

Elektrisch leitfähige Silicone mit niedriger Viskosität

Electrically conductive silicones with low viscosity



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Claudia Kirschner

aus **Bad Birnbach**

September 2019

Die vorgelegte Dissertation entstand im Zeitraum von November 2016 bis Oktober 2019 in Kooperation des Instituts für Physikalische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – der Universität Regensburg

und

der Geschäftsbereichsforschung Silicone Innovation der Wacker Chemie AG in Burghausen.

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. habil. Hubert Motschmann und durchgeführt unter der fachlichen Betreuung von Dr. Torsten Gottschalk-Gaudig.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 19.09.2019

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Henri Brunner

Erstgutachter: Prof. Dr. Hubert Motschmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Drittprüfer: Apl. Prof. Dr. Rainer Müller

Danksagung

Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen und Institutionen hätte diese Dissertation in dieser Form nicht realisiert werden können. Für die vielfältig erfahrene Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Prof. Hubert Motschmann für die Betreuung dieser Dissertation. Er zeigte stets großes Interesse an meinem Thema und der Industrieforschung und ermöglichte mir die Arbeit extern durchführen zu können. Die zahlreichen Gespräche auf fachlicher und persönlicher Ebene werden mir immer als bereichernd und wegweisend in Erinnerung bleiben.

Mein außerordentlicher Dank geht an Herrn Dr. Gottschalk-Gaudig für die Betreuung bei Wacker. Der direkte Austausch in unzähligen Besprechungen und Diskussionen haben mir neue Anregungen und Motivation gegeben, wodurch mir ein kritischer Zugang zur Thematik eröffnet wurde. Besonders wertvoll war für mich die direkte Zusammenarbeit mit den Laboranten im Labor als auch der stetige Austausch mit den Laborleitern. Für das erbrachte Vertrauen möchte ich mich herzlichst bedanken.

Herrn Dr. Bernd Pachaly danke ich für die Themenstellung und die Ermöglichung dieser Dissertation. Außerdem danke ich besonders meinen Laborkollegen Rita Kellermann und Michael Auer, die mich hervorragend eingearbeitet und mir bei Fragen und Problemen sofort zur Seite gestanden haben. Ich habe die Gespräche stets als Ermutigung und Motivation empfunden. Bei Herrn Klaus Eller möchte ich mich für das große Engagement bei der messtechnischen Unterstützung und den vielfältigen Fachgesprächen bedanken. Ohne diese fachliche Unterstützung wäre dieses Thema nicht vollständig zu bearbeiten gewesen.

Weiterhin gilt mein Dank Frau Prof. Sabine Hild und ihrer Doktorandin Ines Traxler von der Johannes-Kepler-Universität in Linz für die Durchführung der AFM-Messungen und der Unterstützung, Einarbeitung und Diskussion der Messungen.

Meinen Eltern Theresia und Ludwig danke ich für die Rücksichtnahme, moralische und finanzielle Unterstützung des gesamten Studiums. Eure Ermutigungen und Zusprüche während der Schulzeit, des Studiums und der Promotion haben wesentlich dazu beigetragen, dass ich das alles vollendet habe. Meinem Bruder Ludwig danke ich, dass er stets ein offenes Ohr hatte und mich genau zur richtigen Zeit auf andere Gedanken brachte.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
KOOPERATIONS-ERKLÄRUNG	IV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	V
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Leitfähige Füllstoffe	3
2.1.1 Metall-Partikel – Silber und Kupfer	3
2.1.2 Leitfähige Kohlenstoff Modifikationen	4
2.1.2.1 Leitfähigkeitsruß - Carbon black (CB)	4
2.1.2.2 Kohlenstoff Nanoröhren, Carbon Nanotubes (CNT)	5
2.1.2.3 Graphen	12
2.2 Leitfähige Silicon-Elastomere	19
2.2.1 Additionsvernetzende Silicon-Elastomere	19
2.2.2 Dispergierung	24
2.2.2.1 Theorie	24
2.2.2.2 Dispergier-Methoden	26
2.3 Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen	27
2.3.1 Perkolationstheorie	27
2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit – Perkolationstheorie	28
3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND METHODEN	30
3.1 Auswahl der Versuchs-Materialien	30
3.1.1 Silber- und Kupfer-Partikel	30
3.1.2 Kohlenstoff Nanoröhren	32
3.1.3 Mehrlagiges Graphen	35
3.2 Herstellung der Silicon-Formulierungen	38
3.2.1 SpeedMixer®	38
3.2.2 Spitzen-Ultraschall	38
3.2.3 Vakuum-Dissolver	39
3.2.4 Planeten-Vakuum-Dissolver	40

3.3	Herstellung eines vernetzten Silicone-Formteils	41
3.4	Herstellung eines Kompatibilisators	43
3.4.1	Bis-Dimethylsilyloxy-hentriacontamethyl-phenylhexadecasiloxan	43
3.4.2	Folgereaktion zum Additionsprodukt	44
3.5	Messmethoden	45
3.5.1	Elektrische Leitfähigkeit	45
3.5.1.1	Statische Leitfähigkeits-Messung	45
3.5.1.2	Widerstands-Messung in Abhängigkeit der Dehnung	47
3.5.2	Rheologie	49
3.5.2.1	Viskositäts-Messprofil	55
3.5.2.2	Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS)-Test	55
3.5.2.3	Oszillation/Rotation/Oszillation (ORO)-Test	56
3.5.3	Mikroskopie	57
3.5.3.1	Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	57
3.5.3.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	57
3.5.4	Fraunhofer Beugung zur Bestimmung von Partikelgrößen	62
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	64
4.1	Ermittlung der optimalen Dispergier-Methode	64
4.1.1	Stand der Technik zur Herstellung leitfähiger Polymere	64
4.1.2	Ermittlung der effektivsten Dispergier-Methode mittels spezifischer Widerstands-Messung	65
4.1.3	Einordnung der elektrisch leitfähigen Partikel anhand des spezifischen Widerstands und der Viskosität	67
4.1.3.1	Korrelation des spezifischen Widerstands und der Partikel-Verteilung	69
4.1.3.2	Einfluss des CNT-Längen-Verhältnisses	69
4.1.4	Herstellung konzentrierter CNT/Graphen-Formulierungen mittels Knetter	71
4.1.5	Dispergierung mittels Electrospinning-Maschine	74
4.1.6	Korrelation der Leitfähigkeit und der Viskosität mit dem Partikel-Gehalt	80
4.1.7	Einführung eines Gütefaktors	83
4.1.8	Mehrkomponenten-Formulierungen mit verschiedener leitfähiger Füllstoffe	85
4.1.9	Up-Scaling der CNT-Formulierung an einem Vakuum-Planeten-Dissolver	87
4.1.9.1	Einfluss von Dispergierpausen auf den spezifischen Widerstand	89
4.1.9.2	Einfluss der Mischtemperatur auf den spezifischen Widerstand	91
4.1.10	Einfluss der Polymer-Viskosität	92
4.2	Einsatz von verstärkendem Füllstoff – Hochdisperse Kieselsäure	94

4.3	Stabilisierung der dispergierten CNT mittels Kompatibilisator	97
4.3.1	Dispergierung der CNT mit Kompatibilisator in niedermolekularem Siliconölen	99
4.3.2	Kompatibilisator -Wirkung in leitfähigen CNT-Silicone-Formulierung	103
4.4	Kontaktwiderstände: Elektrischer Übergang von Elektrode auf leitfähige Silicon-Formulierung	107
4.5	Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dehnung	113
4.5.1	Dehnung einer 2 mm Platte	113
4.5.2	Dehnung einer gerakelten 200 µm Schicht auf einem Elastosil® Film	115
5	ZUSAMMENFASSUNG	117
6	AUSBLICK	118
7	ANHANG	120
8	LITERATURVERZEICHNIS	122
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	128

Kooperations-Erklärung

Die theoretische und experimentellen Arbeiten, die in dieser Dissertation beschrieben sind, wurden fast ausschließlich vom Autor erarbeitet. In manchen Fällen wurden praktische Umsetzungen von Konzepten wie die Herstellung von Formulierungen und deren Messungen in Zusammenarbeit mit anderen Forschern und Mitarbeitern durchgeführt.

In Übereinstimmung mit § 8 Abs. 1 Satz 7 der *Ordnung zum Erwerb des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Universität Regensburg vom 18. Juni 2009 (Änderungssatzung vom 6. Februar 2014)* wurden die Ergebnisse in Kooperation jeweils im Text vermerkt.

Abkürzungsverzeichnis

Äquivalente	(Äq)
Carbon black	(CB)
Carbon Nanotubes	(CNT)
Conductive-AFM	(C-AFM)
Doppelwandige Nanotubes	(DWCNT)
Elektroaktiven Polymeren	(EAP)
Elektromagnetischen Abschirmung	(EMI)
Feldeffekt-Transistor	(FET)
Gasphasen-Abscheidung	(CVD)
Gewichtsprozent	(Gew%)
High Consistency Rubber	(HCR)
Hochauflösender Elektronenmikroskopie	(HRTEM)
Lichtmikroskopie	(LM)
Linear viskoelastisch	(LVE)
Liquid Silicone Rubber	(LSR)
Multi-walled carbon nanotubes	(MWCNT)
Optimized Resistance Conductance Amplifier	(ORCA)
Oszillation-Rotation-Oszillation	(ORO)
Platin	(Pt)
Poly-dimethyl-siloxan	(PDMS)
Pyrogene Kieselsäure	(py. KS)
Rasterelektronenmikroskopie	(REM)
Rasterkraftmikroskopie	(AFM)
Room temperature vulcanizing	(RTV)
Rotations per minute	(rpm)
Scanning spreading resistance microscopy	(SSRM)
Silizium-Carbid	(SiC)
Single-walled carbon nanotubes	(SWCNT)
Small-Amplitude Oscillatory Shear	(SAOS)
Spannung	(U)
SpeedMixer®	(SM)
Speichermodul	(G')
Transmissionelektronenmikroskopie	(TEM)

Abkürzungsverzeichnis

Tunneling-AFM	(TUNA)
Van-der-Waals	(VdW)
Verlustmodul	(G'')

1 Einleitung und Motivation

Der Umweltschutz und die Digitalisierung sind zentrale Themen, die uns im alltäglichen Leben beschäftigen und in Zukunft begleiten werden. Beim Umweltschutz stehen u.a. die Energieeinsparung und die Ressourceneffizienz im Vordergrund. Beim Thema Digitalisierung spielen die Datenerfassung und Steuerung über Sensoren eine große Rolle. Technische Prozesse in der Wissenschaft, Industrie und im täglichen Leben werden vermehrt von Sensoren gesteuert.^[1-3] Hierbei werden neue elektrisch leitfähige Polymere und Komposite mit herausragenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften benötigt.

Silicon-Polymere als Polymerbasis besitzen aufgrund ihrer hohen Elastizität, dem Einsatz über weite Temperaturbereiche von -50 °C bis 200 °C und der Langzeitstabilität ideale Eigenschaften für elastische, elektrisch leitfähige Bauteile.^[4-5]

Elastisch, leitfähige Silicon-Schichten (Elektroden) bilden in Kombination mit elektroaktiven Polymeren (EAP) als Stapelsysteme Sensoren oder Aktuatoren.^[6] Dabei wandeln Aktuatoren Strom-Impulse in Bewegungsenergie um, weshalb diese auch als künstliche Muskeln für Exoprothesen zur Mobilisierung z.B. nach Rückgradverletzungen denkbar sind. Im Vergleich zu einem Elektromagneten benötigen Aktuatoren ausschließlich für den Strom-Impuls Energie und sind zudem noch deutlich leichter wodurch zusätzlich Energie eingespart wird. Sensoren hingegen, wandeln Bewegungs-Impulse, d.h. Dehnen oder Stauchen des Stapelsystems, in elektrischen Impulse um.^[7] Diese Technologie kann zusätzlich als EAP-Generator zur Energieerzeugung^[8], z.B. in Form von Wellenkraftwerken^[9] eingesetzt werden, wodurch fossilen Rohstoffe eingespart und CO₂ vermieden wird. Außerdem werden elektrisch leitfähige Polymerkomposite für antistatische Anwendungen, zur elektromagnetischen Abschirmung (EMI) und für elastische Sensoren und Leiter benötigt.

Neuartige Technologien tragen entscheidend zum Klimaschutz bei, wodurch die Forschung an neuen und verbesserten Kompositen den Grundstein für das Gelingen legt. Der Wunsch nach höherer Flexibilität, Langzeitstabilität und komplexen Bauteilgeometrien, wie z.B. besonders dünnen und kleinen oder großflächigen Elektroden, zeigen den Bedarf an neuen Materialien auf. Nanomaterialien bringen sowohl mechanisch als chemisch besondere Eigenschaften mit sich, wodurch diese Materialien als Schlüsseltechnologie für neuartige Komposite zählen.

Elektrisch leitfähige Silicon-Elastomere werden aktuell, z.B. zur Feldsteuerung im Bereich der Hochspannungstechnologie, eingesetzt. Die für diese Anwendung eingesetzten Produkte zeichnen sich durch eine ausgesprochen hohe Viskosität aus, was deren Prozessierbarkeit einschränkt. Ein leichter zu verarbeitendes Material, d.h. ein elektrisch leitfähiges Silicone-

Elastomer mit niedriger Verarbeitungsviskosität könnte in vielen bislang nicht zugänglichen Anwendungsbereich Eingang finden.

Der Einsatz von druckbarer, elastischer Elektronik ermöglicht neue Geometrien, beschleunigt den Herstellprozess, da Lötprozesse wegfallen, verbessert die Langlebigkeit der Materialien und erlaubt neue Materialkombinationen, wie beispielsweise flexible Heizelemente oder Sensoren auf Textilien.

Derzeit werden rußhaltige, elektrisch leitfähige Silicon-Elastomere mittels Spritzguß oder Formpressen verarbeitet. Die grenzwertige Viskosität dieser Komposite führt immer wieder zu Problemen bei der Förderbarkeit. Alternative Formgebungsverfahren, wie Formgießen, Dispensen, 3D-Druck oder Siebdruck scheitern an der hohen Viskosität. Müssen Verfahren mit niedrigviskosen Anforderungen zur Herstellung der Komposite eingesetzt werden, nutzt man derzeit Lösungsmittel zur Verdünnung, welche anschließend verdampft werden.^[10] Dadurch kann das Material schrumpfen und z.B. bei sehr dünnen Schichten Bläschen bilden. Außerdem bleiben immer Lösungsmittel-Rückstände zurück, welche insbesondere die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigen und den Einsatz in der Medizintechnik unmöglich machen.

Kohlenstoff-Nanomaterialien, wie Carbon Nanotubes (CNT) und Graphen sind hochleitfähige und flexible Materialien, wodurch sie für den Einsatz in Polymeren die geeignete leitfähigen Füllstoffe darstellen.^[11-12]

In dieser Arbeit werden elektrisch leitfähige Komposite, basierend auf Silicon-Elastomeren mit leitfähigen Füllstoffen, u.a. mit CNT und Graphen mit möglichst niedriger Viskosität entwickelt. Analysiert werden diese Komposite anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der Rheologie unter bestimmten Scherbedingungen. Um die Schwierigkeit der Dispergierung dieser Materialien in Polymeren zu lösen werden verschiedenste Methoden getestet und ein speziell angepasster Kompatibilisator entwickelt. Elastische Komposit-Materialien müssen ebenfalls unter hoher und wiederholender Belastung bzw. Dehnung bestehen.^[13] Dazu wird die Leitfähigkeit der vulkanisierten Silicon-Elastomere unter Dehnung mit speziell konstruiertem Messequipment analysiert. Die Oberflächen der leitfähigen Silicon-Komposite wird mittels AFM analysiert und die leitfähigen Anteile, welche die Kontaktierung der Materialien ermöglichen, mittels Conductive AFM bestimmt.

2 Grundlagen

2.1 Leitfähige Füllstoffe

2.1.1 Metall-Partikel – Silber und Kupfer

Nichtleitende Polymere werden durch das Einmischen von leitfähigen Partikeln zu leitfähigen Kompositen. Als leitfähige Partikel werden zum Beispiel Metalle, wie Silber oder Kupfer verwendet, um Polymere wie Epoxy, Polyethylen, oder Polyurethane elektrisch leitfähig zu machen.

Metalle ordnen ihre Atome in einem Metallgitter an und die Elektronen bewegen sich darin frei. Das Metallgitter besteht aus positiv geladenen Atomrümpfen und frei über das gesamte Gitter verteilten Elektronen. Das 1900 entwickelte Drude-Modell, beschreibt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle durch frei bewegliche Elektronen im Gitter.^[14] Bei hoch-leitfähigen Metallen wandern frei bewegliche Elektronen bei niedrigen Temperaturen nahezu widerstandsfrei über weite Strecken im Metallgitter. Der elektrische Widerstand wird durch die Streuung der Elektronen an den positiven Atomkernen hervorgerufen.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Leitfähigkeit ist das Bändermodell, welches die Energiezustände quantenphysikalisch beschreibt.^[15] Energiezustände mit ähnlicher Energien ergeben ein Band, wobei man zwischen Valenzband und Leitungsband unterscheidet. Besteht eine Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband, befinden sich die Valenzelektronen hauptsächlich im Leitungsband. Bei Halbleitern ist die Bandlücke gering und die Elektronen können diese überwinden, wohingegen die Elektronen bei Nichtleitern nicht in Leitungsband angeregt werden können. Leiter besitzen keine Bandlücke und die Elektronen werden in beiden Bändern geleitet.

Silber- und Kupfer-Partikel werden zu Herstellung von leitfähigen Polymeren und Tinten genutzt.^[16-19] Die elektrische Leitfähigkeit von reinem Silber liegt bei $6,30 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ und von Kupfer bei $5,96 \cdot 10^7 \text{ S/m}$, womit diese Materialien die höchste Leitfähigkeit unter den Metallen aufweisen.^[20] Je nach Herstellungsverfahren liegen die Partikel als Plättchen, Röhren oder Sphären vor und besitzen somit unterschiedliche Eigenschaften in der Dispergierbarkeit und der Leitfähigkeit.

2.1.2 Leitfähige Kohlenstoff Modifikationen

2.1.2.1 Leitfähigkeitsruß - Carbon black (CB)

Leitfähigkeitsruß, im englischen als „Carbon black“ bezeichnet, ist eine leitfähige Modifikation des Kohlenstoffs. Dieser spezielle Ruß besteht zu >98% aus Kohlenstoff und wird überwiegend mit dem Furnace-Black-Verfahren hergestellt.^[21] Dabei werden Kohlenwasserstoffe bei bis zu 1900 °C verbrannt und das entstehende Gas in den Reaktor geleitet. Im Reaktor werden aromatische petrochemische Öle eingespritzt, welche durch Pyrolyse den Leitfähigkeitsruß bilden. Mittels Wasser-Sprühnebel wird der Prozess gestoppt und es bilden sich, je nach Prozessbedingung, kugelförmige Kohlenstoff-Primärpartikel mit Durchmessern von 5 - 100 nm.^[21] Primärpartikel bilden während des Abkühlens Aggregate, welche sich wiederum zu Agglomeraten zusammenlagern. Durch den Herstellprozess entstehen graphitähnliche Unterstrukturen mit sehr geringer lateraler Ausdehnung, welche sich zu kugelförmigen Primärpartikeln zusammenlagern.^[21] Die Geometrie des Reaktors, die Injektion, das Temperaturprofil und die Verweildauer haben unter anderem Einfluss auf die Struktur und dadurch auf die Eigenschaften der Ruße.^[21] Die gebildeten porösen Aggregat-Strukturen sind die kleinst mögliche Dispergier-Einheit und besitzen eine BET-Oberfläche von bis zu 1400 m²/g, wohingegen Farbstoffruße (sog. Pigment Black) maximal 100 m²/g erzielen.^[22] Hochverzweigte Aggregate besitzen im Gegensatz zu feineren Partikeln eine große Oberfläche und sind elektrisch leitfähig, da der elektrische Strom innerhalb der Aggregat-Strukturen geleitet wird und niedrige Konzentrationen ausreichen um ein durchgehendes Ruß-Netzwerk auszubilden (Kapitel 2.3.1).

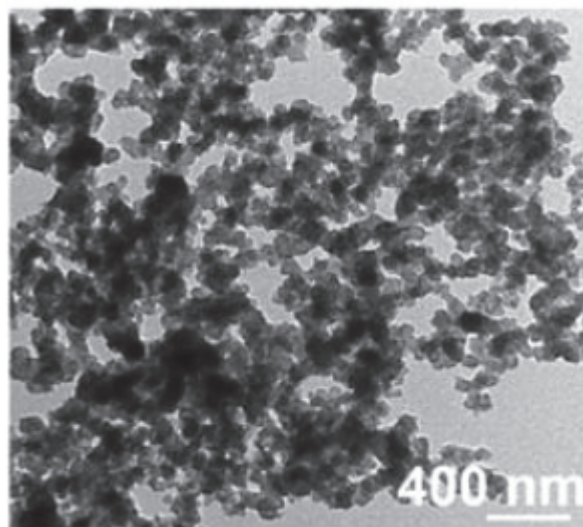


Abbildung 1: TEM-Aufnahme von Leitfähigkeitsruß.
[23]

2.1.2.2 Kohlenstoff Nanoröhren, Carbon Nanotubes (CNT)

2.1.2.2.1 Struktur

Im Jahre 1991 wurden CNT zum ersten Mal von Prof. *Iijima*^[24] mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM) beobachtet. Diese wurden bei dem Versuch Fullerene (C_{60}) mittels Lichtbogenentladung herzustellen auf den Kohlenstoffelektroden beobachtet. Heute können CNT mittels Gasphasen-Abscheidung (CVD) im industriellen Maßstab gefertigt werden. Kohlenstoffnanoröhren sind neben dem natürlich vorkommenden Graphit und Diamant eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs. Formal besteht eine Kohlenstoff Nanoröhre aus einer aufgerollte Graphenlage mit sp^2 -Hybridorbitalen, welche im Idealfall einen Zylinder ergibt. Grundsätzlich muss zwischen einwandigen (SWCNT, single-walled carbon nanotubes) und mehrwandigen (MWCNT, multi-walled carbon nanotubes) Kohlenstoff-Nanoröhren unterschieden werden (Abbildung 2). Sie unterscheiden sich in ihrem Herstellungsprozess und weisen dadurch große Unterschiede in Durchmesser und Länge auf. MWCNT besitzen mehrere ineinander angeordnete einwandige CNT, welche über π - π -Wechselwirkungen miteinander verbunden sind.

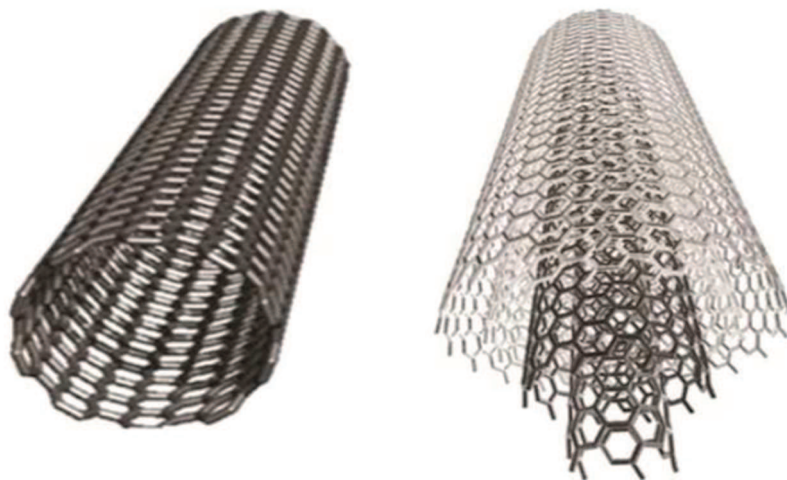


Abbildung 2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kohlenstoff-Nanoröhren: SWCNT (links) und MWCNT (rechts)^[25].

Die Eigenschaften der Nanoröhren hängen davon ab, wie die einzelne Graphenlage aufgewickelt ist. Zur Unterscheidung der verschiedenen Röhren-Strukturen wurde eine neue Nomenklatur eingeführt, da mittels IUPAC-Nomenklatur Symmetrieeigenschaften schwierig beschrieben werden können. CNT lassen sich in 3 Gruppen einteilen, je nachdem wie die Graphenlage zusammengerollt wurde und mittels Deskriptorenpaar (n, m) können diese eindeutig benannt werden. Abbildung 3 zeigt eine Graphenlage mit der dazugehörigen Definition des Parameterraumes. Die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 (Abbildung 3) sind gleich lang ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$)

und nach den Vorzugsrichtungen der Graphenlage gewählt. Der Umfangsvektor \vec{C} verläuft parallel zur Aufrollrichtung und kann wie folgt (Gleichung (1)) definiert werden.

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (n \geq m) \quad (1)$$

Dabei entspricht n den Feldern, die man entlang des Vektors \vec{a}_1 vorrücken muss und entsprechend m den Feldern in Richtung \vec{a}_2 , um den Umfang der Nanoröhre zu erhalten.

Wenn die Graphenlage entlang \vec{a}_1 aufgerollt wird, d.h. $m = 0$ gilt, entstehen *Zickzack-Nanotubes*, welche am Ende einer offenen Röhre eine zickzackförmige Kante zeigen. Wird entlang der Winkelhalbierenden der beiden Einheitsvektoren aufgerollt, bildet man *Armchair-Nanotubes*, die als Kante die Seiten der letzten Sechsringreihe besitzt. Dazu wurde im Vergleich zur *Zickzack*-Röhre die Graphenlage um 30° gedreht, wobei $n = m$ gilt. Liegt der Drehwinkel zwischen 0° und 30° entsteht eine chirale Nanoröhre.

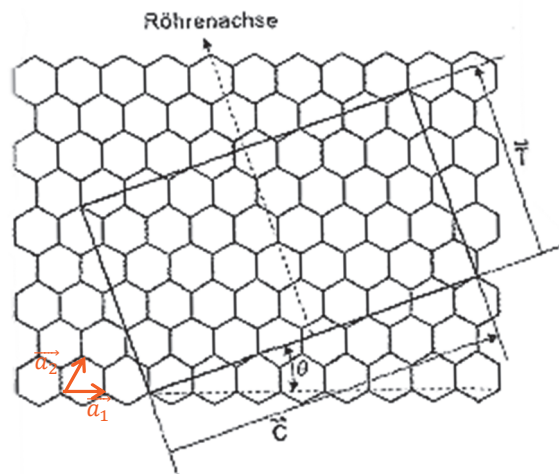


Abbildung 3: Elementarzelle einer chiralen Nanoröhre (Rechteck).
Die Doppelbindungen der Kohlenstoff-Sechsecke werden übersichtlicher nicht gezeigt.^[26]

Die in Abbildung 3 eingezeichneten Elementarzellen der verschiedenen Röhren umfassen den Vektor \vec{C} und den Translationsvektor \vec{T} . Der Umfangsvektor \vec{C} beschreibt den Umfang der Röhre und der parallel zur Röhrenachse verlaufende Translationsvektor \vec{T} , die Länge, der sich wiederholenden Gitterstruktur.^[27]

Typischerweise entstehen bei der Herstellung der CNT keine defektfreien, zylinderförmigen Röhren, da auch Fünf- und Siebenringe in die Struktur eingebaut werden und dadurch Knicke und Knäuel entstehen.

