

Chemische Modifizierung und  
kovalenter Einbau von  
Multi Walled Carbon Nanotubes  
in Polymere

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Michael Klink

aus Lodz (Łódź)

Juni 2008

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie  
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Helmut Ritter

Koreferent: Prof. Dr. Claudia Staudt

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2008

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter für die sehr interessante und innovative Themenstellung und seine intensive Betreuung. Insbesondere möchte ich mich an dieser Stelle für das von ihm mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die vielen lehrreichen und zugleich ermutigenden Gespräche bedanken.

Frau Prof. Claudia Staudt danke ich für die Übernahme des Koreferats und das Erstellen des Zweitgutachtens.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft, für die gute Zusammenarbeit sowie für die angenehme und oft frohe Atmosphäre während der zahlreich gemeinsam verbrachten Zeit danken.

Außerdem möchte ich Frau/Herr X danken, stellvertretend für die zahlreichen helfenden Hände, die hier zwecks Platzmangels, nicht erwähnt werden können.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich mit grenzenlosem Verständnis, vielerlei Aufmunterung und den nötigen Druck (zur richtigen Zeit) durch mein gesamtes Studium begleitet haben. Es ist schön, dass es euch gibt. Ich liebe euch!

Last but not least möchte ich ganz herzlich Daniela Kox danken, die mich während meiner Studien an der Universität oft und lange entbehren musste. Trotzdem ließ sie sich nur selten etwas anmerken und mir den nötigen Freiraum, um diese Arbeit letztendlich zum Erfolg zu führen. Ohne Dich wäre dieser Teil meines Lebens sicherlich um einiges schwerer verlaufen.

Dafür liebe ich dich!!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Carbon Nanotubes – Aufbau und Synthese</b>	<b>2</b>
1.1.1	Aufbau	3
1.1.2	Herstellung	6
1.1.3	Eigenschaften	8
1.1.3.1	Reaktivität	8
1.1.3.2	Elektrische Leitfähigkeit	9
1.1.3.3	Wärmeleitfähigkeit und thermische Stabilität	9
1.1.3.4	Elektronenemission	9
1.1.3.5	Mechanische Eigenschaften	9
<b>1.2</b>	<b>Chemie mit Carbon Nanotubes</b>	<b>11</b>
1.2.1	Seitenwandfunktionalisierung	11
1.2.2	Defektgruppenchemie	13
1.2.3	Nichtkovalente Funktionalisierung	14
<b>1.3</b>	<b>Carbon Nanotubes in Polymermaterialien</b>	<b>16</b>
1.3.1	CNT/Polymer Komposite	16
1.3.2	CNTs mit kovalent gebunden Polymeren	17
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG UND MOTIVATION</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>CNTs in Lösemitteln</b>	<b>22</b>
3.1.1	Die physikalische Wirkung von Ultraschall	22
3.1.2	Einwirkung von Ultraschall auf CNTs	25
3.1.2.1	Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit von der Beschallungsdauer	26
3.1.2.2	Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit von der Konzentration	27
3.1.2.3	Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit vom Lösemittel	29
<b>3.2</b>	<b>Kovalenter Einbau von CNTs in Polymere</b>	<b>30</b>
3.2.1	Einführung von Carbonsäuregruppen in Baytubes®	31
3.2.2	Einbau von oxidierten CNTs in Polyester	35
3.2.2.1	Einbau von oxidierten CNTs in ungesättigte Polyester	35
3.2.2.2	Einbau von oxidierten CNTs in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)	41
3.2.2.3	Allgemeines zu Mikrowellen aktivierten Reaktionen	43

3.2.2.4	Umsetzung von oxidierten CNTs mit 6-Aminohexanol im Ölbad und im Mikrowellenofen	45
3.2.2.5	Einbau von CNTs mit freien Hydroxy-Gruppen in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)	49
3.2.3	Einbau von CNTs in Polymere mittels radikalischer Polymerisation	52
3.2.3.1	Anbindung von 2-Hydroxyethylmethacrylat an CNTs	52
3.2.3.2	Radikalische Copolymerisation von CNTs mit Doppelbindungen und Styrol	55
<b>3.3</b>	<b>Netzwerke auf Basis Cyclodextrin-haltiger CNTs</b>	<b>56</b>
3.3.1	Anbindung von Cyclodextrin an CNTs	58
3.3.2	Allgemeine Aspekte der Viskosimetrie	62
3.3.3	Netzwerkbildung mit CD-haltigen CNTs	64
3.3.4	Einbau von CD-haltigen CNTs in Poly(n-butylmethacrylat)	66
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>77</b>
<b>5.1</b>	<b>Chemikalien und Materialien</b>	<b>77</b>
<b>5.2</b>	<b>Arbeitsgeräte</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>Verfahren</b>	<b>78</b>
5.3.1	Allgemeines Verfahren zur Durchführung von Sedimentationsversuchen	78
5.3.2	Allgemeines Verfahren zur Behandlung von CNTs-Suspensionen mit einem Ultraschallstab	78
5.3.3	Allgemeines Verfahren zur Herstellung Styrol vernetzter UP-Harz-Systeme verstärkt mit oxidierten CNT's (3)	79
5.3.4	Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Polymerfilmen aus Poly(n-butylmethacrylat) verstärkt mit CD-haltigen CNT's	80
<b>5.4</b>	<b>Synthesen</b>	<b>80</b>
5.4.1	Synthese Carbonsäuregruppen-haltiger Kohlenstoff Nanoröhren (1)	80
5.4.2	Aktivierung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs (1b)	81
5.4.3	Einbau Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs (1) in Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (4)	82
5.4.4	Anbindung von 6-Aminohexanol an Carbonsäuregruppen-haltige CNTs (5a,b)	82
5.4.4.1	Synthese im Ölbad über das Säurechlorid (5a):	82
5.4.4.2	Synthese im Mikrowellenofen aus der Säure und dem Amid (5b):	83
5.4.5	Einbau von CNTs mit freien Hydroxy-Gruppen (5a) in Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (6)	83
5.4.6	Umsetzung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (7)	84
5.4.7	Umsetzung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs mit Propargylamin (8)	85
5.4.8	Anbindung von Cyclodextrinen an CNTs (9)	85
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>87</b>

---

<b>7</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>SCHEMATAVERZEICHNIS</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>101</b>

# 1 Einleitung

Materialien spielten für die Menschheit eine so zentrale Rolle in ihrer Entwicklung, dass ganze Epochen, wie die Stein-, Bronze- und Eisenzeit, danach benannt worden sind. Die Neuzeit scheint ebenfalls von einem ganz speziellen Werkstoff geprägt zu werden – dem Kunststoff bzw. den Polymeren.<sup>(1)</sup> Aus diesem Grund kann die Neuzeit auch als Kunststoffzeitalter bezeichnet werden. Als Kunststoffe bezeichnet man Festkörper, deren Grundbestandteile synthetisch oder halbsynthetisch erzeugte lange Molekülketten sind, die aus einheitlichen Grundbausteinen, den Monomeren, aufgebaut werden.<sup>(1)</sup>

Polymere wurden von der Menschheit bereits lange vor Christi Geburt verwendet. Meist waren dies jedoch von der Natur hergestellte sog. Biopolymere, wie Holz, Baumwolle, Seide etc. Der erste von Menschen selbst hergestellte Kunststoff war das 1838 von dem französischen Chemiker Henri Victor Regnault (1810-1878) durch Zufall synthetisierte Polyvinylchlorid (PVC), indem er Vinylchlorid dem Sonnenlicht aussetzte. Charles Goodyear stellte 1839 fest, dass sich Gummi durch Zusatz von Schwefel vulkanisieren, d.h. dauerhaft elastisch machen lässt. Etwa zur gleichen Zeit entdeckte der Apotheker Eduard Simon das Polystyrol (PS), als er aus einem Pflanzenextrakt mit Hilfe der Wasserdampfdestillation Styrol gewann und dieses dann in seinem Labor unvorhergesehen polymerisierte. Erst 1931, also 92 Jahre nach der Entdeckung, gelang es der I.G. Farben in Ludwigshafen Polystyrol großtechnisch aus Styrol zu produzieren. Im Jahre 1869 erfand John W. Hyatt das Celluloid und Adolf von Baeyer beschrieb 1872 die Herstellung von Phenol-Formaldehyd Harz. Als Hermann Staudinger im Jahr 1920 und in den darauffolgenden Jahren diverse Fachartikel über das Verständnis von Polymerisationen veröffentlichte,<sup>(2-5)</sup> waren Kunststoffe in ihrer Entwicklung nicht mehr aufzuhalten. Heute unterscheidet man zwischen weit mehr als 200 verschiedene Kunststoffarten.

Wegen der Produktionsverlagerung von Massenkunststoffen in Billiglohnländer wie China, Indien etc., setzt die hiesige Kunststoffindustrie immer mehr auf spezielle Hochleistungspolymere. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass gewisse Eigenschaften wie sehr gute Temperaturbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder auch hohe Chemikalienresistenz besonders hervorstechen. Dadurch können gängigen Materialien wie Papier, Glas und Eisen durch leichtere, billigere und effektivere Kunststoffe in ihrem bisherigen Einsatzgebiet ersetzt werden.

Hochleistungskunststoffe können jedoch nicht nur durch die geeignete Wahl der Monomere hergestellt werden. Meist müssen deren Eigenschaften erst durch die Zugabe von sog. Additiven eingestellt werden. Additive sind Zusätze, die dem Polymer während des Herstellungsprozesses zugegeben werden, um die Materialeigenschaften

auf die Bedürfnisse der jeweiligen Anwendung einzustellen. Es werden vier Arten von Additiven unterschieden:

- *Weichmacher*, die ca. drei Fünftel aller zugesetzten Stoffe ausmachen, verringern die Sprödigkeit, Härte und Glastemperatur ( $T_g$ ) eines Kunststoffes und machen ihn leichter formbar. Es sind niedermolekulare Stoffe, die sich zwischen die Polymerketten lagern und diese gegeneinander beweglich machen.
- *Stabilisatoren*, erhöhen die Lebensdauer eines Kunststoffes und machen sie resistenter gegen äußere Einflüsse, wie Oxidation, Strahlung oder Wärme bzw. Feuer oder Korrosion.
- *Färbemittel*, geben den nach ihrer Herstellung meist farblosen Kunststoffen ihre Farbe. Man unterscheidet hierbei zwischen *Farbstoffen*, die sich auf molekularer Ebene im Polymer lösen, oder mit ihm verbunden sind und *Pigmenten*, die meist anorganischer Natur sind und im Polymer verteilt werden.
- *Füllstoffe*, sind Streckmittel, die die Herstellung der Polymere verbilligen. Aktive Füllstoffe verbessern zusätzlich die Eigenschaften des Kunststoffes. Einige Füllstoffe geben dem Polymer erst die bekannten Eigenschaften, die es ohne die Additive gar nicht hätte. Glasfasern z.B. verstärken Polyesterharze dermaßen, dass die daraus gewonnen Zweikomponenten-Werkstoffe in der Flugzeug- und Schiffsindustrie eingesetzt werden. Graphit und diverse Ruße wiederum verleihen Polymeren die Fähigkeit den elektrischen Strom zu leiten.

Alternativen zu den herkömmlichen Additiven bilden die sog. Carbon Nanotubes (CNTs). Diese röhrenartigen, polyaromatischen Verbindungen werden seit kurzer Zeit besonders intensiv als Zusätze für die verschiedensten Polymerarten untersucht. Im Folgenden soll ein Überblick über die Stoffklasse der CNTs geliefert werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die chemische Derivatisierung und die Anbindung von Polymeren gelegt und mit Beispielen belegt.

## 1.1 Carbon Nanotubes – Aufbau und Synthese

Als im Jahre 1985 die Fullerene entdeckt wurden und kurze Zeit später deren gezielte Synthese, glaubte man eine neue Klasse von Molekülen entdeckt zu haben. Diese Moleküle, die geschlossene Käfige aus Kohlenstoff Sechs- und Fünfringen in der Größenordnung von einigen Ångström formten, bildeten eine bis dahin unbekannte neue Modifikation des Kohlenstoffs. Der bekannteste Vertreter der Fullerene ist das  $C_{60}$ -Molekül, welches einem Fußball ähnelt (Abb. 1). Bei der Optimierung der Fulleren-Synthese entdeckte Iijima röhrenförmige Moleküle, die dem Aufbau nach den Fullerenen ähnelten, aber aus konzentrischen Graphitschichten bestanden. Seine 1991 zu diesem Thema erschienene Publikation in der wissenschaftlichen Zeitschrift *Nature* ist wahrscheinlich der meist zitierte Artikel in der experimentellen Chemie überhaupt.<sup>(6)</sup>

Fälschlicherweise wird die Entdeckung der CNTs meist alleine Iijima zugesprochen.<sup>(7)</sup> Tatsächlich waren bereits 1952, und damit ganze 39 Jahre früher als Iijima und 33 Jahre vor den Fullerenen, Radushkevich und Lukyanovich die ersten, die mehrwandige, röhrenförmige Kohlenstofffilamente mit Nanometerdurchmesser herstellen und mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisieren konnten.<sup>(8)</sup> Andere Beobachtungen, jedoch ohne ausreichende Charakterisierungen, gehen weitere Jahre zurück. Kürzlich konnten CNTs sogar in einem Damaszener-Schwert aus dem 17. Jahrhundert nachgewiesen werden.<sup>(9)</sup> Diese „Synthese“ erfolgte jedoch höchstwahrscheinlich nicht gezielt und ohne Wissen des Produzenten.

Wissenschaftlich gesichert ist, dass Sumino Iijima im Jahr 1993 zum ersten Mal überhaupt einwandige Kohlenstoff Nanoröhren in der Asche des Bogenlichtreaktors nachweisen und charakterisieren konnte. Diese Entdeckung wird demnach auch zu Recht ihm alleine zugesprochen.<sup>(7)</sup>

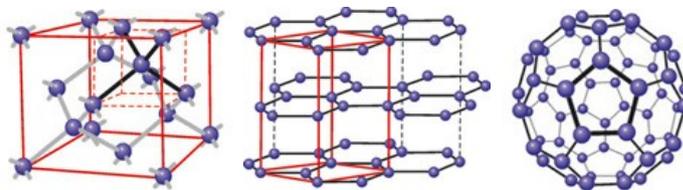


Abb. 1: Kristallstrukturen der drei allotropen Kohlenstoffmodifikationen: Diamant (links), Graphit (Mitte) und C<sub>60</sub>-Fulleren (rechts).<sup>(10)</sup>

### 1.1.1 Aufbau

Die Struktur von Carbon Nanotubes oder Kohlenstoff Nanoröhren, ergibt sich bildlich gesprochen, durch Aufrollen einer Graphitschicht zu einer Röhre (Abb. 2). Im Graphit sind die Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert, weshalb Graphit aus zweidimensionalen Schichten von anellierten Benzolringen aufgebaut ist. Auf jedem Eckpunkt des „Honigwabengitters“ sitzt ein Kohlenstoffatom. Die freien p-Elektronen des Kohlenstoffs bilden delokalisierte  $\pi$ -Bindungen und führen dazu, dass Graphit längs der 2-dimensionalen Schichten elektrisch leitfähig ist. Beim Aufrollen der beiden Seiten einer oder mehrerer übereinander gestapelter Graphitschichten zu einer Röhre ergeben sich viele verschiedene Möglichkeiten, dass sich die Kanten zu perfekten Zylindern treffen. Das Aspekt-Verhältnis von Kohlenstoff Nanoröhren liegt um die 1000, weshalb CNTs als 1-dimensionale Moleküle angesehen werden.

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus einer Graphitschicht und wie sich daraus eine Röhre konstruieren lässt. Die zweidimensionale Graphitebene wird dermaßen zusammengerollt, dass die Punkte A und O sowie B und B' aufeinander zum liegen kommen. Der Vektor  $C_h$  ist der Aufroll- bzw. chirale Vektor und bildet den Umfang der Röhre. Die Röhrenachse verläuft entlang des Achsenvektors  $T$ , der die Länge der Röhre bestimmt. Außerdem sind in Abb. 2 die Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  dargestellt, die die

Einheitszelle der Graphitebene beschreiben. Der Winkel  $\theta$  wird Helical-Winkel genannt und beschreibt die Chiralität.

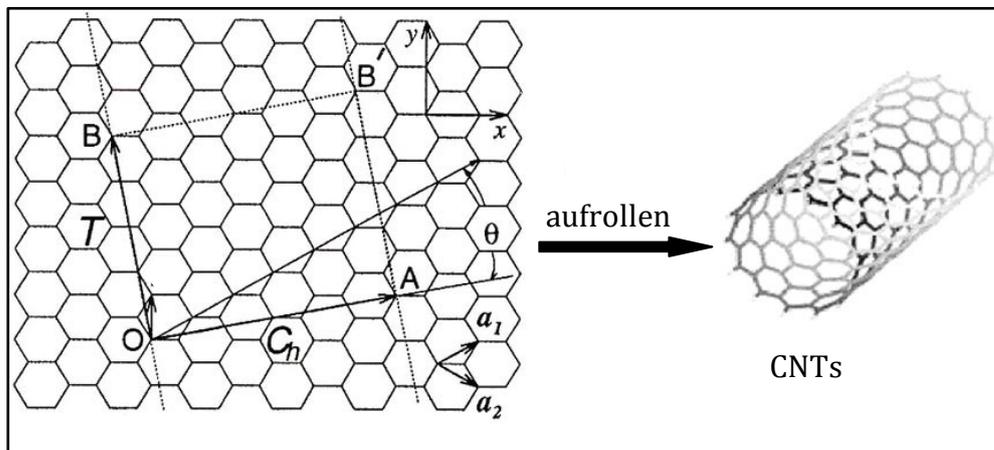


Abb. 2: Herleitung der Struktur von Kohlenstoff Nanoröhren durch den Aufrollvektor  $C_h$ , der sich aus den Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  der Graphitebene zusammensetzt.<sup>(11,12)</sup>

Nach Dresselhaus et al. lässt sich der Aufrollvektor mit Hilfe der Basisvektoren und den ganzzahligen, natürlichen Zahlen  $m$  und  $n$  darstellen, die sich aus den Gitterpunkten im Graphitgitter ergeben:<sup>(12)</sup>

$$C_h = ma_1 + na_2 \quad (m, n \in \mathbb{N}) \quad (1.1)$$

Aus Symmetriegründen muss für die Nomenklatur nur der Fall  $n \geq m$  berücksichtigt werden. Der Durchmesser  $d$  einer einwandigen Röhre ergibt sich als Funktion von  $m$  und  $n$  zu

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}}{\pi} a_{C-C} \quad (1.2)$$

wobei  $a_{C-C}$  der Kohlenstoffbindungsabstand in Graphit (0,142 nm) und  $C_h$  die Länge des chiralen Vektors ist. Daraus ergibt sich der chirale Winkel zu:

$$\theta = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{3}}{m + 2n} m \right] \quad (1.3)$$

Man unterscheidet zwei hochsymmetrische Haupttypen von Kohlenstoff Nanoröhren mit folgenden  $m$  und  $n$  Werten.

- $(n,0)$ : Diese Röhren werden in Anlehnung an die Kohlenstoffbindungen, die in zick-zack Form senkrecht zur Röhrenachse angeordnet sind, als „zig-zag“-Nanoröhren bezeichnet. Der Helical-Winkel beträgt  $0^\circ$ .
- $(n,n)$ : Die Bezeichnung dieser Röhren ist „armchair“. Der Helical-Winkel dieser Röhren beträgt  $30^\circ$ . Die Kohlenstoffbindungen sind hierbei längs der Röhre in zick-zack Form und senkrecht zur Röhrenachse in Sesselform angeordnet.

Nanotubes, die sich aus allen übrigen Kombinationen ergeben, werden als „chiral“ Carbon Nanotubes bezeichnet. Bei diesen Röhren verlaufen die zick-zack Kohlenstoffbindungen helical um die Röhre herum.

Der oben beschriebene Aufbau der Carbon Nanotubes ist in den meisten Fällen nur theoretisch. Nanotubes besitzen je nach Herstellungsverfahren sehr oft Fehlstellen. Das Fehlen von Kohlenstoffatomen bzw. der Einbau von Fünf-, Sieben- oder Achtringen (Abb. 3) statt der oben beschriebenen Sechsringe führen zu gekrümmten oder verengten bzw. verzweigten Röhrenstrukturen. Der Einbau von Fremdatomen, wie Stickstoff oder Bor, kann für die spätere Modifizierung von Vorteil sein.

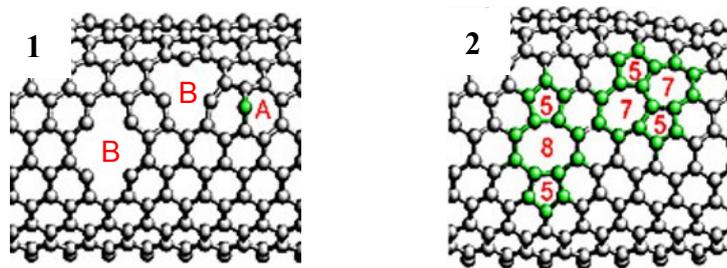


Abb. 3: Defektstrukturen in CNTs: Einbau von Fremdatomen (A); Fehlen von C-Atomen (B); Einbau von 5-, 7- und 8-Ringen anstelle von 6-Ringen (Zahlen stellen die Ringgröße dar).

Bei mehrwandigen Kohlenstoff Nanoröhren (MWCNTs) liegen bis zu 50 Röhren konzentrisch übereinander. Aufgrund der großen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die auch für den Zusammenhalt der Graphitschichten verantwortlich sind, sind diese nicht voneinander zu lösen. Dies ist auch der Grund, warum Kohlenstoff Nanoröhren im Bündel bzw. in großen Agglomeraten vorliegen. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Adhäsionskräfte einwandiger Nanoröhrenbündel mit Oberflächen sehr groß sein können.<sup>(13)</sup> In Abb. 4 ist eine schematische Darstellung und eine Transmissionselektronenmikroskopische-Aufnahme eines MWCNTs wiedergegeben.

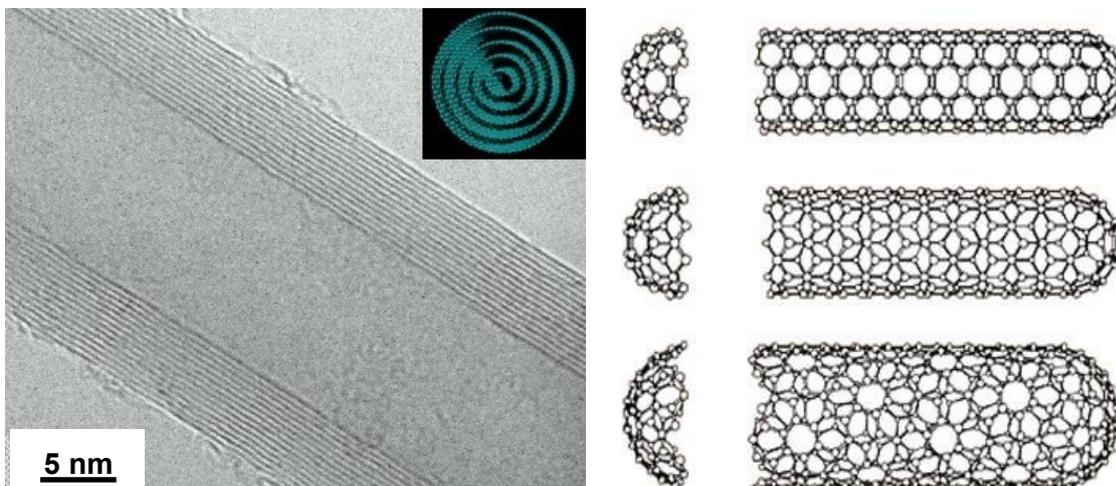


Abb. 4: Links: TEM-Aufnahme eines Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). Rechts: Verschiedengroße SWCNTs mit unterschiedlichen Fullerenhalbkugeln als „end caps“.<sup>(13,14)</sup>

Die Enden der Kohlenstoff Nanoröhren können offen oder verschlossen vorliegen. Diese Endstücke bestehen formal aus verschiedenen großen Fullerenhalbkugeln und werden als „end caps“ bezeichnet (Abb. 4). Teilweise können dadurch Katalysatorrückstände aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren in Nanoröhren eingeschlossen werden.

### 1.1.2 Herstellung

In der heutigen Zeit haben sich drei verschiedene Herstellungsverfahren für Kohlenstoff Nanoröhren durchgesetzt. Es handelt sich dabei um die Bogenentladung (arc-discharge), die Laserablation (laser ablation) und die chemische Gasphasen-Abscheidung (chemical vapor deposition, CVD). Alle drei Methoden gestatten sowohl die Erzeugung von SWCNTs als auch die von MWCNTs (Abb. 5).

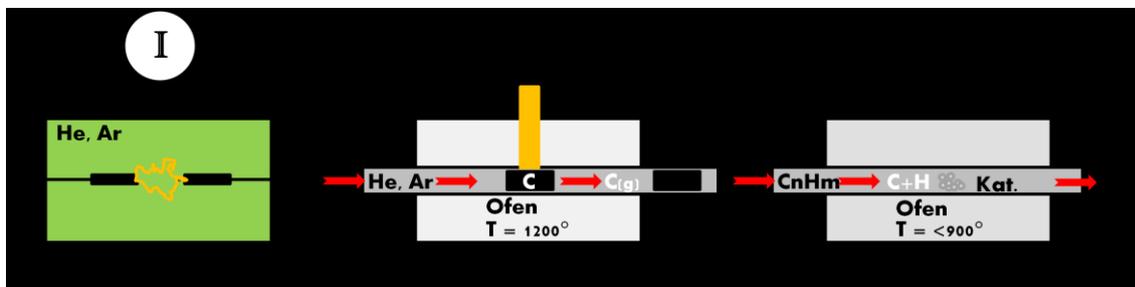


Abb. 5: Schematische Darstellung von drei CNT-Herstellungsverfahren: Die Bogenentladung, die Laserablation und die chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD).

Die Methode der Bogenentladung ist die gebräuchlichste und einfachste Methode zur Herstellung von CNTs. Kohlenstoffelektroden werden in einer Inertgasatmosphäre (He oder Ar) in einem Abstand von ungefähr 1 mm platziert. Wird bei einer Spannung von etwa 20 V ein Strom von 50-100 A angelegt, so entsteht zwischen den Elektroden ein Plasma. Diese Hochtemperaturentladung führt zur Auflösung der einen Elektroden und zur Ablagerung von Kohlenstoff Nanoröhren auf der Anderen. Wird eine der Elektroden mit verschiedenen Katalysatormetallen (Ni, Co, Fe oder Y) dotiert, so bilden sich bei der Bogenentladung überwiegend SWCNTs. Sind beide Elektroden sehr rein, so entstehen MWCNTs. Der große Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Länge der gebildeten Nanotubes mit bis zu 10 nm recht klein ist.

Bei der Laserablation wird in einem Ofen bei  $1200^\circ\text{C}$  eine mit Metallkatalysatoren (s.o.) dotierte Graphitprobe mit einem Laser zum Verdampfen gebracht. Die Graphitprobe wird mit einem kontinuierlichen Inertgasstrom umspült, so dass das entstehende Gas aus dem Ofen über einen Kühler geleitet wird. Auf diesem kondensiert zuerst der Kohlenstoff und bildet clusterähnliche Strukturen. Die Metalle kondensieren langsamer und lagern sich auf dem Kohlenstoff ab. Ausgehend von diesen Initiator-Kohlenstoff-Clustern bilden sich CNTs, die vom Kühler in den Raum ragen. Die so entstehenden SWCNTs liegen bündelweise vor. Im Vergleich zur Herstellung mittels

Bogenentladung sind sie kürzer und weniger rein. Dafür ist die Anzahl an Defekten recht gering. MWCNTs können mit sehr reinen Graphitproben ebenfalls hergestellt werden.

Die dritte Herstellungsmethode findet leicht verändert bereits in der Industrie Anwendung. Es handelt sich dabei um die chemische Gasphasen-Abscheidung. Diese Methode beruht darauf, dass gasförmige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methan, Kohlendioxid oder Acetylen, bei hohen Temperaturen (650-900°C) in reaktives Kohlenstoffgas „gecrackt“ werden. Der Kohlenstoff bindet an einem heterogenen Katalysatorgemisch (Fe, Co oder Ni) und lagert sich röhrenförmig an. Nach der Reaktion können die Nanotubes von der Katalysatoroberfläche „abgeerntet“ werden. Ob bei diesem Prozess vorzugsweise MWCNTs oder SWCNTs erhalten werden, hängt von der Kohlenstoffquelle, der Art des Metallkatalysators, der Anwesenheit von Additiven, sowie der Reaktionstemperatur ab. Ohne Katalysator entsteht ausschließlich amorpher Kohlenstoff. Ein Sonderfall der Gasphasen-Abscheidung ist der s.g. „HiPCO-Prozess“ (*high pressure carbon-monoxide*). Hierbei wird dem Synthesegas Eisen in Form von Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) zugegeben. Während der Synthese zersetzt sich das Pentacarbonyl und es entstehen Eisenpartikel im Nanometermaßstab, an denen sich die Kohlenstoffröhren bilden. Dieses Verfahren liefert CNTs mit der höchsten Reinheit.

Je nach Herstellungsmethode werden zwei unterschiedliche Wachstumsmechanismen diskutiert. Beide lassen sich in drei Stufen unterteilen und sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Beim s.g. „bottom-growth-Prozess“ bildet sich auf der Katalysatoroberfläche als Vorstufe des Wachstumsprozesses eine metastabile  $\text{C}_2$ -Schicht aus. Die Karbid-Schicht entsteht aus reaktivem Kohlenstoff bei hohen Temperaturen. Ausgehend davon setzt ein relativ schneller Prozess des Wachstums von stäbchenförmigen Kohlenstoffstrukturen ein. Dieser verläuft vom Metallpartikel ausgehend in den Raum, wobei das Metallteilchen über die ganze Wachstumsphase auf dem Trägermaterial bleibt. Anschließend aromatisieren diese Strukturen. Beim „tip-growth-Prozess“ entsteht zuerst ebenfalls eine Karbid-Schicht. Sind die Metallpartikel jedoch eher birnenförmig und nur mit der Spitze auf der Trägeroberfläche gebunden, so wird der Partikel durch den einsetzenden Wachstumsprozess von der Oberfläche gelöst und angehoben. Der Katalysator bleibt beim Wachstum an der Spitze der Röhre und verschließt diese. Katalysatorreste sind neben Fullerenen und amorphem Kohlenstoff die am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen bei der Synthese von CNTs. In Abb. 6 sind beide Prozesse schematisch dargestellt.

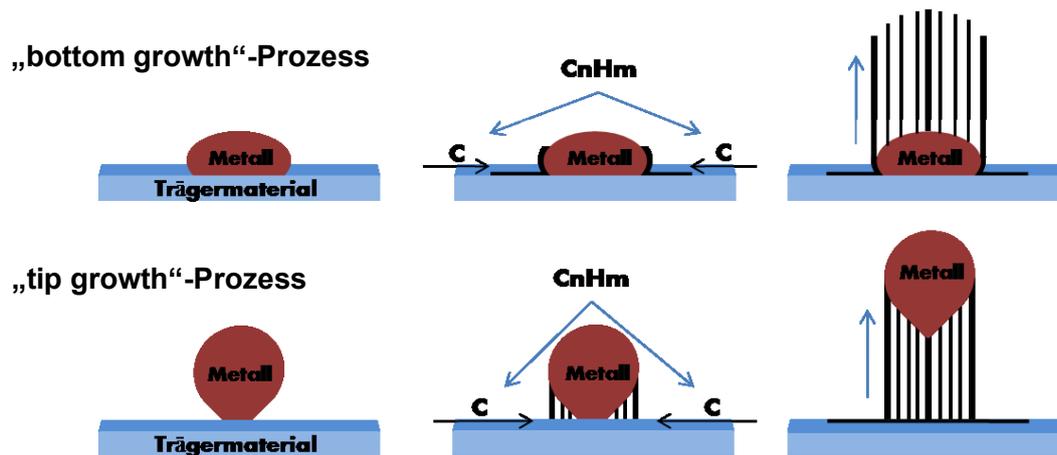


Abb. 6: Schematische Visualisierung von zwei möglichen CNTs Wachstumsmechanismen.  
Oben: „bottom growth“-Prozess, unten „tip growth“-Prozess.

Ausgehend von der Größe der Katalysatorpartikel werden SWCNTs bzw. MWCNTs gebildet. Beim Bogenentladungsprozess, bei dem kein Metall als Katalysator fungiert, geht man davon aus, dass  $C_2$ -Partikel als „Impfkristalle“ für den Wachstumsprozess dienen.

### 1.1.3 Eigenschaften

Recht schnell nach ihrer Entdeckung zeichnete sich ab, dass Kohlenstoff Nanoröhren außergewöhnliche Eigenschaften besitzen. Diese zum Teil aus theoretischen Berechnungen erhaltenen Werte inspirierten viele Wissenschaftler zu futuristischen Anwendungen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das „Nanotube-Seil“, das aufgrund seiner Festigkeit und Leichtigkeit zur Raumstation ISS gespannt werden könnte. Tatsächlich gibt es erste Versuche, solche Seile herzustellen.<sup>(16)</sup>

Die Eigenschaften von Nanotubes sind außergewöhnlich und von großem Interesse, weshalb die Forschung auf diesem Gebiet in der letzten Zeit stark zugenommen hat.

#### 1.1.3.1 Reaktivität

Die chemische Reaktivität von Kohlenstoff Nanoröhren lässt sich mit der einer Graphitschicht vergleichen. Die Krümmung der Benzolringe in der Röhre und die daraus resultierende schlechtere Überlappung der  $\pi$ -Orbitale führt zu einer Erhöhung der Reaktivität gegenüber Graphit.  $\pi$ -Elektronenorbitale überlappen umso schlechter, je größer die Krümmung der Kohlenstoffringe und je kleiner der resultierende Durchmesser der Röhre ist. Mit Abnahme des Röhrendurchmessers ergibt sich somit eine Erhöhung der Reaktivität. Der Reaktivitätsunterschied zwischen den Seitenwänden und den end caps lässt sich auf diese Weise erklären. Durch Behandlung der Nanotubes mit starken Oxidationsmitteln können die end caps vollständig geöffnet werden, während die Seitenwände nicht bzw. nur an Fehlstellen angegriffen werden.

### 1.1.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von Carbon Nanotubes hängt stark vom Durchmesser und der Chiralität ab. Diese verursachen unterschiedliche Bandstrukturen und -lücken. So sind nach theoretischen Voraussagen alle „armchair“-Nanoröhren metallische Leiter. Alle Röhren, für die  $n - m = 3k$  ( $k \in \mathbb{N}$ ) gilt, sind Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke. Alle übrigen Röhren sind ebenfalls halbleitend und besitzen eine Bandlücke, die umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser ist. Aufgrund der eindimensionalen elektronischen Struktur erfolgt der Elektronentransport in den metallischen SWCNTs in Längsrichtung stoßfrei. Dies führt zu einem hohen Stromtransport ohne signifikante Erwärmung des Leiters. Die geschätzte maximale Strombelastbarkeit beträgt  $10^9 \text{ Acm}^{-2}$ . Beim Übergang von Elektronen zwischen zwei benachbarten Nanotubes müssen jedoch entsprechende Barrieren überwunden werden, was zu Erwärmung führt.

### 1.1.3.3 Wärmeleitfähigkeit und thermische Stabilität

Wie Metalle leiten CNTs sehr gut Wärme. Phononen, also Gitterschwingungen, können recht schnell entlang der Achse übertragen werden und führen zu einer außerordentlich guten thermischen Leitfähigkeit. Verglichen mit einem Diamanten (ebenfalls geordnete Kohlenstoffstruktur), dem besten natürlich vorkommenden Wärmeleiter, der eine Wärmeleitfähigkeit von etwa  $3000 \text{ W(m} \cdot \text{K)}^{-1}$  aufweist, beträgt die theoretische Wärmeleitung von SWCNTs nahezu  $6000 \text{ W(m} \cdot \text{K)}^{-1}$ .<sup>(17)</sup> Gleichzeitig ist die thermische Stabilität, bei der sich die Nanoröhren anfangen zu zersetzen, mit etwa  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  an der Luft und bis zu  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum, sehr hoch.

### 1.1.3.4 Elektronenemission

Eine weitere Eigenschaft von Kohlenstoff Nanoröhren ist die Elektronenemission bei geringen Spannungen von 1-3V. Diese Eigenschaft findet bereits Anwendung. Die Prototypen neuartiger Flachbildschirme enthalten CNTs, die jedem „Pixel“ als eigene Elektronenquelle dienen.

