Komposit-PAN und Homo-PAN eine bessere Verankerung und somit höhere Festigkeiten.



## **5 Untersuchungen an Spinnlösungen aus Polyacrylnitril und Kohlenstoffnanoröhrchen**

Da die Schmelztemperatur von Polyacrylnitril über dem Zersetzungspunkt liegt, erfolgt das Verspinnen von Polyacrylnitril aus einer Spinnlösung über das Nassspinnverfahren (s. Kapitel 10.1.7). Als polare Lösungsmittel dienen meist DMF oder DMA, da diese Spinnlösungen in Wasser gut zu koagulieren sind. Da über Spinnlösungen mit Polyacrylnitril und Kohlenstoffnanoröhrchen bisher nur wenig bekannt war, diese aber die Grundlage für die Herstellung von PAN-Fasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen sind, waren detaillierte Untersuchungen an solchen Spinnlösungen wichtig. Wie sich bereits in Kapitel 3.2 gezeigt hatte, lassen sich Kohlenstoffnanoröhrchen gut in DMF dispergieren. Analog dazu war dies auch für DMA zu erwarten. Es wurden Spinnlösungen mit der Zusammensetzung DMA, Polyacrylnitril und MWNT bzw. Silber-haltigen MWNT untersucht.

### **5.1 Einfluss verschiedener Parameter auf die Spinnlösung**

Eine Faser kann als ein sehr anisotroper Formkörper aufgefasst werden. Umso stärker wirken sich hier Inhomogenitäten im Material aus. Bei Fasern, die über das Nassspinnverfahren hergestellt werden, wie z. B. PAN-Fasern, ist deshalb die Homogenität der Spinnlösung von großer Bedeutung. Bei der Herstellung einer Spinnlösung muss der Einfluss mehrerer Parameter berücksichtigt werden. Denn wenn die Spinnlösung nicht homogen ist, lässt sich keine Faser mit konstanten Fasereigenschaften herstellen. Die einzelnen Parameter sind in den hier

untersuchten Lösungen aus Polyacrylnitril und MWNTs in DMA vor allem die Größe der MWNTs und die Zusammensetzung der Spinnlösung aus den verschiedenen Komponenten.

### 5.2 Einfluss verschiedener Kohlenstoffnanoröhrchen auf die Viskosität der Spinnlösung

Da Kohlenstoffnanoröhrchen in Länge und Durchmesser sehr unterschiedlich sein können (vgl. Kapitel 2.2), wurde zunächst untersucht, welchen Einfluss diese Parameter auf eine Spinnlösung haben. Alle weiteren Parameter der Zusammensetzung der Spinnlösung wurden hierzu konstant gehalten.

Es wurden Spinnlösungen, die verschiedene Kohlenstoffnanoröhrchen enthielten, hergestellt. Als Lösungsmittel diente DMA. Um Untersuchungen an Spinnlösungen zur Herstellung von Precursoren für Carbonfasern durchführen zu können, wurde homogenes Polyacrylnitril mit einer Molmasse von  $95\,000\text{ g mol}^{-1}$  eingesetzt. Da es in der Praxis nicht möglich war, die Komponenten der Spinnlösung bzgl. ihres Volumens in definiertem Verhältnis einzusetzen, wurden alle Ansätze ausschließlich auf Gewichtsanteile bezogen. Die Spinnlösungen setzten sich jeweils aus 86 Gew.-% DMA und 14 Gew.-% Komposit zusammen. Das Komposit bestand zu 95 Gew.-% aus PAN und zu fünf Gew.-% aus den jeweiligen Kohlenstoffnanoröhrchen. Die Herstellung der Spinnlösungen erfolgte durch Quellen des PAN in DMA bei  $-18\text{ °C}$  unter Rühren für eine Stunde, anschließender Zugabe der jeweiligen Kohlenstoffnanoröhrchen und Dispergieren im Ultraschallbad für zwei Stunden bei  $80\text{ °C}$ . Die Spinnlösung wurde weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die rheologischen Eigenschaften mithilfe einer Oszillationsmessung erfasst (s. Kapitel 10.1.10). Die Messungen wurden anhand der Nullscherviskosität  $\eta_0^*$ , d.h. dem konstanten Bereich der komplexen Viskosität  $\eta^*$  bei niedrigen Scherraten, verglichen. Die Werte von  $\eta_0^*$  sind auf  $20\text{ °C}$  bezogen.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Spinnlösungen, die Kohlenstoffnanoröhrchen unterschiedlicher Länge und Durchmesser enthielten, verglichen. Die Daten in Tabelle 5.1 zeigen die Zusammenhänge zwischen Länge und Durchmesser der

Kohlenstoffnanoröhrchen und der Nullscherviskosität  $\eta_0^*$ . Bei gleichem Durchmesser (10-30 nm) hat die Länge (5-15 bzw. 1-2  $\mu\text{m}$ ) der MWNT praktisch keinen Einfluss

auf die Viskosität. Bei Variation des Durchmessers bei konstanter Länge (1-2  $\mu\text{m}$ ) hingegen, ist für zunehmendem Durchmesser ein Anstieg der Viskosität zu erkennen. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass die MWNTs mit zunehmendem Durchmesser größer werden. Somit sind mit zunehmendem Durchmesser in demselben Gewichtsanteil weniger Kohlenstoffnanoröhrchen enthalten. Dann können die Molekülketten des PAN stärkere Verschlaufungen bilden, da weniger „störende“ Partikel vorhanden sind.

**Tabelle 5.1.** Nullscherviskosität  $\eta_0^*$  in Abhängigkeit von Länge und Durchmesser der CNTs (Spinnlösung: 86 Gew.-% DMA, 14 Gew.-% Komposit; Komposit: 95 Gew.-% PAN (homo,  $M = 95\,000\text{ g mol}^{-1}$ ), 5 Gew.-% CNT).

CNT	Länge [ $\mu\text{m}$ ]	Durchmesser [nm]	$\eta_0^*(20\text{ °C})$ [Pa*s]
<i>L.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP) (Stand.)	5-15 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	<b>10,1</b>
<i>S.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	<b>9,5</b>
<i>S.MWNT2040</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	20-40 <sup>a</sup>	<b>39,2</b>
<i>S.MWNT4060</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	40-60 <sup>a</sup>	<b>44,3</b>
<i>S.MWNT60100</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	60-100 <sup>a</sup>	<b>49,6</b>
<i>baytubes</i> <sup>®</sup> (Bayer, MWNT)	1-10 <sup>a</sup>	13-16 <sup>a</sup>	<b>97,7</b>
DWNT ( <i>nanocyl</i> )	4-5 <sup>b</sup>	150-250 <sup>b</sup>	<b>66,4</b>
SWNT ( <i>iljinCNT</i> )	3-6 <sup>b</sup>	70-150 <sup>b</sup>	<b>113,3</b>
CNF ( <i>ENF 100AA HTE ; electrovac AG</i> )	3-25 <sup>b</sup>	60-200 <sup>b</sup>	<b>35,3</b>
Carbon Cones	6-9 ( <i>Höhe</i> ) <sup>b</sup>	900-2600 <sup>b</sup>	<b>71,1</b>

<sup>a</sup> Angaben laut Hersteller <sup>b</sup> Ermittelt durch TEM

In einer weiteren Versuchsreihe wurden unbehandelte und Silber-haltige Kohlenstoffnanoröhrchen verglichen. Die Massenzunahme durch das Einbringen des Silbers wurde im Gewichtsanteil der Kohlenstoffnanoröhrchen im Komposit berücksichtigt, d.h. die Anzahl der Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen war gleich der Anzahl der unbehandelten (zum Einbringen des Silbers vgl. Kapitel 3.2). Wie Tabelle 5.2 zeigt, führt das Einbringen von Silber zu einem starken Anstieg der Nullscherviskosität  $\eta_0^*$  bei den MWNTs und DWNTs (Double Walled Carbon Nanotubes). Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Silber auch außen, und nicht nur innerhalb der Kohlenstoffnanoröhrchen anlagert. Dies führt bei Scherung zu vermehrten Reibungskräften und so zu einer höheren Viskosität. Diese Erklärung

wird auch durch die Ergebnisse der Versuche mit CNFs (Carbon Nanofibers) gestützt: Hier wurde das Silber ausschließlich an der Oberfläche der Partikel angelagert. Die CNFs sind in ihrer Form den Kohlenstoffnanoröhrchen sehr ähnlich. Es zeigte sich ein deutlicher Anstieg von  $\eta_o^*$  durch das Anlagern von Silber von 35,3 Pa\*s zu 81,9 Pa\*s (20 °C). Zudem ist zu vermuten, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen durch im Innenraum eingelagertes Silber an Biegsamkeit verlieren. Die Abnahme von  $\eta_o^*$  durch das Einbringen von Silber bei den SWNTs ist dadurch bedingt, dass in diesem Fall das Agglomerieren der einzelnen SWNTs nicht zu vermeiden war. Die Silber-haltigen SWNTs ließen sich deshalb in der Lösung nicht mehr vollständig mithilfe des Ultraschallbades dispergieren. Dies galt ebenfalls für die Carbon Cones. Bei diesen Partikeln kommt außerdem zum Tragen, dass ihre Form wesentlich weniger anisotrop ist als die der Kohlenstoffnanoröhrchen. Deshalb sind die Effekte in diesem Fall nicht miteinander vergleichbar.

**Tabelle 5.2.** Nullscherviskosität  $\eta_o^*$  von unbehandelten und Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen im Vergleich (Spinnlösung: 86 Gew.-% DMA, 14 Gew.-% Komposit; Komposit: 95 Gew.-% PAN (homo,  $M = 95000 \text{ g}^*\text{mol}^{-1}$ ), 5 Gew.-% MWNT).

CNT	Massenzunahme durch Ag [Gew.-%]	$\eta_o^*(20 \text{ °C})$ mit CNT [Pa*s]	$\eta_o^*(20 \text{ °C})$ mit CNT(Ag) [Pa*s]
<i>L.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP) (Stand.)	55	10,1	72,2
<i>S.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP)	43	9,5	44,3
<i>S.MWNT2040</i> <sup>®</sup> (NTP)	49	39,2	65,9
<i>S.MWNT4060</i> <sup>®</sup> (NTP)	79	44,3	54,7
<i>S.MWNT60100</i> <sup>®</sup> (NTP)	60	49,6	61,6
<i>baytubes</i> <sup>®</sup> (Bayer, MWNT)	69	97,7	105,7
DWNT ( <i>nanocyl</i> )	5	66,4	73,8
SWNT ( <i>iljincnt</i> )	1	113,3	64,9
-----			
CNF ( <i>ENF 100AA HTE</i> ; <i>electrovac AG</i> )	25	35,3	81,9
Carbon Cones	23	71,1	65,6

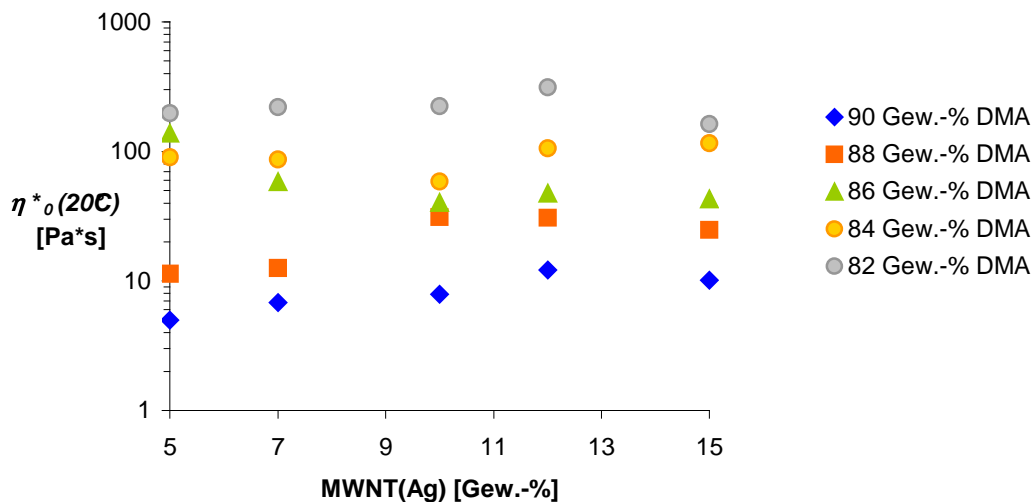
### 5.3 Einfluss der Zusammensetzung der Spinnlösung auf die Viskosität

Einer der Schwerpunkte der Arbeit war die Verarbeitung von Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen, da über deren Eigenschaften im Vergleich zu reinen



Kohlenstoffnanoröhrchen sehr wenig bekannt ist. Im Hinblick auf die Eigenschaften einer Spinnlösung von einem Komposit aus Silber-haltigen MWNTs und Polyacrylnitril sind mehrere Parameter von Bedeutung. Um diese systematisch untersuchen zu können, wurde jeweils eine Komponente variiert und die weiteren konstant belassen. Die Spinnlösungen wurden wie in Kapitel 5.2 beschrieben hergestellt und auch hier Polyacrylnitril mit einer Molmasse von  $95000 \text{ g mol}^{-1}$  eingesetzt. Es wurden die als Standard verwendeten MWNTs *L.MWNT1030*<sup>®</sup> (Länge 5-15  $\mu\text{m}$ , Durchmesser 10-30 nm) eingesetzt, in die wie in Kapitel 3.2 beschrieben das Silber eingebracht wurde.

Zunächst wurde der Einfluss des Gehaltes von Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen im Komposit bei konstantem Gehalt von Lösungsmittel (DMA) untersucht. In Abbildung 5.1 ist die Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) logarithmisch gegen den Gehalt von Silber-haltigen MWNTs (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>) aufgetragen. Wie zu sehen ist, spielt der Anteil von Silber-haltigen MWNTs im Komposit eine relativ geringe Rolle. Erwartungsgemäß nimmt aber die Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  mit zunehmender Lösungsmittelmenge (DMA) ab.

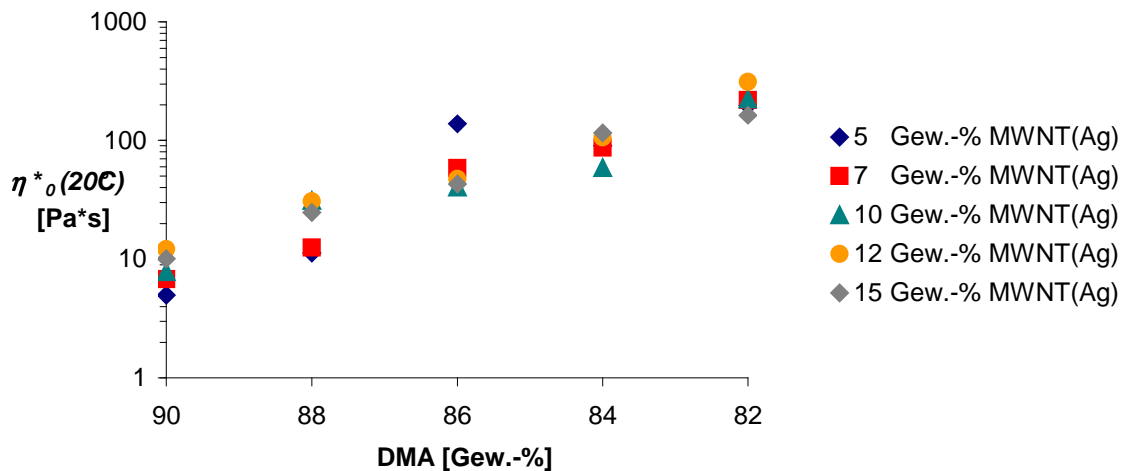


**Abbildung 5.1.** Logarithmische Auftragung der Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  gegen den Gehalt von Silber-haltigen MWNTs im Komposit bei konstantem Gehalt von Lösungsmittel in der Spinnlösung (Lösungsmittel: DMA; PAN: homo,  $M = 95000 \text{ g mol}^{-1}$ ; MWNT(Ag): *L.MWNT1030*<sup>®</sup>, Massenzunahme durch Silber 55 Gew.-%).

Der nächste zu untersuchende Punkt war der Zusammenhang der Konzentration von Lösungsmittel und Komposit in der Spinnlösung bei konstanter Zusammensetzung des Komposits. Es zeigte sich, dass bei konstanter Zusammensetzung des Komposits  $\eta^*_0$  mit abnehmendem Anteil von Lösungsmittel in der Spinnlösung die

## 5 Untersuchungen an Spinnlösungen aus Polyacrylnitril und CNTs

Viskosität exponentiell, bzw. linear bei logarithmischer Auftragung ansteigt (s. Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.2.** Logarithmische Auftragung der Nullscherviskosität  $\eta^*_o$  gegen den Anteil von Lösungsmittel in der Spinnlösung bei konstanter Zusammensetzung des Komposits (Lösungsmittel: DMA; PAN: homo,  $M = 95000 \text{ g mol}^{-1}$ ; MWNT(Ag): *L.MWNT1030*<sup>®</sup>, Massenzunahme durch Silber 55 Gew.-%; Zusammensetzung des Komposits: 95 Gew.-% PAN, 5 Gew.-% MWNT(Ag)).

Zusammenfassend ließ sich sagen, dass bei gleichem Gewichtsanteil von MWNT in der Spinnlösung, die Länge der MWNT praktisch keinen Einfluss auf die Nullscherviskosität hatte. Bei gleicher Länge stieg die Nullscherviskosität mit zunehmendem Durchmesser stark an. In Länge und Durchmesser vergleichbare Silber-haltige MWNT bewirkten einen Anstieg der Nullscherviskosität im Vergleich zu unbehandelten MWNT. Die Zusammensetzung der Spinnlösung aus Lösungsmittel und Komposit, also der Lösungsmittelanteil beeinflusste die Nullscherviskosität  $\eta^*_o$  wesentlich stärker als die Zusammensetzung des Komposits aus Polyacrylnitril und Silber-haltigen MWNTs bei konstantem Lösungsmittelanteil.

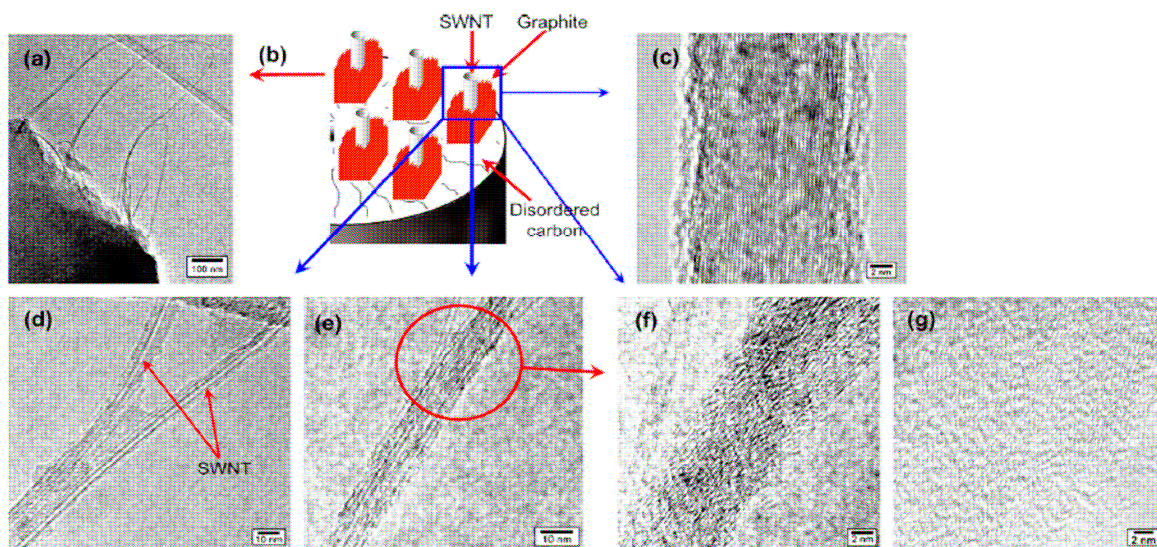
## **6 Untersuchungen zur Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen in einer Polyacrylnitrilfaser**

Kohlenstoffnanoröhrchen sind anisotrope Partikel und ihre räumliche Orientierung in der Faser hat Auswirkungen auf deren Eigenschaften. Deshalb ist es unerlässlich, die Ausrichtung der Kohlenstoffnanoröhrchen in der Faser nach dem Spinnprozess quantitativ vermessen und daraus Rückschlüsse auf die resultierenden Fasereigenschaften ziehen zu können.

### **6.1 Motivation zur Messung der Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen in Precursoren für Carbonfasern**

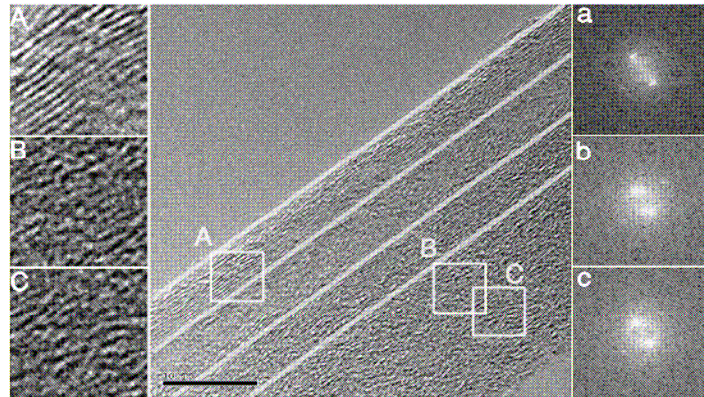
Die räumliche Orientierung von CNTs in einer Faser ist bei weitem nicht nur im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften interessant. Speziell in Polyacrylnitrilfasern können orientierte CNTs von Bedeutung sein: Polyacrylnitrilfasern dienen u. a. als Precursor für Carbonfasern. Carbonfasern gewinnen besonders im Bereich von Verbundwerkstoffen zunehmend an Bedeutung. Carbonfasern selbst zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit aus. Charakteristisch und maßgeblich für die Eigenschaften von Carbonfasern ist die graphitische Struktur in welcher der Kohlenstoff angeordnet ist. Da Kohlenstoffnanoröhrchen ebenfalls eine Graphitstruktur besitzen (s. Kapitel 2.2), können sie beim Prozess der Carbonisierung des Precursors als Keime für die Bildung der Graphitstruktur dienen, und so den Anteil von kristallinem Kohlenstoff in der Carbonfaser erhöhen. Aufgrund ihrer hohen Anisotropie können Kohlenstoffnanoröhrchen selbst als nanoskalige Faser mit annähernd perfekter Graphitstruktur aufgefasst werden. Sie können also, wenn sie in dem PAN-Precursor parallel zur Faserrichtung ausgerichtet sind, sogar eine verbesserte räumlich definierte Bildung der Graphitstruktur bewirken.<sup>[83-86]</sup>

Auf diesem Gebiet sind bereits einige grundlegende Arbeiten geleistet worden. So berichten Kumar *et al.* 2007 von PAN/SWNT-Fasern (exakt: Poly(acrylnitril-co-methylacrylat), 6,7 mol -% Methylacrylat), die nach dem Carbonisieren (1100 °C) um die SWNT herum Graphit-Fibrillen (Durchmesser 10-30 nm) aufwiesen, welche in einer analog hergestellten Carbonfaser aus reinem Polyacrylnitril nicht vorhanden waren. Abbildung 6.1 zeigt die um die SWNT gebildeten Fibrillen von Graphit in einer Carbonfaser mit SWNT.<sup>[83]</sup> Die Anwesenheit von SWNT in der Carbonfaser führte so zu einem Anstieg des Zugmoduls von 168 auf 250 N/tex und der Reißfestigkeit von 1,1 N/tex auf 1,8 N/tex.



**Abbildung 6.1.** Kumar *et al.* (2007): Schema und TEM-Aufnahmen einer carbonisierten PAN/SWNT-Faser (PAN/SWNT = 99/1; a-f) mit Graphit-Fibrillen um die SWNT und einer Carbonfaser aus reinem PAN (g). Die Carbonisierung erfolgte bei 1100 °C.<sup>[83]</sup>

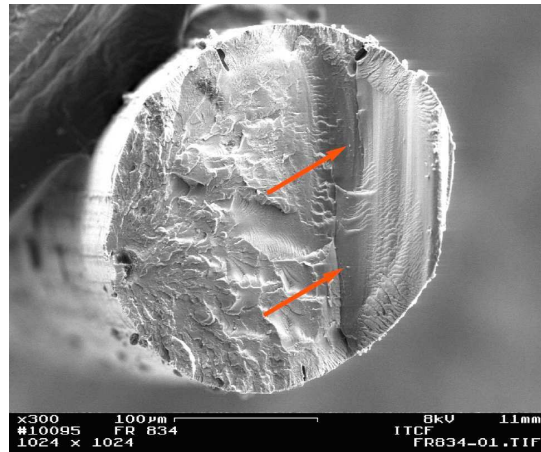
Prilutsky *et al.* konnten 2008 an Nanofasern aus Polyacrylnitril, die MWNTs enthielten, ein analoges Verhalten bei der Carbonisierung nachweisen. Mithilfe von Elektronenbeugung (mit schneller Fourier-Transformation bzw. FFT) konnte gezeigt werden, dass die carbonisierten Fasern aus polykristallinem Kohlenstoff bestehen, und die Orientierung der kristallinen Struktur mit steigendem MWNT-Anteil zunimmt. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität in unmittelbarer Umgebung der MWNTs am höchsten ist und mit zunehmender Entfernung abnimmt. Die MWNT haben also einen direkten Einfluss auf die Bildung der Graphitstruktur (s. Abbildung 6.2).<sup>[85]</sup>



**Abbildung 6.2.** (Mitte) TEM-Aufnahme einer carbonisierten PAN/MWNT-Faser (5 % MWNT, carbonisiert bei 750 °C). Die grauen Linien markieren die Grenze der MWNT. (A) Detailansicht des MWNT und (a) dazugehöriges FFT; (B) Grenzbereich um das MWNT mit (b) FFT und (C) carbonisiertes PAN mit (c) FFT. Wie an (a), (b) und (c) zu erkennen ist, nimmt die Kristallinität mit zunehmender Entfernung vom MWNT ab.<sup>[85]</sup>

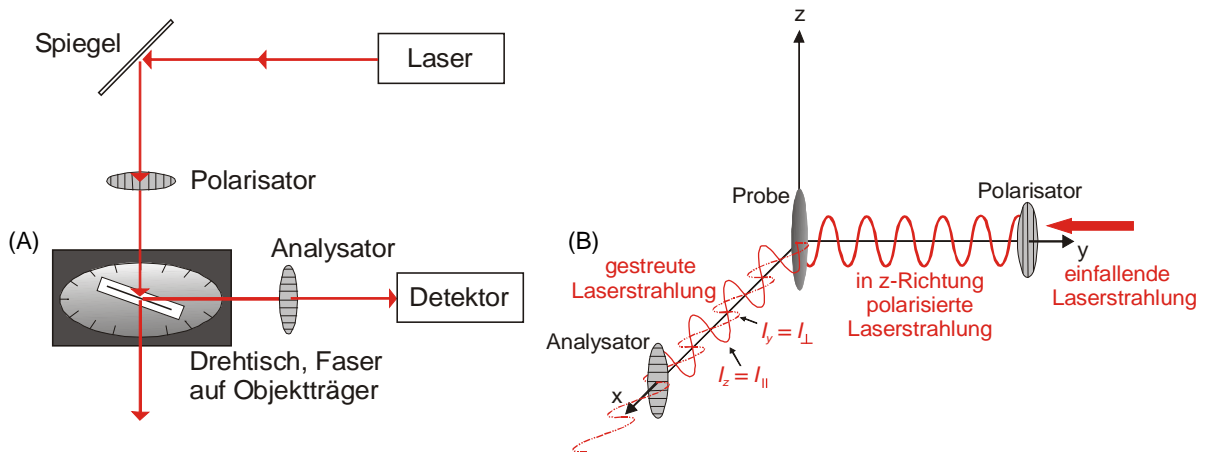
### 6.2 Messung der Orientierung mithilfe von Raman-Spektroskopie bei polarisierter Laserstrahlung

Aus den in Kapitel 6.1 erläuterten Gründen wird ersichtlich, dass es von Bedeutung ist, die Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen in der Faser quantitativ erfassen zu können. Um detaillierte Aussagen über die räumliche Lage und Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen machen zu können, sind optische Methoden jedoch nicht ausreichend. Abbildung 6.3 zeigt die REM-Aufnahme einer Polyacrylnitrilfaser, die 0,4 Gew.-% MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>) enthält. In der Ebene des Bruchs sind einzelne Enden der Kohlenstoffnanoröhrchen sichtbar. D. h. die MWNT scheinen eine Fernordnung in Richtung der Längsachse der Faser zu haben, ähnlich wie die Moleküle in einem flüssigkristallinem System; genauere Angaben sind jedoch auf diesem Weg nicht möglich.



**Abbildung 6.3.** REM-Aufnahme einer Polyacrylnitrilfaser die 0,4 Gew.-% MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>). In der Ebene des Bruchs sind die Enden der MWNT zu erkennen (s. Pfeile).

Um solche Untersuchungen durchzuführen sind spektroskopische Methoden geeignet, die mit polarisierter Strahlung arbeiten, also Daten richtungsabhängig erfassen können. In der Praxis hat sich hierfür die Raman-Spektroskopie mit polarisierter Laserstrahlung etabliert. Das Prinzip beruht auf der Kopplung eines Raman-Spektrometers mit einem Polarisationsmikroskop: Die Strahlung des Lasers wird vor dem Auftreffen auf die Probe mithilfe eines Polarisationsfilters (Polarisator) linear polarisiert. Die von der Probe gestreute Strahlung durchläuft vor der Erfassung durch den Detektor einen weiteren Polarisationsfilters (Analysator). Ist keine streuende Probe vorhanden, kommt bei paralleler Stellung von Polarisator und Analysator die Strahlung mit der maximalen Intensität an. Sind Polarisator und Analysator um 90° gegeneinander gedreht entsteht eine vollständige Auslöschung. Je nachdem wie stark eine eingelegte Probe die Strahlung streut, wird bei paralleler Stellung eine Abschwächung bzw. bei senkrechter Stellung von Polarisator und Analysator eine Verstärkung des Signals bewirkt. Wird die Probe in definierten Schritten auf dem Objektstisch gedreht, können so Rückschlüsse auf die räumliche Orientierung der gemessenen Substanz gezogen, bzw. verschiedene Proben miteinander verglichen werden. Abbildung 6.4(A) zeigt den Aufbau eines solchen Raman-Mikroskops<sup>[87]</sup>, Abbildung 6.4(B) den Strahlengang und die Entstehung der Intensitäten bei parallelen  $I_{\parallel}$  und gekreuzten  $I_{\perp}$  Polarisationsfiltern.



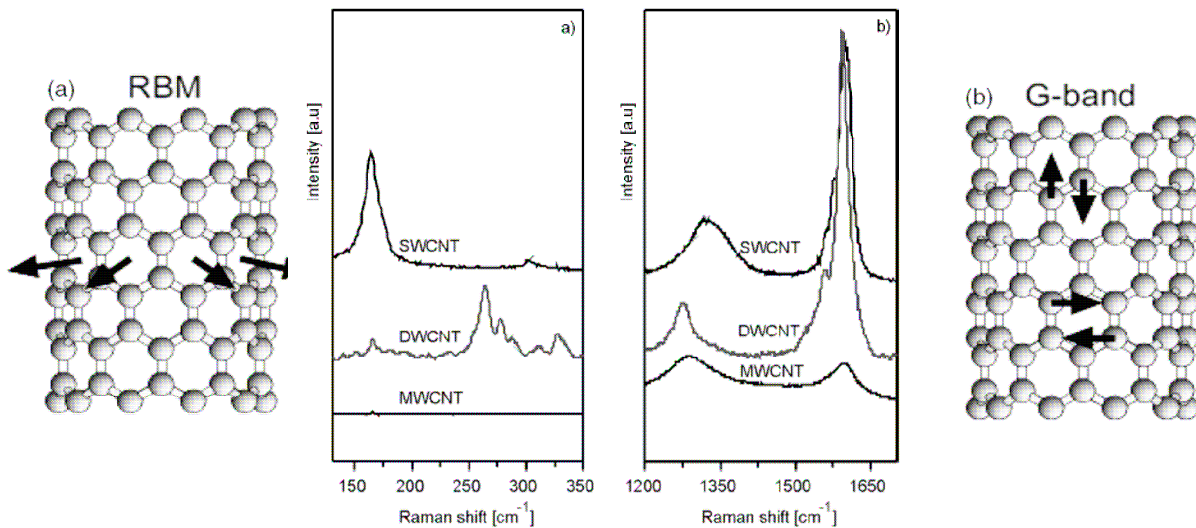
**Abbildung 6.4.** (A) Schematische Darstellung des Aufbaus eines Raman-Mikroskops<sup>[87]</sup> und (B) Streuung der Strahlung durch die Probe. Bei gekreuzten Polarisationsfiltern wird  $I_{\perp}$  ( $I_y$ ), bei paralleler Stellung  $I_{\parallel}$  ( $I_x$ ) detektiert.

Kohlenstoffnanoröhrchen sind Raman-aktiv. In Abbildung 6.5 sind exemplarisch Raman-Spektren von Kohlenstoffnanoröhrchen dargestellt: Die RBM-Bande (Radial Breathing Mode) im Bereich von  $170\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  rührt von der radialen Ausdehnung eines einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchens her (s. Abbildung 6.5(A)<sup>[88]</sup>). Diese Bande ist bei SWNT deutlich ausgeprägt. Durchmesser  $d_t$  und die Frequenz der RBM-Bande  $\nu_{RBM}$  sind bei SWNT antiproportional zueinander (s. Gleichung 7).

$$\nu_{RBM} = 248 / d_t \quad (7)$$

Bei MWNT, hingegen, in denen sich die einzelnen Schichten gegenseitig in der radialen Ausdehnung blockieren, ist die RBM-Bande meist nicht vorhanden. Im Bereich von  $1250\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  ist die D-Bande (Disorder-Induced) zu finden. Diese kommt von Schwingungen, die auf strukturelle Defekte zurückzuführen sind. Die Raman-aktive tangentielle Schwingung von Graphit in der Ebene liegt bei  $1582\text{ cm}^{-1}$ , analog zu dieser Schwingung ( $E_{2g}$ ), liegt die G-Bande bei Kohlenstoffnanoröhrchen im Bereich von  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 6.5(B) stellt diese tangentialen Schwingungen anschaulich dar. Bei SWNT spaltet sich G in  $G^+$  und  $G^-$ :  $G^+$  sind die Schwingungen entlang der Längsachse der Kohlenstoffnanoröhrchen,  $G^-$  sind diejenigen senkrecht dazu. Die Erniedrigung der resultierenden Frequenz ist durch die Krümmung bedingt, welche die Schwingung in dieser Richtung schwächt. Bei MWNT ist diese Aufspaltung aufgrund der Überlagerungen der Schwingungen der einzelnen Schichten nicht zu erkennen. Die sog.  $G'$ -Bande bei ca.  $2700\text{ cm}^{-1}$  ist nur aus historischen Gründen entsprechend benannt, da sie im Spektrum des Graphits

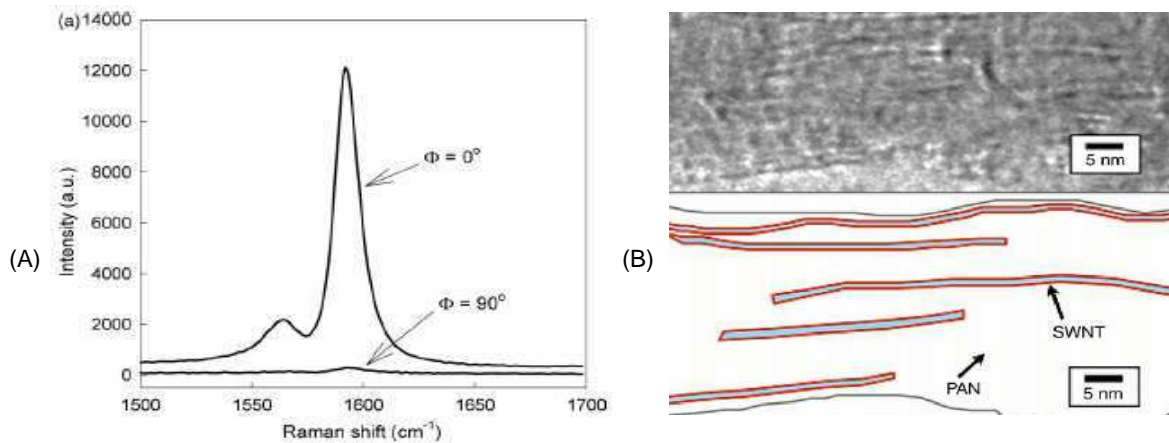
neben der G-Bande die höchste Intensität aufweist. Sie entsteht durch Übergänge zweiter Ordnung und wird deshalb auch als 2D-Bande bezeichnet.<sup>[88-92]</sup>



**Abbildung 6.5.** Darstellung der RBM-, D- und G-Banden in den Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[88, 89]</sup>

Die Kohlenstoffnanoröhren können einzeln auf einem Träger<sup>[93]</sup> oder in einer Matrix vermessen werden. Detaillierte Untersuchungen hierzu wurden bereits an flüssigkristallinen Systemen mit Kohlenstoffnanoröhren von Giesselmann *et al.* durchgeführt.<sup>[94,95]</sup> Auch in verschiedenen Polymermatrizes können Kohlenstoffnanoröhren Orientierung aufweisen. Untersucht wurden u. a. Polycarbonat<sup>[96]</sup>- und Polyvinylalkoholfasern<sup>[97]</sup>. Ein besonderes Augenmerk liegt jedoch in der Forschung auf der Untersuchung von Polyacrylnitril als Matrix für Kohlenstoffnanoröhren. Es wurden bereits Untersuchungen an PAN/CNT-Filmen<sup>[87,98]</sup> und -Fasern<sup>[99,100]</sup> durchgeführt. Abbildung 6.6(A) zeigt exemplarisch einen Ausschnitt aus einem Raman-Spektrum einer PAN/SWNT-Faser (1 Gew.-% SWNT). Hier wird die G-Bande des SWNT betrachtet, wobei die Längsachse der Faser einmal parallel ( $0^\circ$ ) und senkrecht ( $90^\circ$ ) zum polarisierten Laserstrahl in der Ebene des Objektisches liegt.<sup>[99]</sup> Für die parallele Lage zum Polarisationsfilter ist die Intensität des Signals wesentlich höher als für die senkrechte. wenn die Faser um  $0^\circ$  zum Polarisator gedreht ist, Dies bedeutet dass die SWNT die Tendenz haben, sich parallel zur Längsachse der Faser auszurichten. Wie zu erkennen ist, stimmen die gemessenen Werte mit den TEM-Aufnahmen überein (s. Abbildung 6.6(B)).