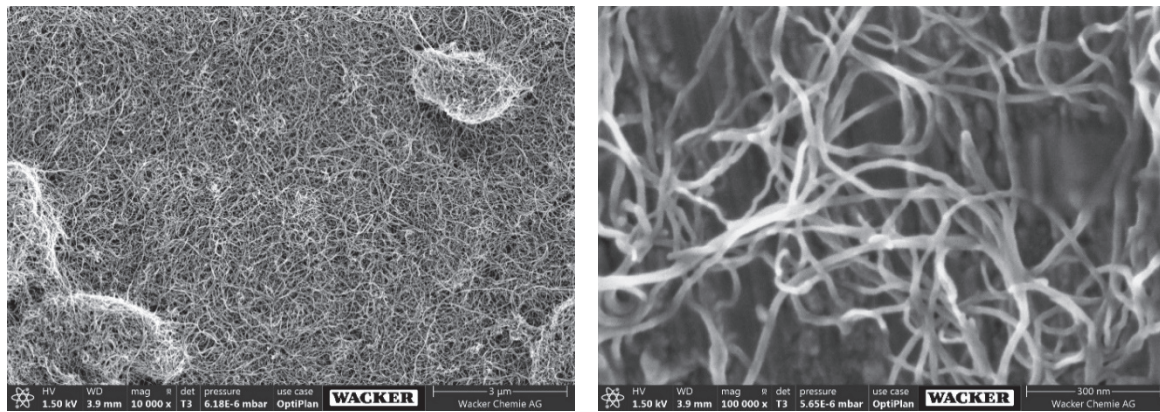


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von MWCNT der Firma LG Chem.

Abbildung 4 zeigt die verflochtene Struktur der CNT, weshalb einzelne Röhren nur sehr schwierig zerstörungsfrei aus diesem Netzwerk gelöst werden können.

Die elektrischen Eigenschaften der CNT sind ähnlich zu denen des Graphens, da sie formell auch daraus bestehen. Durch das Aufrollen ändert sich lediglich die Anordnung der Orbitale. Das Valenz- und das Leitungsband von Graphen berühren sich in den K-Punkten und dadurch beträgt der Bandabstand 0eV . Durch das Aufrollen sind nur noch bestimmte Zustände erlaubt. Wenn diese durch einen K-Punkt verlaufen, berühren sich Valenz- und Leitungsband und die Röhren zeigen metallisches Verhalten. Dies zeigen *Armchair*-Röhren, da die *zigzag*-Linie parallel zum Translationsvektor verläuft und entlang dieser Linie Strom fließt. Bei *Zickzack*-Röhren und chirale Röhren berühren sich Valenz- und Leitungsband nicht, somit sind diese Zustände halbleitend. Wenn $n - m = 3i$, wobei i ganzzahlig ist, ergibt sich eine sehr kleine Bandlücke und somit quasi-metallisches Verhalten, da die Raumtemperatur bereits ausreicht um die Bandlücke zu überwinden.^[28]

Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) bestehen aus mehreren konzentrisch ineinander aufgerollten einwandigen Nanoröhren. Es existieren dabei doppelwandige Nanotubes (DWCNT), als auch Röhren mit bis zu 50 Lagen. Diese können sowohl halbleitende, quasi-metallische und metallische CNT sein, da aufgrund der unterschiedlichen Chiralität der einzelnen Röhren zusätzlichen Wechselwirkungen auftreten. Durch die Wechselwirkungen der π -Orbitale der ineinander angeordneten Röhren und der Bandlücken-Verringerung bei zunehmendem CNT-Durchmesser sind MWCNT größtenteils metallisch leitend. Die elektrischen Leitfähigkeiten hängt somit von der Überlappung der π -Orbitale der benachbarten Röhren ab. Der Lagenabstand der ineinander angeordneten Röhren beträgt konstant $0,34\text{ nm}$, ähnlich dem Schichtabstand von Naturgraphit^[29]. Es werden jedoch in manchen Fällen größere Abstände beobachtet, da zum Beispiel innere Lagen bereits Spitzen bilden oder die Anzahl der Lagen auf der einen und anderen Röhrenseite nicht übereinstimmt.

1998 wurde von W. de Heer ein Experiment mit einer Kohlenstoff-Nanoröhre und Quecksilber durchgeführt, welches bewies, dass Nanoröhren keine kontinuierliche Erhöhung der Stromstärke in Abhängigkeit des elektrischen Feldes zeigen. Dazu wurde eine Kohlenstoffnanoröhre aus einem Quecksilberreservoir gezogen und Spannung angelegt. Die gemessene Stromstärke in Abhängigkeit des Abstands verlief stufenförmig was auf eine Quantisierung der Leitfähigkeit schließen ließ.^[30] Zusätzlich wurde beobachtet, dass die CNT trotz sehr hoher Spannungen, wodurch sehr hohe Gitterwechselwirkungen entstehen und eine deutliche Temperaturerhöhung hervorgerufen wird, nicht beschädigt wurden. Dies lässt darauf schließen, dass die Elektronen große Strecken ohne Wechselwirkung mit dem Kohlenstoff-Gitter überwinden können. Dieser sog. ballistische Transport konnte rechnerisch bewiesen werden.^[31]

Welchen Beitrag die einzelnen Schichten einer MWCNT zur Gesamtleitfähigkeit beitragen, ist noch nicht abschließend geklärt. Kalkulationen liefern je nach verwendetem Modell unterschiedliche Ergebnisse. Es ist ungeklärt, ob der Strom hauptsächlich durch die äußere Röhre^[30, 32-33] fließt, oder ob die inneren Röhren einen zusätzlichen Beitrag leisten.^[34]

2.1.2.2.2 Herstellungs-Methoden

CNT werden bereits heute im industriellen Maßstab hergestellt, jedoch werden sie nicht aus Graphen-Lagen hergestellt. Diese sind selbst sehr aufwendig in der Herstellung und liegen deshalb nicht als reine Einzellage vor. Die CNT-Herstellverfahren nutzen die Verdampfung von Kohlenstoffmaterialien und Erzeugen CNT mittels Katalysatoren. Anschließend folgt ein Reinigungs- oder Separations-Schritt, um möglichst hohe Reinheit und Homogenität zu erzielen. Das ist nötig, da sich Länge, Geometrie und Durchmesser im Herstellprozess noch nicht so exakt einstellen lassen.

Lichtbogen-Methode

Diese Methode wurde von *Krätschmer* und *Huffmann* 1990 entwickelt um Fullere (käfigförmige Kohlenstoffstruktur) im größeren Maßstab herstellen zu können^[35]. Dabei wird Graphit in einer Unterdruckatmosphäre mit Inertgas verdampft und mittels elektrischen Stroms entstehen die Strukturen im Lichtbogen.

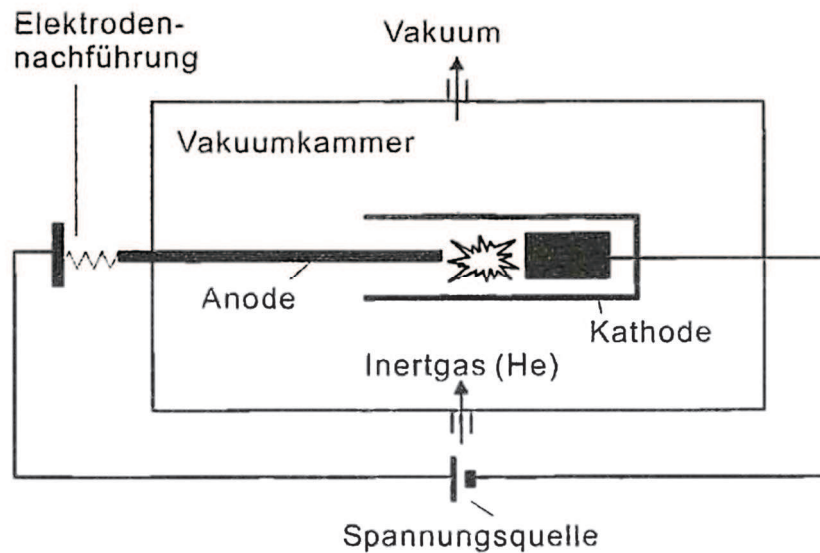


Abbildung 5: Aufbau einer Lichtbogen-Apparatur zur Herstellung von Fullerenen und CNT.^[26]

Abbildung 5 zeigt ein Schema eines typischen Laboraufbaus zur Synthese von CNT, mit dem sowohl MWCNT als auch SWCNT hergestellt werden können. Bei angelegter Spannung entsteht zwischen den beiden Elektroden ein Lichtbogen, welcher das Anoden-Material in die Gasphase überträgt und ein Teil als Nanoröhre auf der Kathode kondensiert.

Zur Herstellung von SWCNT werden Katalysatoren aus Nickel/Cobalt- oder Nickel/Yttrium-Gemische der Graphit-Anode zugesetzt, wohingegen für die MWCNT-Herstellung kein Katalysator benötigt wird. Als Inertgas wird Helium bei einem Druck von 450 Torr verwendet. Zum Vergleich beträgt der Inertgas-Druck bei der Herstellung von C₆₀ lediglich 100 Torr. Mit der Lichtbogen-Methode erreichen SWCNT eine Länge von bis zu 20 µm und MWCNT werden ca. 1 µm lang. Bei diesen Produkten handelt es sich um lange, wenig gebogenen CNT mit sehr niedriger Defektdichte.

Laserablations Methode

Eine weitere Herstellungsmethode ist die Laser-Ablation, bei der ebenfalls eine Kohlenstoffquelle in die Gasphase überführt wird. Hier bedient man sich an einem fokussiertem Laserstrahl.

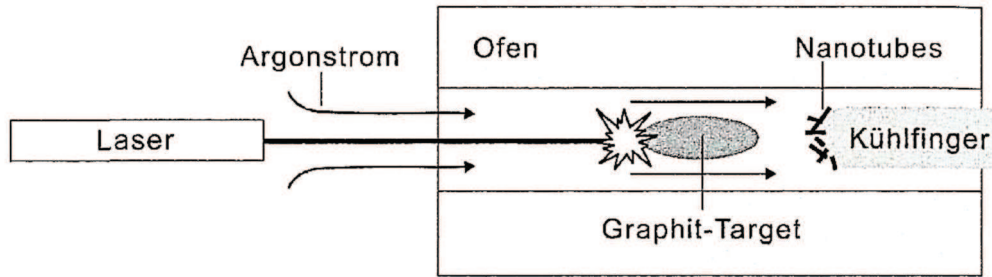


Abbildung 6: Laserablations Verfahren zur Herstellung von CNT. Zur Gewinnung von SWCNT wird dem Graphit-Target Katalysator zugesetzt.^[26]

Abbildung 6 zeigt einen Aufbau der Laserablations-Anlage, welcher aus Laser, Ofen, Graphit-Target und einem Kühlfingers besteht. Der Laserstrahl trifft auf das Graphit-Target, welches sich in einem Ofen bei 1200 °C befindet. Die erzeugten Kohlenstoffatome werden mit einem Argonstrom Richtung Kühlfinger getragen und scheiden sich dort als Kohlenstoff-Röhren ab. Wiederum muss Katalysator zum Graphit-Target hinzugefügt werden um SWCNT zu erhalten. Dieses Produkt wird ebenfalls in sehr hoher Reinheit erzeugt, jedoch ist ein Upscaling-Prozess schwierig und wird sich deshalb nur zur Herstellung von reinen und defektfreien CNT im Labormaßstab durchsetzen.

Chemische Gasphasenabscheidung – CVD-Methode

Dieses Verfahren wurde zur Herstellung von Kohlefasern entwickelt und eignet sich hervorragend für die Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Abbildung 7 zeigt einen möglichen Apparatur-Aufbau. Diese besteht aus einem beheizbaren Quarzrohr, indem sich ein Trägermaterial mit Katalysator-Beschichtung befindet. Die Herstelltemperaturen liegen bei 500 bis 1000 °C. Das Eduktgas beinhaltet Wasserstoff, das Inertgas und die Kohlenstoffquelle, vor allem Methangas findet dabei Anwendung. Die, aus dem Methangas, entstehenden Kohlenstoffatome lagern sich auf den Katalysatorteilchen ab und bilden bei höheren Konzentrationen Röhrenstrukturen aus.

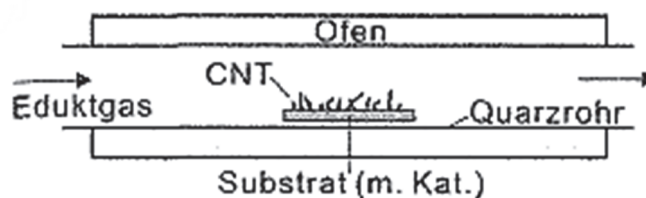


Abbildung 7: Chemische Gasphasenabscheidungs-Anlage zur Herstellung von CNT im industriellen Maßstab.^[26]

Dabei wird nicht nur die Bildung der Röhren katalysiert, sondern auch die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe zu kleinen Clustern und Kohlenstoffatomen. Das Trägermaterial und der Katalysator sind für die Produktmenge und die Reinheit verantwortlich. Dafür werden Eisen-,

Cobalt- oder Nickelkatalysatoren auf Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder reinem Silicium verwendet. Die Katalysatoren müssen als fein verteiltes Pulver auf dem Trägermaterial aufgebracht sein. Katalysatorpartikel mit enger Größenverteilung, großer Oberfläche und geringer Aggregationsneigung führen zu homogenen Nanoröhren mit definiertem Durchmesser und Länge. Die Herstellung von einwandigen oder mehrwandigen Röhren wird durch die Reaktionsbedingungen bestimmt. Zur Erzeugung von SWCNT wird Acetylen als Edukt verwendet und zur Herstellung von MWCNT Benzol.

Neuere Anlagen verwenden plasmaunterstützte Systeme, damit die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bereits vor dem Katalysator-Kontakt erfolgt. Die Katalysatoren werden dadurch rein für das Röhren-Wachstum benötigt, wodurch der Prozess kontrollierbarer mit größeren Ausbeuten und Reinheit durchgeführt werden kann.

Pyrolyse

Das Verfahren der thermischen Zersetzung von organischen Vorläuferverbindungen wird auch bei der CVD-Methode genutzt. Das Pyrolyse-Verfahren verwendet jedoch im Vergleich zur CVD-Methode den Katalysator zusammen mit dem Eduktstrom (engl. floating catalyst). Alkohole eignen sich zur Erzeugung von einwandigen Röhren und werden dem Eduktstrom zugefügt. SWCNT werden aus Ethanol und Ferrocen bei 950 °C mit Durchmessern von 2 - 3 nm hergestellt. MWCNT werden dagegen bevorzugt aus Acetylen an Eisenkatalysatoren hergestellt. Dabei können nicht nur gebogene, sondern auch spiralförmig verdrehte Röhren mit großem zylindrischen Hohlraum beobachtet werden.^[36]

2.1.2.3 Graphen

2.1.2.3.1 Graphen – Struktur

Graphen bezeichnet eine einatomige Lage aus Kohlenstoff-Atomen, welche in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Neben Diamant, CNT und Industrieruß ist Graphen eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs und zugleich die kleinste Einheit des Graphits. Die Graphen-Struktur (Abbildung 8) ähnelt einer Bienenwabe, wobei die Ecken die Kohlenstoffatome darstellen und die Kanten die σ -Bindungen bilden.^[37] Drei Elektronen jedes Kohlenstoffatoms bilden die sp^2 hybridisierte σ -Bindungen zu den Nachbar-Atomen aus und das vierte Elektron befindet sich senkrecht zur Graphen Lage im π -Orbital. Durch Linearkombination der P_z Orbitale entsteht eine Bandstruktur, die eine hohe Ladungsdichte parallel zu den Schichten aufweist.^[38]

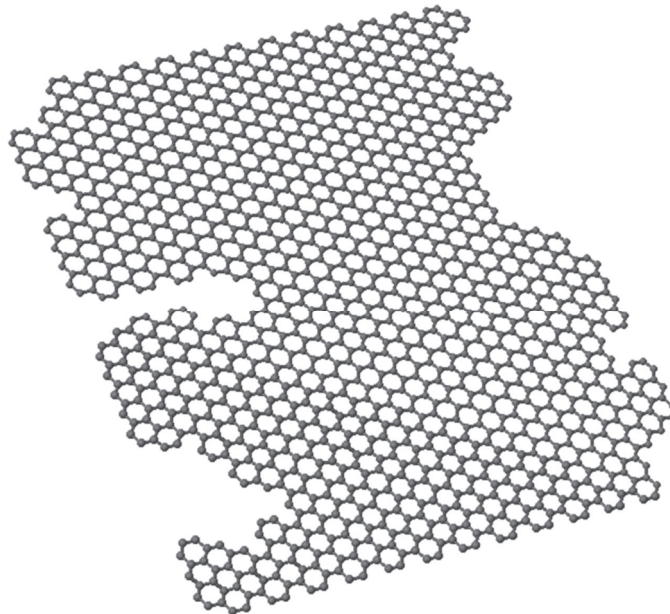


Abbildung 8: Einlagige Graphen-Schicht mit exemplarisch dargestellter, realistischer Randstruktur.^[37]

Die 2-dimensionale Graphen-Struktur wurde 2004 erstmals von *Konstantin Novoselov* und *Andre Geim* als stabile Verbindung hergestellt.^[39] Sie erhielten dafür 2010 den Nobelpreis in Physik.^[40] Diese Einzellage des Graphits führt zu besonderen Eigenschaften, welche 3-dimensionaler Graphit nicht aufweist. Monolagen mit ausschließlich sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen ohne Defekte besitzen keine Bandlücke und gehören somit zu den Halbmetallen. Die Bandlücke ist in Abhängigkeit der Lagenanzahl einstellbar und dadurch ist es möglich, mit speziellen mehrlagigem Graphen eine kleine Bandlücke und damit einen Feldeffekt-Transistor (FET) zu konstruieren.^[39] Außerdem zeigen Graphene den Quanten-Hall-Effekt, wobei der Hall-Widerstand nur ganzzahlige Vielfache von $R_K = \frac{h}{e^2}$, der Von-Klitzing-Konstante annimmt. Die

Konstante berechnet sich nur aus Naturkonstanten und somit haben Materialeigenschaften, Probengröße und Magnetfeld keinen Einfluss auf den Hall-Widerstand.^[41-42]

Die besonderen mechanischen Eigenschaften einer Graphen-Monolage sind vor allem für verstärkende Anwendungen interessant. Baustahl erzielt eine Zugfestigkeit von ca. 1 GPa wohingegen eine einlagige Graphen-Schicht einen 130-mal so hohen Wert von 130 GPa aufweist.^[43] Die Dichte von Stahl ist dabei um ein Vielfaches höher als die des Graphens.

Ideales Graphen würde aus einer unendlichen Graphit-Schicht bestehen, welche chemisch nicht herstellbar ist. Um diese Problematik verstehen zu können, müssen die möglichen Herstell-Methoden betrachtet werden.

2.1.2.3.2 Herstellung von mehrlagigen Graphen

Die erste Graphen-Monolage wurde von *Novoselov*^[39] durch Exfolieren eines pyrolytischen Graphits mit Hilfe eines Klebebands hergestellt und analysiert. Die Graphit-Partikel, welche auf dem Klebestreifen haften, werden auf einen mit Fotolack beschichteten Silicium-Wafer übertragen. Durch Reinigung der Wafer und Entfernen des nicht beschichteten Fotolacks werden die sehr dünnen Graphit-Partikel sichtbar, da sich darunter der reflektierende Fotolack befindet. Die Ränder der Graphit-Partikel bestehen teilweise aus Graphen-Monolagen. Da mechanisches Exfolieren sehr aufwendig ist und geringe Ausbeuten liefert, können damit keine Ausgangsstoffe für die Industrie hergestellt werden. Nachfolgend beschriebene Herstellungsmethoden liefern ausreichend Durchsatz für industrielle Anwendungen.

Chemisches Exfolieren

Chemisches Exfolieren erfolgt ebenfalls durch das Ablösen einzelner Graphit-Schichten vom Graphit-Partikel, aber im Gegensatz zum mechanischen Exfolieren mittels organischer Lösungsmittel.^[37] Die Schichten werden mittels Ultraschall im flüssigen Medium von den Graphit-Partikeln abgelöst und bleiben bei geeigneten Lösungsmitteln (z.B. N-Methyl-Pyrrolidon) stabil in Lösung.^[44] Dabei interkalieren die Lösungsmittelmoleküle zwischen die einzelnen Graphit-Schichten und erhöhen dabei den Schichtabstand, was letztendlich zum Ablösen der Schichten führt.

Epitaktisches Wachstum auf Siliziumcarbid

Mit dieser Methode erhält man einlagiges Graphen mit großer Ausdehnung auf einem Silizium-Carbid (SiC)-Träger. Der Träger wird unter Argon-Atmosphäre erhitzt, wodurch die Silizium-Atome an der obersten Schicht verdampfen und der verbleibende Kohlenstoff eine Graphenlage ausbildet.^[45] Die entstandene Graphen-Schicht besitzt kaum Defekte und dehnt sich über mehrere μm auf dem Träger aus.^[46] Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Graphen-Schicht auf dem SiC-Träger kovalent gebunden ist. Wasserstoff interkaliert zwischen die Graphen-Schicht und den SiC-Träger und unterbricht damit die elektronische Wechselwirkung der Graphen- π -Elektronen mit dem Träger.^[47] Die Graphen-Schicht kann somit elektronisch als unabhängige Einzellege betrachtet werden, ist aber immer noch mit dem Träger verbunden.

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei diesem Prozess wird Kohlenstoff verdampft und auf einem Metall (Nickel oder Kupfer) abgeschieden. Dabei fungiert das Metall als Katalysator und als Abscheidungs-Medium. Das Metall wird auf 1000 °C erhitzt und ein Methangas wird eingeleitet. Optimale Bedingungen wie Reaktionszeit, Temperatur, Druck und Gasfluss erzielen Graphen-Monolagen. Dabei ist der Prozess Oberflächen- und Zeit-limitiert.^[48] Dieses Verfahren mit hohem Durchsatz liefert Graphene mit geringer Lagenanzahl, geringer Defektdichte und großer lateraler Ausdehnung. Das Träger-Material kann durch ätzende Substanzen entfernt werden.

Chemische Synthese – Graphit-Oxidation und Reduktion

Ein weiteres vielversprechendes Verfahren ist die chemische Synthese ausgehend vom Graphit nach der Hummers-Methode.^[49] Dieses nasschemische Verfahren liefert die größten Ausbeuten und ist großtechnisch realisierbar. Schwefelsäure interkaliert zwischen Graphit-Schichten und erweitert den Schichtabstand. Das Kohlenstoff-Gerüst wird oxidiert, wodurch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome entstehen. Es bildet sich der Schwefelsäure-Graphit. Kaliumpermanganat interkaliert ebenfalls zwischen die Graphit-Schichten und reagiert mit dem Kohlenstoff zu Manganestern, welche wiederum durch Zugabe von Wasser und Wasserstoffperoxid hydrolysiert werden.^[50] Dabei entstehen Alkohole, Carbonsäuren, Epoxide und Ketone. Die Oxidationstemperatur wird unter 45 °C gehalten, damit die CO_2 -Abspaltung als Konkurrenz-Reaktion unterdrückt wird, weil dadurch Defekte im Graphitgitter entstehen würden.^[51] Die Hummers-Methode kann das Herauslösen von CO_2 aus dem Kohlenstoff-Gitter und dadurch die Entstehung von Lochdefekten nicht verhindern. *Eigler et al.*^[51] optimierten das Verfahren und erzielten mit ihrer Methode eine Lochdefektdichte von gerade mal 0,01 %. Sie erhöhten die Reaktionszeit der Oxidation, minimierten die Reaktionstemperatur auf maximal 10 °C und beendeten die Reaktion durch Zugabe von kaltem Wasser konstant über 24 Stunden verteilt. Diese abgeschwächten Reaktionsbedingungen schützen das Kohlenstoffgerüst und verhindern die CO_2 -Bildung und somit die Bildung von Lochdefekten. Das synthetisierte Graphenoxid kann mit unterschiedlichen Verfahren zum Graphen reduziert. Eine Methode reduziert die C-O-Bindungen thermisch bei 1100 °C im Hochvakuum und andere verwenden Reduktionsmittel wie Hydrazin oder Natriumborhydrid.^[52-53] Besonders hohe C/O-Anteile werden durch mehrstufige Verfahren mit Methoden-Kombinationen erzielt. In dieser Arbeit wird reduziertes Graphenoxid der Firma GK Kropfmühl verwendet.

2.1.2.3.3 Charakterisierung mittels RAMAN

Raman-Spektroskopie ist die am Häufigsten verwendete Methode zur Charakterisierung von Graphen und CNT, da die unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen voneinander unterschieden werden können.

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen. Die Moleküle werden mit Licht bestimmter Wellenlänge angeregt und gelangen in einen energetische höheren Zustand. Das Molekül besitzt nach der Streuung entweder dieselbe Energie wie vor der Anregung (Rayleigh-Streuung), wodurch es sich um einen elastischen Stoß handelt. Oder die Schwingungsenergie besitzt eine höhere oder niedrigere Energie, was der Raman-Streuung entspricht (Abbildung 9).

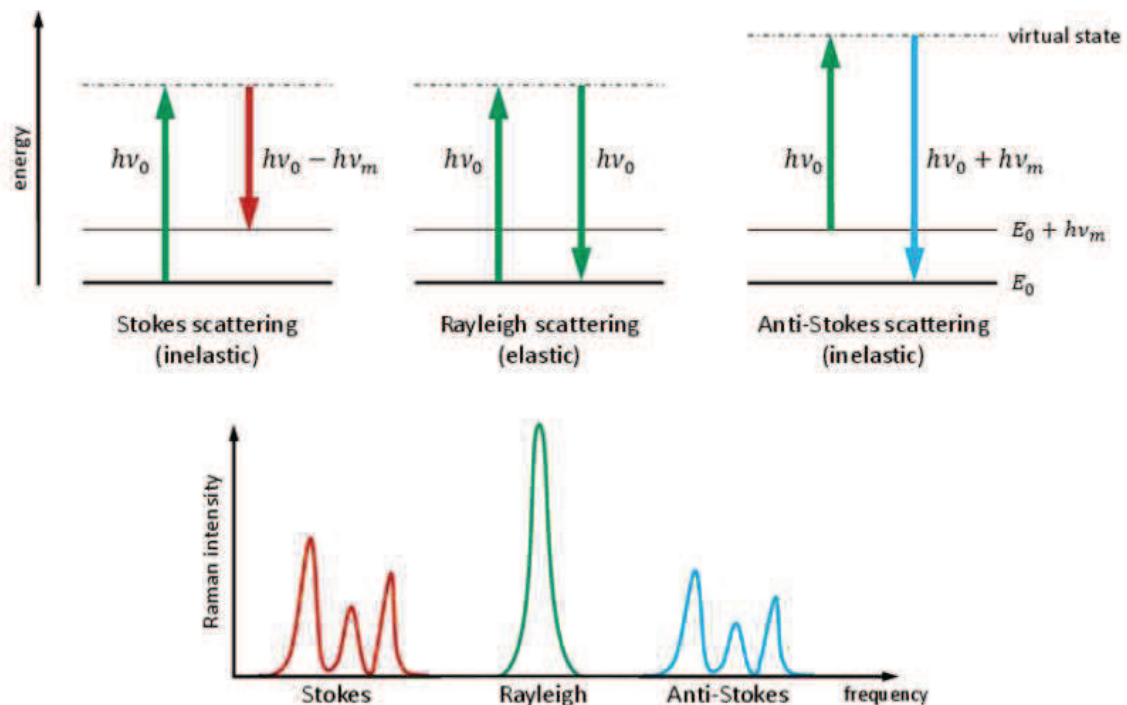


Abbildung 9: Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung (oben) und das dazugehörige Raman-Spektrum (unten).