### 1.1.3.5 Mechanische Eigenschaften

Für den Einbau in Kunststoffen spielen die oben genannten Eigenschaften meist eine untergeordnete Rolle. Hierbei kommt es mehr auf die mechanischen Eigenschaften an. CNTs lassen sich aufgrund ihrer Länge leicht verbiegen. Gleichzeitig ist ihre Struktur dermaßen stabil, dass sie bis zu einem sehr großen Winkel verformbar sind und anschließend in ihre Ausgangsform zurückkehren, ohne dabei Schaden zu nehmen.<sup>(18)</sup> Mit einem Zugmodul von bis zu  $1 \text{ TPa}$ ,<sup>(19)</sup> sowie einer Zugfestigkeit von  $150 - 180 \text{ GPa}$ <sup>(20)</sup> und einer Dichte von  $1,3 - 1,4 \text{ gm}^{-3}$ <sup>(21)</sup> besitzen Kohlenstoff Nanoröhren rein rechnerisch ein um ca. 135-mal höheres Verhältnis von Zugfestigkeit zu Dichte als Stahl. Diese Eigenschaften machen CNTs besonders interessant für Anwendungen in Komposit-Materialien, da sie dem umgebenden Material mechanische Steifheit und Festigkeit verleihen.<sup>(22)</sup>

In der Realität weisen CNTs keine perfekten wabenartigen Röhrenstrukturen auf, sondern enthalten Defektstrukturen (Abb. 3). Diese Defekte haben großen Einfluss. Je nach Herstellung, Homogenität und Reinheitsgrad liegen fast alle Eigenschaften unter den theoretischen Werten. Eine nicht unwesentliche Eigenschaft der Carbon Nanotubes, die deren Verarbeitung in großem Maße behindert, ist deren Unlöslichkeit in allen handelsüblichen Lösemitteln. Diese ist in den hohen zwischenmolekularen Kräften begründet und führt zur Agglomeration. Trotzdem sind die Eigenschaften von CNTs beeindruckend, so dass die Nachfrage nach kommerziell erhältlichen CNTs von Jahr zu Jahr zunimmt.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Carbon Nanotubes handelt es sich um MWCNTs, die nach einem auf dem CVD-Prozess basierenden Verfahren hergestellt worden sind. Durch dieses Verfahren entstehen MWCNT-Agglomerate hoher Reinheit, d.h. mit niedrigem Restkatalysatorgehalt und sehr geringem freiem amorphen Kohlenstoffanteil. Die genauen Syntheseparameter sind unbekannt, da die Kohlestoff Nanoröhren im Rahmen einer Kooperation von BAYER Material Science zu Verfügung gestellt worden sind. Bayer vertreibt dieses Produkt selbst unter dem Handelsnamen Baytubes<sup>®</sup>. Die wichtigsten Produktspezifikationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Produktspezifikationen der in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoff Nanoröhren (Baytubes<sup>®</sup>)

EIGENSCHAFT	WERT	MESSMETHODE
Kohlenstoff-Reinheit	> 95 %	Elementaranalyse
Freier amorpher Kohlenstoff	nicht messbar	TEM
Anzahl der Röhren im MWCNT	3-15	TEM
Außendurchmesser	5-20 nm	TEM
Innendurchmesser der kleinsten Röhren	4 nm	TEM
Länge	1-10 $\mu$ m	SEM
Schüttdichte	140-160 kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 60
Agglomeratgröße	0,1-1 mm	PSD

## 1.2 Chemie mit Carbon Nanotubes

Aufgrund des ähnlichen molekularen Aufbaus ist die Chemie von CNTs eng mit der von Fullerenen verknüpft. Durch die geringe Löslichkeit haben Kohlenstoff Nanoröhren jedoch meist eine deutlich andere Reaktionsführung, wenngleich oft ähnliche Produkte entstehen. Die chemische Funktionalisierung bzw. Derivatisierung ist nur dann sinnvoll, wenn die Verträglichkeit der CNTs mit einer Matrix hergestellt oder verbessert werden soll. Man unterscheidet zwischen Seitenwandfunktionalisierung, Defektgruppenchemie und nichtkovalenter Funktionalisierung.

### 1.2.1 Seitenwandfunktionalisierung

Wie bereits erwähnt, hängt die Reaktivität der Kohlenstoff Nanoröhren von der Krümmung der Seitenwände ab (Abschnitt 1.1.3.1). Eine Erhöhung der Krümmung führt zu einer größeren „Pyramidalisierung“ der  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome und somit zu einer geringeren Überlappung der Orbitale. Dies hat zur Folge, dass die C-C-Bindungen leichter angegriffen werden können. Aufgrund der geringeren Krümmung sind CNTs weniger reaktiv als Fullerene, deshalb muss meist in großem Überschuss und mit sehr reaktiven Addukten gearbeitet werden. Die aromatische Struktur eines oder mehrerer Kohlenstoffsechsringe wird bei der Addition ganz oder teilweise zerstört. Die so entstehenden  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome weisen eine Bindungsstelle mehr auf, an der die neue Gruppierung angebunden wird (Abb. 7). Je nach Funktionalisierungsgrad ändern sich dadurch die Eigenschaften der modifizierten Röhren beträchtlich. So sind z.B. Röhren, die oberhalb von 250°C fluoriert worden sind, Isolatoren. Die Fluorierung lässt sich leicht anhand der C-F-Valenzschwingung im IR-Spektrum nachweisen und ist bereits ausführlich an Graphit beschrieben worden.<sup>(23)</sup> Fluorierte SWCNTs lassen sich nach Ultraschallbehandlung in Alkoholen lösen und werden dadurch nasschemischen Synthesen zugänglich. Durch Behandlung mit Alkyllithium oder mit Grignard-Verbindungen können die Fluoratome substituiert werden.<sup>(24)</sup> Die mit längeren Alkylgruppen modifizierten SWCNTs können einfach in Chloroform gelöst werden.

Die thermische Zersetzung von Alkylazidoformiaten (als Nitrenvorstufe) unter  $N_2$ -Freisetzung führt zu Aziridin derivatisierten CNTs, wie A. Hirsch und Mitarbeiter zeigen konnten.<sup>(25)</sup> Die modifizierten SWCNTs lösen sich unter Bildung schwarzer Tinten in DMSO. Carben-[2+1]-Cycloadditionen mit Kohlenstoff Nanoröhren wurden zuerst von der Gruppe um Haddon beschrieben. Die *in situ* aus Chloroform und Natriumhydroxid erzeugten Carbene addieren unter Bildung von Cyclopropanringen.<sup>(26-28)</sup> Carbene, wie das Dipyridoimidazoliumyliden, das z.B. durch Deprotonierung von Dipyridoimidazolium erzeugt werden kann, reagieren nicht unter Cyclopropanierung.<sup>(29)</sup>

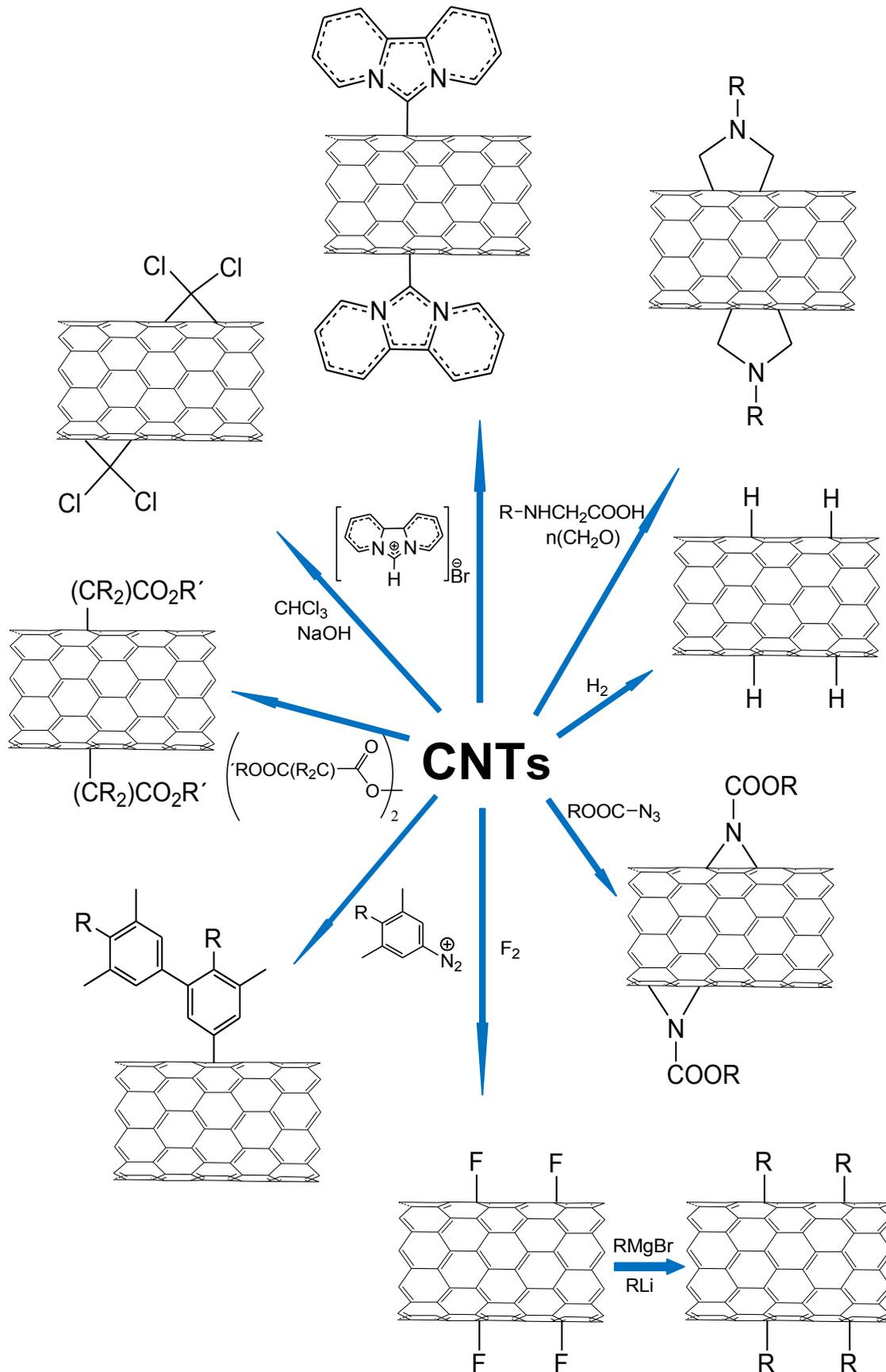


Abb. 7: Schematische Darstellung der wichtigsten Seitenwandfunktionalisierungsreaktionen

Aufgrund ihrer hohen Nucleophilie erfolgt eine Additionsreaktion. Jedes Addukt ist nur über eine kovalente Bindung gebunden. Pro Addukt wird dabei eine negative Ladung auf die Röhre übertragen. Diese Aufladung führt zur gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Röhren untereinander und hat eine hohe Löslichkeit zur Folge (Abb. 7).<sup>(25)</sup> Ähnlich funktioniert die Umsetzung mit Azomethinyliden. Über eine 1,3-dipolare Cycloaddition entstehen Pyrrolidin substituierte CNTs mit einem dermaßen hohen Funktionalisierungsgrad, dass SWCNTs beispielsweise in organischen Lösemitteln gelöst werden können.<sup>(30,31)</sup> Neben der Carben- und Nitren-Chemie sind noch weitere Reaktionen an Nanotube-Seitenwänden bekannt. Zu diesen, über radikalische Zwischenstufen verlaufenden Reaktionen, gehören die Hydrierung über die Birch-Reduktion,<sup>(32)</sup> die elektrochemische Arylierung mit Diazoniumsalzen<sup>(33,34)</sup> und die thermische Zersetzung von Radikalinitiatoren (Abb. 7).<sup>(35-38)</sup>

### 1.2.2 Defektgruppenchemie

Wie in Abschnitt 1.1.2 bereits erwähnt, weisen CNTs ausgehend von der Herstellungsart mehr oder weniger Defektstellen in der aromatischen Struktur auf. Je nach Reinigungsmethode kann es sein, dass weitere Defekte hinzukommen. Analysen ergaben, dass sich etwa 5% aller C-Atome in einer Röhre an Defektstellen befinden.<sup>(39,40)</sup> Alle  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffe, sowohl die an Defektstellen, als auch die an Röhrenenden, lassen sich durch Behandlung mit geeigneten Oxidationsmitteln (z.B.  $HNO_3$  und/oder  $H_2SO_4$ ) zu Carbonsäuren umsetzen. Nach Aktivierung mit Thionylchlorid ( $SOCl_2$ ) oder Oxalylchlorid ( $C_2O_2Cl_2$ ) lassen sich Ester oder Amide herstellen. Haddon et al. konnten zeigen, dass amidisch gebundene Kohlenwasserstoffketten zur Verbesserung der Löslichkeit von einwandigen Kohlenstoff Nanoröhren führen.<sup>(41)</sup> Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass amidisch gebundenes 4-Alkylanilin ebenfalls zu löslichen Produkten führt, wobei die Länge der Alkylkette für den Lösungsvorgang entscheidend ist.<sup>(42)</sup> D. E. Resasco und Mitarbeiter erreichten ein ähnliches Ergebnis in Wasser durch Derivatisierung mit Glucosaminen (Abb. 8).<sup>(43)</sup> Lösliche Produkte entstehen auch, wenn lange Alkylketten über Ester angebunden werden. Mit Alkylestern modifizierte Kohlenstoff Nanoröhren zeigen unter Beleuchtung aufgrund von Ladungstrennung messbare Photoströme.<sup>(44-46)</sup> In Abb. 8 sind mögliche Reaktionswege der Defektgruppenchemie schematisch dargestellt:

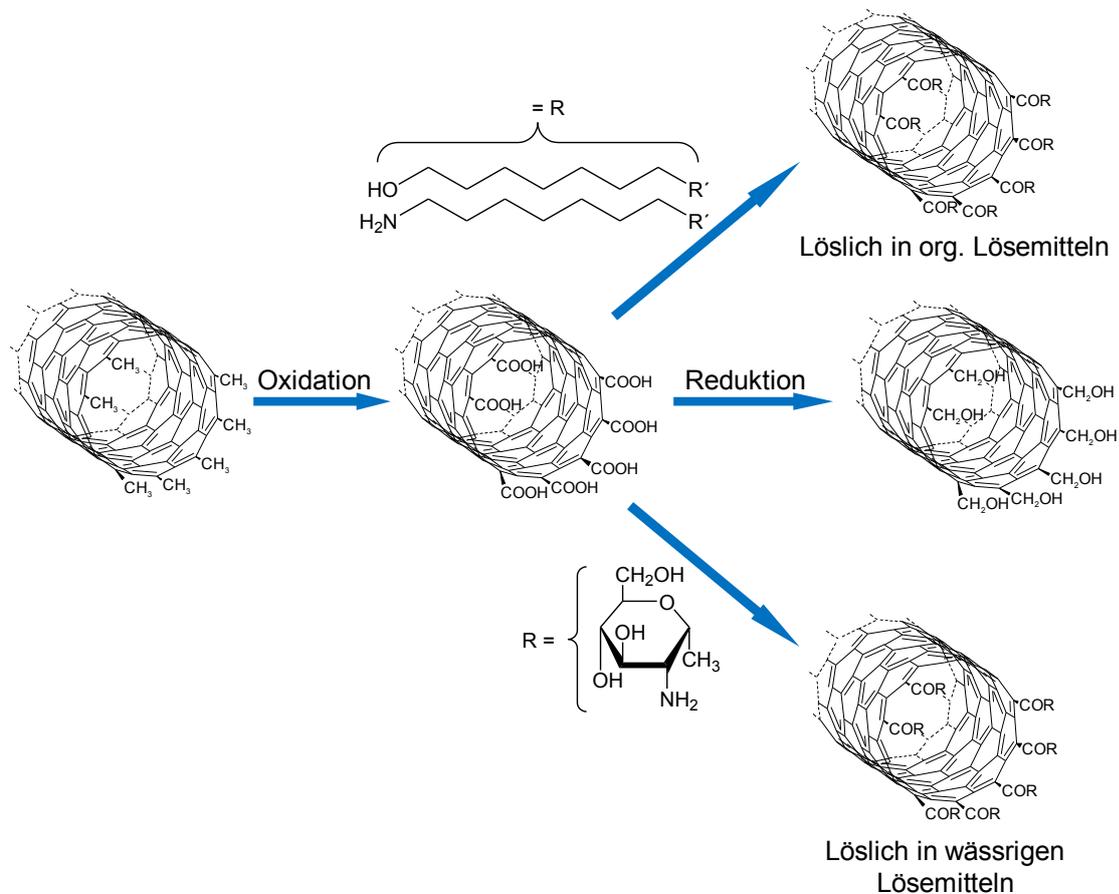


Abb. 8: Schematische Darstellung bekannter Reaktionen der Defektgruppenchemie

CNTs können aber nicht nur über Ester bzw. Amide modifiziert werden. Durch Reduktion der Carbonylgruppen der Ausgangsverbindung erschließt sich das Gebiet der OH-Gruppen Chemie. Da dieser Weg in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung gekommen ist, wird auf eine ausführliche Darstellung dieser Modifizierungsmöglichkeit verzichtet.

### 1.2.3 Nichtkovalente Funktionalisierung

Schon früh hat sich gezeigt, dass CNTs bei Zugabe von oberflächenaktiven Reagenzien, wie Natriumdodecylsulfat oder Benzylalkoniumchlorid, in die wässrige Phase gebracht werden können. Die Nanoröhren werden dabei in die hydrophoben Hohlräume von Micellen eingelagert und können so in der wässrigen Phase suspendiert werden. Andere Möglichkeiten CNTs zu funktionalisieren ergeben sich in Gegenwart von Reagenzien, die aromatische Gruppierungen enthalten (Abb. 9). Aufgrund der sich ausbildenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit der aromatischen Seitenwand der NTs konnte 1-Pyrenbutansäuresuccinimidester irreversibel an SWCNTs gebunden werden.<sup>(47)</sup> Die Substitution der Succinimidylgruppierung durch die Aminogruppe von Proteinen kann zur Immobilisierung von Biopolymeren auf den Röhren führen. Obwohl bis heute eine

schädliche Wirkung von CNTs auf den menschlichen Körper nicht nachgewiesen werden konnte<sup>(48)</sup>, ist beim gezielten Einführen der Röhren in den menschlichen Körper, z.B. zwecks Krebsbehandlung<sup>(49-51)</sup>, ein gewisser Abstoßungseffekt zu erwarten. Durch Maskierung mit körpereigenen Proteinen kann dieser eventuell unterdrückt oder gemindert werden. Die auf demselben Prinzip basierende Anbindung von Cyclodextrinen an die Oberflächen von Nanoröhren führt zur Bildung von Hydrogelen.<sup>(52)</sup>

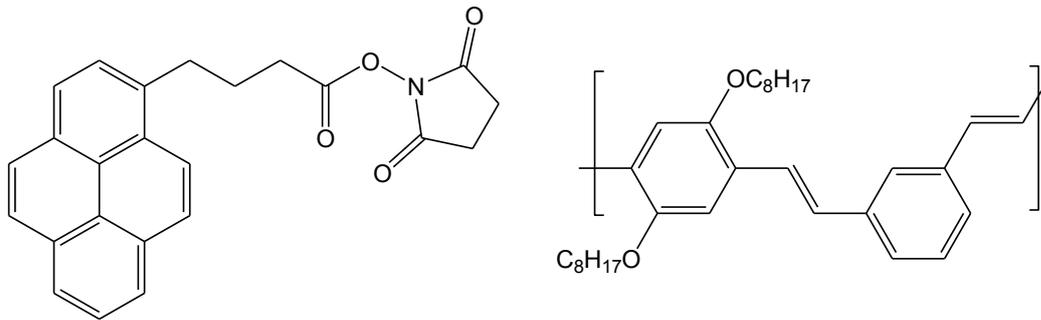


Abb. 9: Strukturformeln von 1-Pyrenbutansäuresuccinimidylester (links) und Poly(*m*-phenylenvinylene-*co*-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenvinylene) (rechts)

Auch Polymere können auf diese Weise an die Oberfläche von CNTs angebunden werden. Suspensionen aus Poly(*m*-phenylenvinylene-*co*-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenvinylene) (Abb. 9) erweisen sich in organischen Lösemitteln als überaus stabil, wobei die Röhren durch Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen regelrecht vom Polymer umwickelt werden. Diese supramolekularen Verbindungen unterscheiden sich bezüglich der Einzelkomponenten erheblich in ihren Eigenschaften. Die Leitfähigkeit der Polymer/CNT-Komplexe liegt bis zu achtmal höher als die der reinen Polymere, ohne dass die Lumineszenzeigenschaften des Polymers verloren gehen.<sup>(53,54)</sup> Polymere mit polaren Seitengruppen, wie Polyvinylpyrrolidon oder Polystyrolsulfonat, können durch Umhüllung von Carbon Nanotubes stabile Suspensionen in Wasser bilden. Die treibende Kraft für die Komplexbildung ist vermutlich die Abschirmung der ungünstigen Wechselwirkung zwischen der hydrophoben Röhrenoberfläche und Wasser.

Die Modifizierung von Carbon Nanotubes ist über die Defektgruppenchemie deutlich einfacher zu realisieren als über die Seitenwandfunktionalisierung. Die Agentien müssen nicht in großem Überschuss eingesetzt werden und sind deutlich weniger reaktiv bzw. gefährlich. Aus diesem Grund und im Hinblick auf die Kooperation mit einem Industriepartner (Bayer Material Science) wurde in dieser Arbeit das Prinzip der Defektgruppenchemie bevorzugt.

### 1.3 Carbon Nanotubes in Polymermaterialien

Der ungeheure Innovationsdruck in der Kunststoffindustrie führt nicht nur dazu, dass zunehmend neue Monomere synthetisiert und polymerisiert werden, sondern auch dazu, dass Eigenschaften von bekannten Polymeren mit Additiven eingestellt bzw. verbessert werden. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften (s. Abschnitt 1.1.3) sind Carbon Nanotubes für die Anwendung in polymeren Matrices von besonderem Interesse. Die zwei größten Probleme bei der Einarbeitung von CNTs in Polymere sind deren schlechte Löslichkeit und die überaus große Affinität zur Ausbildung von Agglomeraten. Es müssen also Wege und Möglichkeiten gefunden werden, Kohlenstoff Nanoröhren dermaßen in eine Polymermatrix einzubringen, dass eine ausreichend gute Vermischung stattfindet und diese so fein wie möglich verteilt vorliegen. Nach Möglichkeit sollten die Röhren einzeln und vollständig vom umgebenden Medium (z.B. Polymer) umschlossen sein. Denn nur so kann eine deutliche Verbesserung der Polymereigenschaften erzielt werden.

#### 1.3.1 CNT/Polymer Komposite

Polymer/Nanotube-Komposite wird großes Potential zugeschrieben, die den Weltmarkt beherrschenden Komposite abzulösen. Deshalb werden solche Komposite inzwischen sehr intensiv erforscht. Verschiedene Gruppen konnten zeigen, wie man durch mechanische Behandlung CNTs in Epoxid-Harze einarbeiten kann. Diese MWCNT/Epoxid-Harz-Systeme weisen deutlich höhere Kompressions- und Zug-Module gegenüber nicht verstärkten Epoxid-Harz-Systemen auf. Dies ist darin begründet, dass die hoch flexiblen und elastischen MWCNTs unter Belastung eine hohe Kraftabsorption aufweisen, die das Polymer entlasten.<sup>(55)</sup> In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei einer Zugabe von nur 1 Gew.% CNTs, die thermische Leitfähigkeit dieser Epoxid/CNT-Harze um bis zu 125 % zunimmt.<sup>(56)</sup> Selbst elektrische Leitfähigkeit konnte nach Zugabe von Nanotubes nachgewiesen werden.<sup>(57)</sup>

Auch mit Acrylaten ergeben sich Komposite mit interessanten Eigenschaften. In Polymethylmethacrylat (PMMA) eingearbeitete Nanotubes verleihen dem Material verbesserte mechanische Eigenschaften und zeigen elektrische Leitfähigkeit.<sup>(58)</sup> Copolymere aus Methylmethacrylat und Pyren-haltigen Acrylaten haften durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen besonders gut auf der Oberfläche von Nanotubes. Diese mit Polymer behafteten Röhren können leicht in organischen Lösemitteln suspendiert und thermogravimetrisch untersucht werden.<sup>(59)</sup> Sabba et al. zeigten die Möglichkeit auf, Nanotubes sehr fein in PMMA-Kompositen zu verteilen. Dazu behandelten sie SWCNTs vor der Einarbeitung in die Polymer-Matrix mit einer wässrigen Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung. Das Hydroxylamin-Kation adsorbiert wegen seiner hohen Affinität zu elektronenreichen Spezies auf der Nanotube-Oberfläche und induziert Oberflächenladungen. Diese wirken den Bindungskräften zwischen den

Röhren entgegen. So hergestellte SWCNT/PMMA-Komposite weisen eine bis zu sieben Mal größere Bruchkraft auf, als herkömmlich hergestellte Komposite. <sup>(60)</sup>

In industriellen Massenpolymeren wie Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), lassen sich CNTs ebenfalls einarbeiten. CNT/Polystyrol-Komposite können einfach durch Zugabe der Nanotubes in die Polymerschmelze erhalten werden. Auch hier konnte eine Zunahme der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften beobachtet werden. <sup>(61-63)</sup> Barraza et al. haben Kohlenstoff Nanoröhren in Polystyrol einbringen können, indem sie eine Nanotube-Styrol-Suspension herstellten und diese unter Emulsionspolymerisationsbedingungen zur Reaktion brachten. Auf diese Weise hergestellte Nanotube/Styrol-Komposite zeigen gegenüber unmodifiziertem Polystyrol eine Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $10^{14} \Omega\text{m}$  auf  $10^4 \Omega\text{m}$ . <sup>(64)</sup>

Ein weiteres thermoplastisches Polymer, in welches Nanoröhren eingearbeitet worden sind, ist Polypropylen. Hierbei konnte nicht nur der bekannte Anstieg der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden, sondern auch, dass CNTs die Entzündungstemperatur des Polymers senken und somit entzündungshemmend wirken. <sup>(65)</sup>

Neben den oben beschriebenen Versuchen wurden Kohlenstoff Nanoröhren, als Additive in viele weitere Polymermatrices eingearbeitet. Darunter fallen konjugierte Polymere, wie Poly(phenylvinyl) (PPV) und Poly(phenylacetylen) (PPA), die strukturbedingt zur Umhüllung von Nanoröhren neigen (s. Abschnitt 1.2.3 und Abb. 9). <sup>(66-68)</sup> Polycarbonate, Polyamide, radikalisch hergestellte Polymere wie Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylnitril (PAN), sowie Polyester sind ebenfalls ausgiebig auf Compoundierung mit Nanotubes untersucht worden.

Alle diese bisher durchgeführten Untersuchungen haben eines gemeinsam. Die als Additive eingesetzten SWCNTs bzw. MWCNTs liegen als physikalische Mischung neben der Polymermatrix vor.

### 1.3.2 CNTs mit kovalent gebunden Polymeren

Deutlich weniger Untersuchungen befassen sich mit Polymeren, die kovalent an CNTs angebunden sind. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der eingeschränkten Analytik zu suchen. Durch Modifizierung von CNT-Oberflächen wird immer deutlich mehr als eine reaktive Gruppe eingeführt. Dies hat zur Folge, dass modifizierte CNTs multifunktionell vorliegen. Multifunktionelle Reagenzien neigen dazu, Polymere leicht zu vernetzen und dadurch unlöslich zu machen. Diese lassen sich nur noch schwer charakterisieren. Trotzdem haben diverse Gruppen die kovalente Anbindung von Polymeren an die Oberflächen von CNTs untersucht. Bevor eine Polymeranbindung überhaupt stattfinden kann, werden die Nanoröhren mit starken Oxidationsmittel behandelt. Dies dient zunächst der Oxidation aller  $\text{sp}^3$ -hybridisierten

Defektkohlenstoffatome zu Carbonsäuren, aber auch der Aufreinigung. Eventuell vorhandene Katalysatorreste können auf diese Weise gelöst und abgetrennt werden. Jin et al. konnten zum ersten Mal die kovalente Anbindung von Polyethylenoxid (PEO) an Säurechlorid aktivierten oxidierten Nanotubes nachweisen.<sup>(69)</sup> Amin-terminiertes PEO kann durch Amidierung über das Säurechlorid mittels Carbodiimid-aktivierter Kupplung und durch thermische, AH-Salz ähnliche Umsetzung an Nanotubes angebunden werden. Mit PEG modifizierte SWCNTs weisen eine begrenzte Löslichkeit in THF auf, sind jedoch relativ gut in Chloroform löslich.

Polystyrol lässt sich ebenfalls an Säurechlorid aktivierte Nanotubes anbinden. Als Copolymer mit Hydroxylgruppen-haltigen Comonomeren oder Aminogruppen-haltigen Comonomeren verfügt dieses über Bindungsstellen, die das Polymer über Ester- bzw. Amidgruppen an die Nanoröhren bindet (Abb. 10).<sup>(70,71)</sup> Derartige kovalente Polymer/Nanotube-Komposite sind in den gängigen Lösemitteln löslich und deshalb deutlich leichter zu charakterisieren.<sup>(71)</sup>

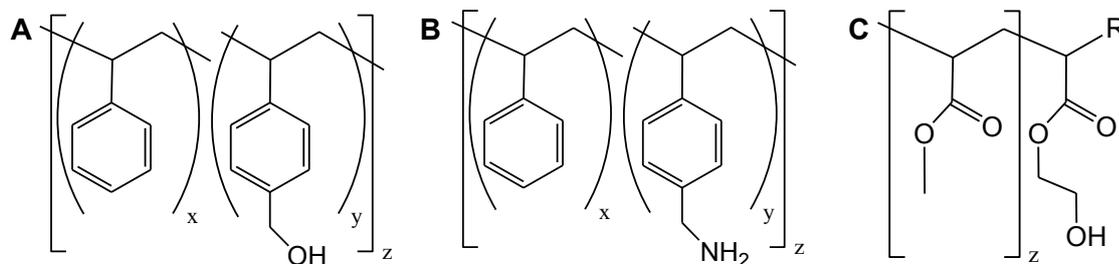


Abb. 10: Auswahl an Polymeren, die über Defektgruppenchemie an CNTs angebunden werden können. A: Styrol-co-(4-hydroxymethylstyrol), B: Styrol-co-(4-aminomethylstyrol), C: Mit (2-Hydroxyethyl)methacrylat terminiertes PMMA.

Qin et al. konnten ATRP-Initiatoren an die Oberflächen von CNTs anbinden und untersuchten daran die Polymerisation von Styrol. Durch TEM-Aufnahmen konnten sie nachweisen, dass CNT-Bündel in einzelne Nanotubes zerfallen.<sup>(72)</sup> Über die gleiche Methode konnte die Gruppe auch n-Butylmethacrylat an die Oberfläche von Kohlenstoff Nanoröhren aufbringen.<sup>(73)</sup> OH-Gruppen enthaltende Methacrylate lassen sich durch Aktivierung der Carboxylgruppen an die Enden der Röhren anbinden (Abb. 10).<sup>(74)</sup> Die *in situ* Polymerisation von MWCNTs in Methylmethacrylat führt nach Castano et al. ebenfalls zu kovalent gebundenem PMMA.<sup>(75)</sup> Diese Komposite weisen bei Zugabe von nur 1 Gew.% Nanotubes eine deutlich höhere Zugfestigkeit auf als PMMA Proben ohne Additive.<sup>(75)</sup> Alle durch diese Methoden hergestellten PMMA/SWNT-Komposite sind in einer Vielzahl von Lösemitteln löslich, oder bilden stabile Suspensionen.

## 2 Zielsetzung und Motivation

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es eine einfache und kostengünstige Methode zu entwickeln, um Multi Wall Carbon Nanotubes (Baytubes<sup>®</sup>) kovalent in eine Polymermatrix einzubinden. Die Schwerpunkte lagen dabei auf der Modifizierung der Nanoröhren und auf deren kovalenten Anbindung.

Um den Einbau in Polymere zu ermöglichen sollten Nanotube-Agglomerate vorab vollständig zerstört werden. Die NTs sollten möglichst in einzelne Moleküle (Nanoröhren) aufgetrennt werden, um so deren Verteilung in Polymersystemen zu verbessern. Untersuchungen sollten zeigen, inwieweit dies durch Behandlung mit einem Ultraschallstab möglich ist und wie sich verschiedene Parameter, wie Konzentration oder Lösemittel, auf die Bildung von Suspensionen auswirken.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte der Einbau der Carbonsäuregruppen-haltigen Nanoröhren in Polyesterharze, anhand von vergleichenden Messungen der mechanischen Eigenschaften von Probenkörpern mit und ohne NTs nachgewiesen werden. Desweiteren sollte der kovalente Einbau in Poly( $\epsilon$ -caprolacton) untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollte untersucht werden, welchen Effekt der Einsatz der Mikrowellentechnologie auf die Anbindung des Polyesters an die NTs aufweist.

Um zu zeigen, dass NTs auch in Massenpolymere eingebaut werden können, sollten Untersuchungen über die Copolymerisation von CNTs mit Styrol oder Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt werden. Die Modifizierung der NTs sollte mit Substraten, die radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen, erfolgen.

Im abschließenden Teil der Arbeit sollte die geringe Dispergierbarkeit von NTs in Wasser verbessert werden. Durch die kovalente Anbindung von Cyclodextrinen (CD) sollte aufgrund von Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit einem wasserlöslichen Polymer, die Löslichkeit und die Anwendbarkeit der Nanoröhren gesteigert werden.



### 3 Allgemeiner Teil

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, besteht ein großes Problem bei der Arbeit mit Carbon Nanotubes (CNTs) darin, deren Agglomerate aufzubrechen. Dies hat zur Folge, dass die NTs aus Lösemitteln phasenseparieren. Zwar gibt es sehr viele Untersuchungen, die darauf hinzielen NTs zu separieren und somit quasi in Lösung zu bringen, doch handelt es sich dabei meist um einwandige, kurze Röhren mit einem großen Funktionalisierungsgrad. Mit CNTs lassen sich stabile Suspensionen deutlich schwieriger hergestellt, was vor allem in ihrer Struktur begründet ist (vgl. Abschnitt 1.1.1). Überaus hohe Oberflächen-Wechselwirkungen lassen jeden Versuch NTs zu solvatisieren, und somit in Lösung zu bringen, scheitern.

Der „technische HiPCO-Prozess“, von Bayer Material Science für die Herstellung von NTs im Tonnen-Maßstab weiterentwickelt, liefert zwar ein recht reines Produkt (95 % Kohlenstoffgehalt), die entstehende Struktur der CNTs kann jedoch nicht ausreichend gut kontrolliert werden. Es bilden sich CNTs unterschiedlicher Röhrendurchmesser, Wandanzahl und Länge, die vom Nanometerbereich bis hin zu 10 µm reichen (s. Tabelle 1). Daneben spielen die Defektstrukturen (vgl. Abschnitt 1.1.1), die Y- und T-verzweigte CNTs entstehen lassen, ebenfalls eine große Rolle. Alle diese Fehler sorgen dafür, dass sich Agglomerate mit starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen bilden können. Die zwischenmolekularen Anziehungskräfte können so groß sein, dass die entstehenden Agglomerate nur durch hohe mechanische Einwirkung aufgespalten werden können. In Transmissions-Elektronen-Mikroskopischen (TEM) Aufnahmen ist gezeigt, wie die Agglomerate der industriell hergestellten Baytubes<sup>®</sup> aufgebaut sind (Abb. 11).

Zu erkennen ist die verwobene Struktur der Röhren, welche zu ungeordneten Knäulen zusammengerollt sind. Der Aufbau der NTs ist dabei keineswegs gerade, wie theoretisch angenommen. Vielmehr nehmen die Nanotubes jeden nur möglichen Verlauf an. Auch Knicke in den Außenwänden sind zu beobachten, die durch die Honigwabenstruktur kaum zu erklären sind. Solche Strukturen entstehen durch Defekte im Gitteraufbau und kommen deutlich öfter vor, als angenommen. Man erkennt ebenfalls, dass die Röhren im Vergleich zu ihrem Durchmesser extrem lang sind und zu Recht als eindimensionale Moleküle angesehen werden können.

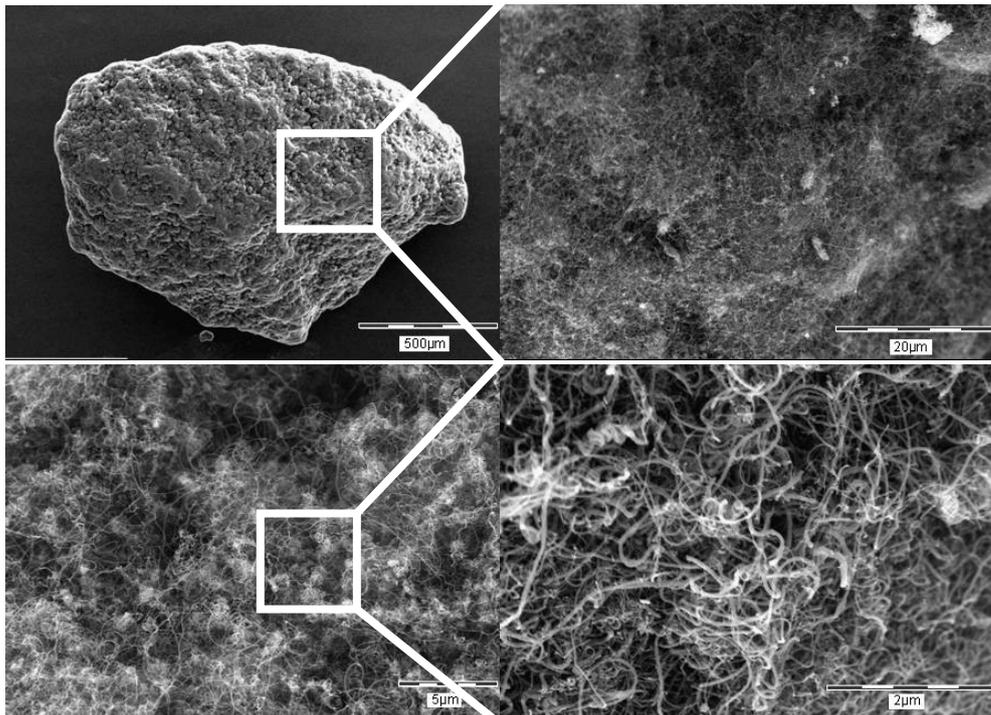


Abb. 11: TEM Aufnahmen von Baytubes-Agglomeraten bestehend aus MWCNTs (Baytubes<sup>®</sup> C 150 P)

### 3.1 CNTs in Lösemitteln

Um CNT-Agglomerate zerkleinern und somit die Windungen der Röhren voneinander zu lösen bzw. zerstören zu können, wird in der Literatur die Anwendung von Ultraschall beschrieben.

#### 3.1.1 Die physikalische Wirkung von Ultraschall

Als Ultraschall werden Schallwellen bezeichnet, die oberhalb des menschlichen Hörvermögens angesiedelt sind. Der Frequenzbereich liegt etwa zwischen 20 kHz und 1 GHz. Das Ultraschallspektrum wird, den Eigenschaften und Anwendungen entsprechend, noch einmal unterteilt: Ultraschall im Frequenzbereich von 20 kHz bis 100 kHz wird als Hyperschall bzw. Leistungsschall bezeichnet und findet meist physikalisch-technische Anwendungen. Im Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 GHz spricht man von Hochfrequenzschall.

Durch Leistungs- und Hochfrequenzultraschall kommt es in Flüssigkeiten zu Kavitationsvorgängen mit unterschiedlichen Folgeerscheinungen. Darauf beruhen die physikalischen und chemischen Wirkungen des Ultraschalls, die dafür verantwortlich sind, dass Reaktionen stattfinden und Agglomerate zerstört werden können.

