

## Kohlenstoffnanoröhren in funktionalen Beschichtungen

# Schwarz ist nicht gleich schwarz

Carbon Nanotubes sind erst seit circa 20 Jahren bekannt und seit wenigen Jahren kommerziell im technischen Maßstab verfügbar. Obwohl es um diese Form des Kohlenstoffs ruhig geworden zu sein scheint, wächst die Zahl der Produkte, die Kohlenstoffnanoröhren enthalten, kontinuierlich. Ihr Anwendungsfeld reicht von Hochleistungselektronik über neuartige Komposite bis hin zu funktionalen Beschichtungen.

**K**ohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) wurden 1991 durch Prof. Iijima erstmalig beobachtet und detailliert beschrieben.[1] Sie bestehen aus sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff, kommen als einwandige oder mehrwandige Röhren vor und können als aufgerollte Graphenschichten angesehen werden. Ihre Durchmesser betragen wenige Nanometer und ihre Längen können bis in den hohen Mikrometerbereich gehen, wodurch Aspektverhältnisse von weit über 1000 realisiert werden. Man spricht daher auch von quasi-eindimensionalen Materialien, während Graphen als zweidimensionaler und Fullerene als dreidimensionaler Kohlenstoff beschrieben werden.

Aufgrund der in den Röhren vorliegenden  $\pi$ -Elektronen verfügen Kohlenstoffnanoröhren über hohe elektrische und thermische Leitfähigkeiten. Sie zeichnen sich weiterhin durch eine Kombination von extrem hoher Zugfestigkeit und geringem Gewicht aus. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren haben eine Dichte von 1,8 g/cm<sup>3</sup> und eine Zugfestigkeit von 65 GPa. Stahl hat

bei einer Dichte von 7,6 g/cm<sup>3</sup> eine Zugfestigkeit von nur einem GPa.[2] Sie eignen sich daher hervorragend zur mechanischen Verstärkung von Materialien.

Je nach Aufrollvektor der Graphenschicht unterscheidet man zwischen „Armchair“--, „Zigzag“- oder chiralen Kohlenstoffnanoröhren.[3] Diese besitzen je nach Modifikation unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Die „Zigzag“-Kohlenstoffnanoröhren und die „Chiral“-Kohlenstoffnanoröhren sind meist Halbleiter, wohingegen die „Armchair“-Kohlenstoffnanoröhren meist metallische Eigenschaften besitzen. Sie sind also am besten leitend.

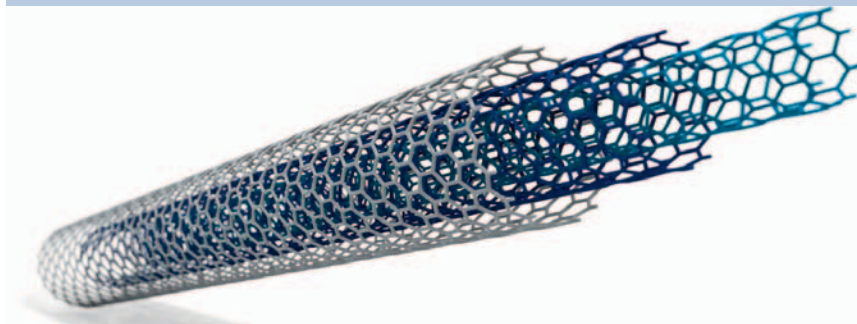
### Kohlenstoff in seiner interessantesten Form

Viele Jahre lang galt Kohle als schwarzes Gold; damals konnte niemand abschätzen, welche furiose Entwicklung die neuentdeckten Allotropen des Kohlenstoffs nehmen würden. Wurden Fullerene kurz nach ihrer Entdeckung noch im Mikrogrammmaßstab gehandelt, so versuchte man bei Kohlenstoffnanoröhren recht schnell, wenigstens in den Grammmaß-

stab zu kommen. Heute sind einwandige Kohlenstoffnanoröhren in sehr guter Qualität bereits im mehrstelligen Kilogrammmaßstab zu bekommen und bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren liegen die weltweiten Produktionskapazitäten bereits im Bereich mehrerer tausend Tonnen. Die tatsächlich produzierten Mengen dürften jedoch bei deutlich geringeren Quantitäten liegen, da in vielen Fällen noch immer großtechnische Anwendungen für die neuen Materialien gesucht werden. Einer der Gründe dafür ist sicherlich der Umstand, dass sich Kohlenstoffnanoröhren nur schwer in unterschiedliche Medien dispergieren lassen. Aufgrund ihres Herstellprozesses neigen sie zu starker Verknäuelung und die kommerziell erhältlichen pulverförmigen Kohlenstoffnanoröhren liegen in Form hochkomplexer Agglomerate vor.