Das Energieschema zeigt die verschiedenen Streustrahlungen, welche bei der Raman-Spektroskopie auftreten können. Außerdem ist das Spektrum mit den verschiedenen Streubereichen dargestellt.

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht zusätzlich zur Unterscheidung der Kohlenstoff-Modifikationen, die Analyse der Defektdichte und die Anzahl der Graphen-Lagen. Die Grundlagenforschung wurde vor allem an der University of Cambridge von Andrea C. Ferrari^[54] und in Massachusetts an der Institute of Technology von Mildred Dresselhaus^[55-56] durchgeführt. Abbildung 10 zeigt die Raman-Spektren von reinem Graphit, reduziertem Graphenoxid und MWCNT.

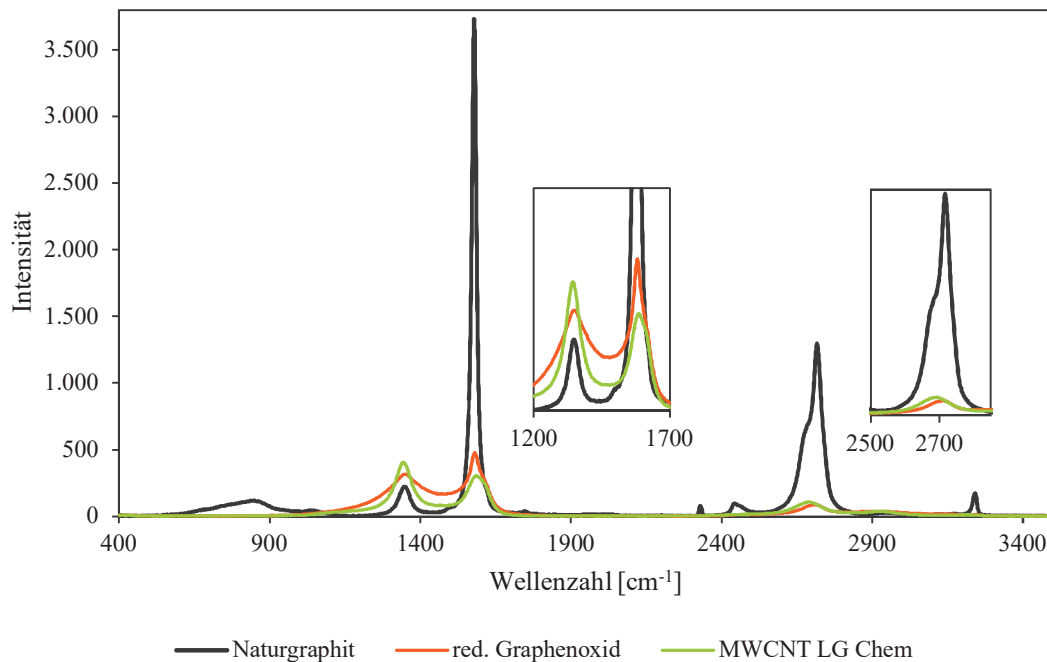


Abbildung 10: Raman-Spektrum von Naturgraphit und reduziertem Graphenoxid der Firma GK Kropfmühl und MWCNT der Firma LG Chem. Die eingefügten Spektren stellen Peaks der *D* und *G* Bande und der *2D* Bande vergrößert dar. Anregungswellenlänge 523 nm.

Kohlenstoff-Materialien zeigen eine spezifische Bande um 1580 cm^{-1} , der durch die Streckschwingung der sp^2 -Kohlenstoff-Bindung entsteht und als “*G* Bande” bezeichnet wird.^[57] Die *D* Bande (1350 cm^{-1}) wird als Schwingungs-Mode des Aromaten-Gitters in z-Richtung eingestuft.^[58] Bei Defekten im Graphit-Gitter, welche die Inversionssymmetrie aufhebt, wird diese weitere Schwingung erlaubt. Für amorphen Kohlenstoff besitzt diese Bande eine hohe Intensität, wohingegen sie bei defektfreiem Graphit nicht oder kaum sichtbar ist. Das Intensitätenverhältnis I_D/I_G erzielt bei Naturgraphit den niedrigsten Wert nahe 0, d.h. die Defektdichte ist besonders niedrig. Das liegt daran, dass Graphit fast ausschließlich aus sp^2 hybridisierten Kohlenstoff besteht und lediglich an den Rändern der Partikel Defekte auftreten. Reduziertes Graphenoxid besitzt aufgrund der Oxidation und Reduktion des Graphits im Vergleich einen weitaus höheren I_D/I_G -Wert von ca. 0,7. CNT besitzen aufgrund der Röhrenstruktur einen noch höheren Wert von >1 , da das ideal planare sp^2 -Kohlenstoffsystem gekrümmt ist.

Die $2D$ Bande erscheint zwischen 2670 und 2750 cm^{-1} und ist sowohl bei amorphem Kohlenstoff als auch bei defektfreiem Graphit vorhanden. Diese Bande wird auch als Oberton der D Bande beschrieben und intensiv in der Literatur diskutiert. Die $2D$ Bande ist auch vorhanden, wenn die D Bande fehlt. Dieser Effekt wird durch die Doppelphononenresonanz erklärt, bei der die Raman-Streuung in vier Stufen abläuft: (i) Laser-induzierte Initiierung eines Elektronenloch-Paares; (ii) Austausch durch Elektronen-Phononen-Streuung; (iii) Defekt-Streuung; (iv) Wiederherstellung des Elektronenlochs.^[54] In defektfreiem Graphit ist der Oberton im Gegensatz zum Grundton durch die Impulserhaltung der Doppelphononenresonanz erfüllt.^[59] Die Intensität der D Bande nimmt mit steigender Defektdichte zu, somit berechnet sich die Defektdichte von Graphen und gemahlenem Graphit aus der Intensität der D Bande geteilt durch die Intensität der G Bande (I_D/I_G).

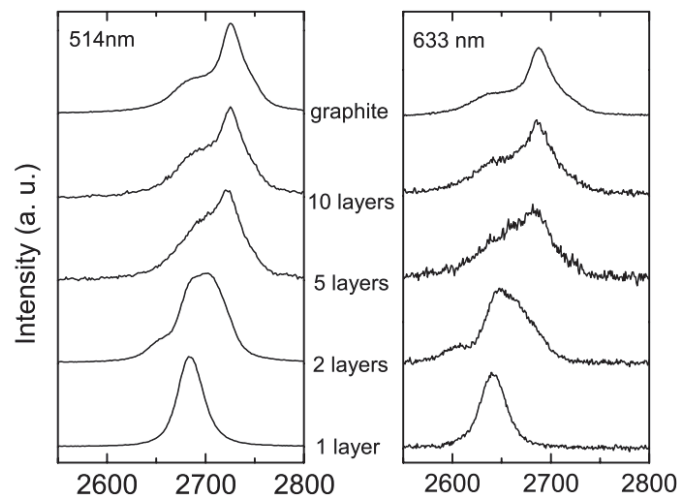


Abbildung 11: Verschiebung der $2D$ Banden von reinem Graphit, mehr- bis hin zu einlagigem Graphen bei Anregungswellenlängen von 514 und 633 nm.^[60]

Die $2D$ Bande verändert sich deutlich in Form und Verschiebung von einlagigem Graphen, über mehrlagiges Graphen bis hin zu Graphit (Abbildung 11). Die $2D$ Bande lässt eine Unterscheidung zwischen einlagigem, zweilagigem und mehrlagigem Graphen zu, jedoch können mehrlagige Graphene (5 bis 10 Schichten) kaum von reinem Graphit unterschieden werden. Die $2D$ Bande des einlagigen Graphens erscheint als scharfe Einzelband, wohingegen mehrere Graphen-Schichten breite Banden bestehend aus mehreren Einzelbanden ergeben. Außerdem verschieben sich die Banden-Maxima bei geringerer Schichtanzahl zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies ist in Abbildung 10 anhand der $2D$ Bandenmaximums des Naturgraphits (2716 cm^{-1}) und des reduzierten Graphens (2710 cm^{-1}) ersichtlich.

2.2 Leitfähige Silicon-Elastomere

2.2.1 Additionsvernetzende Silicon-Elastomere

Silicon-Elastomere gehören zur Gruppe der Kautschuke, welche sowohl formstabil als auch elastisch verformbar sind. Die Bezeichnung Elastomer erhalten Kautschuke, wenn sie vernetzt wurden und dadurch ihre herausragende Formstabilität erhalten. Zur Gruppe der Kautschuke zählen nicht nur Silicone, sondern u.a. auch Natur-, Isopren- und Nitril-kautschuke. Die verschiedenen Kautschuk-Arten unterscheiden sich in ihrer Monomer-Einheit, wodurch sich die unterschiedlichen Eigenschaften und ihre Bezeichnung ergeben. Silicon-Kautschuke bestehen aus Polyorganosiloxanen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind und die restlichen freien Bindungsstellen des Siliciums mit organischen Resten abgesättigt sind (Abbildung 12).

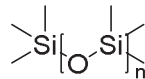


Abbildung 12: Lineares Poly-organo-siloxan mit Methylgruppen als Reste.

Somit ergibt sich eine Einordnung zwischen anorganischen und organischen Polymeren. Das Siliciumatom kann entweder von keinem, einen, zwei, drei oder vier organischen Resten gebunden sein. Lineare Polymere ergeben sich mit genau zwei organischen Resten, welche die Grundlage für Silicon-Elastomere bilden und mit einem großen D für difunktionell bezeichnet werden. Silicone sind künstlich hergestellte Polymere, die durch die Direktsynthese von *Müller* und *Rochow*^[61] 1940 aus Silicium hergestellt werden. Silicium reagiert dabei mit Methylchlorid zu einem Gemisch aus verschiedensten Chlorsilanen. Die Trennung der unterschiedlichen Chlorsilane erfolgt in Destillationskolonnen, wobei der Hauptbestandteil von 75-94 % Dimethyldichlorsilan ist. Daraus entstehen in einem Hydrolyseprozess unter Abspaltung von Salzsäure Poly-dimethyl-siloxane (PDMS). Die Kettenlänge kann über die Salzsäurekonzentration gesteuert werden.

Silicon-Polymere sind im unvernetzten Zustand je nach Kettenlänge flüssig bis zäh. Je nach Anwendungsart können Silicone in drei große Bereiche, HCR (High Consistency Rubber), LSR (Liquid Silicone Rubber) und dem RTV (Room temperature vulcanizing) unterteilt werden. HCR-Silicone sind hochviskose, pastöse Materialien, welche in Formen gepresst und ausgehärtet werden. Im Gegensatz dazu sind RTV-Silicone weiche, pastöse bis flüssige Materialien, welche durch Streichen, Sprühen oder Gießen verarbeitet werden können. LSR-Silicone fließen unter Scherbelastung, wodurch Spritzguss- und Dispens-Verfahren zur Verarbeitung angewendet werden. Um einen elastischen Zustand zu erzielen, werden die linearen Polymerstrukturen mit

folgenden Verfahren vernetzt: Kondensationsvernetzung für RTV-Materialien, Peroxid Vernetzung für HCR-Materialien und zusätzlich können alle Materialien mittels Additionsvernetzung vulkanisiert werden.^[62] Welche Vernetzung und welcher Materialtyp gewählt wird, hängt von der Anwendung und den Produktionsmöglichkeiten ab. Silicon-Elastomere werden aufgrund hoher mechanischer Belastbarkeit, breiter Einsatztemperaturbereiche von -50 bis 200 °C ohne Elastizitätsverlust und geringer Toxizität in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt.^[63]

Der Einsatz von additionsvernetzenden Materialien haben den Vorteil keine Spaltprodukte zu erzeugen, die womöglich die Leitfähigkeit beeinträchtigen könnten und da sowohl Raumtemperatur- als auch Hochtemperatur Vernetzung möglich ist, bietet sich eine größere Silicon-Auswahl. Der Vernetzungs-Mechanismus additionsvernetzender Silicone basiert auf der Platin-katalysierten Hydrosilylierungs-Reaktion.^[64-65] Dabei reagieren Si-H funktionelle Polymere mit einem vinylfunktionellen Polysiloxan unter Bildung einer Ethylen-Verbindung beider Polymere.

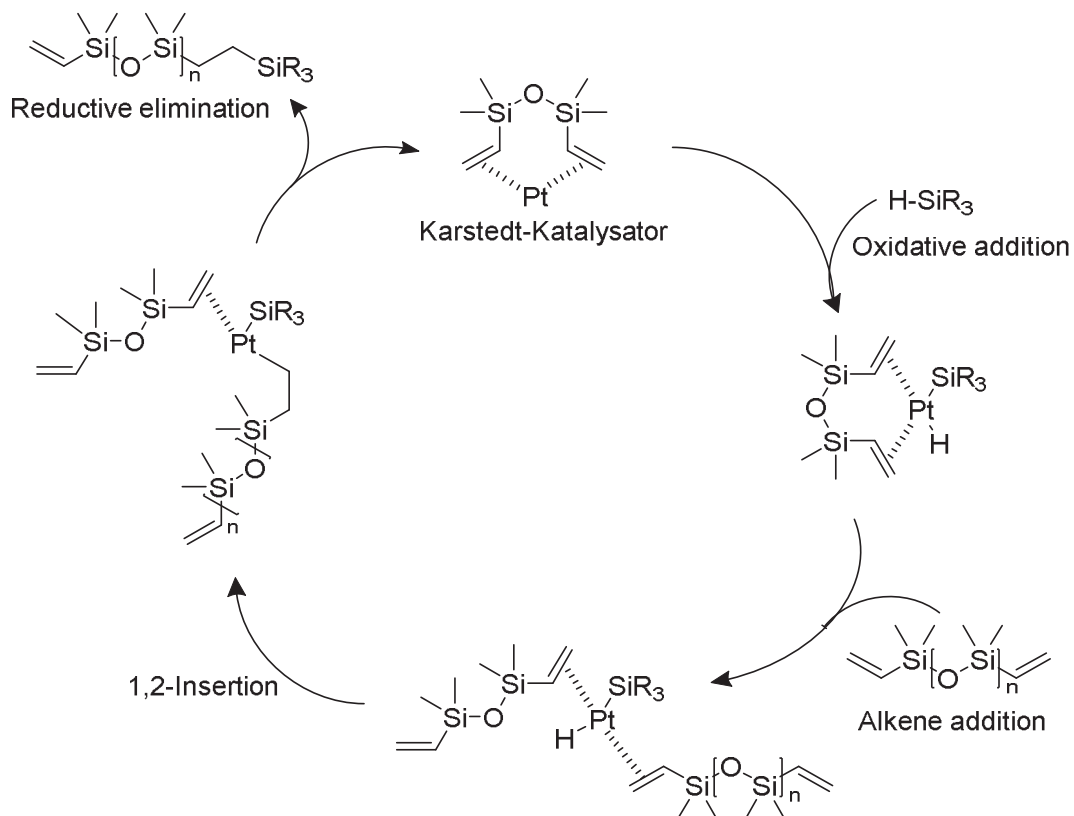


Abbildung 13: Chalk-Harrod-Mechanismus der Pt-katalysierten Additionsvernetzung von Vinyl-Polymer mit H-Polymer.

Der Katalyse Zyklus als Chalk-Harrod-Mechanismus^[65-67] bekannt, ist in Abbildung 13 dargestellt und zeigt den Karstedt-Katalysator^[68] mit einer vakanten Koordinationsstelle als Ausgangspunkt der Reaktion. Die oxidative Addition des Si-H Polymers führt zu einem

Pt-(II)-Komplexes. Nachdem sich ein Pt-Ligand löst, kann die Vinyl-Gruppe des Vinyl-Polymers binden wodurch die Insertion in die Pt-H-Bindung erfolgen kann. Die höhere Aktivierungsenergie der Vinyl-Insertion in die Pt-SiR₃-Bindung verhindert diese Reaktion. Das Produkt wird durch reduktive Eliminierung gebildet und der Karstedt-Katalysator erreicht erneut die Oxidationsstufe 0. Bei der Abspaltung entsteht eine freie Koordinationsstelle am Platin, welche erneut von einer Vinyl-Gruppe eingenommen wird. Erfolgt erneut die oxidative Addition einer Si-H-Verbindung wird der Zyklus erneut durchlaufen. Die katalytischen Platin-Konzentrationen, welche für den Reaktionsablauf benötigt werden, liegen im 100 ppm Bereich. Dies hat zur Folge, dass bereits geringste Pt-Spuren genügen um den Katalyse Zyklus zu aktivieren. Deshalb ist es besonders wichtig auf die Reinheit bei der Verarbeitung zu achten und wenn möglich durch Trennung der Werkzeuge mit und ohne Platin-Kontakt unerwünschter Pt-Kontamination vorzubeugen. Eine andere Problematik besteht bei diesen geringen Pt-Konzentrationen in der Inhibierung des Katalysators durch bestimmte Platingifte wie u.a. Stickstoff-, Schwefel, Schwermetall, Amin- oder Isocyanat-Verbindungen.^[69]

Vernetzte Silicon-Elastomere ohne verstärkenden Füllstoff erzielen kaum mechanische Festigkeit, wodurch sie bei niedrigsten Spannungswerten brechen oder abreißen. Die Festigkeit dieser Materialien liegt unter $1 \frac{N}{mm^2}$, wodurch sie nur in Bereichen ohne Beanspruchung eingesetzt werden. Die hochtransparenten Vulkanisate werden meist nicht vollständig vernetzt und als Silicon-Gele in der Papierbeschichtung und in der Kosmetik eingesetzt. Silicon-Elastomere, die hohen Belastungen ausgesetzt sind, benötigen deutlich höhere Festigkeiten und Weiterreißwiderstände um dauerhafter Beanspruchung bestehen zu können. Dies wird durch Zusatz von verstärkenden Füllstoffen im unvernetzten Zustand erzielt.^[70] Zu diesen Füllstoffen zählen vor allem pyrogene und gefällte Kieselsäuren, Ruße, aber auch Aluminiumoxid, Quarz und Silikate.^[71-74]

Je nach Anwendung und notwendigen Eigenschaftsanforderungen für den Einsatz oder die Herstellung der Silicone wird der geeignete Füllstoff gewählt. Die herausragenden mechanischen Eigenschaften der Silicon-Elastomere werden mit speziell hergestellten Kieselsäuren erzielt.^[75-76] Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Silicon-Elastomeren werden vor allem Leitfähigkeitsruße in das unvernetzte Silicon eindispersiert.^[21]

Der derzeitige Stand der Technik besteht aus elektrisch leitfähige HCR-Materialien, welche entweder hochviskos oder mit Lösungsmittel verarbeitet werden.^[77-78] Ein bereits bestehendes Produkt der Wacker Chemie AG ist das Elastosil 6132^[79], welches ebenfalls im HCR-Kautschuk-Bereich eingeordnet ist und einen spezifischen Widerstand von $11 \Omega \cdot cm$ mittels Leitfähigkeits-Ruß erzielt. Durch die hohe Viskosität von $6.600.000 \text{ mPa} \cdot s$ bei einer Scherrate von $0,9 \text{ s}^{-1}$

ergeben sich große Einschränkungen in den Verarbeitungsmöglichkeiten. Spritzguss- und Extruder-Prozessierung geraten durch die schwierige Förderbarkeit bei dieser hohen Viskosität an ihre Grenzen.

Bei der Auswahl eines additionsvernetzenden Polymers muss besonders auf die Ausgangsviskosität und die Vernetzungsbedingungen geachtet werden. Als Matrixpolymer wurden lineare PDMS-Polymere mit α , ω -Funktionalisierung zu Kettenverlängerung verwendet. Das Vinyl-Polymer besitzt zwei endständige Vinyl-Gruppen und das Si-H-Polymer zwei Si-H-Gruppen, wodurch die Kettenverlängerung zur Erhöhung der Netzbogenlänge im Elastomer genutzt wird. Die Zahl nach der Polymerbezeichnung steht für die Viskosität in cSt. Zum Beispiel steht Vinyl-Polymer 1 für ein Vinyl-Polymer mit Viskosität 1000 cSt. Diese Nomenklatur gilt genauso für Si-H-Polymere. Die Vernetzung mittels Kammvernetzer erzielt ein dreidimensionales Polymer-Netzwerk und läuft als Konkurrenz-Reaktion zur Kettenverlängerung ab. Mit einem Raumtemperatur vernetzenden Katalysator kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch zusätzliches Erhitzen noch beschleunigt werden. Der verwendete Karstedt-Katalysator ist zur genaueren Dosierung mit einem Polymer abgemischt und wird 1/10 mit der zu vernetzenden Silicon-Formulierung gemischt. Dieses 2-Komponenten-System kann vor der Zugabe des Katalysators beliebig lange gelagert werden.

Tabelle 1: Verwendete Materialien zur Herstellung eines vernetzbaren Silicon-Elastomers.

	Struktur	Bezeichnung	Polymerisations- grad	Viskosität [cSt]
Vinyl-Polymer		Vinyl-Polymer 1	ca. 200	939
		Vinyl-Polymer 2	ca. 600	20440
Si-H-Polymer		Si-H-Polymer	ca. 250	1000
Kamm- vernetzer		Vernetzer	n + m ca. 100	200
Katalysator		Karstedt- Katalysator	-	

Da die Vernetzungsreaktion von Vinyl- und H-Gruppen quantitativ abläuft,^[80] wird die molare Konzentration der Vinyl- bzw. H-Gruppe zur Einstellung des Vernetzungs-Verhältnisses berechnet. Zur vollständigen Vernetzung des Silicons wird das H/Vinyl-Verhältnis von mindestens 1,3 gewählt. Es wird ein Si-H-Überschuss verwendet, um alle Vinyl-Polymere zu vernetzen, da der Vernetzer durch seinen hohen Si-H-Anteil auch gebunden wird, wenn nicht alle Si-H-Gruppen reagiert haben.

2.2.2 Dispergierung

2.2.2.1 Theorie

Eine Dispersion definiert man als ein Stoffgemisch aus zwei Phasen, welche keine Bindung miteinander eingehen und somit nicht ineinander löslich sind. Bilden Feststoffe bzw. Gase in Flüssigkeiten durch Mischen eine homogene Phase, spricht man von einer Lösung. Ist dies nicht der Fall, können Kolloide mittels Dispergierung in einem flüssigen Medium (Dispergiermedium) verteilt werden. Dispergieren unterscheidet sich vom distributiven Mischen, indem zusätzlich zum Verteilen der Kolloide, diese in Untereinheiten aufgetrennt werden (Abbildung 14).

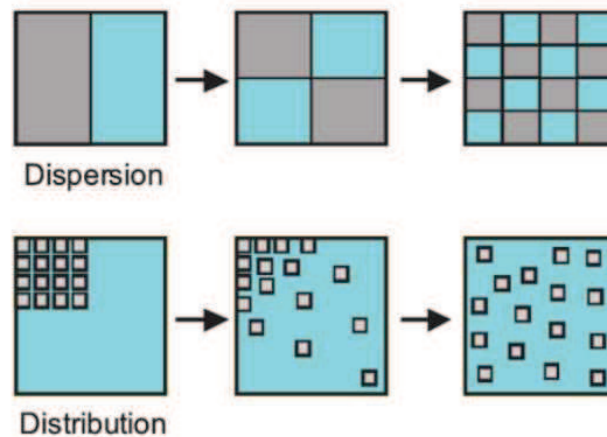


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Partikel-Dispersion und der Distribution von Feststoffen (grau) in flüssigen Medium (hellblau).^[81]

Kohlenstoffpartikel sind in keinem Lösungsmittel löslich und somit können diese lediglich eine kolloidale Dispersionen bilden. Da nanoskaligen Partikel zur Bildung von Agglomeraten neigen, müssen die Anziehungskräfte mittels Dispergierung überwunden werden, um eine Dispersion herstellen zu können.

Grundsätzlich wirken auf Partikel im Dispergiermedium Gravitationskräfte und Van-der-Waals (VdW)-Kräfte. Die VdW-Kraft als Anziehungskraft

$$F_{vdW} = \frac{A_H}{12} \cdot \frac{r}{a} \quad [N] \quad (2)$$

hängt von der Hamaker-Konstante A_H der Partikel, dem Abstand a der Partikel zueinander und dem Partikelradius r ab. Die Hamaker-Konstante ist eine stoffspezifische Größe.

$$A_H = \pi^2 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot C \quad [J] , \quad (3)$$

wobei n_1 und n_2 der Atomanzahl pro Volumeneinheit und der Wechselwirkungskoeffizient C , der VdW-Wechselwirkungen entspricht.

Aufgrund der Erdanziehung wirkt auf die Partikel zusätzlich die Gravitationskraft

$$F_g = \frac{4}{3}\pi \cdot \rho \cdot g \cdot r^3 \quad [N] , \quad (4)$$

wobei g die Fallbeschleunigung und ρ die Partikeldichte beschreibt. Da der Partikelradius bei der Gravitationskraft mit der dritten Potenz eingeht und bei der VdW-Kraft direkt proportional ist, ergibt sich für sehr kleine Partikel eine höhere Anziehungskraft. Daraus resultiert eine Bildung von Agglomeraten unterhalb einer bestimmten Partikelgröße.^[82]

Die Dispergierung von Kohlenstoff-Partikeln wie CNT oder Graphen wird zusätzlich durch die besondere geometrischen und chemische Struktur erschwert. Dabei wirken zusätzlich zu den VdW-Kräften, π - π -Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln. CNT besitzen durch ihre Röhrenlänge und die Krümmung einen weiteren Beitrag, der die Bildung von Agglomeraten begünstigt.^[26] Diese Kräfte können nur durch ausreichend hohe Scherenergiedichten überwunden werden und eine Reagglomeration der Partikel mittels hochviskosem Polymer als kinetische Stabilisierung verhindert werden.^[83]

Die Vereinzelung der CNT im Polymer erfolgt durch Dispergierung der Partikel in drei Stufen^[84]

1. Benetzung der Agglomerate
2. Desagglomeration durch hohe Scherkräfte
3. Stabilisierung der Partikel.

Die Triebkraft der Benetzung besteht durch den Wechsel des Mediums an der Partikeloberfläche. Dabei wird Luft vom Dispergiermedium verdrängt und die Partikel benetzt. D.h. bei Abnahme der Hamaker Konstante, nehmen die VdW-Kräfte ab, wodurch sich die Partikel abstoßen und die Desagglomeration favorisieren.