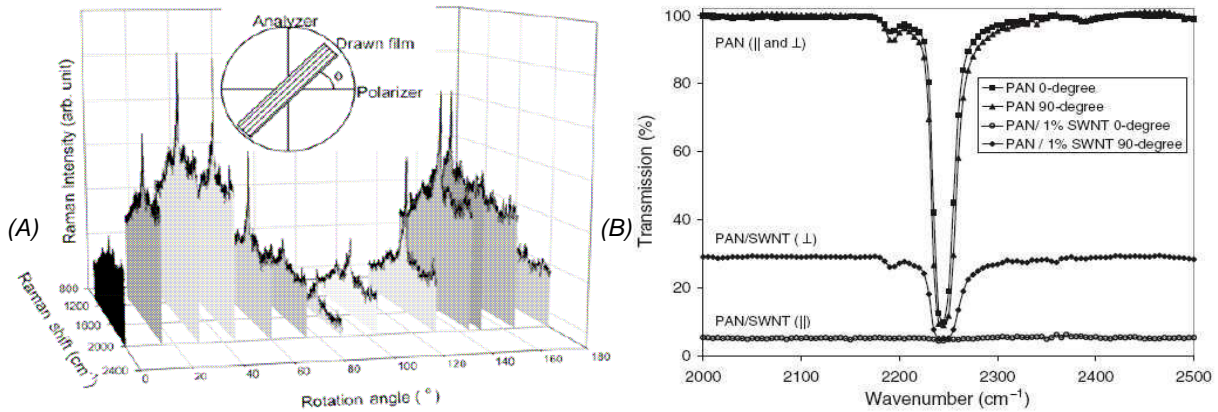




**Abbildung 6.6.** (A) G-Bande eines Raman-Spektrums einer PAN/SWNT-Faser (1 Gew.-% SWNT), gemessen mit der Längsachse parallel und senkrecht zum Polarisator. (B) TEM-Aufnahme derselben Faser.<sup>[99]</sup>

Detaillierter lässt sich die Lage der MWNT noch erfassen, wenn die Faser bzw. der Film in definierten Schritten in der Ebene des Objektisches gedreht und außerdem mit parallelen und gekreuzten Polarisationsfiltern gemessen wird. Abbildung 6.7(A) zeigt eine solche winkelabhängige Messung an einem PAN/SWNT-Film (5 Gew.-% SWNT) mit gekreuzten Polarisationsfiltern.<sup>[98]</sup> Werden die Intensitäten der G-Banden über dem Drehwinkel aufgetragen lässt sich aus der Gauss'schen Verteilung der FWHM-Wert (Full Width Half Maximum) als ein Maß für die Orientierung ableiten.<sup>[98]</sup> Analog lassen sich auch andere Banden als Bezugspunkt für die Orientierung betrachten.

In Abbildung 6.7(B)<sup>[100]</sup> sind IR-Spektren einer PAN- und einer PAN/SWNT-Faser (1Gew.-% SWNT) gezeigt, in denen die Bande der Nitrilgruppe des Polyacrylnitrils betrachtet wird ( $\nu(\text{-CN}) = 2250 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[101]</sup>. In der reinen PAN-Faser ist kein Unterschied zwischen gekreuzten und parallelen Polarisationsfiltern zu erkennen, während die Anwesenheit der SWNT zu einem deutlichen Unterschied der Spektren führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Lage der Molekülketten des PAN durch die SWNT beeinflusst wird.



**Abbildung 6.7.** (A) Winkelabhängige Raman-Messung an einem PAN/SWNT-Film (5 Gew.-% SWNT) mit gekreuzten Polarisationsfiltern.<sup>[98]</sup> (B) IR-Spektren einer PAN- und einer PAN/SWNT-Faser (1 Gew.-%), in denen die Bande der Nitrilgruppe des PAN betrachtet wird ( $\nu(\text{CN}) = 2100\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$ ). In der reinen PAN-Faser zeigt sich kein Unterschied zwischen gekreuzten und parallelen Polarisationsfiltern, während die Anwesenheit der SWNT zu einem deutlichen Unterschied der Spektren führt.<sup>[100]</sup>

Die Auswertung bzw. der Vergleich der spektroskopisch erfassten Daten kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Beispielsweise mithilfe einer Orientierungsverteilungsfunktion (Orientation-Distribution-Function = ODF)<sup>[87,102]</sup> oder des FWHM-Werts der Gauss'schen Verteilung.<sup>[99]</sup>

In der Praxis wird oft der Depolarisationsgrad  $\rho$  als Maß für die Orientierung verwendet. Er wird aus dem Quotienten der Intensität bei gekreuzten ( $I_{\perp}$ ) und parallelen Polarisationsfiltern ( $I_{\parallel}$ ) gebildet (s. Abbildung 6.4(B)).

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2} \quad (8)$$

Hierbei sind  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und ist durch die Spur des Polarisierbarkeitstensors gegeben (s. Gleichung 9).  $\gamma$  ist ein Maß für die Anisotropie,  $\gamma^2$  wird durch Gleichung 10 beschrieben.

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (9)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left[ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2) \right] \quad (10)$$

Aus Gleichung 8 ist abzuleiten, dass für antisymmetrische Moden, also eine depolarisierte Raman-Bande  $\rho = \frac{3}{4}$  sein muss, da  $\alpha = 0$  ist. Für totalsymmetrische

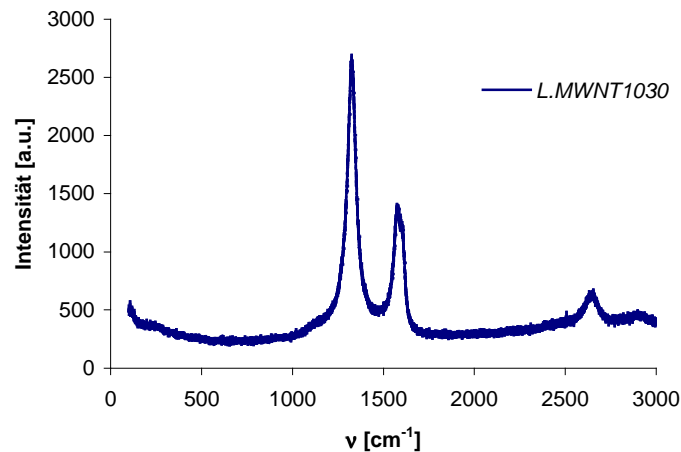
Moden bzw. polarisierte Raman-Banden gilt  $0 < \rho < \frac{3}{4}$ . Im Fall einer vollständig polarisierten Bande ist  $\rho = 0$ , da hier gilt  $\gamma = 0$ .

### 6.3 Vergleich von Polyacrylnitrilfasern mit unterschiedlichen Anteilen von Kohlenstoffnanoröhrchen

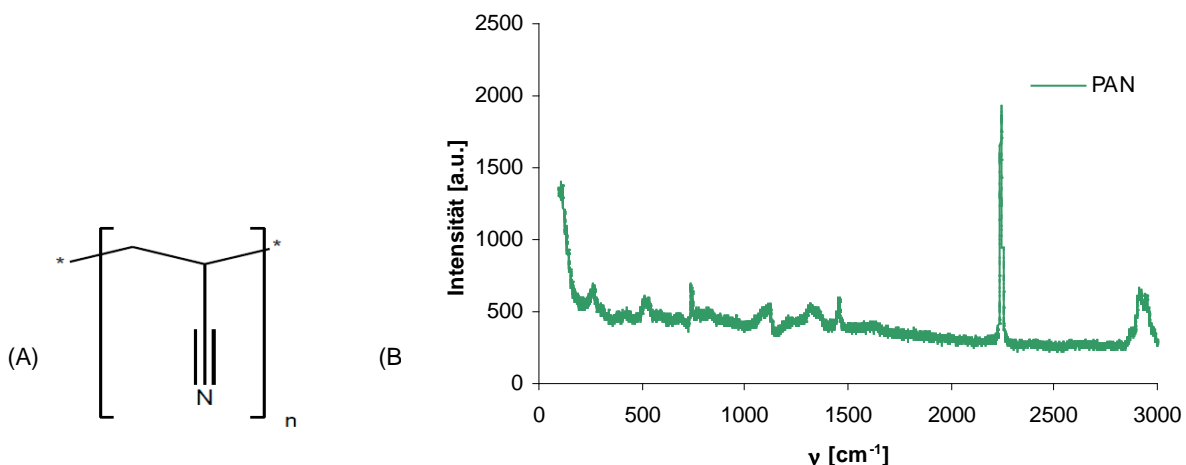
Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Giesselmann des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart und wurden an einem Raman-Mikroskop mit polarisierbarer Laserstrahlung durchgeführt. Es handelte sich um ein konfokales Horiba Jobin Yvon Raman Spektrometer HR-800. Dieses war mit einem He-Ne-Laser (614 nm, 5 mW) und einer CCD-Kamera zur Detektion des Raman-Signal ausgestattet (s. Kapitel 10.1.8). Da es sich um grundlegende Untersuchungen handelt, wurden unbehandelte (nicht Silber-haltige) Kohlenstoffnanoröhrchen von dem in dieser Arbeit als Standard verwendeten Typs *L.MWNT 1030*<sup>®</sup> der Firma *NTP* eingesetzt. Ebenso wurden die Bedingungen im Spinnprozess konstant gehalten und ausschließlich der Anteil der MWNTs in der Spinnlösung variiert. Die Versuchsbedingungen waren: Die Spinnlösung bestand aus 86 Gew.-% DMA und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Polyacrylnitril (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNTs; es wurde eine Düse mit einem Loch von einem Durchmesser von  $1000 \mu\text{m}$  verwendet; eine Pumpe mit einer Fördermenge von  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{U}^{-1}$ , die mit  $16 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  betrieben wurde. Der Volumenstrom betrug  $4,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ; die Ausspritzgeschwindigkeit  $6,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das Fällbad bestand aus DMA und Wasser im Verhältnis 3/2. Die Faser wurde auf eine Galette gewickelt, die zu einem Drittel in das Waschbad aus reinem Wasser eingetaucht war und mit  $8,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  lief. Dann wurde auf eine Spule gewickelt ( $10,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Spinnanlage sowie die Bäder hatten eine Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur). Die Verstreckung von der Düse zur Galette des Waschbades betrug 1,34, von der Galette zu der Spule 1,2; insgesamt 1,6. Diese geringe Verstreckung wurde vor dem Hintergrund gewählt, die Spinnparameter so wenig anspruchsvoll zu wählen, dass sie nicht an jeden einzelnen Versuch angepasst werden mussten. Dies ermöglichte, genau einen Parameter – den Gehalt an Kohlenstoffnanoröhrchen in der Faser – variieren zu können ohne auf weitere Einflussgrößen Rücksicht nehmen zu müssen.

Ein wichtiger Aspekt war, eine Methode zu finden, mit der sich Fasern vermessen lassen können, die geringe Anteile von Kohlenstoffnanoröhrchen enthalten ( $\leq 0,5$  Gew.-%), In Precursoren für Carbonfasern, in denen Kohlenstoffnanoröhrchen als Keime für die Bildung der Graphitstruktur zum Einsatz kommen sollten, wäre dies der Fall.

Zuerst wurden Referenz-Spektren ohne Polarisation der Strahlung von den in den Fasern eingesetzten MWNT und einer reinen PAN-Faser aufgenommen. (s. Abbildungen 6.8 und 6.9). In Abbildung 6.9(A) ist die Molekülstruktur von Polyacrylnitril abgebildet, in Spektrum (Abbildung 6.9(B)) ist die Bande der Nitrilgruppe bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen.



**Abbildung 6.8.** Raman-Spektrum der eingesetzten MWNTs *L.MWNT 1030*<sup>®</sup> (ohne Polarisation). Zu erkennen sind D- ( $\nu = 1320 \text{ cm}^{-1}$ ). G- ( $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ ) und G'-Bande ( $\nu = 2620 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei MWNT ist der RBM (Radial Breathing Mode), der im Bereich niedriger Wellenzahlen liegt, nicht zu erkennen (s. Kapitel 6.2).



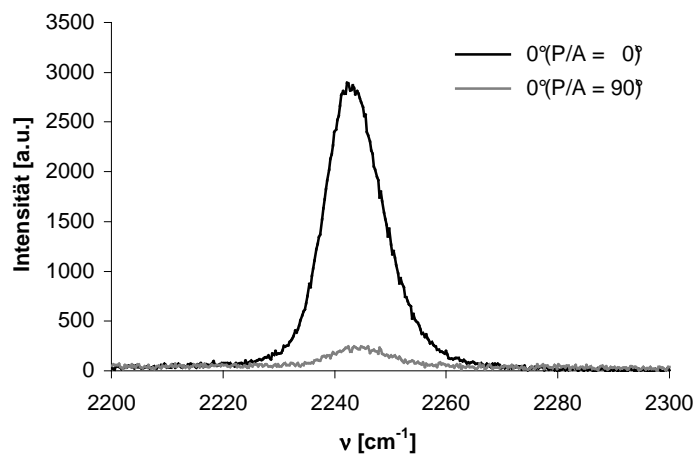
**Abbildung 6.9.** (A) Molekülstruktur von Polycrylnitril. (B) Raman-Spektrum der reinen PAN-Faser. Deutlich zu erkennen ist die Bande der Nitrilgruppe ( $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ ).

Als nächstes wurde eine PAN-Faser mit 0,2 Gew.-% MWNTs vermessen, um über die Intensität der G-Bande der MWNT Rückschlüsse über die Orientierung ziehen zu können. Im Spektrum waren jedoch – sowohl mit als auch ohne Polarisation – keine Banden der MWNTs zu erkennen. Dies ist vermutlich darin begründet, dass die Polymermatrix zu dicht ist, bzw. die Intensität der durch die MWNTs gestreuten Strahlung zu gering ist im Vergleich zu der vom PAN gestreuten Strahlung. Da aber in dieser Arbeit speziell Fasern mit geringen Anteilen von MWNTs vermessen werden sollten, wurde alternativ die Bande der Faser mit der höchsten Intensität, also die Nitril-Bande betrachtet, die bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  liegt.

Dieses Vorgehen beruht auf einer simplen modellhaften Vorstellung: Beim Spinnprozess, wenn die Spinnlösung durch die Düse in das Fällbad gepresst wird, koagulieren die PAN-Moleküle und bilden Verschlaufungen miteinander. Die MWNTs wirken wie Störstellen zwischen den PAN-Molekülketten, die die Verschlaufungen unterbrechen. Während des Spinnprozesses tendieren die PAN-Molekülketten des PAN dazu, sich parallel zur Längsrichtung der Faser auszurichten. Die MWNT werden, da sie in die PAN-Matrix eingelagert sind, dadurch ebenfalls orientiert. Sind die PAN-Moleküle wegen der eingelagerten MWNTs nur sehr wenig miteinander verschlauft, können sie sich leichter bewegen, also orientieren, als sehr stark verschlufte Moleküle. Ist die Verschlaufung jedoch zu gering, wird die Zugkraft nicht ausreichend von einem auf das nächste Molekül übertragen, da die Verschlaufungen, die sonst wie Knoten zwischen den Molekülketten wirken, nicht vorhanden sind. Unterschiedliche Anteile von MWNTs sollten somit zu einer unterschiedlich starken Orientierung der PAN-Moleküle führen. Die MWNTs können die Orientierung der PAN-Molekülketten also direkt beeinflussen.

Der Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhrchen und der Ausrichtung der PAN-Molekülketten kann dann durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden: Einfallende Laserstrahlung wird polarisiert und trifft auf die Faser. Je nach Lage der PAN-Moleküle wird die Strahlung unterschiedlich gestreut. Dementsprechend wird durch den Analysator unterschiedlich stark gefiltert und die Intensität entsprechend detektiert. Die reflektierte Strahlung kann dann mit paralleler und gekreuzter Stellung des Analysators zum Polarisator gemessen werden. Zusätzlich kann noch eine Drehung der Faser auf der Ebene des Objektisches erfolgen.

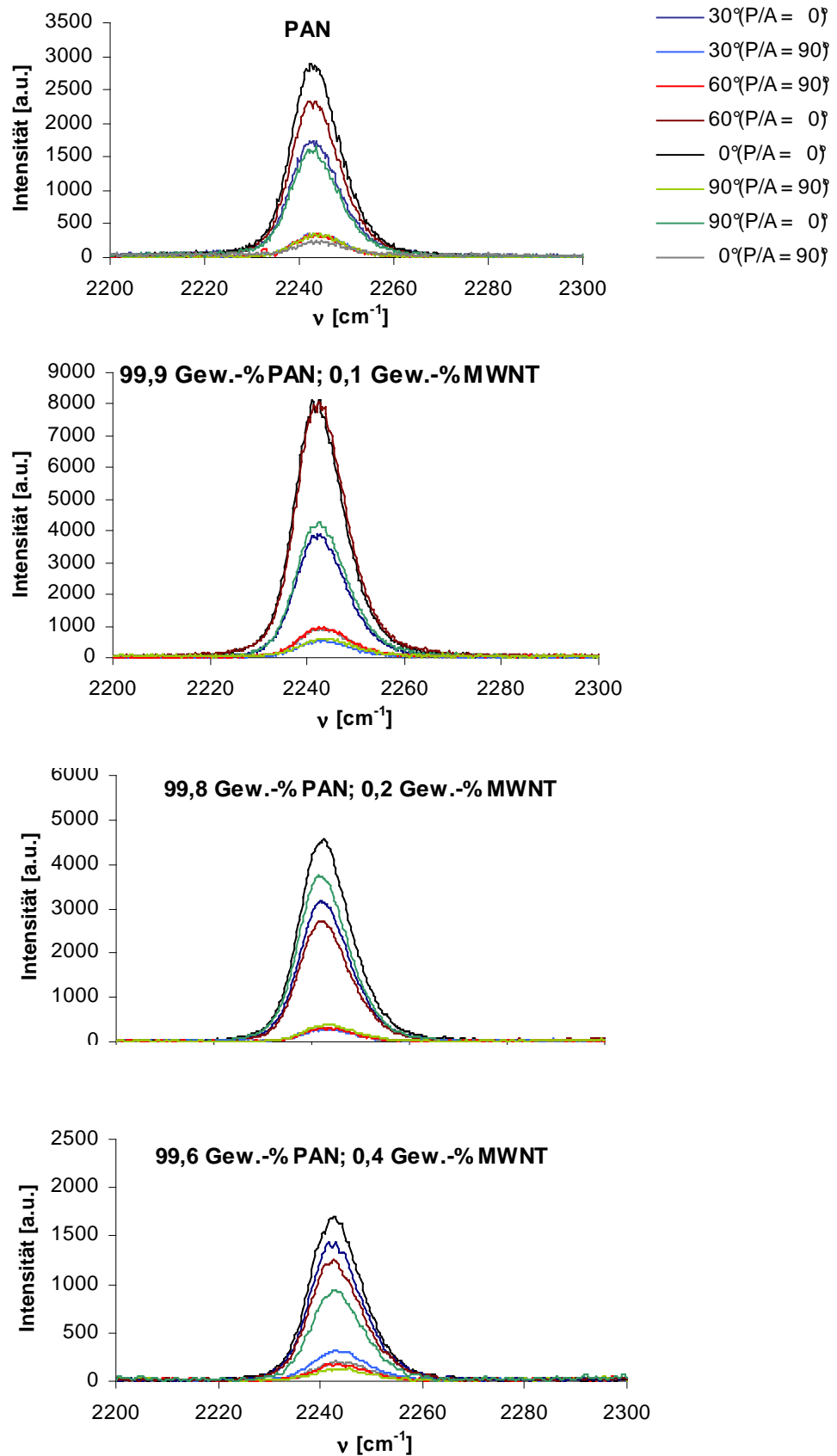
Eine erste Messung an einer PAN-Faser zeigte, dass es grundsätzlich einen großen Unterschied zwischen der Intensität bei parallelen und gekreuzten Polarisationsfiltern gibt. Die Intensität ist bei parallelen Polarisationsfiltern sehr viel höher als bei gekreuzten. In Abbildung 6.10 ist der Ausschnitt der Raman-Spektren im Bereich der Nitrilbande dargestellt. Als „0°“ wurde dabei definiert, dass die Faser mit ihrer Längsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung der eingehenden Strahlung liegt, da diese Lage das Signal mit der höheren Intensität gab. Dies bedeutet, dass die Molekülketten nur wenig in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet sind. Dies ist auf die geringe Verstreckung zurückzuführen (s. o.). Da es sich hier um eine indirekte Messung der Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen handelt, ist die räumlich Lage der Molekülketten des Polyacrylnitrils nicht von Bedeutung.



**Abbildung 6.10.** Ausschnitt aus Raman-Spektren einer PAN-Faser mit parallelen und gekreuzten Polarisationsfiltern (P: Polarisator, A: Analysator).

Des Weiteren war nicht die absolute Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen das hauptsächliche Augenmerk der Untersuchungen. Vielmehr sollte eine Methode gefunden werden, die eine relative Aussage über die Fasern im Vergleich untereinander erlauben würde. Um dies genauer zu betrachten, wurden die Messungen im Bereich der Nitrilbande jeweils für verschiedene Winkel der Faser durchgeführt: Die Probe wurde auf der Objekttafel in Schritten von 30° im Bereich von 0 und 90° vermessen, jeweils einmal bei parallelen und gekreuzten Polarisationsfiltern. Diese Messungen wurden jeweils an Fasern mit 0; 0,1; 0,2 und 0,4 Gew.-% MWNT durchgeführt und miteinander verglichen. In Abbildung 6.11 sind die Spektren für eine PAN-Faser und die PAN-Fasern mit MWNTs abgebildet. Die Unterschiede der Intensitäten bzgl. der Drehung in der Ebene sind deutlich zu

erkennen. Damit war gezeigt dass die MWNTs einen Einfluss auf die Ausrichtung der PAN-Molekülketten haben.



**Abbildung 6.11.** Ausschnitt aus Raman-Spektren von PAN-Faser (0; 0,1; 0,2; 0,4 Gew.-% MWNTs), jeweils mit parallelen und gekreuzten Polarisationsfiltern (P: Polarisator, A: Analysator).

Um die Intensitäten der Fasern sinnvoll vergleichen zu können, wurde jeweils der Depolarisationsgrad  $\rho$  (s. Kapitel 6.2) berechnet. Je höher die Orientierung ist, umso größer  $I_{||}$  und umso kleiner  $I_{\perp}$ , also ist  $\rho$  klein für hohe Orientierung.  $\rho$  wurde für jeden Schritt zwischen 0 und 90° berechnet. Abbildung 6.12 zeigt  $\rho$  in Abhängigkeit von dem Anteil der MWNT in der Faser. Wie zu erkennen ist, hat die Menge von MWNT einen erkennbaren Einfluss auf die Orientierung der Polyacrylnitrilmoleküle: Im Bereich bis 0,2 Gew.-% bewirkt die Anwesenheit der MWNT eine Abnahme von  $\rho$ , während bei 0,4 Gew.-% MWNT  $\rho$  ansteigt, die Orientierung der Molekülketten also geringer wird.

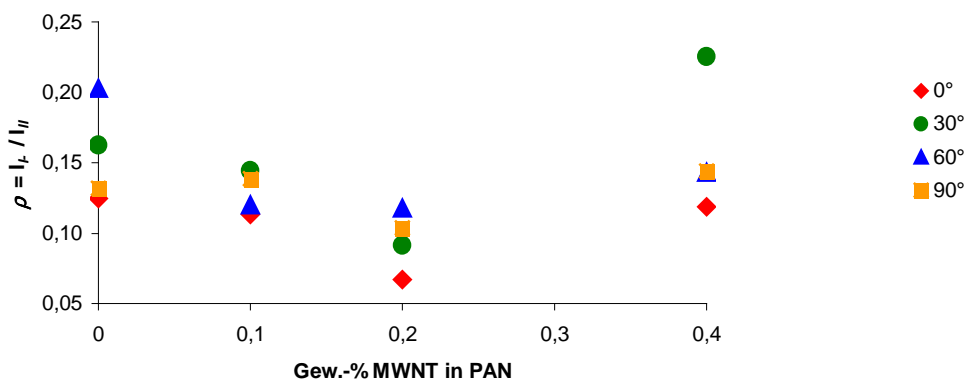


Abbildung 6.12. Depolarisationsgrad  $\rho$  über dem MWNT-Anteil der Faser.

Um diese Daten praktisch besser anwenden zu können, wurde der mittlere Depolarisationsgrad  $\rho^*$  definiert, der jeweils das arithmetische Mittel der vier Depolarisationsgrade für jede der Fasern darstellt (s. Abbildung 6.13).

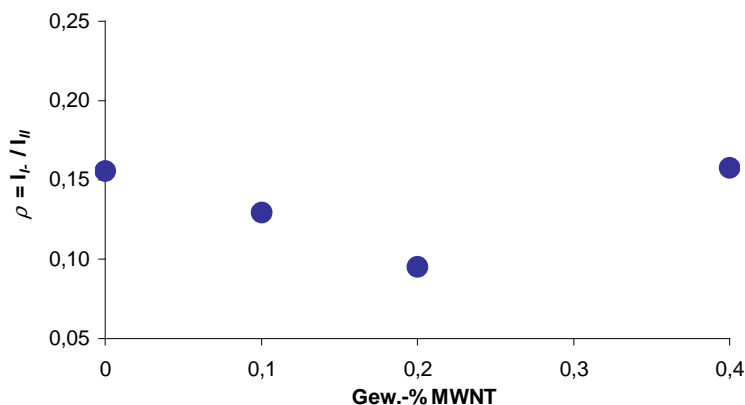


Abbildung 6.13. Mittlerer Depolarisationsgrad  $\rho^*$  über dem MWNT-Anteil der Faser.

Zusammenfassend konnte an dieser Stelle der Arbeit gesagt werden, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNTs) einen Einfluss auf die Lage der Molekülketten



des Polyacrylnitrils haben. Die aufgezeigte Methode der Vermessung der Nitrilbande im Raman-Spektrum erlaubt den Nachweis der Orientierung auch bei kleinen Anteilen von MWNT. Dies würde die Möglichkeit bieten, auch Polyacrylnitrilfasern, bei denen geringe Mengen von Kohlenstoffnanoröhrchen als Additiv zugesetzt wurden, einer Qualitätskontrolle zu unterziehen. In diesem Fall ginge es weniger darum, einen absoluten Wert für  $\rho$  zu erhalten, sondern darum anhand von  $\rho$  Rückschlüsse auf die genaue Menge von Kohlenstoffnanoröhrchen ziehen zu können. Dies käme im Besonderen Precursoren für Carbonfasern zugute, da bei der prozess-technisch anspruchsvollen Carbonisierung schon geringe Abweichungen eines Parameters merklichen Einfluss auf das Endprodukt haben.

### 6.4 Einfluss der Orientierung auf die Eigenschaften der Faser

Eine wichtige Frage war, ob die in Kapitel 6.3 erarbeitete Methode zur Messungen der Orientierung von Kohlenstoffnanoröhrchen Polyacrylnitrilfasern von praktischen Nutzen sein könnte. Hierzu war zu ermitteln, inwiefern sich der mittlere Depolarisationsgrad  $\rho^*$  mit weiteren Eigenschaften der Faser in Zusammenhang bringen lässt.

Zunächst wurden die Nullscherviskositäten  $\eta_0^*$  (20 °C) (s. Kapitel 10.1.10) der jeweiligen Spinnlösungen aus denen die Fasern hergestellt wurden, betrachtet. Wie Tabelle 6.1 zeigt, wies die Spinnlösung der PAN-Faser ohne MWNT mit 95,6 Pa\*s die höchste Nullscherviskosität auf. Die Spinnlösung der Faser welche 0,2 Gew.-% MWNT enthielt, und deren Faser einen minimalen  $\rho^*$  aufwies, besaß die höchste  $\eta_0^*$  (20 °C). Dies bedeutete, dass bei dieser Zusammensetzung der Spinnlösung ein Maximum der Wechselwirkung zwischen MWNTs und PAN-Molekülketten vorliegt. Die Molekülketten können sich in dieser Zusammensetzung der Spinnlösung am besten untereinander und mit den MWNT verschlingen und werden deshalb durch den Spinnprozess mehr in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet. Somit konnte gesagt werden, dass die Viskosität der Spinnlösung einen Einfluss auf die Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen in den Fasern hat.

## 6 Untersuchungen zur Orientierung von CNTs in einer Polyacrylnitrilfaser

**Tabelle 6.1.** Nullscherviskosität  $\eta^*_o$  (20 °C). Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>).

MWNT [Gew.-%]	PAN [Gew.-%]	$\eta^*_o(20\text{ °C})$ [Pa*s]	$\rho^*$
0	100	95,6	0,156
0,1	99,9	87,9	0,129
0,2	99,8	90,3	0,095
0,4	99,6	86,9	0,158

In weiteren Versuchen wurden die mechanischen Eigenschaften der Fasern untersucht. Hierzu wurden Zugversuche an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit  $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , Vorspannung  $0,5\text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ). Es wurde aus jeweils 10 Messungen das arithmetische Mittel gebildet. Tabelle 6.2 und Abbildung 6.14(A)-(D) fassen die Ergebnisse zusammen. Die im folgenden verwendeten Begriffe „Minimum“ und „Maximum“ beziehen sich lediglich auf den Vergleich der vorhandenen Werte der zur Verfügung stehenden Fasern. Die Versuchsreihen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, deshalb beziehen sich die Aussagen nicht auf die absolute Lage von Minima und Maxima.

Entsprechend der höchsten Nullscherviskosität (s. Tabelle 6.1) besitzt die Faser mit 0,2 Gew.-% MWNT die höchste Feinheit mit 600 dtex. Diese Faser hatte, wie oben erwähnt, auch den niedrigsten  $\rho^*$ . Die hohen Werte für die Feinheit der Fasern sind allgemein auf das verhältnismäßig große Monofilament (Durchmesser  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ) zurückzuführen.

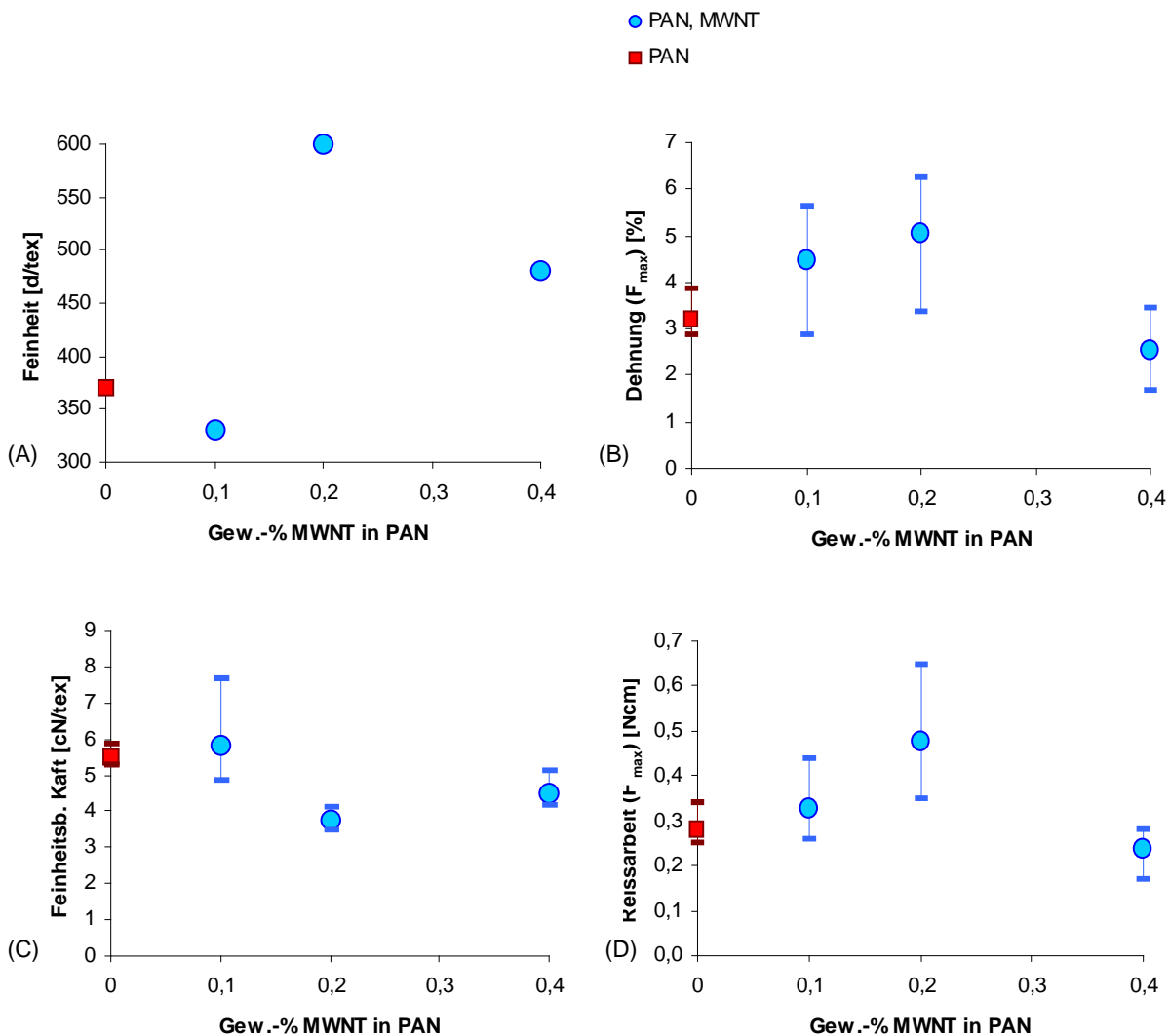
Es zeigte sich, dass die Dehnbarkeit der Fasern bis zum Bruch bis zu einem Gehalt von 0,2 Gew.-% MWNT zunahm, bei 0,2 Gew.-% ein Maximum aufwies und bei 0,4 Gew.-% MWNT ein Rückgang der Dehnbarkeit eintrat (s. Abbildung 6.15(B)). Diese mechanische Eigenschaft ließ sich somit in direkten Zusammenhang mit  $\rho^*$  bringen: Je kleiner der mittlere Depolarisationsgrad  $\rho^*$ , umso höher ist Dehnbarkeit der Faser. Ähnlich verhielten sich die feinheitsbezogene Kraft  $f$ , Höchstzugkraft und Reissarbeit in Bezug auf  $\rho^*$ : Die feinheitsbezogene Kraft  $f$ , in der die Feinheit der Faser einbezogen ist, wies bei 0,2 Gew.-% MWNT – bei minimalem  $\rho^*$  – ein Minimum auf. Die Werte von Reissarbeit und Höchstzugkraft hingegen hatten bei 0,2 Gew.-% MWNT ein Maximum. Das gegensätzliche Verhalten von feinheitsbezogener Kraft

und Reissarbeit bzw. Höchstzugkraft erklärt sich über die maximale Feinheit bei 0,2 Gew.-% MWNT (s.o.).