Versucht man nun, die Agglomerate beim Dispergierprozess aufzubrechen, kommt es sehr auf die richtige Menge an eingetragener Scherenergie und die Wahl der richtigen Netz- und Dispergiermittel an. Ist der Energieeintrag zu hoch, kommt es leicht zu einem Zerreißen der Agglomerate und zu einer Einkürzung der Kohlenstoffnanoröhren. Ist er hingegen zu gering, können die Agglomerate nicht aufgebrochen werden und es kommt nicht zu einer ausreichenden Vereinzelung. Gleichmaßen hohe Anforderungen werden an die verwendeten Netz- und Dispergiermittel gestellt. So müssen sie zum einen eine hohe Affinität zu den Kohlenstoffnanoröhren aufweisen, zum anderen über eine ausreichend hohe sterische Abschirmung verfügen, um ein Reagglomerieren zu verhindern.[4]

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer dreiwandigen Kohlenstoffnanoröhre



# Die Branche im Überblick



Abbildung 2: Die neue wässrige Dispersion mit acht Gewichtsprozent an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren verfügt über eine sehr niedrige Viskosität

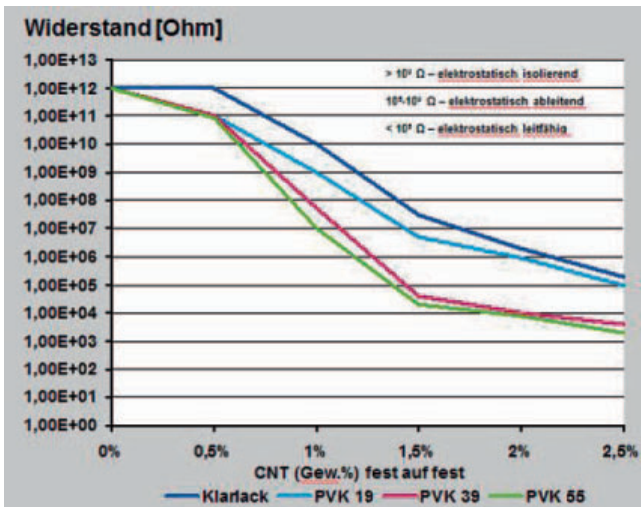


Abbildung 3: Einfluss der Pigment-Volumen-Konzentration auf die Perkolationschwelle in einem auf Acrylatemulsion basierendem Lacksystem

Kohlenstoffnanoröhren können auch noch im Nachhinein funktionalisiert werden und damit besser verträglich in den einzelnen Systemen gemacht werden. So können Kohlenstoffnanoröhren am Kohlenstoffgitter der Seitenwände oder an Defektstellen über Additionsreaktionen modifiziert werden. Durch die Addition verändert sich die Molekülstruktur und der  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoff wird zu  $sp^3$  oxidiert. Allerdings wird hierbei die perfekte Symmetrie zerstört und das  $\pi$ -Elektronensystem unterbrochen. Hieraus resultieren verringerte elektrische Leitfähigkeiten und reduzierte mechanische Eigenschaften. Eine Funktionalisierung erfolgt bevorzugt über die Defektstellen, und durch eine milde oxidative Behandlung lassen sich  $-COH-$ ,  $-CHO-$ ,  $-COOH$ -Gruppen einfügen. Die Carboxylgruppen können zum Beispiel über Säureamid- und Esterbindungen funktionalisiert werden. Aufbauend auf diesen Reaktionen kann die Verträglichkeit der CNT durch Folgereaktionen dem Medium weiter angepasst werden.[5]