2.2.2.2 Dispergier-Methoden

Unlösliche Partikel und Agglomerate können mit verschiedenen Verfahren in Polymeren eindispergiert werden. Dabei ist die übertragbare Dispergier-Energie für den Erfolg der Dispergierung entscheidend. Die Wahl des Verfahrens hängt von der Partikelgröße und der gewählten Matrix ab. Aufgrund der hohen Wechselwirkungskräfte der Kohlenstoff-Partikel reichen einfach Mischprozesse, wie Magnetrührer nicht aus die Agglomerate zu dispergieren.^[85]

Außerdem können für flüssige oder fließfähige Polymere keine Dreiwalzenstühle verwendet werden, da nur hochviskose Materialien mit diese Maschinen gemischt werden können.

Hohe Scherenergien zur Dispergierung der Partikel in flüssigen Medien können mittels Dissolver oder Hochgeschwindigkeitsmischern erzeugt werden. Für hochviskose Dispersionen werden eher Dreiwalzenstühle oder Knetmaschinen verwendet und für niedrigviskose eher das Ultraschallverfahren, welches die Partikel mittels Kavitationskräfte dispergiert. Das optimale Dispergier-Verfahren muss für das jeweilige Polymer und die Partikel einzeln analysiert werden.

2.3 Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen

2.3.1 Perkolationstheorie

Zur Beschreibung von Netzwerksystemen bedient man sich der Perkolationstheorie, welche die Bildung von zusammenhängenden Strukturen in einem System beschreibt. Die Perkolationstheorie findet außer in der Chemie, zum Beispiel auch Anwendung in der Geologie beim Versickern von Wasser in porösem Gestein oder in der Medizin bei der Ausbreitung von Krankheiten. Im Bereich der Chemie wurde die Theorie von *Flory* und *Stockmayer* zur Beschreibung der Gelbildung bei der Polymerisation entwickelt.^[86-87] Beide erklärten die kritische Gelbildungs-Konzentration, bei der die Viskosität um ein Vielfaches ansteigt, mit der Perkolationstheorie. Dabei wird ein makromolekulares Netzwerk durch kovalente Aneinanderreihung von Molekülen gebildet.

Perkolationen werden zweckmäßig auf mathematischen Gittern modelliert, bei der das Ausbilden zusammenhängender Cluster bei zufallsbedingtem Besetzen von Strukturen untersucht werden. Dabei unterscheidet man zwischen Knotenperkolation und Kantenperkolation. Beide beschrieben ein zweidimensionales Gitterquadrat mit unbesetzten und besetzten Plätzen. Die Kantenperkolation besetzt Felder, wohingegen die Kantenperkolation die Verbindungen zwischen den Gitterplätzen als geschlossen oder geöffnet betrachtet. Die Felder bzw. Kanten werden durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung und unabhängig von der Besetzung der Nachbarplätze belegt. Die dabei entstehen Gruppe von besetzten Gitterplätzen werden als Cluster bezeichnet (Abbildung 15).

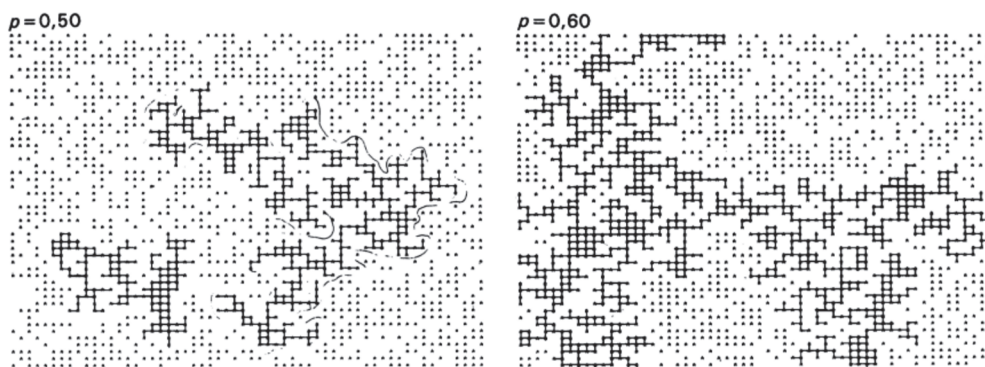


Abbildung 15: Kantenperkulations-Schema unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der Perkolationsschwelle.^[88]

Oberhalb der Perkolationsschwelle ergibt sich ein Cluster, das durch das gesamte System perkoliert und somit Punkte im System miteinander verbindet.^[89]

Diese Modell kann auf die Perkolation von Füllstoffen in Polymeren übertragen werden. Partikel bilden aufgrund von VdW-Wechselwirkungen ohne Polymerisation ebenfalls Gelstrukturen in

Polymeren aus. Zum Beispiel bilden Kieselsäuren bei Überschreitung der Perkolationschwelle stabile Gelstrukturen in Polymeren aus.^[90] Diese Partikel bilden ebenfalls ein Netzwerk durch das gesamte Polymer-System aus. Dies geschieht, wenn Partikel aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Polymer die Oberfläche minimieren und zu Clustern aggregieren.^[91]

2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit – Perkolations-theorie

Die elektrische Leitfähigkeit von Kompositen wird durch den Elektronenübergang von einem Partikel auf das nächste bestimmt. Somit beruht die elektrische Perkolationschwelle auf dem Prinzip der allgemeinen Perkolationschwelle, jedoch werden bei der elektrischen Perkolations-theorie nur leitfähige Partikel berücksichtigt.

Die elektrische Perkolationschwelle ist erreicht, wenn die leitfähigen Partikel ein Netzwerk durch das gesamte System bilden. Dabei spielt die Füllstoffgröße, aber vor allem die Füllstoff-Morphologie eine entscheidende Rolle. Anisotrope Füllstoffe wie CNT oder Graphen besitzen eine Ausdehnung in eine oder zwei Richtungen, wohingegen die dritte Raumrichtung keine Ausdehnung besitzt. Abbildung 16 vergleicht anisotrope Füllstoffe am Beispiel der MWCNT mit sphärischen Partikeln anhand der Leitruße.

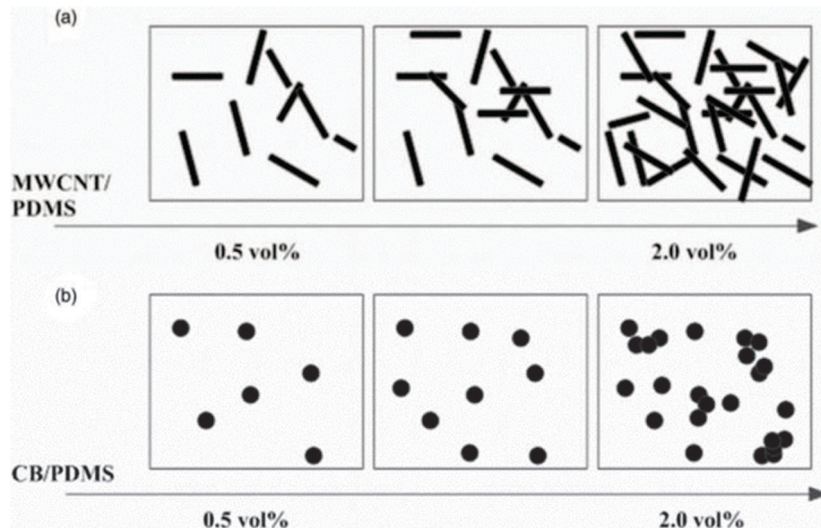


Abbildung 16: Schema der Perkolationschwelle von Kohlenstoff-Füllstoffen von 0,5 bis 2 Vol%: (a) MWCNT in PDMS und (b) Carbon black (CB) in PDMS.^[92]

Anhand dieses Beispiels ist deutlich zu erkennen, dass MWCNT bereits bei 2 Vol% die Perkolationschwelle überschritten haben, wohingegen 2 Vol% der CB-Partikel noch weit unterhalb der Perkolationschwelle liegen. Durch den Einsatz von anisotropen Füllstoffen werden niedrigere Konzentrationen benötigt, um die Perkolationschwelle zu überschreiten.^[93]

Die elektrische Leitfähigkeit von Kompositen mit leitfähigen Füllstoffen erfolgt durch Partikel-Netzwerke und durch Ladungs-Übergänge von einem Partikel zum Nächsten. Bei CNT oder

Graphen erfolgt der Ladungstransport verlustfrei in Richtung der Röhre oder der Fläche, da die Elektronen durch die p-Orbitale gleiten. Die Kontaktwiderstände treten beim Ein- und Ausströmen an den Kontaktstellen auf. Dies wird häufig als Elektronen „tunneling“ beschrieben.^[94]

Da Kohlenstoff-Partikel agglomerierte Strukturen aufweisen und diese ohne Röhren-Brüche schwer zu trennen sind, werden höhere Leitfähigkeiten erzielt, wenn die Agglomerate homogen verteilt und über freie Röhren miteinander verbunden sind.^[83] Werden Agglomerate zu kleineren Agglomerat-Einheiten dispergiert entstehen zusätzliche Polymer-Grenzflächen, wodurch zusätzliche Kontaktwiderstände auftreten. Außerdem führen hohe Scherkräfte zum Bruch der Röhren was wiederum zur Zunahme der Kontaktstellen und dadurch zum Anstieg des Widerstands führt.

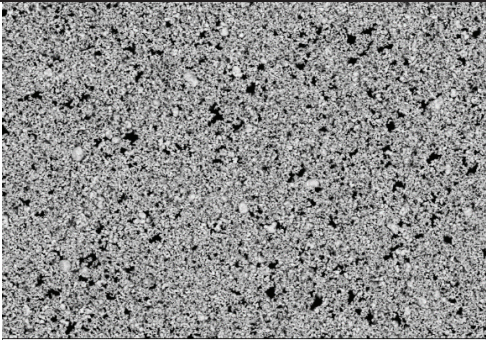
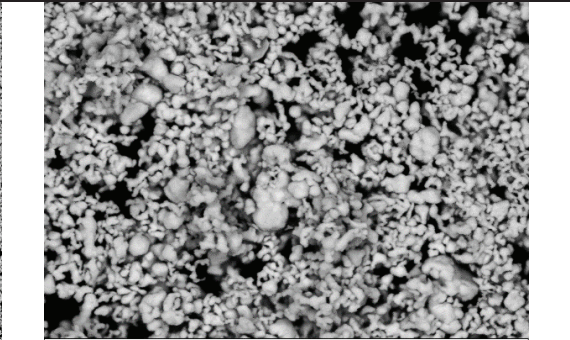

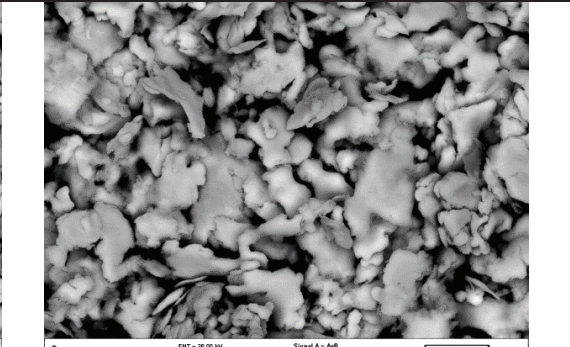

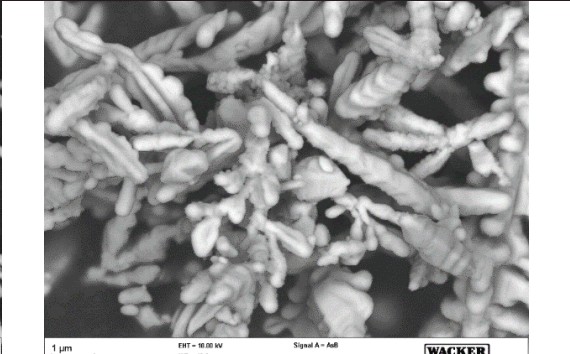

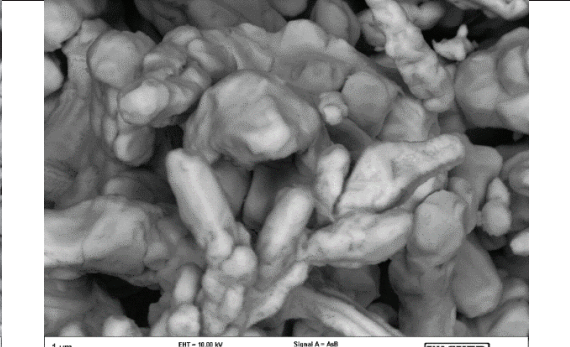
3 Experimentelle Durchführung und Methoden

3.1 Auswahl der Versuchs-Materialien

3.1.1 Silber- und Kupfer-Partikel

Silicone zählen zu den Polymeren mit stark isolierenden Eigenschaften, welche spezifische Volumenwiderstände von ca. $5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ besitzen.^[95] Zur Herstellung eines leitfähigen Polymers müssen hoch-leitfähige Partikel und hohe Füllgrade verwendet werden, damit Isolatoren elektrischen Strom leiten können. Die höchste Leitfähigkeit in reiner Form besitzen Metalle, wie Silber ($6,3 \cdot 10^7 \text{ S/m}$), Kupfer ($5,96 \cdot 10^7 \text{ S/m}$) und Aluminium ($3,7 \cdot 10^7 \text{ S/m}$).^[20] Unter den Nichtmetallen erzielen Graphen-Monolagen bei Raumtemperatur eine noch höhere Leitfähigkeit von $10 \cdot 10^7 \text{ S/m}$.^[96] Graphen-Monolagen sind ohne Träger nicht herstellbar und dadurch zur Verwendung in Siliconen nicht möglich. In Polymeren werden immer häufiger Metalle als leitfähige Partikel eingesetzt.^[16, 18, 97] Die hohe Dichte und die geringe Anisotropie der Metall-Partikel erfordern Füllgrade von mehr als 50 Gew% um die Perkolationschwelle zu überschreiten, wodurch die Silicone-Eigenschaften beeinflusst werden. Metall-Partikel werden in dieser Arbeit als Zusatz zu anderen leitfähigen Füllstoffen betrachtet und als mehrkomponentige, leitfähige Formulierungen getestet. Folgende Metall-Partikel mit unterschiedlichen Größen und Formen werden untersucht (Tabelle 2). Die Auswahl besteht aus sphärischen, feinen Silber-Partikeln, plättchenförmigen Silber-Partikeln, stäbchenförmigen Kupfer-Partikel, welche mit Elektrolyse hergestellt wurden und irreguläre Kupfer-Partikeln. Silber-Partikel wurden von der Firma Nanotechnology B.V. aus Belgien erhalten und Kupfer von der Firma GGP Metalpowder AG.

Tabelle 2: Auswahl leitfähiger Silber und Kupfer-Partikel mit REM-Aufnahmen.

<p>Silber Pulver (1,5 µm)</p>	 <p>2 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.2 mm Signal A = Adb Mag = 2.00 K X WACKER</p>	 <p>1 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.2 mm Signal A = Adb Mag = 10.00 K X WACKER</p>
<p>Silber Flakes (5 µm)</p>	 <p>2 µm EHT = 20.00 kV WD = 9.9 mm Signal A = Adb Mag = 3.00 K X WACKER</p>	 <p>2 µm EHT = 20.00 kV WD = 9.9 mm Signal A = Adb Mag = 5.00 K X WACKER</p>
<p>Kupfer (Stäbe)</p>	 <p>2 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.6 mm Signal A = Adb Mag = 5.00 K X WACKER</p>	 <p>1 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.9 mm Signal A = Adb Mag = 10.00 K X WACKER</p>
<p>Kupfer Pulver (5 µm)</p>	 <p>2 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.6 mm Signal A = Adb Mag = 5.00 K X WACKER</p>	 <p>1 µm EHT = 10.00 kV WD = 9.9 mm Signal A = Adb Mag = 10.00 K X WACKER</p>

3.1.2 Kohlenstoff Nanoröhren

Wie bereits beschrieben, können CNT auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden und unterscheiden sich in ihrer Reinheit, Länge, Durchmesser und Größenverteilung. Die Reaktivität und die Wechselwirkungskräfte der CNT hängen stark von der Struktur der Nanoröhren ab. SWCNT besitzen einen kleineren Durchmesser als MWCNT und sind somit stärker gekrümmt, was zu einer schlechteren Überlappung der p-Orbitale führt. Die Hybridisierung ist stärker in sp^3 Richtung verschoben, wodurch eine höhere Reaktivität die Folge ist. Außerdem wechselwirken CNT mit niedrigerem Durchmesser stärker miteinander, da die p-Orbitale stärker mit benachbarten p-Orbitalen überlappen können. Dadurch neigen SWCNT stärker dazu Agglomerate auszubilden. Je größer der Durchmesser, desto geringer sind die Reaktivität und die Agglomeration der einzelnen CNT. Außerdem sind nahezu alle MWCNT leitfähig, da die Bandlücke durch den größeren Durchmesser verringert ist. Die verwendeten MWCNT wurden alle mit der CVD-Methode hergestellt, jedoch mit unterschiedlichen Prozessbedingungen und Katalysatoren. Die ausgewählten MWCNT unterscheiden sich besonders im Röhren-Durchmesser \bar{d} (Tabelle 3), wodurch der Einfluss auf die Leitfähigkeit der Silicon-Formulierung herausgestellt werden soll. Die Länge der MWCNT kann nicht exakt bestimmt werden, da die CNT zu starker Aggregation neigen und Knäuel bilden, welche ohne Röhren-Bruch nicht aufgelöst werden können.

Tabelle 3: Auswahl der MWCNT, incl. Hersteller-Angaben aus den Datenblättern.

	Nanoshel	Nanocyl	LG Chem
BET [m²/g]	90 - 350	250 - 300	236 - 276
Reinheit [%]	95 - 99	90	94 - 98
\bar{d} [nm]	30	9,5	5
Dichte [g/cm³]	0,05 - 0,17	-	0,085 - 0,135

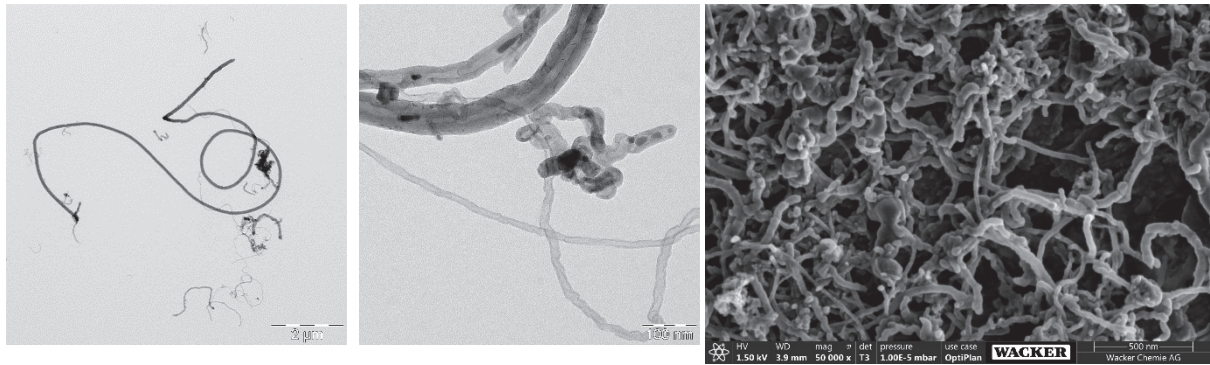


Abbildung 17: MWCNT der Firma Nanoshel;
links und Mitte: TEM-Aufnahmen, rechts: REM-Aufnahmen.

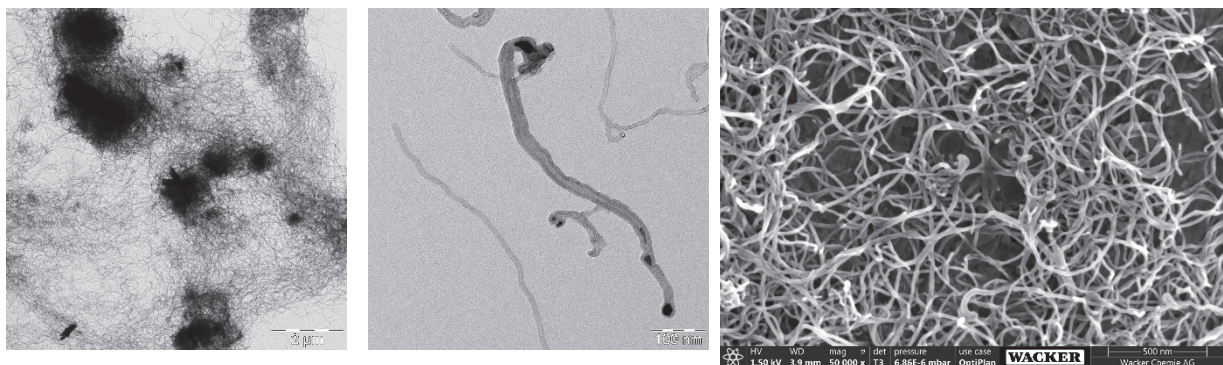


Abbildung 18: MWCNT der Firma Nanocyl;
links und Mitte: TEM-Aufnahmen, rechts: REM-Aufnahmen.

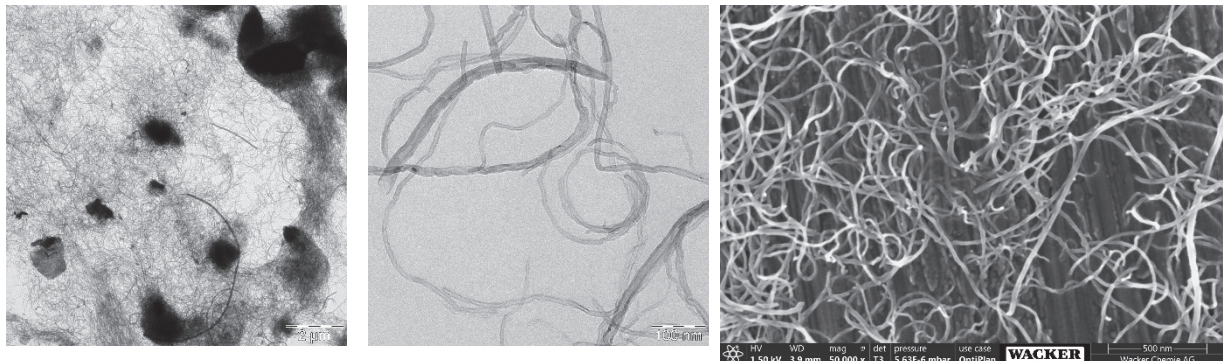


Abbildung 19: MWCNT der Firma LG Chem;
links und Mitte: TEM-Aufnahmen, rechts: REM-Aufnahmen.

Die Größenunterschiede der ausgewählten MWCNT sind in Abbildung 17, Abbildung 18 und Abbildung 19 mittels TEM- und REM-Aufnahmen deutlich sichtbar. Die TEM-Aufnahmen (links) zeigen die Agglomerat-Strukturen der CNT. Katalysatorrückstände bzw. sehr starke Agglomeration, d.h. eine erhöhte CNT-Dichte, erscheinen als dunklere Bereiche mit hoher Elektronendichte im TEM. Da CNT auf Katalysatoren gebildet werden und diese zum Teil in den Röhren mitwachsen, handelt es sich vermutlich um Katalysator-Partikel. Die höchste Polydispersität der CNT-Durchmesser tritt bei der Firma Nanoshel auf. Die CNT von Nanocyl und LG Chem weisen sehr ähnliche Agglomerat-Strukturen auf.

Die TEM-Aufnahmen (Mitte) mit höherer Vergrößerung zeigen die mehrwandige Röhrenstruktur und ermöglichen die Auflösung der sehr dünnen Röhren von wenigen Nanometern. Auf den REM-Aufnahmen (rechts) erkennt man die 3-dimensionale verdrillte Struktur der CNT und die Katalysatoren als weiße, sphärische Partikel. MWCNT von Nanoshel besitzen im Vergleich zu den anderen einen größeren Durchmesser und eine unebene Röhrenoberfläche. Nanocyl und LG Chem CNT erscheinen im REM mit ähnlicher Größenverteilung der Röhren und Röhrenanordnung.

Generell bestehen die ausgewählten CNT-Proben aus den charakteristischen, gekrümmten und gebogenen Röhren, welche ineinander verdrillt in Knäuel-Strukturen zusammen gelagert sind.

3.1.3 Mehrlagiges Graphen

Die Herstellung von defektfreiem, einlagigem Graphen funktioniert nur auf einem Träger, d.h. die Ausbeuten sind sehr gering, das Ablösen ist schwierig und das Produkt sehr teuer.

Mehrlagige Graphene in größerem Maßstab können aus Graphit durch Trennung der Schichten erzielt werden.

Dazu werden organische Lösungsmittel wie z.B. *N*-Methyl-Pyrrolidon als Interkalations-Medien verwendet, die den Schichtabstand erhöhen und die Trennung der Schichten mittels Ultraschall erleichtern.^[98] Da diese mehrlagigen Graphene mittels organischen Lösungsmittel stabile Dispersionen bilden und nicht vom Lösungsmittel abgetrennt werden können, werden diese Dispersionen verwendet. Da auf den Einsatz von Lösungsmitteln im Silicon aus toxikologischen Gründen verzichtet werden soll und diese meist polaren Lösungsmitteln unverträglich mit PDMS sind, werden diese Graphene nicht verwendet.

Zur Herstellung von mehrlagigem Graphen (3 – 10 Schichten) im Kilogramm-Maßstab kann außerdem die chemische Synthese aus Graphit verwendet werden. Hierzu wird Graphit in Lösung oxidiert, wodurch sich der Schichtabstand vergrößert. Die Trennung der Schichten und die Herstellung einer homogenen Dispersion erfolgt mittels Ultraschall. Das entstandene oxidierte Graphen wird entweder in Lösung mit Hydrazin, Vitamin C oder Wasserstoff-Iodid zu Graphen reduziert oder thermisch erhitzt, sodass sich die Oxide zu CO oder CO₂ zersetzen.^[99] Hierbei entstehen jedoch Defekte im Kohlenstoffgitter, wodurch die Leitfähigkeit sinkt. Das verwendete Graphen der Firma Graphit Kropfmühl GmbH wurde mittels chemischer Oxidation und Reduktion aus Graphit hergestellt und liegt als schwarzes, feinteiliges Pulver vor. Die Produktdaten des Herstellers sind in Tabelle 3 auf Seite 32 aufgeführt.