Der Anfangsmodul  $m_i$  steht in keinem Zusammenhang mit  $\rho^*$ . Bei den Elastizitätsmoduln  $m_e$  hingegen, ist ein Zusammenhang mit  $\rho^*$  ersichtlich. Aus der Steigung des Hook'schen Bereichs im feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Diagramm erhält man den Elastizitätsmodul  $m_e$  ( $E$ -Modul bzw. engl. Young modulus).  $m_e$  wird bei Fasern in  $\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  angegeben und ist die Kraft, die aufgewendet werden muss, um eine Faser um 1 % elastisch zu verformen. Bei den PAN-Fasern mit MWNTs wurde  $m_e$  aus dem frühen, steilsten Abschnitt des Hookschen Bereiches berechnet. Wie in Tabelle 6.2 aufgeführt ist, liegt  $m_e$  bei der PAN-Faser bei  $3,8 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ , bei den PAN-Fasern mit 0,1, 0,2 und 0,4 Gew.-% MWNTs bei 2,8, 3,6 und  $2,8 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ . Im Vergleich zur reinen PAN-Faser lassen sich die PAN-Fasern mit MWNTs mit weniger Kraftaufwand elastisch verformen. Den höchsten  $m_e$  der PAN-Fasern mit MWNTs weist die Faser mit 0,2 Gew.-% MWNTs auf, die auch den kleinsten Depolarisationsgrad  $\rho^*$  aufweist. Bei Fasern mit niedrigem  $\rho^*$  wird also mehr Kraft benötigt, um sie elastisch zu verformen.

**Tabelle 6.2.** Daten der Zugversuche. Die Versuche wurden an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , Vorspannung  $0,5 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ). Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet. Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup>).

PAN; MWNT [Gew.-%]	100; 0	99,9; 0,1	99,8; 0,2	99,6; 0,4
Feinheit [dtex]	370	330	600	480
Dehnung [%]	3,23	4,49	5,07	2,54
Feinheitsbezogene Kraft $f$ [cN/tex]	5,5	5,8	3,7	4,5
Höchstzugkraft [cN]	203,7	192,8	225,4	217,1
Reissarbeit ( $F_{\max}$ ) [N*cm]	0,28	0,33	0,48	0,24
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	285,3	258,4	241,9	225,3
$E$ -Modul $m_e$ [cN/tex]	3,8	2,8	3,6	2,8
$\rho^*$	0,156	0,129	0,095	0,158



**Abbildung 6.14** Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche aus Tabelle 6.2. (A) Feinheit, (B) feinheitsbezogene Kraft, (C) Reissarbeit und (D) Dehnbarkeit. Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet, die Fehlerbalken bezeichnen die Minima bzw. Maxima.

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass die Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  der Spinnlösungen, die Feinheit und die mechanischen Eigenschaften der Fasern mit dem mittleren Depolarisationsgrad  $\rho^*$  in Zusammenhang gebracht werden kann:  $\rho^*$  nimmt niedrige Werte an für eine hohe Nullscherviskosität  $\eta^*_0$ ; daraus resultiert ein großer Wert für die Feinheit der Faser. Die feinheitsbezogene Kraft  $f$  nimmt mit abnehmendem  $\rho^*$  zu; Höchstzugkraft und Reissarbeit nehmen, entsprechend der

Feinheit der Faser, ab. Eine PAN-Faser mit MWNTs, die einen kleinen  $\rho^*$  aufweist, hat einen hohen Elastizitätsmodul  $m_e$ .

Die Orientierung der MWNTs in einer PAN-Faser hat Einfluss auf die Orientierung der PAN-Molekülketten und somit auf die Fasereigenschaften.



## **7 Untersuchungen zu Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen als Precursoren für Carbonfasern**

Die Herstellung von Carbonfasern aus dem Precursor erfolgt indem die Faser über Galetten durch mehrere aufeinander folgende Öfen geführt wird. Neben der Kenntnis der Reaktionsbedingungen der einzelnen Stufen, ist das Wissen über die mechanischen Eigenschaften des Precursors eine wichtige Voraussetzung, um einen solchen kontinuierlichen Prozess durchführen zu können, da die Faser durch die Spannung auf den Galetten einer permanenten mechanischen Beanspruchung ausgesetzt ist.

### **7.1 Möglichkeiten der Beeinflussung des Precursors**

Wie in Kapitel 6.1 bereits erwähnt werden Kohlenstoffnanoröhrchen in Precursoren für Carbonfasern als Keime für die Bildung der charakteristischen Graphitstruktur diskutiert. In der vorliegenden Arbeit handelte es sich bei dem Precursor um Polyacrylnitrilfasern die mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNTs) enthielten. Es existieren eine Vielzahl von Parametern und Einflussgrößen, die bei der Herstellung der Fasern zu beachten sind: Der Anteil von MWNTs in der PAN-Faser, die Spinnparameter und die Molmasse des Polyacrylnitrils. MWNTs können in Länge und Durchmesser variieren (s. Kapitel 2.2) und können mit einem Metall befüllt werden (s. Kapitel 3.1 und 3.2).

### 7.2 Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoffnanoröhrchen

Da MWNTs in Länge und Durchmesser erheblich variieren können, war es von Bedeutung den Einfluss dieser Parameter zu untersuchen. Außerdem wurden die jeweiligen Kohlenstoffnanoröhrchen noch mit Silber befüllt und auch hier vergleichende Untersuchungen angestellt. Um gezielt den Einfluss der MWNTs auf den Precursor betrachten zu können, wurden alle weiteren Parameter konstant gehalten: Die Spinnlösung bestanden – analog zu denen in Kapitel 6.3 – zu 86 Gew.-% aus DMA und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von MWNTs und Polyacrylnitril. Das Polyacrylnitril war, wie es für die Herstellung von Carbonfasern geeignet wäre, ein Homopolymer mit einer Molmasse von  $95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Fasern wurden mit den in Kapitel 6.3 beschriebenen Spinnparametern hergestellt. Es wurden MWNT der Firma *NTP* eingesetzt: Die in dieser Arbeit als Standard verwendeten *L.MWNT1030*<sup>®</sup> (Länge 5-15  $\mu\text{m}$ , Durchmesser 10-30 nm), *S.MWNT1030*<sup>®</sup> (Länge 1-2  $\mu\text{m}$ , Durchmesser 10-30 nm) und *S.MWNT60100*<sup>®</sup> (Länge -2  $\mu\text{m}$ , Durchmesser 60-100 nm). Diese wurden jeweils auch in ihrer Silber-haltigen Form eingesetzt. Bei den Silber-haltigen MWNTs wurde die Massenzunahme durch das Silber bei der Herstellung der Spinnlösung berücksichtigt. D.h. es wurden entsprechend mehr Silber-haltige MWNTs zugegeben um bei gleichem Gewichtsanteil dieselbe Anzahl Silber-haltiger wie reiner MWNTs in der Spinnlösung zu erhalten.

Der erste Punkt war der Vergleich der Nullscherviskositäten  $\eta^*_0$  der Spinnlösungen. Tabelle 7.1 listet die  $\eta^*_0$  (20 °C) der Spinnlösungen auf. Wie zu erkennen ist, führt die Anwesenheit von MWNT in der Spinnlösung zu einer Abnahme von  $\eta^*_0$  (20 °C) (95,6 Pa\*s). Dies ist so zu erklären, dass die Partikel die Verschlaufung der Polyacrylnitrilmoleküle z. T. verhindern. Weiter fällt auf, dass kürzere MWNTs bei demselben Durchmesser ebenfalls eine Abnahme von  $\eta^*_0$  (20 °C) bewirken, da die kürzeren MWNTs beweglicher in der Spinnlösung sind. Betrachtet man zwei MWNTs mit derselben Länge (1-2  $\mu\text{m}$ ) aber verschiedenen Durchmessern (10-30 nm und 60-100 nm) so ist zu sehen, dass ein kleinerer Durchmesser zu einer höheren  $\eta^*_0$  (20 °C) führt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei den geringen Anteilen von 0,1-0,4 Gew.-% MWNT weniger die Anzahl der enthaltenen Partikel der entscheidende Parameter ist (s. Kapitel 5.2). Bei Spinnlösungen, die nur sehr geringe Anteile MWNTs enthalten, wird eine andere Tendenz deutlich: Das



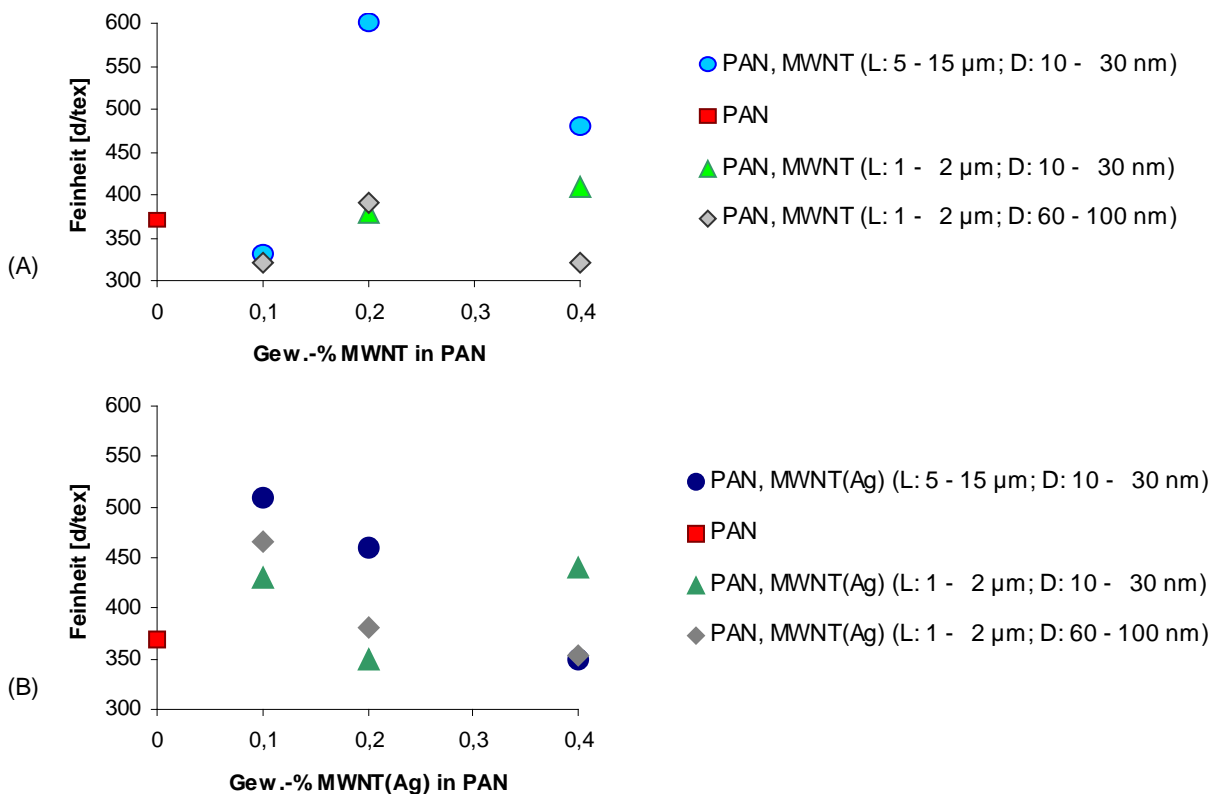
Verhältnis von Länge zu Durchmesser ist hier von Bedeutung: Je geringer das Verhältnis Durchmesser/Länge, also je „dünner“ und „länger“ die MWNTs sind, umso höher ist  $\eta^*_o$  (20 °C).

**Tabelle 7.1.** Nullscherviskositäten  $\eta^*_o$  (20 °C). Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNTs bzw. MWNT(Ag). Bei den MWNT(Ag) wurde die Massenzunahme bei der Herstellung der Spinnlösung berücksichtigt. D.h. es wurden entsprechend mehr MWNT(Ag) zugegeben um bei gleichem Gewichtsanteil dieselbe Anzahl Ag-haltiger wie reiner MWNT in der Spinnlösung zu erhalten. Die Prozentangaben von PAN und MWNTs beziehen sich auf die 14 Gew.-% Gemisch in der Spinnlösung.

PAN [Gew.-%]	MWNT [Gew.-%]	Länge MWNT [ $\mu\text{m}$ ]	$\emptyset$ MWNT [nm]	Massenzu- nahme d. MWNTs durch Ag [Gew.-%]	$\eta^*_o$ (20 °C) MWNT [Pa*s]	$\eta^*_o$ (20 °C) MWNT(Ag) [Pa*s]
100	0				95,6	
99,9	0,1	5 – 15 <sup>a</sup>	10 – 30 <sup>a</sup>	55	87,9	82,6
99,8	0,2	“	“	“	90,3	100,5
99,6	0,4	“	“	“	86,9	83,3
99,9	0,1	1 – 2 <sup>a</sup>	10 – 30 <sup>a</sup>	43	76,6	74,3
99,8	0,2	“	“	“	75,7	77,5
99,6	0,4	“	“	“	83,6	80,9
99,9	0,1	1 – 2 <sup>a</sup>	60 – 100 <sup>a</sup>	60	71,0	73,7
99,8	0,2	“	“	“	70,0	76,0
99,6	0,4	“	“	“	76,9	77,9

<sup>a</sup> Angaben laut Hersteller (NTP)

Als nächstes wurden die Feinheiten der erhaltenen Fasern verglichen. Abbildung 7.1 stellt die ermittelten Feinheiten graphisch dar. Wie zu ist, wiesen die Fasern, die kürzere MWNTs (1-2  $\mu\text{m}$ ) enthielten, bei gleichen Gewichtsanteilen niedrigere Feinheiten auf als die mit den längeren MWNTs (5-15  $\mu\text{m}$ ). Bei den Fasern mit Silber-haltigen MWNTs verhielt es sich analog bis auf den Fall der Fasern der Fasern mit 0,4 Gew.-% MWNT(Ag).



**Abbildung 7.1.** Feinheiten der Fasern, (A) mit unterschiedlichen MWNTs und (B) mit unterschiedlichen Ag-haltigen MWNTs. Die Spinnlösung bestand aus 86 Gew.-% DMA und 14 Gew.-% Komposit; es wurde eine Mono-Düse ( $\varnothing = 1000 \mu\text{m}$ ) verwendet; eine Pumpe mit einer Fördermenge von  $0,3\text{cm}^3\text{U}^{-1}$  die mit  $16 \text{U}\cdot\text{min}^{-1}$  betrieben wurde. Der Volumenstrom betrug  $4,95 \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ; die Ausspritzgeschwindigkeit  $6,3 \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das Fällbad bestand aus DMA und Wasser im Verhältnis 3/2. Die Faser wurde auf eine Galette gewickelt, die zu einem Drittel in das Waschbad aus reinem Wasser eingetaucht war und mit  $8,5 \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  lief. Dann wurde auf eine Spule gewickelt ( $10,2 \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Spinnanlage sowie die Bäder hatten eine Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur). Die Verstreckung von der Düse zu Galette des Waschbades betrug 1,34, von der Galette zu der Spule 1,2; insgesamt 1,6.

Der nächste Schritt war die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften. Auch hier wurden zuerst die Fasern mit den reinen MWNTs betrachtet. Hierzu wurden – analog zu den Versuchen in Kapitel 6.4 – Zugversuche an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit  $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , Vorspannung  $0,5 \text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ). Es wurde aus jeweils 10 Messungen das arithmetische Mittel gebildet. Tabelle 7.2 und Abbildung 7.2(A)-(C) fassen die Ergebnisse zusammen („L“ steht für „Länge“, „D“ für „Durchmesser“ der MWNTs). Die im folgenden verwendeten Begriffe „Minimum“ und „Maximum“ beziehen sich auch hier auf den Vergleich der vorhandenen Werte der zur Verfügung stehenden

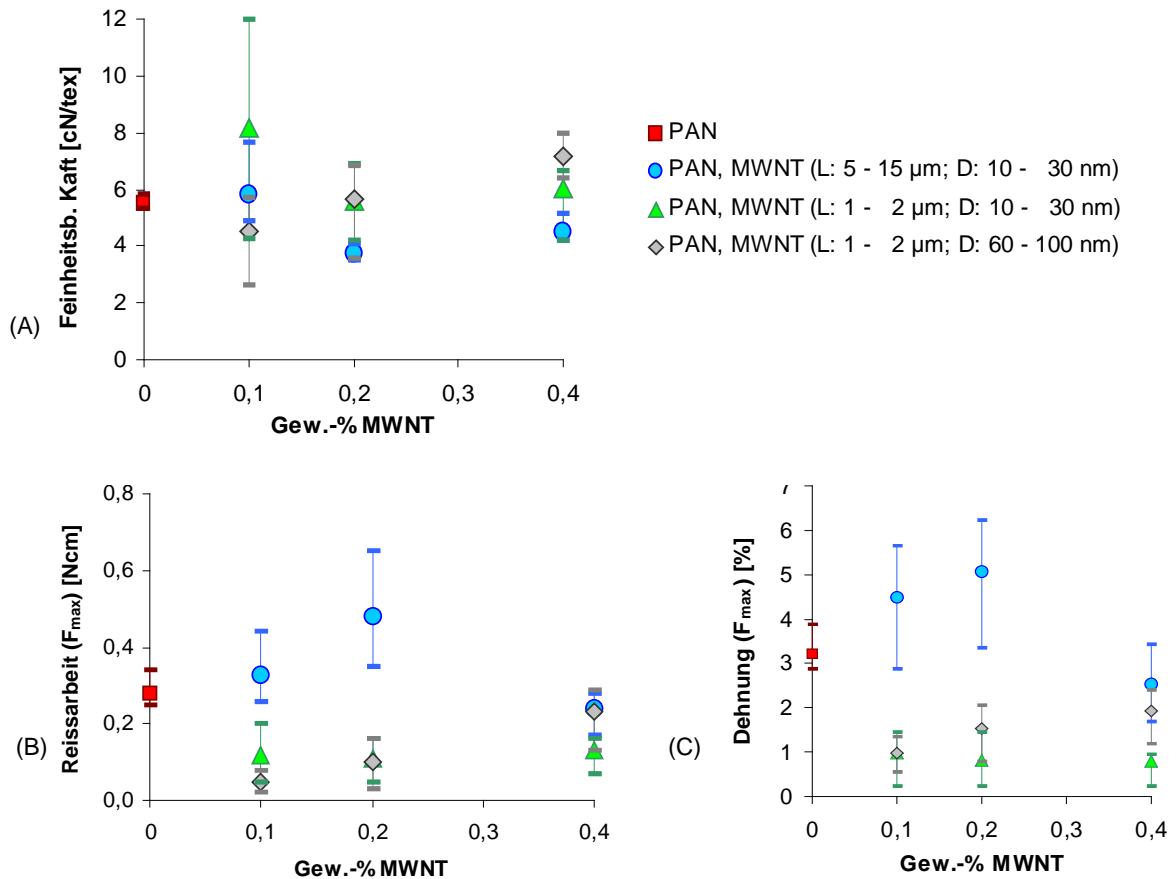
Fasern. Die Versuchsreihen erheben deshalb keinen Anspruch auf Vollständigkeit, und die Aussagen beziehen sich nicht auf die absolute Lage von Minima und Maxima.

Abbildung 7.2(A) zeigt die Messung der feinheitsbezogenen Kraft. Wie zu erkennen ist, wirken sich weniger lange MWNTs positiv auf die Festigkeit bzgl. der Stärke der Faser aus: Bis auf eine der Fasern mit 0,1 Gew.-% MWNT (L: 1-2  $\mu\text{m}$ ; D: 60-100 nm) sind die Werte für die Fasern mit den kürzeren MWNTs (1-2  $\mu\text{m}$ ) höher als für die mit den längeren MWNTs (5-15  $\mu\text{m}$ ). Bei Dehnbarkeit und Reissarbeit hingegen (s. Abbildung 7.2(B) und (C)), sind die Werte der Fasern mit den kürzeren MWNTs niedriger als die Fasern mit den längeren MWNTs. Diese Ergebnisse lassen sich in folgenden Zusammenhang bringen: Wie in Abbildung 8.1 dargestellt, nimmt die Stärke der Faser für kürzere MWNTs bei demselben Gewichtsanteil ab. Dementsprechend nimmt die feinheitsbezogene Kraft, die die Stärke der Faser berücksichtigt, zu für kurze MWNTs im Vergleich zu langen. Bei Dehnbarkeit und Reissarbeit dagegen wird deutlich, dass lange MWNTs die mechanischen Eigenschaften der Faser durchaus positiv beeinflussen können: Die MWNTs sind zwar in Richtung der Längsachse der Faser orientiert, jedoch nicht vollständig parallel ausgerichtet (s. Kapitel 6.3). Wird die Faser im Zugversuch gedehnt, werden die MWNTs durch diese „Verstreckung“ vermehrt in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet. Da der Prozess der Ausrichtung umso aufwendiger ist, je länger die MWNTs sind, ist die Faser über einen weiteren Bereich der Verstreckung stabilisiert, da die MWNTs als verbindende Elemente zwischen den Molekülketten des Polyacrylnitril dienen. So kann die Faser stärker gedehnt werden, bevor alle Moleküle maximal ausgerichtet sind. Ähnlich erklärt sich auch die zunehmende Reissarbeit bei längeren MWNTs: Durch die größere Länge sind weniger Grenzflächen zwischen Polyacrylnitril und MWNTs vorhanden. Wenn diese Grenzflächen als potenzielle Bruchstellen bei mechanischer Belastung betrachtet werden, folgt daraus die erhöhte Reissfestigkeit einer Faser mit langen MWNTs im Vergleich zu kurzen. Der Durchmesser der MWNTs scheint jedoch in den hier untersuchten Fällen keinen signifikanten Unterschied zu machen. Dies liegt vermutlich daran, dass bei den geringen Anteilen MWNTs das Verhältnis der Menge von MWNTs zur Menge von Polyacrylnitril immer so klein ist, dass der Einfluss des Durchmessers vernachlässigt werden kann.

## 7 Untersuchungen zu PAN-Fasern mit CNTs als Precursoren für Carbonfasern

**Tabelle 7.2.** Daten der Zugversuche. Die Versuche wurden an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit 10 mm\*min<sup>-1</sup>, Vorspannung 0,5 cN\*tex<sup>-1</sup>). Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet. Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und MWNTs (L = Länge, D = Durchmesser).

<b>MWNT (L: 5 – 15 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10 – 30 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>100; 0</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>
Feinheit [dtex]	370	330	600	480
Dehnung [%]	3,23	4,49	5,07	2,54
Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]	5,51	5,85	3,76	4,51
Höchstzugkraft [cN]	203,7	192,8	225,4	217,1
Reissarbeit ( $F_{\text{max}}$ ) [N*cm]	0,28	0,33	0,48	0,24
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	285,3	258,4	241,9	225,3
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	3,8	2,8	3,6	2,8
<b>MWNT (L: 1 – 2 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10 – 30 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>	
Feinheit [dtex]	277	380	410	
Dehnung [%]	0,99	0,81	0,79	
Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]	8,18	5,62	6,01	
Höchstzugkraft [cN]	230,1	241,9	278,4	
Reissarbeit ( $F_{\text{max}}$ ) [N*cm]	0,12	0,11	0,13	
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	537,8	288,2	359	
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	4,3	2,8	3,4	
<b>MWNT (L: 1 – 2 <math>\mu\text{m}</math>; D: 60 – 100 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>	
Feinheit [dtex]	320	390	320	
Dehnung [%]	0,99	1,52	1,92	
Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]	4,51	5,68	7,17	
Höchstzugkraft [cN]	144,3	221,5	231,26	
Reissarbeit ( $F_{\text{max}}$ ) [N*cm]	0,05	0,1	0,23	
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	408,6	364,9	465,8	
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	4,6	3,6	6,5	



**Abbildung 7.2.** Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche aus Tabelle 7.2. (A) Feinheitsbezogene Kraft, (B) Reißarbeit und (C) Dehnung der Fasern bis zum Bruch. Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet, die Fehlerbalken bezeichnen die Minima bzw. Maxima (L = Länge, D = Durchmesser).

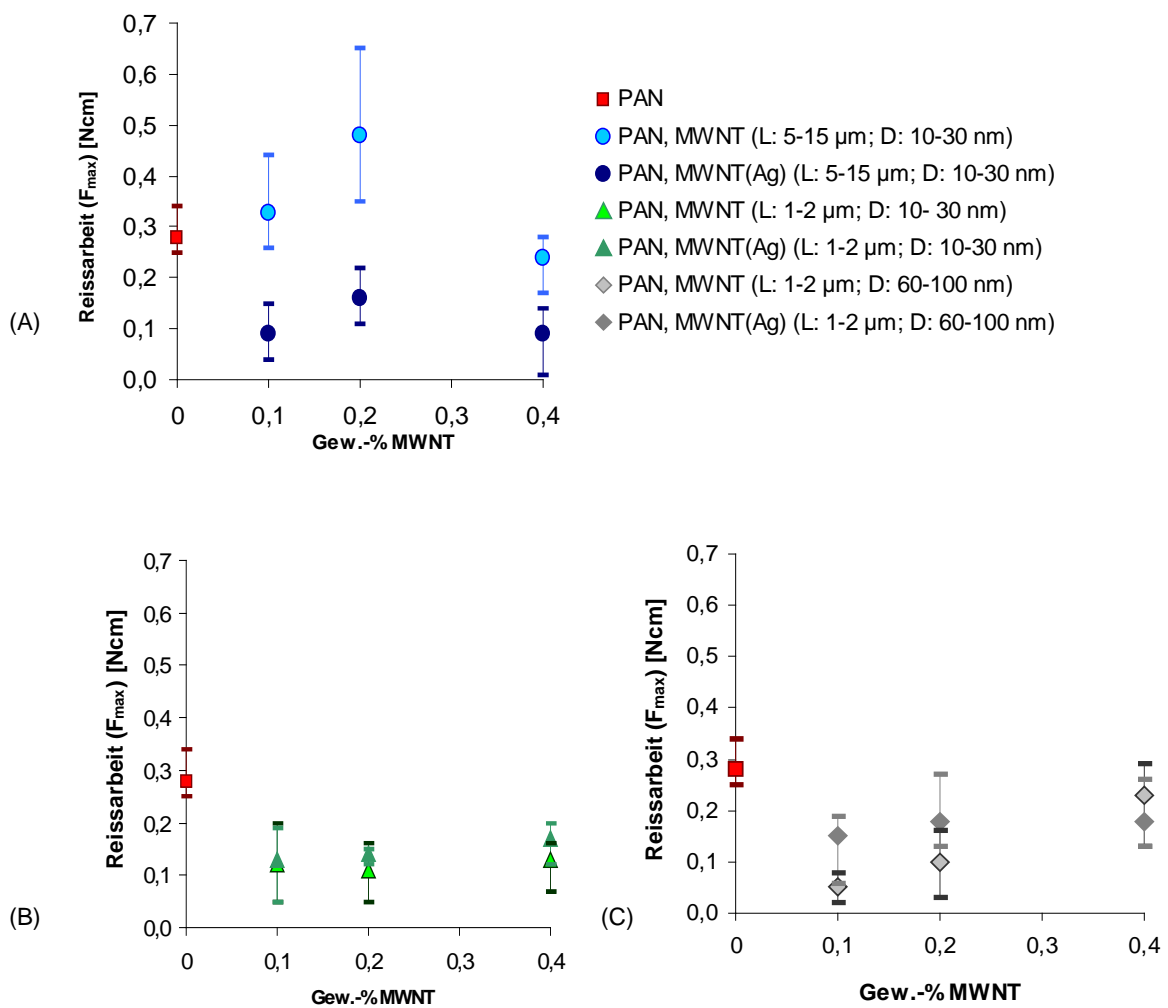
Dieselben Zugversuche wurden an Fasern mit den entsprechenden Silber-haltigen MWNTs durchgeführt. Hier lag das Augenmerk vor allem auf der Untersuchung des Einflusses des Silbers bzgl. Länge und Durchmesser der MWNTs. Tabelle 7.3 fasst die Ergebnisse der Zugversuche mit Silber-haltigen MWNTs zusammen. Wie entnommen werden kann, führt die Anwesenheit von Silber im Fall der langen MWNTs (5-15 µm) zu einer erhöhten feinheitsbezogenen Kraft im Fall von 0,2 Gew.-% Silber-haltiger MWNTs aufgrund der vergleichsweise niedrigen Feinheit der Faser (s. Tabellen 7.2 und 7.3) Ansonsten kommt es ausschließlich zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Hier hat das Silber also einen wenig positiven Effekt. Bei den Fasern mit den kurzen Silber-haltigen MWNTs hingegen ist dies nicht durchgehend der Fall: Die Anwesenheit des Silbers scheint die mechanischen Eigenschaften bei bestimmten Gewichtsanteilen in der Faser sogar positiv zu beeinflussen. Die Fasern mit 0,2 Gew.-% MWNT(Ag) (D: 10-30 nm),

## 7 Untersuchungen zu PAN-Fasern mit CNTs als Precursoren für Carbonfasern

0,1 und 0,2 Gew.-% MWNT(Ag) (D: 60-100 nm) weisen, verglichen mit denen der entsprechenden unbehandelten MWNTs, höhere Festigkeiten und bessere Dehnbarkeit auf. Abbildung 7.3 stellt dies anhand der Reissarbeit, also der gesamten Arbeit, die benötigt wird um die Faser bis zum Bruch zu dehnen, exemplarisch dar.

**Tabelle 7.3.** Daten der Zugversuche. Die Versuche wurden an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , Vorspannung  $0,5 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$ ). Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet. Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und MWNT(Ag) (L = Länge, D = Durchmesser).

<b>MWNT(Ag) (L: 5 – 15 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10 – 30 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>100; 0</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>
<b>Feinheit [dtex]</b>	370	510	459	350
<b>Dehnung [%]</b>	3,23	1,21	1,34	0,67
<b>Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]</b>	5,51	4,3	4,81	5,67
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	203,7	219,5	218	209,7
<b>Reissarbeit (<math>F_{\max}</math>) [N*cm]</b>	0,28	0,09	0,16	0,09
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	285,3	305,7	353,6	240,9
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	3,8	3,2	4,7	4
<b>MWNT(Ag) (L: 1 – 2 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10 – 30 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>	
<b>Feinheit [dtex]</b>	430	350	440	
<b>Dehnung [%]</b>	1,6	1,04	1,83	
<b>Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]</b>	6,2	6,94	6,86	
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	270,3	265,87	302	
<b>Reissarbeit (<math>F_{\max}</math>) [N*cm]</b>	0,13	0,14	0,17	
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	393	557,8	388,4	
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	4,1	7,7	4	
<b>MWNT(Ag) (L: 1 – 2 <math>\mu\text{m}</math>; D: 60 – 100 nm)</b>				
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>99,9; 0,1</b>	<b>99,8; 0,2</b>	<b>99,6; 0,4</b>	
<b>Feinheit [dtex]</b>	466	381	353	
<b>Dehnung [%]</b>	1,12	1,42	1,44	
<b>Feinheitsbezogene Kraft [cN/tex]</b>	5,9	6,81	7,27	
<b>Höchstzugkraft [cN]</b>	300,03	274,37	270	
<b>Reissarbeit (<math>F_{\max}</math>) [N*cm]</b>	0,15	0,18	0,18	
<b>Anfangsmodul <math>m_i</math> [cN/tex]</b>	380,7	480	510,4	
<b>E-Modul <math>m_e</math> [cN/tex]</b>	4,2	6,4	7	



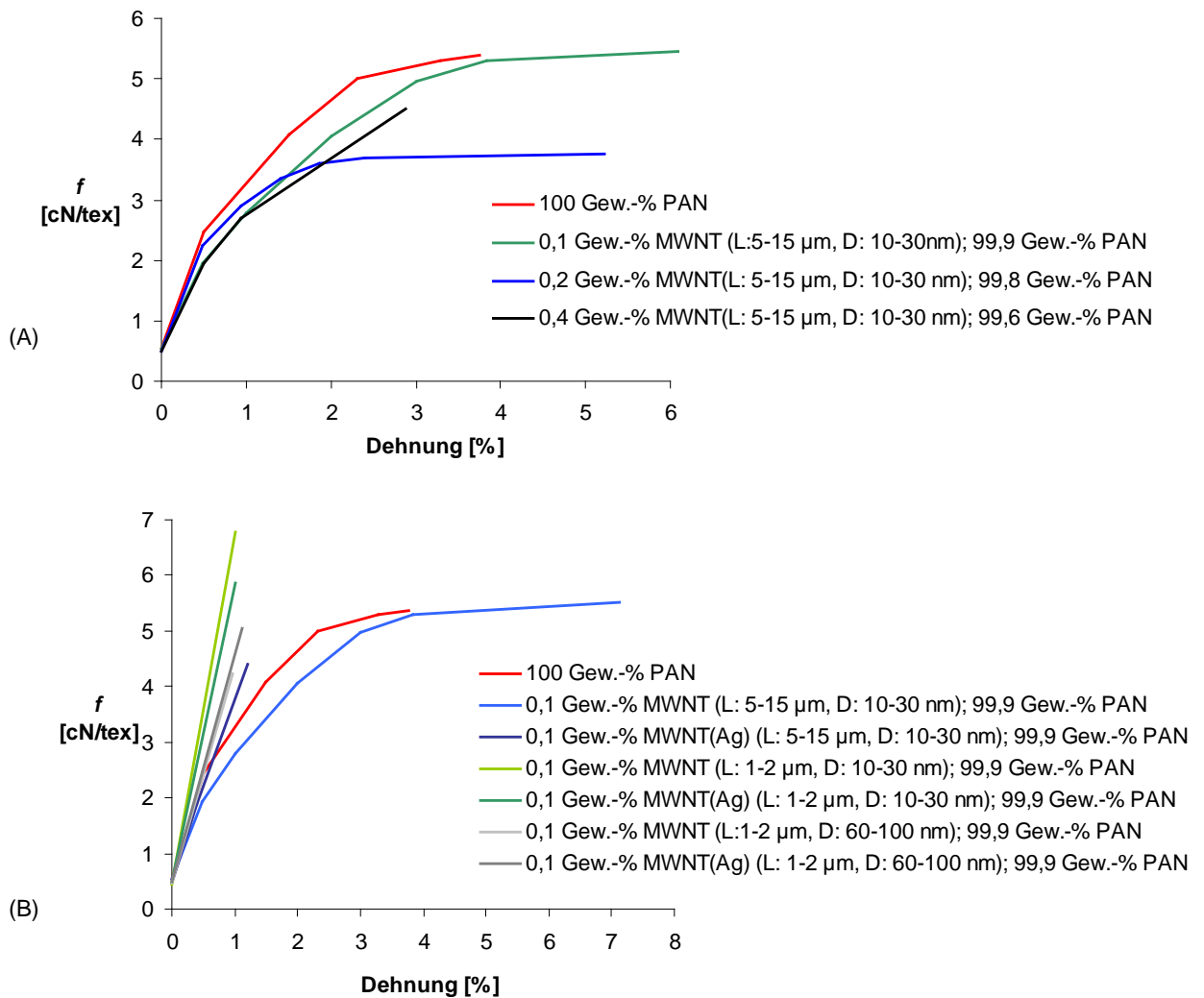
**Abbildung 7.3.** Graphische Darstellung der Reissarbeit aus den Zugversuchen aus Tabelle 7.3. (A) Von Fasern mit längeren MWNTs und MWNT(Ag). (B) und (C) Von Fasern mit kürzeren MWNTs und MWNT(Ag) unterschiedlicher Durchmesser. Es wurde aus jeweils zehn Versuchen das arithmetische Mittel gebildet, die Fehlerbalken bezeichnen die Minima bzw. Maxima (L = Länge, D = Durchmesser).

Die feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurven der Fasern verdeutlichen zusätzlich den Einfluss der MWNTs bzw. Silber-haltigen MWNTs auf die Fasereigenschaften. Abbildung 7.4(A) zeigt die feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurven der PAN-Faser und der PAN-Fasern mit MWNTs (Länge: 5-15  $\mu\text{m}$ , Durchmesser: 10-30 nm). Das Ende der Kurven bedeutet den Bruch der Fasern. Die PAN-Faser weist den linear-elastischen Bereich (Hook'scher Bereich) und einen Bereich der plastischen Verformung auf (Fließbereich). Die Anwesenheit von bis zu 0,2 Gew.-% MWNTs in der PAN-Faser erhöht die Dehnbarkeit der Faser, 0,4 Gew.-% MWNTs führen zu einer geringere Dehnbarkeit. Dies ist so zu erklären, dass die PAN-Molekülketten im Fließbereich aneinander vorbei gleiten. Ist der Punkt überschritten, an dem die van

der Waals- und Dipol-Wechselwirkungen der PAN-Molekülketten nicht mehr ausreichend sind, um die PAN-Moleküle zusammen zu halten, kommt es zum Bruch der Faser. Die MWNTs können hier wie Brücken zwischen den PAN-Molekülen wirken. Sind jedoch zu viele MWNTs (0,4 Gew.-%) in der Faser, wird der Einfluss der MWNTs zu groß: Die MWNTs hindern die PAN-Molekülketten an der kontinuierlichen Streckung während der plastischen Verformung, es kommt zum Bruch.