In flüssigen Medien breitet sich Ultraschall als longitudinale Kompressionswelle mit *Schallgeschwindigkeit* aus. Die Ausbreitung der Schallwelle im fluiden Medium hat zur Folge, dass sich das Fluid in einem Volumenelement abwechselnd sowohl verdichtet als auch verdünnt. Kompressions- und Expansionsphasen wechseln sich im Takt der Frequenz ab. Die Verdichtung bzw. Verdünnung des Mediums resultiert in einer ständigen Änderung des Drucks in einem Volumenelement und wird als *Schallwechseldruck*  $\tilde{p}$  bezeichnet. Der Schallwechseldruck wirkt der Oberflächenspannung und dem hydrostatischen Druck entgegen. Kommt es in einem Volumenelement zu einem Druckanstieg, der größer ist als die Summe aus hydrostatischem Druck ( $p_{\text{Hydrostatisch}}$ ) und Oberflächenspannung ( $p_{\text{Oberfläche}}$ ), so reißt die Flüssigkeit förmlich auf (3.1).

$$|\tilde{p}| \geq |p_{\text{Hydrostatisch}} + p_{\text{Oberfläche}}| \quad (3.1)$$

Es kommt zur Bildung von mikroskopisch kleinen Keimbläschen, den sog. Kavitationsblasen, die im Moment ihrer Entstehung noch luftleer sind ( $p_{\text{Innen}} = 0$ ). Dieser Vorgang wird als Nukleation bezeichnet und findet bevorzugt an mechanisch schwachen Stellen, so z.B. an Phasengrenzen (Flüssigkeit/Gefäßwand) oder an unvollständig benetzten Schwebstoffpartikeln in der Flüssigkeit statt. Siedegase der umgebenden Flüssigkeit und darin gelöste Gase fangen augenblicklich an über die Bläschenwand in den luftleeren Raum überzugehen und diesen zu füllen. Während der Expansionsphase ist die Blasenoberfläche, über die der Gasaustausch stattfindet, größer als in der Kompressionsphase. Somit ist der Gasaustausch in der Druckphase gehemmt und das Wachstum findet zyklisch in den Unterdruckphasen statt (Abb. 12).

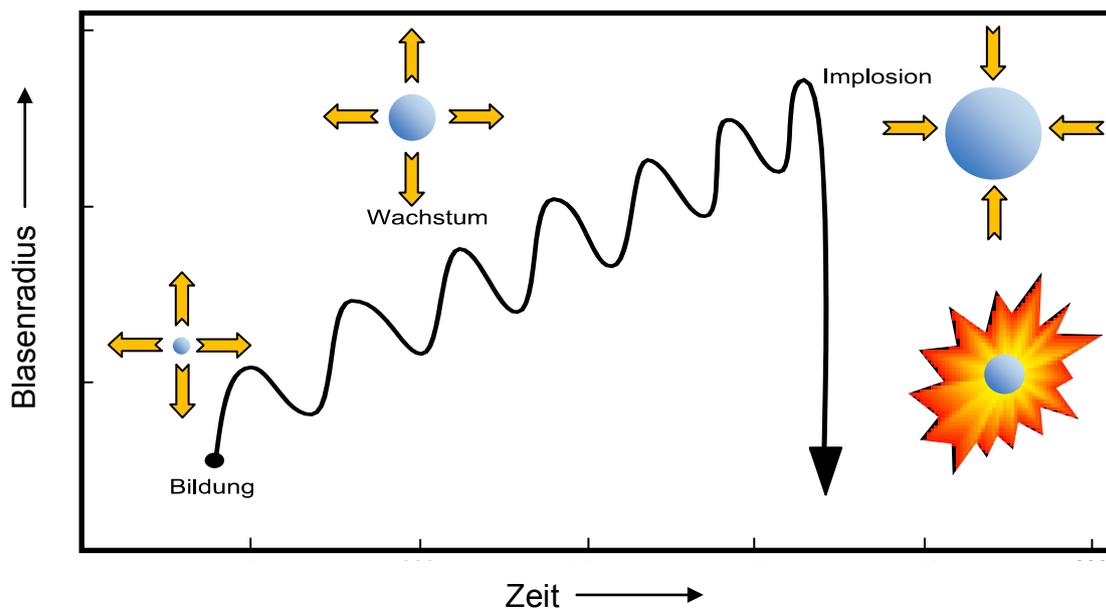


Abb. 12: Periodisches Kavitationsblasenwachstum von der Bildung (Nukleation) bis zur Implosion

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie sich solche Blasen in der Folgezeit verhalten können. Wird der Druck in einer der nachfolgenden Überdruckphasen größer als der Innendruck innerhalb der Blase, so implodieren sie mehr oder weniger heftig. Es können sich Keime bilden, die in der nachfolgenden Periode als Kavitationskeime wirken.

Oft reichen die Kräfte in den Kompressionsphasen jedoch nicht aus um die Bläschen zum Kollabieren zu bringen. Es bildet sich zusammen mit der „mitschwingenden Masse“ der umgebenden Flüssigkeit, ein Resonanzsystem mit der Resonanzfrequenz  $f_r$  aus (3.2).<sup>(76)</sup>

$$f_r = \frac{1}{2\pi r_0} \sqrt{\frac{3\gamma p_{hydrostatic} h}{\rho}} \quad (3.2)$$

Darin ist  $r_0$  der Resonanzradius der Kavitationsblase, und  $\gamma$  der Adiabatenexponent der in ihr befindlichen Gase;  $\rho$  bezeichnet die Dichte der umgebenden Flüssigkeit, in welcher der hydrostatische Druck herrscht. Die Blasen wachsen über viele Schwingungszyklen bis zum s.g. Resonanzradius  $r$  an. Die Resonanzfrequenz  $f_r$  eines völlig von Wasser umgebenen Luftbläschens vom Radius  $r$  ergibt zu (3.3).<sup>(77)</sup>

$$f_r = \frac{3,25}{r} \text{ m/s} \quad (3.3)$$

Bei einer Ultraschallfrequenz von 20 kHz liegt dieser in Wasser bei etwa 300  $\mu\text{m}$ .

Ein Teil der Blasen steigt zur Oberfläche auf und lädt dort die „Gasfracht“ ab. Andere Blasen wachsen weiter, und nehmen dabei sehr viel Energie aus dem umgebenden Feld auf. Durch Resonanz mit dem umgebenden Schallfeld kann das Blasenwachstum explosionsartig ansteigen. Beim nächsten Kompressionsvorgang kann dies zur Instabilität und zur Implosion der Blasen führen, da nicht genug Gas in die Blasen strömen kann, um einen Gegendruck aufzubauen (Abb. 12). Zunächst kollabieren die Blasen recht langsam, da die Gase im Inneren einen Gegendruck bilden (weiche Gasblasenkavitation). Nach einiger Zeit wird die Kavitation heftiger, da Gase mit hohem Dampfdruck, durch Aufsteigen der Blasen, aus der Flüssigkeit entfernt worden sind. Man spricht von harter Kavitation. Der Übergang zwischen den beiden Kavitationsvorgängen erfolgt fließend und lässt sich nicht genau trennen.

Ist das Fluid relativ gasfrei, so kollabieren die Gasblasen sehr heftig. Die gesamte beim Wachstum aufgenommene Energie wird innerhalb von Nanosekunden abgegeben. Die schnelle Kompression des Gases im Inneren der Blase lässt im umgebenden Medium Temperaturen von einigen tausend Kelvin und sehr hohe Drücke entstehen (Abb. 12). Es bilden sich winzige Überhitzungszonen, die s.g. „hot spots“, die sogar Licht in Form von winzigen Lichtblitzen emittieren können. Da es sich hierbei um winzigste Phänomene handelt, kühlt die umgebende Flüssigkeit die hot spots sehr schnell ab.

Dadurch erwärmt sich die beschallte Flüssigkeit nach und nach von selbst. Die Energie wird an das umgebende Medium abgeleitet.

Findet die Kavitation der Gasblasen an Phasengrenzen statt, so kann es zur Deformation der implodierenden Gasblasen kommen, was das Phänomen der *Microjet*-Bildung zur Folge hat. Microjets sind Flüssigkeitsstrahlen, die Angetrieben durch den umgebenden Flüssigkeitsdruck, mit Geschwindigkeiten von bis zu 400 km/h durch das Innere der Blase auf die gegenüberliegende Seite schießen. Die gegenüber liegende Umgebung der Gasblase erfährt dadurch hohe Stoßenergie, welche zu extremen Beschleunigungen führt (Abb. 13). Dieses Phänomen ist neben hohen Temperaturen und Drücken für die Zerstörung von Agglomeraten verantwortlich.

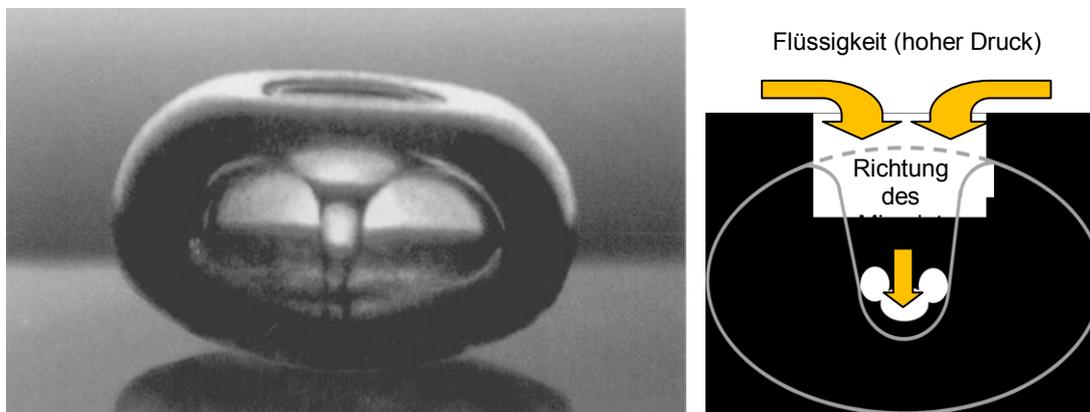


Abb. 13: Links: Hochgeschwindigkeits-Blitzlicht-Mikroaufnahme der Implosion einer Kavitätsblase an einer Phasengrenze (*Microjet*);<sup>(78)</sup> Rechts: Schematische Darstellung eines Microjets

### 3.1.2 Einwirkung von Ultraschall auf CNTs

Durch die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Vorgänge ist es möglich CNT-Agglomerate mittels Ultraschallbeschallung zu zerkleinern. Auf oder in der Nähe der Agglomerate entstehende Kavitationsblasen, können beim Implodieren übermäßig viel Energie freisetzen, dass die zwischenmolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der NTs überwunden werden.

Die Energieabgabe eines einfachen Ultraschallbades reicht jedoch nicht aus, um CNT-Agglomerate zu zerkleinern. Dafür sind deutlich höhere Energiedichten in der beschallten Suspension notwendig. Deshalb wurde ein Ultraschalldesintegrator (Amplitude 70%) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Stab, der in die zu beschallende Suspension eingetaucht wird. Über die metallische Spitze wird der Schall direkt in die Flüssigkeit „eingekoppelt“. Aufgrund des relativ kleinen Volumens, welches beschallt wird, sind die Energiedichten im Fluid deutlich größer, als bei einem einfachen Labor-Ultraschallbad. Somit entstehen aus langen, verwobenen Carbon Nanotube Strukturen, kurze Röhren, die selbst in polaren Medien stabile

suspensionsähnliche Strukturen bilden. In Abb. 14 sind Suspensionen von Nanotubes in Wasser vor und nach Behandlung mit Ultraschall abgebildet. Es wird klar, dass die Agglomerate nach der Beschallung mit Ultraschall, deutlich kleiner geworden sein müssen, da die Suspension über längere Zeit stabil bleibt. Die kleineren Röhren werden durch erhöhte van-der-Waals Wechselwirkungen mit dem Lösemittel stabilisiert und sinken nicht mehr so schnell zu Boden. Erst nach etwa 15 s ist ein Absinken der Nanoröhren zu erkennen, was auf die erneute Bildung genügend großer Agglomerate zurück zu führen ist.



Abb. 14: Baytubes<sup>®</sup> nach 1-minütiger Beschallung mit Ultraschall in Wasser. Links: Nicht beschallte Baytubes<sup>®</sup> in Wasser (Konzentration: 1 g/ml)

### 3.1.2.1 Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit von der Beschallungsdauer

Im Folgenden wurden Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, wie sich die Beschallungsdauer auf das Verhalten von NTs in Wasser auswirkt. Dazu wurden Proben der gleichen NT-Konzentration unterschiedlich lange mit Ultraschall behandelt. Es zeigte sich, dass nach 10 Minuten Suspensionen entstehen, die selbst nach vier Wochen keine erkennbare Sedimentation aufweist (Abb. 15). Nach einer Beschallungszeit von 10 Minuten sind die Nanoröhren dermaßen fein verteilt, dass die Wechselwirkungen mit dem Lösemittel (hier: Wasser), gegenüber den Oberflächenwechselwirkungen zwischen den Röhren überwiegen und eine erneute Agglomerisierung verhindern bzw. verlangsamen (siehe Abb. 15). Längere Beschallungszeiten zeigen keinen weiteren erkennbaren Effekt.

Aus der Literatur ist jedoch folgendes Problem bekannt: Durch die Implosion der Kavitationsblasen, kann selbst die relativ stabile Hülle der Röhren angegriffen werden. Schwachstellen, wie z.B. Knicke, oder sehr gespannte Kohlenstoffringe, wie sie an den end caps zu finden sind, werden durch den Druck- und Temperaturanstieg in den hot spots mechanisch und thermisch zu stark beansprucht, so dass C-C-Bindungen brechen können. Wird also zu lange beschallt, könnten die Röhren in sehr kurze Stücke

oder einzelne Röhrenfragmente gespalten werden. Wie sich die Verkürzung der Röhrenlänge, und somit die „Zerstörung“ der eindimensionalen Struktur, auf die Eigenschaften der Carbon Nanotubes auswirken, bedarf weiterer Untersuchungen. Um diesem Problem in dieser Arbeit entgegen zu wirken, wurden die NT-Suspensionen maximal 10 Minuten lang beschallt.

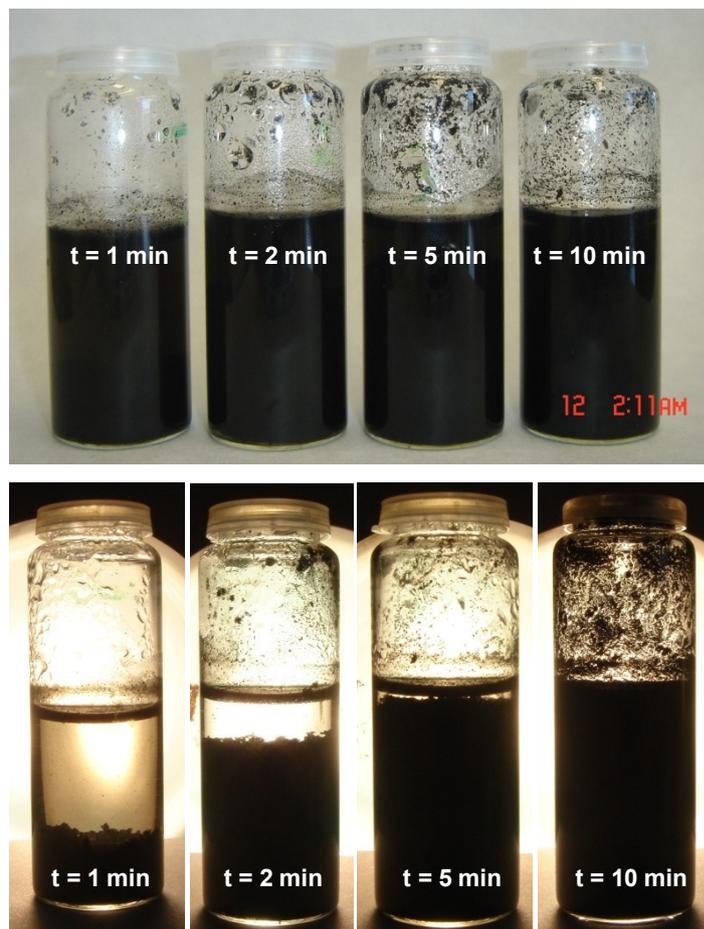


Abb. 15: Oben: Unterschiedlich lang beschallte Baytubes<sup>®</sup> kurz nach Behandlung mit Ultraschall. Unten: Unterschiedlich lang beschallte Baytubes<sup>®</sup> nach vier Wochen. Zur besseren Darstellung der Sedimentation wurden die Probengläschen mit einer Lampe hinterleuchtet (Konzentration: 10 g/ml)

### 3.1.2.2 Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit von der Konzentration

Einen Hinweis, wie die makromolekulare Struktur stabiler NT-Suspensionen in Wasser aussehen könnte, lieferten Beschallungsversuche mit unterschiedlichen Nanoröhrenkonzentrationen. Dazu wurden Probengläschen mit verschiedenen Mengen Baytubes<sup>®</sup> befüllt und jeweils gleich lange beschallt. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender NT-Konzentration keine Sedimentation zu beobachten ist. Bei einer Nanoröhrenmenge von 10 mg/ml Lösemittel entstehen sogar Suspensionen, die

aufgrund ihres Verhaltens Gelen ähneln. Es ist kein sichtbares Fließen zu beobachten, obwohl das Gläschen auf den Kopf gestellt wurde (siehe Abb. 16).

Die Wechselwirkungen zwischen polarem Wasser und den unpolaren Röhrenoberflächen sind nur auf relativ schwache van-der-Waals Wechselwirkungen beschränkt. Durch Erhöhung der NT-Konzentration in einem polaren Lösemittel sollte somit die Bildung von großen Agglomeraten bevorzugt werden, da die praktisch in ständigem Kontakt stehen. Die Bildung von hochviskosen Strukturen ist nur schwer vorstellbar.

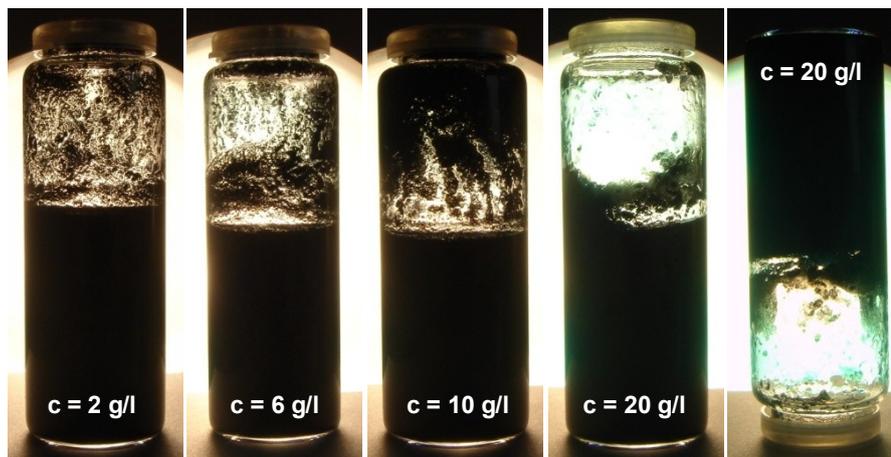


Abb. 16: Aufnahmen von CNT-Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser. Die Aufnahmen sind hinterleuchtet und vier Wochen nach Beschallung aufgenommen

Wenn man aber annimmt, dass durch die Behandlung mit Ultraschall die meisten Agglomerate zerstört worden sind und dass viele der CNTs zumindest kurzzeitig als einzelne Röhren vorliegen, so ist es denkbar, dass sich die CNTs bei ausreichend großer Konzentration zu einer Art Gitterstruktur zusammen finden (Abb. 17). Die NTs lagern sich nicht zu großen Teilchen zusammen, die sedimentieren können, sondern bilden eine große zusammenhängende Überstruktur, die über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Diese Überstruktur erstreckt sich über das ganze Volumen des Gefäßes und führt zur Immobilität der Nanotubes, so dass Umlagerungen, die zur Ausbildung von Agglomeraten führen, nicht stattfinden. Das umgebende Lösemittel wird aufgrund von van-der-Waals Wechselwirkungen in den Hohlräumen der Überstruktur fest gehalten. Die Wechselwirkungen sind dermaßen stark, dass kein Lösemittel heraus laufen kann.

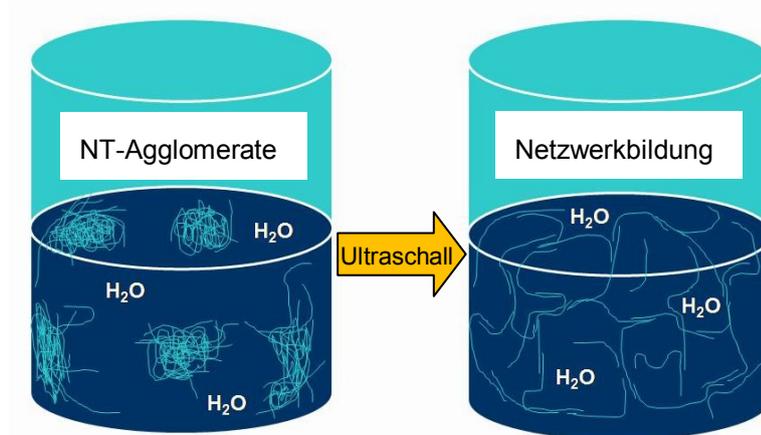


Abb. 17: Schematische Darstellung der Bildung von NT-Oberstrukturen nach Behandlung mit Ultraschall bei CNT-Konzentrationen von 10 g/ml

### 3.1.2.3 Einwirkung von Ultraschall auf CNTs in Abhängigkeit vom Lösemittel

Die Ausbildung solcher netzwerkartigen Strukturen funktioniert jedoch nicht in jedem Lösemittel gleich gut. Denn nicht jedes Lösemittel stabilisiert die Nanoröhren. Sedimentationsversuche in sechs Lösemitteln mit verschiedenen Eigenschaften; Essigsäureethylester (EE), Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Ethanol (EtOH), Dimethylsulfoxid (DMSO) und N,N-Dimethylformamid (DMF) konnten hier Aufschlüsse bringen (Abb. 18).

In Abb. 18 erkennt man, dass NTs in stark polaren Lösemitteln wie Wasser, EtOH und DMF innerhalb von nur 10 Minuten große Sedimentationstendenzen zeigen. Das polarste dieser Lösemittel - Wasser, sticht hierbei besonders heraus. Bereits nach 1 Minute konnten sich genügend große Agglomerate bilden, die zum Absinken der Nanoröhren führen. Da Wasser zu den protischen Lösemitteln gehört, ist die Eigenschaft der Autoprotolyse ( $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ), d.h. der Bildung von Ladungen, ein weiterer Grund für die Bildung von NT-Agglomeraten. Auf diese Weise wird die Oberfläche, die die NTs mit dem Wasser gemeinsam aufweisen, verkleinert. Weniger polare Lösemittel wie Chloroform und Essigsäureethylester können Baytubes<sup>®</sup> besser stabilisieren.

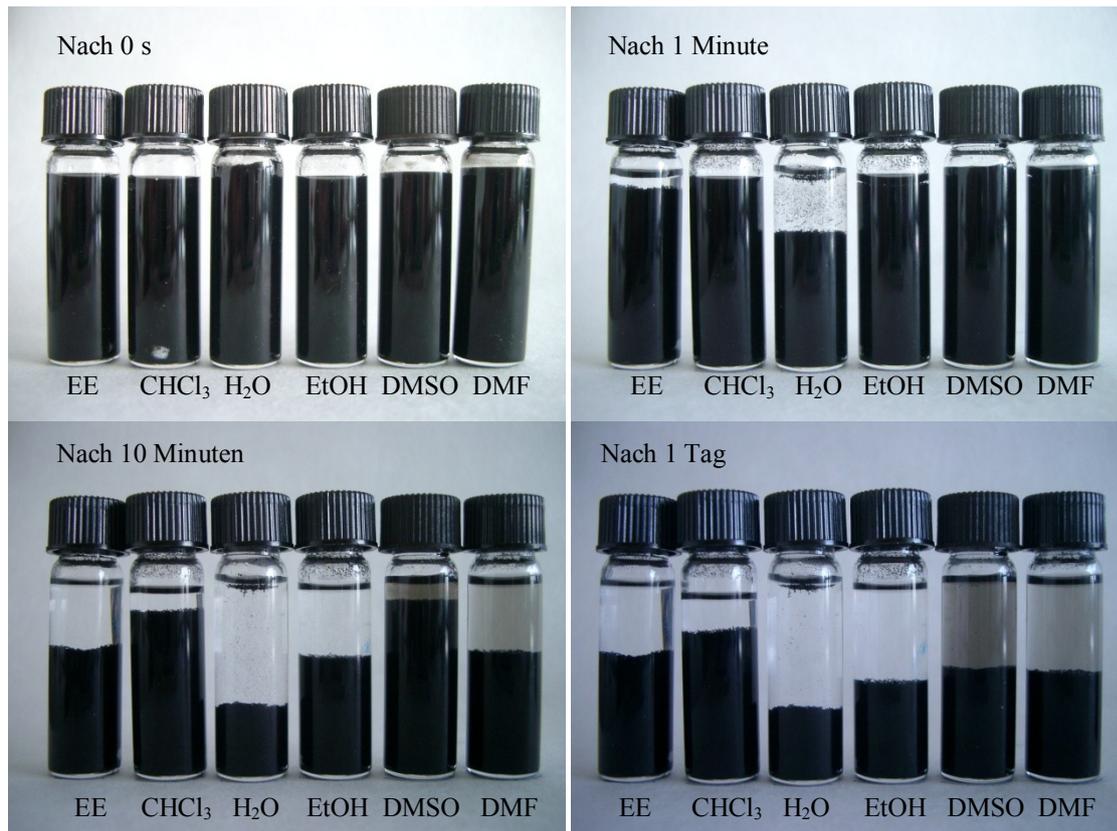


Abb. 18: Aufnahmen der Sedimentation von Baytubes<sup>®</sup> in verschiedenen Lösemitteln nach 1 Minute Beschallungszeit. Die Aufnahmen wurden nach verschiedenen Zeiten aufgenommen

Erwartungsgemäß ist jedoch ersichtlich, dass keines der untersuchten Lösemittel die Eigenschaften besitzt NTs zu lösen. Dies ist in der oben ausführlich beschriebenen einzigartigen Struktur der Kohlenstoff Nanoröhren begründet. Die Solvatationsenergie der Lösemittel reicht nicht aus, um die starken zwischenmolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die zwischen den Röhrenoberflächen herrschen, aufzubrechen. Gleichzeitig lässt sich aus den obigen Untersuchungen schließen, dass sich bei ausreichend langer Beschallungszeit (10 Minuten), netzwerkartige NT-Strukturen in den Lösemitteln bilden müssten. Würden diese nicht gebildet, so ist es eigentlich nicht vorstellbar, wie NTs in dem für Kohlenstoff Nanoröhren schlechtesten aller untersuchten Lösemittel (hier: Wasser) dermaßen stabile Suspensionen bilden können.

### 3.2 Kovalenter Einbau von CNTs in Polymere

Damit ein kovalenter Einbau von CNTs in Polymer-Systeme erfolgen kann, müssen diese aufgrund ihrer schlechten Reaktivität zuerst derivatisiert werden, d.h. es müssen funktionelle Gruppen auf die Oberfläche, bzw. an den Enden der Röhren eingeführt werden. Um möglichst einfache bzw. kostengünstige Synthesen anzuwenden, wurde die Modifizierung der Baytubes<sup>®</sup> mittels „Defektgruppenchemie“ bevorzugt. Wie in

Abschnitt 1.2.2 bereits ausführlich erörtert, ist die Modifizierung mittels Defektgruppenchemie praktisch sehr viel leichter durchzuführen.

### 3.2.1 Einführung von Carbonsäuregruppen in Baytubes®

Der einfachste Weg, funktionelle Gruppen in Kohlenstoff Nanoröhren einzubringen, verläuft über die Oxidation mit konzentrierter Salpetersäure. Diese Reaktion ist aus der Literatur bekannt und bildet die Grundlage der Defektgruppenchemie.<sup>(79,80)</sup> Hierbei werden durch Kochen in konzentrierter Salpetersäure  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome zu Carbonsäuren oxidiert. Eine mit Hilfe des Programms *PC Spartan Pro* durchgeführte Kraftfeldkalkulation soll verdeutlichen an welchen Stellen solch ein oxidativer Angriff stattfinden kann (siehe Abb. 19).

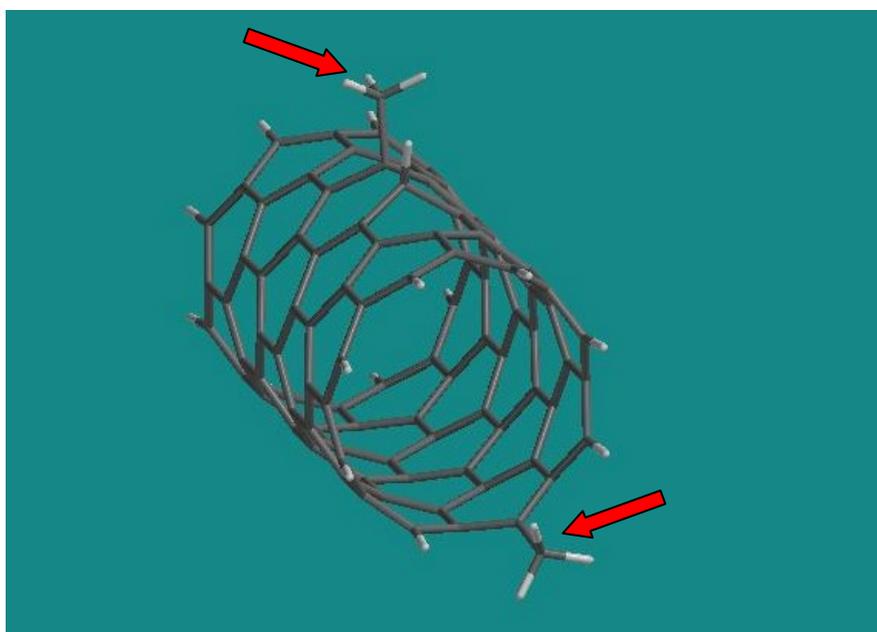
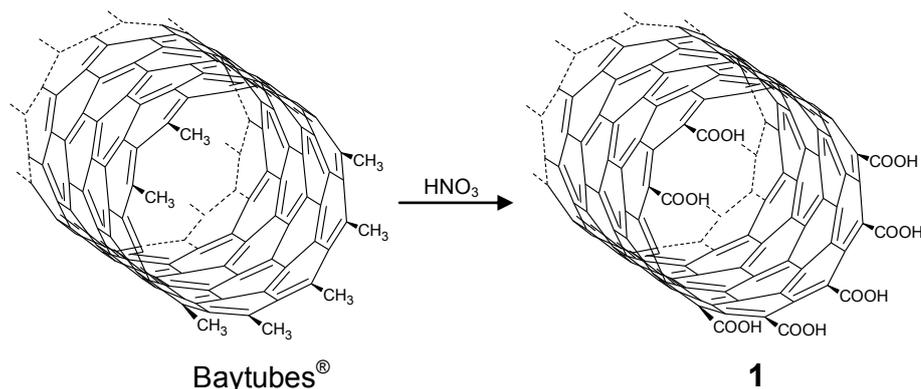


Abb. 19: Mittels PC Spartan Pro kalkulierte Molekülstruktur eines SWCNTs mit Störstelle zur Veranschaulichung möglicher Oxidationspunkte

Wie in Abb. 19 gezeigt, findet die Oxidation an  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome statt, die sich nur an den Röhrenenden und an eventuell vorhandenen Gitterstörstellen befinden. Jedoch ist nicht jede Störstelle durch das Oxidierungs-Reagenz gleich gut erreichbar. Da es sich bei den Baytubes® um mehrwandige Röhren handelt, die industriell hergestellt worden sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich Störstellen auch zwischen den einzelnen Wänden der Röhren gebildet haben könnten. Diesen Stellen sind für die Säure schwer oder gar nicht erreichbar, so dass eine vollständige Oxidierung aller  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome nicht gelingen kann bzw. die Oxidation nicht bis zur Carbonsäure erfolgt. Um trotzdem eine möglichst große Funktionalisierung sicherzustellen, wurde die Reaktionszeit gegenüber der in der Literatur beschriebenen, verfünffacht.<sup>(80)</sup> Die auf diese Weise erhaltenen Carbonsäuregruppen-haltigen CNTs bildeten die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.



Schema 1: Oxidation von Baytubes<sup>®</sup> mit Salpetersäure zu Carbonsäuregruppen-haltigen MWCNTs (1). Hier schematisch an einwandigen CNTs dargestellt

Die erfolgreiche Umsetzung konnte mittels FT-IR-Spektrometrie nachgewiesen werden. Im Vergleich zum IR-Spektrum des Eduktes, zeigen sich im Spektrum von 1 zwei neue Banden. Bei  $3742\text{ cm}^{-1}$  ist die OH-Valenzschwingung der Carbonsäuregruppen sichtbar. Die intensivere Bande bei  $1689\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Carbonyl-Valenzschwingung (Abb. 20).

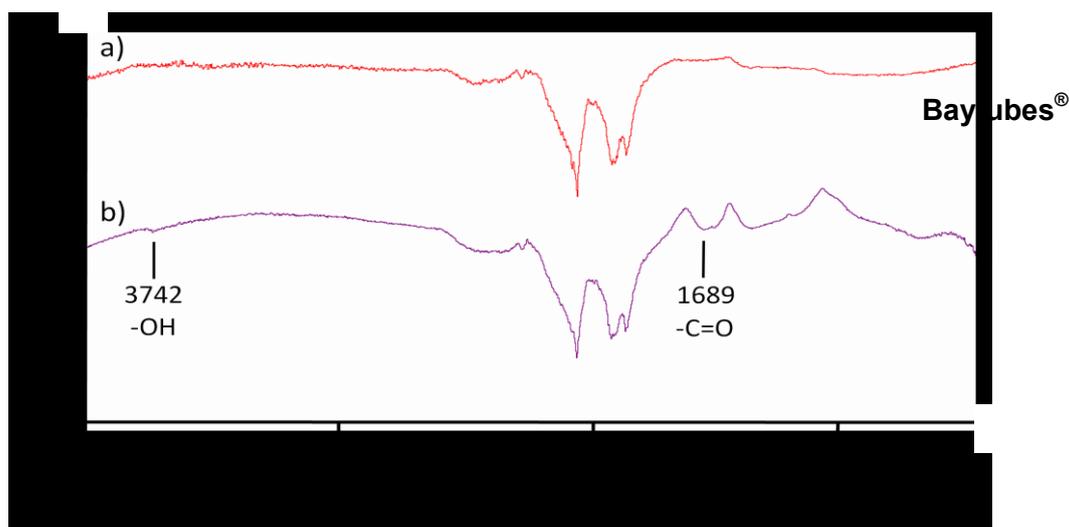


Abb. 20: FT-IR Spektrum von a) MWCNTs und b) Carbonsäuregruppen-haltigen MWCNTs (1)

Die Carbonyl-Schwingung ist eine der intensiven Schwingungen in der IR-Spektroskopie. Dass diese im IR-Spektrum in Abb. 20 trotzdem recht schwach auftritt, liegt an der Anzahl der eingeführten Carbonsäuregruppen. Diese Anzahl ist maximal so groß wie die der im Edukt vorhandenen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff Atome. Gemäß Literaturangaben beträgt deren Anteil an der Gesamtanzahl der C-Atome in den NTs etwa 5%<sup>(81)</sup>, je nach Länge der Röhren. Wenn angenommen wird, dass zwei Drittel aller möglichen C-Atome oxidiert werden konnten, so liegt die Anzahl der gebildeten Carbonsäuregruppen bei etwa 3%. Thermogravimetrische Untersuchungen der oxidierten Baytubes<sup>®</sup> (1) bestätigen diese Angaben.

Beim Erhitzen von **1** ergibt sich ein Masseverlust von 8%. Dieser entsteht wenn sich die Säuregruppen zersetzen und als Kohlendioxid entweichen. Der Masseverlust korreliert mit der Massenzunahme bei der oxidativen Bildung von Carbonsäuregruppen (-COOH 45 g/mol) aus Methylgruppen (-CH<sub>3</sub> 15 g/mol).

Durch die eindimensionale Struktur der Nanotubes sind die Säuregruppen überwiegend an den Enden der Röhren konzentriert. Auf der Oberfläche sind sie nur vereinzelt zu finden. Trotzdem ist eine deutliche Änderung der Suspendierungseigenschaften zu beobachten. Nach Suspendierung in gängigen Lösemitteln fällt im Vergleich zu den Baytubes<sup>®</sup> auf, dass sich in polaren Lösemitteln, wie Wasser, DMSO und DMF stabile Suspensionen bilden. In unpolaren Lösemitteln, wie z.B. EE oder CHCl<sub>3</sub> ist erwartungsgemäß der umgekehrte Fall zu beobachten. Hier sinkt die Suspendierbarkeit der oxidierten Nanotubes (Abb. 21).

Durch die eingefügten Carbonsäuregruppen werden die Wechselwirkungen zwischen den Röhren und dem polaren Lösemittel erhöht. Ähnlich wie bei Benzoesäure in Wasser kann das Proton der Carbonsäuregruppen an den NTs dissoziieren. Der pKs-Wert von Benzoesäure beträgt 4,2. Die Säurestärke ist damit vergleichbar mit Essigsäure (pKs = 4,75). Durch die Dissoziation bilden sich mehrfach negativ geladenen Nanoröhren, die in polaren Medien gut stabilisiert werden. Gleichzeitig führt die negative Ladung dazu, dass sich die Röhren abstoßen. Eine erneute Agglomeration wird dadurch verhindert.

Durch die Anwesenheit der Säure-Funktion an den NTs sollte eine Änderung des pH-Wertes messbar sein. Dieser ist Widererwartend jedoch nicht zu beobachten. Aufgrund der geringen Anzahl an Carbonsäuregruppen (8 Gew.%) und der unvollständigen Dissoziation (schwache Säure) liegt die Änderung der Protonenkonzentration anscheinend unter dem Schwellenwert des Messgerätes.