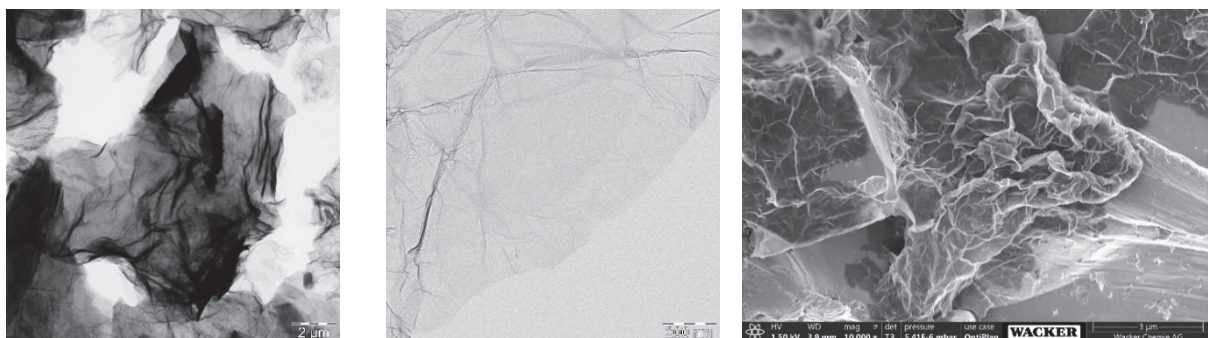


Abbildung 20: Mehrlagiges Graphen der Firma Graphit Kropfmühl;
links und Mitte: TEM-Aufnahmen, rechts: REM-Aufnahmen.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 20) zeigen die hauchdünnen Schichten der mehrlagigen Graphene. Die Struktur ähnelt einem zerknitterten Papier, da sich sehr dünne Schichten wellen falten oder überlappen. Je dunkler die Partikel im TEM abgebildet sind, desto mehr Schichten liegen übereinander vor.

In der REM-Aufnahme (Abbildung 20) entsprechen die dunkleren Bereiche, den Partikeln mit niedrigerer Kohlenstoff-Konzentration, d. h. dem mehrlagigen Graphen und die helleren Bereiche den Graphit-Strukturen. Die helleren Bereiche erscheinen sehr glatt und eben, da die Graphit-Partikel eine kristalline Struktur aufweisen und der Schichtabstand von $3,36 \text{ \AA}$ mit dieser Vergrößerung nicht aufgelöst wird. Dagegen weist die Struktur der mehrlagigen Graphene durch den Herstellprozess Defekte im Gitter auf, welche zusätzlich zur Faltenbildung für eine knittrige Struktur sorgt.

Im Vergleich zu CNT (Abbildung 19) besitzen Graphene eine 2-dimensionale Ausdehnung, wodurch die Perkolationschwelle bei niedrigerer Konzentration erreicht ist.

Die Bestimmung von einlagigem Graphen kann entweder über Raman-Mikroskopie oder mittels Beugungsmuster der TEM erfolgen.



Abbildung 21: Beugungsmuster eines Graphen-Partikels mit 1 Schicht (links) oder 2 Schichten (rechts).^[100]

Hernandez et al.^[100] entwickelten eine Unterscheidung von ein- oder zweilagigem Graphen, indem sie bewiesen, dass sich die Beugungswinkel aufgrund der unterschiedlichen Reflexe unterscheiden. Einlagiges Graphen erzeugt einen helleren inneren Beugungskranz als die Äußeren. Bei zweilagigem Graphen erscheint der zweitäußere Beugungskreis am hellsten. Sind jedoch alle Beugungskreise gleich hell oder dunkel handelt es sich um mehrere Lagen, da sich die unterschiedlichen Reflexe mitteln. Das verwendete Graphen besitzt an einigen Stellen, vor allem an den Kanten, Einzellagen, da der innere Beugungskreis am hellsten erscheint (Abbildung 22, oben).

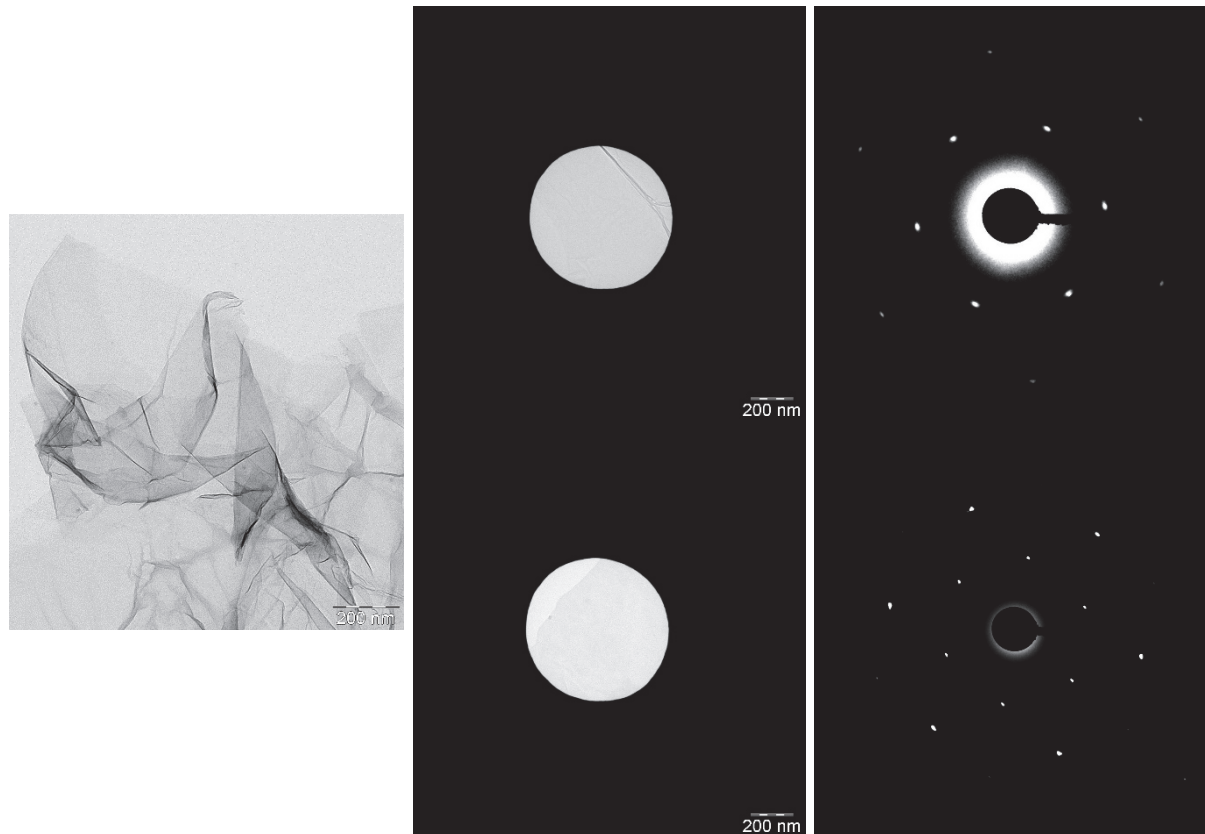


Abbildung 22: TEM-Aufnahme eines Graphen-Partikels der Firma GK Kropfmühl links); Aufnahmebereich von 682 nm für Beugungsmuster (Mitte) und resultierendes Beugungsmuster (rechts). Laut Beugungsmuster handelt es sich oben um einlagiges Graphen und unten um zwei Lagen.

Die ausgewählte Graphen-Probe besteht somit aus einer Mischung von Einzel-Schichten, mehrlagigen Graphen und Graphit-Partikeln. Das Pulver wird wie geliefert verwendet.

3.2 Herstellung der Silicon-Formulierungen

3.2.1 SpeedMixer®

An einem sog. SpeedMixer™ der Firma Hauschild & Co KG können Substanzen innerhalb kurzer Zeit vermischt oder dispergiert werden. Das Mischsystem beruht auf dem Prinzip einer dualen asymmetrischen Zentrifuge. Die auf unterschiedlichen Ebenen wirkenden Zentrifugalkräfte erzeugen Scherkräfte im gesamten Mischbehälter. Bei der Dispergierung von Füllstoffen in Polymeren erhöht sich die Viskosität während des Mischprozesses, wodurch die Scherenergie zusätzlich zunimmt.

Silicon-Formulierungen wurden in einem 250 ml Polypropylen-Becher mit einer Füllmenge von 100 g hergestellt. Der Mischprozess erfolgte jeweils drei Mal für eine Minute bei 2500 rotations per minute (rpm), wobei das Material pro Unterbrechung per Hand durchgemischt wurde. Diese Mischablauf erzielt eine optisch homogene, tief schwarze Formulierung.

3.2.2 Spitzen-Ultraschall

Die Verwendung einer Ultraschall-Sonotrode erzeugt durch die abgegebenen Schallwellen Hochdruck- und Niederdruck-Phasen, wodurch Hochgeschwindigkeitsstrahlen von bis zu 1000 km/h gebildet werden. Bei der Verwendung einer Sonotrode entstehen rund um den Stab hohe Kavitationskräfte, welche am intensivsten direkt unterhalb der Spitze sind. Partikel werden dort am stärksten beschleunigt und trennen sich durch Kollision voneinander. Deshalb ist die Ultraschall-Dispergierung von Partikeln eine effektive Methode zur Herstellung stabiler Dispersionen. Ultraschallbäder erzeugen im Vergleich viel geringere Energien, da die Frequenz niedriger ist und der Energieübertrag nicht direkt auf die Probe erfolgt.

Zur Herstellung von Silicon-Formulierungen wurde das Ultraschall-Gerät UP400s mit Sonotrode H3 der Firma Hielscher Ultrasonic GmbH verwendet. Die Proben wurden in einer 200 ml Glasflasche mit Magnetprüher Stufe 8 jeweils 30 Minuten bei 80% Amplitudenleistung hergestellt. Die Mischung wurde mithilfe eines Eisbads gegengekühlt und die Sonotrode bis knapp über den Magnetprüher eingetaucht.

Diese Methode wurde ebenfalls zur Dispergierung der CNT in Lösungsmittel Aceton/Propylencarbonat (70/30) verwendet, um vereinzelt CNT oder Agglomerate auf einem Silizium-Wafer aufzubringen. Außerdem wurden CNT in niedermolekularen Siliconölen (z.B. AK10^[101]) mit dieser Vorschrift dispergiert.

3.2.3 Vakuum-Dissolver

Zur Partikel-Dispergierung bei hoher Scherenergie wird der DISPERMAT® CDS 250 der Firma Getzmann GmbH verwendet. An diesem Gerät können Formulierungen im 200 ml Maßstab hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um einen Scheibenrührer, dessen Dissolver-Scheibe einen Durchmesser von 40 mm mit 14 Zähnen im 90°-Winkel zur Scheibe abwechselnd nach unten und oben besitzt. Die Dissolver-Dispergierung stellt eine weitere Dispergier-Möglichkeit von Agglomeraten in flüssigen Systemen dar. Die Drehbewegung erzeugt Scherkräfte und Strömungen im Behälter. Ideale Bedingungen führen zu einer rollenden turbulenzfreien Strömung und es bildet sich eine sog. Trombe (Abbildung 23). Dieser Effekt wird als Donut-Effekt bezeichnet.



Abbildung 23: Vakuum-Dispergiersystem CDS der Firma VMA-Getzmann GmbH:
Links: Schema einer idealen Dispergier-Mischung mit Dispergiermedium (gelb) und eingezeichneten Strömungslinien. Rechts: realer Versuch zeigt die Bildung einer Trombe, das bedeutet ideales Mischverhalten wird erzielt.^[102]

Die Mischungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei Raumtemperatur für 60 Minuten bei 6000 rpm und 300 mbar hergestellt. Hochviskose Polymere erhitzen sich durch höhere Scherenergien sehr stark und wurden maximal 20 Minuten bei 6000 rpm dispergiert.

3.2.4 Planeten-Vakuu-Dissolver

Eine noch effektivere Durchmischung und Dispergierung insbesondere für viskoelastisches Mischgut stellt der Planeten-Vakuu-Dissolver dar, da mittels Abstreifer und rotierendem Mischbehälter das Mischgut von der Behälterwand wieder zurück zum Dissolver befördert wird. Die Mischungen werden an einem Labotop 1LA (Abbildung 24) der Firma PC-Laborsysteme mit Fassungsvermögen von 1 Liter bei 300 mbar Vakuum und Raumtemperatur durchgeführt (andere Mischtemperaturen sind möglich). Als Werkzeuge wird eine Dissolver-Scheibe (14 Zähne 90° zur Scheibe, Durchmesser 52 cm), ein Balkenrührer (Standardwerkzeug) und ein Abstreifer mit Temperaturmessung verwendet.

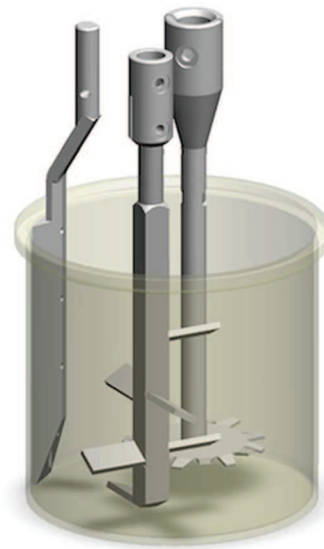


Abbildung 24: links: Vakuu-Planeten-Dissolver Labotop LA1 der Firma PC Laborsysteme; rechts: mögliche Zusammensetzung der Mischwerkzeuge, Abstreifer mit Temperaturmessung, Dissolver-Scheibe mit Zacken und Balkenrührer zur besseren Durchmischung.

Die Mischungen werden mit höchstmöglicher Leistung gemischt, weshalb vor jeder neuen Formulierung mit unterschiedlicher Zusammensetzung die Leistung in Abhängigkeit der Dissolver-Drehzahl bestimmt wird. Bei diesen Mischungen liegt das Leistungs-Optimum im Bereich von 500 bis 1400 rpm bei 1900 Watt.

3.3 Herstellung eines vernetzten Silicone-Formteils

Die Aushärtung der hergestellten Silicon-Formulierungen erfolgt mittels Hydrosilylierung zwischen Si-H und Vinyl-Gruppen. Diese additionsvernetzende Reaktion wird durch Zugabe von Karstedt-Katalysator gestartet. Um ein vollständig vernetztes Silicon-Elastomer zu erhalten, benötigt man identische Mengen an Si-H und Vinyl-Gruppen. Da dies bei Polymer-Reaktionen nicht exakt berechnet werden kann, wurde ein H-Gehalt/Vinyl-Gehalt von 1,3 festgelegt, da nicht jede Si-H-Gruppe des Vernetzers reagieren muss um im Netzwerk gebunden zu sein.

Tabelle 4: Vinyl- und H-Gehalt der verwendeten Materialien zur Herstellung eines Silicon-Elastomers.

	Vinyl-Gehalt [mmol/g]		H-Gehalt [mmol/g]
Vinyl-Polymer 1	0,124	Si-H-Polymer	0,1
Vinyl-Polymer 2	0,042	Vernetzer	1,7
Karstedt-Katalysator	0,128		

Vinyl-Polymer 2 wird ausschließlich mit Vernetzer ausgehärtet. Die vernetzten Formulierungen von Vinyl-Polymer 1 und 2 mit Vernetzer unterscheiden sich deutlich in ihrer Netzbogenlänge, welche durch die unterschiedliche Kettenlänge zustande kommt. Um vergleichbare System herstellen zu können, wird den Formulierungen mit Vinyl-Polymer 1 zusätzlich Si-H-Polymer hinzugefügt, wodurch das System nicht nur vernetzt, sondern durch Reaktion von Vinyl-Polymer 1 mit Si-H-Polymer eine Kettenverlängerung erzeugt wird. Die Rezeptur zur Vernetzung der Mischungen mit Vinyl-Polymer 1 bzw. Vinyl-Polymer 2 sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Rezeptur zur Vernetzung der Silicon-Formulierungen.

	Vinyl-Polymer 1	Vinyl-Polymer 2
Vinyl-Polymer	42,9 %	87,3 %
Si-H-Polymer	45,9 %	—
Vernetzer	2,5 %	4 %
verd. Karstedt-Katalysator	9,1 %	9,1 %
H/Vinyl-Gehalt	1,3	1,3

Der H/Vinyl-Gehalt von 1,3 gibt die Rezeptur des additionsvernetzenden Systems vor. Der Karstedt-Katalysator ist mit Vinyl-Polymer verdünnt, dass es im Verhältnis 1:10 zur gesamten Polymermischung inclusive Vernetzer eingesetzt werden kann.

Das Material wird in eine Form gestrichen und härtet innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur aus. Zur Herstellung eines 2 mm dicken Formkörpers wird das vulkanisierbare Material in eine Form (20 cm × 20 cm × 2 mm) gegeben und die geschlossene Form in eine Presse gelegt. Der Deckel wird auf die Form gepresst und das überschüssige Material fließt aus der Form in einen Auffangrille. Die Plattenpresse der Firma Collin P 300 P/M heizt die Form-Platte auf 165 °C bei einem Druck von 150 bar für 15 Minuten auf. Währenddessen vernetzt die Silicon-Formulierung und eine gleichmäßig dicke 2 mm Platte.

3.4 Herstellung eines Kompatibilisators

Um CNT-Agglomerate im Silicon zu stabilisieren, wurde ein Kompatibilisator zur Funktionalisierung der CNT-Röhren hergestellt.^[103] Damit die CNT-Struktur und damit der Elektronenfluss nicht gestört wird, erfolgt die Funktionalisierung nicht-kovalent über π - π -Wechselwirkungen. Dazu wird ein bifunktionseller Kompatibilisator aus PDMS mit adsorbierender Kopfgruppe hergestellt. Es wurde gezeigt, dass kondensierte Aromaten am besten auf CNT adsorbieren und diese sogar vereinzeln können.^[104] Als adsorbierender Rest wird Anthracen^[105] ausgewählt, da es als Vinyl-Anthracen verfügbar ist und dadurch leicht mittels Hydrosilylierung mit Siliconen funktionalisiert werden kann.

3.4.1 Bis-Dimethylsilyloxy-hentriacontamethyl-phenylhexadecasiloxan

Eine Mischung aus $(\text{HSiMe}_2\text{O})_3\text{SiPh}$ (10 g, 30,2 mmol; 1,15 Äq) und 3 mg einer 2-prozentigen Lösung aus $[\text{Pt}[(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}]_2]$ in Xylol entsprechend 100 ppm Platin, bezogen auf die Gesamtmischung, wurden in einen 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler vorgelegt. Ein lineares Silanol (23,8 g, 26,3 mmol; 1 Äq.) mit mittlerer Formel $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{12}\text{H}$ wurde innerhalb 1,5 Stunden zudosiert, dass die Innentemperatur 30 °C nicht überstieg. Anschließend ließ man die Mischung bei 30 °C eine Stunde nachreagieren. Ein zitronengelbe Lösung (31,9 g; 25,8 mmol; 98,2 %) wurde als Produkt erhaltenen.

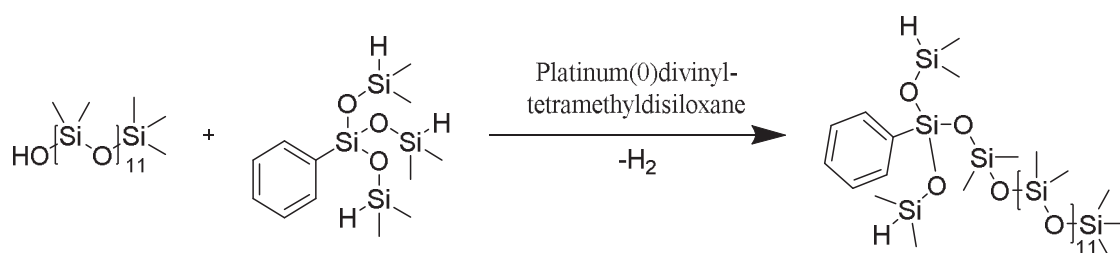


Abbildung 25: Reaktion eines Silans mit einem monofunktionellen, linearen Silanol.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-D): δ [ppm] = 7,62 (m, 2H, Ph); 7,39 (m, 3H, Ph); 4,81 (m, 2H, Si-H); 2,75 (m, 0,4H, H₂O); 0,23 (m, 12H, O-Si(CH₃)₂-H); 0,12 (m, 75H, Si(CH₃)₂ + Si(CH₃)₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Toluol-D): δ [ppm] = 10,1; 8,0; 6,7 (m, 1Si, Si(CH₃)₃), -5,4 (m, 2Si, Si-H), -22,4 (m, 11Si, O-Si(CH₃)₂), -77,4 (m, 1Si, Ph-Si(O₃)).

3.4.2 Folgereaktion zum Additionsprodukt

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometern, Rückflusskühler und Tropftrichter wurde 9-Vinyl-Anthracene (10,0 g; 49,0 mmol; 2 Äq) in Xylol (100 ml) vorgelegt. Die Reaktionsmischung der ersten Reaktionsstufe (30,2 g; 24,5 mmol; 1 Äq) wurde innerhalb 2 Stunden zugetropft, sodass die Innentemperatur 28 °C nicht überstieg. Die Mischung wurde anschließend zur Vervollständigung der Reaktion 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem Xylol unter Vakuum (2,5 mbar) entfernt wurde, erhielt man ein oranges Öl (40,1 g; 24,4 mmol; 99,6 %).

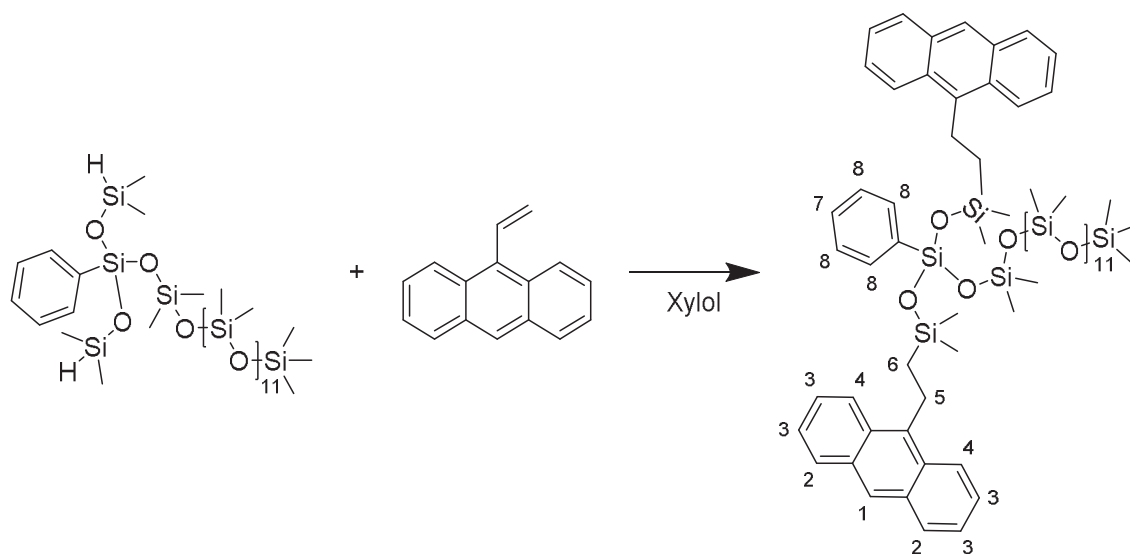


Abbildung 26: Hydrosilylierung des 9-Vinyl-anthracens an das Si-H-Polymer zum Anthracene-funktionalisierten Siloxan.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton-D): δ [ppm] = 8,35 (m, 2H, 1); 8,16 (m, 4H, 2); 7,99 (m, 4H, 4); 7,56 - 7,22 (m, 12H, 3+8); 3,92 - 3,45 (m, 4H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Anth}$); 2,81 (m, 2H, H_2O); 1,33 - 0,96 (m, 4H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 0,48 - 0,30 (m, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 0,18 - (-0,08) (m, 81H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Verunreinigungen von Resten des 9-Vinyl-Anthracens.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, TEMPO Aceton-D): δ [ppm] = 9,32 - 7,74 (m, 2Si, $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 6,72 (s, 1Si, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); -19,55 - (-24,19) (m, 12Si, $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2$), -78,26 (m, 1Si, $\text{Ph-Si}(\text{O})_3$).

3.5 Messmethoden

3.5.1 Elektrische Leitfähigkeit

3.5.1.1 Statische Leitfähigkeits-Messung

Der elektrische Widerstand von Halbleitern wird mit der Vierleitermethode bestimmt, da Kontaktwiderstände zwischen Probe und Messkontakten nicht berücksichtigt werden sollen. Die Methode verwendet vier Kontakte: Jeweils zwei Kontakte zum Anlegen des Stroms und zwei zum Messen der Spannung. Bei der Zweipunktmethode fließt der angelegte Strom durch denselben Leiter, an der die abfallende Spannung gemessen wird. Da der Kontaktwiderstand bei Halbleitermessungen nicht vernachlässigbar ist, wird eine höhere Spannung gemessen, als durch die Probe fließt. Der gemessene Widerstand R wird durch das Ohm'sche Gesetz, siehe Gleichung (5), berechnet und ist dadurch immer größer als der intrinsische Materialwiderstand.

$$R = \frac{U}{I} \quad [\Omega] \quad (5)$$

Bei einer Vierleitermessung wird der Kontaktwiderstand nicht mitgemessen, da der Strom an zwei Kontakten angelegt wird und an zwei weiteren Kontakten die Spannung U des bereits durch die Probe geflossenen Stromes I_U gemessen wird, siehe Abbildung 27 und Gleichung (6).

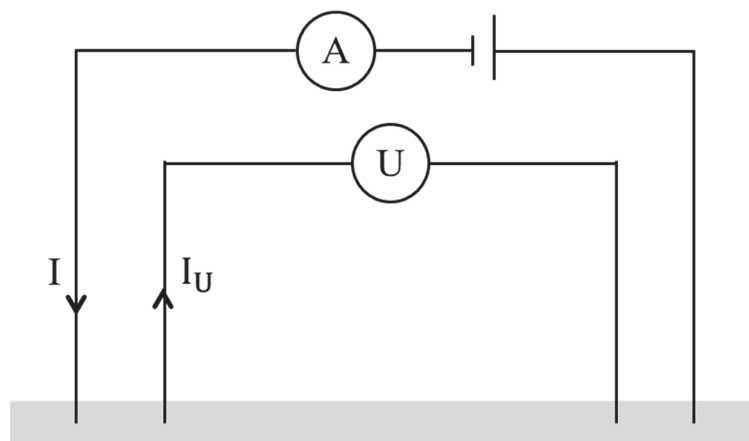


Abbildung 27: Skizze der Vierleitermessung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes.

$$R = \frac{U}{I_U} \quad [\Omega] \quad (6)$$

Der Widerstand R von nicht vulkanisierten Siliconen wird mit dem Multimeter Model 2110 5 ½ digit von Keithley Instrument und einer angefertigten Mess-Apparatur (Abbildung 28) gemessen.



Abbildung 28: Keithley Multimeter Model 2110 5 ½ digit und angefertigte Mess-Apparatur (16 cm × 3 cm × 0,975 cm).