Vergleicht man die Kraft-Dehnungs-Kurven von Fasern mit MWNTs unterschiedlicher Länge bzw. mit Silber-haltigen MWNTs (s. Abbildung 7.4(B)), fällt auf, dass die Erhöhung der Dehnbarkeit nur mit den längeren MWNTs (Länge: 5-15  $\mu\text{m}$ ) in der PAN-Faser, jedoch nicht mit den kürzeren erreicht werden kann. Sowohl weniger lange als auch Silber-haltige MWNTs führen zu einer geringeren Dehnbarkeit der Faser. Der Fließbereich wird nicht erreicht. Die kurzen MWNTs können nicht so effektiv als verbrückende Elemente wirken wie längere MWNTs. Bei den Silber-haltigen MWNTs verhindern die Silberpartikel auf der Oberfläche der MWNTs (s. Kapitel 3.2) das kontinuierliche Abgleiten der PAN-Molekülketten, da die Oberfläche der MWNTs durch das Silber weniger glatt ist. Dieses Verhalten der Fasern wird auch durch die Elastizitätsmoduln  $m_e$  erklärt (s. Tabelle 3.2 und 3.3): Die Fasern mit Silber-haltigen MWNTs haben, verglichen mit den Fasern mit der entsprechenden Menge von reinen MWNTs einen höheren Elastizitätsmodul  $m_e$ . Bei den PAN-Fasern mit Silber-haltigen MWNTs wird also mehr Kraft benötigt, um sie elastisch zu verformen, als bei den PAN-Fasern mit reinen MWNTs. Wird jedoch mit zunehmender Dehnung soviel Kraft auf die PAN-Moleküle übertragen, dass diese in den Fließbereich übergehen würden, und den Moleküle jedoch durch die Silber-haltigen MWNTs das Abgleiten bzw. Strecken erschwert wird, kommt es zum Bruch der Faser.



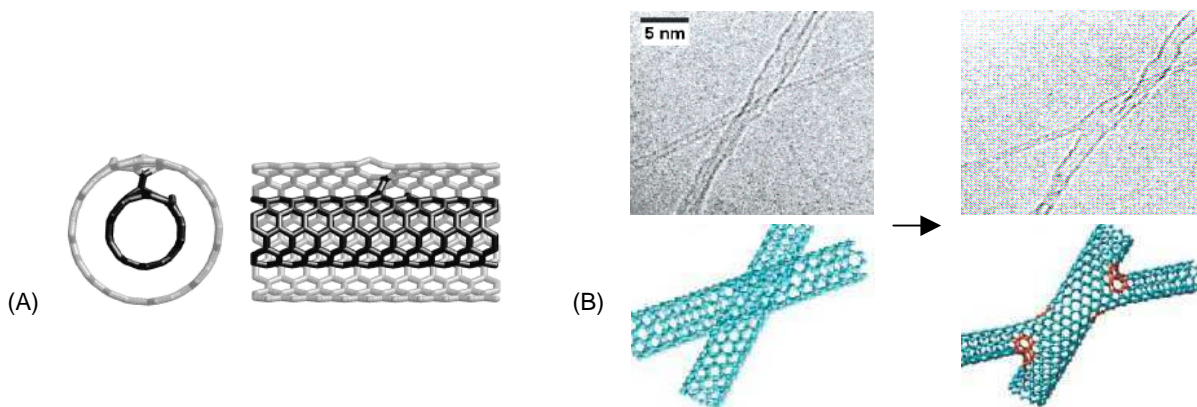


**Abbildung 7.4.** (A) Feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Kurven (A) von der PAN-Faser und den PAN-Fasern mit MWNTs (L: 5-15 µm, D: 10-30 nm) und (B) von PAN-Fasern mit verschiedenen MWNTs bzw. Silber-haltigen MWNTs im Vergleich (Vereinfachte Darstellungen).

### 7.3 Bestrahlung mit Elektronen

Die Faser kann vor der Carbonisierung durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen vorbehandelt werden: Durch den Beschuss mit Elektronen können zwischen den Wänden der MWNTs Bindungen geknüpft werden, d. h. der „Teleskop-Effekt“ bei durch Oxidation geöffneten MWNT (s. Kapitel 2.2) wäre unterbunden. Abbildung 7.5(A) stellt eine solche Bindung zwischen den Schichten schematisch dar.<sup>[103,105]</sup> Es können auch Kohlenstoffnanoröhrchen miteinander verknüpft werden

(s. Abbildung 7.5(B)).<sup>[105]</sup> Die Bestrahlung darf jedoch nicht in zu hohen Dosen erfolgen, da sonst die Struktur der Kohlenstoffnanoröhrchen zerstört wird. Auch zwischen den Molekülketten des Polyacrylnitrils können Bindungen geknüpft und so die Materialeigenschaften verbessert werden: Grassie und McGuchan stellten einen Mechanismus für die radikalische Cyclisierung von Polyacrylnitril vor.<sup>[106-108]</sup> Dietrich *et al.* konnten im Jahr 1996 am DITF zeigen, dass diese Alkylradikale mehrere Tage an Luft stabil sind.<sup>[109]</sup> Ein solcher Mechanismus legt nahe, dass auf ähnliche Weise auch Bindungen zwischen den Molekülen des Polyacrylnitril und Kohlenstoffnanoröhrchen geknüpft werden könnten.



**Abbildung 7.5.** (A) Schematische Darstellung einer durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen erzeugten Bindung zwischen zwei Schichten eines MWNT.<sup>[103]</sup> (B) REM-Aufnahmen und schematische Darstellung der Verknüpfung von zwei Kohlenstoffnanoröhrchen durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen.<sup>[105]</sup>

### 7.4 Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen auf die mechanischen Eigenschaften der Faser

Um die Wirkung von beschleunigten Elektronen auf Polyacrylnitril in Verbindung mit Kohlenstoffnanoröhrchen eingehend untersuchen zu können, wurden verschiedene Fasern jeweils mehreren Strahlen-Dosen unterworfen. Die Versuche erfolgten an einer Anlage zur Elektronenstrahl-Härtung *ESH 150* der Firma *Dürr Anlagenbau Company Stuttgart*. Die Bestrahlung der Fasern war jeweils 100 kGy und 300 kGy. Bei den Fasern handelte es sich um eine reine PAN-Faser, eine PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT (*L.MWNT1030*<sup>®</sup> von *NTP*) und eine Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-

haltigen MWNTs (*L.MWNT1030(Ag)*). Die Fasern wurden auf einer Stoffbahn, die die Proben an der Strahlungsquelle vorbei führt, befestigt.

Anschließend wurden Zugversuche durchgeführt, um die Wirkung der Elektronenstrahlen auf die mechanischen Eigenschaften beurteilen zu können. Die Versuchsbedingungen waren hierbei analog zu denen in Kapitel 7.3. Tabelle 7.4 und Abbildung 7.6 fassen die Ergebnisse zusammen.

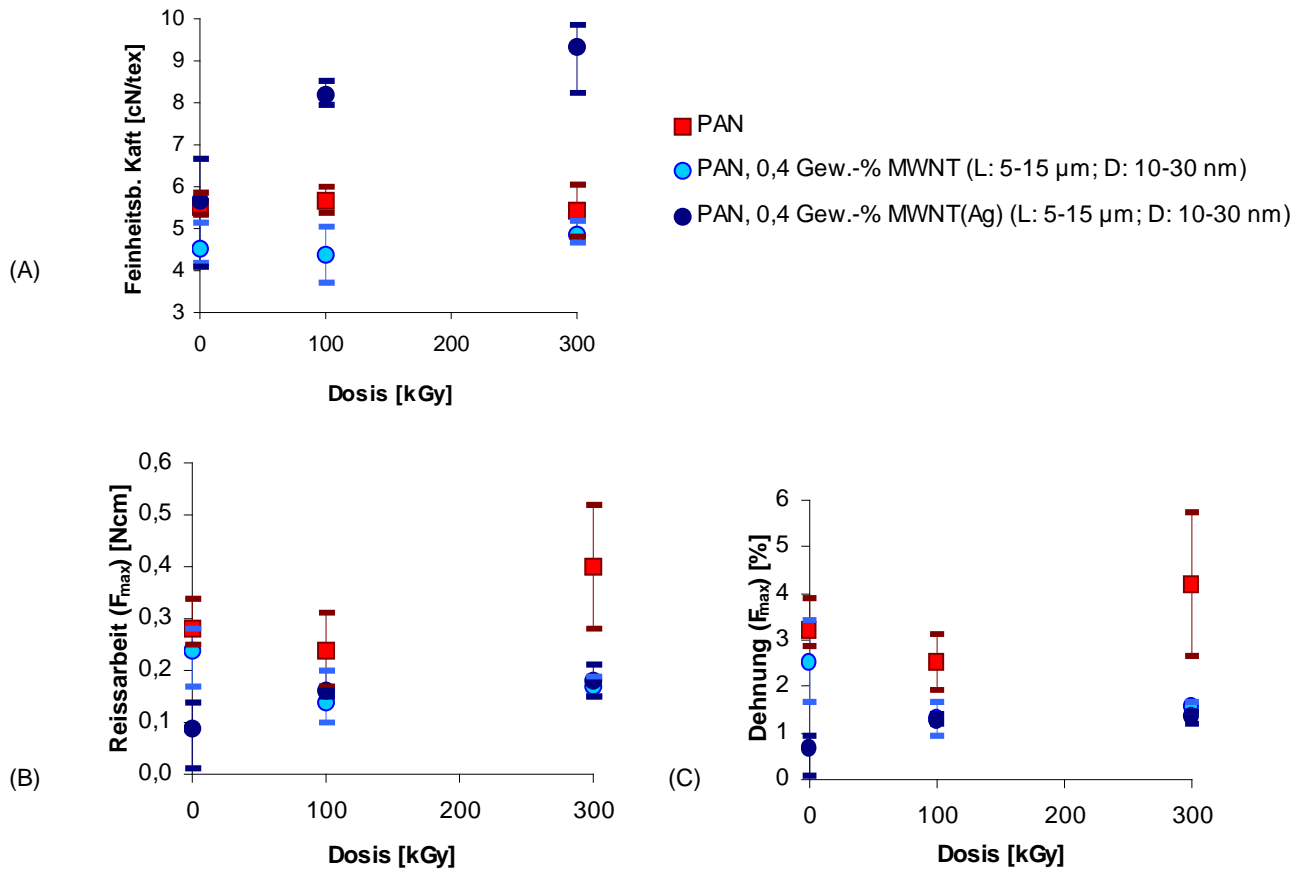
Bei der Faser die reine MWNTs enthielt, nahm die Dehnbarkeit der Faser erst ab (100 kGy), dann zu (300 kGy). Diese Tatsache sprach wiederum dafür, dass bevorzugt Bindungen zwischen MWNT gebildet werden, die das Abgleiten der Schichten der MWNTs (Teleskop-Effekt) erschweren, und sich so negativ auf die Dehnbarkeit auswirken. Wenn bei höherer Dosis auch vermehrt Bindungen zwischen PAN und MWNT gebildet werden, erhöht dies wiederum die Dehnbarkeit. Auf die reine PAN-Faser wirkte sich eine hohe Dosis ebenfalls positiv aus.

Wie Abbildung 7.6(A), zu entnehmen ist, nimmt die feinheitsbezogene Kraft  $f$  bei der PAN-Faser und der PAN-Faser mit MWNTs mit steigender Strahlendosis praktisch nicht zu. Bei der PAN-Faser mit Silber-haltigen MWNTs steigt  $f$  mit steigender Strahlendosis jedoch stetig an. Dies liegt vermutlich daran, dass das Silber die von den Elektronen abgegebene Energie in Wärme umwandelt und so den Prozess der Bildung neuer Bindungen mit den MWNTs katalysiert. Analog gilt dies für die Höchstzugkraft.

## 7 Untersuchungen zu PAN-Fasern mit CNTs als Precursoren für Carbonfasern

**Tabelle 7.4.** Daten der Zugversuche. Die Versuche wurden an einem *STATIMAT M* der Firma *Textechno* durchgeführt (Messkopf 10 N, Einspannlänge 50 mm, Zuggeschwindigkeit 10 mm\*min<sup>-1</sup>, Vorspannung 0,5 cN\*tex<sup>-1</sup>). Es wurde aus jeweils vier Versuchen das arithmetische Mittel gebildet. Die Spinnlösungen bestanden zu 86 Gew.-% aus Lösungsmittel (DMA) und zu 14 Gew.-% aus dem Gemisch von Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und MWNT(Ag) (L = Länge, D = Durchmesser).

<b>100 Gew.-% PAN</b>			
<b>Dosis [kGy]</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>300</b>
Feinheit [dtex]	370		
Dehnung [%]	3,23	2,52	4,2
Feinheitsbezogene Kraft $f$ [cN/tex]	5,51	5,67	5,42
Höchstzugkraft [cN]	203,74	213,13	205,87
Reissarbeit ( $F_{\max}$ ) [N*cm]	0,28	0,24	0,4
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	285,3	295	297
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	3,8	3,4	3,7
<b>99,6 Gew.-% PAN; 0,4 Gew.-% MWNT(L: 5-15 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10-30 nm)</b>			
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>300</b>
Feinheit [dtex]	480		
Dehnung [%]	2,54	1,32	1,6
Feinheitsbezogene Kraft $f$ [cN/tex]	4,51	4,4	4,85
Höchstzugkraft [cN]	217,16	225,13	242,68
Reissarbeit ( $F_{\max}$ ) [N*cm]	0,24	0,14	0,17
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	225,3	293	300
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	2,8	3,5	9
<b>99,6 Gew.-% PAN; 0,4 Gew.-% MWNT(Ag) (L: 5-15 <math>\mu\text{m}</math>; D: 10-30 nm)</b>			
<b>PAN; MWNT [Gew.-%]</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>300</b>
Feinheit [dtex]	350		
Dehnung [%]	0,67	1,28	1,37
Feinheitsbezogene Kraft $f$ [cN/tex]	5,67	8,2	9,34
Höchstzugkraft [cN]	209,7	310,71	353,94
Reissarbeit ( $F_{\max}$ ) [N*cm]	0,09	0,16	0,18
Anfangsmodul $m_i$ [cN/tex]	240,9	584	625
E-Modul $m_e$ [cN/tex]	4	7	7,2

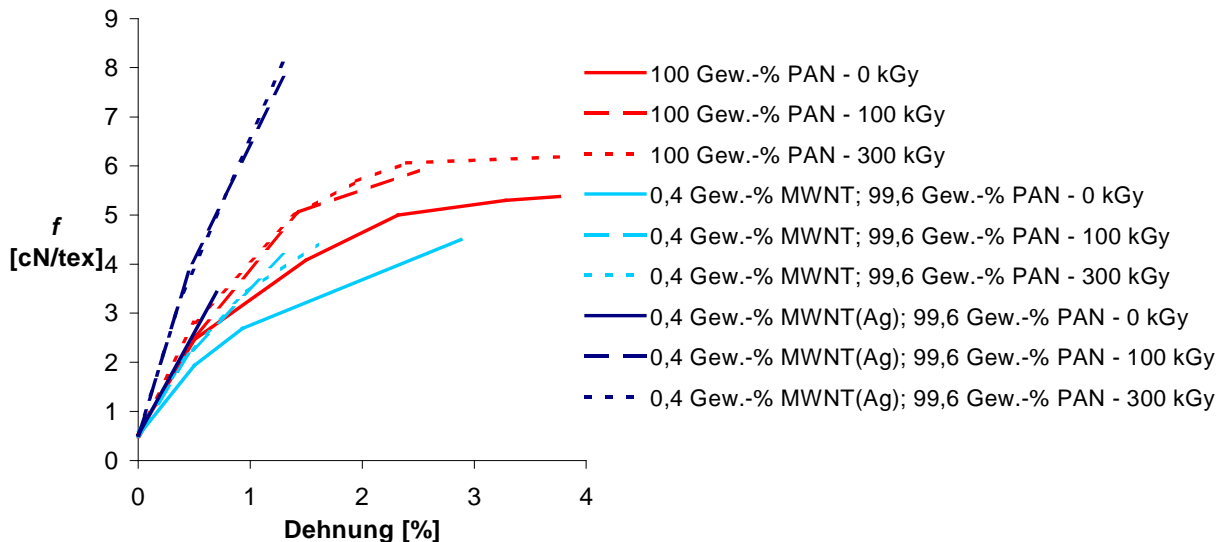


**Abbildung 7.6.** Graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Zugversuchen aus Tabelle 7.4. (A) Feinheitsbezogene Kraft, (B) Reissarbeit und (C) Dehnbarkeit. Es wurde aus jeweils vier Versuchen das arithmetische Mittel gebildet, die Fehlerbalken bezeichnen die Minima bzw. Maxima (L = Länge, D = Durchmesser).

Abbildung 7.7 stellt die feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurven der bestrahlten und nicht-bestrahlten Proben dar. Wie auch Tabelle 7.4 zu entnehmen ist, steigen die Elastizitätsmoduln  $m_e$  der PAN-Faser nach der Bestrahlung nur sehr wenig an. Bei den PAN-Fasern mit 0,4 Gew.-% MWNTs und 0,4 Gew.-% Silber-haltigen hingegen ist mit zunehmender Strahlendosis ein deutlicher Anstieg von  $m_e$  zu sehen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Bestrahlung zwischen MWNTs und PAN Bindungen geknüpft worden waren. Diese zusätzlichen Bindungen erschweren eine elastische Verformung. Dies schlägt sich im Kraft-Dehnungs-Diagramm in Form einer größeren Steigung im Hook'schen Bereich bzw. eines höheren Elastizitätsmoduls  $m_e$  nieder. Es fällt auf, dass die PAN-Faser ohne MWNTs auch nach einer Bestrahlung von 300 kGy noch plastisch verformbar ist, also der Fließbereich im Kraft-Dehnungs-Diagramm aufgezeichnet wird. Da sich im Fließbereich die Molekülketten ausrichten und dazu aneinander vorbei gleiten müssen, spricht dies

## 7 Untersuchungen zu PAN-Fasern mit CNTs als Precursoren für Carbonfasern

dafür, dass die Bildung von intermolekularen Bindungen zwischen den PAN-Molekülen nicht bevorzugt ist. Vielmehr muss es sich bei der Wirkung der Bestrahlung auf das PAN um eine intramolekulare Reaktion handeln. Dies erklärt auch, warum die Reissarbeit, die die Fläche unter Kraft-Dehnungs-Kurve darstellt, bei der PAN-Faser am größten ist (s. Abbildung 7.6(B)).



**Abbildung 7.7.** (A) Feinheitsbezogene Kraft-Dehnungs-Kurven der PAN-Faser und der PAN-Fasern mit MWNTs (L: 5-15  $\mu\text{m}$ , D: 10-30 nm) und Silber-haltigen MWNTs ohne Bestrahlung und nach verschiedenen Strahlendosen (Vereinfachte Darstellungen).

Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur der bestrahlten Fasern erfolgten in Kapitel 8.3 mithilfe von IR-Spektroskopie.

Abschließend konnte festgehalten werden, dass schon geringe Anteile (0,1-0,4 Gew.-%) von Kohlenstoffnanoröhrchen in einer PAN-Faser einen erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hatten. Bei demselben Durchmesser sind längere MWNTs von Vorteil für die mechanische Belastbarkeit der PAN-Faser. Silber-haltige MWNTs führen zu einer Abnahme von mechanischer Belastbarkeit und Dehnbarkeit. Dieser Effekt war mit zunehmender Länge der MWNTs stärker ausgeprägt. Durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen wurde bei der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNTs eine Erhöhung der feinheitsbezogenen Kraft von 5,6 auf 9,3  $\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  erreicht. Aufgrund des Fließbereichs der Kraft-Dehnungs-Kurven der bestrahlten PAN-Fasern ist zu vermuten, dass die Bestrahlung bevorzugt intra-, jedoch keine inter-molekulare Reaktionen bewirkt.

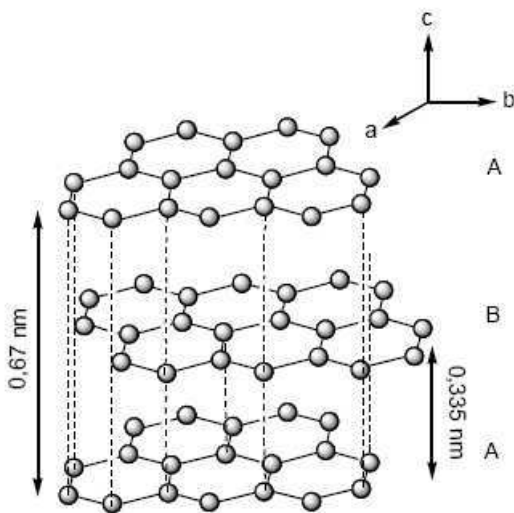
## **8 Carbonfasern aus Polyacrylnitril-Precursoren mit Kohlenstoffnanoröhrchen**

Im vorangegangenen Teil der Arbeit wurde der Einfluss von Kohlenstoffnanoröhrchen in Polyacrylnitrilfasern auf die molekulare Struktur der Faser und die Fasereigenschaften untersucht. Solche Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen wurden im folgenden Kapitel auf ihre Eignung als Precursoren für Carbonfasern untersucht. Um die Precursoren detaillierter charakterisieren zu können, wurden einzelne Stufen des Prozesses der Carbonisierung genauer beleuchtet.

### **8.1 Herstellung von Carbonfasern auf der Grundlage von Polyacrylnitril als Precursor**

Die ersten Fäden aus Kohlenstoff wurden um das Jahr 1880 im Rahmen der Erfindung der Kohlefadenlampe durch Edison und Swan hergestellt. Dies geschah durch Pyrolyse von pflanzlichem Material. Edison fand heraus, dass hierfür japanischer Bambus mit seiner faserigen Struktur besonders geeignet war.<sup>[110]</sup> Als der Kohlenstofffaden durch die Metallwendel verdrängt wurde, kam das Interesse an Fasern aus reinem Kohlenstoff (Carbonfasern) erst in den 1950er Jahren durch die Luftfahrtindustrie wieder auf. Carbonfasern in Form von Verbundwerkstoffen sind hervorragende Materialien. Dies ist auf die Eigenschaften der Carbonfaser zurückzuführen: Hohe Zugfestigkeit, ein hoher *E*-Modul, thermische Beständigkeit und Druckfestigkeit zeichnen die Carbonfaser aus.

Das charakteristische Element der Carbonfaser, die ausschließlich aus Kohlenstoff besteht, ist die Graphitstruktur (s. Abbildung 8.1). Bei der Struktur des  $\alpha$ -Graphits, in der Graphit hauptsächlich vorliegt, handelt es sich um ein hexagonales Gitter mit der Stapelfolge ABAB. Die Kohlenstoffatome innerhalb einer Ebene sind zu  $C_6$ -Ringen verbunden und  $sp^2$ -hybridisiert. Jedes Atom unterhält mit drei Außenelektronen  $\sigma$ -Bindungen zu Nachbaratomen, die vierten Außenelektronen sind in Form eines konjugierten  $\pi$ -Systems delokalisiert. Die  $\pi$ -Molekülorbitale stehen senkrecht zu denen der  $\sigma$ -Bindungen. Es handelt sich damit um eine zweidimensionale Struktur mit starken kovalenten Bindungen innerhalb einer Ebene, aber nur schwachen van der Waal'schen Wechselwirkungen zwischen den Ebenen. Dies erklärt die starke Anisotropie der Eigenschaften von Graphit: Wie in Tabelle 8.1 aufgeführt, ist die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten um den Faktor  $10^4$  kleiner als parallel zu ihnen.<sup>[111]</sup> Außerdem kann entnommen werden, dass das Verhältnis der theoretischen  $E$ -Moduln  $E_i/E_c = 28$  ist, also auch hier die Richtungsabhängigkeit stark ausgeprägt ist.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 8.1.** Hexagonales Gitter der Struktur von  $\alpha$ -Graphit. Die vierten Außenelektronen bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -System. Die Molekülorbitale des  $\pi$ -Systems stehen senkrecht zu denen der  $\sigma$ -Bindungen.<sup>[111]</sup>

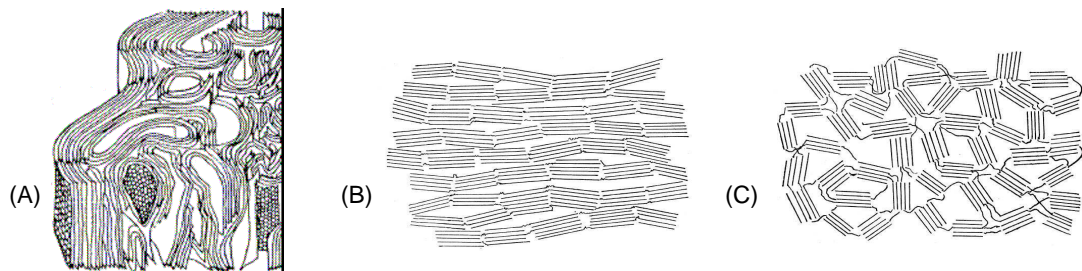
**Tabelle 8.1.** Anisotrope Eigenschaften des Graphits: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bzw. elektrischer Widerstand  $R$  und theoretische  $E$ -Moduln.<sup>[111,112]</sup>

	parallel z. Schicht ( $\parallel a$ )	senkrecht z. Schicht ( $\parallel c$ )
$\sigma [S \cdot cm^{-1}]$	$2,6 \cdot 10^4$	2,6
$R [\Omega \cdot cm^{-1}]$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,38
theor. $E$ -Moduln [GPa]	1050 ( $E_i$ )	37,5 ( $E_c$ )

Dies impliziert, dass in einer idealen Carbonfaser die Schichten der Graphitstruktur parallel zur Faserrichtung verlaufen, also der Vektor  $a$  der Faserrichtung entsprechen



sollte. In der Realität ist die Struktur in der Carbonfaser jedoch parakristallin. Es liegt eine Nahordnung vor, eine Fernordnung ist jedoch nur in geringem Maß vorhanden. Dies bedeutet, dass Bereiche von intakter kristalliner Struktur vorhanden sind. Diese sind jedoch nicht durchgängig, sondern von Defektstellen unterbrochen. Abbildung 8.2(A) verdeutlicht dies schematisch.<sup>[113]</sup> Die Parakristallinität ist bedingt durch die Struktur des Precursors aus dem die Carbonfaser hergestellt wird: Bereits 1951 stellte Franklin ein zweidimensionales Modell auf, nachdem zwischen graphitierenden und nicht-graphitierenden Kohlenstoffquellen unterschieden werden kann: Entscheidend ist die Orientierung von Molekülabschnitten in einem Precursor nach den ersten Stufen des Prozesses der Carbonisierung. Diese Orientierung bestimmt den Anteil an graphitischem Kohlenstoff nach einer Graphitierung über 2500 °C. Ein carbonisierter Precursor mit höher orientierten Bereichen (s. Abbildung 8.2(B)) enthält nach der abschließenden Graphitierung einen größeren Anteil graphitischen Kohlenstoffs als ein Precursor mit wenig orientierten Bereichen (s. Abbildung 8.2(C)).<sup>[114,115]</sup>



**Abbildung 8.2.** (A) Schematische Darstellung der parakristallinen Struktur einer Carbonfaser<sup>[113]</sup>, (B) graphitierende, hoch orientierte und (C) nicht graphitierende, wenig orientierte Kohlenstoffstruktur nach Franklin.<sup>[114, 115]</sup>

Bedingt durch die oben erwähnte Parakristallinität, weichen die Eigenschaften von Carbonfasern von denen des idealen Graphits ab. Durch Variationen im Herstellungsprozess können außerdem gezielt verschiedene Typen von Carbonfasern, wie z. B. hochfeste (**High Tenacity**), hochsteife (**High Modulus**) oder Fasern mit mittleren Werten beider Eigenschaften (**Intermediate Modulus**) hergestellt werden. (s. Tabelle 8.2)

## 8 Carbonfasern aus Polyacrylnitril-Precursoren mit CNTs

**Tabelle 8.2.** Ausgewählte Eigenschaften verschiedener Typen von Carbonfasern: Zugfestigkeit, *E*-Moduln und elektrischer Widerstand *R*.<sup>[112]</sup>

	HT	IM	HT
<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	3400	5400	2350
<b>E-Modul [GPa]</b>	235	290	358
<b><i>R</i> [<math>\Omega\text{cm}^{-1}</math>]</b>	710		710

Die Herstellung von Carbonfasern erfolgt aus einem polymeren Precursor, an den verschiedene Anforderungen gestellt werden: Der Precursor muss sich zu einer Faser verspinnen lassen, er darf sich bei Oxidation nicht zersetzen und nicht schmelzen. Die Kohlenstoffausbeute soll möglichst hoch sein, d.h. die Molekülstruktur soll einen hohen Anteil von Kohlenstoff haben. In den 1960er Jahren wurden Viskosefasern als Precursor eingesetzt; die Kohlenstoffausbeute betrug jedoch nur ca. 20 Gew.-%. Mit Fasern aus Polyacrylnitril können ca. 45 Gew.-% Kohlenstoffausbeute erreicht werden. Die höchste Kohlenstoffausbeute weisen mit 85 Gew.-% Precursoren aus Mesophasenpech (MPP) auf (s. Tabelle 8.3)<sup>[116]</sup>.

**Tabelle 8.3.** Zusammensetzung und Kohlenstoffausbeute verschiedener Precursoren für Carbonfasern.<sup>[116]</sup>

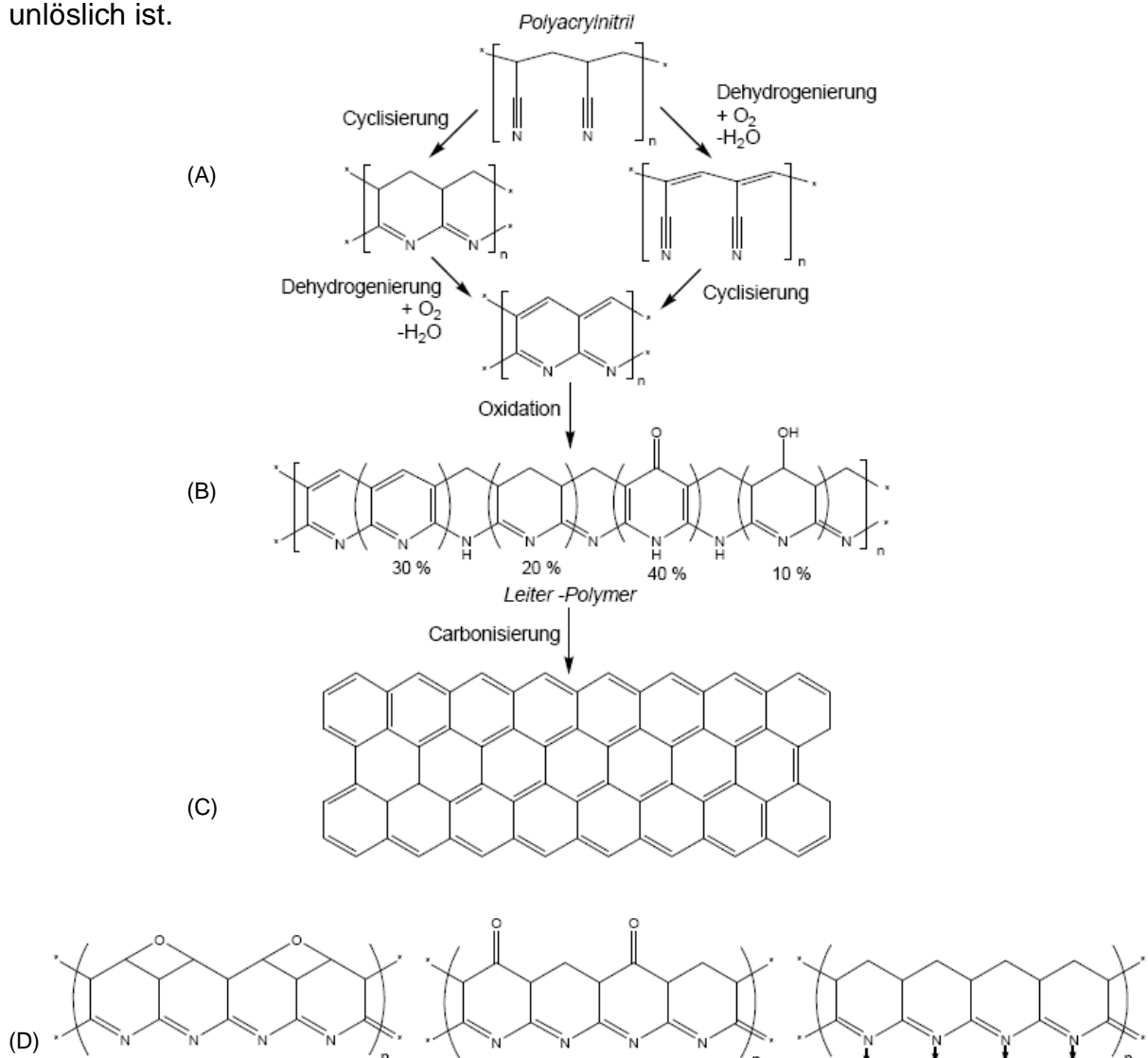
Precursor	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	O [Gew.-%]	S [Gew.-%]	C-Ausbeute [Gew.-%]
<b>Viskose</b>	45	6		49		20
<b>PAN</b>	68	6	24			45
<b>MPP</b>	94	4	1	0,6	0,4	85

Pech ist zwar billiger als Polyacrylnitril, die Prozessführung bei der Carbonisierung von Precursoren aus Polyacrylnitril ist jedoch wesentlich kostengünstiger. Deshalb hat sich Polyacrylnitril als Precursor industriell etabliert.

Fasern aus Polyacrylnitril werden großtechnisch mittels Nassspinnverfahren aus einer Spinnlösung von Polyacrylnitril in DMF synthetisiert. Aus Polyacrylnitrilfasern wiederum werden in einem mehrstufigen Prozess Carbonfasern gewonnen.

Der erste Schritt ist die thermische Stabilisierung bzw. Oxidation des Polyacrylnitrils. Hierbei wird die Faser unter Spannung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bis 300 °C behandelt. Die entstehenden Strukturen sind bis heute nicht vollständig geklärt, so dass an dieser Stelle lediglich die grundlegenden Schritte umrissen werden. 1986 stellten Fitzer *et al.* ein Modell vor, dass zwei konkurrierende Reaktionen beschreibt.<sup>[117]</sup> In Abbildung 8.3 ist dieses Modell abgebildet. Es kann eine

Cyclisierung des Polyacrylnitrils mit anschließender Dehydrogenierung statt finden. Jedoch kann die Dehydrogenierung auch zuerst und an zweiter Stelle die Cyclisierung erfolgen (s. Abbildung 8.3(A)). Schon 1950 postulierte Houtz aufgrund der Verfärbung des Materials eine durch Cyclisierung entstandene aromatische Struktur.<sup>[118]</sup> In einer konkurrierenden Reaktion wird hauptsächlich Blausäure (HCN) abgespalten.<sup>[119]</sup> Die heterocyclische, polymere Struktur wird durch Oxidation noch weiter stabilisiert. Das so gebildete „Leiterpolymer“ ist ausreichend stabil um der anschließenden Pyrolyse stand zu halten (s. Abbildung 8.3(B)). Für die Struktur des Leiterpolymers wurden mehrere Vorschläge publiziert (s. Abbildung 8.3(D)).<sup>[120]</sup> Die hauptsächliche Schwierigkeit bei der Analytik ist, dass diese Verbindung praktisch unlöslich ist.

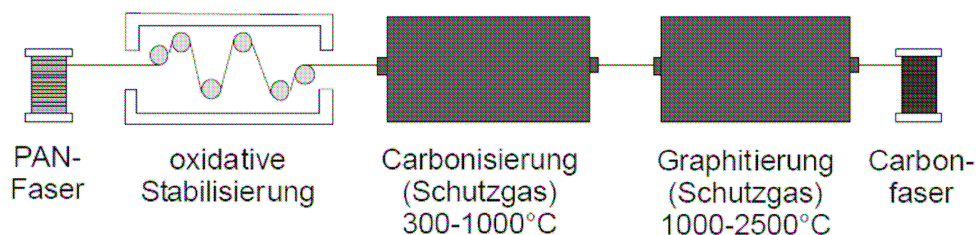


**Abbildung 8.3.** Modell zur Herstellung von Carbonfasern aus Polyacrylnitril: (A) Cyclisierung / Dehydrogenierung, (B) Oxidation und (C) Carbonisierung.<sup>[117-119]</sup> (D) Strukturvorschläge für das Leiterpolymer.<sup>[120]</sup>

Die eigentliche Carbonisierung erfolgt bei 300 bis 1000 °C unter Schutzgas (s. Abbildung 8.3(C)). Die Moleküle des Leiterpolymers verbinden sich dabei zu der charakteristischen graphitischen Struktur. Dabei entstehen verschiedene Spaltprodukte wie Blausäure, Ammoniak, Stickstoff und in geringen Mengen Wasserstoff und Methan, je nach Oxidationsgrad des Leiterpolymers in geringen Mengen auch Wasser, Kohlenstoffdioxid und -monoxid.<sup>[118-120]</sup>

Um die Qualität der Graphitstruktur der Carbonfaser zu verbessern, kann abschließend bei bis zu 2500 °C unter Schutzgas die sog. Graphitierung erfolgen.