In den meisten Fällen sind defektfreie Kohlenstoffnanoröhren den modifizierten jedoch vorzuziehen, da bei ihnen

MARKTÜBERSICHT 2012  
www.jot-oberflaeche.de

# JOT

JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK

- Lackiertechnik
- Vorbehandlung
- Zubehör
- Lacke
- Galvanisieren
- Teilereinigung
- Strahlen
- Entlacken
- Messen und Prüfen
- Lohnbeschichten

MARKTÜBERSICHT

## Adressverzeichnis aus den Branchen:

- Lackiertechnik
- Lacke
- Galvanisieren
- Vorbehandlung
- Teilereinigung
- Schleifen
- Strahlen
- Entlacken
- Messen und Prüfen
- Zubehör
- Dienstleister

## Bestellung

Fax: 0611.78 78-440 oder unter [www.jot-oberflaeche.de](http://www.jot-oberflaeche.de)

Ja, ich bestelle \_\_\_ Expl. JOT Marktübersicht 2012 (unverb. Preisempf. EUR 20,00)

Vorname und Name Funktion C0003191

Unternehmen

Straße (bitte kein Postfach!) PLZ/Ort

Datum Unterschrift

Änderungen vorbehalten.

Abraham-Lincoln-Str. 46 · 65189 Wiesbaden · Tel. 0611. 78 78-0  
springer-vieweg.de

Geschäftsführer: Dr. Ralf Birkelbach (Vors.), Armin Gross,  
Albrecht F. Schirmacher. AG Wiesbaden HRB 9754

die hervorragenden intrinsischen Eigenschaften weiterhin vorhanden sind. Mit Einführung des neuartigen Additives „Carbobyk-9810“ steht nun eine wässrige Dispersion an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren bereit, die zum einen mit 8 % über einen hohen Füllgrad verfügt, zum anderen über sehr gute Verträglichkeit mit unterschiedlichsten Beschichtungssystemen.

Kohlenstoffmaterialien werden bereits erfolgreich zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffen und Beschichtungen verwendet. Bei Verwendung von Leitrußen müssen je nach Aggregatgröße und Oberfläche in vielen Fällen Konzentrationen von 10 % und mehr eingesetzt werden, um perkolierende Netzwerke zu erhalten. Sie sind entscheidend, um das gewünschte antistatische Verhalten und elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Die hohen Konzentrationen an Leitruß können sich jedoch negativ auf die Materialeigenschaften der Komposite und Beschichtungsstoffe auswirken. So führen sie leicht zu verringerten mechanischen Eigenschaften und beeinflussen auch die Transparenz und den Oberflächenglanz entsprechender Systeme.

Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses von Kohlenstoffnanoröhren werden deutlich geringere Konzentrationen benötigt, um perkolierende Strukturen zu realisieren. So genügen in gering pigmentierten Systemen zu meist bereits Mengen von 0,5 % bis 2 % Kohlenstoffnanoröhren (bezogen auf die Menge Polymer), um ein antistatisches Verhalten zu generieren. Konzentrationen von 2 bis 4 % führen zu

elektrisch leitfähigen Strukturen. Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Pigment-Volumen-Konzentration auf die Perkulationsgrenzen in einem auf Acrylatemulsion basierendem Lacksystem.

Wie man sieht, nimmt die Perkulationsschwelle mit steigender Pigment-Volumen-Konzentration stetig ab. Dies lässt sich so erklären, dass in einem hochgefüllten System weniger isolierendes Polymer vorliegt, in dem sich die Kohlenstoffnanoröhren verteilen müssen. Die vorhandenen Füllstoffe tragen nicht zur Leitfähigkeit bei und dienen lediglich als Platzhalter. Es bietet sich also an, leitfähige Komposite und Beschichtungen mit einem hohen Füllstoffgehalt zu beladen, um die Menge an leitfähigem Pigment auch aus Kostengründen möglichst gering zu halten. Hierbei sind jedoch auch die mechanischen und optischen Eigenschaften zu beachten. Eine Alternative stellen natürlich auch nanoskalige Füllstoffe dar, da diese in der Regel keine negativen Eigenschaftsveränderungen bewirken.