Das unterschiedliche Sedimentationsverhalten nach der Oxidierung der CNTs ist ein wichtiger Nachweis dafür, dass die Reaktion erfolgreich verlaufen ist. Andere Nachweismethoden, die alle auf Lösungen basieren, sind trotz der gesteigerten Suspendierbarkeit nicht anwendbar, da eine Lösung dieser Nanoröhren nicht hergestellt werden konnte.

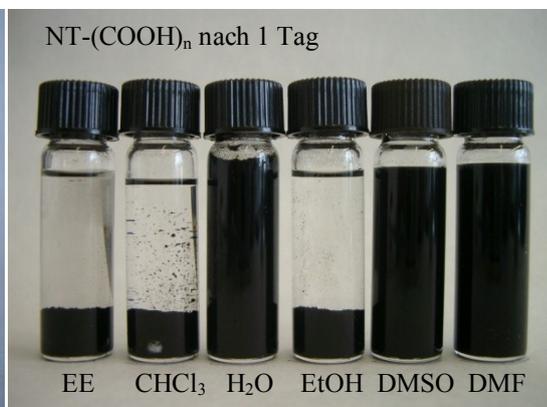
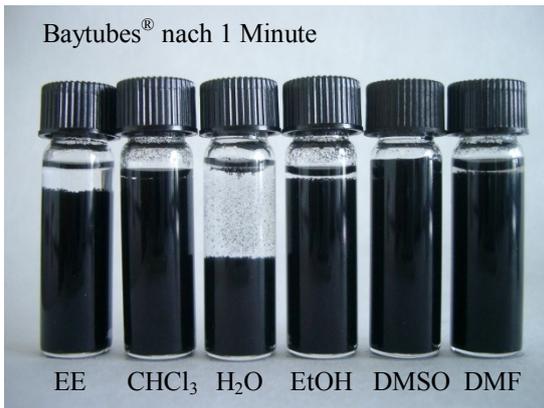
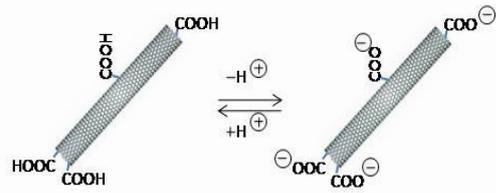
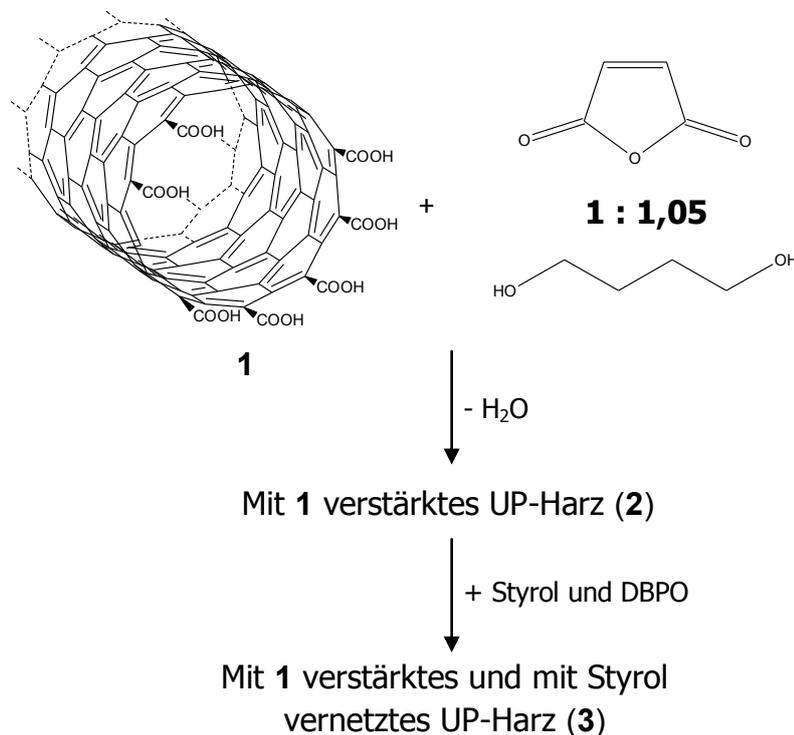


Abb. 21: Aufnahmen der Sedimentation von Baytubes<sup>®</sup> (links) und (1, rechts) nach verschiedenen Zeiten

### 3.2.2 Einbau von oxidierten CNTs in Polyester

#### 3.2.2.1 Einbau von oxidierten CNTs in ungesättigte Polyester

Polyester sind Polymere, die aus mindestens bifunktionellen Komponenten, wie z.B. einem Diol und einer Dicarbonsäure, aufgebaut werden. Auf diese Weise entstehen in einer Polykondensationsreaktion durch Abspaltung von einfachen Molekülen, wie Wasser oder Alkoholen, Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET). Beinhaltet eine der beiden Komponenten ungesättigte Strukturen, so spricht man von ungesättigten Polyestern. Diese harzähnlichen Polymere können im Nachhinein durch radikalische Polymerisation mit einem Comonomer (meist Styrol) quervernetzt werden und bilden Duroplaste. Eingesetzt werden solche ungesättigten Polyester in der Lackindustrie. Die Lacke werden thermisch oder durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt und bleiben formstabil und unlöslich. Um die Eigenschaften solcher Duroplaste zu verbessern, wurde versucht CNTs mit Carbonsäuregruppen (**1**) als Säure-Komponente kovalent an Polyester zu binden (Schema 2). Dazu wurde **1** mittels Ultraschall in 1,4-Butandiol suspendiert und zusammen mit Maleinsäureanhydrid unter Wasserabscheidung über Nacht zum Polyester umgesetzt.



Schema 2: Kovalente Anbindung von **1** an ein ungesättigtes Polyesterharz bestehend aus Maleinsäureanhydrid und 1,4-Butandiol, welches anschließend mit Styrol quervernetzt wird

Das entstandene Harz wurde mit Styrol vermischt und bei 80°C mit Dibenzoylperoxid (DBPO) als Radikalstarter quervernetzt. In Abb. 22 ist ein Ausschnitt eines solchen NT-verstärkten Polyester/Styrol-Netzwerks (**3**) schematisch dargestellt:

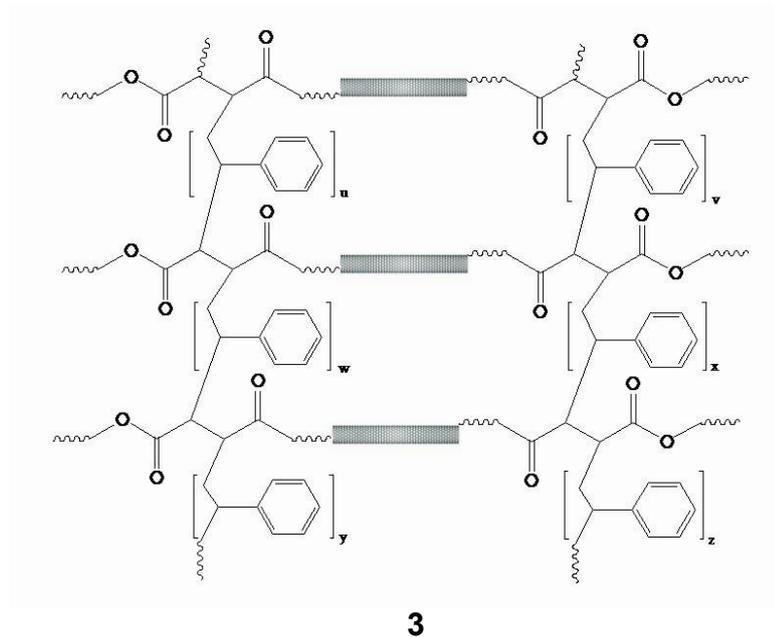


Abb. 102: Ein mit **1** verstärktes und mit Styrol quervernetztes Polyesternetzwerk (**3**)

Da diese quervernetzten Harze nicht löslich sind, ist der Nachweis über die erfolgreiche Anbindung der NTs nur schwer zu erbringen. Aus diesem Grund wurde die Quervernetzung des Harzes in Teflonformen durchgeführt. Auf diese Weise erhielt man flache längliche Formkörper, die auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden konnten. In Abb. 23 sind die Formkörper mit verschiedenen Anteilen an CNTs dargestellt. Um die Farbunterschiede, die sich durch die Zugabe von verschiedenen Mengen an CNTs ergeben, besser kenntlich zu machen, wurden die Körper hinterleuchtet.

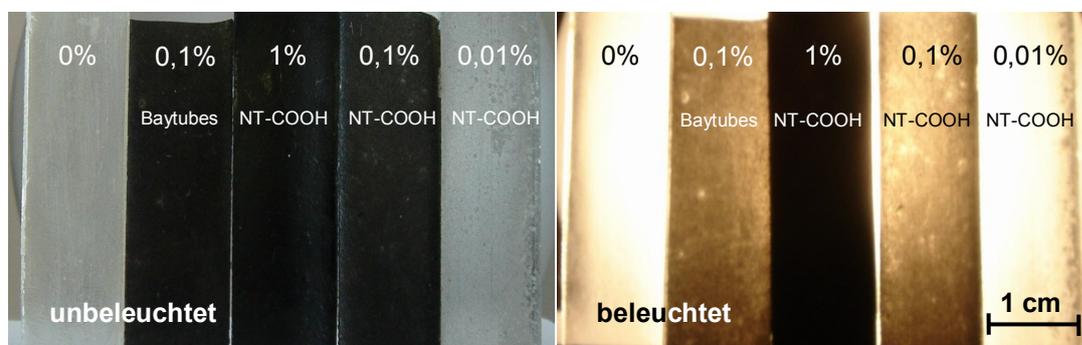


Abb. 113: Aufnahmen von Formkörpern aus mit Styrol quervernetztem ungesättigtem Polyester (**3**) mit unterschiedlichen Mengen **1**. Rechts: zwecks besserer Farbunterscheidung hinterleuchtet

Mit steigender Menge an Nanotubes nehmen die Polyester-Formkörper erwartungsgemäß die dunkle Farbe der CNTs an. Ab einem Anteil von 1 Gew.%, bezogen auf die Menge an Polyesterharz, sind die Formkörper vollkommen schwarz und lichtundurchlässig.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass trotz der zu Anfang durchgeführten Beschallung mit Ultraschall, eine vollständige Zerstörung aller Agglomerate nicht möglich war bzw. Reagglomerierung nicht verhindert werden konnte. Die Verteilung der Agglomerate in der Polyestermatrix ist jedoch sehr gleichmäßig.

Unter dem Polarisationsmikroskop sind Nanotube-Agglomerate als helle Flecken sichtbar. Ihre geordnete Struktur kann als optische Anisotropie bezeichnet werden. Die optische Anisotropie führt dazu, dass die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes, welches auf das zu untersuchende Objekt trifft, gedreht wird. Entspricht die Drehung des Lichtes der Einstellung eines Analysators im Mikroskop, können diese Strukturen als helle Flecke beobachtet werden. Das Licht aller anderen Schwingungsebenen passiert nicht den Analysator. Sie bleiben dunkel (Abb. 24).

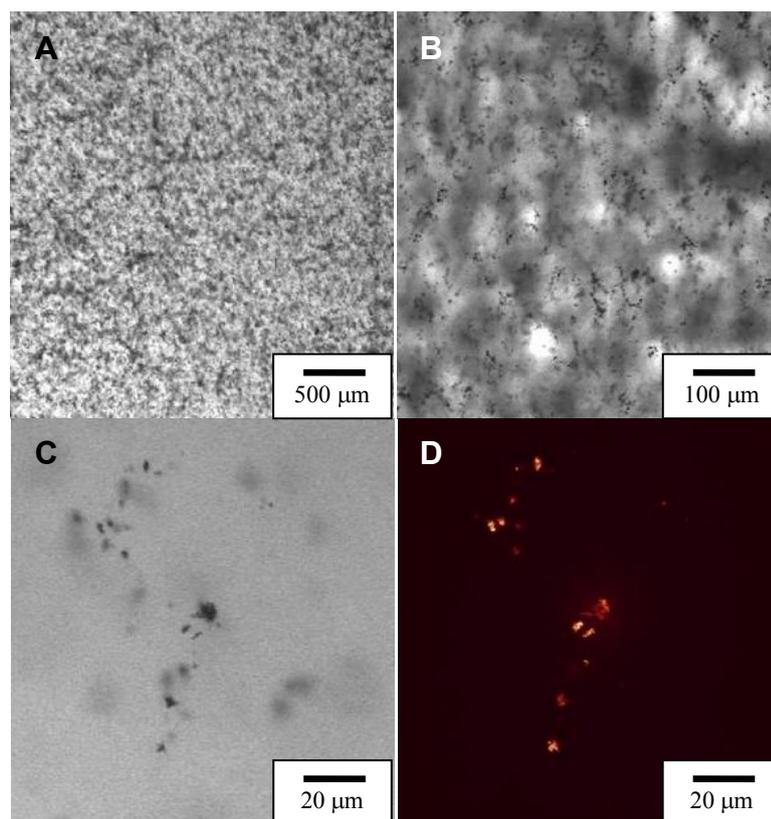


Abb. 24: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Polyester-Formkörpers mit 0,1 Gew.% **1** bei verschiedenen Vergrößerungen. D: Abbildung C unter dem Polarisationsmikroskop. Kristalline Strukturen sind hierbei als helle Objekte sichtbar

Um den erfolgreichen Einbau der NTs in die Polymerstruktur nachweisen zu können, wurden zum Vergleich Formkörper ohne CNTs hergestellt und mechanischen Werkstoffprüfungen unterzogen. Die Ergebnisse wurden mit Werten von Formkörpern mit verschiedenen Mengen an **1** verglichen. Um eventuell auftretende Effekte, die nur auf eine physikalische Mischung der NTs mit der Polymermatrix zurückzuführen sind, auszuschließen, wurden auch Formkörper mit unmodifizierten, d.h. nicht kovalent gebundenen NTs untersucht.

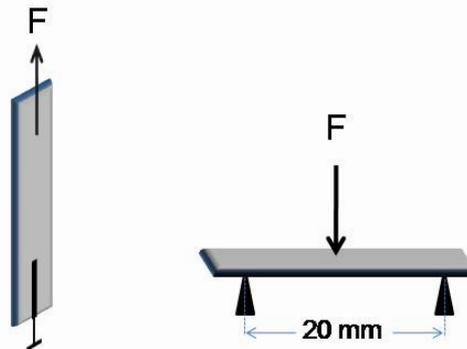


Abb. 25: Links: Schematischer Versuchsaufbau in einer Zug-/Dehnungsmaschine; Rechts: Aufbau eines 3-Punkt-Biegeversuches mit einem Auflagenabstand von 20 mm. Die Prüfgeschwindigkeit der Druckfinne betrug 5mm/min

Die Formkörper wurden in eine Zug-/Dehnungsmaschine eingespannt. Es wurde eine Kraft längs der Probenkörper angelegt, und diese exzessive bis zum Bruch der Proben gesteigert (Abb. 25). Die Zugfestigkeit, d.h. die Spannung, die im Zugversuch aus der maximal erreichten Kraft bezogen auf den Querschnitt des Formkörpers errechnet wird, ergibt sich als maximal angelegte Kraft  $F$ .

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zugfestigkeit der Probenkörper (Komposite) durch Anwesenheit von CNTs ändert (siehe Abb. 26). Ab einer Menge von nur 0,1 Gew.% Baytubes<sup>®</sup> (unmodifizierter CNTs) steigt die Zugfestigkeit bereits um etwa 16% gegenüber dem reinen vernetzten Polyester an. Bei Formkörpern mit kovalent fixierten Nanoröhren (**1**), beträgt der Anstieg der Zugfestigkeit ab einer Menge von nur 0,01 Gew.% oxidierter Nanoröhren bereits 87%. Bei einem Gewichtsteil von 0,1 % **1** sinkt die Zugfestigkeit leicht. Die Abnahme setzt sich bei Formkörpern mit noch höheren Anteilen an oxidierten CNTs weiter fort, bis etwa der Wert erreicht ist, der mit unmodifizierten Nanotubes erzielt werden konnte (Abb. 26). Formkörper mit höheren Anteilen als 2,5 Gew.% oxidierten CNTs (**1**) konnten nicht hergestellt werden. Die Mischbarkeit der Polyester/CNT-Komposite (**2**) mit Styrol nimmt mit steigendem Anteil an **1** im Polyester ab. Durch die Entmischung ist eine gleichmäßige Vernetzung des ungesättigten Polymers nicht mehr möglich.

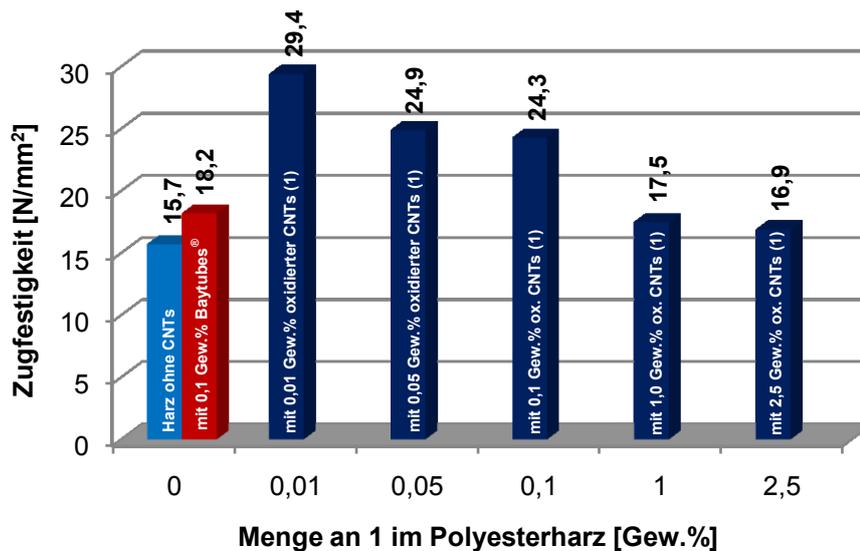


Abb. 26: Zugfestigkeitsexperimente von Probenkörpern mit verschiedenen Mengen (Anteilen) an oxidierten CNTs (1) im Polyester-Harz. Roter Balken: Proben beinhalten anstelle von 1 0,1 Gew.% unmodifizierter, d.h. nicht kovalent gebundener CNTs

Untersuchungen der Formkörper bezüglich der Biegefestigkeit, konnten die obigen Ergebnisse bestätigen. Bei dieser Art der Werkstoffprüfung wird der Probenkörper auf zwei feste Auflagen gelegt und mittig mit einer abgerundeten Spitze, „Druckfinne“ genannt, belastet (Abb. 25). Die Kraft der Druckfinne auf die zu untersuchende Probe wird kontinuierlich gesteigert, bis der Probenkörper unter der Belastung bricht. Die Biegefestigkeit, ist der Quotient aus maximaler Kraft und dem Probenquerschnitt.

Bei einer Menge von 0,01 Gew.% 1 konnten die höchsten Werte für die Bruchstabilität der Formkörper gemessen werden. Die Werte liegen etwa 20% höher, als bei Proben mit 0,1 Gew.% unmodifizierten CNTs und sogar fast 60% höher als bei Formkörpern ganz ohne CNTs. Wie bei den Versuchen zur Zugfestigkeit ist auch hier eine Abnahme der gemessenen Werte bei höheren Mengen an 1 zu beobachten (Abb. 27).

Polymereigenschaften, wie z.B. die Zugfestigkeit oder die Biegefestigkeit, werden durch den Anteil an CNTs beeinflusst. Demnach steigen die mechanischen Eigenschaften der Formkörper erwartungsgemäß bei Zugabe unmodifizierter CNTs an. Die Polymerketten verhaken sich offensichtlich mit den CNTs und zeigen einen größeren Widerstand beim Anlegen einer Kraft. Außerdem können sich über die ungesättigten Funktionen des Polymers  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu den aromatischen Strukturen an den Oberflächen der CNTs aufbauen. Dies führt zu einem stärkeren Zusammenhalt der Polymermatrix mit den NTs und ebenfalls zu mehr Widerstand bei der Messung.

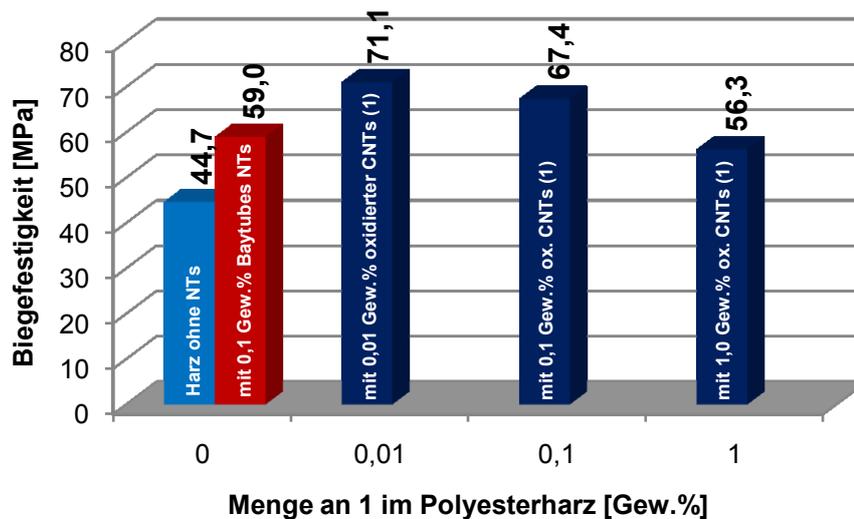


Abb. 27: Biegefestigkeitsexperimente von Formkörpern mit verschiedenen Mengen oxidierten CNTs (1) im Polyester-Harz. Roter Balken: Proben beinhalten anstelle von 1 0,1 Gew.% unmodifizierte CNTs

Bei höheren Mengen an **1** steigt die Zug- und Biegefestigkeit der Probenkörper aufgrund der zusätzlich vorhandenen kovalenten Bindungen zwischen der Polymermatrix und den oxidierten CNTs an. Die Ketten sind aufgrund der erhöhten Anzahl an Vernetzungsstellen weniger beweglich. Beim Anlegen einer Kraft wird diese zuerst von den NTs aufgenommen. Erst wenn eine ausreichend hohe Kraft angelegt wird, die zum Bindungsbruch führt, kommt es auch zum Bruch des Formkörpers. Die Zugfestigkeit steigt gegenüber Proben mit unmodifizierten NTs deutlich an.

Die obigen Ergebnisse lassen somit den Schluss zu, dass der kovalente Einbau von NTs in ungesättigte Polyester gelungen ist. Die Abnahme der Zug- und Biegefestigkeit bei erhöhten Werten von **1** im Polyester liegt darin begründet, dass sich das mit **1** versetzte Polymer mit steigender NT-Menge, nicht mehr mit Styrol mischen lässt.

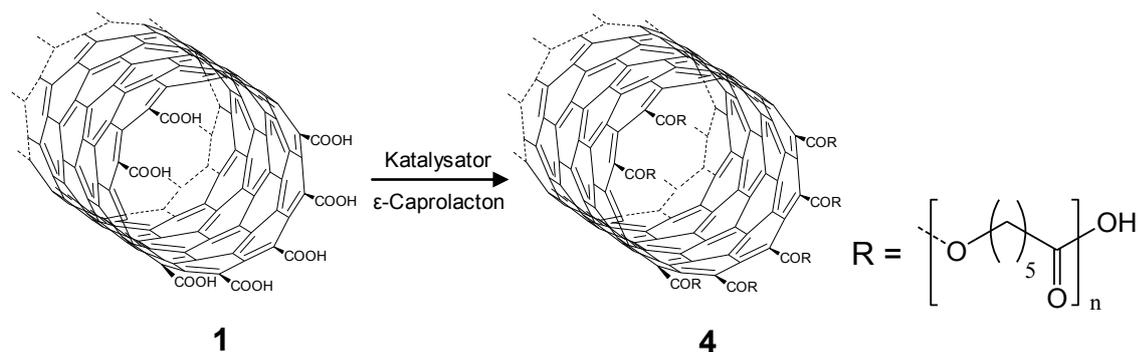
Ein weiterer Grund für die Abnahme der Zug- und Biegefestigkeit bei höheren Mengen an **1**, liegt wahrscheinlich in der geringen kovalenten Einbaudichte der Röhren in das Polymer, d.h. in der geringen Anzahl an Esterbindungen zwischen Polyester und den NTs. Die hohe Dichte der Säuregruppen an den Enden der NTs ist aufgrund der katalytischen Wirkung der Protonen, sowohl für die Esterbildung, als auch für die Esterspaltung, eher hinderlich für die Einbaureaktion ins Polymer. Man muss also davon ausgehen, dass nur wenige Säuregruppen der NTs mit dem Polymer verestert werden. Mit der Erhöhung der Menge an CNTs in der Polymermatrix, steigt die Konkurrenz der Säuregruppen eine Esterbindung einzugehen. Außerdem wird durch die erhöhte Protonenkonzentration, die Esterspaltung begünstigt. Es wird zwar bei Temperaturen über 100°C und mit einem Wasserabscheider gearbeitet, doch bei zunehmender Viskosität der Suspension gelingt die Abfuhr des Reaktionswassers zu langsam. Dieses steht somit für die Rückreaktion zu Verfügung. Die gestiegene

Konkurrenz zwischen den Säuregruppen und die erhöhte Protonenkonzentration kann zur Veresterung an maximal einer Stelle pro Nanoröhre führen. D.h. die CNTs werden aufgrund der einseitigen Bindung nicht vernetzend eingebaut. Bei Belastung können sich die Polymerketten bzw. die Röhren, ähnlich wie bei den Formkörpern mit unmodifizierten CNTs einfach aneinander vorbeischieben. Die entgegengesetzte Kraft, die durch kovalente Bindungen aufgebracht wird, fehlt hierbei. Die Zug- und Biegefestigkeit der Formkörper nimmt ab.

### 3.2.2.2 Einbau von oxidierten CNTs in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)

Ein weiterer sehr bekannter Polyester ist das Poly( $\epsilon$ -caprolacton). Dieses Polymer wird aus einem ringförmigem Molekül, dem  $\epsilon$ -Caprolacton in einer ringöffnenden Polyaddition hergestellt. Meist wird dabei ein Katalysator, z.B. ein Alkohol oder verschiedene Übergangsmetallalkyle zugegeben. Poly( $\epsilon$ -caprolacton) kommt aufgrund seiner interessanten Eigenschaften neben klassischen Kunststoff-Anwendungsgebieten wie Verpackungen oder Ähnlichem, in Klebstoffen und vor allem im medizinischen Bereich zur Anwendung.<sup>(82,83)</sup> Hierbei verwendet man es für Präparate mit kontrollierter Abgabe von Medikamenten und als Material für Knorpelersatz. Besonders für den Einsatz in Klebstoffen kann der Einbau von CNTs in Polycaprolacton von großem Interesse sein. Neben der höheren Belastbarkeit kann eine mögliche Leitfähigkeit der Klebstoffmasse u.U. von großem Nutzen sein.

Um solche Systeme auf Basis von NT-verstärkten Polycaprolacton zu ermöglichen wurde das getrocknete Monomer unter Feuchtigkeitsausschluss mit **1** und Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat) vermischt und 18 h bei 180°C gerührt (Schema 3).



Schema 3: Polyaddition von  $\epsilon$ -Caprolacton an **1** zu Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-haltigen NTs (**4**)

Der gebildete grau-weiße Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und die NTs abfiltriert. Nach intensivem Waschen, um adsorbiertes Polymer zu entfernen, wurde der Einbau der Nanoröhren mittels FT-IR-Spektrometrie nachgewiesen (Abb. 28).

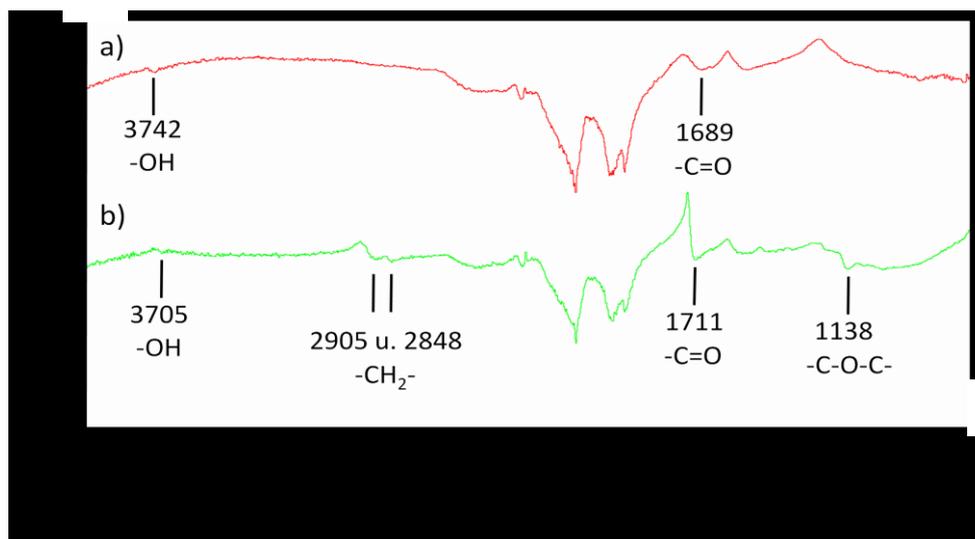


Abb. 28: FT-IR Spektrum von a) Carbonsäuregruppenhaltigen CNTs (**1**) und b) CNTs mit angebundenem Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**4**)

Im Vergleich zum IR-Spektrum von **1** tritt die Carbonylbande um etwa 20 Wellenzahlen verschoben auf ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung in den Bereich, in dem Carbonylschwingungen von Estern angeregt werden, ist ein erster Beleg für die erfolgreiche Anbindung des Polymers an NTs. Die neu auftretenden Banden bei  $2905$  und  $2848\text{ cm}^{-1}$  (Valenzschwingung von Methylengruppen) und die C-O-C Valenzschwingung bei  $1138\text{ cm}^{-1}$  untermauern das Ergebnis.

Da die Intensität der Banden, die auf eine erfolgreiche Anbindung des Polymers an **1** hindeuten, im FT-IR-Spektrum von **4** relativ klein ist, musste davon ausgegangen werden, dass die Einbauquote des Polymers gering war. Thermogravimetrische Messungen konnten diese Annahme bestätigen. Beim Erwärmen über die Zersetzungstemperatur von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) konnte ein Masseverlust von etwa 30 % festgestellt werden. Dieser ist um gut 20% höher, als der Masseverlust vom Vergleichssystem mit carboxylierten CNTs (**1**). Da NTs bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  thermisch stabil sind, handelt es sich bei dem Masseverlust um organisches Material aus dem Polymer. Man kann also annehmen, dass nur ca. 20 Gew.% der Probe aus angebundenes Poly( $\epsilon$ -caprolacton) enthält.

Überschlagende Abschätzungen auf Basis der thermogravimetrische Untersuchungen zeigen einen durchschnittlichen Umsatz von 75% aller Carboxylgruppen mit nur einer Caprolacton-Monomereinheit. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass an nur ganz wenigen Carbonylgruppen ein längeres Stück Polymer angebunden ist. Der Grund dafür ist in dem großen sterischen Anspruch einer angebundenen Polymerkette zu suchen. Wird eine Polymerkette an das Ende einer Nanoröhre angebunden, so füllt das Polymerknäuel den Raum vor den übrigen Carbonsäuregruppen aus und verhindert aufgrund seines Volumens mögliche weitere Reaktionen. Diese Annahme erklärt die geringe Verschiebung der Carbonylbande im FT-IR-Spektrum. Allgemein treten Esterbanden ab

Wellenzahlen von  $1730\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande bei  $1711\text{ cm}^{-1}$  wird somit höchstwahrscheinlich aus zwei überlagerten Banden, der Ester-Carbonylbande ( $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ) und der Säure-Carbonylbande ( $\sim 1686\text{ cm}^{-1}$ ), gebildet.

Desweiteren ist die Nucleophilie von Carbonylgruppen gegenüber Reagenzien, wie z.B. Alkoholen, die vor allem in der Industrie als Starter für die ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton eingesetzt werden, recht gering. Es kann somit angenommen werden, dass die fehlende Nucleophilie der Carbonsäure-Gruppen mit ein Grund für die schlechte Einbauquote ist.

### 3.2.2.3 Allgemeines zu Mikrowellen aktivierten Reaktionen

Elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz von 300 GHz bis zu 300 MHz bzw. einer Wellenlänge von 1 mm bis zu 1 m, wird als Mikrowellen Strahlung bezeichnet. Wie aus dem häuslichen Gebrauch von Mikrowellen bekannt ist, kann elektromagnetische Strahlung Materie erhitzen. Dieser Effekt ist unter dem Begriff des dielektrischen Heizens bekannt. Das dielektrische Heizen beruht auf der Fähigkeit der Materie die eingestrahlte Energie in Wärme umzuwandeln. Damit diese „Energiewandlung“ stattfinden kann, muss die bestrahlte Materie ein genügend großes Dipolmoment aufweisen.

Im angelegten elektromagnetischen Feld wollen sich die Dipole nach dem oszillierenden Feld ausrichten. Was in der Gasphase unproblematisch abläuft, ist in kondensierter Phase gehindert. Die Dipole können dem überaus schnell wechselnden Vorzeichen des elektromagnetischen Feldevektors nicht folgen und geraten in Libration, d.h. sie vollführen keine Rotationsbewegungen, sondern geraten in eine Art Taumelbewegung. Die unzureichende Ausrichtung der Moleküle zum Feldvektor wird als physikalische Ursache für die Energieaufnahme aus dem umgebenden Feld angesehen. Die Fähigkeit der Materie, Energie aus dem elektromagnetischen Feld zu entnehmen, wird durch den Verlustfaktor  $\tan \delta$  beschrieben. Der Verlustfaktor ist der Quotient aus der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  und dem dielektrischen Verlust  $\epsilon''$  (3.4).

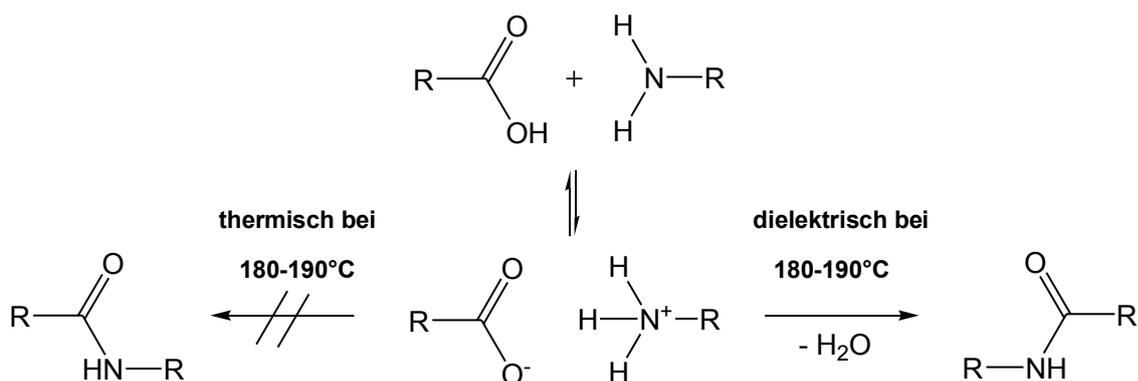
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.4)$$

Während die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  ein Maß dafür ist elektrische Ladung zu speichern, beschreibt der dielektrischen Verlust  $\epsilon''$  den Anteil an zugeführter Energie. Somit gilt, je größer  $\tan \delta$  einer Substanz, desto schneller heizt die Materie unter Mikrowellenbestrahlung auf.

Betrachtet man nun Ionen, so heizen diese im Mikrowellenfeld aufgrund ihrer Ladung deutlich schneller auf als Dipole. Man geht davon aus, dass die Ladungen als eine Art „Antenne“ für die eingestrahlten Mikrowellen fungieren. Der Übergangszustand wird durch eine gezielte Ausrichtung der Reaktanden im Mikrowellenfeld gegenüber der thermischen Reaktionsführung stabilisiert und die Aktivierungsenergie für die Reaktion

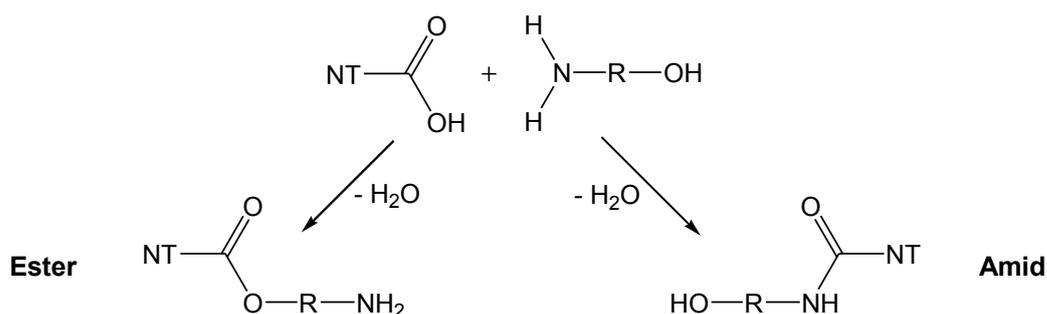
herabgesenkt. Diese Stabilisierung führt dazu, dass Reaktionsführungen, die thermisch zur keinen bzw. sehr geringen Ausbeuten führen, im Mikrowellenofen deutlich an Ausbeute gewinnen (Schema 4).

Zu dieser Art von Reaktion, die in der MW umgesetzt werden können, gehört die Kondensationsreaktion von Aminen mit Carbonsäuren zu Amiden (Schema 4).



Schema 4: Reaktion von Amin und Carbonsäure zum entsprechenden Amid über das intermediäre Salz

Die hohen Temperaturen in der Mikrowelle führen anscheinend nicht nur zur Bildung von Amiden. Wie im IR-Spektrum zu erkennen ist (Abb. 29), bilden sich auch Ester, da der Aminoalkohol, sowohl mit der Amin-, als auch mit dem Alkoholgruppe an die Carbonsäuregruppen der NTs gebunden werden kann (Schema 5).