Abbildung 8.4 zeigt schematisch den Aufbau einer Anlage zu Herstellung von Carbonfasern. Der Precursor wird kontinuierlich über Galetten durch verschiedene Öfen geführt, in denen die einzelnen Stufen des Prozesses stattfinden. Die Prozessführung der Carbonisierung ist sehr komplex und erfordert eine exakte Einstellung der Reaktionsbedingungen und mechanischen Parameter, wie etwa die Spannung der Faser, um unkontrolliertes Schrumpfen oder Reißen zu verhindern. Des Weiteren werden auch an den Precursor hohe Ansprüche gestellt: Die Molmasse des Polyacrylnitrils soll zwischen 80000 und 120000 g·mol<sup>-1</sup> liegen. Auch eine hohe Reinheit des Materials ist von großer Bedeutung, da schon kleinste Mengen von Rückständen, z. B. Reste von Katalysatoren aus der Synthese der Polyacrylnitrils, die Qualität der Graphitstruktur verschlechtern.



**Abbildung 8.4.** Schematische Darstellung einer Anlage zur Herstellung von Carbonfasern aus einem Polyacrylnitril-Precursor.

Wie bereits in Kapitel 6.1 erwähnt, hat die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhrchen in der Polyacrylnitrilfaser Einfluss auf die Bildung der Graphitstruktur der Carbonfaser: Kohlenstoffnanoröhrchen selbst besitzen eine graphitische Struktur (s. Kapitel 2.2) und können deshalb als perfekte, nano-skalige Faser betrachtet werden. Wenn sie, wie in Kapitel 6 ausführlich beschrieben, beim Spinnprozess in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet werden, können die Kohlenstoffnano-

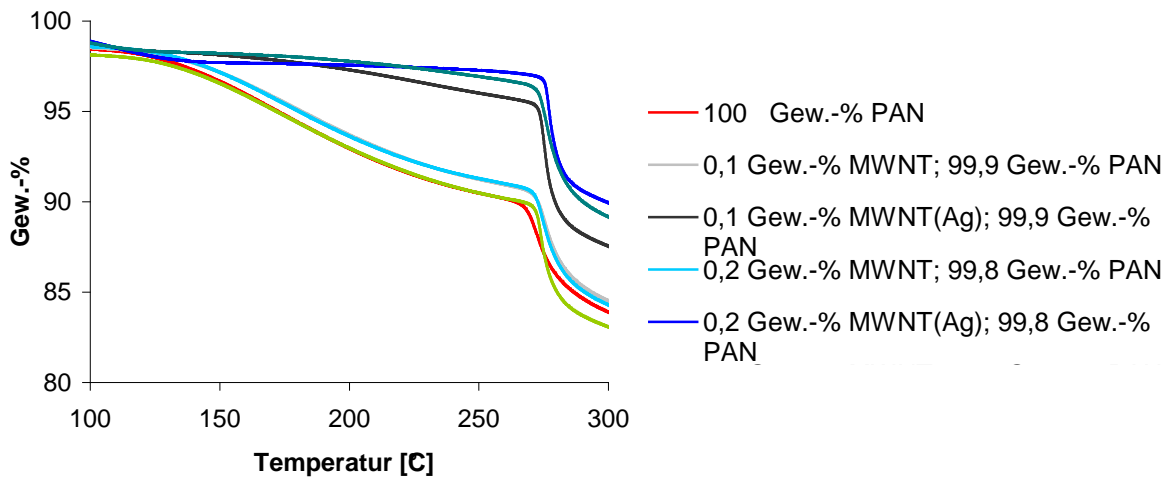
röhrchen als Keime für die Bildung der Graphitstruktur dienen. So können sie ein räumlich gerichtetes Wachstum induzieren und zu einer höheren Qualität der resultierenden Carbonfaser beitragen.

### 8.2 Untersuchung der thermischen Stabilisierung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen

An einigen ausgewählten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Fasern wurde der Prozess der thermischen Stabilisierung untersucht. Dies waren zunächst eine reine PAN-Faser, PAN-Fasern die MWNTs (*L.MWNT1030*<sup>®</sup> von NTP; Länge 5-15  $\mu\text{m}$ , Durchmesser 10-30 nm) und PAN-Fasern, die die entsprechenden Silber-haltigen MWNTs enthielten. Der Anteil der MWNTs bzw. Silber-haltigen MWNTs lag bei 0,1 bis 0,4 Gew.-%, wie es für den in Kapitel 8.1 erwähnten Zusatz in Carbonfasern in Frage käme. Bei dem Polyacrylnitril handelte es sich um ein Homopolymer ( $M = 95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Die Synthese- und Spinnbedingungen waren analog zu denen in Kapitel 6.3 bzw.7).

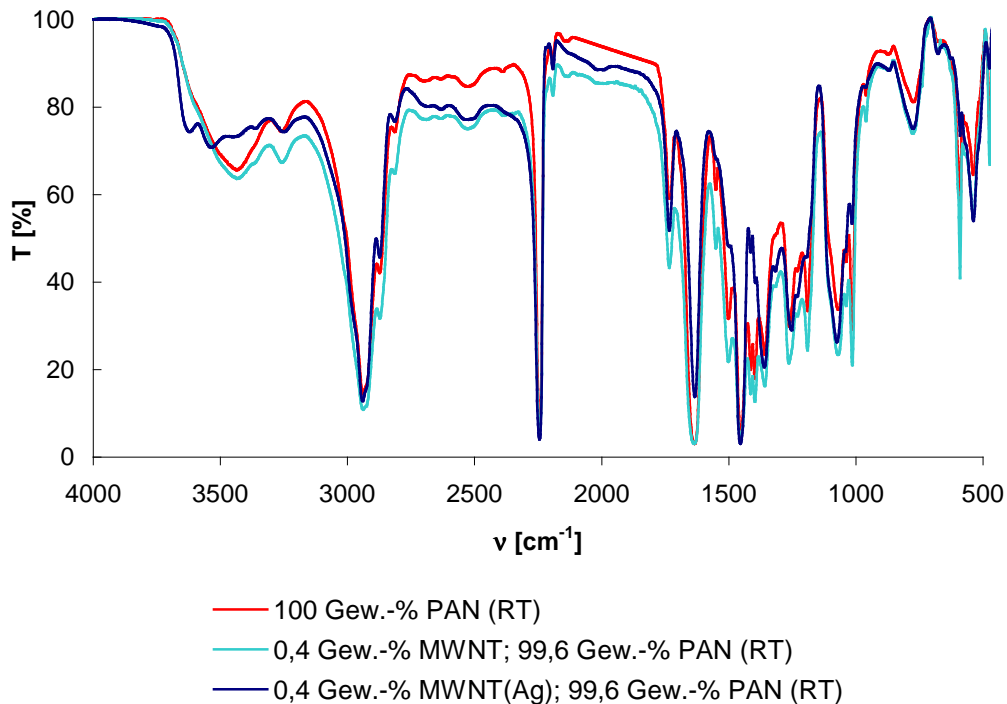
Zunächst wurde mithilfe der thermogravimetrischen Analyse der Massenverlust der Fasern während der thermischen Stabilisierung betrachtet. Bei dem Gerät handelte es sich um das Modell *TGA 7* der Firma *Perkin Elmer*. Die Proben wurden jeweils unter synthetischer Luft (20 %  $\text{O}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$ ) von 40 bis 300 °C mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute aufgeheizt. Abbildung 8.5 zeigt die Verläufe der Thermogravimetrie von 100 bis 300 °C. Der sehr geringe Massenverlust bis 100 °C rührte von Resten von Wasser her und wurde nicht weiter beachtet. Bei der reinen PAN-Faser und den PAN-Fasern mit den unbehandelten MWNTs war bis 250 °C ein kontinuierlicher Massenverlust von ca. 6 Gew.-% zu erkennen. In der Literatur (s. Kapitel 8.1) wird dieses Phänomen mit dem langsam einsetzenden Prozess der Cyclisierung und dem konkurrierenden Austritt von Blausäure erklärt. Bei den Fasern, die Silber-haltige MWNTs enthielten, kam es im hingegen bis 250 °C zu praktisch keinem Massenverlust. Bei allen Fasern konnte jedoch zwischen 250 und 300 °C ein Massenverlust von ca. 8 Gew.-% beobachtet werden. In Übereinstimmung mit dem in

der Literatur erwähnten Verlust der Blausäure in diesem Temperaturbereich musste die Cyclisierung quantitativ in diesem Temperaturbereich erfolgen.



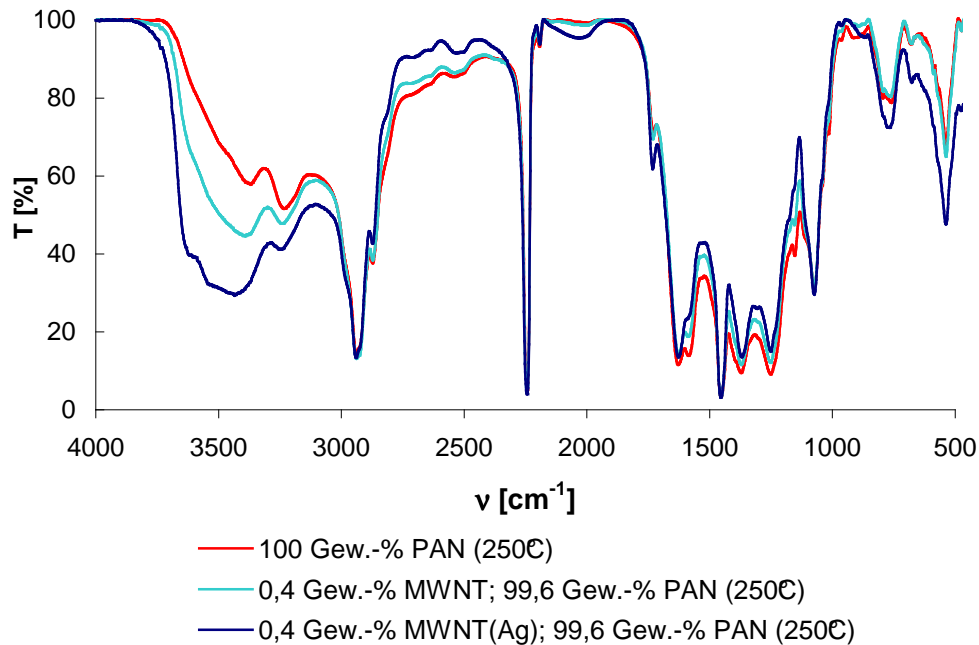
**Abbildung 8.5.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von einer PAN-Faser, PAN-Fasern mit unbehandelten MWNT und Silber-haltigen MWNT. Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

Um das unterschiedlichen Verhalten der Fasern genauer untersuchen zu können, wurden ausgewählte Fasern mithilfe der Infrarotspektroskopie vermessen. Dies waren die reine PAN-Faser und die Fasern, die jeweils 0,4 Gew.-% unbehandelte bzw. Silber-haltige MWNTs enthielten. Bei dem Spektrometer handelte es sich um das Modell *2000 FT-IR-Spektrometer* der Firma *Perkin Elmer*. Die Proben wurden in Form eines KBr-Presslings vermessen. Zunächst wurden Spektren der drei Fasern bei Raumtemperatur aufgenommen, um zu sehen, ob die Anwesenheit der MWNTs bzw. MWNT(Ag)s im Spektrum sichtbar ist. Diese könnten z.B. OH-Schwingungen von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der MWNTs, die von einer Oxidation der MWNTs herrühren, sein. Wie in Abbildung 8.6 gezeigt, war jedoch kein qualitativer Unterschied in den Spektren zu erkennen. Die wichtigsten Banden waren die der Valenzschwingungen der Nitrilgruppe ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ) und der CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $\nu(\text{CH}_2) = 2940 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese waren in allen drei Fällen identisch und entsprachen den zu erwartenden Banden der Molekülstruktur von Polyacrylnitril (s. Abbildung 6.8(A)).



**Abbildung 8.6.** IR Spektren der PAN-Faser und der PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s bei Raumtemperatur. Deutlich zu erkennen sind die Banden bei  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) und  $2240\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

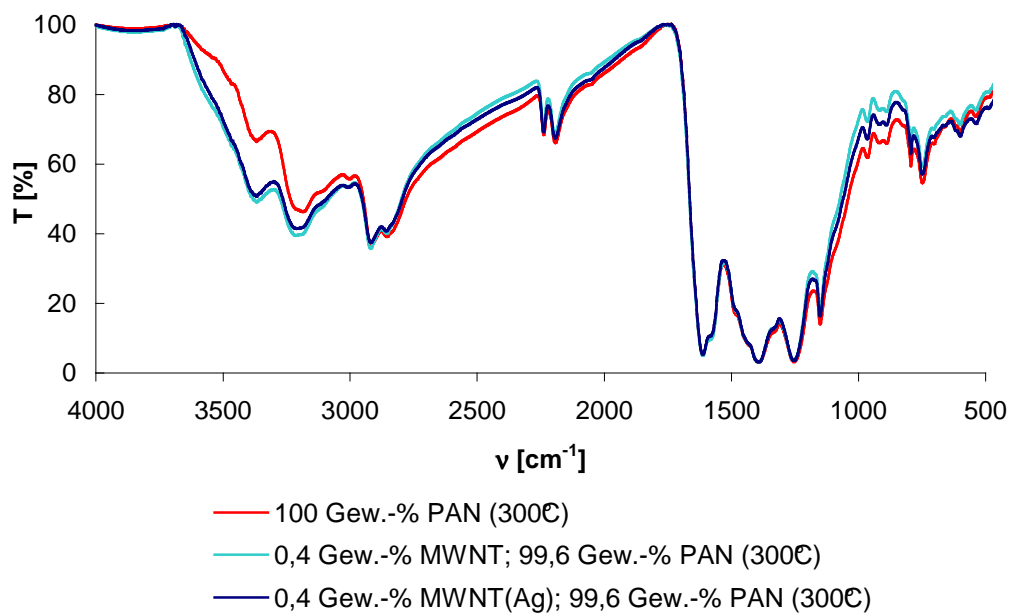
Der nächste Schritt war die Untersuchung der Struktur der Fasern, die bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht. Hierzu wurde die jeweilige Faser im TGA-Gerät bis  $250\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Heizrate von  $5\text{ }^\circ\text{C}$  pro Minute in synthetischer Luft behandelt. Anschließend erfolgte eine rasche Abkühlung der Probe, um die Reaktion zu beenden. Von den so behandelten Proben wurden ebenfalls IR-Spektren aufgenommen. Wie in Abbildung 8.7 zu sehen ist, kann im Bereich bis  $250\text{ }^\circ\text{C}$  die Cyclisierung noch nicht quantitativ erfolgt sein, da die Bande der Nitril-Gruppe noch mit hoher Intensität auftritt; gleiches gilt für die  $\text{CH}_2$ -Bande. D. h. auch die Dehydrogenierung kann noch nicht eingetreten sein. Des Weiteren fällt bei differenzierter Betrachtung der Spektren auf, dass zwischen den Spektren der reinen PAN-Faser und der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNTs kein qualitativer Unterschied zu erkennen ist. Im Spektrum der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNTs ist hingegen eine zusätzliche schwache, breite Bande („Schulter“) um  $2030\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die auf eine  $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ -Struktur bzw. eine Alleen-Struktur hindeuten kann.<sup>[120,121]</sup> Außerdem ist ein ausgeprägter Bereich der NH-Valenzschwingung bei  $3350$  bis  $3660\text{ cm}^{-1}$  sichtbar.



**Abbildung 8.7.** IR-Spektren der PAN-Faser und der PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s nach einer thermischen Behandlung bis 250 °C in syn thetischer Luft bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute. Die Banden bei 2940  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) und 2240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) sind deutlich zu erkennen.

In einem weiteren Versuch wurden die Proben analog bis 300 °C thermisch behandelt. Laut Literatur (s. Kapitel 8.1) sollte zwischen 250 und 300 °C die Cyclisierung/Dehydrogenierung stattfinden, wobei als Nebenreaktion die Abspaltung von Blausäure erfolgt. Die Spektren wiesen in Übereinstimmung damit nur noch eine sehr schwache Bande der Nitrilgruppe ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ) auf (s. Abbildung 8.8). Die Bande der Valenzschwingung von  $\text{CH}_2$  war um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben ( $\nu(\text{CH}_2) = 2920 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies ließ die Vermutung zu, dass die Cyclisierung zwar nicht vollständig, aber zu einem großen Teil statt gefunden hatte. Diese veränderte Struktur würde auch die Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung erklären. Eine Dehydrogenierung erfolgte demnach nicht. Ein auffälliger Unterschied zwischen den Proben konnte nicht festgestellt werden; die IR-Spektren der Proben waren praktisch identisch.





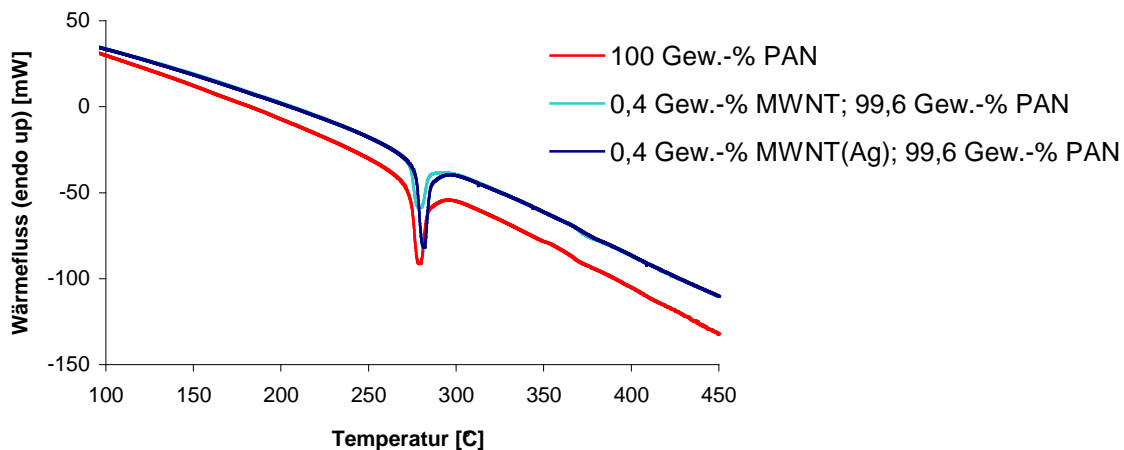
**Abbildung 8.8.** IR-Spektren der PAN-Faser und der PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s nach einer thermischen Behandlung bis 300 °C in syn thetischer Luft bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute. Die Bande der Nitrilgruppe ist nur noch schwach vorhanden ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ).

In Übereinstimmung mit den Folgerungen aus den IR-Spektren zeigten DSC-Messungen, dass erst zwischen 250 und 300 °C die Cyclisierung stattfindet, da nur in diesem Temperaturbereich jeweils ein exothermer Peak zu beobachten war. Die DSC-Messungen erfolgten analog zu den TGA-Messungen (s. o.) in synthetischer Luft bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute, wobei Tiegel mit Öffnungen verwendet wurden, um die freie Zirkulation der Gase zu gewährleisten. Bei dem Gerät handelte es sich um das Modell *DSC 7* der Firma *Perkin Elmer*. Wie Tabelle 8.3 und Abbildung 8.9 zeigen, liegt der exotherme Peak immer bei ca. 280 °C, die geringen Temperaturunterschiede der einzelnen Messungen wurden der Messungenauigkeit des Geräts zugeschrieben. Aus den Peakflächen konnte die Enthalpie ( $\Delta H$ ) der Cyclisierung berechnet werden. Diese hatte bei der Faser die 0,4 Gew.-% Silberhaltige MWNT enthielt, den höchsten Betrag ( $\Delta H = -695 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Dies war darauf zurückzuführen, dass bei dieser Faser der Anteil der zu einer Cyclisierung fähigen Molekül-Fragmente am höchsten war, aufgrund der bereits diskutierten verminderten Abspaltung von Blausäure.

## 8 Carbonfasern aus Polyacrylnitril-Precursoren mit CNTs

**Tabelle 8.3.** Daten der DSC-Messungen der reinen PAN-Faser sowie der PAN-Fasern mit 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s. Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute (T<sub>min</sub> = Minimum d. Peaks).

Faser	100 Gew.-% PAN	0,4 Gew.-% MWNT 99,6 Gew.-% PAN	0,4 Gew.-% MWNT(Ag) 99,6 Gew.-% PAN
T <sub>min</sub> (Peak) [ °C]	278	278	281
ΔH [J*g <sup>-1</sup> ]	-651	-633	-695



**Abbildung 8.9.** Diagramme der DSC-Messungen von einer PAN – Faser, PAN – Fasern mit unbehandelten 0,4 Gew.-% MWNT bzw. Silber-haltigen MWNT. Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

Um die bis zu diesem Punkt erhaltenen Ergebnisse untermauern zu können, wurden von den Proben Elementaranalysen gemacht. Hierbei wurden die 0,4 Gew.-% MWNT bzw. MWNT(Ag) vernachlässigt, ebenso der geringe Verlust von Blausäure. Der Gehalt von Sauerstoff wurde wegen des unbekanntem Oxidationsgrades des Leiterpolymers nicht untersucht. Diese Faktoren erklärten jedoch die beobachtete Abweichungen von den idealen Werten. Betrachtet wurden vielmehr die Größenordnungen der Atomverhältnisse H/C und H/N. Tabelle 8.4 fasst die Daten zusammen. Wie zu entnehmen ist, bestand zwischen den Fasern, auch nach thermischer Behandlung bei 250 bzw. 300 °C an Luft, kein qualitativer Unterschied in den Atomverhältnissen: Das Verhältnis der Anzahl von H- zu C- Atomen lag in jedem Fall bei eins, H- und N- Atome waren immer im Verhältnis von drei zu eins vorhanden. Das Verhältnis von C zu N blieb durchgehend bei drei. Aus den Daten der Elementaranalyse konnten mehrere Fakten gefolgert werden: Die Dehydrogenierung, wie sie in der Literatur im Zuge der Stabilisierung der Faser beschrieben wird (s. Kapitel 8.1), erfolgt nicht bevorzugt bzw. in quantitativem Maß. Bei einer quantitativen Dehydrogenierung wäre die Verhältnisse H/C = 1/3 und H/N =

1. Zudem stimmen die Elementaranalysen der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% Silberhaltigen MWNT mit denen der reinen PAN-Faser und der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT in der Größenordnung der Atomverhältnisse überein.

**Tabelle 8.4.** Daten der Elementaranalysen der reinen PAN-Faser sowie der PAN-Fasern mit 0,4 Gew.-% MWNT bzw. MWNT(Ag). Die Messungen der Proben bis 250 bzw. 300 °C erfolgten in Form einer thermogravimetrischen Analyse und anschließend in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute. Anschließend wurde die Probe rasch abgekühlt um eine weitere Reaktion auszuschließen.

Faser	100 Gew.-% PAN			0,4 Gew.-% MWNT 99,6 Gew.-% PAN			0,4 Gew.-% MWNT(Ag) 99,6 Gew.-% PAN		
	RT	250	300	RT	250	300	RT	250	300
<b>C (gefunden)</b>	65,88	67,22	68,3	66,22	67,66	68,63	66,39	67,32	68,45
<b>H (gefunden)</b>	6,13	5,77	5,20	6,26	5,76	5,31	5,825	5,69	5,13
<b>N (gefunden)</b>	25,18	25,93	24,18	24,62	25,37	24,08	25,66	25,81	24,11
<b>C / N (berechnet)</b>	3								
<b>C / N (gefunden)</b>	3,05	3,02	3,29	3,13	3,11	3,32	3,01	3,04	3,31
<b>H / N (berechnet)</b>	3								
<b>H / N (gefunden)</b>	3,38	3,09	2,99	3,53	3,15	3,06	3,15	3,06	2,95
<b>H / C (berechnet)</b>	1								
<b>H / C (gefunden)</b>	1,11	1,02	0,90	1,12	1,01	0,92	1,04	1,01	0,89

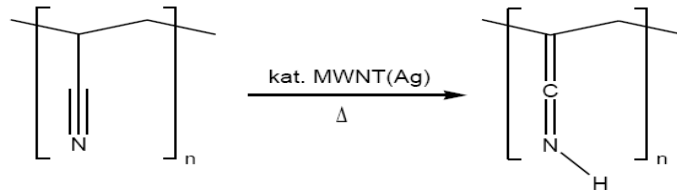
Abbildung 8.10 erklärt die Ergebnisse aus IR-Spektren, DSC-Messungen und Elementaranalysen anhand der theoretischen Molekülstrukturen, die im Zuge der oxidativen Stabilisierung laut früheren Erkenntnissen (s. Kapitel 8.1) auftreten können. Bei Raumtemperatur lag das Polyacrylnitril unverändert vor, d. h. H/C = 1 und H/N = 3 (Abbildung 8.10(A)). Dass bis 250 °C bei der oxidativen Stabilisierung noch keine Cyclisierung eintrat, war aus den oben gezeigten IR-Spektren und DSC-Messungen ersichtlich. Es konnte jedoch bis zu dieser Temperatur auch noch keine Dehydrogenierung stattgefunden haben, da sonst H/C = 1/3 und H/N = 1 gewesen wäre (Abbildung 8.10(B)) und nicht, wie hier gefunden, H/C = 1 und H/N = 3. Da wiederum IR-Spektren und DSC-Messungen auf eine Cyclisierung zwischen 250 und 300 °C hinweisen, kamen die Strukturen aus Abbildung 8.10(C) und (D) in Frage. Da aber auch nach oxidativer Stabilisierung bis 300 °C bei allen Fasern H/C = 1 und H/N = 3 in der Elementaranalyse gefunden wurde, entfiel die Möglichkeit einer in dem-selben Temperaturbereich stattfindenden Dehydrogenierung. Die Struktur aus Abbildung 8.10(C) schied somit aus. Alle Ergebnisse deuteten auf die Struktur aus Abbildung 8.10(D) hin, also einer Cyclisierung ohne Dehydrogenierung bis 300 °C.

		H/C	H/N	C/N
(A)		6 C 6 H 2 N	1	3
(B)		6 C 2 H 2 N	1/3	3
(C)		6 C 2 H 2 N	1/3	3
(D)		6 C 6 H 2 N	1	3

**Abbildung 8.10.** Struktur und Atomverhältnisse von Polyacrylnitril bei Raumtemperatur (A) und mögliche Strukturen von oxidativ stabilisierten Polyacrylnitril laut Literatur (s. Kapitel 8.1). Nach den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen findet die Cyclisierung zwischen 250 und 300 °C statt; Dehydrogenierung wurde bis 300 °C nicht beobachtet. (B) und (C) entfallen somit und (D) wird als Struktur für bis 300 °C oxidativ stabilisiertes Polyacrylnitril vorgeschlagen.

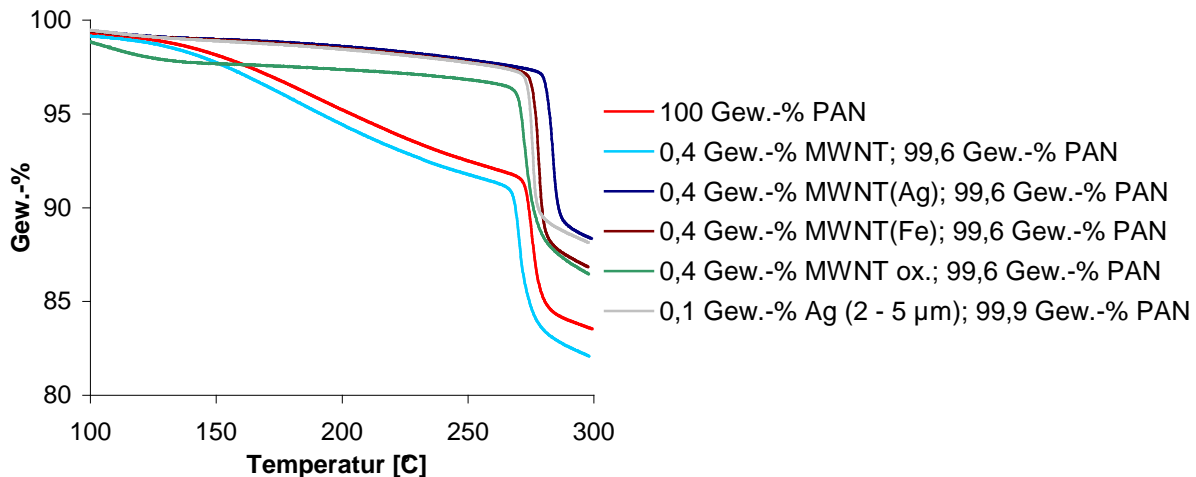
Es blieb noch zu klären, warum die Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT(Ag) bis 250 °C während der oxidativen Stabilisierung wesentlich weniger Massenverlust durch austretende Blausäure aufwies. Die Vermutung, dass das in dieser Faser enthaltene Silber die Abspaltung von Blausäure verzögert, aber die Struktur des Polyacrylnitrils unverändert blieb, konnte ausgeschlossen werden. Denn aus dem IR-Spektrum von der oxidativen Stabilisierung bis 250 °C dieser Faser (s. Abbildung 8.7) konnte, wie bereits erwähnt, auf eine X=Y=Z-Struktur und eine NH-Gruppe geschlossen werden. Die Atomverhältnisse waren jedoch bei 250 und 300 °C unverändert dieselben wie die in der reinen PAN-Faser. Das IR-Spektrum von 300 °C war ebenfalls wieder identisch mit denen der anderen Fasern, die Struktur musste nach erfolgter Cyclisierung also dieselbe sein. Aufgrund dessen wird für die oxidative Stabilisierung der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNTs bis 250 °C, also vor Einsetzen der Cyclisierung, eine Enimin-Struktur vorgeschlagen (s. Abbildung 8.11).

Das Silber würde katalytisch eine Wasserstoffumlagerung bewirken. Wenn dies im selben Maß wie die Abspaltung der Blausäure geschehen würde, könnte diese Struktur sowohl den ausbleibenden Massenverlust bis 250 °C als auch die Cyclisierung bis 300 °C erklären.



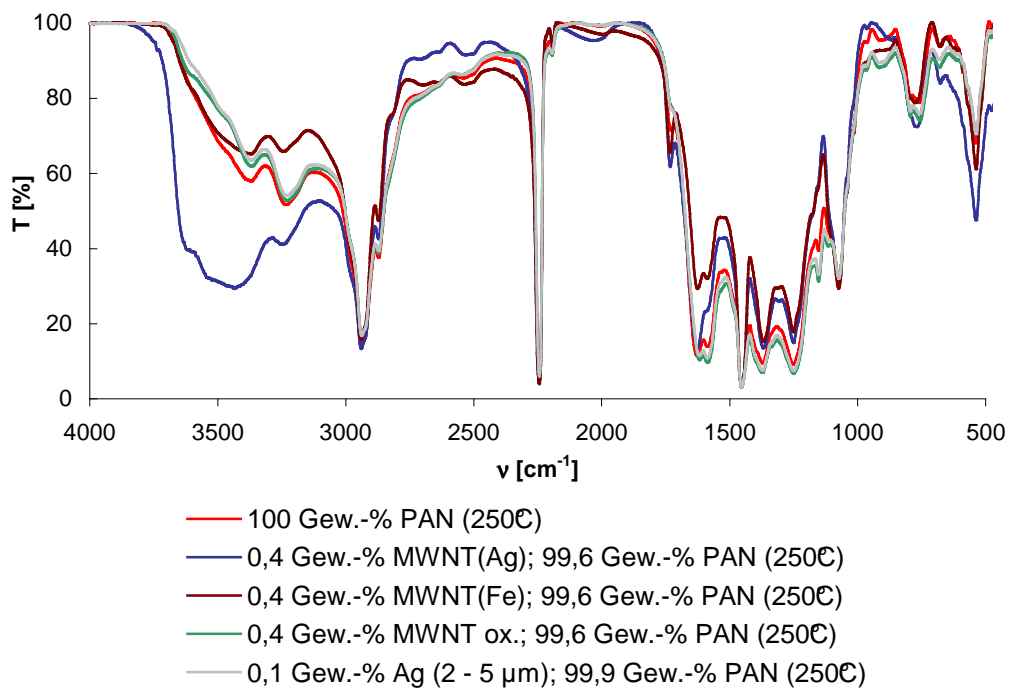
**Abbildung 8.11.** Vorschlag für die Struktur die während der oxidativen Stabilisierung bis 250 °C in der Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNTs entstehen könnte. Das Silber katalysiert eine Wasserstoffumlagerung.

Die Tatsache, dass diese Wasserstoffumlagerung nur bei der Faser, die Silber-haltige MWNTs enthält, auftrat, warf mehrere Fragen auf. Von Bedeutung war, ob das Silber der einzige Katalysator für diese Reaktion war und ob die Partikelgröße des Metalls (bei MWNT(Ag) ca. 20 nm, s. Kapitel 3.2) einen Einfluss hat. Deshalb wurden analog zu den bisherigen Versuchen weitere Fasern einer oxidativen Stabilisierung unterworfen und Proben bis je 250 und 300 °C behandelt. Diese Proben waren: Eine PAN-Faser die 0,4 Gew.-% Eisen-haltige MWNTs (*L.MWNT1030*<sup>®</sup> von NTP) enthielt, eine weitere PAN-Faser die 0,1 Gew.-% Silberpartikel mit einer Größe von 2-5 µm enthielt, und eine PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% durch Oxidation geöffnete MWNTs die Carboxy- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche enthalten mussten, da diese nicht reduziert worden waren (s. Kapitel 3.2). Zunächst wurden die Verläufe der thermogravimetrischen Analyse bzw. der Massenverlust während der oxidativen Stabilisierung bis 300 °C betrachtet. Wie Abbildung 8.12 zeigt, bewirken Eisen-haltige MWNTs, oxidierte MWNTs und Silberpartikel im Micrometer-Bereich in einer PAN-Faser ein Ausbleiben des Massenverlustes bis 250 °C, wie es auch für die PAN-Faser mit Silber-haltigen MWNTs beobachtet worden war (s. o.). In Abbildung 8.12 sind die Verläufe der thermogravimetrischen Analyse der PAN-Faser und der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% unbehandelten MWNTs zum Vergleich aufgeführt. Analog zu den anderen Fasern trat auch bei den hier untersuchten zwischen 250 und 300 °C ein Massenverlust von ca. 8-10 Gew.-% ein. Dies wurde mit der bereits diskutierten Cyclisierung und der konkurrierenden Abspaltung von Blausäure erklärt.

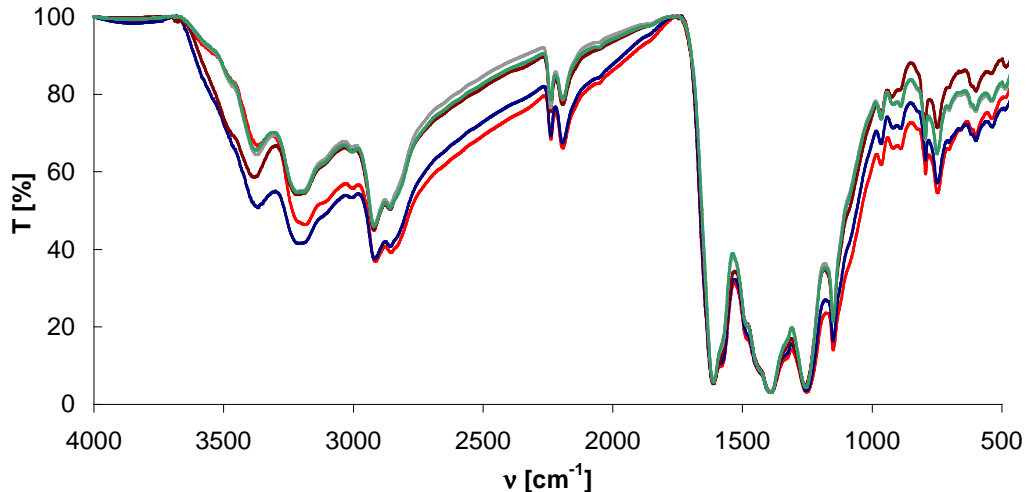


**Abbildung 8.12.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von einer PAN-Faser, PAN-Fasern mit unbehandelten, Silber-haltigen, Eisen-haltigen, oxidierten MWNTs und Silberpartikeln (2-5 µm) im Vergleich. Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

Die Beobachtung, dass die Anwesenheit dieser Partikel in der PAN-Faser zu einem sehr ähnlichen Verlauf der Diagramme der thermogravimetrischen Analyse führten, wurde im folgenden genauer untersucht. Wie oben diskutiert, wurde als Grund für das Ausbleiben der Abspaltung von Blausäure eine Wasserstoffumlagerung, die durch das nano-skalige Silber katalysiert wird, vorgeschlagen. Um sehen zu können, ob dieser Vorschlag auch für die Wirkung dieser Partikel übernommen werden konnte, wurden wieder IR-Spektren von Proben, die jeweils bis 250 und 300 °C thermisch unter Luft behandelt worden waren, aufgenommen. In Abbildung 8.13 sind die Spektren der Proben die bis 250 °C oxidativ stabilisiert wurden, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu dem Spektrum der Faser mit 0,4 Gew.-% Silberhaltigen MWNTs, die Spektren der weiteren Proben nicht die für eine Enimin-Struktur erforderlichen Schwingungen der X=Y=Z-Struktur und NH-Gruppen aufwiesen. Sie waren jedoch mit den Spektren der reinen PAN-Faser bzw. der PAN-Faser, die 0,4 Gew.-% unbehandelte MWNTs enthielt, vergleichbar. Die Spektren der bis 300°C behandelten Proben waren identisch und die Nitrilbande nicht mehr zu erkennen, d. h. die Cyclisierung hatte, wie es bei allen untersuchten Proben der Fall gewesen war, stattgefunden.