An den länglichen Elektroden wird der Strom angelegt homogen die gesamte Probe. Die Spannung wird mittels der Punktelektroden am Boden der Mess-Apparatur abgenommen. Der spezifische Volumen-Widerstand ρ wird mittels folgender Formel aus dem gemessenen Widerstand R berechnet:

$$\rho = \frac{R \cdot h \cdot w}{l} \quad [\Omega cm] \quad (7)$$

Dabei beschreibt h [cm] die Probenhöhe, w [cm] die Probenbreite und l [cm] den Elektrodenabstand. Als Elektrodenabstand wird der Abstand zwischen den beiden Punktelektroden in der Mitte verwendet.

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist die Inverse des spezifischen Volumen-Widerstands:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \left[\frac{S}{cm} \right] \quad (8)$$

σ wird häufig auch in $\frac{S}{m}$ angegeben wird. Welcher Einheit für den spezifische Widerstand oder die elektrische Leitfähigkeit verwendet werden, hängt häufig von der Größenordnung ab. In dieser Arbeit wird der spezifische Widerstand in Ωcm und die elektrische Leitfähigkeit in $\frac{S}{m}$ angegeben.

3.5.1.2 Widerstands-Messung in Abhängigkeit der Dehnung

3.5.1.2.1 Widerstands-Messung von 2 mm Platten anhand der 4-Leitermethode

Die Messung erfolgt mittels 4-Leitermethode an vulkanisierten Silicon-Probekörpern. In Abbildung 29 ist links der Aufbau skizziert und rechts sind Isolierbacken, Spannungsabgreifer B1 und B2 sowie ein eingespannter Teststreifen gezeigt. Die Streifen werden zur Kontaktierung mit Silberleitpaste und einer Schablone bestrichen. Die inneren Strichmarkierungen aus Silberleitpaste, bestimmen den Messabstand zwischen B1 und B2 von 50 mm.

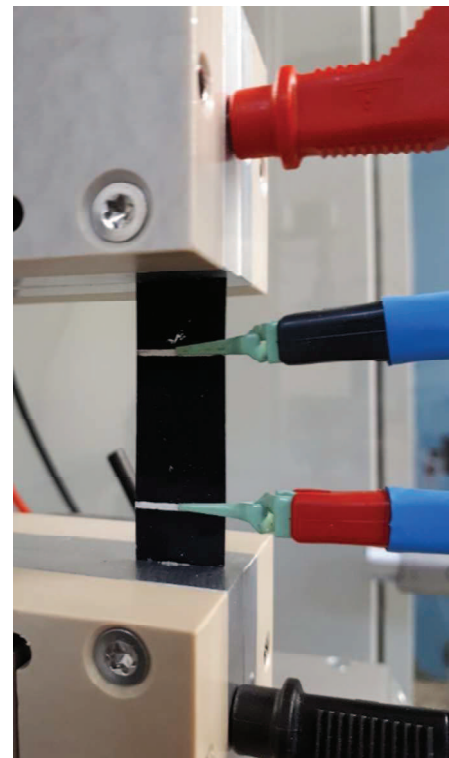
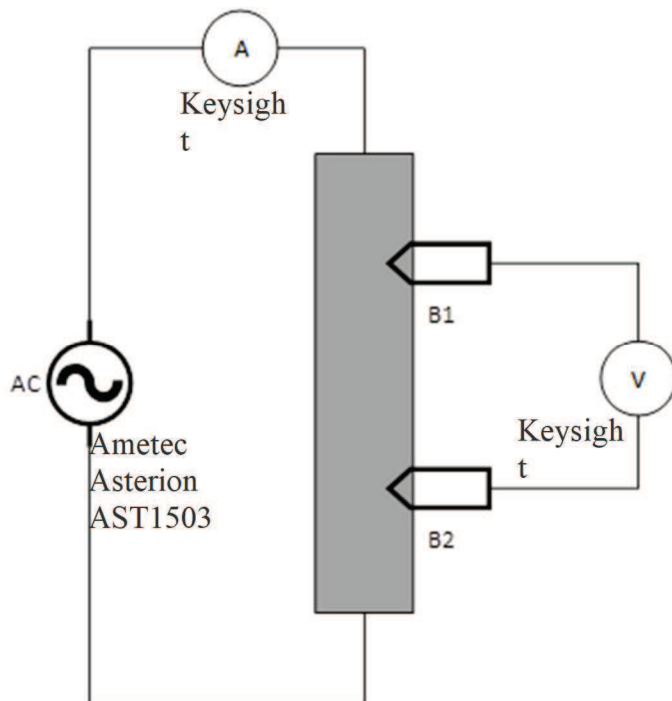


Abbildung 29: 4-Leiter-Messapparat zur Bestimmung des Widerstands in Abhängigkeit der Dehnung; links: Skizze und rechts: eingespannter Teststreifen mit den 4 angelegten Leitern.

Für die Messung wird ein 15 cm langer und 5 cm breiter Probekörper aus einer 2 mm Platte ausgeschnitten. Die Kontaktierung erfolgt über mechanische Presskontakte der Isolierbacken, die sich im Abstand von 110 mm befinden. Die Spannungsabgriffe erfolgen mit Metallklammern mit flachen Oberflächen direkt am Silicon. Zur Übertragung der Ladungsträger auf die Elektroden wird eine Silberschicht aufgetragen. Dabei werden Silber-Flakes (10-40 μm) der Firma Doduco Contacts and Refining GmbH, 1:1 in Ethanol eingerührt und mit einem Filz aufgetragen. Sobald das Ethanol verdampft ist, wird der Probekörper in die Messapparatur eingespannt. Der Abstand zwischen den Messelektroden beträgt 5 cm und die exakte Dicke wird vor jeder Messung mittels Messschieber bestimmt. Die Messung erfolgt bei 25 °C und Netzfrequenz von 50 Hz.

3.5.1.2.2 Widerstands-Messung unter Dehnung von 200 μm Schichten auf einem Silicon-Film mittels 2-Leitermethode

Für diese Messung werden die elektrisch leitfähigen Proben mit Vernetzer und Katalysator gemischt und auf einen Elastosil® Film anhand Metall-Schablone (Aussparung 9 cm \times 30 cm) und Haarlineal aufgerakelt. Die schwarze Beschichtung wird bei 100 °C für 15 Minuten im Ofen auf dem Film vernetzt.

Die Widerstands-Messung dieser Beschichtung erfolgt anhand der 2-Leitermethode in folgender Apparatur (Abbildung 30). Zur Kontaktierung wird die Probe wieder mit Silberleitpaste bestrichen und über mechanische Presskontakte zwischen den Backen verschraubt.

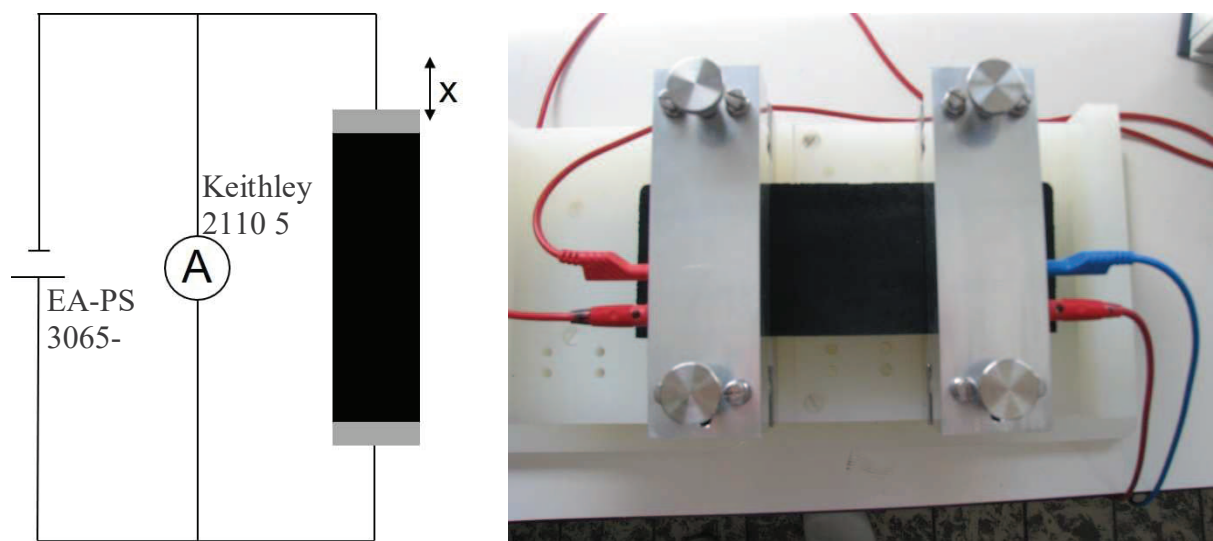


Abbildung 30: 2-Leiter-Messapparatur zur Bestimmung des Widerstands in Abhängigkeit der Dehnung; links: Skizze und rechts: eingespannter Teststreifen in der Streckbank.

Vor der Messung werden die Backen ohne Probe auf einen Abstand von 20 cm eingestellt. Der Elastosil® Film mit der leitfähigen Beschichtung wird von der Trägerfolie gelöst und ungedehnt zwischen den Backen fixiert. Die Folie wird alle 10 Sekunden um 1 cm mittels Gewindekurbel gedehnt und der gemessene Widerstand an die Software LabVIEW der Firma National Instruments übermittelt. Die Software berechnet über die Probenmaße und die Dehnung den Flächenwiderstand:

$$R_{\square} = R \cdot \frac{b}{l} \quad [\Omega_{\square}] \quad (9)$$

wobei b für die Breite der Beschichtung und l für die Länge zwischen den Leitern steht.

3.5.2 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließ- und Verformungsverhalten von Materialien und wurde 1928 durch *Bingham* und *Reiner* zu einer eigenständigen Wissenschaft ernannt. Durch diese Disziplin soll primär die Struktur und deren Materialeigenschaften bei Verformung untersucht werden. Eine aktuelle Definition des Fachgebiets der Rheologie lautet: „Die Rheologie ist diejenige Wissenschaft, welche die Erscheinungen zu beschreiben, zu erklären, zu messen und anzuwenden sucht, die bei der Verformung von materiellen Stoffen an denselben auftreten.“^[106]

Die Theorie der Mechanik zielen auf die statischen und dynamischen Erscheinungen eines Stoffes ab, der als vorgegeben angenommen wird. Davon grenzt sich die Rheologie durch die Untersuchung der vorliegenden Stoffstruktur deutlich ab.

Durch rheologische Messmethoden können verschiedenste Stoffsysteme und deren Fließ- und Deformationsverhalten untersucht werden. Die Stoffsysteme und die dazugehörigen rheologischen Eigenschaften sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Rheologisch zu unterscheidende Stoffsysteme, die dazugehörigen Gesetzmäßigkeiten und die möglichen rheologischen Messmethoden.^[107]

	Flüssigkeiten		Festkörper
Rheologisches Verhalten	(ideal-) viskos	viskoelastisch	(ideal-) elastisch
Gesetz	Newton	Maxwell / Kelvin / Voigt	Hooke
Messmethoden	Fließ- /Viskositätskurve	Kriechtest, Relaxationstest, Oszillationstest	

Reale Stoffe besitzen sowohl einen viskosen als auch einen elastischen Anteil und verhalten sich dadurch viskoelastisch. Zur Charakterisierung der leitfähigen Silicone wurde als Messsystem ein Kegel-Platte-System (Abbildung 31) verwendet.^[107]

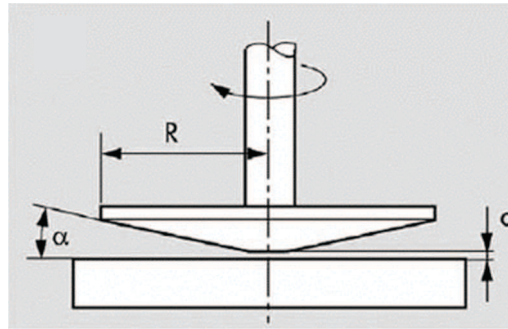


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Kegel-Platte-Messsystems. Platte ist fest und der Kegel mit Radius R rotiert oder oszilliert. Kegel und Platte haben einen definierten Abstand a .^[107]

Die untere Platte ist stationär und der darüber liegende Kegel rotiert bzw. oszilliert. Die Probe befindet sich zwischen den Platten im Spalt mit Abstand a . Durch die Bewegungskraft F , mit der der Kegel bewegt wird, entsteht eine Schubspannung τ .

$$\tau = \frac{F}{a} \quad [Pa] \quad (10)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird durch die Geschwindigkeit v und den Plattenabstand a berechnet,

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{a} = \frac{R \cdot \omega}{a} \quad \left[\frac{1}{s}\right] \quad (11)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Platte ist. In Rotation ist die Geschwindigkeit abhängig vom Radius und Winkel des Kegels, weshalb die Scherrate bei Kegel/Platte-Systemen im Messspalt einen konstanten Wert annimmt.^[108]

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ entspricht einer zeitabhängigen Deformationsrate.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \left[\frac{1}{s}\right] \quad (12)$$

Somit ist auch die Scherdeformation γ vom Radius der Platte abhängig.

Der Quotient aus Schubspannung τ und Deformation γ wird als Schubmodul G definiert und beschreibt die Materialfestigkeit.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad [Pa] \quad (13)$$

Diese Definition des Schubmoduls G ist nur für ein ideal-elastisches System gültig und wird durch das Hooke-Modell beschrieben. Für ideal-viskose Systeme gilt das Gesetz von Newton, das besagt, dass die Schubspannung proportional zur Scherbelastung ist.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [Pa \cdot s] \quad (14)$$

Die Scherviskosität der Formulierungen wird mittels Rotationsversuchen bestimmt. Dabei wird die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ gemessen. Mögliche Viskositätskurven sind in Abbildung 32 dargestellt.

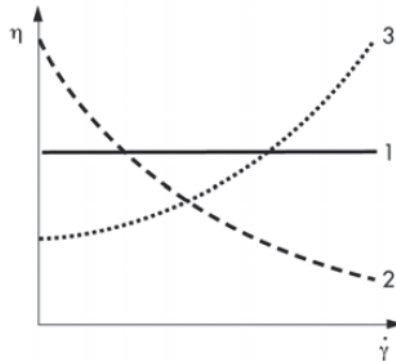


Abbildung 32: Viskositätskurven von ideal-viskosen (1), scherverdünnenden (2) und scherverdickenden Substanzen (3).^[107]

Für ideal-viskose Systeme ist die Scherviskosität in Abhängigkeit der Scherrate konstant. Scherverdickenden Substanzen hingegen führen bei Erhöhung der Scherrate zum Anstieg der Scherviskosität. Bei scherverdünnenden Substanzen nimmt die Scherviskosität bei höherer Scherbelastung ab. Scherverdickendes Verhalten tritt bei konzentrierten Polymeren oder Dispersionen auf, wenn Partikel durch hohe Belastung verkanten und dadurch den Fließwiderstand erhöhen. Scherverdünnende Substanzen bestehen aus Partikeln, welche bei Belastung entweder ausgerichtet werden oder sich in kleinere Partikel zerlegen.^[109]

Rotationsmessungen können außerdem das zeitabhängige Fließverhalten (Abbildung 33) von Substanzen verdeutlichen.

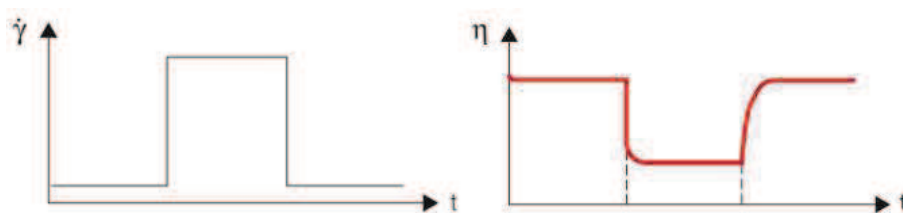


Abbildung 33: Messvorschrift (links) und Messergebnis (rechts) zur Bestimmung des zeitabhängigen Fließverhaltens.^[110]

Die Probe wird im ersten Messabschnitt bei niedriger Scherrate belastet. Im zweiten Abschnitt erfolgt die Strukturzerstörung bei hohen Scherraten und im dritten Abschnitt wird die Struktur erholung bei niedriger Scherrate aufgenommen. Wenn die Scherviskosität bei hoher Belastung der Struktur abnimmt und nach der Belastungsphase wieder zunimmt, spricht man von Thixotropie.^[111] Zur Charakterisierung der Substanzen kann der Unterschied der Scherviskosität von Ruhe- und Belastungsphase, die Zeit bis zum vollständigen Strukturaufbau oder der prozentuale Strukturaufbau nach einer bestimmten Zeit bestimmt werden.

Um die Struktur in Ruhe genauer zu betrachten, wird der Test als Oszillation-Rotation-Oszillation (ORO)-Test durchgeführt. Die Substanz wird zuerst bei sehr niedriger Deformation in Oszillation belastet. Anschließend erfolgt die Strukturzerstörung bei hoher Scherrate in Rotation, gefolgt von einer Oszillations-Phase bei derselben niedriger Deformation wie zu Beginn des Tests, damit der Strukturaufbau im Vergleich zum Ruhestuktur beobachtet werden kann. Dieser Test liefert mittels Speicher- und Verlustmodul zusätzlich Informationen über den viskosen und elastischen Strukturaufbau.

Die viskosen und elastischen Anteile der Silicon-Formulierungen werden mittels SAOS (Small-Amplitude Oscillatory Shear) -Versuchen untersucht. Vorteil der Messung unter SAOS-Bedingungen ist, dass die Probe nur schwach mechanisch belastet wird und somit die Eigenschaften der Ruhestuktur bestimmt werden. Die Materialien können entweder unter gesteuerter Deformation oder gesteuerter Schubspannung belastet werden. Bei vorgegebener Deformation erfolgt die Bewegung mit einer sinusförmigen Deformationsfunktion.

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t \quad (15)$$

Daraus ergibt sich für die Funktion der Schubspannung, unter der Voraussetzung hinreichend kleiner Amplituden, d.h. bei linear-viskoelastisches Verhalten, eine phasenverschobene Sinusfunktion mit der Verschiebung δ [°].

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (16)$$

Die Funktionen der Deformation und der Schubspannung mit der Phasenverschiebung δ [°] sind in Abbildung 34 dargestellt.

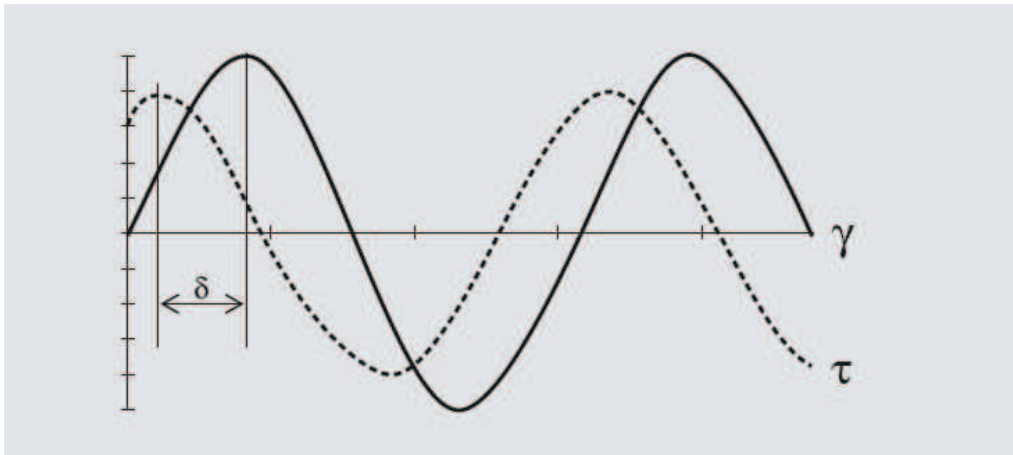


Abbildung 34: Vorgegebene Scherdeformationsfunktion (durchgezogene Linie) und phasenverschobener resultierende Schubspannungsfunktion (gestrichelte Linie) von viskoelastischen Substanzen.^[109]

Der komplexe Schubmodul G^* bei Oszillationstests ist analog dem Schubmodul G bei Rotationstests.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad [Pa] \quad (17)$$

Der komplexe Schubmodul G^* beschreibt das gesamte viskoelastische Verhalten der Substanz. Durch Vektorzerlegung des Schubmoduls G^* (Abbildung 35) und der Phasenverschiebung kann der Speichermodul (G') als Realteil und der Verlustmodul (G'') als Imaginärteil bestimmt werden. Der Speichermodul G' steht für die im System gespeicherte Deformationsenergie (Gleichung 10), also für den elastischen Anteil der Struktur, wohingegen der G'' (Gleichung 11) für die viskos dissipierte Energie und somit für den viskosen Anteil steht.

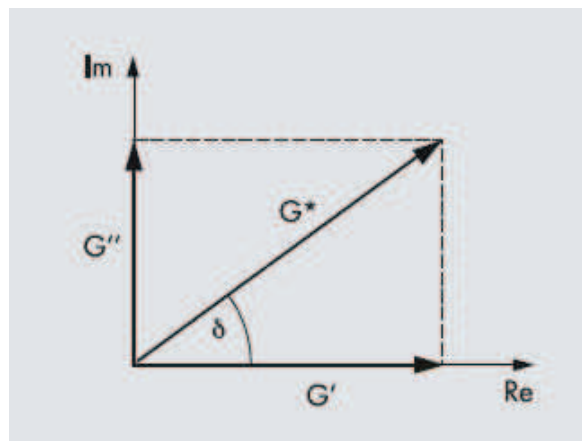


Abbildung 35: Vektordiagramm des komplexen Schubmoduls G^* , welcher durch Vektorzerlegung mit der Phasenverschiebung δ in den Speichermoduls G' und den Verlustmodul G'' zerlegt werden kann.

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta \quad [Pa] \quad (18)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin \delta \quad [Pa] \quad (19)$$

Aus dem Speicher- und Verlustmodul kann der Verlustfaktor $\tan \delta$ berechnet werden.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [Pa] \quad (20)$$

Bei $\tan \delta = 1$ entspricht der G' gleich G'' und somit sind der viskose und elastische Energieanteil gleich groß. Ist $\tan \delta$ unabhängig von der Kreisfrequenz entspricht diese Konzentration nach *Winter*^[112] und *Chambon*^[113] der rheologische Perkolationsgrenze bzw. dem Gelpunkt dieser Formulierung. In Tabelle 7 ist der Übergang vom viskosen zum elastischen Verhalten aufgelistet.^[109]

Tabelle 7: Speicher- und Verlustmodulbereiche und $\tan \delta$ für bestimmte Materialverhalten.^[107]

Rheologisches Verhalten	Speicher- und Verlustmodul	$\tan \delta$
ideal-viskoses Verhalten	$G'' \gg G'$	∞
viskoelastische Flüssigkeit	$G'' > G'$	>1
Sol-Gel-Übergang	$G'' = G'$	1
viskoelastischer Festkörper	$G' > G''$	<1
ideal-elastisches Verhalten	$G'' = 0$	0

Mit Hilfe der SAOS-Versuche können Speicher- und Verlustmodul bestimmt werden und daraus das Verhalten der Substanz in Ruhe abgeleitet werden. Dies ist wesentlich zur Bestimmung der Gelfestigkeit und Stabilität der Materialien. Mit Rotationstests werden die Scherviskosität und das thixotrope Verhalten untersucht. Beide Merkmale sind wichtige Parameter, um die Material-Eigenschaften bei der Verarbeitung beurteilen zu können.

3.5.2.1 Viskositäts-Messprofil

Die rheologischen Messungen der Viskosität wurden an einem luftgelagertem Rheometer MCR 302 der Firma Anton Paar bei 25 °C durchgeführt. Es wurde ein Kegel-Platte System mit einem 25 mm Kegel der einen Winkel von 2° besitzt, verwendet. Für identische Scherraten im Spalt muss bei dieser Geometrie ein Spaltmaß von 105 µm gesetzt werden. Das überschüssige Material wurde bei einem Spalt-Abstand von 115 µm mit einem Spatel entfernt, auch bekannt als trimmen der Probe. Anschließend wird der Kegel auf 105 µm Spaltabstand gefahren, damit der komplette Spalt gefüllt ist. Vor jeder Messung wird eine sog. "Vor-Scherung" durchgeführt bei der die Scherhistorie durch die Probenvorbereitung, die Auftragung und das Trimmen gelöscht wird. Die Vor-Scherung erfolgt für 60 s bei Scherrate 10 s⁻¹ gefolgt von einer Ruhezeit von 300s. Die Scherviskosität wird mittels eines Stufenprofils bestimmt, bei dem die Probe mit konstanter Scherrate von 1 s⁻¹, 10 s⁻¹ und 100 s⁻¹ für jeweils 100 s geschert wird. Alle 10 s wird ein Messwert aufgezeichnet, wodurch sich 10 Messpunkte pro Scherrate ergeben und der Mittelwert die Scherviskosität bei jeweiliger Scherrate ergibt.

3.5.2.2 Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS)-Test

Mit Hilfe des SAOS-Tests können Speicher- und Verlustmodul sowie Fließgrenze bestimmt werden. Dabei wird die Struktur der Probe durch immer höhere Deformationen bei konstanter Kreisfrequenz in Oszillation belastet. Die Messergebnisse der leitfähigen Silicon-Formulierungen werden durch Auftragung des Speicher- bzw. Verlustmoduls gegen die Scherdeformation als SAOS-Test dargestellt. Die Fließgrenze $G' = G''$ wird durch Auftragung des Speicher- bzw. Verlustmoduls gegen die Schubspannung erhalten. Der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul beschreibt den Übergang vom Feststoff zur Flüssigkeit. Die dazugehörige Schubspannung ist eine mögliche Definition der Fließgrenze. Aus dem SAOS-Test kann ferner die Grenze des linear viskoelastischen (LVE)-Bereichs und der Plateauwert des Speichermoduls im LVE-Bereich abgelesen werden. Die Grenze des LVE-Bereichs ist definiert als die Deformation, bei der der Speichermodul um mehr als 5 % vom Plateauwert im LVE-Bereich abweicht. Mit Verlassen des LVE-Bereichs beginnen die ersten schwachen Bindungen in der Gelstruktur zu brechen und der elastische Anteil der Gelstruktur sinkt. Die Abnahme von G' und G'' mit zunehmender Deformation wird Payne-Effekt genannt. Die Schubspannung wird aus Gleichung 12 mithilfe der Scherdeformation berechnet.

3.5.2.3 Oszillation/Rotation/Oszillation (ORO)-Test

Dieser Test reiht drei verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Einstellungen aneinander, um dadurch den Strukturabbau und -aufbau messen zu können. Der erste Abschnitt erfolgt in Oszillation mit konstanter Deformation und Frequenz im LVE-Bereich, wodurch der Speicher- bzw. Verlustmodul der Ruhestuktur aufgezeichnet wird. Im zweiten Abschnitt wird die Struktur durch starke Scherung in Rotation abgebaut. Diese hohe Scherbelastung ist in Oszillation nicht umsetzbar. Im dritten Abschnitt wird die Struktur-Relaxation in Oszillation mit denselben Einstellungen, wie im ersten Abschnitt beobachtet.