Schema 5: Bildung eines Esters (links) oder eines Amids (rechts) aus einer Carbonsäure und dem Aminoalkohol an CNTs

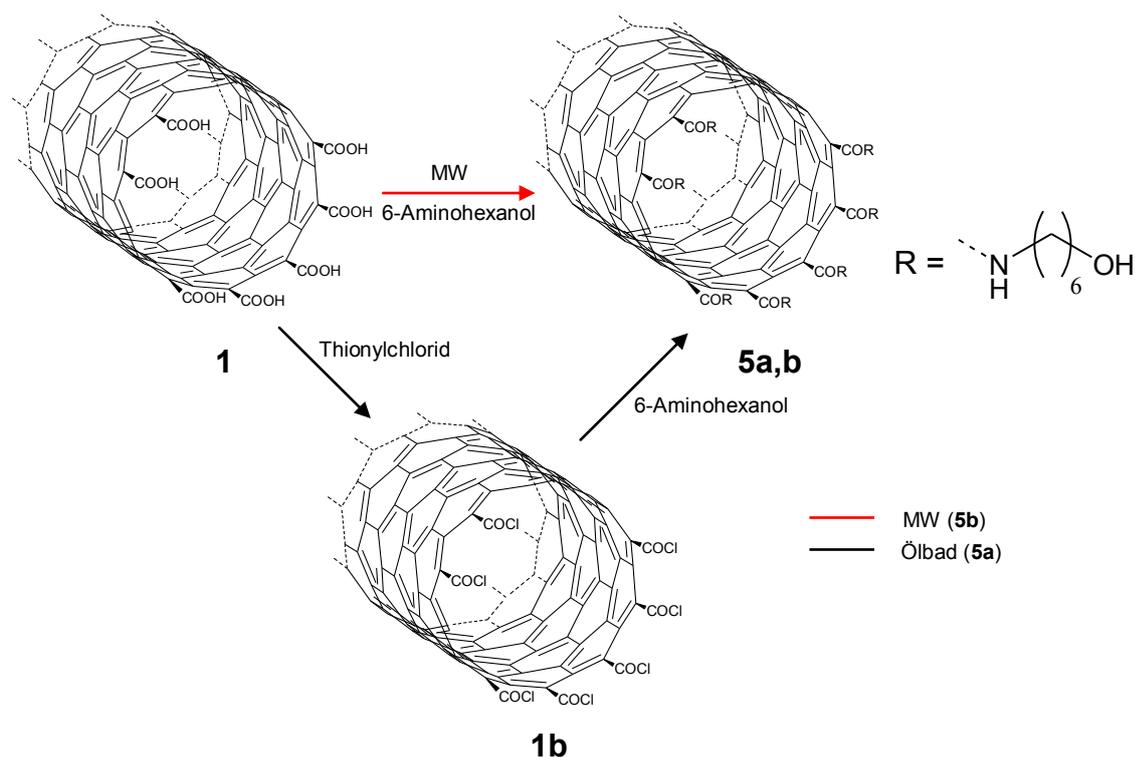
Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da die Esterbildung überwiegend Protonenkatalysiert abläuft. Nach dem Vermischen von **1** mit dem Amin sollte das Gleichgewicht auf der Seite des Salzes liegen. In der Literatur wird jedoch thematisiert,

dass das Gleichgewicht unter Mikrowellenbestrahlung und bei hohen Temperaturen auf Seiten der Carbonsäure und des Amins liegt.<sup>(84-86)</sup>

### 3.2.2.4 Umsetzung von oxidierten CNTs mit 6-Aminohexanol im Ölbad und im Mikrowellenofen

Um die Möglichkeit des Einbaus von CNTs in Polyester auf Basis von Caprolacton zu verbessern, wurden Untersuchungen mit NTs durchgeführt, die freie OH-Gruppen anstelle der weniger reaktiven COOH-Funktionen enthielten. Die Hydroxy-Gruppen wurden durch amidisch gebundenes 6-Aminohexanol eingeführt (Schema 6).

Die Herstellung von Amiden erfolgt in der Regel über giftige Säurechloride, die unter Bildung von HCl, bzw. Triethylammoniumchlorid umgesetzt werden. Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch den Einsatz von Kupplungsreagenzien, wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Bei allen Reaktionswegen sind die Reaktionszeiten jedoch sehr lang und für die industrielle Anwendung nicht brauchbar.



Schema 6: Synthese von CNTs mit freien OH-Gruppen im Ölbad (**5a**) und unter Bestrahlung mit Mikrowellen (MW, **5b**)

Es ist jedoch durch Arbeiten im Arbeitskreis bekannt, dass die Knüpfung der amidischen Bindung unter Mikrowellenbestrahlung (dielektrisches Heizen) direkt aus der Säure und dem Amin (Additions-Eliminations-Mechanismus), die Reaktionszeit auf nur wenige Minuten verkürzt. Das dielektrische Heizen hat den Vorteil, dass keine

Edukte, wie z.B. Säurechloride eingesetzt werden müssen. Aus diesem Grund wurde hier untersucht, wie sich die Knüpfung der Amid-Bindung an NTs - unter klassischen Ölbadbedingungen und in der Mikrowelle (MW) - praktisch und synthetisch unterscheiden (Schema 6).

Die klassische Variante, mit der vorangestellten Umsetzung der Säurekomponente (hier: oxidierte CNTs (**1**)) zum Säurechlorid (**1b**), verlief über insgesamt zwei Stufen und hatte eine Gesamtreaktionsdauer von etwa 2 Tagen. Außerdem musste in der Kälte und mit Tetrahydrofuran (THF) als Lösemittel gearbeitet werden.

Im Gegensatz dazu verlief die Amidierung unter Mikrowellenbestrahlung in Substanz, d.h. die beiden Edukte wurden im Reaktionsgefäß miteinander vermischt (Bildung des Salzes) und in der MW bestrahlt. Die Temperatur wurde durch Druckluftkühlung bei etwa 180-190°C gehalten. Nach Aufarbeitung wurden die Produkte mittels FT-IR-Spektrometrie miteinander verglichen (Abb. 29).

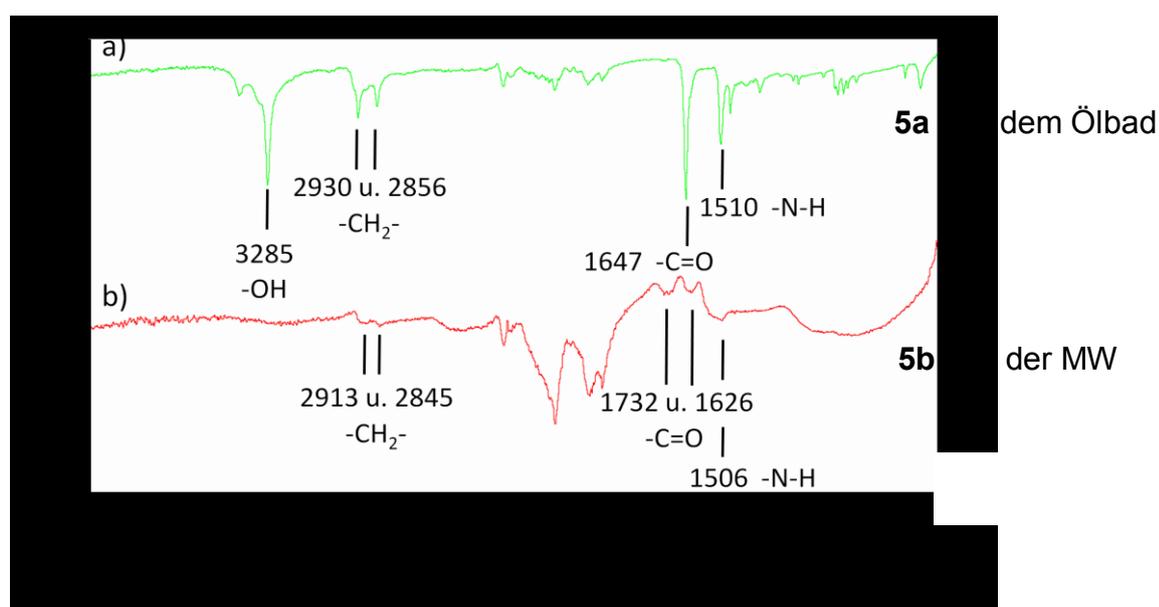


Abb. 29: FT-IR Spektrum von **5** hergestellt a) im Ölbad (**5a**) und b) in der MW (**5b**)

Besonders Auffällig ist die sehr deutliche Ausprägung der Banden beim Produkt aus dem Ölbad (**5a**). Daraus lässt sich schließen, dass der Umsatz sehr hoch ist. Die Carbonylbande bei 1647 cm<sup>-1</sup> liegt im Bereich der Absorption von Amiden und belegt die erfolgreiche Amidbindung.

Beim Produkt aus der Mikrowelle (**5b**) sind die Banden weniger intensiv. Außerdem ist bei 1732 cm<sup>-1</sup> eine Bande zu erkennen, die im Produkt aus dem Ölbad nicht auftritt. Sie liegt im Bereich der Absorption von Estern und deutet darauf hin, dass hier die Anbindung des Aminoalkohols, sowohl amidisch, als auch über eine Esterbindung erfolgt ist.

Aus Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass NTs im MW-Ofen, ähnlich wie Metallpulver, extrem schnell aufheizen. Innerhalb kürzester Zeit werden sehr hohe Temperaturen erreicht. Bei Kohlenstoff Nanoröhren die höchste Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Kohlenstoff-Ringe. Die Elektronen werden durch das oszillierende Feld in Bewegung versetzt und erzeugen aufgrund von Reibung in sehr kurzer Zeit viel Wärme. Wie in Abschnitt 1.1.3.2 beschrieben verläuft der Elektronentransport entlang einer Röhre ballistisch, d.h. überwiegend reibungsfrei. Da jedoch bei Übergängen zwischen zwei Röhren Barrieren überwunden werden müssen, heizen dadurch die Nanoröhren auf. Diese Temperaturerhöhung setzt sich zu den Enden der Röhren fort und verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Amin und Carbonsäure.

In welchem Verhältnis sich das Amid und der Ester bilden kann nicht festgestellt werden. Zwar sind die Intergrale der Banden im Infrarot-Spektrum von der Intensität sehr ähnlich, da sie aber das Licht ungleich absorbieren, können an dieser Stelle keine genauen Angaben gemacht werden. Modellversuche sind in diesem Zusammenhang bisher nicht durchgeführt worden.

Sedimentationsversuche belegen ebenfalls, dass unter MW-Bestrahlung ein anderes Produkt entstanden ist, als klassisch im Ölbad (Abb.). Man erkennt, dass beide Produkte in weniger polaren Lösemitteln, wie EE und Toluol sedimentieren und in polaren Lösemitteln, wie Wasser, DMSO und DMF, stabile Suspensionen bilden. Ein großer Unterschied zeigt sich in Chloroform. Hier sedimentieren, die in der MW hergestellten NTs, während das Produkt aus dem Ölbad aufschwimmt.

Es ist allgemein bekannt, dass sich Alkohole aufgrund ihrer Polarität und Hydrophilie nicht gut in Chloroform lösen. Es tritt Phasenseparation auf und der Alkohol setzt sich in der oberen Phase ab. Dieses Phänomen kann bei den Sedimentationsversuchen beobachtet werden (Abb. 30). Gebundenen Alkoholendgruppen bewirken Separation vom Lösemittel und „ziehen“ die NTs mit. Es kommt zum Aufschwimmen auf dem Lösemittel.

Das in der Mikrowelle hergestellte Produkt besitzt eine deutlich geringere Anzahl an freien Hydroxy-Gruppen. Wenn zusätzlich angenommen wird, dass der Aminoalkohol durch beidseitige Bindung (Ester und Amid) an verschiedene NTs als Vernetzer fungiert, lässt sich die Sedimentation der NTs durch Bildung großer Agglomerate erklären. Vernetzungen lassen die Masse der einzelnen Agglomerate ansteigen, so dass diese trotz besserer Löslichkeit zu Boden sinken. Vernetzungen von oxidierten CNTs sollten unter Mikrowellenbestrahlung auch mit Diaminen zu beobachten sein. Modellversuche in diesem Zusammenhang sind bis jetzt nicht durchgeführt worden.

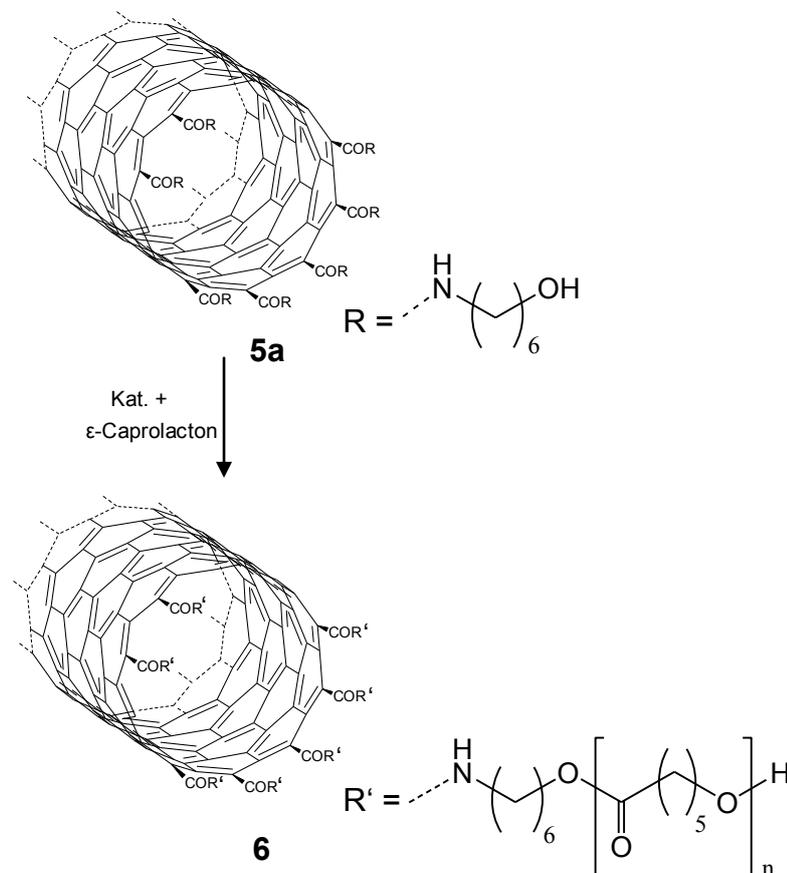


Abb. 30: Aufnahmen der Sedimentation von CNTs umgesetzt mit 6-Aminohexanol (links) in der MW (**5b**) und (rechts) im Ölbad (**5a**) nach verschiedenen Zeiten

Allgemein zeigen die oberen Untersuchungen, dass die Amidierung von **1**, sowohl unter Mikrowellenbestrahlung, als auch im Ölbad erfolgreich verläuft. Der größte Vorteil der Mikrowelle ist die sehr kurze Reaktionszeit von nur wenigen Minuten. Nachteilig hingegen lassen sich die kleinen Reaktionsansätze von nur 20 mg und die große Anzahl an Nebenreaktionen anmerken. Die Amidierung im Ölbad verläuft zwar recht langsam, jedoch ist die Selektivität deutlich größer. Aus diesem Grund wurde für die Anbindung von  $\epsilon$ -Caprolacton an OH-Gruppen-haltige NTs nur das Produkt aus dem Ölbad verwendet (**5a**). Sollte für Synthesen nicht mit bivalenten Substraten gearbeitet werden, so ist die MW, aufgrund ihrer kurzen Reaktionszeiten, dem klassischen Reaktionsverlauf im Ölbad vorzuziehen.

### 3.2.2.5 Einbau von CNTs mit freien Hydroxy-Gruppen in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)

Die OH-Gruppen-haltigen NTs aus dem Ölbad (**5a**) wurden zusammen mit trockenem  $\epsilon$ -Caprolacton und Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat) als Katalysator 18 h bei 180°C polymerisiert (Schema 7). Nach der Reaktion wurde der Feststoff in Chloroform aufgenommen und die NTs abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen, um evtl. adsorbiertes Polymer zu entfernen. Anschließend wurde die Probe im Vakuum getrocknet. Das Produkt **6** ist mittels FT-IR-Spektrometer nach angebundener Poly( $\epsilon$ -caprolacton) untersucht worden (Abb. 31).



Schema 7: Einbau von NTs mit freien OH-Gruppen (**5a**) in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)

Die deutlich ausgeprägteren Methylen-Valenzschwingungen ( $2942$  u.  $2863$   $\text{cm}^{-1}$ ), die Ester-Carbonylbande bei  $1720$   $\text{cm}^{-1}$  und die -C-O-C-Esterbande bei  $1175$   $\text{cm}^{-1}$  belegen, dass das Polymer an **5a** angebunden ist. Die erhöhte Intensivität der Banden spricht außerdem für eine deutliche Umsatzsteigerung gegenüber den Versuchen mit **1** ohne freie OH-Gruppen (Abb. 31).

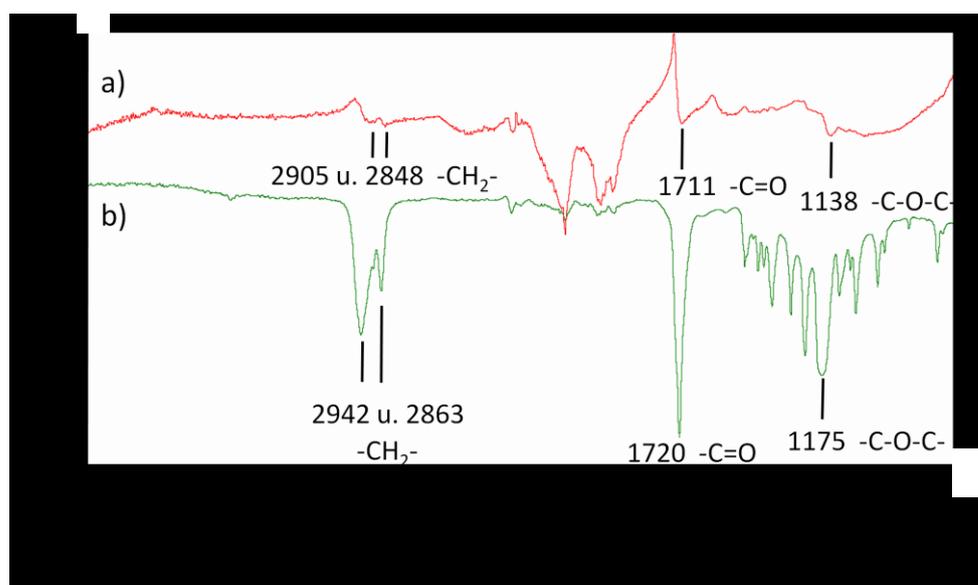


Abb. 31: FT-IR Spektrum von a) **4** und b) **6** hergestellt aus NTs mit freien OH-Gruppen (**5a**)

Thermogravimetrische Untersuchungen bestätigen den erhöhten Umsatz. Bei **6** konnte einen Masseverlust von etwa 57% gemessen werden, d.h mehr als die Hälfte der Probe besteht aus organischem Material (Polycaprolacton), welches sich oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  zersetzt.

Bei kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) des NT/Polycaprolacton-Komposits (**6**) konnte ein endothermer Peak bei  $28,7^\circ\text{C}$  detektiert werden. Dieser kann dem Schmelzvorgang der an die NTs gebundenen Polymerketten zugeordnet werden. Je nach Polymerisationsgrad liegt der Schmelzpunkt für reines Poly( $\epsilon$ -caprolacton) zwischen  $40$  und  $60^\circ\text{C}$ . Da die Kettenlänge mit dem Schmelzpunkt des Polymers korreliert ist davon auszugehen, dass die Anzahl der Wiederholungseinheiten verglichen mit dem reinen Polymer dennoch gering ist.

In Sedimentationsversuchen konnte gezeigt werden, dass die mit Polymer modifizierten NTs in Wasser und wässrigen Lösemitteln, wie Ethanol, agglomerieren und zu Boden sinken (Abb. 32). Diese Beobachtung stimmt mit der Eigenschaft von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) überein, welches in Wasser ebenfalls unlöslich ist.

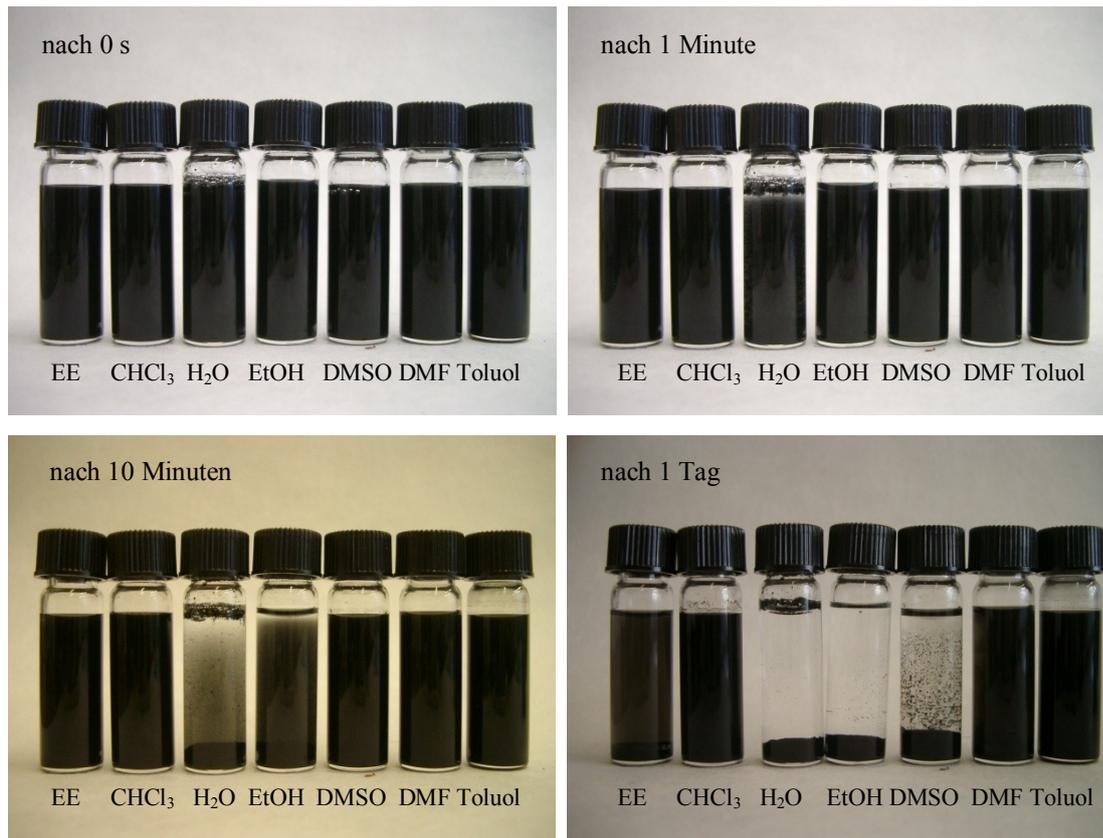


Abb. 32: Aufnahmen der Sedimentation von **6** nach verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Lösemitteln

Die Versuche deuten darauf hin, dass die OH-modifizierten CNTs die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton besser starten als die säuremodifizierten Nanoröhren. Diese entspricht den bekannten Mechanismen der Caprolacton-Polymerisation. Durch die höhere Nucleophilie konnte ein deutlich höherer Umsatz erzielt werden, der zur Steigerung der Kettenlänge und der Anzahl der Ketten an den NTs führte. Die Caprolactonketten an den Enden der Röhren nehmen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften. So sind die NTs nur noch in organischen Lösemitteln suspendierbar und zeigen sogar einen Art Schmelzpunkt.

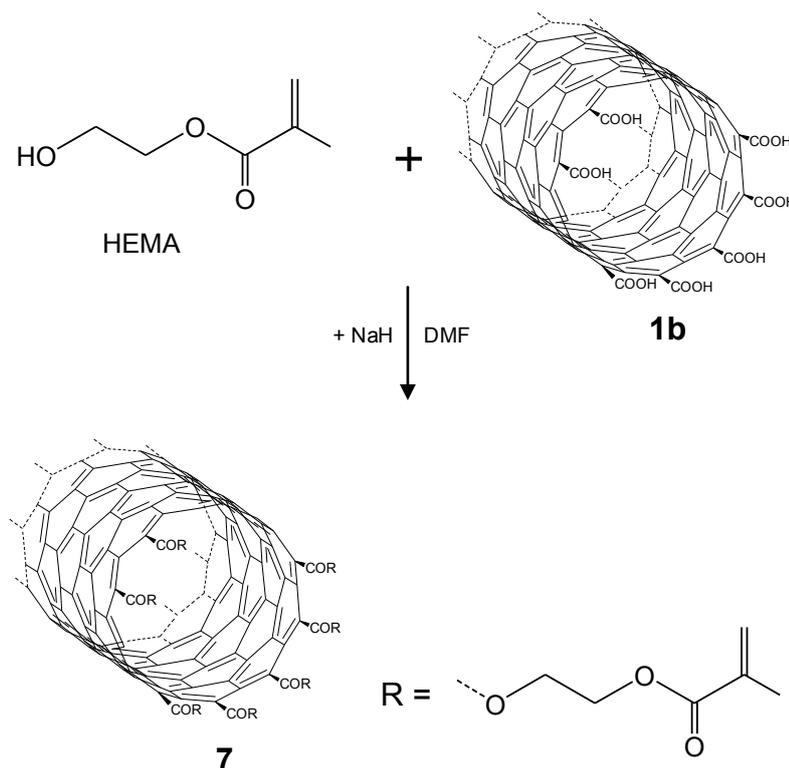
Um modifizierte CNTs in Klebstoffmassen einzuarbeiten zu können, sind weitere Untersuchungen nötig. Diese sollten einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Klebmasse zeigen.

### 3.2.3 Einbau von CNTs in Polymere mittels radikalischer Polymerisation

Die radikalische Polymerisation ist aufgrund ihrer einfachen Durchführung eine in der industriellen Anwendung am weitesten verbreitetste Polymerisationsart. Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) sind nur zwei der bekanntesten Polymere, die durch die radikalische Kettenwachstumsreaktion hergestellt werden. Um solchen bekannten Massenpolymeren neue und innovative Eigenschaften zu verleihen, wurde versucht, CNTs kovalent an diese Art der Polymere zu binden. Dazu sollten radikalisch polymerisierbare Gruppen, d.h. Gruppen die aliphatische Doppelbindungen tragen, an NTs angebunden und diese zusammen mit Styrol radikalisch copolymerisiert werden.

#### 3.2.3.1 Anbindung von 2-Hydroxyethylmethacrylat an CNTs

Um 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) an oxidierte NTs zu binden, musste zuerst **1** in das Säurechlorid und HEMA in das Alkoholat überführt werden. So aktiviert verläuft die Esterbildung bereits bei Raumtemperatur (siehe Schema 8).



Schema 8: Umsetzung von **1** mit HEMA und Umsetzung zu copolymerisierbaren CNTs (**7**)

Um möglichst hohe Ausbeuten zu erreichen, d.h. um eine möglichst vollständige Umsetzung der Carbonsäuregruppen zu erwirken, wurde nach Vereinigung der beiden

Komponenten 18 h nachgerührt. Anschließend wurden die NTs abfiltriert, mit Wasser, Ethanol, Aceton, Essigester und Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die erfolgreiche Anbindung von HEMA an **1** wurde mittels FT-IR-Spektrum nachgewiesen. Durch thermogravimetische Untersuchungen (Abb. 33) konnte gezeigt werden, dass etwa 18 Gew.% der Probe (**7**) aus organischem Material besteht. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen von **1** wurde ermittelt, dass das Gewicht der gebundenen Carbonsäuregruppen etwa 8 Gew.% beträgt. Die größere Gewichtsabnahme bei der Untersuchung ist somit auf die Anbindung von HEMA zurückzuführen.

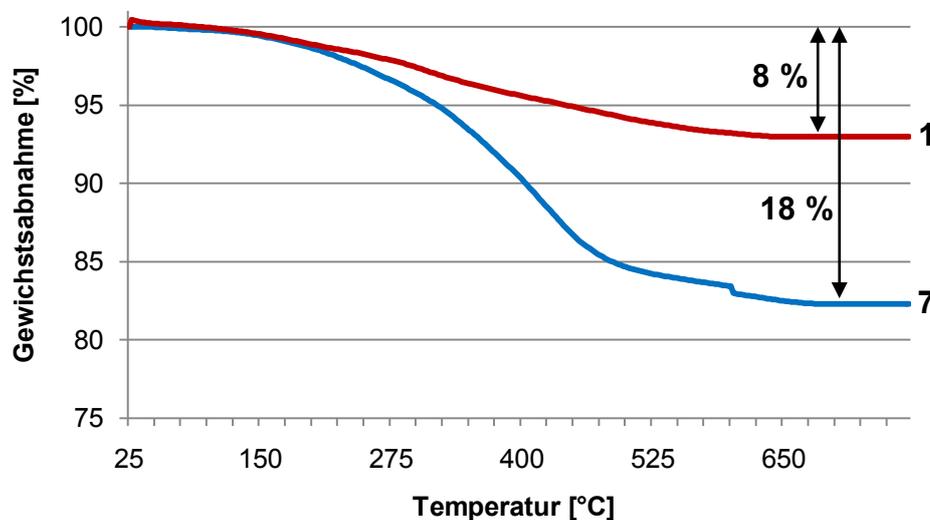
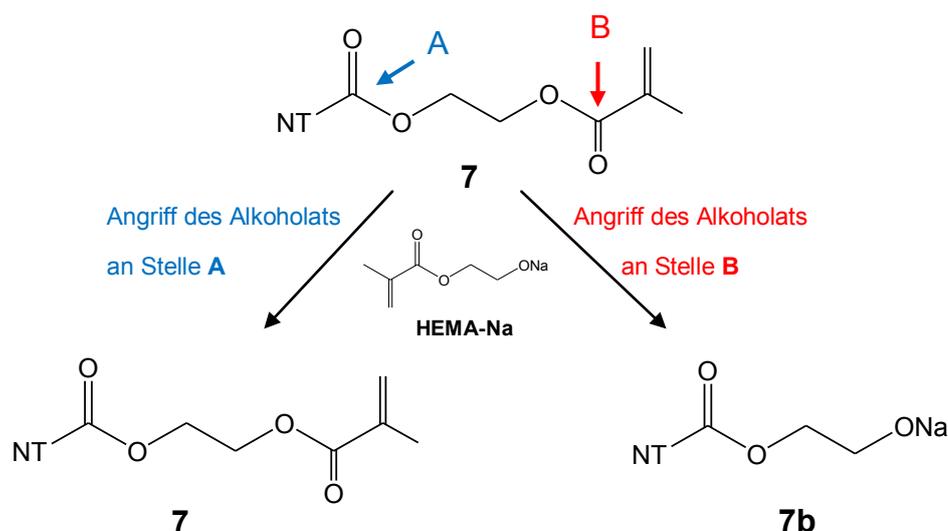


Abb. 33: Thermogravimetrische Untersuchungen von **1** und **7**

Die Masse der HEMA-Gruppierung ist mit 156 g/mol etwa 3,5 mal größer, als die der Carbonsäuregruppe (45 g/mol). Wenn eine vollständige Umsetzung aller Carbonsäuregruppen erreicht worden wäre, hätte bei der thermogravimetrischen Untersuchung eine Gewichtsabnahme von etwa 28 % gemessen werden müssen. Aus dem Verhältnis der maximal möglichen und der reell gemessenen Gewichtsabnahme, kann ein Umsatz von etwa 60 % für die Esterbildung angenommen werden.

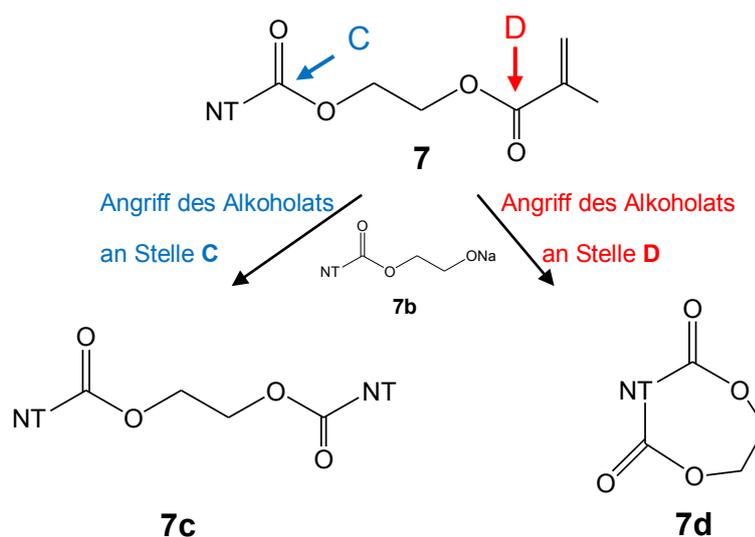
Durch Anbindung der HEMA-Gruppierung an die endständigen Carbonsäuregruppen nimmt der sterische Anspruch mit jeder angebotenen Gruppe zu. Wird die Anzahl der gebundenen Gruppen zu hoch, kann der sterische Anspruch dermaßen groß werden, dass keine Esterbindungen mehr gebildet werden können.

Gleichzeitig kann das überschüssige Alkoholat (HEMA-Na) Nebenreaktionen eingehen. Diese führen zu ungewünschten Nebenprodukten (Schema 9).



Schema 9: Mögliche Nebenreaktionen durch überschüssiges Na-Alkoholat (HEMA-Na) unter Bildung von **7** und einer an NTs gebundenen reaktiven Alkoholatgruppe (**7b**)

Das überschüssige Alkoholat hat am bereits gebildeten Produkt **7** allgemein zwei mögliche nucleophile Angriffspunkte A und B. Findet der Angriff an Punkt A statt, so bildet sich wieder das gewünschte Produkt **7**. Beim Angriff an Punkt B wird die aktive Alkoholatgruppe, unter Bildung eines Dimethacrylats, auf die NTs übertragen (**7b**). Daraus ergeben sich weitere Nebenreaktionen (Schema 10).



Schema 10: Mögliche Nebenreaktionen durch eine an NTs gebundene Na-Alkoholatgruppe (**7b**) unter Verbindung zweier NTs (**7c**) und Bildung cyclischer Strukturen (**7d**)

Die Alkoholatgruppen-tragenden NTs (**7b**) haben am gebildeten Produkt (**7**) ebenfalls zwei mögliche Angriffspunkte (C und D). Durch den Angriff an Stelle C können NTs miteinander verbunden werden (**7c**). Agglomeratbildung ist die Folge. Findet der Angriff an Punkt D statt, so entstehen cyclische Spezies (**7d**). Beide Nebenprodukte haben keine Doppelbindungen und tragen somit nicht zur Anbindung an das Polymer bei.

Trotz der erwähnten Nebenreaktionen kann davon ausgegangen werden, dass die CNTs genügend freien Doppelbindungen beinhalten, da im FT-IR-Spektrum Schwingungen für C-C-Doppelbindungen bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  nachzuweisen sind.

### 3.2.3.2 Radikalische Copolymerisation von CNTs mit Doppelbindungen und Styrol

Die mit HEMA modifizierten CNTs (**7**) wurden mittels Ultraschall in Styrol suspendiert. Die Suspension wurde mit Dibenzoylperoxid (DBPO) versetzt und in Teflonformen bei  $80^\circ\text{C}$  polymerisiert.

Widererwartend konnten die auf diese Weise hergestellten Formkörper (Abb. 34) in Chloroform aufgelöst werden. Mögliche Vernetzung durch **7** hat nicht stattgefunden. Die NTs wurden abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

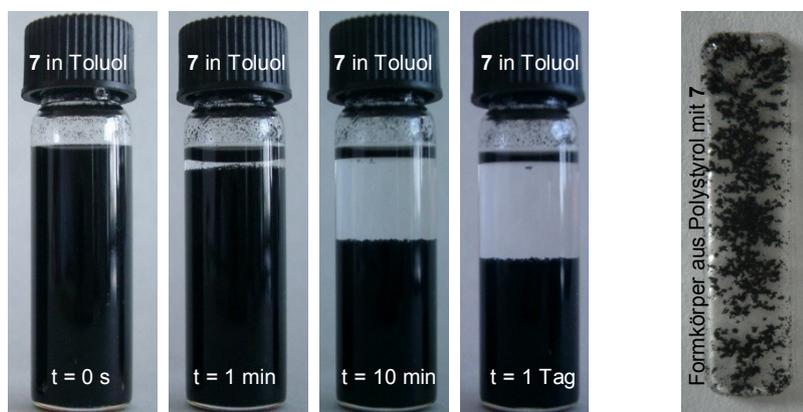


Abb. 34: (links) Aufnahmen der Sedimentation von **7** in Toluol nach verschiedenen Zeiten (rechts) Abbildung eines Formkörpers aus Styrol mit **7** nach der Polymerisation

Im FT-IR-Spektrum wurden keine Banden für angebondenes Polymer gefunden. In thermogravimetrischen Untersuchungen konnte ebenfalls keinen erhöhter Masseverlust nachwiesen werden.

Warum die NTs während der radikalischen Polymerisation nicht in Polystyrol eingebaut wurden ist schwer nachvollziehbar. Beim Einbau der Doppelbindungen lässt der recht hohe Umsatz den Schluss zu, dass trotz Nebenreaktionen genügend freie Doppelbindungen an den Röhren vorhanden sind. Diese sollten von Radikalen problemlos erreichbar sein, so dass eine Anbindung an Polystyrol erfolgen sollte.

Wie aus Sedimentationsversuchen ersichtlich ist, konnten die HEMA-haltigen NTs nicht in Toluol suspendiert werden (siehe Abb. 34). Da Toluol und Styrol strukturell sehr ähnliche Moleküle sind, besitzen sie auch recht ähnliche Eigenschaften. Somit könnte die hohe Agglomerierungsaffinität der CNTs im Monomer ein Grund dafür sein, dass kein nachweisbarer Einbau von **7** in Polystyrol erfolgt ist.