**Abbildung 8.13.** IR-Spektren einer PAN-Faser, PAN-Fasern mit unbehandelten, Silber-haltigen, Eisen-haltigen, oxidierten MWNTs und Silberpartikeln (2-5  $\mu\text{m}$ ) nach einer thermischen Behandlung bis 250 °C in synthetischer Luft bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute. ( $\nu(\text{CH}_2) = 2940 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ )



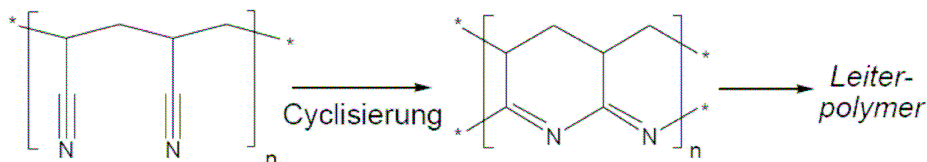
**Abbildung 8.14.** IR-Spektren einer PAN-Faser, PAN-Fasern mit unbehandelten, Silber-haltigen, Eisen-haltigen, oxidierten MWNTs und Silberpartikeln (2-5  $\mu\text{m}$ ) nach einer thermischen Behandlung bis 300 °C in synthetischer Luft bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute (Legende s. Abbildung 8.13).

Damit konnte gesagt werden, dass Eisen-haltige MWNTs, oxidierte MWNTs und Silberpartikel im Micrometer-Bereich zwar den Verlust von Blausäure bei der oxidativen Stabilisierung von Polyacrylnitril bis 250 °C verhinderten. Die Umlagerung

von Wasserstoff, wie sie hier vorgeschlagen wurde, konnte jedoch ausschließlich bei Silber, welches eine Partikelgröße Nanometer-Bereich aufwies, beobachtet werden.

Die bis zu diesem Punkt der Arbeit erhaltenen Ergebnisse konnten wie folgt zusammengefasst werden: Bei PAN-Fasern und PAN-Fasern mit MWNTs und Silberhaltigen MWNTs wurde mithilfe von TGA- und DSC-Messungen, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen der Prozess der oxidativen bzw. thermischen Stabilisierung untersucht. Auch PAN-Fasern mit Eisenhaltigen MWNTs, oxidierten MWNTs und Silberpartikeln ( $2\text{-}5\mu\text{m}$ ) wurden in die Untersuchungen einbezogen. Die oxidative Stabilisierung bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  stellt die erste Stufe des Prozesses bei der Herstellung von Carbonfasern aus PAN-Precursoren dar (s. Kapitel 8.1).

Die von Fitzer<sup>[117]</sup> postulierte Dehydrogenierung, also die Abspaltung von Wasserstoff (s. Abbildung 8.3(A)), fand bei den in diesen Untersuchungen eingesetzten Proben bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht statt. Die Cyclisierung erfolgte zwischen  $250$  und  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In Abbildung 8.15 ist der Vorschlag für den Mechanismus der thermischen Stabilisierung, wie sie bei den Untersuchungen dieser Arbeit beobachtet wurde, dargestellt.



**Abbildung 8.15.** Vorschlag für den Mechanismus der oxidativen Stabilisierung von PAN-Fasern.

Die PAN-Faser und die PAN-Faser mit  $0,4\text{ Gew.}\%$  MWNTs verhalten sich identisch: Bei der oxidativen Behandlung bis  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  tritt ein Massenverlust von ca.  $8\text{ Gew.}\%$  ein, der laut Literatur auf die Abspaltung von leichtflüchtiger Blausäure (HCN) zurückzuführen ist. Bei PAN-Fasern mit Silber-, Eisenhaltigen MWNTs, oxidierten (carboxylierten) MWNTs oder Silberpartikeln im Micrometer-Bereich ist dieser Massenverlust bis  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht zu beobachten. Im Fall der PAN-Fasern mit den Eisenhaltigen MWNTs bzw. den Silberpartikeln wurde dies damit erklärt, dass das Metall die Wärme ableitet und die thermisch induzierte Abspaltung der Blausäure weniger begünstigt ist. Bei der PAN-Faser mit oxidierten MWNTs könnte die Ursache darin liegen, dass die oxidierten MWNTs polare Gruppen an der Oberfläche tragen.



An eine solche polare Oberfläche lagern sich die polaren Nitrilgruppen des PAN bevorzugt an und die Tendenz zur Abspaltung von Blausäure wird geringer. Bei der PAN-Faser mit Silber-haltigen MWNTs wurde aufgrund der Befunde der IR-Spektren die Bildung einer Enimin-Struktur (s. Abbildung 8.11), also eine Wasserstoff-Umlagerung vorgeschlagen, die die Abspaltung von Blausäure verhindert. Die Umlagerung tritt ausschließlich bei der PAN-Faser mit Silber-haltigen MWNTs auf, weshalb zu vermuten ist, dass diese Reaktion von den Silberpartikeln im Nanometer-Bereich (Durchmesser ca. 20 nm, s. Kapitel 3.2), die an der Außenseite der MWNTs anhaften, katalysiert wird.

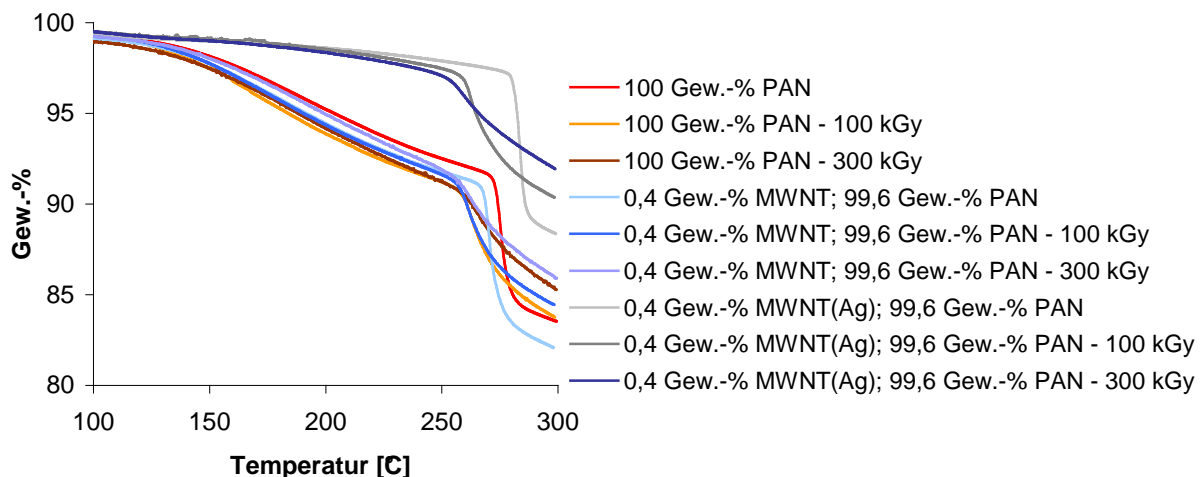
Es ist ein immenser Vorteil, einen PAN-Precursor für die Herstellung von Carbonfasern zu haben, der den Prozess der thermischen Stabilisierung möglichst unbeschadet, also mit so wenig Massenverlust wie möglich, übersteht. Denn je weniger Defekte in der Molekülstruktur durch Abspaltung, z. B. von Blausäure entstehen, umso höher ist die Qualität der resultierenden graphitischen Struktur und damit der Carbonfaser. Unter diesem Aspekt sind Silber-, Eisen-haltige oder oxidierte MWNTs als Additive in PAN-Precursoren für Carbonfasern sehr interessant.

### **8.3 Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen auf die thermische Stabilisierung**

Wie bereits in Kapitel 7.3 erläutert, werden durch die Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen in Polyacrylnitril Radikale erzeugt, die neue Bindungen knüpfen können. Auf ähnliche Weise können einzelne Wände von Kohlenstoffnanoröhrchen miteinander verbunden werden. Die Versuche bzgl. der mechanischen Eigenschaften (s. Kapitel 7.4) hatten bereits gezeigt, dass die Bestrahlung mit Elektronen einen positiven Effekt auf die PAN-Fasern mit und ohne Kohlenstoffnanoröhrchen hatte. Insofern lag es nahe, den Einfluss der Bestrahlung auf die thermische Stabilisierung zu untersuchen.

Die Versuche erfolgten wie in Kapitel 7.4 beschrieben. Die Bestrahlung der Fasern war jeweils 100 kGy und 300 kGy. Bei den Fasern handelte es sich um eine reine

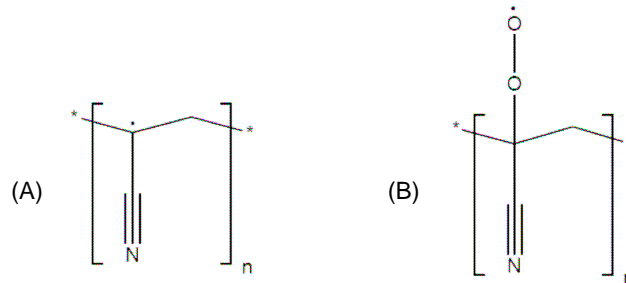
PAN-Faser, eine PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNTs (*L.MWNT1030<sup>®</sup>* von *NTP*) und eine Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNTs (*L.MWNT1030(Ag)*). Wie in Kapitel 8.2 wurde auch hier der Prozess der oxidativen Stabilisierung betrachtet. Abbildung 8.16 gibt die Verläufe der thermogravimetrischen Analysen in synthetischer Luft bis 300 °C wieder. Daraus kann entnommen werden, dass sowohl bei mit 100 kGy als auch 300 kGy bestrahlten Proben, die Temperatur, bei der die Cyclisierung einsetzt, um ca. 10 °C niedriger war (240 °C), als bei den nicht bestrahlten Proben (250 °C). Außerdem fällt auf, dass der Massenverlust zwischen 240 und 300 °C bei den bestrahlten Proben geringer war als der zwischen 250 und 300 °C bei den nicht bestrahlten Proben. Diese Fakten lassen vermuten, dass die Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen einen Einfluss auf das Polyacrylnitril bzw. dessen Molekülstruktur hat.



**Abbildung 8.16.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von einer PAN-Faser, PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% unbehandelten und Silber-haltigen MWNTs. Die thermogravimetrische Analyse erfolgte mit jeweils unbestrahlten Proben und Proben die zuvor mit je 100 kGy bzw. 300 kGy bestrahlt worden waren. Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

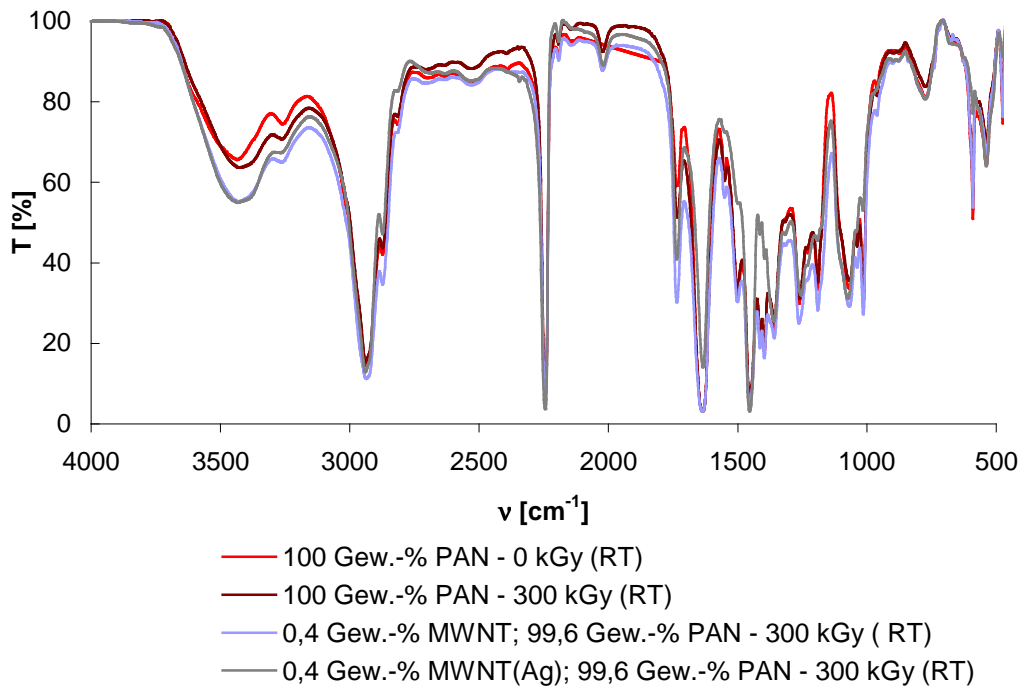
Hirth *et al.* hatten bereits im Jahr 1996 mithilfe von ESR-Messungen bewiesen, dass bei der Bestrahlung von Polyacrylnitril mit Elektronen an Luft tertiäre Alkylradikale an Defektstellen der Molekülketten gebildet werden (s. Abbildung 8.17(A)). Es entstehen aber keine Peroxidradikale (s. Abbildung 8.17(B)).<sup>[109]</sup> Diese Alkylradikale waren an Luft bei Raumtemperatur stabil und konnten deshalb problemlos untersucht werden. Die Stabilität gegenüber dem Sauerstoff war dadurch zu erklären, dass tertiäre Radikale wie das Alkylradikal wesentlich stabiler sind als primäre Radikale wie das Peroxidradikal. Zudem ist innerhalb der Faser kaum eine Diffusion von Sauerstoff

möglich. Außerdem können sich die einzelnen Moleküle in einem Feststoff wie Polyacrylnitril bei Raumtemperatur nicht frei bewegen. So konnten Rekombination oder Disproportionierung der Radikale nur in sehr begrenztem Maß stattfinden.



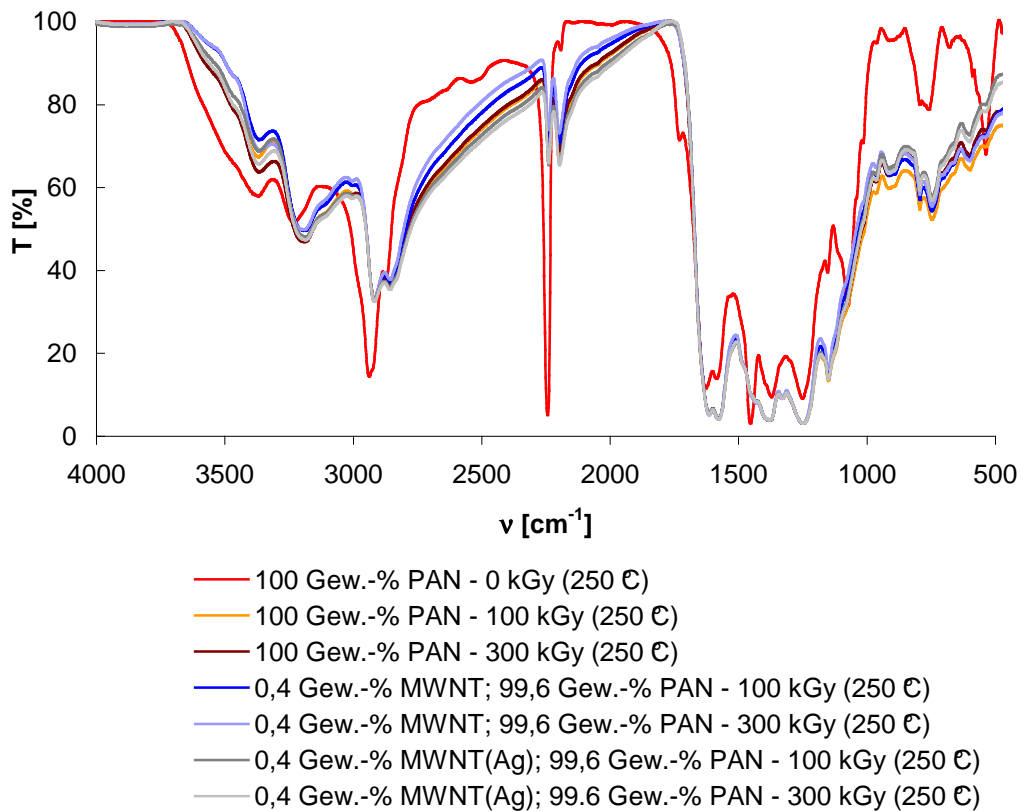
**Abbildung 8.17.** Durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen entstanden laut Hirth *et al.* tertiäre Alkylradikale (A), jedoch keine Peroxidradikale (B).<sup>[109]</sup>

Die Wirkung der Bestrahlung auf die Fasern wurde auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtet. Deshalb wurden exemplarisch von den mit 300 kGy bestrahlten Proben, noch vor einer thermischen Behandlung, IR-Spektren aufgenommen. Wie Abbildung 8.18 zu entnehmen ist, sind die Spektren der bestrahlten Proben dem der nicht bestrahlten PAN-Faser sehr ähnlich. Die Banden der Valenzschwingungen der Nitrilgruppe ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $\nu(\text{CH}_2) = 2940 \text{ cm}^{-1}$ ) waren auch bei den bestrahlten Proben mit hoher Intensität vorhanden, d. h. die Bestrahlung hatte keine Cyclisierung oder Dehydrogenierung induziert. Lediglich bei  $2020 \text{ cm}^{-1}$  wiesen die Spektren der bestrahlten Proben eine wenig intensive, scharfe Bande auf. Wie in Kapitel 8.2 bereits erwähnt, sind Banden in diesem Bereich charakteristisch für X=Y=Z- und speziell Alleen-Strukturen.



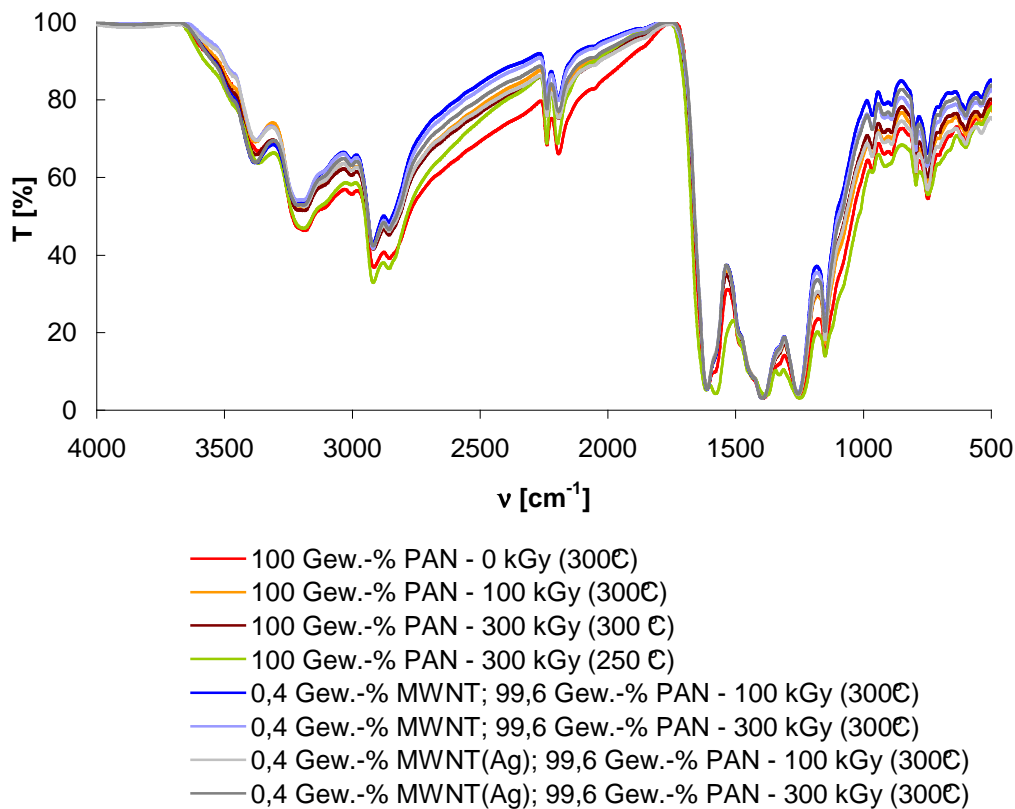
**Abbildung 8.18.** IR-Spektren von mit 300 kGy bestrahlten Proben: Eine reine PAN-Faser, PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s und einer nicht bestrahlten PAN-Faser. Bei den Spektren der bestrahlten Proben ist eine Bande bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die im Spektrum der nicht bestrahlten Probe nicht vorhanden ist. Die Banden bei  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) und  $2240\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) sind auch bei den bestrahlten Proben deutlich zu erkennen.

Die Spektren, die nach einer thermischen oxidativen Behandlung bis  $250\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden, waren jedoch deutlich verschieden zu dem der nicht bestrahlten und analog behandelten PAN-Faser: Wie in Abbildung 8.19 zu sehen ist, wurde bei den zuvor bestrahlten Fasern die Banden der Valenzschwingungen der Nitril-Gruppe nur noch schwach detektiert. Die Bande der Valenzschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe lag bei ca.  $2920\text{ cm}^{-1}$ , d. h. die Cyclisierung hatte schon in diesem Temperaturbereich stattgefunden. Dies galt sowohl für die mit 100 kGy als auch mit 300 kGy bestrahlten Proben. Des weiteren war die zuvor erwähnte Bande bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr zu erkennen.



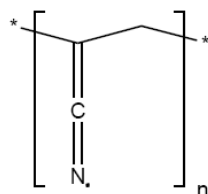
**Abbildung 8.19.** IR-Spektren von mit 100 kGy und 300 kGy bestrahlten Proben: Eine reine PAN-Faser, PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s und einer nicht bestrahlten PAN-Faser. Die Spektren wurden nach einer thermischen Behandlung bis 250 °C in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute aufgenommen. Bei den Spektren der zuvor bestrahlten Proben ist die Bande der Nitril-Gruppe nur noch schwach vorhanden ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Spektrum der nicht bestrahlten Probe sind die Banden bei  $2940 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) und  $2240 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen.

Nach einer oxidativen Stabilisierung bis 300 °C waren in den Spektren der bestrahlten Proben kein Unterschied zu dem Spektren der oxidativen Stabilisierung bis 250 °C zu erkennen (s. Abbildung 8.20). Die Spektren waren identisch zu denen der nicht bestrahlten und ebenfalls bis 300 °C stabilisierten Proben.



**Abbildung 8.20.** IR-Spektren von mit 100 kGy und 300 kGy bestrahlten Proben: Eine reine PAN-Faser, PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. MWNT(Ag)s und einer nicht bestrahlten PAN – Faser. Die Spektren wurden nach einer thermischen Behandlung bis 300 °C in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>) bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute aufgenommen. Bei den Spektren der zuvor bestrahlten Proben ist die Bande der Nitril-Gruppe ist nur noch schwach vorhanden ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$ ).

In Zusammenhang mit der Bande bei  $2020 \text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der bestrahlten Fasern (s. Abbildung 8.18), die charakteristisch für X=Y=Z-Strukturen ist<sup>[120,121]</sup>, wurde eine Umlagerung des Radikals vorgeschlagen: Die Bildung von Eniminradikalen aus einem Teil der Alkylradikale (s. Abbildung 8.21) würde die Bande bei  $2020 \text{ cm}^{-1}$  erklären.



**Abbildung 8.21.** Vorschlag für die Bildung eines Enimin-Radikals aus dem tertiären Alkylradikal in PAN-Precursoren durch die Bestrahlung mit Elektronen.

Es wurde festgehalten, dass die Bestrahlung von PAN-Fasern und PAN-Fasern mit MWNT bzw. Silber-haltigen MWNTs einen merklichen Einfluss auf mit Elektronen die Cyclisierung bei begünstigt, also die benötigte Energie für diese Reaktion herab gesetzt wird. Wie bereits in diesem Kapitel angesprochen, werden durch die Bestrahlung tertiäre Alkylradikale in den Molekülketten des Polyacrylnitrils gebildet. Diese sind größtenteils an Rekombination oder Disproportionierung gehindert. Vorhandene Radikale begünstigen die radikalische Cyclisierung. Dies wiederum erklärt die niedrigere Reaktionstemperatur der die Cyclisierung bei den bestrahlten Proben und die zu den nicht bestrahlten identischen IR-Spektren bei oxidativer Stabilisierung bis 300 °C.

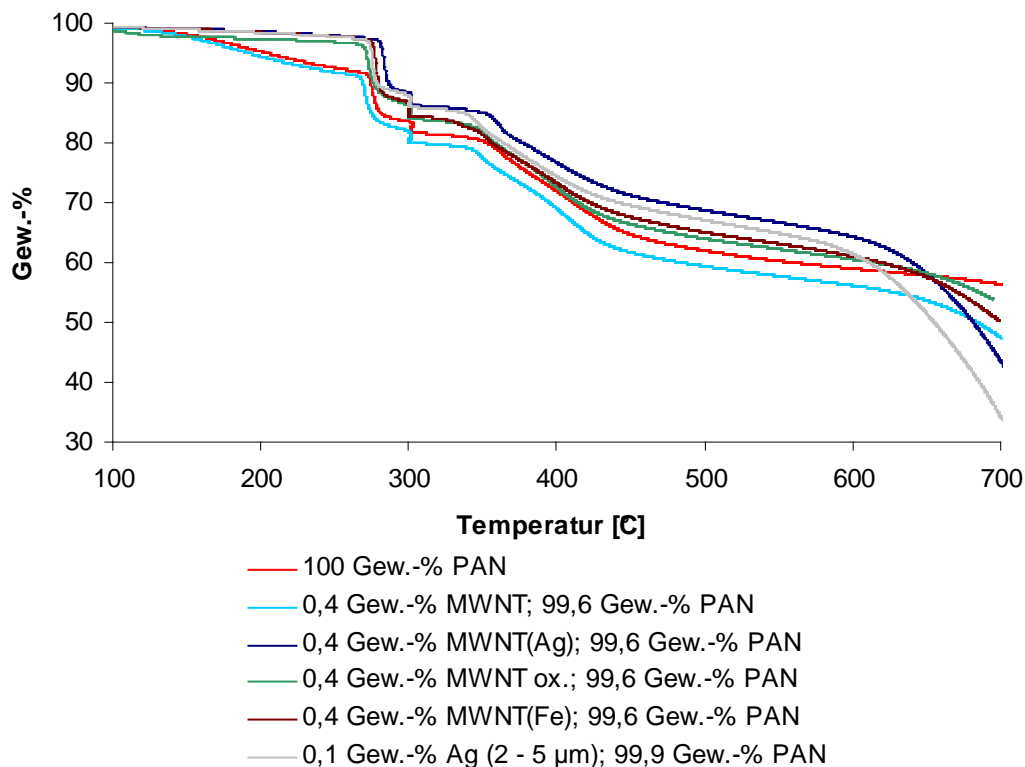
### **8.4 Carbonisierung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen**

In Kapitel 8.1 wurde erwähnt, dass der Prozess der Carbonisierung von Precursoren aus Polyacrylnitril in mehreren Stufen erfolgt. Da bisher ausschließlich die erste Stufe, die oxidative Stabilisierung bis 300 °C, untersucht worden war, wurden nun die Betrachtungen ausgeweitet. Um grundlegende Untersuchungen zu der Carbonisierung anstellen zu können, wurden die zuvor untersuchten PAN-Fasern mit den verschiedenen Additiven in ein Quarzglasrohr, das in einem Rohrofen lag, gegeben. Zuerst wurde von Raumtemperatur bis 300 °C unter Luft oxidiert, bei 300 °C wurde die Apparatur fünf Minuten mit Schutzgas (Argon) gespült und anschließend unter Argon bis 700 °C geheizt. Die Heizrate betrug 10 °C pro Minute. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das Quarzglasrohr aus dem Ofen genommen um ein schnelles Abkühlen zu ermöglichen und ein unkontrolliertes Fortschreiten der Reaktion zu unterbinden. Die Proben blieben bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur unter Schutzgas. Die Endtemperatur von 700 °C war vor dem Hintergrund gewählt worden, dass trotz der Schutzgasatmosphäre in der zur Verfügung stehenden Apparatur keine idealen Bedingungen wie bei der Herstellung von Carbonfasern im industriellen Maßstab herrschten. In diesem Fall stand vielmehr die Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben im Vordergrund als hochwertige Carbonfasern zu erhalten, weshalb der Parameter der Endtemperatur wenig anspruchsvoll gewählt wurde. Ebenso wurde bei diesen grundlegenden Versuchen

auf eine Spannung der Fasern, um der Schrumpfung entgegen zu wirken, verzichtet. Da die hier im folgenden beschriebenen Versuche in einer geschlossenen Apparatur stattfanden, wurden jeweils vier Zentimeter lange Abschnitte der Fasern eingesetzt. Um den Prozess analysieren zu können, wurde analog zu der Carbonisierung von jeder Probe eine thermogravimetrischen Analyse unter denselben Bedingungen aufgenommen. Es wurden dieselben Fasern, die bereits in Kapitel 8.2 bzw. 8.3 bzgl. der oxidativen Stabilisierung untersucht worden waren, eingesetzt.

Abbildung 8.21 zeigt die Diagramme der thermogravimetrischen Analysen einiger PAN-Fasern. Im einzelnen waren dies: Eine reine PAN-Faser, PAN-Fasern mit je 0,4 Gew.-% MWNT, 0,4 Gew.-% MWNT(Ag), 0,4 Gew.-% MWNT(Fe), 0,4 Gew.-% oxidierten MWNT und 0,1 Gew.-% Silberpartikeln (2 – 5  $\mu\text{m}$ ). Bis 300 °C sind die Verläufe der oxidativen Stabilisierung zu erkennen, wie sie in Kapitel 8.2 bereits ausführlich diskutiert worden waren. Die „Stufe“ bei 300 °C in den Diagrammen kam durch die Haltezeit bei 300 °C während des Spülens mit Argon zustande. In dem anschließenden Bereich von 300 °C bis 700 °C ist ein kontinuierlicher Massenverlust zu erkennen, wobei die Kurven der Diagramme bis 400 °C stärker abfallen und bis 700 °C schwächer. Die Proben der PAN-Faser n mit 0,4 Gew.-% MWNT(Ag) und 0,1 Gew.-% Silberpartikel verlieren ab 600 °C jedoch wieder vermehrt Masse mit steigender Temperatur. Bei diesen beiden Proben waren bei 700 °C noch ca. 45 Gew.-% (PAN mit 0,4 Gew.-% MWNT(Ag)) bzw. 35 Gew.-% (PAN mit 0,1 Gew.-% Silberpartikel) der ursprünglichen Masse vorhanden. Die anderen Proben die reine, Eisen-haltige oder oxidierte MWNT enthielten, wiesen eine Restmasse von 50 – 58 Gew.-% auf. Die reine PAN-Faser hatte mit 60 Gew.-% die größte verbliebene Masse. Dies bedeutete, dass die Anwesenheit von Silber in der Faser einen Einfluss auf die Carbonisierung hatte. Jedoch war der Effekt unabhängig von der Größe der Silberpartikel, was im Gegensatz zu dem Einfluss von Silber auf die oxidative Stabilisierung stand (s. Kapitel 8.2). Die Wirkung des Silber war deshalb wahrscheinlich auf seine Eigenschaft als Wärmeleiter bzw. auf das Übertragen von Energie in Form von Wärme, zurückzuführen.

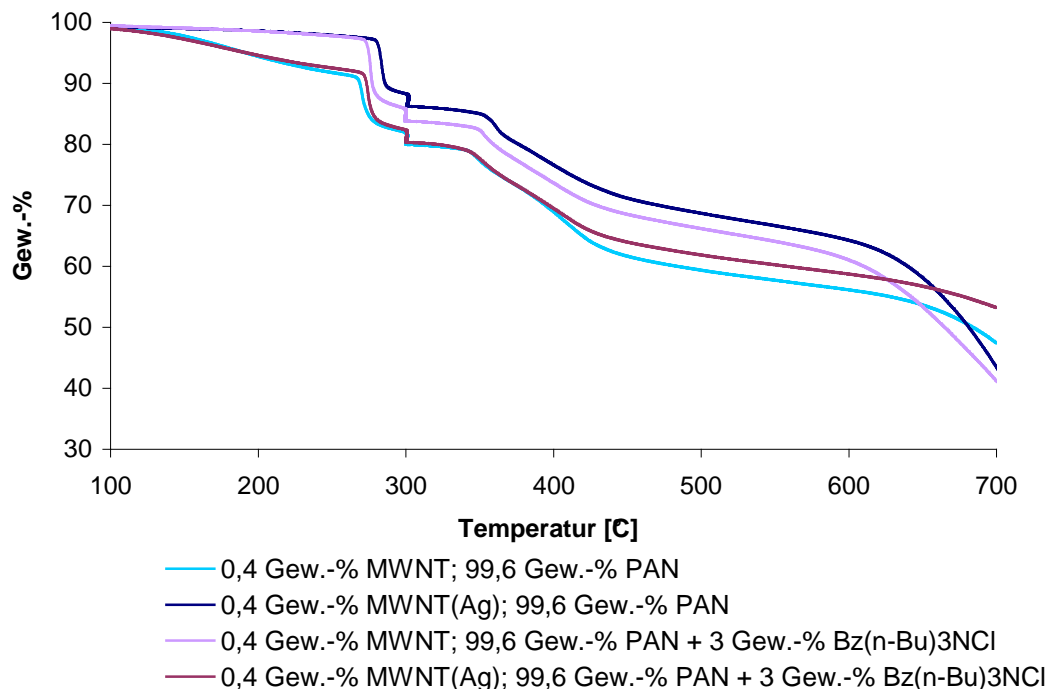




**Abbildung 8.21.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von PAN-Fasern mit verschiedenen Additiven. Die thermogravimetrischen Analysen erfolgten analog zu der Carbonisierung: Heizen von Raumtemperatur bis 300 °C in synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>), 5 Minuten Spülen mit Argon bei 300 °C (senkrechte s Abfalle der Kurven bzw. „Stufe“ in den Diagrammen) und Heizen von 300-700 °C unter Argon. Die Heizrate war 10 °C pro Minute.