Die Ruhestuktur wird im ersten Abschnitt bei konstanter Deformation und Kreisfrequenz gemessen ($\gamma = 0,1 \%$, $\omega = 10 \text{ Hz}$). Anschließend folgt die Belastungsphase von 0,5 s mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. Im dritten Abschnitt werden 300 Messpunkte innerhalb von 20 Minuten mit denselben Parameter wie im ersten gemessen um den Strukturaufbau zu beobachten.

3.5.3 Mikroskopie

3.5.3.1 Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Mikroskopie-Aufnahmen wurden in der Zentralabteilung Wacker Corporate Analytics in Burghausen aufgenommen und in Zusammenarbeit interpretiert. Silicone-Dünnschnitte wurden mittels Kryo-Mikrotom am **Leica** EM FC6 erstellt und anschließend am TEM oder LM untersucht. Folgende Geräte wurden für die Mikroskopie-Aufnahmen verwendet.:

- LM: **Leica** CTR MIC
- TEM: **Zeiss** Libra® 120
- REM: **Fei** Quanta 200 FEG und **Thermo Fisher™** Apreo SEM

3.5.3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Bestimmung der CNT-Mikrostruktur und die Oberfläche von CNT-Silicon-Proben wurden mittels Rasterkraftmikroskopie an einem Asylum Research MFP-3D von Oxford Instruments durchgeführt.^[114]

Rasterkraftmikroskope werden in der Oberflächenanalytik zur mechanischen Abtastung und Messung der Kräfte mit atomarer Auflösung eingesetzt. Das Scannen, auch als Abtasten der Probe bezeichnet, wird mittels eines Hebelarms, dem sog. *Cantilever*, durchgeführt. Der Cantilever besitzt an der Spitze eine Nadel (engl. tip), welche durch ihren Durchmesser die Auflösung der Probenoberfläche bestimmt. Während des Scannens verbiegt sich der Cantilever positionsabhängig aufgrund der Kräfte zwischen Spitze und Probe unterschiedlich weit.

Eine Reihe verschiedenster Kräfte können zwischen Probenoberfläche und Cantilever-Spitze auftreten, die durch Probenabstand, die Umgebung und die verwendeten Materialien bestimmt sind. Zum einen können elektrostatische Kräfte auftreten, die sog. Coulomb-Kraft, welche ein anziehen oder abstoßen des Cantilevers hervorruft. Bei starken Wechselwirkungen kann eine Messung unmöglich werden. Bei Messungen an Luft können Kapillarkräfte, aufgrund von Feuchtigkeits-Kondensation aus der Luft, auftreten. Dabei tritt die Spitze des Cantilevers zu allererst mit Wasser in Kontakt und bei weiterer Annäherung mit der Probenoberfläche. Durch den ausgebildeten Wassermeniskus kann die Topographie-Messung beeinflusst werden. Bei weiterer Annäherung an die Probe bis zu einem Abstand von wenigen Nanometern treten VdW-Kräfte^[115] auf, die zu den attraktiven Kräften zählen. Diese lassen sich je nach Wechselwirkungen in drei verschiedene Kräfte aufteilen:

- Keesom-Kraft für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen,
- Debye-Kraft für Dipolinduzierte Wechselwirkungen
- London-Kraft für Dispersionswechselwirkungen.

Keesom- und Debye-Kräfte entstehen durch polare Proben, wohingegen London-Kräfte auch zwischen neutralen Atomen wirken. Nähert sich der Cantilever auf wenige Ångström der Probenoberfläche an, werden starke repulsive Kräfte auf atomarer Ebene erzeugt. Diese Kräfte wirken aufgrund der Atomabstoßung, da Atomhüllen nicht überlappen können. Dies wird durch das Pauli-Prinzip beschrieben, das besagt, zwei Elektronen können nicht denselben quantenmechanischen Zustand besitzen.^[116] Eine weitere repulsive Kraft wirkt durch die Coulomb-Abstoßung der Atomkerne.

Zusammenfassend lassen sich die wirkenden Kräfte in der Rasterkraftmikroskopie mit dem Lennard-Jones-Potential beschreiben.^[117] Dabei werden die Wechselwirkungen von ungeladen und nicht chemisch gebundenen Atomen betrachtet. Die anziehenden Kräfte bei größerem Abstand werden durch die Van -der-Waals-Kraft beschrieben:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (21)$$

wobei C die stoffspezifische Konstante der Moleküle ist und r für den Abstand der Teilchen steht. Der zweite Anteil des Lennard-Jones Potentials ist durch die abstoßenden Kräfte der Elektronenhüllen bei kleineren Abständen gegeben.

$$V(r) = \frac{C_n}{r^n} \quad (22)$$

Daraus ergibt sich für das Lennard-Jones-Potential^[118]:

$$V_{LJ}(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{C_n}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}, \quad (23)$$

wobei σ der Abstand bei Potentialenergie 0 ist.

Die Kraft, die auf den Cantilever im Vakuum bei Wechselwirkung mit ungeladenen Proben wirkt, ergibt sich aus dem Lennard-Jones-Potential:

$$F = -\nabla V_{LJ} \quad (24)$$

und ist somit eine Näherung der Kraft-Abstands-Kurve der AFM-Messungen.^[119]

Der Cantilever ist über eine Feder befestigt, wodurch er sich der Probenoberfläche anpassen kann. Zur Detektion des Auslenkung des Cantilevers wird ein Laserstrahl auf den Cantilever gerichtet und die Reflexion mittels Photodiode detektiert (Abbildung 36).

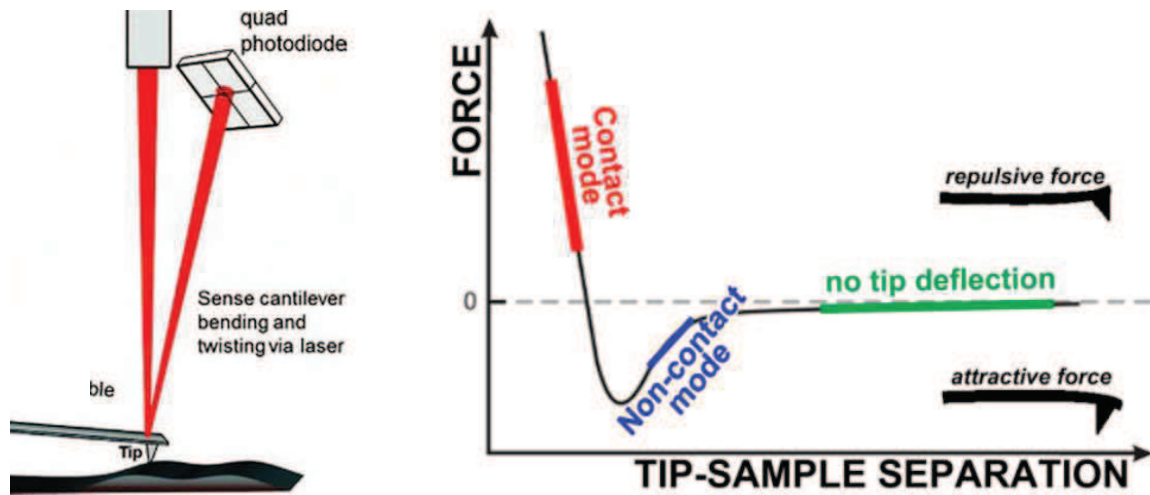


Abbildung 36: Links: Detektion der Cantilever-Auslenkung mittels Laser und Photodiode^[120] und rechts: Kraft-Abstands-Kurve^[121] der Wechselwirkung zwischen Nadel und Probe.

Die Kraft-Abstands-Kurve in Abbildung 36 zeigt bei großem Abstand der Spitze zur Probe keine Kraft. Nähert man sich der Probe an, wird die Spitze ab einem gewissen Abstand angezogen und die Probe wird bei dieser konstanten Kraft im „*non-contact mode*“ gemessen. Verringert man den Abstand weiter, wird aus einer anziehenden Kraft eine abstoßende und bei weiterer Annäherung berührt man die Probe und die Kraft steigt linear an. In diesem Bereich wird im „*contact mode*“ gemessen. Im Kraft-Bereich zwischen *non-contact* und *contact mode* kann im intermittierenden Modus, dem sog. „*tapping mode*“TM gemessen werden. Dabei schwingt der Cantilever mit einer bestimmten Frequenz im Bereich der Cantilever-Frequenz auf und ab. Die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche ergeben eine Veränderung der Schwingungsamplitude und der Phase (Unterschied zwischen Anregung und Schwingung).^[122] AFM-Messungen erzielen eine Auflösung der Probenoberfläche ab 0,1 nm und können somit im atomaren Bereich auflösen, weshalb Rasterkraftmikroskope die höchste Auflösung aller mikroskopischen Methoden besitzen. Für diese Arbeit werden Scanbereiche von bis zu $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ bei einer Bildauflösung von 512×512 Bildpunkten untersucht. Die Messdauer pro Bild beträgt je nach Scanbereich und Scanfrequenz (Scanbereich $> 10\ \mu\text{m}$: 0,5 Hz; Scanbereich $< 10\ \mu\text{m}$: 1 Hz) 15 bis 45 Minuten.

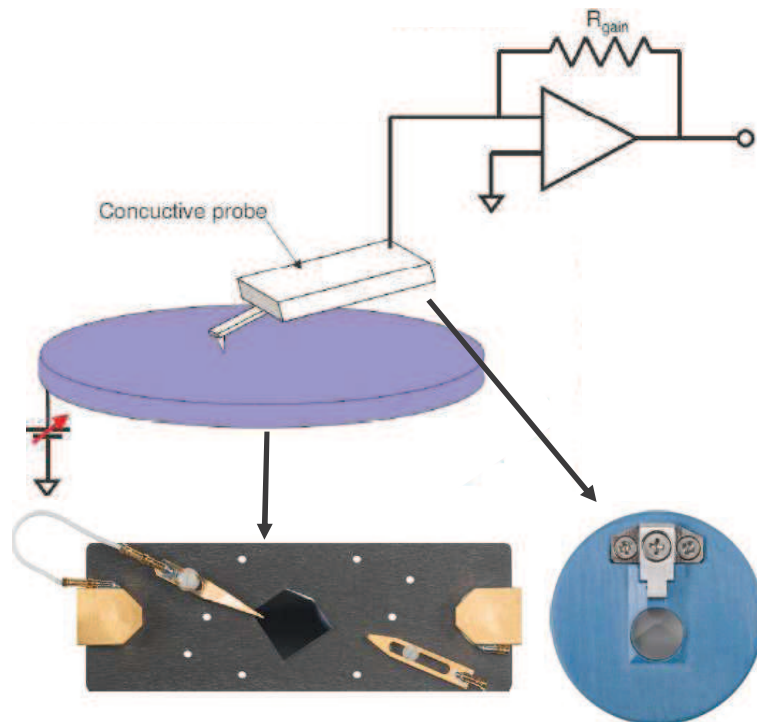


Abbildung 37: Schema des C-AFM: geschlossener Stromkreis von leitfähigem Cantilever über Transimpedanzverstärker bis zum leitfähigen Träger. Unterhalb des Schemas: ORCA-Modul: Proben Träger mit Gold-Nadel kontaktiert und rechts: Cantilever-Halter, der mit dem Proben-Halter über den Gold-Kontakt verbunden wird.^[123]

Widerstands-Messungen an Oberflächen halbleitender Proben werden mittels Rastersondenmikroskopie und AFM durch Zusatzmodule gemessen. Diese Messungen können mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden: *Tunneling-AFM* (TUNA), *Scanning spreading resistance microscopy* (SSRM) und *Conductive-AFM* (C-AFM).^[124] Das verwendete AFM-Gerät wurde mit dem Zusatzmodul *Optimized Resistance Conductance Amplifier* (ORCA) ausgestattet um zusätzliche Informationen über die Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu erhalten. Es können C-AFM-Aufnahmen erstellt werden und zusätzlich zum Höhen- und Phasenbild eine weitere Oberflächeninformation liefern.

Als leitfähiger Träger wurden Bruchstücke von Silizium-Wafern verwendet. Diese wurden mit Ethanol gereinigt und entweder mit CNT in Aceton/Propylencarbonat (70/30) oder mit einer CNT-Silicon-Formulierung beschichtet. Die CNT-Silicon-Formulierung wurde mit Vernetzer und Katalysator gemischt, mit Toluol verdünnt (0,1 g/ml) und mittels KLM Spin Coater SCC-200 (3 Sekunden anfahren auf 150 rpm und weitere 3 Sekunden rotieren) als dünne Silicon-Beschichtung aufgetragen. Die Lösungsmittelrückstände verdampften bei Raumtemperatur ohne Blasenbildung und innerhalb 1 Stunde vernetzte die dünne Silicon-Schicht vollständig.

Alle Proben wurden im *tapping mode*TM gemessen, da die CNT im contact mode an der Spitze anhaften und mitgezogen werden und im *non-contact mode* kein Stromfluss mittels C-AFM gemessen werden kann.

Für die Messungen wurden spezielle leitfähige Cantilever verwendet.

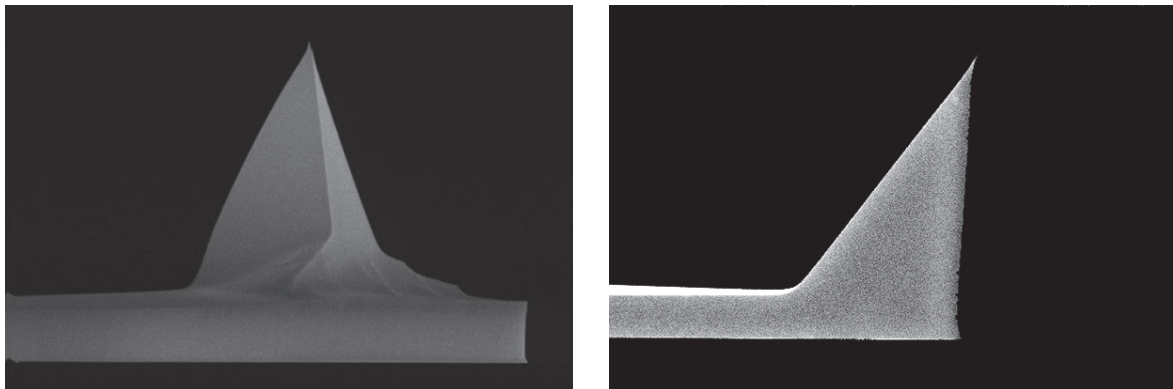


Abbildung 38: Verwendete Cantilever von Bruker Nano Inc.

Links: radialer Cantilever SCM-PIT-V2 mit Pt/Ir-Beschichtung ($f = 75 \text{ kHz}$, $k = 3 \text{ N/m}$, $l = 225 \text{ }\mu\text{m}$) und rechts: tetraedrischer Cantilever OSCM-PT-R3 mit Ti/Pt-Beschichtung ($f = 70 \text{ kHz}$, $k = 2 \text{ N/m}$, $l = 240 \text{ }\mu\text{m}$).

Um eine Abbildung der Stromstärke zu erzeugen wird eine Spannung von 2 Volt (U_0) und eine Offset Spannung von $-70,8 \text{ mV}$ angelegt. Die Spannung (U) die an der Probe anliegt, wird mittels Ohm'schen Gesetz, wie folgt beschrieben:

$$\frac{U}{R_{gain}} = \frac{U_0}{R_{Probe}} \quad (25)$$

$$U = R_{gain} \left(\frac{U_0}{R_{Probe}} \right), \quad (26)$$

wobei R_{gain} den Verstärkerwiderstand bezeichnet und

$$\left(\frac{U_0}{R_{Probe}} \right) = I \quad (27)$$

der gemessenen Stromstärke entspricht. Daraus ergibt sich folgende Berechnung der Stromstärke I :

$$I = \frac{U}{R_{gain}} \quad (28)$$

Mit diesem Modul können Stromstärken von 1 pA bis 20 nA gemessen werden.

3.5.4 Fraunhofer Beugung zur Bestimmung von Partikelgrößen

Zur Bestimmung der Partikelgrößen in Lösung wurde die Laserbeugung am Helos/BF der Firma Sympatec GmbH gemessen. Die Wechselwirkung des Lichts mit Partikeln beugt das Laserlicht in Abhängigkeit der Partikelgröße. Mathematisch wird die Partikelgröße mit der Fraunhofer- oder Mie-Theorie beschrieben. Dabei betrachte die Fraunhofer-Theorie ausschließlich die Beugung des Laserlichts und beschreibt keine Polarisation. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Partikel Licht-undurchlässig sind. Zur Bestimmung der Partikelgröße wird somit kein Brechungsindex benötigt, wodurch diese Methode auch zur Bestimmung von Mischungen unterschiedlicher Partikel und Partikelformen verwendet werden kann. Die Mie-Theorie hingegen benötigt zur Berechnung der Partikelgröße den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizienten, was bei Mischung schwierig zu bestimmen ist. Die Mie-Streuung bezieht zusätzlich zur Beugung auch die Reflexion; Brechung und Absorption in die Berechnung der Partikelgröße mit ein. Ist der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient nicht bekannt, wird die Fraunhofer-Theorie zur Partikelgrößenanalyse verwendet. Nach dem Babinet'schem Theorem^[125] sind die Beugungsbilder zweier zueinander komplementärer Strukturen gleich. Zwei Strukturen sind komplementär, wenn das Beugungsobjekt 1 gerade dort Öffnungen hat, wo das Beugungsobjekt 2 verdeckt ist und umgekehrt. Das Beugungsbild einer Kreisscheibe unterscheidet sich nicht von dem eines Loches mit der Größe des Kreises. D.h. die Beugung an einem kugelförmigen Partikel entspricht der Beugung an einem Spalt mit Abstand gleich dem Partikeldurchmesser. Die Berechnung der Partikelgröße beruht somit auf der Laser-Beugung am Spalt und des gemessenen Beugungsbildes (Abbildung 39).

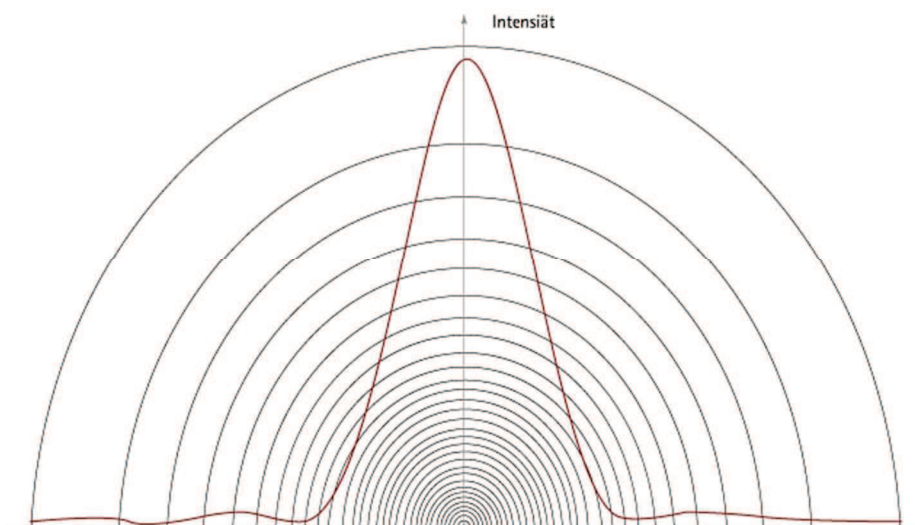


Abbildung 39: Intensitätsverteilung der Beugung an einem kleinen Partikel.
^[126]

Die Feldverteilung ergibt sich in der Fraunhofer-Näherung aus der Fouriertransformation der Transmissionsfunktion des beugenden Objektes, die Intensität ist proportional zum Quadrat der Feldstärke:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} b \sin \theta \right)}{\left(\frac{\pi}{\lambda} b \sin \theta \right)^2} \quad (29)$$

wobei b für den Spaltabstand bzw. den Partikeldurchmesser und λ für die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts steht.^[127] Die Beugungsminima werden wie folgt berechnet:

$$I(\theta) = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\pi}{\lambda} b \sin \theta_n = n\pi \quad (31)$$

$$\sin \theta_n = \frac{n \cdot \lambda}{b} \quad (32)$$

n bezeichnet die Ordnungszahl des Beugungswinkels; $n \in (1; 2; 3; \dots)$.

Anhand von Formel (32) wird die Partikelgröße b berechnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ermittlung der optimalen Dispergier-Methode

4.1.1 Stand der Technik zur Herstellung leitfähiger Polymere

Zum Verstärken, Einfärben und zur Herstellung leitfähiger Polymere werden vor allem Ruße, aufgrund der guten Rohstoff-Verfügbarkeit, der hohen Reinheit und des niedrigen Preises, eingesetzt. Spezielle Leitfähigkeitsruße erzielen in Silicon Elastomeren eine gute elektrische Leitfähigkeit und ermöglichen den Einsatz für Elektroden und Sensoren.^[128-130] Um ein elektrisch leitfähiges Polymer herzustellen, wird ein hoher Rußgehalt benötigt, wodurch sich die Viskosität dramatisch erhöht.^[131] Deshalb werden zur Herstellung rußhaltiger Silicone Knetter und Walzenstühle eingesetzt.^[72, 132]

Seit einigen Jahren kommen in Kompositen vermehrt auch neuartige Kohlenstoff-Modifikationen, wie CNT und Graphene, zum Einsatz.^[133-134] Die elektrische Leitfähigkeit dieser anisotropen Füllstoffe liegt im reinen Zustand bei 10^7 S/m und erzielt somit im Vergleich zu Leitrußen (10^3 S/m) eine deutlich höhere Leitfähigkeit.^[21, 135] Der Einsatz dieser Füllstoffe im industriellen Maßstab ist derzeit noch nicht möglich, da die Dispergierung dieser Füllstoffe wesentlich schwieriger ist.

Im Gegensatz zu Leitrußen ist die Dispergierung von CNT oder Graphen in Polymeren wesentlich komplexer, da bei zu hoher Scherenergie die Röhren bzw. Plättchen brechen und damit die intrinsische Leitfähigkeit sinkt.^[136] Ruß-Partikel können mittels Scherenergie maximal bis zur Aggregat-Struktur zerkleinert werden, wodurch der Leitungspfad in einem Agglomerat bestehen bleibt. CNT oder Graphene können durch hohe Scherenergie bis hin zum amorphen Kohlenstoff degeneriert werden. Die elektrische Leitfähigkeit geht dadurch verloren, weil der amorphe Kohlenstoff eine ungeordnete, nicht-kristalline Struktur aus sp^2 und sp^3 hybridisierten Kohlenstoffen besitzt.^[137] Dispergier-Maschinen, wie Knetter und Walzenstühle, sind somit zur Herstellung von Graphen- oder CNT-Kompositen weniger geeignet, weshalb Lösungsmittel zur Dispergierung verwendet wird.^[11, 77, 138-139] Die Partikel werden zunächst mittels Ultraschall im Lösungsmittel desagglomeriert, anschließend wird die Lösung ins Polymer gemischt und das Lösungsmittel entfernt.^[77] CNT und Graphene lassen sich nur in ausgewählten aprotischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel^[140-141] N-Methyl-Pyrrolidon dispergieren. Lösungsmittel sind aufgrund ihrer Toxizität, der unvollständigen Entfernbarkeit und der möglichen Schrumpfbildung im Silicon hinderlich und wenn möglich zu vermeiden.

4.1.2 Ermittlung der effektivsten Dispergier-Methode mittels spezifischer Widerstands-Messung

Zur Untersuchung der effektivsten Dispergier-Methode für leitfähige Füllstoffe in additionsvernetzenden Siliconen wurden Mischungen mittels Ultraschall-Sonotrode, SpeedMixer™ und Dissolver hergestellt. Ultraschall kann auch ohne Lösungsmittel für die Dispergierung von Partikeln in niedrigviskosen Siliconen eingesetzt werden.

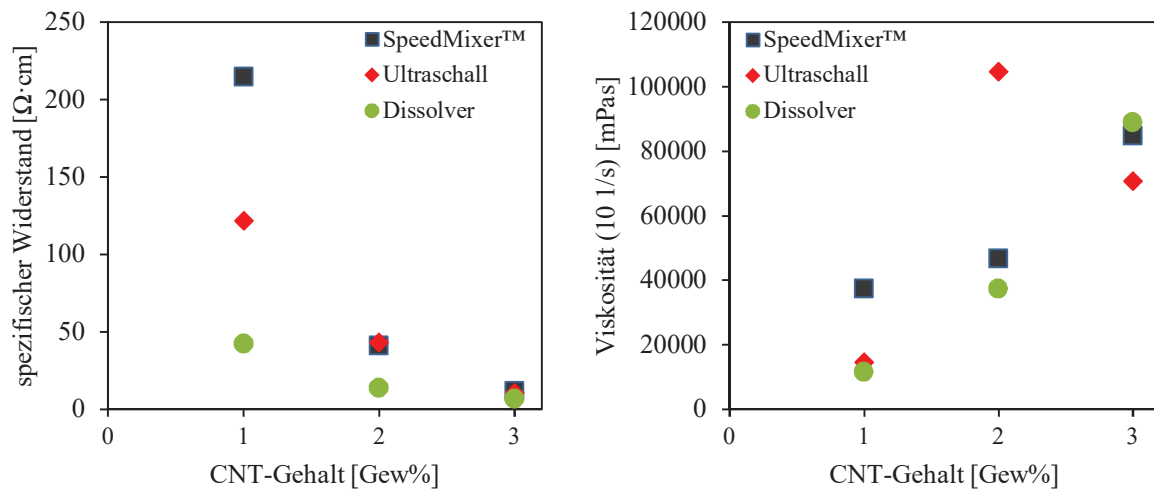


Abbildung 40: Spezifischer Widerstand (links) und Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} (rechts) von 1-3 Gew% MWCNT NC7000 der Firma Nanocyl SA. in Vinyl-Polymer 1 mittels SpeedMixer™, Ultraschall-Sonotrode und Dissolver hergestellt.

MWCNT NC7000 der Firma Nanocyl SA. können bis zu 3 Gew% in Vinyl-Polymer 1 eindispersiert werden. Höhere Konzentrationen sind mit diesen Dispergier-Methoden nicht möglich, da die hohe Verdickung der Polymer-Matrix eine optimale Durchmischung verhindert. Der spezifische Widerstand nimmt mit zunehmenden Füllstoffgehalt unabhängig von der Dispergier-Methode konstant ab (Abbildung 40). Die Dissolver-Dispergierung erzielte dabei die niedrigsten spezifischen Widerstände. Die Viskositäts-Erhöhung verläuft bei der SpeedMixer™- und Dissolver-Dispergierung konstant mit der Konzentrations-Erhöhung. Bei der Ultraschall-Dispergierung nimmt der spezifische Widerstand konstant mit der Konzentrations-Erhöhung ab, jedoch nimmt die Viskosität bei 3 Gew% nicht mehr zu. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der hohe Füllstoff-Gehalt eine starke Verdickung erzeugt und dadurch die homogene Durchmischung mittels Magnetrührer unzureichend erfolgt, wodurch wiederum die Dispergierung inhomogen abläuft. Zudem besteht die Gefahr, dass punktuell die Kavitationsenergie zu stark wird, die Röhren brechen und dadurch der Widerstand zunimmt.^[142] Im allgemeinen ergibt sich bei Konzentrations-Erhöhung eine Abnahme des spezifischen

Widerstands und einen Viskositäts-Anstieg, ausgenommen der Ultraschall-Dispergierung bei 2 Gew%.