Noch bevor der Kettenstart erfolgen und eine Zunahme der Viskosität durch Ausbildung von Polymerketten stattfinden kann, haben sich wahrscheinlich bereits große NT-Agglomerate ausbilden können, so dass nur wenige Doppelbindungen in das Fluid ragten. Bei zunehmendem Reaktionsverlauf nahm die Viskosität im Reaktionsgefäß zu und die Translation der Radikalpolymerketten ab. Wie bei Polymerisationen in Substanz üblich, kommt die Polymerisation dabei nicht zum Erliegen, sondern wird durch die Diffusion der Monomere zu den Radikalen am Leben gehalten. Aufgrund der Größe der NT-Agglomerate können diese nicht zu den Radikalen diffundieren. Ein Einbau findet als nur statt, wenn eine Polymerkette, die ein Radikal trägt, zufällig auf die Doppelbindung der CNTs trifft. Findet dieser Schritt nicht ausreichend oft statt, werden die NTs nicht kovalent, sondern nur physikalisch in die Polymermatrix eingebaut und lassen sich durch Auflösen des Polymers separieren.

Weitere Untersuchungen mit anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren, wie z.B. MMA oder HEMA könnten zur Aufklärung des oben beschriebenen Sachverhaltes führen. Die oben aufgestellte Annahme kann untermauert werden, wenn der Einbau in radikalisch hergestellte Polymere gelingt, in denen **7** stabile Suspensionen bildet.

### 3.3 Netzwerke auf Basis Cyclodextrin-haltiger CNTs

Der Einsatz von CNTs für biologische bzw. medizinische Zwecke erfreut sich wachsender Beliebtheit.<sup>(87)</sup> Erste erfolgreiche Untersuchungen zeigen, dass CNTs in der Lage sind, Zellwände zu passieren. Auf diese Weise lassen sich auf der Oberfläche gebundene Aminosäuren, Peptide, Proteine und einfache Wirkstoffe, wie antibakterielle oder -virale Substanzen, in das Innere von Zellen transportieren.<sup>(88-90)</sup> Desweiteren wird untersucht CNTs als Biosensoren für DNA oder Proteine,<sup>(91-93)</sup> als Gerüst für das Zellwachstum,<sup>(94)</sup> als Reagenzien für die Abbildung von Strukturen des Zellinneren<sup>(95)</sup> und als Mittel zur selektiven Zerstörung von Krebszellen zu verwenden.<sup>(96)</sup>

Wie NT sicher in den biologischen Organismus überführen werden können, wird zurzeit kontrovers diskutiert. Sicher ist allerdings, dass eine gute Stabilisierung der NTs in Wasser unumgänglich ist. Eine Möglichkeit dafür können supramolekulare Hydrogele darstellen.

Supramolekulare Hydrogele besitzen ein großes Potential auf dem Gebiet der Verabreichung von Arzneimitteln,<sup>(97,98)</sup> als biologische Sensoren<sup>(99)</sup> und in der

Verarbeitung von biomedizinischen Geweben.<sup>(100)</sup> Die Bildung von Hydrogelen kann durch Quellung von Netzwerken aus langkettigen oder verzweigten hydrophilen Polymeren erfolgen. Werden die Vernetzungsstellen über nicht-kovalente Kohäsionskräfte, also hydrophobe oder elektrostatische Wechselwirkungen gebildet, so spricht man von „physikalischen Gelen“, deren Vernetzung bzw. Vergelung reversibel ist.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Hydrogelen basiert auf der Verwendung von Cyclodextrinen (CD). Cyclodextrine sind cyclische Moleküle, welche aus  $\alpha$ -1,4-glycosidisch verknüpften D-Anhydroglucopyranoseeinheiten aufgebaut werden (Abb. 35).<sup>(101,102)</sup>

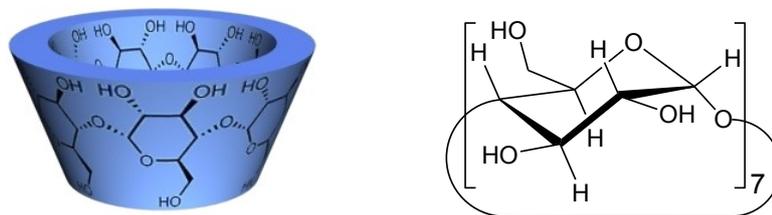


Abb. 35: Struktur von nativem  $\beta$ -CD

Technisch lassen sich CD bestehend aus 6 ( $\alpha$ -CD), 7 ( $\beta$ -CD) und 8 ( $\gamma$ -CD) Anhydroglucopyranoseeinheiten isolieren.<sup>(103)</sup> Anhand von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Ringe an einer Seite konisch zusammenlaufen und einem Kelch ohne Boden ähneln. Durch die Hydroxylgruppen in 2- und 3-Position bilden CD starke intramolekulare Wasserstoffbrücken.<sup>(104)</sup> Dies führt zu einem relativ starren Gerüst und zur schlechten Wasserlöslichkeit. Durch Veretherung oder Acetylierung an den besagten Stellen, werden die Wasserstoffbrücken aufgebrochen und die Wasserlöslichkeit deutlich erhöht. Das Innere der Kavität ist durch die Stellung der OH-Gruppen nach außen hydrophob und lässt den Einschluss unpolarer Gäste aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen zu. Somit eignen sich CD recht gut für die Wirt-Gast-Chemie.

Es existieren sehr viele Möglichkeiten Hydrogele mit CD zu bilden.<sup>(105-109)</sup> Im Hinblick auf die folgenden Untersuchungen mit CNTs, wird jedoch nur die Möglichkeit mit CD-Polymeren, die mehrere kovalent gebundene CD-Ringe enthalten, kurz erläutert.

1996 gelang es der Gruppe um Wenz Hydrogele auf Basis von wasserlöslichen Polymeren mit mehreren kovalent gebundenen CD-Ringen herzustellen. Diese  $\beta$ -CD-Wirtpolymere bilden mit Polymeren mit geeigneten Gastgruppierungen Einschlussverbindungen, die zur supramolekularen Vernetzung führen und einen drastischen Viskositätsanstieg des Systems nach sich ziehen. Als Gastgruppen eignen

sich besonders gut 4-tert-Butylphenyl Gruppen, da diese mit über  $10^5 \text{ M}^{-1}$  eine sehr hohe Komplexstabilisierungskonstante aufweisen. In Wasser liegen die Stabilisierungskonstanten für die meisten hydrophoben Gruppen zwischen  $10^2$  und  $10^4 \text{ M}^{-1}$ .<sup>(110)</sup> Eine Triebkraft für die Einlagerung von Gastmolekülen in die Kavität von CD ist die van-der-Waals-Kraft zwischen den beiden Wirt/Gast-Molekülen. Diese ist umso größer, je besser der Gast den Hohlraum des CD-Moleküls ausfüllt. Daneben existieren noch enthalpische und entropische Ursachen, die zur Stabilisierung der Komplexe führen. Durch Einschluss eines Gastmoleküls im Hohlraum werden Wassermoleküle aus der Kavität verdrängt. Diese erlangen dadurch eine bessere Beweglichkeit, was im Entropiegewinn resultiert. Die Bildung von Wasserstoffbrücken mit anderen Wassermolekülen führt zum gleichzeitigen Enthalpieverlust.

### 3.3.1 Anbindung von Cyclodextrin an CNTs

Die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Verbesserung der Suspendierbarkeit von CNTs soll durch Bildung von Wirt-/Gast-Einschlussverbindungen mit geeigneten CD-Wirtpolymeren erfolgen. Die durch supramolekulare Netzwerke erzielte Erhöhung der Viskosität soll einerseits dazu führen, dass die Kohlenstoff Nanoröhren durch die physikalische Bindung in ihrer Position fixiert bleiben und andererseits durch die eingeschränkte Beweglichkeit eine Reagglomeration verhindert wird.

Um CD an CNTs anbinden zu können, wurde ein Synthesepfad erarbeitet, der die Derivatisierung von oxidierten NTs (**1**) mit Propargylamin vorsieht. An Dreifachbindungen enthaltenen CNTs soll in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition CD-Azid addiert werden. Diese unter dem Begriff „Klick-Chemie“ bekannte Reaktion, ist für die recht einfache Durchführung und sehr gute Ausbeuten bekannt, was die Anbindung von CD erleichtert. In Abb. 36 ist der Reaktionsverlauf der Anbindung von CD an CNTs schematisch dargestellt:

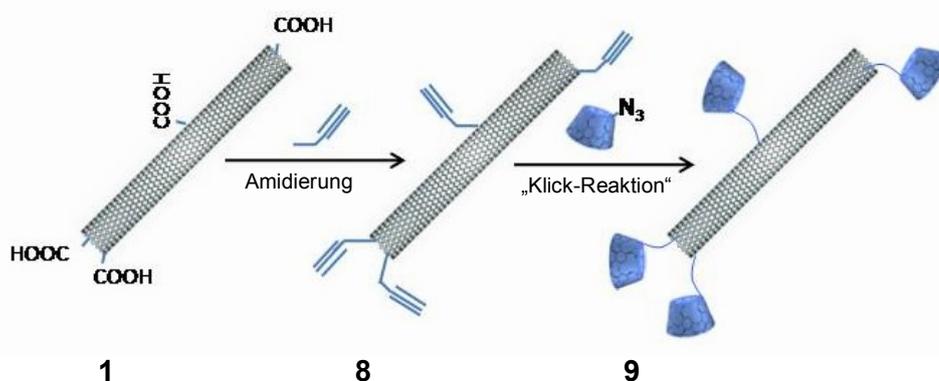


Abb. 36: Kovalenten Anbindung von CD an CNTs unter Bildung von CD-haltigen CNTs (**9**)

Die CD-tragenden CNTs sind in der Lage Wirtgruppen enthaltende Polymerketten physikalisch miteinander zu verbinden. Bei einer ausreichenden Kettenlänge des Wirtpolymers führt dies zur Bildung dreidimensionaler Netzwerkstrukturen, wie sie in Abb. 37 schematisch dargestellt sind.

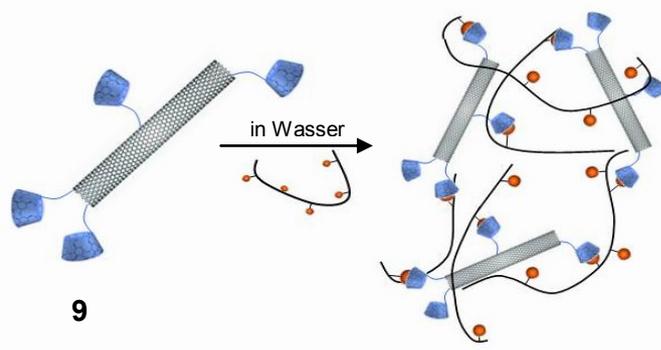
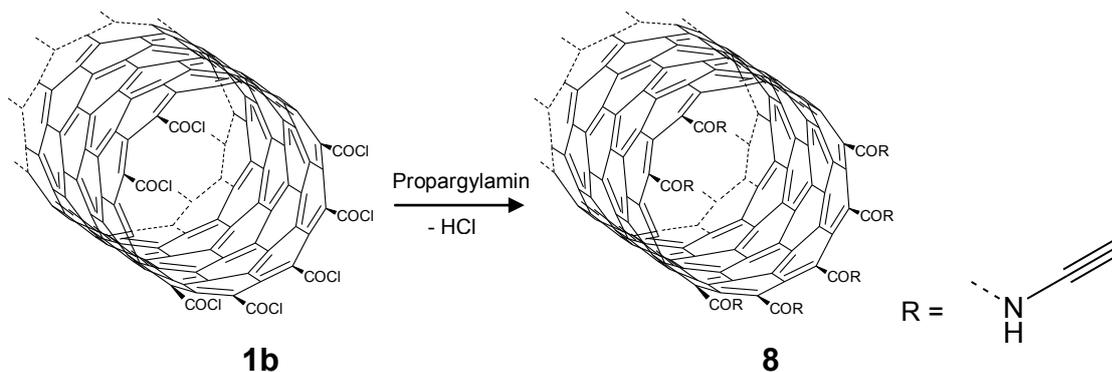


Abb. 37: Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus **9** und einem Gastpolymer

Im ersten Schritt der Synthese CD-haltiger CNTs wurde über die oben ausführlich besprochene Amidierungs-Reaktion Propargylamin (3-Amino-1-propen) kovalent an Carbonsäuren-haltige Nanotubes (**1**) gebunden. Um einen großen Umsatz und möglichst wenige Nebenreaktionen zu erreichen, wurde **1** in das Säurechlorid überführt und der klassische Reaktionsweg im Ölbad gewählt (Schema 11).



Schema 11: Amidierungsreaktion von Propargylamin an aktivierte CNTs

Trotz optimierter Reaktionsführung konnte eine vollständige Umsetzung der Carbonylgruppen an den Kohlenstoff Nanoröhren nicht erzielt werden. Im IR-Spektrum (Abb. 38) zeigt sich neben der Carbonylschwingung für Amide ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) auch eine Carbonylschwingung für die Carbonsäure bei  $1704\text{ cm}^{-1}$ . Es kann davon ausgegangen werden, dass die unvollständige Umsetzung weniger mit der ansteigenden sterischen

Hinderung bei zunehmender Anzahl an gebundenem Amin zusammenhängt, sondern mehr damit, dass nicht jede Carbonsäuregruppe an den CNTs aktiviert, d.h. ins Säurechlorid überführt werden konnte.

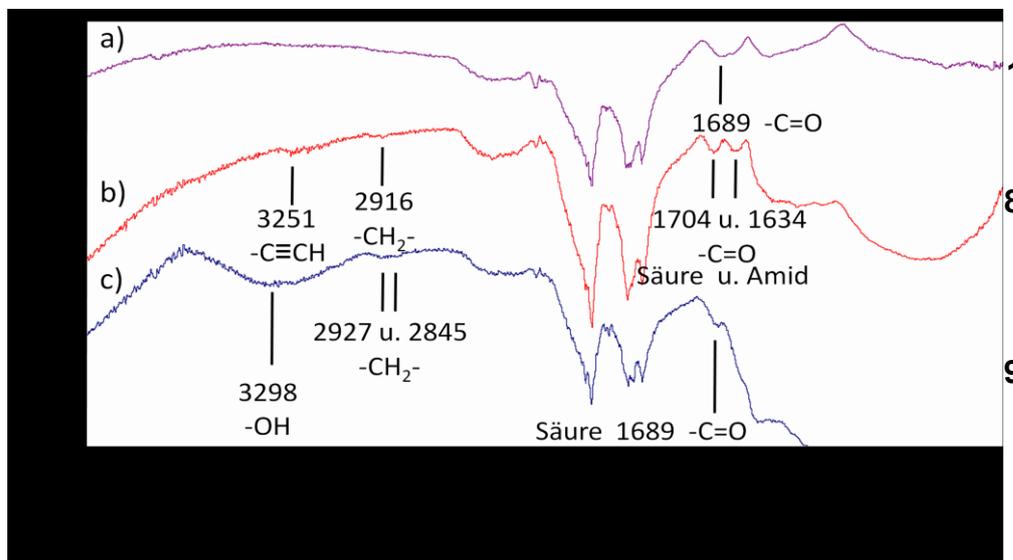
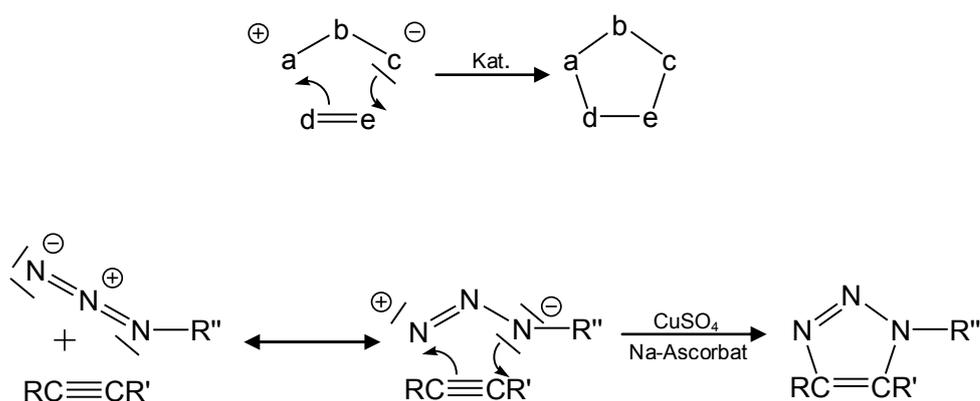


Abb.38: FT-IR-Spektrum von a) **1**, b) **8** und c) **9**

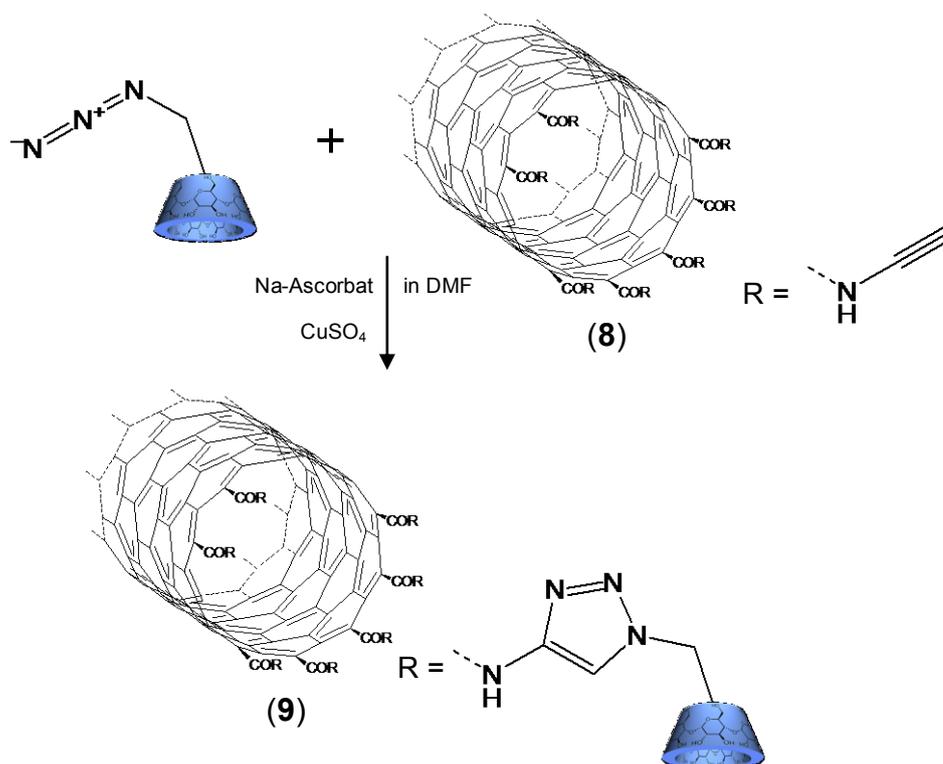
Im nächsten Schritt wurde CD-Azid mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an **8** angebunden. Das Reaktionsprinzip wurde 1963 durch Huisgen zum Aufbau von Heterocyclen thematisiert.<sup>(111)</sup> Es handelt sich dabei um die Addition eines formalen 1,3-Dipols an eine Mehrfachbindung. Das folgende Schema 12 verdeutlicht den Mechanismus der Klick-Reaktion:



Schema 12: Oben: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der 1,3-Dipolaren Cycloaddition: a, b, c = C, N, O; d, e = C, N, S Unten: Klick-Reaktion eines Azids an ein Alkin zum Triazol

Die Synthese von Triazolen aus Aziden und Alkinen ist die wohl am häufigsten genutzte Additionsreaktion dieser Klasse. Dabei zeigen Azide eine außerordentliche Stabilität gegenüber Wasser, Sauerstoff und sämtlichen organischen Reaktionsbedingungen. Durch den relativ geringen synthetischen Aufwand können komplexe Strukturen in hohen Ausbeuten erhalten werden, da mögliche Nebenreaktionen durch Cu(I) weitgehend unterdrückt werden.

Für die Anbindung von CD an CNTs wurde **8** mit CD-Azid umgesetzt. Die Edukte wurden in DMF vereinigt mit Natriumascorbat und Kupfersulfat versetzt und 18 h bei 160°C gerührt (Schema 13). Nach Aufarbeitung wurden die Nanotubes mit warmem Wasser gewaschen, um eventuell adsorbiertes Cyclodextrin abzutrennen. Der Nachweis über die erfolgreiche Anbindung der CD-Ringe wurde auch hier mittels FT-IR-Spektrometrie geführt. Die OH-Valenzschwingungen der CD-Ringe sind als breite Bande bei 3298 cm<sup>-1</sup> sichtbar (Abb. 38).



Schema 13: 1,3-Dipolare Cycloaddition von **8** mit  $\beta$ -Cyclodextrinazid

Wie in Abschnitt 3.2.1 bereits beschrieben ist die Anzahl der Carbonsäuregruppen bezogen auf die Größe der CNTs gering. Die Umsetzung mit Propargylamin dezimiert die Anzahl der funktionellen Gruppen (Dreifachbindungen) für den nächsten Reaktionsschritt aufgrund unvollständiger Ausbeute weiter. Trotz einfacher Reaktionsführung bei der Klick-Reaktion muss davon ausgegangen werden, dass die

Ausbeute keine 100% beträgt. Infolge dessen ist die Anzahl der CD-Ringe die an einer Röhre gebunden sind nicht besonders groß. Für etwaige Anwendung in Hydrogelen genügt es jedoch, wenn mindestens zwei CD-Einheiten an eine Röhre gebunden sind. Diese Anzahl reicht aus, um eine etwaige physikalische Vernetzung mit einem geeigneten Wirtpolymer ablaufen zu lassen.

### 3.3.2 Allgemeine Aspekte der Viskosimetrie

Die erwartete physikalische Vernetzung zwischen den CD-haltigen CNTs (9) und einem geeigneten Gastpolymer ließ sich durch viskosimetrische Untersuchungen nachweisen. Die Viskosimetrie ist ein Teilgebiet der Rheologie und befasst sich mit dem Verhalten fluider Phasen bei Einwirkung einer Kraft  $F$ . Der Kraft wird durch die Flüssigkeit ein Widerstand entgegengebracht, der allgemein als deren Viskosität  $\eta$  bezeichnet wird. Um diese Stoffeigenschaft einfach erklären zu können, wird eine Flüssigkeit, die sich zwischen zwei gegeneinander beweglichen, parallelen Platten befindet, theoretisch in unendlich viele Flüssigkeitsschichten unterteilt. Wird die obere Platte parallel zur unteren Platte bewegt, so wird die Kraft aufgrund der wirkenden Adhäsionskräfte auf die nächstgelegene Flüssigkeitsschicht übertragen und versetzt diese in Bewegung. Diese Flüssigkeitsschicht überträgt aufgrund der in der fluiden Phase wirkenden Kohäsionskräfte die Kraft wiederum auf die ihr benachbarte darunter liegende Flüssigkeitsschicht. Da die Kohäsionskräfte deutlich geringer sind als Adhäsionskräfte und eine gewisse Reibung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen überwunden werden muss, wird nur ein Teil des Impulses übertragen. Legt man den Fall der laminaren Strömung zugrunde, so bewegt sich die oberste Flüssigkeitsschicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie die obere Platte. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten von Schicht zu Schicht ab. Dadurch bildet sich eine Schichtenströmung aus, die in Abb. 39 abgebildet ist.

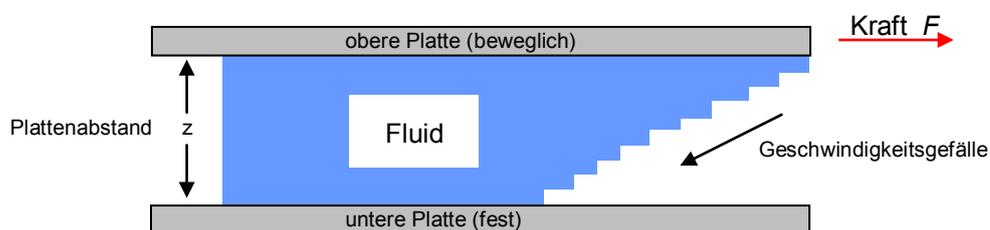


Abb. 39: Schematische Darstellung der Schichtenströmung in einer Newton'schen Flüssigkeit

Die Viskosität  $\eta$  einer Newton'schen Flüssigkeit ist der Quotient aus der Schubspannung  $\tau$  und der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  (3.5):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.5)$$

Die Viskosität ist eine Stoffkonstante und nur vom Druck und der Temperatur abhängig. Der Kehrwert der Viskosität ist die Fluidität und ist ein Maß für die Fließfähigkeit einer Flüssigkeit.

Bei sog. Newton'schen Flüssigkeiten ergibt sich bei Auftragung von  $\tau$  gegen  $\dot{\gamma}$  eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade. Als Beispiele für solche Flüssigkeiten gelten Wasser und die meisten organischen Lösemittel. Auch hochverdünnte Lösungen makromolekularer Substanzen, in denen angenommen werden kann, dass sich die Makromoleküle gegenseitig nicht beeinflussen, gehören den Newton'schen Flüssigkeiten an. Konzentriertere Lösungen makromolekularer Stoffe und Polymerschmelzen werden als nicht-Newton'sche Flüssigkeiten bezeichnet. Hierbei ändert sich die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate.

Bei kleinen Scherraten verhalten sich makromolekulare Lösungen wie Newton'sche Fluide. Ab einer bestimmten kritischen Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität ab und es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Viskosität. Ein sog. Newton'sches Plateau wird sichtbar, das in den durchgeführten Messungen, aufgrund der eingeschränkten Messparameter nur zu erahnen ist. Dieses Verhalten tritt bei strukturviskosen Flüssigkeiten auf und wird bei Polymerlösungen und Stoffen, die energetische Wechselwirkungen z.B. durch Wasserstoffbrücken, ionischen Interaktionen oder Assoziaten, zwischen den Ketten aufbauen können. Durch Extrapolation des Newton'schen Plateaus auf eine Scherrate von  $0 \text{ s}^{-1}$  kann die Nullscherviskosität abgelesen werden.

Werden Makromoleküle hohen Scherkräften unterworfen, so bewirken die angreifenden Kräfte eine Orientierung der Moleküle in Strömungsrichtung und führen zu deren Entknäulung. Außerdem wird so Lösemittel frei, das vorher im bzw. am Molekül "eingelagert" war. Dies hat zur Folge, dass die Viskosität in Abhängigkeit von der Schubspannung abnimmt. Ab einer bestimmten Scherrate sind alle Assoziante gelöst und alle Makromoleküle in Richtung der Bewegung der Flüssigkeit ausgerichtet und entknäult, so dass nur noch die Viskosität einer Newton'schen Flüssigkeit gemessen wird. Die Viskosität bleibt konstant.

### 3.3.3 Netzwerkbildung mit CD-haltigen CNTs

Um eine supramolekulare Vernetzung, wie sie in Abb. 37 schematisch dargestellt ist, zeigen zu können, wurden eine wässrige Lösung aus CD-haltigen CNTs (**9**) mit einem *tert*-Butylphenylgruppen tragenden alternierenden Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Isobutylen hergestellt (Abb. 40).

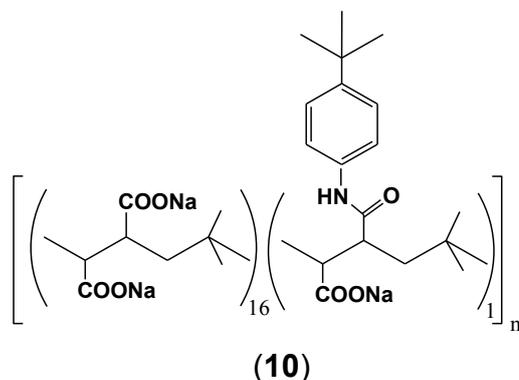


Abb. 40: Struktur von Poly[(isobutylen)-co-(Maleinsäuredinatriumsalz)-co-(Maleinsäuremononatriumsalz-(4-*tert*-butylanilid))] (**10**)

In einem Rotationsviskosimeter mit einer Kegel-Kegel-Messanordnung, wurde die Viskosität der Polymerlösung mit und ohne Zusatz von **9**, in Abhängigkeit der Scherrate gemessen. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 25°C. Da CNTs unlöslich sind muss angenommen werden, dass es sich bei Fluiden bestehend aus **9** und **10** um Suspensionen und nicht um Lösungen handelt. In Abb. 41 sind die erhaltenen Daten exemplarisch dargestellt.

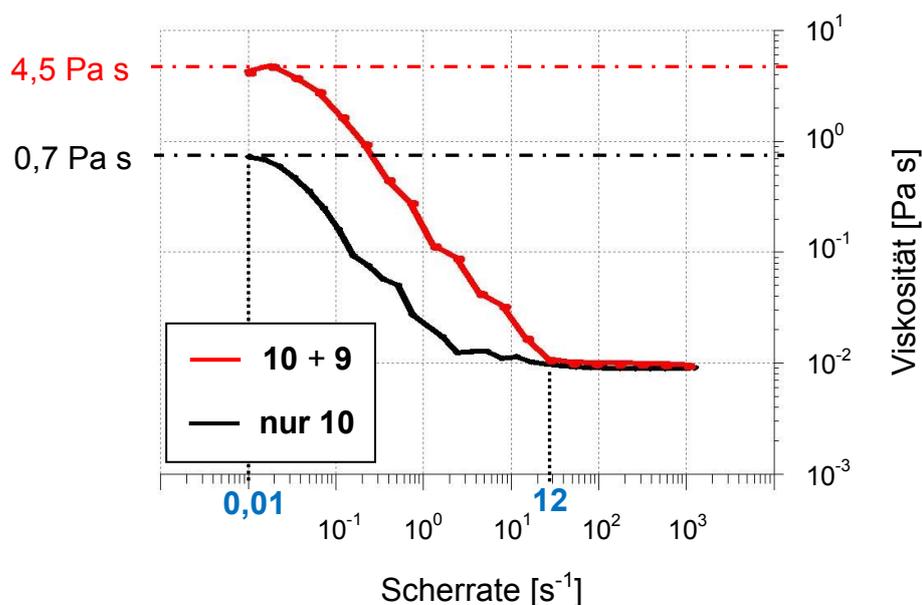


Abb. 41: Viskosität einer wässrigen Lösung von **10** mit und ohne **9** (T = 25°C)

Erwartungsgemäß beobachtet man ein nicht-Newton'sches Verhalten. Bei Scherraten ab etwa  $0,01 \text{ s}^{-1}$  nimmt die Viskosität der Polymerlösung, genauso wie die der Suspensionen mit CD-haltigen CNTs, ab.

In Abb. 41 ist zu erkennen, dass die Nullscherviskosität der Polymerlösung aus **10** und **9** um das 6,5-fache größer ist, als die der reinen Polymerlösung. Diese Viskositätserhöhung ist auf den erfolgreichen Aufbau von Assoziaten zwischen dem Polymer und den CD-haltigen CNTs zurückzuführen. Durch den Einschluss der *tert*-Butylphenylgruppen des wasserlöslichen Polymers **10** in die Kavität der CD-Ringe haben sich Wirt/Gast-Strukturen gebildet, die zu dreidimensionalen Netzwerken mit eingebauten CNTs führen.

Ab einer Scherrate von etwa  $12 \text{ s}^{-1}$  weisen beide Proben erwartungsgemäß die gleiche konstante Viskosität auf. Bei dieser Scherrate sind alle Assoziate gelöst und alle Makromoleküle in Richtung der Bewegung der Flüssigkeit ausgerichtet, so dass nur noch die Viskosität einer Newton'schen Flüssigkeit gemessen wird.

Neben den Messungen der Viskosität kann der Nachweis über die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken auch optisch nachvollzogen werden. In Abb. 42 sind Aufnahmen der reinen Polymerlösung und der Suspension aus **9** und **10** abgebildet.

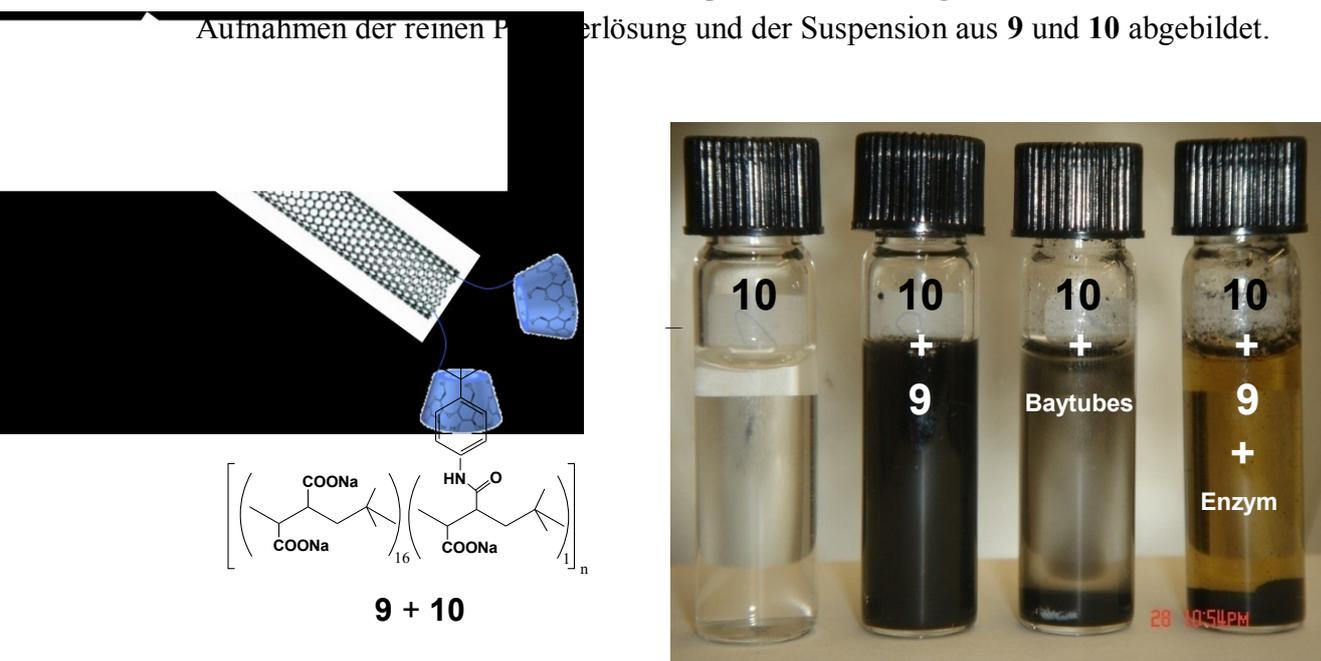


Abb. 42: (links) Schema der Wirt-Gast-Beziehung des *tert*-Butylphenylgruppen-tragenden Polymers **10** mit den CD-Ringen an den CNTs (**9**); (rechts) Aufnahmen der Sedimentation verschiedener Suspensionen von **9** und **10** nach drei Tagen in Wasser

Erwartungsgemäß erfolgt auch nach drei Tagen, durch die stabilisierende Wirkung des physikalischen Netzwerkes, keine Sedimentation der NTs. Wird zu diesem Netzwerk ein Enzym (*taka-diastrase* aus *aspergillus oryzae*) hinzu gegeben, welches die 1,4-glycosidische Bindung der Anhydroglucopyranoseeinheiten der CD spaltet, so

werden die Assoziate zerstört und das Netzwerk bricht zusammen. Dies führt zur Agglomeratbildung und die Kohlenstoff Nanoröhren sedimentieren. Aus demselben Grund sedimentieren unmodifizierte CNTs bereits nach kurzer Zeit. Hier existieren von vornherein keine stabilisierenden Wechselwirkungen, die eine Agglomeration verhindern können (siehe auch Abb. 18).

### 3.3.4 Einbau von CD-haltigen CNTs in Poly(n-butylmethacrylat)

Neben der supramolekularen Netzwerkbildung in wässrigen Systemen und der daraus resultierenden Erhöhung der Viskosität, sollte das Verhalten der CD-haltigen CNTs (**9**) beim Einbau in geeignete Polymermaterialien untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden Probenkörper aus n-Butylmethacrylat und **9** hergestellt. n-Butylmethacrylat ist ein industriell verwendetes Monomer, welches einfach in die Kavität von CD eingelagert werden kann und eine ausreichend gute Komplexbildungskonstante besitzt (Abb. 43).<sup>(110)</sup>

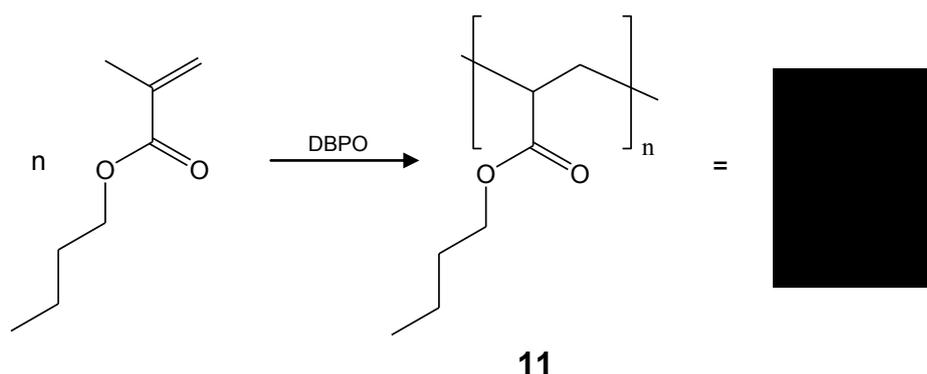


Abb. 43: Polymerisation von n-Butylmethacrylat zu Poly(n-butylmethacrylat) (**11**)

Wie in Abschnitt 3.2.2.1 gezeigt erfolgte die Synthese der Probenkörper in Teflonformen mit DBPO als radikalischer Polymerisationsinitiator. Dabei wurden die CNTs bereits vor der Polymerisation im Monomer suspendiert. Es ist davon auszugehen, dass die Wirt/Gast-Assoziate zwischen dem Monomer und dem CD sowohl vor, als auch nach der Polymerisation Bestand haben. Dadurch sollte eine sehr gute Verteilung der Röhren im Polymer erreicht werden. In Abb. 44 sind Probenkörper aus Poly(n-butylmethacrylat) mit und ohne **9** gezeigt. Zum Vergleich ist auch ein Probenkörper mit **8** abgebildet.