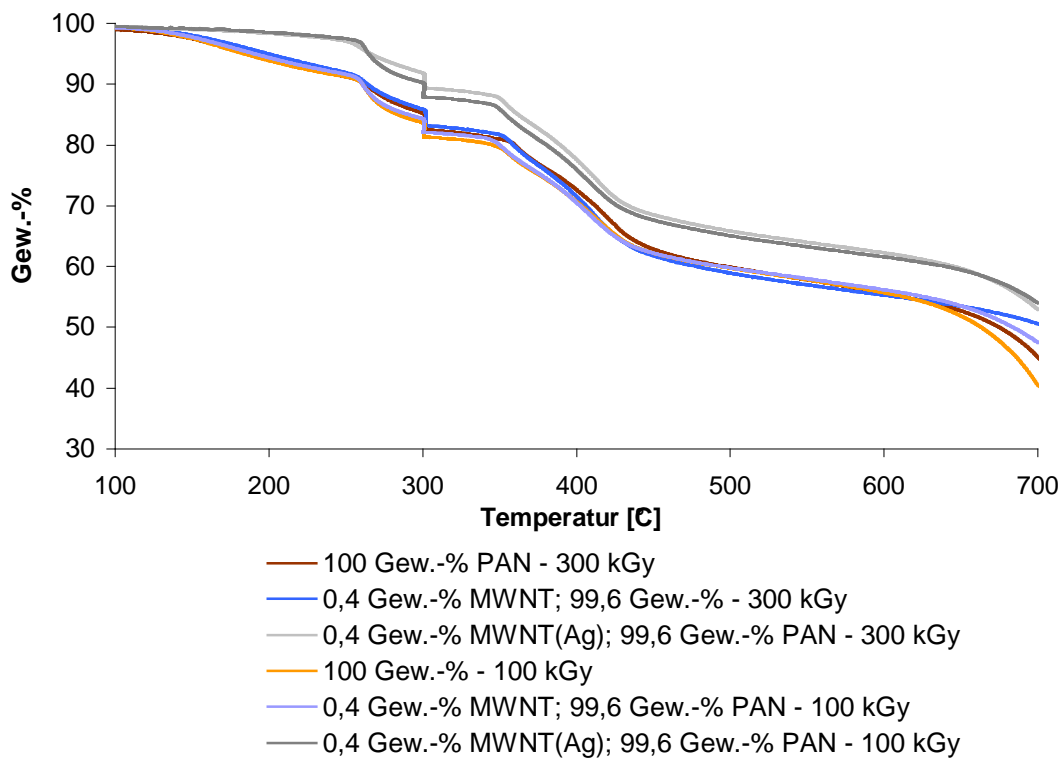
Ausgehend von dem Ansatz, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen als Keime für die Bildung der charakteristischen Graphitstruktur fungieren, wäre es für die Umwandlung von organischen in graphitischen Kohlenstoff von Vorteil, die Molekülketten des Polyacrylnitrils räumlich den Kohlenstoffnanoröhrchen möglichst nah anzulagern. Deshalb wurden für einen weiteren Versuch Fasern hergestellt, die zusätzlich zu den 0,4 Gew.-% MWNT bzw. Silber-haltigen MWNT noch 3 Gew.-% Benzyltributylammoniumchlorid enthielten. Dieses Ammoniumsalz könnte sich mithilfe des  $\pi$ -Systems seines aromatischen Rests im Sinne einer nicht-kovalenten Funktionalisierung (s. Kapitel 3.1) an die Kohlenstoffnanoröhrchen anlagern. Durch die ionische Struktur des Salzes wäre die Oberfläche der MWNT polar und die Nitril-Gruppen würden sich den Kohlenstoffnanoröhrchen bevorzugt annähern. Dies wiederum würde während der Carbonisierung die Bildung der graphitischen Struktur, ausgehend von den Kohlenstoffnanoröhrchen, begünstigen. Benzyltributylammoniumchlorid (Bz<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>NCl) beginnt sich bei 152 °C zu zersetzen. Somit war

auch eine spätere Reinheit der Carbonfaser garantiert. Wie Abbildung 8.22 zeigt war bzgl. dem Verlauf der Kurven der thermogravimetrischen Analyse kein Unterschied zu den Fasern die 0,4 Gew.-% MWNT bzw. Silber-haltige MWNT enthielten, festzustellen.



**Abbildung 8.22.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von PAN-Fasern mit verschiedenen Additiven. Die thermogravimetrischen Analysen erfolgten analog zu der Carbonisierung: Die Bedingungen waren wie in Abbildung 8.21 beschrieben.

Auch die in Kapitel 8.3 untersuchten Fasern, die in verschiedenen Dosen (100 und 300 kGy) mit beschleunigten Elektronen bestrahlt worden waren, wurden carbonisiert. Die analog aufgenommenen thermogravimetrischen Analysen zeigten den in Kapitel 8.3 besprochenen Verlauf der oxidativen Stabilisierung (s. Abbildung 8.23). Es zeigte sich, dass die Bestrahlung bei der Faser mit Silber-haltigen MWNT eine positive Wirkung hatte: Im Vergleich zu der nicht bestrahlten carbonisierten Faser (s. Abbildung 8.21), wiesen sowohl die mit 100 kGy als auch mit 300 kGy bestrahlten Fasern ca. 10 Gew.-% mehr an verbliebener Masse bei 700 °C auf. Dies deutete darauf hin, dass die Bestrahlung in Kombination mit den Silber-haltigen MWNT zu einer besonders effektiven Vernetzung führte, und so weniger Kohlenstoff in Form von flüchtigen Verbindungen verloren ging.



**Abbildung 8.23.** Diagramme der thermogravimetrischen Analyse von mit je 100 kGy und 300 kGy bestrahlten Fasern: Eine reine PAN-Faser und PAN-Fasern mit 0,4 Gew.-% MWNT bzw. MWNT(Ag). Die thermogravimetrischen Analysen erfolgten analog zu der Carbonisierung: Die Bedingungen waren wie in Abbildung 8.21 beschrieben.

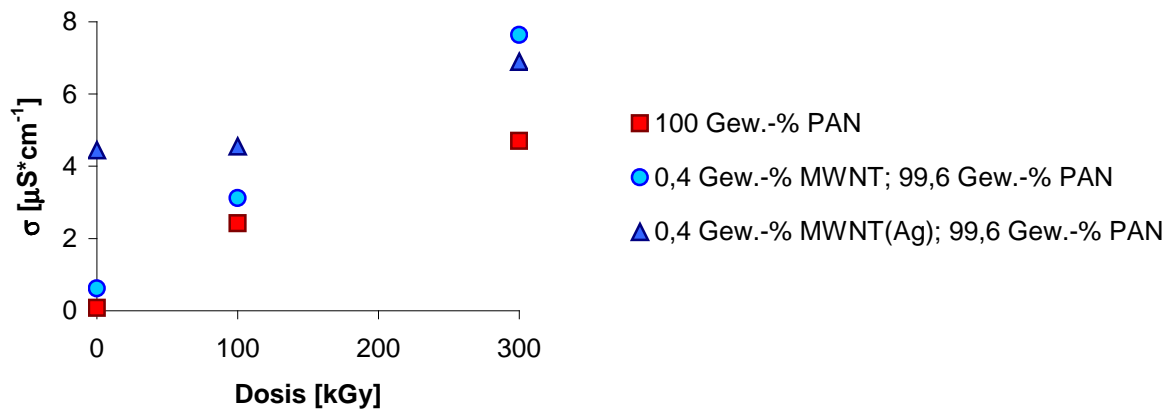
Es konnte festgestellt werden, dass sich alle eingesetzten Fasern während des Prozesses der Carbonisierung ähnlich verhalten hatten. Um die Proben miteinander vergleichen zu können, wurde die elektrische Leitfähigkeit der Fasern gemessen. Da Graphit entlang der Schichten eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist (s. Kapitel 8.1), sollten die carbonisierten Fasern auch eine messbare Leitfähigkeit aufweisen. Zwar war zu erwarten, dass die Leitfähigkeit wesentlich geringer sein würde als die von reinem Graphit, da die Proben nur bis 700 °C thermisch behandelt worden waren und der nicht-graphitische Anteil der Proben deshalb noch recht hoch sein würde. Außerdem würde sich die Graphitstruktur, wie in den Kapiteln 6.1 und 8.1 diskutiert, nicht absolut parallel zur Längsachse der Faser gebildet haben. An dieser Stelle war jedoch der Vergleich der verschiedenen Proben miteinander wichtiger als der absolute Wert der Leitfähigkeit. Je größer der Anteil von graphitischem Kohlenstoff und je höher die Orientierung, umso höher würde die elektrische Leitfähigkeit einer Probe entlang der Faserachse sein. Zur Messung der Leitfähigkeit

wurde der elektrische Widerstand der Fasern mithilfe eines Voltmeters (*Voltcraft*<sup>®</sup> VC220) gemessen. Die Fasern waren aufgrund des Verzichts auf mechanische Spannung während der thermischen Behandlung etwas geschrumpft und spröde. Deshalb wurde der elektrische Widerstand durch Anlegen der Messfühler an die Enden eines 0,5 cm langen Stücks der jeweiligen Faser gemessen und auf 1 cm umgerechnet. Tabelle 8.5 gibt die gemessenen Werte wieder. Wie zu erkennen ist, wiesen alle Proben carbonisierter Fasern eine messbare Leitfähigkeit auf. Es konnte festgestellt werden, dass die reine PAN-Faser am wenigsten leitfähig war. Die PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT besaß eine um den Faktor 7,4 höhere Leitfähigkeit. Die PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNT wies mit  $4,44 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  eine Leitfähigkeit auf die um den Faktor 53 höher war als die der reinen PAN-Faser. Die Dosis der Bestrahlung vor der Carbonisierung hatte ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit bzw. die Bildung des Graphits: Wie Abbildung 8.24 darstellt, führte eine höhere Dosis zu einer besseren Leitfähigkeit. D. h. die Kapitel 7.7 bzw. 8.3 angesprochene Knüpfung von kovalenten Bindungen durch die Bestrahlung schien das Wachstum des Graphit positiv zu beeinflussen. Die Zugabe von 3 Gew.-% Benzyltributylammoniumchlorid zeigte im Fall der PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT ebenfalls einen positiven Effekt: Im Vergleich zu der PAN-Faser die ausschließlich 0,4 Gew.-% MWNT enthielt, war die Leitfähigkeit 3,6 mal höher. Die nicht-kovalente Funktionalisierung (s. Kapitel 3.1) sollte die Oberfläche der MWNT mit polaren Gruppen besetzen um die Annäherung der Nitril-Gruppen des Polyacrylnitrils zu begünstigen. So war offensichtlich die Bildung der Graphitstruktur, ausgehend von den MWNT begünstigt. Bei der PAN – Faser mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNT, der ebenfalls 3 Gew.-% Benzyltributylammoniumchlorid zugegeben wurden, konnte keine Verbesserung der Leitfähigkeit beobachtet werden. Die lag vermutlich daran, dass das Silber auch an den Außenwänden der MWNT angesiedelt war (s. Kapitel 3.2), und so eine nicht-kovalente Funktionalisierung durch das  $\pi$ -System des Benzylrestes kaum möglich war. Wie Tabelle 8.5 ebenfalls zeigt, wies die PAN-Faser die 0,4 Gew.-% Eisen-haltige MWNT enthielt, eine ähnlich Leitfähigkeit auf wie die mit 0,4 Gew.-% Silber-haltigen MWNT. Bei der PAN-Faser hingegen, die nur Silberpartikel im Micrometer-Maßstab enthielt, war eine geringere Leitfähigkeit zu beobachten. Dies ließ den Rückschluss zu, dass die Anwesenheit von Metall hauptsächlich in Kombination mit Kohlenstoffnanoröhrchen wirksam war. Bemerkenswert war, dass oxidierte MWNT, die mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen

an der Oberfläche versehen waren, bei gleichem Anteil in der Faser zu einer ca. viermal höheren Leitfähigkeit führten. Dies ist darauf zurück zu führen, dass sich die PAN-Molekülketten den polaren OH-Bindungen der Gruppen auf den MWNT bevorzugt annähern.

**Tabelle 8.5.** Leitfähigkeiten der carbonisierten PAN-Fasern mit verschiedenen Additiven. Es wurde der elektrische Widerstand durch Anlegen der Messfühler an die Enden eines 0,5 cm langen Stücks der jeweiligen Faser gemessen und auf 1 cm umgerechnet.

Faser	$R$ [ $k\Omega \cdot cm^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\mu S \cdot cm^{-1}$ ]
100 Gew.-% PAN	12180	0,08
" (100 kGy)	412	2,42
" (300 kGy)	213	4,69
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT	1620	0,61
" (100 kGy)	320	3,21
" (300 kGy)	131	7,63
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT(Ag)	225	4,44
" (100 kGy)	220	4,54
" (300 kGy)	145	6,89
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT + 3 Gew.-% Bz(n-Bu) <sub>3</sub> NCl	405	2,46
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT(Ag) + 3 Gew.-% Bz(n-Bu) <sub>3</sub> NCl	238	4,20
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT(Fe)	202	4,95
99,9 Gew.-% PAN, 0,1 Gew.-% Ag (2 – 5 $\mu m$ )	442	2,26
99,6 Gew.-% PAN, 0,4 Gew.-% MWNT ox.	394	2,53



**Abbildung 8.24.** Graphische Darstellung ausgewählter Werte aus Tabelle 8.5. Leitfähigkeit der carbonisierten PAN-Precursoren (reine PAN-Faser, PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNTs bzw. 0,4 Gew.-% MWNT(Ag)s) in Abhängigkeit von der Bestrahlung mit Elektronen vor der Carbonisierung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zu der oxidativen Stabilisierung von Polyacrylnitrilfasern bis 300 ° C kann wie folgt zusammengefasst werden: Die Dehydrogenierung, wie sie in der Literatur postuliert wird (s. Kapitel 8.1), war nicht bevorzugt bzw. nicht nachweisbar. Dies galt sowohl für die reine PAN-Faser als auch für die PAN-Fasern mit 0,4 Gew.-% unbehandelten MWNTs und Silber-haltigen MWNTs. Die Cyclisierung fand zwischen 250 und 300 °C statt und ging mit einem Massenverlust von ca. 8-10 Gew.-% einher. Dies wurde in Übereinstimmung mit der Literatur der konkurrierenden Abspaltung von Blausäure zugeordnet. Der im Bereich bis 250 °C zu beobachtende, kontinuierlich verlaufende Massenverlust, für den laut Literatur ebenfalls hauptsächlich der Verlust von Blausäure verantwortlich ist, konnte durch geringe Anteile von Silber-haltigen, Eisen-haltigen, oxidierten MWNTs und Silberpartikeln (2-5 μm) in der Faser verhindert werden. Bei der Faser, die Silber-haltige MWNT enthielt, wurde dies aufgrund der Befunde aus den Infrarotspektren und der Elementaranalyse mit einer Wasserstoffumlagerung erklärt, die zur Bildung eines Enimins führt. Dies ist ausschließlich bei der Anwesenheit von nano-skali-gem Silber (Partikeldurchmesser ca. 20 nm) zu beobachten. In weiteren Versuchen wurden eine PAN-Faser und PAN-Fasern mit MWNTs und Silber-haltigen MWNTs mit Elektronen bestrahlt. Es war bekannt, dass diese Behandlung zur Bildung tertiärer Alkylradikale führt. Aufgrund der Befunde aus den im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen aufgenommenen Infrarotspektren wurde außerdem die Bildung eines Enimin-Radikals aus dem Alkylradikal vorgeschlagen. Die Bestrahlung führt zu einer

Erniedrigung der Reaktionstemperatur der Cyclisierung: Die Cyclisierung hat bei einer oxidativen Stabilisierung bis 250 °C bereits stattgefunden. Bei nicht bestrahlten Proben findet diese Reaktion im Bereich zwischen 250 und 300 °C statt. Alle Proben, bei denen die oxidative Stabilisierung untersucht worden war, wurden in weiteren Versuchen carbonisiert: In einem Rohofen wurden Stücke der Fasern oxidativ stabilisiert und anschließend unter Schutzgas bis 700 °C carbonisiert. Bei allen Fasern konnte nach der Carbonisierung elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden, d.h. es hatte sich in Anteilen bereits die Graphitstruktur der Carbonfaser ausgebildet. Die Anwesenheit von MWNTs und besonders von Metall-haltigen MWNTs in der Faser wirkte sich positiv auf die Bildung der Graphitstruktur aus. Auch die Bestrahlung der Precursoren mit beschleunigten Elektronen vor der Carbonisierung führte zur einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.





## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Aspekte von Fasern, die Kohlenstoffnanoröhrchen enthielten, betrachtet. Ein wichtiger Punkt war die Herstellung und der Einsatz von Metall-haltigen MWNTs (Multi Walled Carbon Nanotubes) und MWNT/Polymer-Komposits.

Silber-haltige MWNTs konnten über das Einbringen einer Lösung von Silbernitrat und anschließender Reduktion hergestellt werden. MWNTs konnten über die *in situ*-Polymerisation von Styrol bzw. Acrylnitril im Sinne der Bildung von MWNT/Polymer-Komposits funktionalisiert werden.

Kohlenstoffnanoröhrchen, die in Form von Polymer-Komposits funktionalisiert worden waren, ließen sich in Polymermatrices zu Fasern verspinnen: MWNT/Polystyrol-Komposits wurden durch Schmelzspinnen in einer PET-Matrix zu Fasern verarbeitet. Die Polystyrol-funktionalisierten MWNTs zeigten eine verringerte Neigung zur Agglomeration als unbehandelte MWNTs. Durch REM-Aufnahmen wurde bestätigt, dass die MWNTs trotz der Funktionalisierung durch das Polystyrol in der PET-Matrix durch den Spinnprozess in Richtung der Längsachse der Faser ausgerichtet werden. Die eingelagerten MWNTs bewirken jedoch eine Versprödung der Faser. PET-Fasern mit MWNTs bzw. MWNT/PS-Komposits sind kaum dehnbar im Vergleich zu einer reinen PET-Faser. Die MWNTs wirken wie Störstellen zwischen den PET-Molekülketten.

MWNT/Polyacrylnitril-Komposits konnten in einer PAN-Matrix über das Nassspinnverfahren aus einer Spinnlösung mit DMA als Lösungsmittel zu Fasern versponnen werden. Auch in diesen Fasern blieben die funktionalisierten MWNT keine Agglomerate und wurden in Faserrichtung orientiert. Die Fasern sind nur schwer dehnbar, weisen aber hohe Moduln auf, können also einer hohen Zugkraft standhalten.

Untersuchungen zu Spinnlösungen von Polyacrylnitril in DMA mit MWNTs ergaben, dass bei gleichem Gewichtsanteil von Kohlenstoffnanoröhrchen in der Spinnlösung

die Länge der MWNTs praktisch keinen Einfluss auf die Nullscherviskosität hat. Bei gleicher Länge stieg die Nullscherviskosität mit zunehmendem Durchmesser stark an. In Länge und Durchmesser vergleichbare, Silber-haltige MWNTs bewirkten einen Anstieg der Nullscherviskosität im Vergleich zu unbehandelten MWNTs. Die Zusammensetzung der Spinnlösung aus Lösungsmittel und Komposit beeinflusste die Nullscherviskosität wesentlich stärker als die Zusammensetzung des Komposits aus Polyacrylnitril und Silber-haltigen MWNTs.

Aufgrund der hohen Anisotropie von Kohlenstoffnanoröhrchen hat deren räumliche Orientierung in der Faser Auswirkungen auf die Eigenschaften. Deshalb wurde die Ausrichtung der Kohlenstoffnanoröhrchen quantitativ vermessen. Besonders in PAN-Precursoren für Carbonfasern kommt dies zu Tragen. Aus diesem Grund wurden PAN-Fasern, die geringe Anteile von MWNTs enthielten, untersucht. Dies geschah durch Raman-Messungen. Da die Intensität der MWNTs hierbei in der PAN-Matrix zu gering war, wurde die Nitrilgruppe des Polyacrylnitrils als Bezugspunkt betrachtet. Dieses Vorgehen beruht auf der Vorstellung, dass die Lage und Orientierung der MWNTs auch die Ausrichtung der PAN-Molekülketten beeinflusst. Aus diesen Ergebnissen konnten Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der Orientierung der MWNTs und den Einfluss auf die Fasereigenschaften gezogen werden. Die Nullscherviskosität der Spinnlösungen und die mechanischen Eigenschaften der Fasern konnten mit dem mittleren Depolarisationsgrad in Zusammenhang gebracht werden: Der mittlere Depolarisationsgrad nahm niedrige Werte an für eine hohe Nullscherviskosität der Spinnlösung aus der die Faser hergestellt wurde. Zugversuche konnten zeigen, dass die feinheitsbezogene Kraft mit abnehmendem mittleren Depolarisationsgrad zunimmt, während Höchstzugkraft und Reissarbeit abnehmen.

Weitere Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Polyacrylnitrilfasern, also Precursor-Fasern für Carbonfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen ergab, dass schon geringe Anteile (0,1-0,4 Gew.-%) von Kohlenstoffnanoröhrchen in einer PAN-Faser einen erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hatten. Bei demselben Durchmesser sind längere MWNTs von Vorteil für die mechanische Belastbarkeit der PAN-Faser. Silber-haltige MWNTs führten zu einer Abnahme von mechanischer Belastbarkeit und Dehnbarkeit der PAN-Faser. Dieser Effekt wird mit zunehmender Länge der MWNTs stärker. Die Bestrahlung mit beschleunigten

Elektronen führte bei einer reinen PAN-Faser und PAN-Fasern mit MWNTs und Silber-haltigen MWNTs zu einer Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit. Dies ist hauptsächlich auf die Knüpfung von Bindungen zwischen MWNTs und Polyacrylnitril zurückzuführen, die Bildung inter-molekularer Bindungen zwischen den Molekülen des Polyacrylnitrils ist nicht bevorzugt.

Da Kohlenstoffnanoröhrchen in Polyacrylnitril-Precursoren für Carbonfasern als Keime für das Wachstum der graphitischen Struktur diskutiert werden, wurden einzelne Stufen des Prozesses der Carbonisierung detailliert betrachtet. Bei der oxidativen Stabilisierung von Polyacrylnitril-Precursoren konnte die Dehydrogenierung, wie sie in der Literatur postuliert wird, nicht beobachtet werden. Dies galt sowohl für die reine Polyacrylnitrilfaser als auch für die Fasern mit 0,4 Gew.-% unbehandelten MWNT und Silber-haltigen MWNT. Die Cyclisierung fand zwischen 250 und 300 °C statt und ging mit einem Massenverlust von ca. 8-10 Gew.-% einher. Dies wurde in Übereinstimmung mit der Literatur der konkurrierenden Abspaltung von Blausäure zugeordnet. Der im Bereich bis 250 °C zu beobachtende, kontinuierliche zu beobachtende Massenverlust, für den laut Literatur ebenfalls hauptsächlich der Verlust von Blausäure verantwortlich ist, konnte durch geringe Anteile von Silber-haltigen, Eisen-haltigen, oxidierten MWNT und Silberpartikeln (2-5  $\mu\text{m}$ ) in der Faser verhindert werden. Bei der Faser, die Silber-haltige MWNTs enthielt, wurde dies aufgrund der Befunde aus den Infrarotspektren und der Elementaranalyse mit einer Wasserstoffumlagerung erklärt, die zur Bildung einer Enimins führte. Dies war ausschließlich bei der Anwesenheit von nano-skalgem Silber (Partikeldurchmesser ca. 20 nm) zu beobachten. In weiteren Versuchen wurden eine PAN-Faser und PAN-Fasern mit MWNTs und Silber-haltigen MWNTs mit beschleunigten Elektronen bestrahlt. Es war bekannt, dass diese Behandlung zur Bildung tertiärer Alkylnradikale führte. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen mithilfe der Infrarotspektroskopie wurde außerdem die Existenz eines Eniminradikals vorgeschlagen. Die Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen führte zu einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur der Cyclisierung: Die Cyclisierung war bei der oxidativen Stabilisierung bereits unter 250 °C zu beobachten. Alle Proben, bei denen die oxidative Stabilisierung untersucht worden war, wurden in weiteren Versuchen bis 700 °C carbonisiert. Bei allen Fasern konnte nach der Carbonisierung elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden, d.h. es hatte sich in

Anteilen bereits die graphitische Struktur der Carbonfaser gebildet. Die Anwesenheit von MWNTs und besonders von Metall-haltigen MWNTs in der Faser wirkte sich positiv auf die Bildung der graphitischen Struktur, also die Leitfähigkeit aus. Auch die Bestrahlung der Precursoren mit beschleunigten Elektronen vor der Carbonisierung führte zur einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Kohlenstoffnanoröhrchen in synthetischen Fasern vielfältige Möglichkeiten eröffnen. Die Kohlenstoffnanoröhrchen konnten in reiner Form, mit Metall befüllt oder in Form eines Polymer-Komposits eingesetzt werden. Besonders in Precursoren für Carbonfasern schienen die Ergebnisse vielversprechend zu sein. Die Untersuchungen zeigen, dass schon der Precursor aus Polyacrylnitril durch die Kenntnis über die exakte Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen in der Faser in seinen Eigenschaften beeinflusst werden kann. Die mechanischen Eigenschaften haben großen Einfluss auf die Prozessführung bei der Herstellung von Carbonfasern. Des weiteren wurde könnte die Carbonisierung gezielt durch die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhrchen, und besonders Silberhaltigen Kohlenstoffnanoröhrchen gesteuert werden. So könnten die Bildung der graphitischen Struktur und damit die Eigenschaften der Carbonfaser optimiert werden.

## 10 Experimentalteil

### 10.1 Geräte und Methoden

#### 10.1.1 DSC

Die DSC-Messungen (DSC = Differential Scanning Calorimetry) erfolgten an einem Perkin Elmer DSC 7. Dieses wurde über einen Thermal Analysis Controller TAC 7 / DX gesteuert und von einem Heizblock CCA7 geheizt bzw. gekühlt. Zur Auswertung wurde die Pyris Software, Version 4.01 verwendet.

#### 10.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von Fasern wurde mithilfe eines Voltmeters Voltcraft® VC220 durchgeführt. Die Messfühler wurden jeweils an einem 0,5 cm langen Stück der Faser angelegt, der elektrische Widerstand  $R [\Omega \cdot 0,5\text{cm}^{-1}]$  gemessen und auf 1 cm umgerechnet. Über Gleichung (11) wurde die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  ermittelt.

$$\sigma = R^{-1} \quad (11)$$

#### 10.1.3 Elektronen-Bestrahlung

Die Versuche erfolgten an einer Anlage zur Elektronenstrahl-Härtung ESH 150 der Firma Dürr Anlagenbau Company Stuttgart. Die Fasern wurden mit 100 kGy oder 300 kGy bestrahlt.

#### 10.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden an einem Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer Mod. 1106 gemessen.

#### 10.1.5 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der FT-Infrarotspektren erfolgte in Form eines KBr-Presslings. Das Gerät war ein Perkin Elmer 2000 FT-IR-Spektrometer. Zur Auswertung wurde die Software Spectrum, Version v5.3.1 eingesetzt.

#### 10.1.6 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften wurden in Form eines einfachen Zugversuches an einem Statimat M der Firma Textechno durchgeführt. Die Software des Prüfgerätes war FPME Version 1.3.56. Alle Messungen erfolgten bei 20 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit. Die einzelnen ermittelten Größen waren:

- Dehnung [%]: Maximale gemessene Dehnbarkeit der Faser bis zum Bruch.
- Feinheitsbezogene Kraft [ $\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ]  $f$ : Die während des Zugversuchs gemessene Kraft umgerechnet auf 1 tex.
- Höchstzugkraft [ $\text{cN}$ ]: Die bei dem Zugversuch maximale gemessene Kraft.
- Reissarbeit [ $\text{N}\cdot\text{cm}$ ]: Die gesamte physikalische Arbeit bzw. Energie, die nötig ist, um die Faser zu Zerreißen ( $1 \text{ N}\cdot\text{cm} = 0,01 \text{ Nm} = 0,01 \text{ J}$ ). Sie entspricht der Fläche unter der Kraft-Dehnungs-Kurve.
- Der Anfangsmodul  $m_i$  (engl. initial modulus) [ $\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ]: Die minimale feinheitsbezogene Kraft, die auf eine Faser wirken muss, um diese elastisch verformen zu können.
- Der  $E$ -Modul (Elastizitätsmodul, engl. Young`s modulus)  $m_e$  [ $\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ ]: Dieser wird bei Fasern als der Quotient der feinheitsbezogenen Kraft  $f$  und der elastischen Dehnung  $\varepsilon_{el}$  (s. Gleichung x) angegeben.

$$m_e = f / \varepsilon_{el} \quad (12)$$

Der Bereich der elastischen Dehnung entspricht dem linear verlaufenden Hook'schen Bereich der Kraft-Dehnungs-Kurve bzw. der feinheitsbezogenen Kraft-Dehnungs-Kurve.  $m_e$  ist die Steigung der Geraden des Hook'schen Bereichs, also die Kraft, die pro tex aufgewendet werden muss, um eine Faser um 1 % elastisch zu verformen.<sup>[122,123]</sup>

### 10.1.7 Nassspinnverfahren

Die Versuche zum Nassspinnen wurden an einer Anlage des ITCF Denkendorf durchgeführt. Die Versuche erfolgten bei Raumtemperatur (20 °C). Die Spinnlösung wurde mithilfe einer Pumpe (0,3 cm<sup>3</sup>\*U<sup>-1</sup>) durch die Spinndüse gefördert. Diese war in das Koagulationsbad bzw. Fällbad eingetaucht. Das Bad bestand aus 60 Vol.-% DMA und 40 Vol.-% Wasser und hatte eine Länge von einem Meter. Die Faser wurde über Umlenkspulen auf eine Galette (Durchmesser 13 cm) geleitet, die zu einem Drittel in das Waschbad eingetaucht war. Das Waschbad bestand aus Wasser. Die Faser lief zwei Umdrehungen auf der Galette des Waschbades und wurde anschließend auf eine Spule aus wasserbeständigem Material (Durchmesser 12 cm) gewickelt. Nach Beenden des Spinnversuches wurde die Spule mit der aufgewickelten Faser für einen Tag in Wasser gestellt und anschließend zwei Wochen bei Raumtemperatur getrocknet.

### 10.1.8 Ramanspektroskopie

Die Raman-Spektren wurden an einem konfokalen Horiba Jobin Yvon Raman Spektrometer HR-800. Dieses war mit einem He-Ne-Laser (614 nm, 5 mW) und einer CCD-Kamera zur Detektion des Raman-Signals ausgestattet. Die Strahlung des Lasers wurde linear polarisiert. Der Durchmesser des Eintrittsspalts der Strahlung war 300 μm, der konfokalen Lochblende 400 μm. Das Gerät wurde über die Software LabSpec Version 5.0 bedient (Der schematische Aufbau des Gerätes ist in Kapitel 6.2, Abbildung, 6.4(A) dargestellt).

### 10.1.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgte mit einem Zeiss DSM 962. Die Proben wurden fünf Minuten mit Au / Pd besputtert.

### 10.1.10 Rheologie

Für die rheologischen Untersuchungen wurde ein Rheometrics Dynamic Stress Rheometer SR 500 eingesetzt. Die Oszillationsmessungen erfolgten mit einer Platte-Platte-Geometrie und einem Spalt von 1,0 mm, wobei die oszillierende Platte einen Durchmesser von 20 mm hatte. Die Messungen erfolgten bei derselben Temperatur (20 ° C) wie die Versuche an der Nassspinnanlage. Um den Verlust von Lösungsmittel durch Verdampfen zu vermeiden, wurde um die Platten-Geometrie eine Abdeckung gestellt, in der ein in dem entsprechenden Lösungsmittel getränktes Tuch befestigt war. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Rheometrics Scientific Software RSI Orchestrator, Version 6.5.7.

Die vermessenen Proben waren strukturviskose Lösungen, d. h. die komplexe Viskosität  $\eta^*$  [Pa\*s] nahm mit zunehmender Scherrate (bzw. Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  [U\*s<sup>-1</sup>]) ab. Während der Messung wurden das Verlustmodul  $G''$  [Pa], das den reibungsbehafteten Anteil der Lösung wiedergibt, und das Speichermodul  $G'$  [Pa], das dem elastischen Anteil der Lösung entspricht, aufgenommen. Aus diesen beiden Größen konnte das komplexe Modul  $G^*$  ermittelt werden (s. Gleichung 13).

$$G^* = G' + iG'' \quad (13)$$

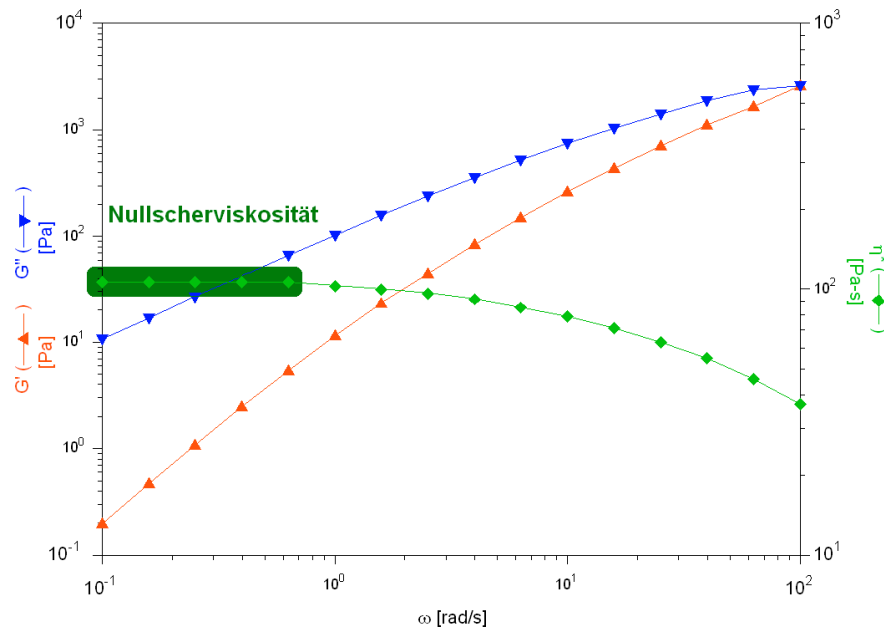
$G^*$  steht über Gleichung 14 mit der komplexen Viskosität  $\eta^*$  in Verbindung.

$$\eta^* = G^* / i\omega \quad (14)$$

Um Spinnlösungen miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils die Nullscher-viskosität  $\eta^*_0$  betrachtet. Diese ist der Wert der konstant verlaufenden komplexen Viskosität  $\eta^*$  im Bereich niedriger Scherraten/Winkelgeschwindigkeiten.<sup>[124,125]</sup> Abbildung 10.2 zeigt die graphische Darstellung der gemessenen Größen  $G'$  und  $G''$



sowie die daraus ermittelte komplexe Viskosität  $\eta^*$  und die Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  des Oszillationsexperiments.



**Abbildung 10.2.** Graphische Darstellung der gemessenen Größen  $G'$  und  $G''$ , der daraus ermittelten komplexen Viskosität  $\eta^*$  und der Nullscherviskosität  $\eta^*_0$  des Oszillationsexperiments einer strukturviskosen Lösung

( $\omega$  [rad\*s<sup>-1</sup>] entspricht  $\omega$  [U\*s<sup>-1</sup>]).

### 10.1.11 Schmelzspinnverfahren

Die Versuche zum Schmelzspinnen wurden an dem Zweischnecken-Extruder Haake Mini Lab II von Thermo Scientific durchgeführt. Das gesamte Gerät konnte beheizt werden und so Polymer-Chips beim Einfüllen geschmolzen werden. Die Menge an Substanz für einen Versuch betrug 5 g. Die Schnecken waren konisch (5/14 mm), hatten eine Länge von je 109,5 mm und wurden gegenläufig betrieben. Der Kolben, der das Polymer durch den Einfüllschacht in den Förderraum drückte, wurde mit Druckluft (6 bar) betrieben. Der Förderraum konnte mit Schutzgas (Stickstoff) gespült werden. Das geschmolzene Polymer konnte entweder über die Schnecken direkt aus dem Extruder durch eine Spinndüse gefördert werden. Des weiteren bestand die Möglichkeit, die Schmelze über einen pneumatischen Schalter in einen Mischraum am Ende der Schnecken umzulenken. Durch die Bewegung der Schnecken wurde das Polymer wieder zum vorderen Teil der Schnecken geleitet. Dieser geschlossene Kreislauf ermöglichte ein längeres Mischen von mehreren Komponenten in der Schmelze. Durch erneutes Umlegen des Schalters konnte die Schmelze

anschließend ebenfalls extrudiert werden. Die extrudierte Faser wurde waagrecht auf eine Spule gewickelt. Der Abstand von der Düse zum Mittelpunkt der Spule betrug 95 cm.

### 10.1.12 Transmissionselektronenspektroskopie

Die Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) erfolgte an einem Zeiss EM 9. Die Beschleunigungsspannung war 80 kV.

### 10.1.13 TGA

Die TGA-Messungen (TGA = Thermogravimetrische Analyse) erfolgten an einem Perkin Elmer TGA 7. Dieses wurde über einen Thermal Analysis Controller TAC 7 / DX gesteuert. Zur Auswertung wurde die Pyris Software, Version 4.01 verwendet.

## 10.2 Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel

Alle Ausgangsmaterialien wurden als handelsübliche Produkte in höchstmöglicher Reinheit eingesetzt.

Die eingesetzten Kohlenstoffnanoröhrchen von NTP (Manufacture Shenzhen Port Co., Ltd.) hatten eine Reinheit von  $\geq 95$  Gew.-%, einen Aschegehalt von  $\leq 0,2$  Gew.-% und einen Gehalt von amorphem Kohlenstoff von  $< 3$  Gew.-%. Die Kohlenstoffnanoröhrchen *baytubes*<sup>®</sup> C 150 HP von Bayer MaterialScience Reinheit von  $> 99$  Gew.-%.

Styrol und Acrylnitril wurden vor der Polymerisation destilliert, um den Inhibitor zu entfernen.

Silbernitrat (krist. reinst) und Benzyltributylammoniumchlorid (zur Synthese) wurden von Merck bezogen.

Das Polyethylenterephthalat (PET), das beim Schmelzspinnen eingesetzt wurde, lag in Form von Chips vor und war von der Firma ADVANSA. Es hatte eine Dichte von  $1,3-1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und einen Schmelzbereich von  $200-260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vor dem Schmelzspinnen wurde das PET im Vakuum vier Stunden bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend sechs Stunden bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

Bei dem Polyacrylnitril (PAN) handelte es sich um ein Homopolymer mit einer Molmasse von  $94926 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Molmasse wurde auf  $95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  gerundet angegeben. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte durch Kapillarviskosimetrie mit einem Ubbelohde-Viskosimeter. Das *N,N*-Dimethylacetamid (DMA), in dem das Polyacrylnitril gelöst wurde, war reinst.