### Weniger ist mehr

Insbesondere bei Anwendungen, bei denen es einerseits auf hohe Transparenz oder Transluzenz ankommt und andererseits elektrische Leitfähigkeit gefordert ist, bieten Kohlenstoffnanoröhren gegenüber Leitruß einen hohen Vorteil. Da die benötigten Konzentrationen zum Erreichen der erforderlichen elektrischen Widerstände bei Kohlenstoffnanoröhren deutlich geringer sind als bei Leitrußen, können höhere Transmissionswerte erzielt werden. Allerdings führt die hohe intrinsische Lichtabsorption

generell zu Verringerungen der Transparenz. Es kommt dabei darauf an, wie hoch die Konzentration und die Schichtstärke sind. Abbildung 4 zeigt den Einfluss steigender Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren auf die Transparenz und Farbe eines Klarlackes.

Während man bei Konzentrationen von bis zu 2 % an Kohlenstoffnanoröhren und einer Trockenfilmstärke von 2 % in diesem System noch eine hervorragende Transparenz beobachtet, erzielt man bei höheren Konzentrationen schon einen deutlichen Einfluss auf die Transmissionswerte. Und wie bereits vorher beschrieben, ist dieser Effekt bei Rußen mit geringem Aspektverhältnis wesentlich stärker ausgeprägt, da die benötigten Konzentrationen, verglichen mit denen von Kohlenstoffnanoröhren, höher sind.

### Interessante Möglichkeiten

Auch in einer schnelllebigen Zeit brauchen neue Materialien und Technologien Zeit, bis sie von der akademischen Forschung in industrielle Anwendungen überführt werden können. Kohlenstoffnanoröhren wird zu Recht ein hohes Potenzial für funktionale Materialien zugesprochen, und es ist sicherlich noch einiges an Forschungs- und Formulierungsarbeit vonnöten, bis sie eine ihren Eigenschaften angemessene Marktdurchdringung erfahren. Dem Anwender stehen mit „Carbobyk-9810“ und analogen Dispersionen nun gute Möglichkeiten zur Verfügung, Kohlenstoffnanoröhren auf einfachem Weg in Formulierungen einzubringen und ihre Performance zu testen. Positive Anwendungsbeispiele werden helfen, dem „schwarzen Gold“ seinen Erfolgsweg zu ebnet. ■

### Literatur

- [1] S. Iijima: Nature 354 (1991), S. 56–58.
- [2] P. G. Collins, P. Avouris: Scientific American 283 (6), (2000), S. 62–69.
- [3] L. Brand, M. Gierlings: „Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland“, VDI-Technologiezentrum, Düsseldorf (2009)
- [4] M. Berkei, Chemanager Europe 9 (2009), S. 15
- [5] Q. Zhang, S. Rastogi: „Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique“ College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai (2005)

**Dr. Michael Berkei, Tobias Tinthoff, Ninja Hanitzsch, Carsten Nagel, Matthias Pickave, Janin Tecklenburg, Anne Thumm, Nadine Willing**  
Byk-Chemie GmbH, Wesel, Tel. 0281 670-23008,  
michael.berkei@altana.com, www.byk.com

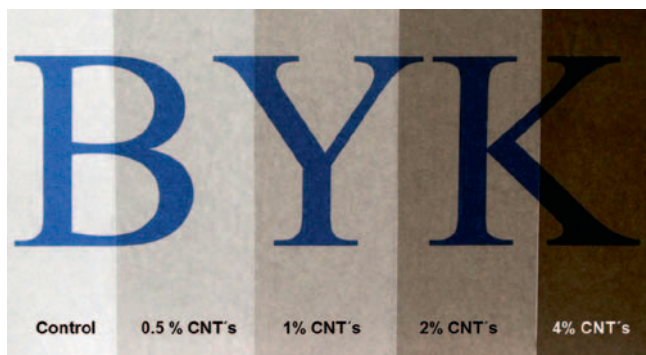


Abbildung 4: Einfluss der Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren auf die Transparenz und die Farbe eines Klarlackes (1-Komponenten-Acrylat-System, Filmstärke 50 µm)