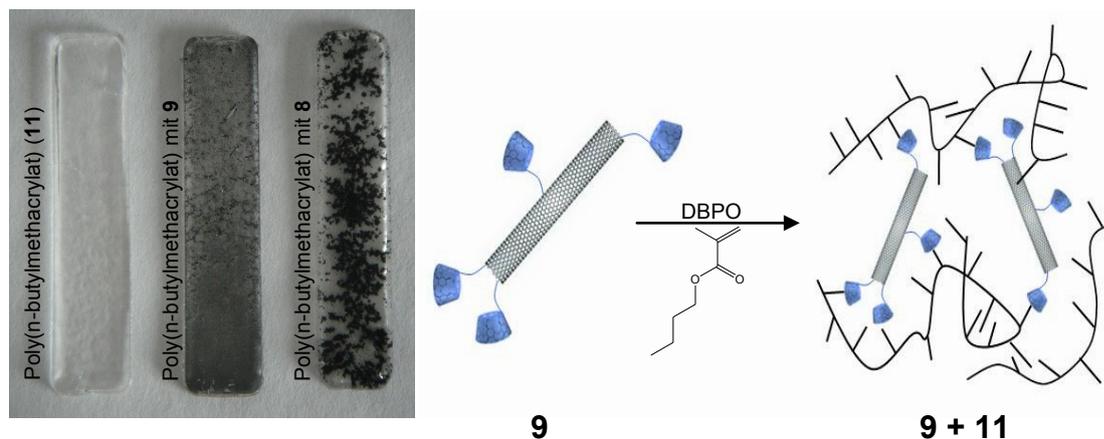


Abb. 44: Probenkörper aus Poly(n-butylmethacrylat) mit je 0,1 Gew.% **8** und **9** (links). Schema der assoziativen Vernetzung von Poly(n-butylmethacrylat) mit **9** (rechts)

Es fällt auf, dass die Verteilung von **9** in der Polymermatrix deutlich besser ist, als die von **8**. Vor und während der Polymerisation haben sich im Probenkörper mit **8** sehr große NT-Agglomerate bilden können. Das lässt darauf schließen, dass die Verträglichkeit mit dem Monomer nicht gegeben war und dass trotz NTs mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen (Dreifachbindungen) ein Einbau in die Polymermatrix nicht, oder nur vereinzelt stattgefunden hat.

Anders sieht es bei den Formkörpern mit **9** aus. Die deutlich gleichmäßigere Verteilung der NTs und die Bildung kleinerer Agglomerate lassen auf die Bildung von Assoziaten schließen. Der vernetzende Einbau der CNTs in die Polymerstruktur führt zur Stabilisierung der NTs und wirkt der Agglomeratbildung entgegen. Ein Schema des assoziativen Einbaus von **9** in Poly(n-butylmethacrylat) ist in Abb. 44 dargestellt.

Auch die physikalischen Eigenschaften des Polymers werden durch die Zugabe der NTs beeinflusst. So hat sich gezeigt, dass die Zugfestigkeit der Proben mit unmodifizierten CNTs (Baytubes<sup>®</sup>) und mit Propargylamingruppen (**8**) geringer ist, als die des reinen Polymers (**11**). Die Probenkörper mit CD-haltigen CNTs weisen eine um 25% höhere Zugfestigkeit auf. In Abb. 45 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Polymerstruktur von Poly(n-butylmethacrylat) (**11**) weist keinerlei Ordnung auf. Die Polymerstränge liegen ineinander verknäult, d.h. amorph vor, weshalb das Polymer relativ weich bzw. gummiartig ist. Durch die CNTs-Agglomerate werden jedoch Schwachstellen in die Polymerstruktur eingeführt. Die NTs fungieren praktisch als Weichmacher, was zur geringeren Zugfestigkeit führt. An dem Übergang zwischen NTs und Polymer gibt es keine Verknäulung der Polymerstränge. Hier können beide Substanzen aneinander vorbeigleiten, so dass der innere Halt verloren geht.

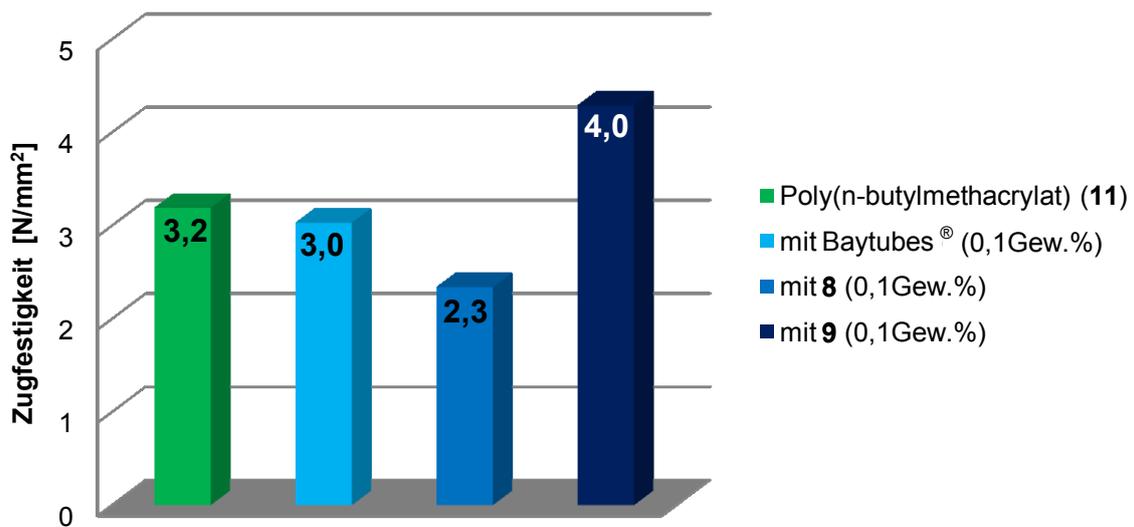


Abb. 45: Zugfestigkeitsexperimente von Probenkörpern aus Poly(n-butylmethacrylat) (grüner Balken) mit je 0,1 Gew.% Baytubes®, 8 und 9 in der Polymermatrix (blaue Balken)

Werden jedoch CD-haltigen CNTs zugegeben, so werden diese aufgrund der Bildung von Assoziaten in die Polymerstruktur eingebaut. Die sich dadurch bildenden Netzwerke erhöhen die innere Stabilität des Materials. Wird an das Material eine Spannung angelegt, so ist die Bewegung der Polymerketten durch die Vernetzung gehindert und die Zugfestigkeit des Materials steigt.

Aus den obigen Untersuchungen geht hervor, dass sich die Click-Reaktion recht gut für die Anbindung von CD-Ringen an die Oberfläche von CNTs eignet. Diese CD-haltigen NTs (9) bilden in Wasser stabile Suspensionen und werden vernetzend in Polymere mit geeigneten Gastgruppen eingebaut. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit dadurch mögliche medizinische Anwendungen hervorgehen können.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Modifizierung und der kovalente Einbau industriell gefertigter Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) in Polymere untersucht. Vorversuche zeigten, dass der Einbau zwingend mit einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der Kohlenstoff Nanoröhren in der Polymermatrix einhergeht, da nur so eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erwarten war.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Versuche durchgeführt, die sich mit der Löslichkeit bzw. Suspensierbarkeit von Nanotube-Agglomeraten in verschiedenen Lösemitteln befassen.

Die Herstellung von stabilen Suspensionen, bei denen eine Reagglomerierung gehindert bzw. unterbunden ist, konnte durch 10 minütige Beschallungen mit einem Ultraschallstab erreicht werden. Die durch die Schallwellen erzeugten winzigen Kavitationsblasen und die daraus resultierenden Microjets sind in der Lage  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Nanoröhren aufzulösen und so Agglomerate zu zerstören (Abb. 46).

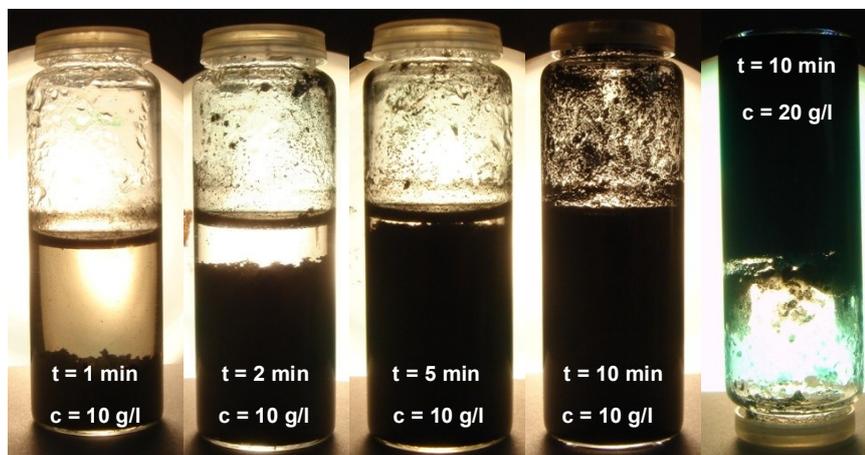


Abb. 46: Aufnahmen von unterschiedlich lang beschallten Baytubes<sup>®</sup> nach vier Wochen. Zur besseren Erkennung der Sedimentation wurden die Probengläschen mit einer Lampe hinterleuchtet

Eine Steigerung der Beschallungszeit führt nicht zur weiteren Erhöhung der Suspensionsstabilität, kann jedoch die Zerstörung der Nanoröhren zur Folge haben. Hohe Konzentrationen an NTs im Lösemittel führten zu gelähnlichen Strukturen, die das Lösemittel über van-der-Waals Wechselwirkungen in die Struktur einbinden, so dass es nicht herausläuft (siehe Abschnitt 3.1).

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die kovalente Anbindung von CNTs an Polyester untersucht. Die Anbindung gelang über Carbonsäuregruppen, die durch Oxidation von CNTs (Baytubes<sup>®</sup>) in konzentrierter Salpetersäure eingeführt werden konnten. Formkörper, bestehend aus mit Styrol quervernetzten und mit CNTs verstärkten ungesättigten Polyestern (**3**), wurden auf deren mechanische Eigenschaften untersucht (Abb. 47).

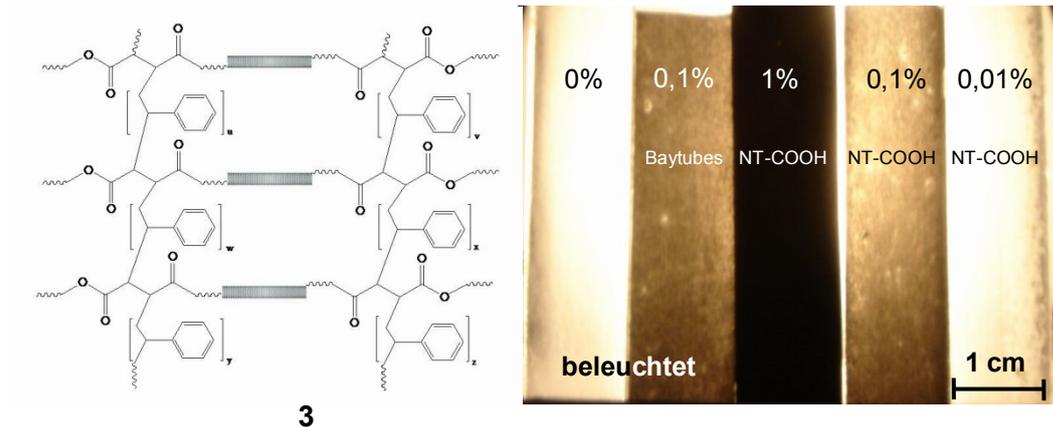


Abb. 47: Links: Schema eines mit **1** verstärkten und mit Styrol quervernetzten Polyesternetzwerks (**3**)  
Rechts: Aufnahmen von Formkörpern aus **3** mit unterschiedlichen Mengen **1**. Zwecks besserer  
Farbunterscheidung hinterleuchtet

Versuche zur Zugfestigkeit und zur Biegefestigkeit der Formkörper konnten zeigen, dass bei einem Gewichtsanteil von bereits 0,1 % oxidierten CNTs (**1**) (bezogen auf das UP-Harz) die Zugfestigkeit und die Biegefestigkeit der Formkörper um über 50 % gegenüber Formkörpern ohne NTs und um bis zu 15 % gegenüber Formkörpern mit nicht kovalent gebundenen CNTs ansteigen (Abb. 48).

Durch die signifikante Erhöhung der mechanischen Eigenschaften kann davon ausgegangen werden, dass **1** kovalent an den Polyester angebunden worden ist, und dass die herausragenden mechanischen Eigenschaften der NTs der Grund für die verbesserten mechanischen Eigenschaften der Probenkörper sind (siehe Abschnitt 3.2).

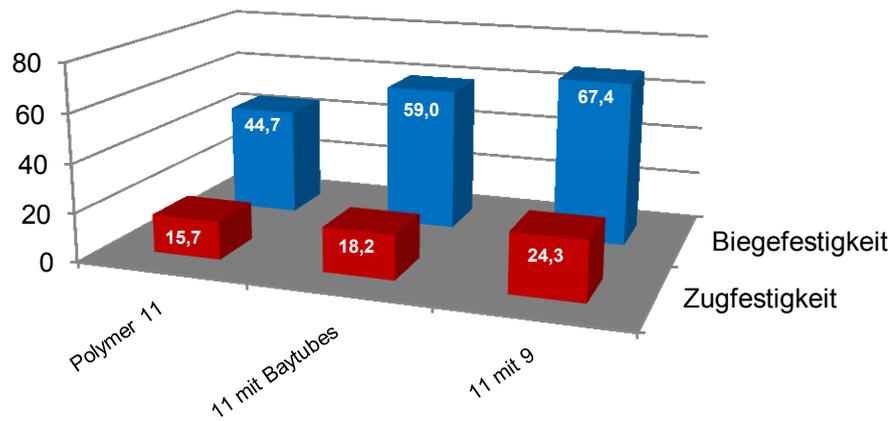


Abb. 48: Zug- und Biegefestigkeitsexperimente von Probenkörpern ohne NTs, mit 0,1 Gew.% Baytubes<sup>®</sup> und mit 0,1 Gew.% CD-haltiger CNTs (9) in Poly(n-butylmethacrylat)

Der kovalente Einbau von oxidierten CNTs in Poly( $\epsilon$ -caprolacton) konnte erst durch Anbindung von 6-Aminoalkohol in zufriedenstellenden Umsätzen erhalten werden. Die höhere Nucleophilie der freien OH-Gruppen in **5** gegenüber den Carbonsäuregruppen in **1** führte zum Start der ringöffnenden Polyaddition (Abb. 49). Die an Polycaprolacton gebundenen CNTs (**6**) wiesen ähnliche Lösungseigenschaften wie das reine Polymer auf. Die NTs gehen zwar nicht in Lösung, können jedoch wie das reine Polymer nur schlecht in Wasser, dafür recht gut in weniger polaren Lösemitteln, wie z.B. Chloroform, suspendiert werden. In kalorimetrischen Messungen konnte ein Schmelzpunkt der anhaftenden Polymerketten detektiert werden, der aber auf einen geringen Polymerisationsgrad schließen ließ (s. Abschnitt 3.2.2.5)

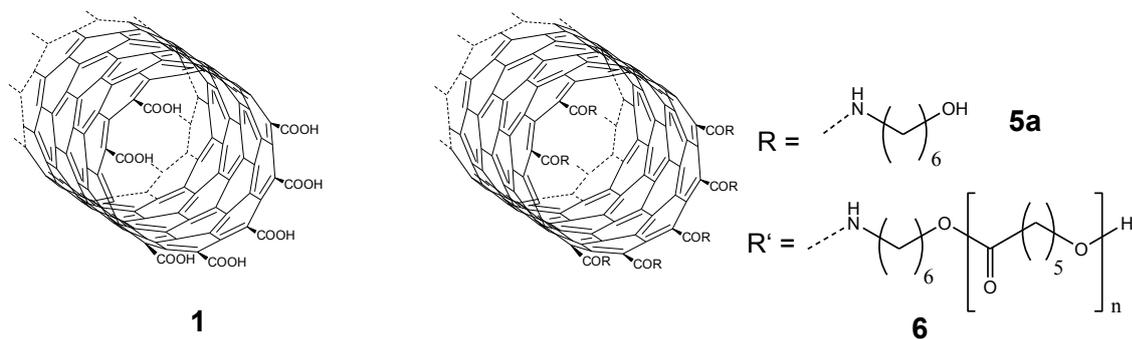
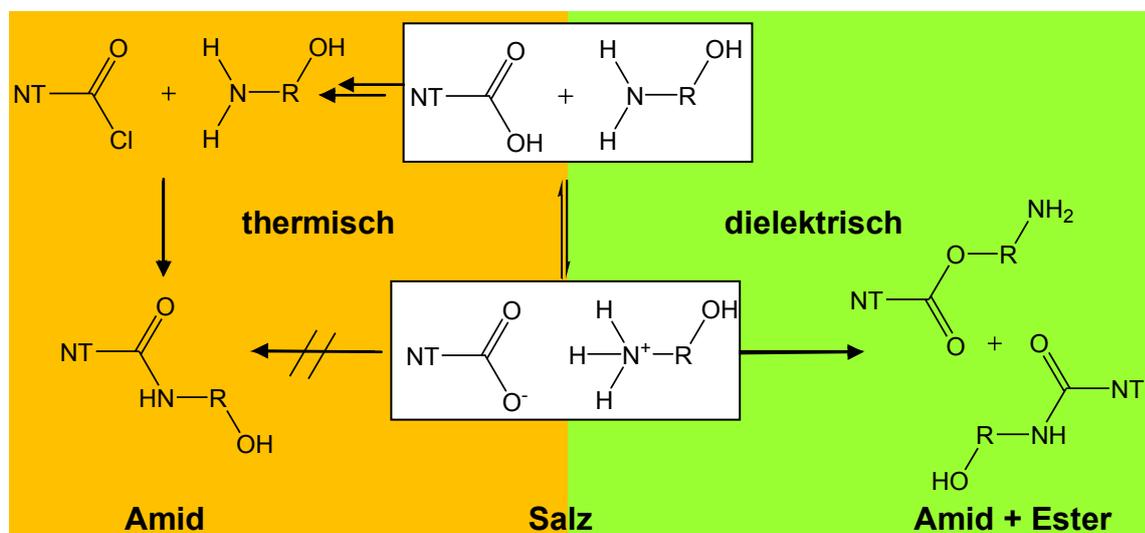


Abb. 49: Oxidierte CNTs (**1**, links), CNTs mit freien OH-Gruppen (**5a**) und CNTs mit angebundenem Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**6**)

In diesem Zusammenhang wurden zwei Arten der Knüpfung von Amidbindungen untersucht - die klassische Variante im Ölbad über das Säurechlorid, und die Amdierung unter Mikrowellenbestrahlung. Es konnte festgestellt werden, dass die Reaktionszeiten im Ölbad deutlich länger sind und der synthetische Aufwand, aufgrund der Umsetzung zum Säurechlorid, erheblich größer ist. Bei der Reaktion im Mikrowellenofen müssen die Säure und das Amin nur vermischt und anschließend bestrahlt werden. Durch die hohe Absorption der Mikrowellenstrahlung durch die NTs wurden diese sehr stark erhitzt, was zur Bildung sowohl des Amids, als auch des Esters geführt hat. Im Ölbad können die Bedingungen gezielter eingestellt werden, so dass nur das erwartete Amid entsteht (Schema 14, siehe Abschnitt 3.2.2.4).



Schema 14: Thermischer und dielektrischer Reaktionsverlauf bei der Reaktion von 6-Aminohexanol mit **1** zum Amid (über das intermediäre Salz) und/oder zum Ester

Zusätzlich zu der oben beschriebenen Polyaddition, wurde der kovalente Einbau von CNTs mittels radikalischer Polymerisation untersucht. Dafür wurden die Kohlenstoff Nanoröhren mit 2-Hydroxymethylmethacrylat (HEMA) umgesetzt. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen konnten einen Umsatz von 64% berechnet werden. Die doppelbindungshaltigen CNTs (**7**) wurden in Styrol suspendiert und in Teflonformen radikalisch copolymerisiert. Entgegen den Erwartungen wurden die NTs nicht in die Polymerstruktur eingebaut. Der Grund dafür ist die zu schnelle Agglomeration der Kohlenstoff Nanoröhren in Styrol. Dadurch ragten nur wenige Doppelbindungen in die Lösung und waren von Radikalen somit kaum zugänglich (siehe Abschnitt 3.2.3)

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden zwecks besserer Wasserlöslichkeit Cyclodextrine (CD) kovalent an CNTs gebunden. Ausgehend von **1** wurden diese mit Propargylamin umgesetzt und so Dreifachbindungen eingeführt. Die eingeführten Mehrfachbindungen an den Nanoröhren wurden mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition unter Bildung eines

Triazolrings mit CD-Azid umgesetzt. Auf diese Weise erhaltene CD-haltige CNTs (**9**) bilden in Wasser mit einem Gastpolymer, welches *tert*-Butylphenylgruppen als passende Gastgruppen trägt, sedimentationsstabile dreidimensionale Netzwerke (Abb. 50).

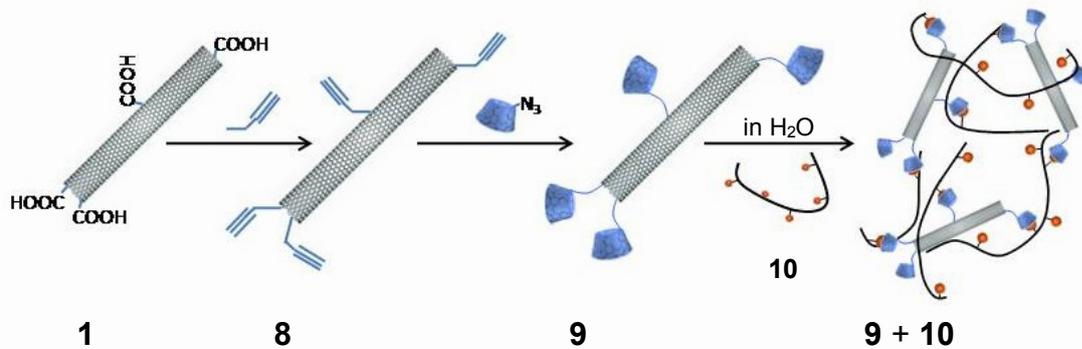


Abb. 50: Schematischer Reaktionsverlauf der kovalenten Anbindung von CD an CNTs unter Bildung von CD-haltigen CNTs (**9**) und Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus **9** und **10** in Wasser

Rheometrische Untersuchungen bestätigten die Bildung supramolekularer dreidimensionalen Netzwerke. Es konnte eine Viskositätserhöhung der Suspension aus NTs und dem Gast-Polymer (**10**) gegenüber einer Lösung von **10** mit gleicher Konzentration beobachtet werden (Abb. 51). Die supramolekularen Netzwerke können durch Zugabe von *taka-diastase*, eines Enzyms welches die 1,4-glycosidischen Bindungen der CD spaltet und diese somit zerstört, aufgelöst werden. Dies führte zur Agglomeration und zur Sedimentation der Nanoröhren in der Lösung (s. Abschn. 3.3).

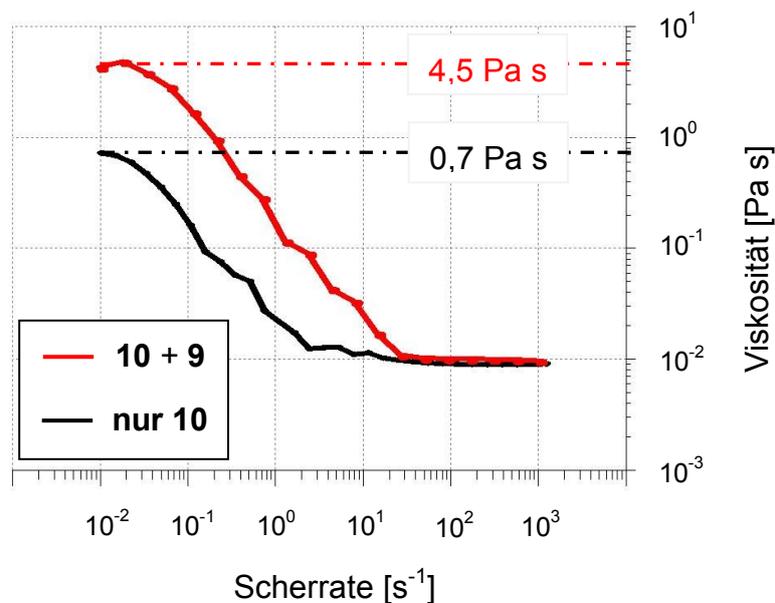


Abb. 51: Viskositätserhöhung durch Bildung supramolekularer Netzwerke bei Zugabe von **9** zu einer wässrigen Lösung aus **10** (T = 25°C)

CD-Ringe können nicht nur zur Stabilisierung von CNTs in Wasser verwendet werden, sondern beeinflussen ebenfalls die Verteilung bzw. Agglomeratgröße in Polymermatrices. Dies wurde anhand von Formkörpern aus Poly(n-butylmethacrylat) ohne NTs, mit **8** und mit **9** gezeigt (Abb. 52).

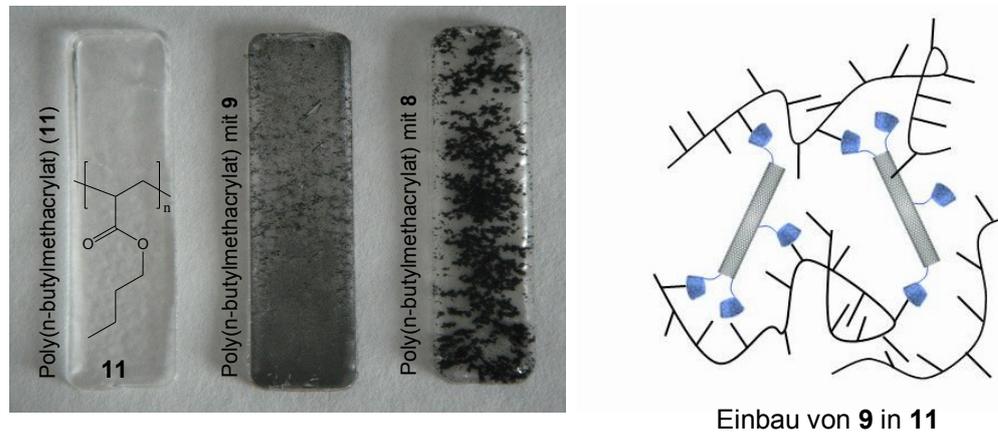


Abb. 52: Links: Probenkörper aus Poly(n-butylmethacrylat) mit je 0,1 Gew.% **8** und **9**; Rechts: Schema der Bildung von Netzwerken aufgrund der Ausbildung von Assoziaten zwischen **9** und **11**.

Die Assoziatbildung der CD-Ringe mit den Alkylketten von Poly(n-butylmethacrylat) (**11**) führt zu Immobilisierung der NTs während der Polymerisation und zu sichtbar kleineren Agglomeraten in der Polymermatrix. Durch die Assoziatbildung werden die NTs in der Polymermatrix fixiert und dadurch die Reagglomerierung verlangsamt bzw. gehindert. Können die Assoziatbildung, wie beim Einbau von **8** nicht ausgebildet werden, führt das zu großen Agglomeraten und zur schlechten Verteilung in der Polymermatrix (siehe Abschnitt 3.3.4).

Aufgrund der großen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen mit modifizierten Kohlenstoff Nanoröhren, sollte der kovalente Einbau in andere Polymersysteme wie Polyamide, Polycarbonate, Polyisocyanate und Polyether untersucht werden. Die Nanoröhren sollten dabei entsprechend der Polymermatrix modifiziert werden, um einen bestmöglichen Einbau zu erzielen. Bei Polymersystemen, in denen der Einbau von 5 Gew.% und mehr modifizierter CNTs möglich ist, sollte zusätzliche Untersuchungen bezüglich der Leitfähigkeit solcher Komposite durchgeführt werden. Ist die elektrische Leitfähigkeit gegeben, so müssen sich Untersuchungen bezüglich möglicher elektrostatischer Lackierung anschließen. Dies könnte dazu führen, dass Formteile mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden und diese ohne Vorbehandlung mit Leitfähigkeitsprimern umweltfreundlich, durch elektrostatische Lackierung, lackiert werden könnten. Neben der einfacheren Durchführung würde sich auf diese Weise der „Overspray“ (Lackanteil, der beim Lackierungsvorgang nicht am zu lackierenden

Körper haften bleibt), grade bei Formteilen mit komplizierter Geometrie, deutlich reduzieren lassen.

CNTs mit kovalent angebondenen Cyclodextrinringen kommen aufgrund der größeren Stabilität in physiologischen Lösungen für mögliche medizinische Anwendung in Frage. Es ist bekannt, dass CNTs Zellmembranen passieren können. Im Folgenden sollten Untersuchungen durchgeführt werden, die zeigen, ob auf diese Weise Wirkstoffe, die in den Kavitäten der CD-Ringe eingeschlossen sind, ins Zellinnere transportiert werden könnten. Im Zellinneren könnten Enzyme die CD-Ringe zersetzen und so den Wirkstoff freisetzen. Somit könnte sich in einigen Jahren eine neuartige Möglichkeit der gezielten Medikation entwickeln. Zwar steht der ausdrückliche Nachweis über die Unbedenklichkeit von CNTs für den Menschen noch aus, doch zeigen Studien, dass die Unbedenklichkeit von CNT-Suspensionen für Mäuse bereits jetzt angenommen werden kann.<sup>(112)</sup>



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien und Materialien

Die meisten der in dieser Arbeit benutzten Chemikalien wurden von einschlägigen Herstellern in p.a. Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Baytubes<sup>®</sup> (MWCNTs) wurde von der Firma Bayer Material Science zu Verfügung gestellt. Statistisch methyliertes  $\beta$ -CD (Me- $\beta$ -CD) wurde in pharmazeutischer Qualität von der Wacker Chemie AG bezogen. Das Gast-Polymer Poly[(isobutylene)-co-(Maleinsäuredinatriumsalz)-co-(Maleinsäuremononatriumsalz-(4-*tert*-butylanilid))] (**10**) und das Mono-(6-azido-6-desoxy)- $\beta$ -Cyclodextrin wurden freundlicher Weise von Dr. Shoo Whan Che zu Verfügung gestellt und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung verwendet. Thionylchlorid wurde in p.a. Qualität erworben und kurz vor Verwendung destillativ gereinigt.

Lösemittel wurden in p.a. Qualität von bekannten Herstellern (z.B.: Aldrich, Fluka oder Merck) erworben und wie erhalten eingesetzt. Bei Verwendung von absoluten Lösemitteln wurden Literatur-Standardtrocknungsverfahren angewendet. Für Reaktionen in Wasser wurde ausschließlich destilliertes Wasser verwendet.

### 5.2 Arbeitsgeräte

**IR-Spektren** wurden mit einem Fourietransformations-Infrarotspektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet aufgenommen. Um die meist schwach ausgeprägten Banden besser erkennen zu können, wurde nach jeder Aufnahme eines Spektrums die automatische Basislinienkorrektur über die Software durchgeführt.

**Zentrifugiert** wurde mit der Laborzentrifuge Sigma 6-10 der Firma Sigma. Die maximale Umdrehungszahl betrug 9000 U/min für 30 Minuten.

**C,H,N - Elementaranalysen** wurden im Pharmazeutischen Institut der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

**Thermogravimetrische Untersuchungen** wurden im Institut für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

**Zugfestigkeits-Versuche** wurden bei der Firma Henkel mit einer Zug-Dehnungs Maschine der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Die vermessenen Probenkörper wurden eigenständig hergestellt und hatten folgende Ausmaße: (B/L/T) 1,5 x 6,0 x 0,4 cm.

**Biegefestigkeits-Versuche** wurden bei der Firma Bayer Material Science durchgeführt. Die 3-Punkt-Biegeuntersuchungen wurden bei RT auf eine Instron 5566 Maschine mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5mm/min. vorgenommen.

Die **Beschallung mit Ultraschall** erfolgte mit einem Branson Sonifier W-450 D bestückt mit einem Standard-Resonator ( $\varnothing \frac{1}{2}''$ /Titan). Die Resonatorspitze wurde dabei immer 1 cm bis maximal 1,5 cm tief in die Lösung bzw. Suspension eingetaucht. Es wurde darauf geachtet, dass die Resonatorspitze zu keinem Zeitpunkt des Versuches die Gefäßwand berührt, da diese sonst zerspringt.

**Viskositätsmessungen** wurden mit einem MARS-II-Rotationsviskosimeter der Firma Haake durchgeführt. Als Messeinrichtung wurde ein Kegel-Kegel-Sensor mit einem Öffnungswinkel von  $2^\circ$  und einem Kegeldurchmesser von 60 mm eingesetzt. Die Messungen fanden im Bereich von  $\dot{\gamma} = 0,01$  bis  $2000 \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  statt.

Die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde mit einem Bruker Avance DRX 500 FT-NMR-Spektrometer bei 500,13 MHz in  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt.

**DSC-Messungen** wurden mit einem Mettler DSC-30 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Zur Auswertung diente die STARE Software.

## 5.3 Verfahren

### 5.3.1 Allgemeines Verfahren zur Durchführung von Sedimentationsversuchen

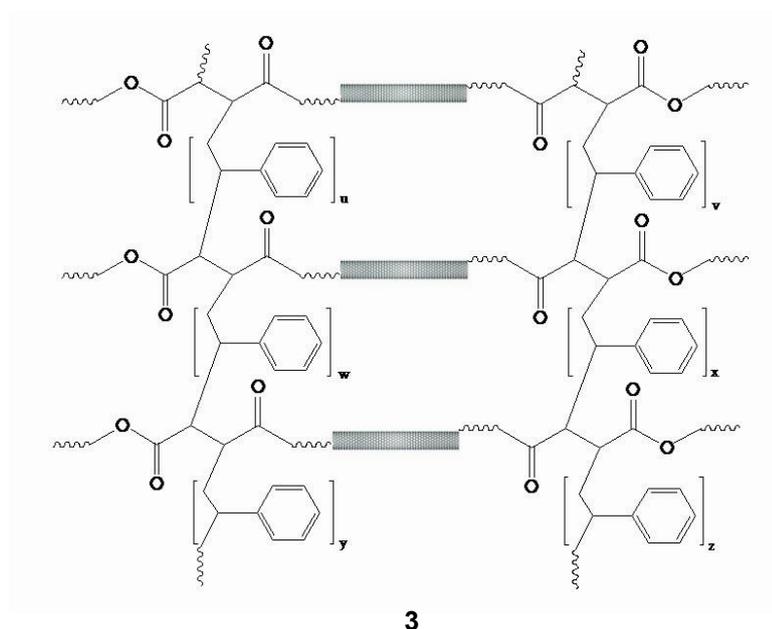
In einem Rollrandschnappdeckelgläschen wird eine vorgegebene Menge CNTs eingewogen und bis zur gewünschten Konzentration mit dem geforderten Lösemittel versetzt. Die Suspension wird mit einem Rührfisch versetzt und das Gefäß verschlossen. Unter heftigem Rühren werden die Suspensionen 24 h bei Raumtemperatur (RT) stehen gelassen. Anschließend wird der Rührer ausgeschaltet und die Gefäße in vorgegebenen Abständen fotografiert, um die Sedimentation der NTs zu dokumentieren.

### 5.3.2 Allgemeines Verfahren zur Behandlung von CNTs-Suspensionen mit einem Ultraschallstab

In einem Rollrandschnappdeckelgläschen wird eine vorgegebene Menge CNTs eingewogen und bis zur gewünschten Konzentration mit dem gewünschten Lösemittel (Monomer) versetzt. Das Gläschen wird fest an einem Stativ befestigt und die Spitze des Ultraschallstabes 1-1,5 cm tief in der Lösung platziert. Aufgrund des schnellen Erwärmens der Lösung bei Beschallung muss das Gläschen von außen je nach Lösemittel unbedingt gekühlt werden (Eisbad). Die Temperatur der Suspension

(Lösung) darf auf keinen Fall dauerhaft 50°C überschreiten, da der Piezokristall im Resonator bei diesen Temperaturen Schaden nehmen kann. Aus diesem Grund sind die Suspensionen maximal 2 Minuten am Stück zu beschallen. Um eine höhere Beschallungsdauer z.B. von 10 Minuten zu erreichen, muss somit 5 mal 2 Minuten beschallt werden, wobei die Suspension zwischen den Beschallungsperioden immer wieder auf RT abgekühlt werden müssen. Zu heftiges Abkühlen der Suspensionen ist ebenfalls zu vermeiden, da Temperaturen kleiner 0°C das Gerät ebenfalls schädigen können.

### 5.3.3 Allgemeines Verfahren zur Herstellung Styrol vernetzter UP-Harz-Systeme verstärkt mit oxidierten CNT's (3)



In einem 50 ml Schnappdeckelrollrandgläschen werden 100 mg **1** in 11,83 g 1,4-Butandiol (0,131 mol) suspendiert und 10 Minuten unter Eiskühlung mit einem Ultraschall-Desintegrator beschallt. Die sich bildende Suspension wird so vollständig wie Möglich in einen tarierten 100 ml Zweihalskolben mit Septum, Wasserabscheider und Blasenähler überführt. Durch Rückwiegen wird die genaue Einwaage an 1,4-Butandiol bestimmt und darauf basierend ein 5%iger molarer Überschuss an Maleinsäureanhydrid (0,125 mol/12,25 g) zugegeben. Durch die Suspension unter Rühren 3 h lang bei 80°C Stickstoff durchgeleitet. Anschließend wird das Stickstoffeinleitungsrohr entfernt und die Suspension 16 h bei 100 °C gerührt. Die vorpolymerisierte Suspension wird weitere 5 h bei 190 °C gerührt. Während der ganzen Zeit scheiden sich etwa 1,2 ml Wasser im Wasserabscheider ab.

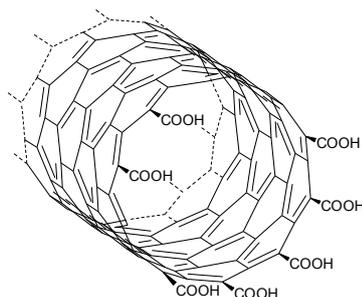
Nachdem das Harz (2) auf 140 °C abgekühlt worden ist, werden 24 g Styrol (0,23 mol) zugegeben. Zur besseren Vermischung rührt man etwa eine Minute bei 140 °C weiter, und kühlt anschließend so schnell wie möglich mit einem Eisbad auf RT ab. Danach werden 4 Gew.% Dibenzoylperoxid (1,92 g/7,62 mmol), als Starter für die radikalische Polymerisation, beigemischt. Um vorzeitige Polymerisation zu verhindern empfiehlt sich die Lagerung der Suspension im Eisfach.