### 10.3 Arbeitsvorschriften

#### 10.3.1 Herstellung der MWNT/Polystyrol-Komposits

Die MWNTs bzw. Eisen-haltigen MWNTs (Menge s. Tabelle 10.1) wurden in einen Schlenk-Kolben gegeben und dieser dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Styrol (50 g; 55,3 ml; 480 mmol) wurde in einen 250 ml-Dreihalskolben gegeben, dreimal evakuiert und mit Argon geflutet und die MWNTs zugeben. Eine Lösung von AIBN (0,79 g; 4,8 mmol) in 25 ml Methanol wurde in einem Schlenk-Kolben ebenfalls dreimal evakuiert, mit Argon geflutet und anschließend zu dem Styrol-MWNT-Gemisch hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter Rückfluss vier Stunden im Ultraschallbad bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  behandelt und danach über eine Glasritze (G3) abfiltriert. Das Produkt wurde im Vakuumofen ( $2,4\cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ ) vier Stunden bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

**Tabelle 10.1.** Eingesetzte Mengen von MWNTs und die daraus erhaltenen Zusammensetzungen der MWNT/PS-Komposits.

MWNT (eingesetzt)		MWNT/PS [Gew.-%]
[Gew.-%] bzgl. Styrol	[g]	im Komposit
5	2,5	40/60
7	3,5	50/50
10	5	62/38

### 10.3.2 Herstellung der MWNT/Polyacrylnitril-Komposits

MWNTs (Menge s. Tabelle 10.2) wurden in einen 1 l-Dreihalskolben gegeben und dieser jeweils dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. 300 ml Wasser, vier Tropfen Schwefelsäure und Acrylnitril (20 g; 24,7 ml; 380 mmol) wurden hinzugefügt und im Ultraschallbad bei Raumtemperatur 10 min dispergiert. Folgende Salze wurden in der angegebenen Reihenfolge jeweils als Lösung von 15 ml Wasser zugegeben: Eisen(II)-chloridtetrahydrat  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (6 mg; 0,03 mmol) und 0,1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Kaliumperoxodisulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,2 g; 0,74 mmol) und Natriummetabisulfid  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (0,06 g; 0,31 mmol). Das Gemisch wurde zwei Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur dispergiert und gleichzeitig mit einem Rührer durchmischt. Die entstandene Suspension wurde abfiltriert (Filterpapier: Rotband), mit Wasser gewaschen und das Produkt im Vakuumofen ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) fünf Stunden bei 60 °C getrocknet.

**Tabelle 10.2.** Eingesetzte Mengen von MWNTs und die daraus erhaltenen Zusammensetzungen der MWNT/PAN-Komposits.

MWNT (eingesetzt)		MWNT/PAN [Gew.-%]
[Gew.-%] bzgl. Acrylnitril	[g]	im Komposit
5	1	5/95
7	1,4	7/93
10	2	10/90

### 10.3.3 Carboxylierung zur Öffnung der Kohlenstoffnanoröhrchen

MWNTs (3,0 g) wurden in 500 ml 65 %iger Salpetersäure bei 120 °C unter Rückfluss fünf Stunden gerührt. Danach wurden die MWNT abfiltriert (Glastiegelfritte: G3), mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) fünf Stunden bei 60 °C getrocknet.

### 10.3.4 Herstellung Metall-haltiger Kohlenstoffnanoröhrchen

Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNTs, 3,0 g) wurden in 500 ml 65 %iger Salpetersäure bei 120 °C unter Rückfluss fünf Stunden gerührt. Danach wurden die MWNT abfiltriert (Glastiegelfritte: G3) und mit Wasser gewaschen.

Eisen-haltige MWNTs: Die MWNTs wurden zu 100 ml einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-nitrat (60,6 g, 150 mmol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser) gegeben und zwei Stunden bei 70 °C im Ultraschallbad dispergiert. Die Lösung wurde 16 Stunden in der Kälte gelagert (4 °C). Dann wurden die MWNTs abfiltriert (Glastiegelfritte: G3) und im Vakuumofen ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) fünf Stunden bei 60 °C getrocknet. Anschließend erfolgte die Calcinierung zum Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) im Glasrohrföhrn bei 450 °C für fünf Stunden in einer Argonatmosphäre. Als letzter Schritt folgte die Reduktion zum elementaren Eisen durch einen kontinuierlichen Strom von Wasserstoff (Formiergas: 95 % Stickstoff, 5 % Wasserstoff) bei 500 °C für fünf Stunden. (Massenzunahme bei *L.MWNT1030*<sup>®</sup>: 10 Gew.-%)

Silber-haltige MWNTs: Die MWNTs wurden zu 100 ml einer wässrigen Lösung von Silbernitrat (25,48 g, 150 mmol  $\text{AgNO}_3$  in 100 ml Wasser) gegeben und zwei Stunden bei 70 °C im Ultraschallbad dispergiert. Die Lösung wurde 16 Stunden in der Kälte gelagert (4 °C). Dann wurden die CNT abfiltriert (Glastiegelfritte: G3) und im Vakuumofen ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) fünf Stunden bei 60 °C getrocknet. Anschließend erfolgte die Reduktion zum elementaren Silber bei 600 °C (SWNT: 300 °C) unter einem kontinuierlichen Strom von Schutzgas (Argon) für fünf Stunden (Massenzunahme s. Tabelle 10.3).

**Tabelle 10.3.** Massenzunahme durch das Einbringen von Silber. Bei Carbon Nanofibres (CNF) und Carbon Cones wurde auf eine Oxidation verzichtet und Silber nur auf der Oberfläche abgeschieden.

CNT	Länge [ $\mu\text{m}$ ]	Durchmesser [nm]	Massenzunahme durch Ag [Gew.-%]
<i>L.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (Stand.)	5-15 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	55
<i>S.MWNT1030</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	10-30 <sup>a</sup>	43
<i>S.MWNT2040</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	20-40 <sup>a</sup>	49
<i>S.MWNT4060</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	40-60 <sup>a</sup>	79
<i>S.MWNT60100</i> <sup>®</sup> (NTP)	1-2 <sup>a</sup>	60-100 <sup>a</sup>	60
<i>baytubes</i> <sup>®</sup> (Bayer)	1-10 <sup>a</sup>	13-16 <sup>a</sup>	69
DWNT (nanocyl)	4-5 <sup>b</sup>	150-250 <sup>b</sup>	5
SWNT (iljincnt)	3-6 <sup>b</sup>	70-150 <sup>b</sup>	1
CNF (ENF 100AA HTE; electrovac AG)	3-25 <sup>b</sup>	60-200 <sup>b</sup>	25
Carbon Cones	6-9 (Höhe) <sup>b</sup>	900-2600 <sup>b</sup>	23

<sup>a</sup> Angabe des Herstellers

<sup>b</sup> ermittelt durch TEM

### 10.3.5 Herstellung von Polyesterfasern mit MWNT/PS-Komposits durch Schmelzspinnen

Das Vermischen und Extrudieren erfolgte an einem Zweischncken-Extruder der Firma Thermo Scientific (Haake Minilab II, s. Kapitel 10.1.10). Es wurde bei 6 bar durch eine Düse ( $\varnothing = 0,5$  mm, Monofilament) extrudiert. Als Inertgas diente Stickstoff. Die Temperatur während des Mischens und Extrudierens betrug 290 °C. Um sicher zu stellen dass sich keine Reste vorheriger Spinnversuch in der Anlage befanden, wurden zweimal 5 g PET extrudiert. Anschließend wurden das jeweilige MWNT/PS-Komposit bzw. die MWNTs und die entsprechende Menge Matrixpolymer (PET) in den Extruder gegeben. Die Gesamtmasse der beiden Komponenten betrug jeweils 5 g. Sie wurden 5 Minuten bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken von 100 U\*min<sup>-1</sup> durchmischt. Die Schmelze wurde extrudiert (Schnecken: 40 U\*min<sup>-1</sup>) und waagrecht zu einer Faser aufgewickelt. Der Abstand des Wicklers von der Düse war 95 cm, der Spulendurchmesser 12,4 cm und die Wickelgeschwindigkeit 20 m\*min<sup>-1</sup> (bzw. 51 U\*min<sup>-1</sup>).

### 10.3.6 Spinnlösungen mit MWNT/PAN-Komposits und Polyacrylnitril

Es wurden Spinnlösungen hergestellt, die das jeweilige MWNT/PAN-Komposit (s. Kapitel 10.3.2) und Matrixpolymer (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) enthielten. Als Lösungsmittel diente DMA. Die Spinnlösungen setzten sich jeweils aus 85 Gew.-% (340 g) DMA und 15 Gew.-% (60 g) PAN und MWNT/PAN-Komposit zusammen. Das DMA wurde auf  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und die beiden Komponenten darin aufgequollen: Das MWNT/PAN-Komposit und das PAN wurden portionsweise unter Rühren in das DMA gegeben und die Mischung im Eisbad zwei Stunden gerührt. Das langsame Quellen gewährleistete eine möglichst homogene Verteilung des Komposits im Matrixpolymer. Zur vollständigen Lösung wurde das Gemisch unter Rühren für zwei Stunden in ein  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  warmes Ultraschallbad gestellt und anschließend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Nassspinnen erfolgte wie in Kapitel 10.3.7 beschrieben.

### 10.3.7 Herstellung von Polyacrylnitrilfasern mit MWNT/PAN-Komposits durch Nassspinnen

Die Spinnlösungen aus Kapitel 10.3.6 wurden durch das Nassspinnverfahren zu Fasern versponnen. Der Spinnprozess wurde an der in Kapitel 10.1.7 beschriebenen Anlage durchgeführt. Die Düse hatte 10 Filamente mit einem Durchmesser von je  $750 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Fällbad bestand aus einem Gemisch von 60 Vol.-% DMA und 40 Vol.-% Wasser und hatte eine Länge von 1 m und eine Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Volumen der Förderpumpe betrug  $0,3 \text{ cm}^3$  pro Umdrehung. Die Geschwindigkeit der Förderpumpe betrug  $0,9 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $9 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ), das geförderte Volumen somit  $2,7 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Das Waschbad war aus reinem Wasser ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), die Spule im Waschbad war zu einem Drittel in das Wasserbad getaucht. Diese hatte einen Durchmesser von  $12,8 \text{ cm}$  und eine Wickelgeschwindigkeit von  $1,58 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $3,93 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Spule des Wicklers hatte einen Durchmesser von  $13 \text{ cm}$  und die Wickelgeschwindigkeit betrug  $1,74 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (bzw.  $4,25 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Dies entsprach einer Verstreckung um den Faktor 1,1 von der Spule des Waschbades zu der des Wicklers. Die Faser wurde anschließend auf der Spule für einen Tag in ein Wasserbad gestellt, um das restliche DMA zu entfernen und für zehn Tage an Luft getrocknet.

### **10.3.8 Spinnlösungen mit Silber-haltigen Kohlenstoffnanoröhrchen und Polyacrylnitril für rheologische Untersuchungen**

Die Spinnlösungen, die in den Versuchen bzgl. der rheologischen Eigenschaften in Kapitel 5 untersucht wurden, hatten jeweils eine Gesamtmasse von 50 g. Die Synthese der Spinnlösungen erfolgte durch Quellen des PAN in DMA bei -18 °C. Das PAN wurde portionsweise unter Rühren in das DMA gegeben und die Mischung im Eisbad zwei Stunden gerührt. Zur vollständigen Lösung des PAN wurde das Gemisch unter Rühren für zwei Stunden in ein 80 °C warmes Ultraschallbad gestellt. Sobald sich der Kolben im Ultraschallbad befand, wurden die Silber-haltigen MWNT zugegeben und so in der Lösung dispergiert, und anschließend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

### **10.3.9 Spinnlösungen mit Kohlenstoffnanoröhrchen und Polyacrylnitril für das Nassspinnverfahren**

Es wurden Spinnlösungen hergestellt, die 0-0,4 Gew.-% MWNT, Silber-haltige MWNTs, Eisen-haltige MWNTs, oxidierte MWNTs oder Silberpartikel (2-5  $\mu\text{m}$ ) bzgl. des Matrixpolymers (Homo-PAN,  $M = 95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) enthielten. Als Lösungsmittel diente DMA. Die Spinnlösungen setzten sich jeweils aus 86 Gew.-% (172 g) DMA und 14 Gew.-% (28 g) PAN und MWNTs (bzw. MWNT(Ag), MWNT(Fe), MWNT ox. oder Ag (2-5  $\mu\text{m}$ )) zusammen. Die Synthese der Spinnlösungen erfolgte durch Quellen des PAN in DMA bei -18 °C. Das PAN wurde portionsweise unter Rühren in das DMA gegeben und die Mischung im Eisbad zwei Stunden gerührt. Zur vollständigen Lösung des PAN wurde das Gemisch unter Rühren für zwei Stunden in ein 80 °C warmes Ultraschallbad gestellt. Sobald sich der Kolben im Ultraschallbad befand, wurden die MWNTs (bzw. MWNT(Ag), MWNT(Fe), MWNT ox. oder Ag (2-5  $\mu\text{m}$ )) zugegeben und so in der Lösung dispergiert, und anschließend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Nassspinnen erfolgte wie in Kapitel 10.3.10 beschrieben.



### **10.3.10 Herstellung von Polyacrylnitrilfasern mit Kohlenstoffnanoröhrchen durch Nassspinnen**

Die Spinnlösungen aus Kapitel 10.3.9 wurden durch das Nassspinnverfahren zu Fasern versponnen. Der Spinnprozesse wurden an der in Kapitel 10.1.7 beschriebenen Anlage durchgeführt. Die Düse hatte 1 Filament mit einem Durchmesser von je 1 mm. Das Fällbad bestand aus einem Gemisch von 60 Vol.-% DMA und 40 Vol.-% Wasser, hatte eine Länge von 1 m und eine Temperatur von 20 °C. Das Volumen der Förderpumpe betrug  $0,3 \text{ cm}^3$  pro Umdrehung. Die Geschwindigkeit der Förderpumpe betrug  $16 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ , das geförderte Volumen somit  $4,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , die Ausspritzgeschwindigkeit  $6,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Faser wurde auf eine Galette gewickelt, die zu einem Drittel in das Waschbad aus reinem Wasser eingetaucht war und mit  $8,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  lief. Dann wurde auf eine Spule gewickelt ( $10,2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Die Spinnanlage sowie die Bäder hatten eine Temperatur von 20 °C (Raumtemperatur). Die Verstreckung von der Düse zu der Galette des Waschbades betrug 1,34, von der Galette zu der Spule 1,2; insgesamt 1,6. Die Faser wurde anschließend auf der Spule für einen Tag in ein Wasserbad gestellt, um das restliche DMA zu entfernen und für zehn Tage an Luft getrocknet.



## 11 Summary

Fundamental aspects of man-made fibres containing carbon nanotubes (CNTs) were investigated. One aspect was the production and application of metal-filled MWNTs and of MWNT/polymer-composites.

Silver-filled MWNTs were produced by inserting a solution of silver nitrate into opened MWNTs an adjacent reduction of the silver nitrate to silver. MWNTs could be functionalized in the form of MWNT/polymer-composites by an *in situ*-polymerisation of styrene and acrylonitrile.

These MWNT/polymer-composites were spun in polymer matrices:

PET fibres containing MWNT/polystyrene-composite were produced by melt spinning. The polystyrene-functionalized MWNTs showed a reduced tendency to form agglomerates compared to pure MWNTs. SEM pictures proofed that the MWNTs were oriented in the direction of the fibre axis despite of the polystyrene. However, the presence of MWNTs and MWNT/polystyrene-composite caused an embrittlement of the PET fibres. PET fibres containing MWNTs or MWNT/polystyrene-composite are hardly stretchable compared to a pure PET fibre. The MWNTs act like defects between the molecular chains of the PET.

PAN fibres containing MWNT/PAN-composite were produced by wet spinning. The solution contained DMA as a solvent, PAN matrix polymer und dispersed MWNT/PAN-composite. Also in these fibres the MWNTs were approximately oriented parallel to the fibre axis. These PAN fibres with MWNT/PAN-composite were brittle but were found to have high moduli and could resist high tensile stress.

Investigations on solutions of polyacrylonitrile in DMA with dispersed MWNTs or silver-filled MWNTs showed that the length of the MWNTs has nearly no influence on the zero shear viscosity. However the diameter has a strong influence: An increasing

diameter leads to an higher zero shear viscosity. Comparable silver-filled MWNTs lead to an additional increase of the viscosity.

Due to the high anisotropy of CNTs their three-dimensional orientation within the fibre has influence on the fibre properties. Therefore it is important to measure the orientation quantitatively. Especially in PAN precursors for carbon fibres this can be essential to know. For this reason investigations using Raman-spectroscopy focused on PAN fibres containing little amounts of MWNTs. Because the intensity of the MWNTs in the PAN matrix was too low to be measured, the band of the nitrile group of the PAN was investigated. This proceeding was based on the idea that the orientation of the MWNTs has an influence on the orientation of the PAN molecules. The knowledge about the orientation allows to draw conclusions how the fibre properties are influenced. It could be shown that the zero shear viscosity of the PAN solution and the mechanical properties correlate with the average degree of depolarisation. So this method could be used as an analytic tool in the quality management.

Further investigations on the mechanical properties of PAN precursor fibres for carbon fibres showed that even very little amounts of MWNTs (0,1-0,4 weight%) have a strong influence on fibre properties. Longer MWNTs are favourable for the mechanical load capacity. Silver-filled MWNTs cause a decrease of the load capacity. Additional irradiation of PAN fibres and PAN fibres containing MWNTs or Silver-filled MWNTs with electrons leads to an further increase of load capacity. This can be explained by the formation of bonds between MWNTs and polyacrylonitrile caused by irradiation, inter-molecular bonds of PAN molecules are not favoured.

CNTs in PAN precursors for carbon fibres are discussed as seed for the formation of the graphitic structure which is characteristic for carbon fibre. Hence the steps of the carbonization process were looked at in detail. In the first step, which is oxidative stabilization, the dehydrogenation as it is suggested in literature, could not be found. This was the case for a pure PAN fibre and PAN fibres containing MWNTs and Silver-filled MWNTs. The cyclization occurred between 250 and 300 °C and was attended by a loss of mass (8-10 weight%). According to literature this was referred to the competing split of hydrogen cyanide. The loss of mass that occurred below 250 °C and could be referred to as hydrogen cyanide, could be inhibited by small

amounts of silver-filled, iron-filled, oxidized MWNTs or silver-particles. In the case of the fibre containing silver-filled MWNTs this was explained by a hydrogen transfer, resulting in the formation of an enimine structure. This was only the case in the presence of nanoscale silver. For further investigations a PAN fibre and PAN fibres with MWNTs and silver-filled MWNTs were irradiated with accelerated electrons. It is known that this treatment leads to the formation of tertiary alkyl radicals. Based on the results of infrared spectroscopy the transfer to an enimine radical is suggested here. Irradiated fibres showed a decreased temperature for the cyclization. The cyclization within the oxidative stabilization already occurred below 250 °C. Investigations were expanded on carbonization up to 700 °C. After the oxidative stabilization and following carbonization electric conductivity could be proved for the pure PAN fibres as well as for the PAN fibre containing MWNTs or silver-filled MWNTs. This indicated that the graphitic structure had partially be formed. The presence of MWNTs and especially of silver-filled MWNTs showed a positive influence on the formation of the graphitic structure. Also the irradiation before the carbonization process was found to give a higher electric conductivity.

All these results show that CNTs as additives in man-made fibres offer great possibilities to modify and to improve fibre properties. MWNTs were applied pure, filled with a metal or in the form of MWNT/polymer-composites. Especially considering precursors for carbon fibres, MWNTs will be even more investigated in the future because they promise to be helpful additives to improve the quality of carbon fibre material. Here it could be shown that a PAN precursor can be influenced in its mechanical properties by the three-dimensional orientation of the MWNTs within the fibre. These mechanical properties have strong influence on the process management in the production of carbon fibres. Carbonization of PAN precursors can be influenced by MWNTs or Silver-filled MWNTs and additionally by irradiation.



## Literaturverzeichnis

- [1] Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56.
- [2] Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature*, **1993**, 363, 603.
- [3] Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Bayers, R. *Nature*, **1993**, 363, 605.
- [4] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. *Composites Science and Technology*, **2001**, 61, 1899.
- [5] Shaffer, M. S. P.; Sandler, J. K. W. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites.
- [6] Schulte, K.; Gojny, F. H.; Fiedler, B.; Sandler, J. K. W.; Bauhofer, W. Carbon Nanotube – Reinforced Polymers: a State of the Art Review, erschienen in *Polymer Composites From Nano – to Macro – Scale*, Springer Science + Business Media, Inc. **2005**.
- [7] Balasubramanian, K.; Burghard, M.; *small*, **2005**, 1, No. 2, 180.
- [8] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio A. *Physics Reports*, **2005**, 409, 47.
- [9] Lau, K.T. and Hui, D. *Composites Part B*, **2002**, 33: 263.
- [10] Dresselhaus, M. S.; Eklund, P. C. *Advances in Physics*, **2000**, 49, No. 6, 705.
- [11] Martín – Martínez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *Organic Letters*, **2008**, 10, No. 10, 1991.
- [12] Wei, C.; Cho, K.; Srivastava, D. *Physical Review B*, **2003**, 67, 115407.
- [13] Lu Q.; Bhattacharya, B. *Nanotechnology*, **2005**, 16, 555.
- [14] Srivastava, D.; Wei, C.; Cho, K. *Appl. Mech. Rev.*, **2003**, 56, No. 2, 215.
- [15] Romero, A. H.; Garcia, M. E.; Valencia, F.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jeschke, H. O. *Nano Lett.*, **2005**, 5, No. 7, 1361.
- [16] Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *Chem. Commun.*, **2001**, 193.
- [17] Niyogi S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1105.

- [18] Zhao, J.; Park, H.; Han, J.; Lu, J. P. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4227.
- [19] Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2089.
- [20] Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer, W. A. *Science*, **1999**, *283*, 1513.
- [21] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature*, **1996**, *381*, 678.
- [22] Yao, N.; Lordie, V. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*, 1939.
- [23] Walters, D. A.; Ericson, L. M.; Casavant, M. J.; Liu, J.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R.E. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74* (25), 3803.
- [24] Nardelli, M. B.; Yakobson, B. I.; Bernholc, J. *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*(8), R4277.
- [25] Ouyang, M.; Huang, J. – L.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 1018.
- [26] Kim, P.; Odom, T. W.; Huang, J. – L.; Lieber C. M. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82* (6), 1225.
- [27] Ormsby, J. L.; King, B. T. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 4287.
- [28] Collins, P. G.; Avouris, P. *Scientific American*, **2000**, *283* (6), 62.
- [29] Li, H. J.; Lu, W. G.; Li, J. J.; Bai, X. D.; Gu C. Z. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *95*, 086601.
- [30] Hernadi, K.; Siska, A.; Thiên-Nga, L.; Forró, L.; Kiricsi, I. *Solid State Ionics*, **2001**, *141 – 142*, 203.
- [31] Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklund, P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6095.
- [32] Kyotani, T.; Nakazaki, S.; Xu, W. – H.; Tomita, A. *Carbon*, **2001**, *39* (5), 782.
- [33] Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107* (50), 13838.
- [34] Sumanasekera, G. U.; Allen, J. L.; Fang, S. L.; Loper, A. L.; Eklund, P. C.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4292.
- [35] Yang, Y.; Zou, H.; Wu, B.; Li, Q.; Zhang, J.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7160.
- [36] Hiura, H.; Ebbesen, T.; Tanigaki, K. *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 275.
- [37] Colomer, J. – F.; Piedigrosso, P.; Willems, I.; Journet, C.; Bernier, P.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 3753.
- [38] Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. *Nature*, **1993**, *362*, 522.



- [39] Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates Jr., J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2383.
- [40] Zhou, W.; Ooi, Y. H.; Russo, R.; Papanek, P.; Luzzi, D.; Fischer, J.; Bronikowski, M.; Willis, P.; Smalley, R. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *350*, 6.
- [41] Chen, Y. K.; Chu, A.; Cook, J.; Green, M. L. H.; Harris, P. J. F.; Heesom, R.; Humphries, M.; Sloan, J.; Tsang, S. C.; Turner, J. F. C. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7* (3), 545.
- [42] Liu, S.; Tang, X.; Mastai, Y.; Felner, I.; Gedanken, A. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2502.
- [43] Wu, H.-Q.; Wei, X.-W.; Shao, M.-W.; Gu J.-S.; Qu, M.-Z. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1919-1921
- [44] Ma, X.; Cai, Y.; Lun, N.; Ao, Q.; Li, S.; Li, F.; Wen, S. *Materials Letters*, **2003**, *57*, 2879.
- [45] Kitaura, R.; Nakanishi, R.; Saito, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Shinohara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8298-8302.
- [46] Okazaki, T.; Suenaga, K.; Hirahara, K.; Bandow, S.; Iijima, S.; Shinohara, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9673.
- [47] Smith, B. W.; Luzzi, D. E. *Chemical Physics Letters* , **2000**, *321*, 169.
- [48] Guan, L.; Suenaga, K.; Okubo, S.; Okazaki, T.; Iijima, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2162.
- [49] Pagona, G.; Rotas, G.; Khlobystov, A. N.; Chamberlain, T. W.; Porfyrakis, K.; Tagmatarchis, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6062.
- [50] Maeda, Y.; Kimura, S.-I.; Kanda, M.; Hirashima, Y.; Hasegawa, T.; Wakahara, T.; Lian, Y.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Lu, J.; Zhang, X.; Gao, Z.; Yu, Y.; Nagase, S.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Shimizu, T.; Tokumoto, H.; Saito R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10287.
- [51] Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. *Nano Lett.*, **2003**, *3* (2), 269.
- [52] Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3838.
- [53] Ausman, K. D.; O'Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Casavant, M. J.; Walters, D. A.; Huffman, C.; Saini, R.; Wang, Y.; Haroz, E.; Billups, E. W.; Smalley, R. E. *AIP Conf. Proc.*, **2001**, *591*, 226.
- [54] O'Connell, M. J.; Boul, P.; Eicson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *342*, 265.

- [55] Ellis, A. V.; Vijayamohanan, K.; Goswami, R.; Chakrapani, N.; Ramanathan, L. S.; Ajayan, P. M.; Ramanath, G. *Nano Lett.*, **2003**, 3 (3), 279.
- [56] Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Chemical Physics Letters*, **1998**, 296, 188.
- [57] Banerjee, S.; Hemraj – Benny, T.; Wong, S. S. *Adv. Mater.*, **2005**, 17 (1), 17.
- [58] Saini, R. K.; Chiang, I. W.; Peng, H.; Smalley, R. E.; Billups, W. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3617.
- [59] Khare, B. N.; Meyyappan, M.; Cassell, A. M.; Nguyen, C. V.; Han, J. *Nano Lett.*, **2002**, 2 (1), 73.
- [60] Tagmatarchis, N.; Prato, M. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 437.
- [61] Katz, E.; Willner, I. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 1085.
- [62] Pompeo, F.; Resasco, D. E. *Nano Lett.* **2002**, 2, 369.
- [63] Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Banuelos, J.-G.; Saniger-Blesa, J.-M.; Pokrovskiy, V. A.; Gromovoy, T. Y.; Mischanchuk, A. V.; Mischanchuk, B. G. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1588.
- [64] Chen, J.; Rao, A. M.; Lyuksyutov, S.; Itkis, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Cohn, R. W.; Eklund, P. C.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2525.
- [65] Qin, S.; Qin, D.; Ford, W. T.; Resasco, D. E.; Herrera, J. E. *Macromolecules* **2004**, 37, 752-757.
- [66] Choin, J. H.; Oh, S. B.; Chang, J.; Kim, I.; Ha, C.-S.; Kim, B. G.; Han, J. H.; Joo, S.-W.; Kim, G.-H.; Paik, H.-j. *Polymer Bulletin* **2005**, 55, 173-179.
- [67] Mylvaganam, K.; Zhang, L. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 108, 15009-15012.
- [68] Xu, H.; Wang, X.; Zhang, Y.; Liu, S. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2929-2934.
- [69] Cadek, M.; Coleman, J. N.; Barron, V.; Hedicke, K.; Blau, W. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 5123.
- [70] Coleman J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K., *Carbon*, **2006**, 44 (9), 1624.
- [71] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. *Macromolecules*, **2006**, 39 (16), 5194.
- [72] Cooper, C. A.; Ravich, D.; Lips, D.; Mayer, J.; Wagner, H. D. *Comp. Sci. Tech.*, 2002, 62 (7-8), 1105.
- [73] Tang, W.; Santare, M. H.; Advani, S. G. *Carbon*, 2003, 41 (14), 2779.
- [74] Körner, H.; Liu, W.; Alexander, M.; Mirau, P.; Dowty, H.; Vaia, R. A. *Polymer*, **2005**, 46 (12), 4405.

- [75] Barraza, H. J.; Pompeo, F.; O'Rear, E. A.; Resasco, D. E. *Nano Lett.*, **2002**, 2 (8), 797.
- [76] Seo, M.-K.; Lee, J.-R.; Parkn, S.-J. *Material Science and Engineering: A*, **2005**, 404 (1-2), 79.
- [77] Park, S.-D.; Han, D.-H.; Teng, D.; Kwon, Y. *Current Applied Physics*, **2002**, 8, 482.
- [78] Vaisman, L.; Larin, B.; Davidi, I.; Wachtel, E.; Marom, G.; Wagner, H. D. *Composites: Part A*, **2007**, 38, 1354.
- [79] Stéphan, C.; Nguyen, T. P.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Journet, C.; Bernier, P. *Synthetic Materials*, **2000**, 108 (2), 139.
- [80] Kim, G. M.; Michler, G. M.; Pötschke, P. *Polymer*, **2005**, 46 (18), 7346.
- [81] Chang, T. E.; Jensen, L. R.; Kisliuk, A.; Pipes, R. B.; Pyrz, R.; Sokolov, A. P. *Polymer*, **2005**, 46 (2), 439.
- [82] Mendoza, E.; Orozco, J.; Jiménez-Jorquera, C.; González-Guerrero, A. B.; Calle, A.; Lechuga, L. M.; Fernández-Sánchez, C. *Nanotechnology*, **2008**, 19, 075102.
- [83] Chae, H. G.; Minus, M. L.; Rasheed, A.; Kumar, S. *Polymer*, **2007**, 48, 3781-3789.
- [84] Koganemaru, A.; Bin, Y.; Tohora, H.; Okino, F.; Komiyama, S.; Zhu, J.; Matsuo, M. *Asia. Pac. J. Chem. Eng.* **2008**, 3, 521-526
- [85] Prilutsky, S.; Zussman, E.; Cohen, Y. *Nanotechnology* **2008**, 19, 165603.
- [86] Chae, H. G.; Choi, Y. H.; Minus, M. L.; Kumar, S. *Comp. Science and Tech.* **2009**, 69, 406-413
- [87] Kim, S. H.; Min, B. G.; Lee, S. C. *Fibres and Polymers* **2005**, 6(2), 108-112.
- [88] Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S *New Journal of Physics* **2003**, 5, 139.1-139.17.
- [89] Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszyńska, M.; Bachmatiuk, A.; Kaleńczuk, R, J. *Materials Science-Poland* **2008**, 26(2), 433.
- [90] Dresselhaus, M. S; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. *Carbon* **2002**, 40, 2043-2061.
- [91] Tan, P. H.; Hu, C. Y.; Li, F.; Bai, S.; Hou, P. X.; Cheng, H. M. *Carbon* **2002**, 40, 1131-1150.
- [92] Rao, A. M.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Dantas, M. S. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S *Physical Review Letters* **2000**, 84(8), 1820.

- [93] Duesberg, G. S.; Loa, I.; Burghard, M.; Syassen, K.; Roth, S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*(25), 5436-5439.
- [94] Scalia, G.; von Bühler, C.; Hägele, C.; Roth, S.; Gießelmann, F.; Lagerwall, J. P. F. *Soft Matter* **2008**, *4*, 570-576.
- [95] Lagerwall, J.; Scalia, G.; Haluska, M.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Roth, S.; Gießelmann, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 359-364.
- [96] Pötschke, P.; Brünig, H.; Janke, A.; Fischer, D.; Jehnichen, D. *Polymer* **2005**, *46*, 10355-10363.
- [97] Minus, M. L.; Chae, H. G.; Kumar, S. *Polymer* **2006**, *47*(11), 3705-3710.
- [98] Kim, S. H.; Min, B. G.; Lee, S. C.; Park, S. B.; Lee, T. D.; Park, M.; Kumar, S. *Fibres and Polymers* **2004**, *6*(2), 108-112.
- [99] Chae, H. G.; Minus, M. L.; Kumar, S. *Polymer* **2006**, *47*, 3494-3504.
- [100] Sreekumar, T. V.; Liu, T.; in, B. G.; Guo, H.; Kumar, S.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Adv. Mater.* **2004**, *16*(1), 58-61.
- [101] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie, 1988, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York
- [102] Liu, T.; Kumar, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 257-262.
- [103] Huhtala, M.; Krasheninnikov, A. V.; Aittoniemi, J.; Stuart, S. J.; Nordlund, K.; Kaski, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 045404.
- [104] Mikó, C. S.; Milas, M.; Seo, J. W.; Couteau, E.; Barišić, N.; Gaál, R.; Fórró, L. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4622.
- [105] Terrones, M.; Banhart, F.; Grobert, N.; Charlier, J.-C.; Terrones, H.; Ajayan, P. *M. Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (7), 075505.
- [106] Grassie, N.; McGuchan *Eur. Polym. J.* **1970**, *6*, 1277.
- [107] Grassie, N.; McGuchan *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 1091.
- [108] Grassie, N.; McGuchan *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 1357.
- [109] Dietrich, J.; Hirt, P.; Herlinger, H. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*(5), 617-623.
- [110] Edison, T.A., Patent Nr. 251540 "Carbon for Electric Lamps", United States Patent Office, 27. Dezember 1881.
- [111] Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage **1995**, Walter de Gruyter & Co.; Berlin.
- [112] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S. Faserverbundbauweisen 1995, Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York.
- [113] Johnson, D. J. *J. Phys., D: Appl. Phys* **1987**, *20*, 286-291.

- [114] Franklin, R. E. *Acta Cryst.* 1951, 4, 253-261.
- [115] Franklin, R. E. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1951**, 209 (1097), 196-218.
- [116] Spengler, H.; van Galen, J. *Herstellung von Kohlenstofffasern aus Steinkohlenteerpech*; BMFT-Verbundprojekt 03M1015; Universität Erlangen (Institut für Technische Chemie), 1990.
- [117] Fitzer *Carbon* **1986**, 24, 387-395.
- [118] Houtz, R. C. *Textile Res.* **1950**, 20, 786.
- [119] Braun, D.; Disselhoff, R. *Die Angewandte Chemie* **1978**, 74 (1191), 225-248.
- [120] Clarke, A. J.; Bailey, J. E. *Nature* **1973**, 243, 146-150.
- [121] Bellamy, L. J. *Advances in Infrared Group Frequencies*, **1968**, Methuen, London.
- [122] von Falkai, B. *Synthesefasern Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung*, 1981, Verlag Chemie, Weinheim Deerfield Beach, Florida Basel.
- [123] Latzke, P. M.; Hesse, R. *Textilien Prüfen-Untersuchen-Auswerten*, 1974, Schiele & Schön, Berlin.
- [124] Mezger, T. G. *The Rheology Handbook* 2<sup>nd</sup> edition, 2006, Vincentz Network, Hannover.
- [125] Tanner, R. I. *Engineering Rheology* 2<sup>nd</sup> edition, 2002, Oxford University Press, Oxford New York.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Zuhilfenahme der angeführten Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stuttgart, den 20.6.2010

---

Rita Schäfer

## Lebenslauf

Name: Rita Christina Schäfer

Geburtsdatum und -ort: 17.12.1981 in Stuttgart

Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulische Ausbildung:

1988 – 1992                      Grundschule: Neckarschule in Remseck-Aldingen

1992 – 1995                      Lise-Meitner-Gymnasium in Remseck-Aldingen

1995 – 2001                      St. Agnes-Gymnasium in Stuttgart

Abschluss: Abitur

### Studium:

Okt. 2001 – Sept. 2002        Mathematik (Dipl.), Universität Stuttgart

Okt. 2002 – Dez. 2008        Chemie (Dipl.), Universität Stuttgart

Wahlpflichtfach: Technische Biochemie

Vertiefungsfach: Technische Chemie

Dez. 2004                        Vordiplom in Chemie

Dez. 2008                        Abschluss: Diplom in Chemie

März 2008 – Aug. 2010        Dissertation am Institut für Polymerchemie der Universität  
Stuttgart / Institut für Textilchemie und Chemiefasern in  
Denkendorf

4. Aug. 2010                      Tag der mündlichen Doktorprüfung