### 5.3.4 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Polymerfilmen aus Poly(n-butylmethacrylat) verstärkt mit CD-haltigen CNT's

n-Butylmethacrylat wird mit 0,1 Gew.% CNTs (8 oder 9) versetzt und 5 x 2 Minuten mit Ultraschall beschallt. Die Suspensionen werden mit 4 Gew.% DBPO versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Initiators bei RT gerührt. Unter kräftigem Rühren werden 1,2 g der Suspension (9 + 10) in eine Teflonform [1,5 x 6,0 x 0,4 cm (B/L/T)] gefüllt. Die Form wird in einen Exsikkator gestellt, dieser verschlossen und anschließend 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Exsikkator wird danach für 18 h bei 80 °C in den Trockenschrank gestellt. Nach dem Abkühlen erhält man den Film durch vorsichtiges Anheben mit einem scharfkantigen Spatel.

## 5.4 Synthesen

### 5.4.1 Synthese Carbonsäuregruppen-haltiger Kohlenstoff Nanoröhren (1)



1

In einem 40 ml Rollrandschnappdeckelglaschen werden 200 mg MWCNTs (Baytubes<sup>®</sup>) in destilliertem Wasser suspendiert und 10 Minuten unter Eiskühlung mit dem Ultraschall-Desintegrator beschallt. Die sich bildende stabile Suspension wird so vollständig wie möglich in einen Einhalskolben mit Rückflusskühler und Gasableitung überführt und langsam mit 150 ml rauchender Salpetersäure versetzt (Vorsicht!). Die Suspension wird anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C 18 h lang gerührt

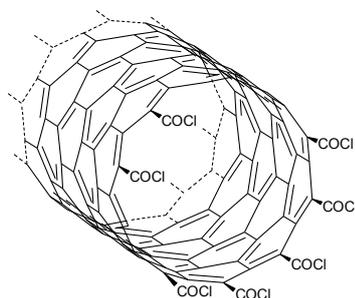
(Vorsicht: Es entstehen giftige Nitrose-Gase, die sicher abgeführt werden müssen). Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Flüssigkeit abdekantiert. Die oxidierten Kohlenstoff Nanoröhren lassen sich nicht filtrieren. Sie werden deshalb vorsichtig mit einem großen Überschuss an Eiswasser versetzt und zentrifugiert (10 Minuten bei 9000 U/min). Das Pellet wird vom Überstand abdekantiert, abermals mit Wasser aufgeschlämmt und sodann wieder zentrifugiert. Dieser Vorgang ist so lange zu wiederholen, bis der Überstand einen pH-Wert von etwa 4-5 aufweist. Anschließend wird das Pellet in Aceton aufgeschlämmt, nochmal zentrifugiert und durch abdekantieren vom Lösemittel getrennt. Die so Überwiegend wasserfreien modifizierten CNT's (**1**) werden im Vakuum getrocknet und anschließend gemörsert.

**Ausbeute:** 118 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3742 (v, -O-H), 2533, 2160, 2019, 1689 (v, -C=O), 1513, 959 ( $\delta$ , -O-H---O-)

**TG:** 8%iger Masseverlust beim Aufheizen auf 650°C

#### 5.4.2 Aktivierung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs (**1b**)



**1b**

Thionylchlorid wird bei einer Ölbadtemperatur von 90°C in einen Kolben mit Rührfisch, 2 Tropfen trockenem DMF und 40 mg Carbonsäuregruppen-haltiger Kohlenstoff Nanoröhren (**1**) eindestilliert. Die Suspension wird anschließend unter Feuchtigkeitsausschluss 18 h bei RT gerührt. So dann wird das Chlorierungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die aktivierten NTs (**1b**) werde ohne weitere Aufreinigung für anschließende Versuche eingesetzt.

**Ausbeute:** 41 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2542, 2158, 2030, 1975, 1737 (v, C=O), 1627 (v, Ar), 1366, 556

### 5.4.3 Einbau Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs (1) in Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (4)

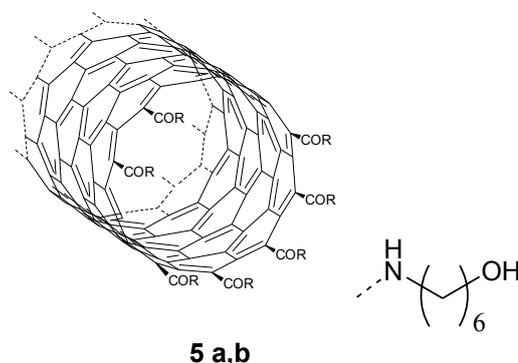
30 mg **1**, 2 g trockenes  $\epsilon$ -Caprolacton (17,52 mmol) und 251 mg Zinn(2-Ethylhexanoat) (0,7 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit Rührfisch, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr vermischt und bei 180°C 18 h lang gerührt. Die viskose Suspension wird anschließend in reichlich Chloroform aufgenommen, die modifizierten NT's (**4**) abfiltriert und gründliche mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen, um adsorbiertes Polymer zu entfernen. Der Rückstand wird zuerst an der Luft und anschließend im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 34 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3705 (v, -O-H), 2905 und 2848 (v, - $\text{CH}_2$ -), 2357, 2157, 2029, 1711 (v, -C=O), 1538, 1138 (v, -C-O-C-), 952

**TG:** 30%iger Masseverlust beim Aufheizen auf 650°C

### 5.4.4 Anbindung von 6-Aminohexanol an Carbonsäuregruppen-haltige CNTs (5a,b)



#### 5.4.4.1 Synthese im Ölbad über das Säurechlorid (5a):

40 mg aktivierter CNT's (**1b**) werden in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und in der Kälte (Eisbad) tropfenweise mit einer Lösung aus 5 g 6-Aminohexanol (42,7 mmol) in 30 ml trockenem THF versetzt. Nach 20 h rühren bei RT werden die modifizierten NT's (**5a**) abfiltriert, mit viel dest. Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 38 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3390, 3282 (v, -O-H), 2930 und 2856 (v, - $\text{CH}_2$ -), 2363, 2158, 2035, 2019, 1973, 1647 (v, -C=O), 1510 ( $\delta$ , -N-H), 1471, 1355, 1204, 1106, 1050

**C,H,N:** gefunden (%): C: 66,46 H: 6,55 N: 6,47

#### 5.4.4.2 Synthese im Mikrowellenofen aus der Säure und dem Amid (5b):

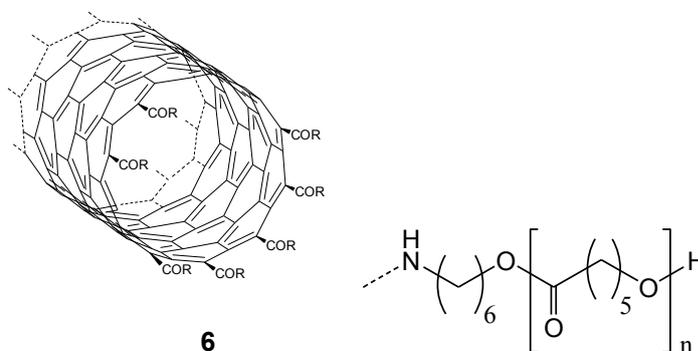
20 mg oxidierter CNTs (**1**) werden in einer MW-Viole mit 48 mg 6-Aminohexanol (0,41 mmol) vermischt und diese druckdicht verschlossen und im Mikrowellenofen platziert. Das Reaktionsgefäß wird bei einer mit einem IR-Sensor gemessenen Temperatur von 180-190°C, 5 Minuten lang mit einer eingestrahnten Leistung von 25 W bestrahlt. Anschließend wird die Viole geöffnet (Vorsicht Überdruck möglich!) und die modifizierten CNTs (**5b**) abfiltriert, mit reichlich Wasser, Ethanol, Aceton und Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 18 mg

**FT-IR:** (Diamant; [cm<sup>-1</sup>]): 2913 und 2845 (v, -CH<sub>2</sub>-), 2527, 2359, 2159, 2023, 1945, 1732 (v, -C=O<sub>ESTER</sub>) 1626 (v, -C=O<sub>AMID</sub>), 1506 (δ, -N-H), 999

**C,H,N:** gefunden (%): C: 82,28 H: 2,46 N: 2,63

#### 5.4.5 Einbau von CNTs mit freien Hydroxy-Gruppen (5a) in Poly(ε-caprolacton) (6)



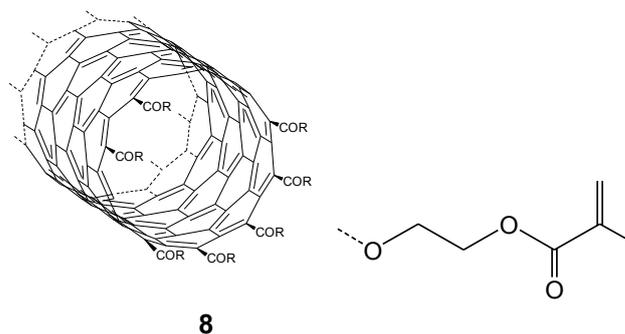
76 mg CNTs mit freien Hydroxy-Gruppen (**5a**) werden mit 1 g trockenem ε-Caprolacton (8,76 mmol) und 74,6 mg Zinn(2-Ethylhexanoat) (0,21 mmol) vereinigt und in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt (180°C). Es wird 18 h gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Die modifizierten CNTs (**6**) werden abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 82 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3439 (v, -O-H), 2942 und 2863 (v, -CH<sub>2</sub>-), 2367, 2158, 2028, 1720 (v, -C=O), 1470, 1419, 1365, 1293, 1239, 1175 (v, -C-O-C-), 1107, 1044, 960, 731

**TG:** 57%iger Masseverlust beim Aufheizen auf 650°C

#### 5.4.6 Umsetzung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (7)



5,1 mg 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (39 mmol) werden in 20 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und unter Durchleitung von Stickstoff im Eisbad abgekühlt. Unter einer Stickstoffatmosphäre werden portionsweise 1,6 g einer 60%igen NaH-Suspension (40 mmol/0,96 g NaH) zugegeben. Über Nacht wird die Reaktionslösung unter Feuchtigkeitsausschluss bei RT gerührt. Um mögliche ungelöste Reaktionsrückstände abzutrennen, wird anschließend schnellstmöglich filtriert. Die aktivierte HEMA-Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte im nächsten Syntheseteil eingesetzt.

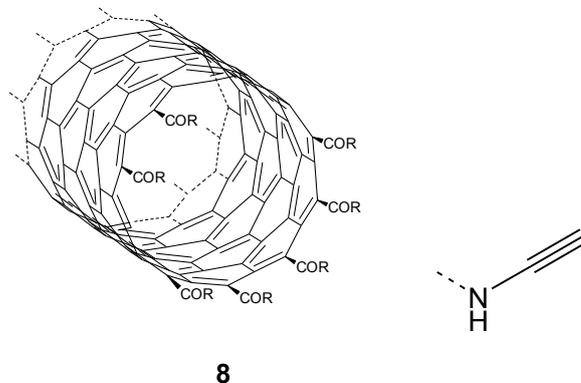
100 mg aktivierter CNTs (**1b**) werden in trockenem DMF suspendiert. Dazu wird in der Kälte die oben hergestellte aktivierte HEMA-Lösung langsam zugetropft. Anschließend lässt man noch 18 h bei RT nachrühren und filtriert die modifizierten CNTs (**7**) ab. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser, Ethanol, Aceton, Essigester und Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 82 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3442 (v, -O-H), 2920 und 2851 (v, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>), 2163, 2030, 1720 (v, -C=O), 1454, 1377, 1238, 1148 (v, -C-O-C-), 934, 848, 751

**TG:** 18%iger Masseverlust beim Aufheizen auf 650°C

### 5.4.7 Umsetzung Carbonsäuregruppen-haltiger CNTs mit Propargylamin (8)



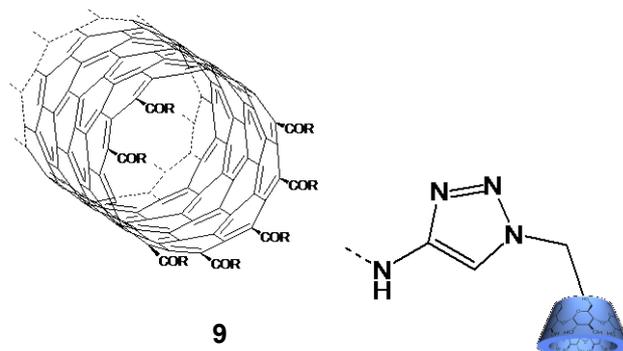
Zu 80 mg aktivierter CNTs (**1b**) werden tropfenweise 5 ml Propargylamin (78,1 mmol) hinzugegeben, wobei sich im Kolben sofort ein weißes Gas bildet. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler mit Blasenähler verschlossen und die Suspension 18 h unter Sieden gerührt (Ölbadtemperatur: 90°C). Die auf RT abgekühlte Suspension wird filtriert, die modifizierten CNTs (**8**) gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 60,4 mg

**FT-IR:** (Diamant; [cm<sup>-1</sup>]): 3251 (v, ≡C-H), 2916 (v, -CH<sub>2</sub>-), 2519, 2158, 2029, 1976, 1704 (v, -C=O<sub>SÄURE</sub>), 1634 ((v, -C=O<sub>AMID</sub>), 1413, 918

**C,H,N:** gefunden (%): C: 60,93 H: 7,20 N: 2,63

### 5.4.8 Anbindung von Cyclodextrinen an CNTs (9)



Zu 60,4 mg **8** werden 29,5 mg Kupfer(II)sulfat (0,118 mmol), 45,1 mg Natriumascorbat (0,228 mmol), 21,9 mg Cyclodextrinazid (0,0185 mmol), 1 Tropfen Wasser und 3 ml DMF hinzu gegeben und der Kolben mit einem Rückflusskühler mit Blasenähler verschlossen. Die Suspension wird 24 h unter Rückfluss gerührt (Ölbadtemperatur: 180°C). Nach dem Abkühlen auf RT werden die modifizierten CNTs (**9**) gründlich mit 50°C warmem Wasser gewaschen. Anschließend wäscht man mit Aceton und trocknet im Vakuum.

**Ausbeute:** 70,3 mg

**FT-IR:** (Diamant; [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3744 (v, -O-H<sub>SÄURE</sub>), 3298 (v, -O-H<sub>CD</sub>), 2927 und 2845 (v, -CH<sub>2</sub>-), 2160, 2027, 1975, 1689 (v, -C=O<sub>SÄURE</sub>), 1555, 1145 (v, -C-O-C-), 995

## 6 Literaturverzeichnis

1. Wikipedia-Die freie Enzyklopädie. [Online] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>, **28.12.2007**.
2. H., Staudinger; 53, **1920**, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, S. 1073.
3. H., Staudinger; 57, **1924**, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, S. 1203.
4. H., Staudinger; 59, **1926**, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, S. 3019.
5. H., Staudinger; 60, **1927**, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, S. 1782.
6. S., Nijima; 354, **1991**, *Nature*, S. 56.
7. M., Monthioux, V.L., Kuznetsov; 44, **2006**, *Carbon*, S. 1621.
8. L.V., Radushkevich, V.M., Lukyanovich; *Zurn. Fisic. Chim.*, **1952**, 26, S. 88-90.
9. M., Reibold, et al.; 444, **2006**, *Nature*, S. 286.
10. <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/114203163/ABSTRACT?CRETRY=1&SRETRY=0>. [Online] **31.03.2008**.
11. Wikipedia-Die freie Enzyklopädie. [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube). [Online] **31.03.2008**.
12. M.S., Dresselhaus, G., Dresselhaus und R., Saito; 33, **1995**, *Carbon*, S. 883.
13. L., Qu und Dai, L.; 19, **2007**, *Adv. Mater.*, S. 3844.
14. W., Bouge R.  
<http://www.emeraldinsight.com/Insight/ViewContentServlet;jsessionid=F0107AAA25FE7DF3000216564707A4A?Filename=Published/EmeraldFullTextArticle/Articles/0870240301.html>. [Online] **31.03.2008**.
15. <http://jcwinnie.biz/wordpress/?p=2352>. [Online] **31.03.2008**.
16. X., Zhang, et al.; 19, **2007**, *Adv. Mater.*, S. 4198.
17. S., Berber, Kwon, Y.-K. und Tomanek, D.; 84, **2000**, *Phys. Rev. Lett.*, S. 4613.
18. A., Cooper C., Young, R. J. und Halsall, M.; 32A, **2001**, *Composites, Part A*, S. 401.
19. T., Uchida und Kumar, S.; 98, **2005**, *J. Appl. Polym. Sci.*, S. 985.
20. A., de Heer W.; 29, **2004**, *MRS Bull.*, S. 281.

21. G., Gao, Cagin, T. und Goddard III, W. A.; 9, **1998**, *Nanotechnology*, S. 184.
22. M., Moniruzzaman und Winey, K. I.; 39, **2006**, *Macromolecules*, S. 5194.
23. T., Mickelson E., et al.; 296, **1998**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 188.
24. J., Boul P., et al.; 310, **1999**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 367.
25. M., Holzinger, et al. ;40, **2001**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, S. 4002.
26. H., Chen, et al.; 13, **1998**, *J. Mater. Res.*, S. 2423.
27. J., Chen, et al.; 282, **1998**, *Science*, S. 95.
28. K., Kamaras, et al. ;301, **2003**, *Science*, S. 1501.
29. C., Calder I., Spotswood, T.M. und Sasse, W. H. F.; **1963**, *Tetrahedron Lett.*, S. 95.
30. V., Georgakilas, et al.; 124, **2002**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 760.
31. M., Prato und Maggini, M.; 31, **1998**, *Accounts Chem. Research*, S. 519.
32. S., Pekker, et al.; 105, **2001**, *J. Phys. Chem. B*, S. 7938.
33. L., Bahr J., et al.; 123, **2001**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 6536.
34. L., Bahr J. und Tour, J. L.; 13, **2001**, *Chem. Mater.*, S. 3823.
35. T., Ford W., et al.; 64, **1999**, *J. Org. Chem.*, S. 6257.
36. H., Peng, et al.; **2003**, *Chem. Commun.*, S. 362.
37. P., Umek, et al.; 15, **2003**, *Chem. Mater.*, S. 4751.
38. H., Peng, et al.; 125, **2003**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 15174.
39. H., Hu, et al.; 345, **2001**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 25.
40. B., Mawhinney D., et al.; 324, **2000**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 213.
41. C., Haddon R., et al.; 282, **1998**, *Science*, S. 95.
42. A., Hamon M., et al.; 11, **1999**, *Adv. Mater.*, S. 834.
43. E., Resasco D. und Pompeo, F.; 2, **2002**, *Nano Lett.*, S. 369.
44. A., Hamon M., et al.; 74, **2002**, *Appl. Phys. A*, S. 333.
45. M., Alvaro, et al.; 386, **2004**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 342.
46. M., Alvaro, et al.; 109, **2005**, *J. Phys. Chem. B*, S. 7692.
47. Chen, R. J., et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, S. 3838.
48. J.M., Wöhrle-Knirsch, Pulskamp, K. und Krug, H. F.; 6, **2006**, *Nano Lett.*, S. 1261.

49. Dai, H. und Kam, N.W.S.; 127, **2005**, *J. Am. Chem.*, S. 6021.
50. R., Singh, et al.; 127, **2005**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 4388.
51. Q., Li, et al.; 4, **2004**, *Nano Lett.*, S. 2473.
52. Ogoshi, T., et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, S. 4878.
53. Curran, S. A., et al.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10, S. 1091.
54. Star, A., et al.; *Angew. Chem.*, **2001**, 113, S. 1771.
55. S., Schadler L., Giannaris, S. C. und Ajayan, P. M.; 73, **1998**, *Appl. Phys. Lett.*, S. 3842.
56. J., Biercuk M., et al.; 80, **2002**, *Appl. Phys. Lett.*, S. 2767.
57. W., Sandler J. K., et al.; 40, **1999**, *Polymer*, S. 5967.
58. R., Haggenueller, et al.; 330, **2000**, *Chem. Phys. Lett.*, S. 219.
59. P., Petrov, et al.; **2003**, *Chem. Commun.*, S. 2904.
60. Y., Sabba und Thomas, E. L.; 37, **2004**, *Macromolecules*, S. 4815.
61. T., Thostenson E. und Chou, T.-W.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, 35, S. L77.
62. D., Qian, et al.; *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, S. 2868.
63. K., Liao und Li, S.; *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, S. 4225.
64. J., Barraza H., et al.; *Nano Lett.*, **2002**, 2, S. 797.
65. T., Kashiwagi, et al.; *Polymer.*, **2004**, 45, S. 4227.
66. Z., Tan B. und Xu, H.; *Macromolecules*, **1999**, 32, S. 2569.
67. H., Ago, et al.; *Adv. Mater.*, **1999**, 11, S. 1281.
68. B., Romero D., et al.; *Adv. Mater.*, **1996**, 8, S. 899.
69. Z., Jin, et al.; *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, S. 505.
70. E., Hill D., et al.; *Macromolecules.*, **2002**, 35, S. 9466.
71. E., Hill D., et al.; *Int. J. Nanosci.*, **2002**, 1, S. 213.
72. Quin, S., et al.; *Macromolecules*, **2004**, 37, S. 752.
73. Qin, S., et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, S. 170.
74. Baskaran, D., et al.; *Macromol. Rapid Com.*, **2005**, 26, S. 481.
75. Velasco-Santos, C., et al.; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, S. 4470.

76. Kuttruff, H.; *Physik in unserer Zeit*, **1999**, 1, S. 23.
77. Sonochemie, Redaktion.: *Physik in unserer Zeit*, **1990**, 21, S. 267.
78. [http://www.sonosys.de/ultrasonic/function/view?set\\_language=en](http://www.sonosys.de/ultrasonic/function/view?set_language=en). [Online] **15.02.2008**.
79. Hirsch, A.; **2002**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 41, S. 1853.
80. Niyogi, S.; et al.; **2002**, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 35, S. 1105.
81. Mawhinney, D.B. et al.; **2000**, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 324, S. 213.
82. Eyrich, D., et al.; <http://www.egms.de/pdf/journals/cpo/2006-2/cpo000234.pdf>. [Online] **08.04.2008**.
83. Wikipedia-Die freie Enzyklopädie. <http://de.wikipedia.org/wiki/Polycaprolacton> [Online] **03.04.2008**.
84. Westaway, K. C. und Gedye, R.; **1995**, *J. Microwave Power*, Bd. 30, S. 219.
85. Langa, F., et al.; **1997**, *Contemp. Org. Synth.*, Bd. 4, S. 373.
86. Perreux, L. und Loupy, A.; **2001**, *Tetrahedron*, 57, S. 9199.
87. Chen, X., et al.; 43, **2004**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, S. 6112.
88. Kam, N. W. S. und Dai, H. J.; 127, **2005**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 6021.
89. Singh, R., et al.; 127, **2005**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 4388.
90. Li, Q., et al.; 4, **2004**, *Nano Lett.*, S. 2473.
91. Li, J., et al.; 3, **2003**, *Nano Lett.*, S. 597.
92. Gooding, J. J., et al.; 125, **2003**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 9006.
93. Wang, J., Liu, G. und Jan, M. R.; 126, **2004**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 3010.
94. Hu, H., et al.; 4, **2004**, *Nano Lett.*, S. 507.
95. Cherukuri, P., et al.; 126, **2004**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 15638.
96. Kam, N. W. S., et al.; 102, **2005**, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, S. 11600.
97. Li, J., Ni, X. P. und Leong, K. W.; 65A, **2003**, *J. Biomed. Mater. Res. A*, S. 196.
98. Hoffmann, A. S.; 43, **2002**, *Adv. Drug Delivery Rev.*, S. 3.
99. Yamaguchi, S., et al.; 127, **2005**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 11835.
100. Lee, K. Y. und Mooney, D. J.; 101, **2001**, *Chem. Rev.*, S. 1869.
101. Saenger, W.; 92, **1980**, *Angew. Chem.*, S. 343.

102. Wenz, G.; 106, **1994**, *Angew. Chem.*, S. 851.
103. Schmidt, G.; *ComprehensiveSupramolecular Chemistry*. [Hrsg.] J. Szejtli und T. Osa. s.l. : Pergamon Press, **1996**, Bd. 3.
104. French, D., et al.; 71, **1949**, *J. Am. Chem. Soc.*, S. 353.
105. Tomatsu, I., Hashidzume, A. und Harada, A.; 38, **2005**, *Macromolecules*, S. 5223.
106. Li, J., Harada, A. und Kamachi, M.; 26, **1994**, *J. Polym.*, S. 1019.
107. Li, J., et al.; 34, **2001**, *Macromolecules*, S. 7236.
108. Sabadini, E. und Cosgrove, T.; 19, **2003**, *Langmuir*, S. 9680.
109. Zhu, X. Y., et al.; 20, **2004**, *Langmuir*, S. 484.
110. Höfler, T. und Wenz, G.; 25, **1996**, *J. Incl. Phenom.*, S. 81.
111. Huisgen, R.; 13, **1963**, *Angew. Chem.*, S. 604.
112. S., Gambhir.; [www.nano.org.uk/news/april2008/latest1335.htm](http://www.nano.org.uk/news/april2008/latest1335.htm). [Online] **15.05.2008**.



## 7 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Kristallstrukturen der drei allotropen Kohlenstoffmodifikationen: Diamant (links), Graphit (Mitte) und C<sub>60</sub>-Fulleren (rechts) 3
- Abb. 2: Herleitung der Struktur von Kohlenstoff Nanoröhren durch den Aufrollvektor  $C_h$ , der sich aus den Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  der Graphitebene zusammensetzt 4
- Abb. 3: Defektstrukturen in CNTs: Einbau von Fremdatomen (A); Fehlen von C-Atomen (B); Einbau von 5-, 7- und 8-Ringen anstelle von 6-Ringen (Zahlen stellen die Ringgröße dar) 5
- Abb. 4: Links: TEM-Aufnahme eines Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). Rechts: Verschiedengroße SWCNTs mit unterschiedlichen Fullerenhalbkugeln als „end caps“ 5
- Abb. 5: Schematische Darstellung von drei CNT-Herstellungsverfahren: Die Bogenentladung, die Laser-Ablation und die chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD) 6
- Abb. 6: Schematische Visualisierung von zwei möglichen CNTs Wachstumsmechanismen. Oben: „bottom growth“-Prozess, unten „tip growth“-Prozess 8
- Abb. 7: Schematische Darstellung der wichtigsten Seitenwandfunktionalisierungsreaktionen 12
- Abb. 8: Schematische Darstellung bekannter Reaktionen der Defektgruppenchemie 14
- Abb. 9: Strukturformeln von 1-Pyrenbutansäuresuccinimidylester (links) und Poly(*m*-phenylen-vinyl-co-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylen-vinyl) (rechts) 15
- Abb. 10: Auswahl an Polymeren, die über Defektgruppenchemie an CNTs angebunden werden können. A: Styrol-co-(4-hydroxymethylstyrol), B: Styrol-co-(4-aminomethylstyrol), C: Mit (2-Hydroxyethyl)methacrylat terminiertes PMMA 18

- Abb. 11: TEM Aufnahmen von Baytubes-Agglomeraten bestehend aus MWCNTs (Baytubes<sup>®</sup> C 150 P) 22
- Abb. 12: Periodisches Kavitationsblasenwachstum von der Bildung (Nukleation) bis zur Implosion 23
- Abb. 13: Links: Hochgeschwindigkeits-Blitzlicht-Mikroaufnahme der Implosion einer Kavitätsblase an einer Phasengrenze (*Microjet*); Rechts: Schematische Darstellung eines Microjets 25
- Abb. 14: Baytubes<sup>®</sup> nach 1-minütiger Beschallung mit Ultraschall in Wasser. Links: Nicht beschallte Baytubes<sup>®</sup> in Wasser (Konzentration: 1 g/ml) 26
- Abb. 15: Oben: Unterschiedlich lang beschallte Baytubes<sup>®</sup> kurz nach Behandlung mit Ultraschall. Unten: Unterschiedlich lang beschallte Baytubes<sup>®</sup> nach vier Wochen. Zur besseren Darstellung der Sedimentation wurden die Probengläschen mit einer Lampe hinterleuchtet (Konzentration: 10 g/ml) 27
- Abb. 16: Aufnahmen von CNT-Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser. Die Aufnahmen sind hinterleuchtet und vier Wochen nach Beschallung aufgenommen 28
- Abb. 17: Schematische Darstellung der Bildung von NT-Oberstrukturen nach Behandlung mit Ultraschall bei CNT-Konzentrationen von 10 g/ml 29
- Abb. 18: Aufnahmen der Sedimentation von Baytubes<sup>®</sup> in verschiedenen Lösemitteln nach 1 Minute Beschallungszeit. Die Aufnahmen wurden nach verschiedenen Zeiten aufgenommen. 30
- Abb. 19: Mittels PC Spartan Pro kalkulierte Molekülstruktur eines SWCNTs mit Störstelle zur Veranschaulichung möglicher Oxidationspunkte 31
- Abb. 20: FT-IR Spektrum von a) MWCNTs und b) Carbonsäuregruppen-haltigen MWCNTs (1) 32
- Abb. 21: Aufnahmen der Sedimentation von Baytubes<sup>®</sup> (links) und (1, rechts) nach verschiedenen Zeiten 34

- Abb. 22: Ein mit **1** verstärktes und mit Styrol quervernetztes Polyesternetzwerk (**3**) 36
- Abb. 23: Aufnahmen von Formkörpern aus mit Styrol quervernetztem ungesättigtem Polyester (**3**) mit unterschiedlichen Mengen **1**. Rechts: zwecks besserer Farbunterscheidung hinterleuchtet 36
- Abb. 24: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Polyester-Formkörpers mit 0,1 Gew.% **1** bei verschiedenen Vergrößerungen. D: Abbildung C unter dem Polarisationsmikroskop. Kristalline Strukturen sind hierbei als helle Objekte sichtbar 37
- Abb. 25: Links: Schematischer Versuchsaufbau in einer Zug-/Dehnungsmaschine; Rechts: Aufbau eines 3-Punkt-Biegeversuches mit einem Auflagenabstand von 20 mm. Die Prüfgeschwindigkeit der Druckfinne betrug 5mm/min 38
- Abb. 26: Zugfestigkeitsexperimente von Probenkörpern mit verschiedenen Mengen (Anteilen) an oxidierten CNTs (**1**) im Polyester-Harz. Roter Balken: Proben beinhalten anstelle von **1** 0,1 Gew.% unmodifizierter, d.h. nicht kovalent gebundener CNTs 39
- Abb. 27: Biegefestigkeitsexperimente von Formkörpern mit verschiedenen Mengen oxidierte CNTs (**1**) im Polyester-Harz. Roter Balken: Proben beinhalten anstelle von **1** 0,1 Gew.% unmodifizierte CNTs 40
- Abb. 28: FT-IR Spektrum von a) Carbonsäuregruppenhaltigen CNTs (**1**) und b) CNTs mit angebundenem Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) (**4**) 42
- Abb. 29: FT-IR Spektrum von **5** hergestellt a) im Ölbad (**5a**) und b) in der MW (**5b**) 46
- Abb. 30: Aufnahmen der Sedimentation von CNTs umgesetzt mit 6-Aminohexanol (links) in der MW (**5b**) und (rechts) im Ölbad (**5a**) nach verschiedenen Zeiten 48
- Abb. 31: FT-IR Spektrum von a) **4** und b) **6** hergestellt aus NTs mit freien OH-Gruppen (**5a**) 50
- Abb. 32: Aufnahmen der Sedimentation von **6** nach verschiedenen Zeiten 51
- Abb. 33: Thermogravimetrische Untersuchungen von **1** und **7** 53

- Abb. 34: (links) Aufnahmen der Sedimentation von **7** in Toluol nach verschiedenen Zeiten (rechts) Abbildung eines Formkörpers aus Styrol mit **7** nach der Polymerisation 55
- Abb. 35: Struktur von nativem  $\beta$ -CD 57
- Abb. 36: Kovalenten Anbindung von CD an CNTs unter Bildung von CD-haltigen CNTs (**9**) 58
- Abb. 37: Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus **9** und einem Gastpolymer 59
- Abb. 38: FT-IR-Spektrum von a) **1**, b) **8** und c) **9** 60
- Abb. 39: Schematische Darstellung der Schichtenströmung in einer Newton'schen Flüssigkeit 62
- Abb. 40: Struktur von Poly[(isobutylen)-co-(Maleinsäuredinatriumsalz)-co-(Maleinsäuremononatriumsalz-(4-*tert*-butylanilid))] (**10**) 64
- Abb. 41: Viskosität einer wässrigen Lösung von **10** mit und ohne **9** ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) 64
- Abb. 42: (links) Schema der Wirt-Gast-Beziehung des *tert*-Butylphenylgruppen-tragenden Polymers **10** mit den CD-Ringen an den CNTs (**9**); (rechts) Aufnahmen der Sedimentation verschiedener Suspensionen von **9** und **10** nach drei Tagen in Wasser 65
- Abb. 43: Polymerisation von n-Butylmethacrylat zu Poly(n-butylmethacrylat) (**11**) 66
- Abb. 44: Probenkörper aus Poly(n-butylmethacrylat) mit je 0,1 Gew.% **8** und **9** (links). Schema der assoziativen Vernetzung von Poly(n-butylmethacrylat) mit **9** (rechts) 67
- Abb. 45: Zugfestigkeitsexperimente von Probenkörpern aus Poly(n-butylmethacrylat) (grüner Balken) mit je 0,1 Gew.% Baytubes<sup>®</sup>, **8** und **9** in der Polymermatrix (blaue Balken) 68
- Abb. 46: Aufnahmen von unterschiedlich lang beschallten Baytubes<sup>®</sup> nach vier Wochen. Zur besseren Erkennung der Sedimentation wurden die Probengläschen mit einer Lampe hinterleuchtet 69

- Abb. 47: Links: Schema eines mit **1** verstärkten und mit Styrol quervernetzten Polyesternetzwerks (**3**) Rechts: Aufnahmen von Formkörpern aus **3** mit unterschiedlichen Mengen **1**. Zwecks besserer Farbunterscheidung hinterleuchtet 70
- Abb. 48: Zug- und Biegefestigkeitsexperimente von Probenkörpern ohne NTs, mit 0,1 Gew.% Baytubes<sup>®</sup> und mit 0,1 Gew.% CD-haltiger CNTs (**9**) in Poly(n-butylmethacrylat) 71
- Abb. 49: Oxidierte CNTs (**1**, links), CNTs mit freien OH-Gruppen (**5a**) und CNTs mit angebindenem Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**6**) 71
- Abb. 50: Schematischer Reaktionsverlauf der kovalenten Anbindung von CD an CNTs unter Bildung von CD-haltigen CNTs (**9**) und Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus **9** und **10** in Wasser 73
- Abb. 51: Viskositätserhöhung durch Bildung supramolekularer Netzwerke bei Zugabe von **9** zu einer wässrigen Lösung aus **10** (T = 25°C) 73
- Abb. 52: Links: Probenkörper aus Poly(n-butylmethacrylat) mit je 0,1 Gew.% **8** und **9**; Rechts: Schema der Bildung von Netzwerken aufgrund der Ausbildung von Assoziaten zwischen **9** und **11** 74



## 8 Schemataverzeichnis

Schema 1:	Oxidation von Baytubes <sup>®</sup> mit Salpetersäure zu Carbonsäuregruppenhaltigen MWCNTs ( <b>1</b> ). Hier schematisch an einwandigen CNTs dargestellt	32
Schema 2:	Kovalente Anbindung von <b>1</b> an ein ungesättigtes Polyesterharz bestehend aus Maleinsäureanhydrid und 1,4-Butandiol, welches anschließend mit Styrol quervernetzt wird	35
Schema 3:	Polyaddition von $\epsilon$ -Caprolacton an <b>1</b> zu Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-haltigen NTs ( <b>4</b> )	41
Schema 4:	Reaktion von Amin und Carbonsäure zum entsprechenden Amid über das intermediäre Salz	44
Schema 5:	Bildung eines Esters (links) oder eines Amids (rechts) aus einer Carbonsäure und dem Aminoalkohol an CNTs	44
Schema 6:	Synthese von CNTs mit freien OH-Gruppen im Ölbad ( <b>5a</b> ) und unter Bestrahlung mit Mikrowellen (MW, <b>5b</b> )	45
Schema 7:	Einbau von NTs mit freien OH-Gruppen ( <b>5a</b> ) in Poly( $\epsilon$ -caprolacton)	49
Schema 8:	Umsetzung von <b>1</b> mit HEMA und Umsetzung zu copolymerisierbaren CNTs ( <b>7</b> )	52
Schema 9:	Mögliche Nebenreaktionen durch überschüssiges Na-Alkoholat (HEMA-Na) unter Bildung von <b>7</b> und einer an NTs gebunden reaktiven Alkoholatgruppe ( <b>7b</b> )	54
Schema 10:	Mögliche Nebenreaktionen durch eine an NTs gebundene Na-Alkoholatgruppe ( <b>7b</b> ) unter Verbindung zweier NTs ( <b>7c</b> ) und Bildung cyclischer Strukturen ( <b>7d</b> )	54
Schema 11:	Amidierungsreaktion von Propargylamin an aktivierte CNTs	59
Schema 12:	Oben: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der 1,3-Dipolaren Cycloaddition: a, b, c = C, N, O; d, e = C, N, S Unten: Klick-Reaktion eines Azids an ein Alkin zum Triazol	60
Schema 13:	1,3-Dipolare Cycloaddition von <b>8</b> mit $\beta$ -Cyclodextrinazid	61
Schema 14:	Thermischer und dielektrischer Reaktionsverlauf bei der Reaktion von 6-Aminohexanol mit <b>1</b> zum Amid (über das intermediäre Salz) und/oder zum Ester	72



## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produktspezifikationen der in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoff Nanoröhren (Baytubes<sup>®</sup>)

10

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, 26.05.2008

(Michael Klink)