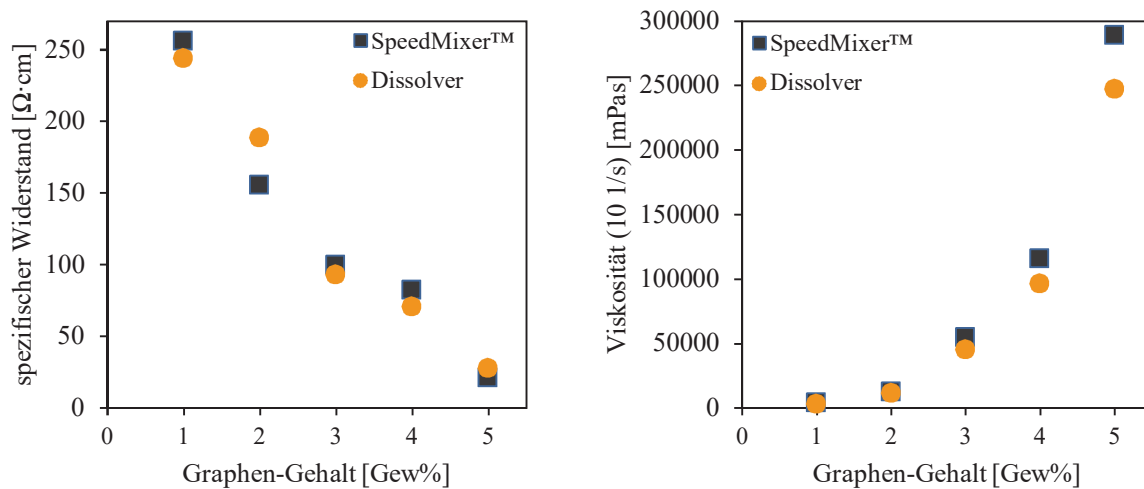


Abbildung 41: Spezifischer Widerstand (links) und Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} (rechts) von 1-5 Gew% mehrlagigem Graphen der Firma GK Kropfmühl in Vinyl-Polymer 1 mittels SpeedMixer™ oder Dissolver dispergiert.

Ähnlich wie bei CNT-Formulierungen nimmt der spezifische Widerstand mit steigendem Graphen-Gehalt ab und die Viskosität zu. Die Graphen-Dispergierung erzielt unabhängig von der Dispergier-Methode ähnliche Werte für den spezifische Widerstand und die Viskosität. Die Viskosität erzielt bei höherer Graphen-Konzentration mittels Dissolver niedrigere Werte im Gegensatz zur SpeedMixer™-Dispergierung. Dies lässt darauf schließen, dass sowohl der Dissolver als auch der SpeedMixer™ eine ähnliche Dispergier-Wirkung auf die Graphen-Partikel im Silicon haben.

4.1.3 Einordnung der elektrisch leitfähigen Partikel anhand des spezifischen Widerstands und der Viskosität

Widerstands-Bestimmungen an leitfähigen Silicon-Formulierungen werden zur Einstufung der leitfähigen Partikel, zur Beurteilung des leitfähigen Netzwerks im Silicon und zur Bewertung der Effizienz der Dispergierung eingesetzt. Anhand des niedrigsten spezifischen Widerstands und der niedrigsten Viskosität wurde der Dissolver, sowohl für CNT als auch Graphen in Silicon-Polymeren als effektivste Dispergier-Methode herausgestellt. Die Partikel-Einstufung erfolgt somit anhand des spezifischen Widerstandes von Silicon-Formulierungen, welche mit dem Dissolver hergestellt wurden.

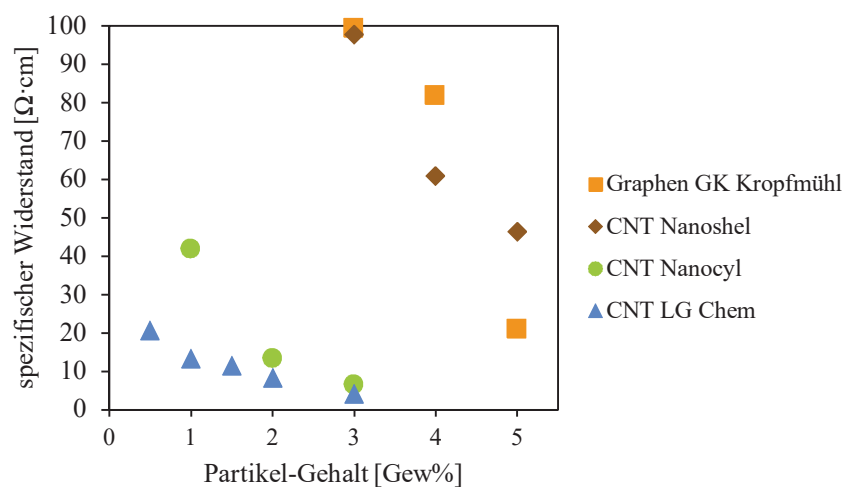


Abbildung 42: Spezifischer Widerstand von Silicon-Formulierungen mit verschiedenen leitfähigen Partikel (Graphen von GK Kropfmühl, CNT von Nanocyl und CNT von LG Chem) mittels Dissolver eindispersiert. Die Werte über 100 $\Omega \cdot \text{cm}$ wurden zur deutlicheren Darstellung nicht gezeigt.

Generell sinkt der spezifische Widerstand mit steigendem Partikel-Gehalt, da eine höhere Partikel-Dichte bei identischer Spannung eine höhere Stromstärke erzeugt und daraus ein niedrigerer Widerstand resultiert. Die spezifischen Widerstände der verschiedenen Partikel-Arten unterscheiden sich deutlich voneinander. Der niedrigste spezifische Widerstand in Abhängigkeit der Konzentration wird mit den CNT von LG Chem erzielt (Abbildung 42). Bereits 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 ergibt einen spezifischen Widerstand von 11 $\Omega \cdot \text{cm}$, was dem Widerstands-Bereich von reinem Polypyrrole entspricht.^[143] Die CNT der Firma Nanocyl besitzen bei 3 Gew% einen ähnlichen Wert wie die CNT von LG Chem, wohingegen der spezifische Widerstand bei 1 Gew% CNT deutlich größer ist. Formulierung mit mehr als 3 Gew% CNT von LG Chem oder Nanocyl konnten am Dissolver nicht mehr hergestellt werden, da eine homogene Durchmischung der Formulierung während des Prozesses durch die starke Verdickung nicht möglich war. Die CNT der Firma Nanoshel und mehrlagiges Graphen ergeben um ein Vielfaches höhere Widerstände und sind somit weniger leitfähig. Um die Partikel-

Wirkung richtig einzuordnen, muss die Viskosität der Formulierungen zur Bewertung mit einbezogen werden.

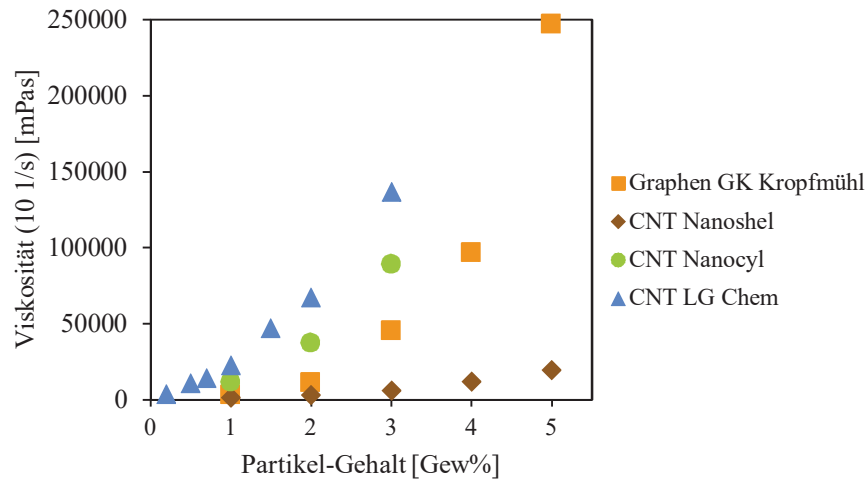


Abbildung 43: Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} von Silicon-Formulierungen mit verschiedenen leitfähigen Partikel (Graphen von GK Kropfmühl, CNT von Nanocyl und CNT von LG Chem) mittels Dissolver eindispersiert.

Die Viskosität (Abbildung 43) verläuft gegenläufig zum spezifischen Widerstand (Abbildung 42). Mit steigendem Partikel-Gehalt steigt die Viskosität an. Leitfähige CNT- oder Graphen-Formulierungen, die einen hohen spezifischen Widerstand aufweisen, besitzen eine niedrigere Viskosität als Formulierungen mit einem niedrigeren spezifischen Widerstand. Bilden die leitfähigen Partikel ein homogenes, leitfähiges Netzwerk aus, ergibt sich nicht nur ein niedrigerer Widerstand, sondern auch eine Viskositätserhöhung. Das bedeutet, dass Formulierungen mit höherem spezifischem Widerstand und gleichem Partikel-Gehalt tendenziell eine niedrigere Viskosität aufweisen. Die Viskosität der Graphen-Formulierungen passt nicht vollständig in dieses Bild, da die Partikel eine plättchenförmige Struktur besitzen und nicht wie die restlichen Proben röhrenförmig sind.

4.1.3.1 Korrelation des spezifischen Widerstands und der Partikel-Verteilung

Die untersuchten Partikel bestehen auf atomarer Ebene alle aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen und unterscheiden sich lediglich in ihrer Partikel-Struktur. Die elektrische Leitfähigkeit der Partikel ergibt sich durch die π -Elektronen der Kohlenstoffatome, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Partikel auf dem identischen Mechanismus beruht. Die Unterschiede müssen deshalb von der Partikel-Struktur und der Anordnung der Partikel im Silicon hervorgerufen werden.

4.1.3.2 Einfluss des CNT-Längen-Verhältnisses

Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, unterscheiden sich die untersuchten MWCNT in Durchmesser, Länge, Polydispersität und Reinheit. All diese Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Viskosität der Silicon Formulierungen. Mit der CVD-Methode können MWCNT mit bis zu 50 μm Länge erhalten werden.^[144] Die Länge der MWCNT ist schwer zu bestimmen, da die Röhren nicht linear, sondern gebogen und ineinander verdrillt in Agglomeraten angeordnet sind (Abbildung 44). Das Längen/Durchmesser-Verhältnis kann zudem einen Wert von 1000 annehmen, wodurch die Auflösung der beiden Größen im TEM oder REM nicht möglich ist.

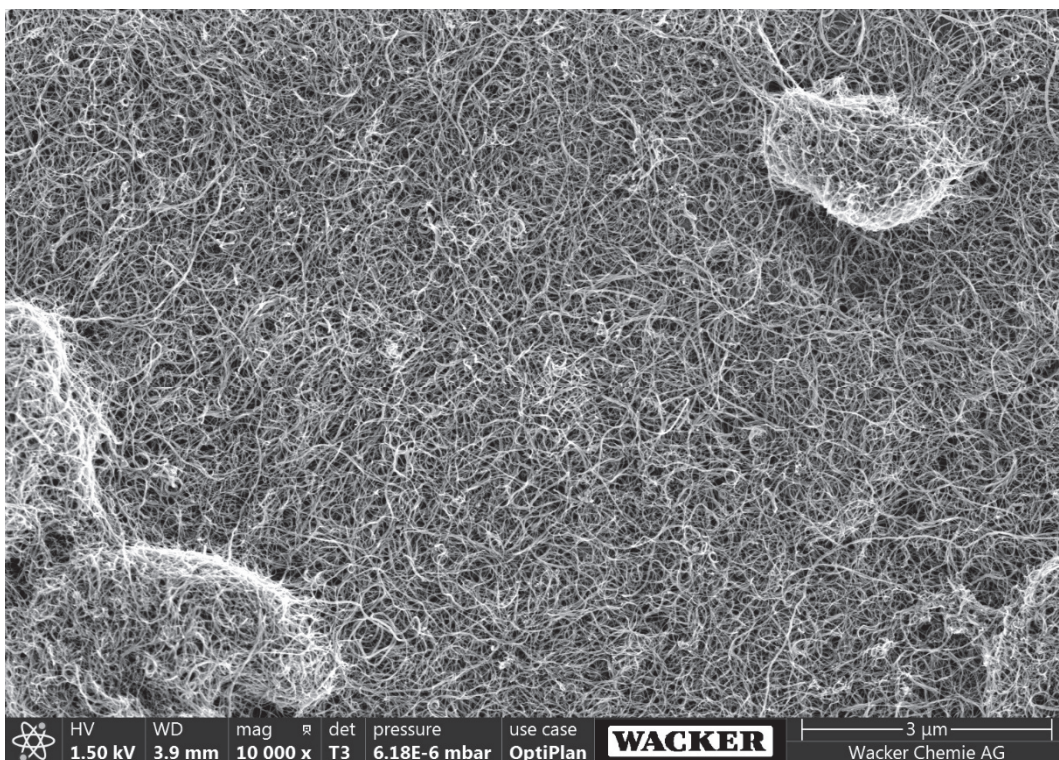


Abbildung 44: REM-Aufnahme der MWCNT der Firma LG Chem.

Der Röhren-Durchmesser ist mittels TEM bestimmbar und anhand der Aufnahmen auch eine Einschätzung der Polydispersität zu treffen. Die TEM-Aufnahmen der MWCNT in Abbildung 19 zeigen deutlich, dass die Firma LG Chem die CNT mit dem kleinsten Durchmesser und der engsten Polydispersität liefert, gefolgt von Nanocyl. Die CNT der Firma Nanoshel weichen deutlich davon ab, da diese einen wesentlich größeren Durchmesser zeigen. Der spezifische Widerstand im Silicon liegt bei den CNT der Firma LG am niedrigsten, dicht gefolgt von Nanocyl, wohingegen Nanoshel um ein Vielfaches darüber liegt. Daraus lässt sich schließen, dass dünnere und längere Röhren, d.h. Röhren mit einem größeren Aspekt-Verhältnis, höhere Leitfähigkeiten erzielen können. Dieser Effekt wurde bereits häufig beschrieben und zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit von der Ausdehnung im Raum abhängt.^[145-147] Je länger die Ausdehnung einer Röhre im Raum ist, desto weniger Kontaktübergänge von Röhre zu Röhre und somit wird eine höhere Leitfähigkeit erzielt.

4.1.4 Herstellung konzentrierter CNT/Graphen-Formulierungen mittels Kneter

Eine weitere Möglichkeit agglomerierte Partikel in Polymeren homogen zu verteilen, besteht in der Herstellung eines konzentrierten Masterbatches, der anschließend mit Polymer auf die gewünschte Konzentration verdünnt wird.^[148-149] Die Herstellung des Masterbatches erfolgt an Dispergier-Maschinen, die für die Verarbeitung und Durchmischung von hochviskosen Polymeren ausgelegt sind. Die Durchmischung erfolgt u.a. mittels Kneter und Walzenstühle. Durch den hohen Partikel-Gehalt während der Dispergierung im Kneter ergibt sich eine deutlich höhere Viskosität und dadurch eine höhere Scherenergie.

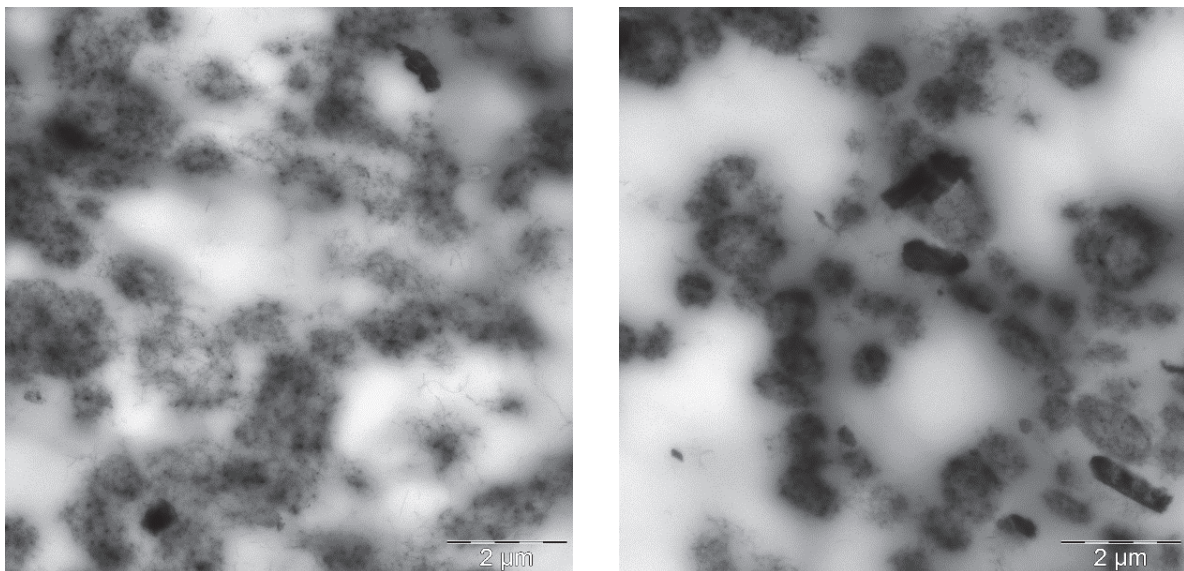


Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Vulkanisaten mit 10 Gew% MWCNT der Firma Nanocyl in Vinyl-Polymer 1; links hergestellt am SM, rechts Masterbatch-Methode am Kneter mit anschließender Rückverdünnung.

Abbildung 45 zeigt TEM-Aufnahmen von Silicon-Dünnschnitten mit jeweils 10 Gew% MWCNT. Dazu wurden die CNT einmal am SpeedMixer® eindispergiert und das andere Mal wurde ein Masterbatch von 16 Gew% CNT am Kneter hergestellt, welcher anschließend mit Polymer auf den Zielwert von 10 Gew% CNT verdünnt wurde. Die CNT-Dispergierung am SpeedMixer® zeigt deutlich die Agglomerat-Strukturen der CNT, wobei diese durch vereinzelte Röhren in den helleren Zwischenräumen miteinander verbunden sind. Dunklere Bereiche entsprechen höherer CNT-Konzentration, wohingegen hellgraue Zonen niedrigere Konzentrationen abbilden und zusätzlich sehr helle, faste weiße Bereiche ohne Füllstoff vorhanden sind. Je homogener die Partikel-Verteilung im Silicon erfolgte, desto schwächer ist Kontrast, da die Konzentrations-Unterschiede geringer sind. Ein deutlicherer Kontrast von Füllstoff und Silicon-Matrix bei TEM-Aufnahmen ist schwierig zu erzeugen, weshalb die Aufnahmen verschwommen erscheinen. Der Grund dafür ist, dass sich das Polymer und die CNT

in Bezug auf ihre Elektronendichte kaum unterscheiden und trotzdem ist bei der SM-Dispergierung, im Vergleich zur Knetter-Formulierung, ein deutlicher Unterschied zu sehen. Die CNT sind nach Knetter-Dispergierung wesentlich stärker agglomeriert und bilden deutlich kompaktere Agglomerate, folglich erscheinen sie dunkler, als die der SM-Dispergierung. Außerdem sind die Bereiche niedrigerer Konzentration anteilmäßig wesentlich größer. Durch den Knetprozess brechen die Röhren teilweise ab, lagern sich erneut zusammen und bilden dadurch feinere Strukturen, wodurch kompaktere Agglomerate entstehen und der Anteil an reinem Silicon ohne CNT ansteigt.

Der Masterbatch-Ansatz wurde auch bei der Graphen-Dispergierung verfolgt. Durch die wesentlich stärkere Verdickungswirkung des Graphen, konnte ein Masterbatch mit maximal 9 Gew% hergestellt werden. Bei höherer Konzentration konnten die Partikel nicht mehr vollständig ins Silicon endispergiert werden. Die Dispergier-Unterschiede der beiden Formulierungen sind anhand der REM-Aufnahmen am deutlichsten darzustellen (Abbildung 46).

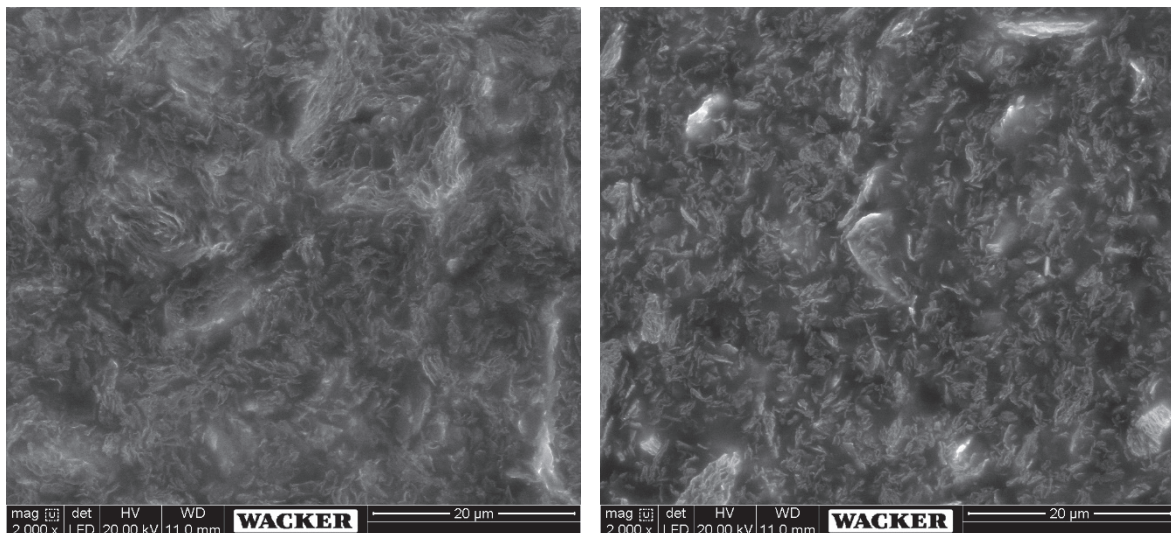


Abbildung 46: REM-Aufnahmen von Vulkanisat-Anschnitten mit 5 Gew% Graphen der Firma GK Kropfmühl; links dispergiert am SM, rechts Masterbatch-Methode am Knetter mit anschließender Rückverdünnung.

Graphen bildet mittels SM ein homogenes, zusammenhängendes Partikel-Netzwerk, wohingegen der Knetter zum Bruch der Plättchen führt und das Netzwerk unterbrochen wird. Auf den TEM-Bildern der CNT-Formulierung wurde bereits deutlich, dass ein schlechterer Kontrast eine homogenere Verteilung der Partikel ergibt. Hier zeigt sich, dass die Partikel immer noch homogen verteilt sind, jedoch durch den Bruch der Partikel das Aspekt-Verhältnis von lateraler Ausdehnung und Dicke abnimmt und somit die Perkolationschwelle ansteigt. Dadurch ergibt sich ein gröberes Netzwerk, d.h. die Bereiche ohne Partikel werden größer und erscheinen dunkler. Zusätzlich können kleinere Partikel über π - π -Wechselwirkungen agglomerieren und erneut Graphit ähnliche Strukturen bilden, was wiederum die Perkolationschwelle erhöht.

Die REM-Aufnahmen der Graphen-Formulierungen wie auch die TEM-Aufnahmen der CNT-Formulierungen zeigen die Zerkleinerung der Partikel und somit die Zerstörung des leitfähigen Netzwerks. Anhand der Mikroskopie-Aufnahmen wäre es plausibel, dass der spezifische Widerstand der Formulierungen, welche mit dem Knetter hergestellt wurden wesentlich höher ist als die der SM-Dispergierung.

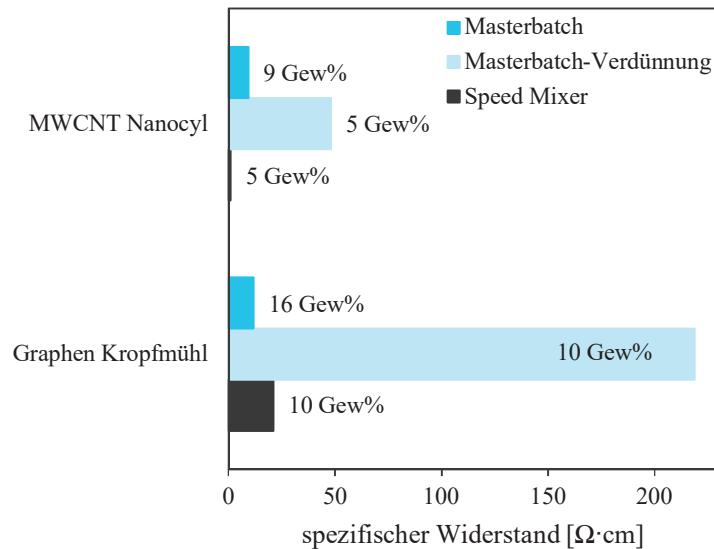


Abbildung 47: Spezifischer Widerstand der CNT/Graphen-Formulierungen am Knetter als Masterbatch hergestellt, verdünnt und im Vergleich zur SpeedMixer®-Dispergierung gesetzt.

Die gemessenen Widerstände bestätigen die Annahmen, die aus den Mikroskopie-Aufnahmen gemacht wurden. Masterbatch-Rückverdünnungen besitzen bei identischem Füllstoff-Gehalt wesentlich höhere Widerstände als die SM-Dispergierungen. Der spezifische Widerstand der MWCNT-Dispergierung am SM bei 5 Gew% ist niedriger als der des Masterbatches bei einem Füllgehalt von 9 Gew%. Das bedeutet, dass die häufig angewendete Masterbatch-Methode zur Herstellung homogener Partikel-Formulierungen im Polymer mit fragilen Partikeln am Knetter nicht zielführend ist. Die Partikel werden nicht wie gewünscht vereinzelt und homogen dispergiert, sondern werden bei diesen hohen Scherenergien am Knetter zerkleinert. Viele, kleine Partikel erzielen durch die Kontaktwiderstände zwischen den Partikeln niedrigere Leitfähigkeiten als wenige, große Partikel. Wie die Versuche am Dissolver und am SM gezeigt haben, benötigt man eine gewisse Scherenergie zur Vereinzlung der Partikel, jedoch können zu hohe Scherenergien, wie mittels Knetter zur Zerstörung führen.

4.1.5 Dispergierung mittels Electrospinning-Maschine

Die homogene Dispergierung von CNT im Silicon ohne Zerstörung der fragilen Röhren stellt eine große Herausforderung dar. Daher wurde eine alternative Dispergier-Methode erarbeitet, das auf dem Prinzip der Dehnspannung beruht.^[150] Dieser Prozess beruht auf der Spinning Methode, welche 1934 von Herrn *Formhals* zur Herstellung von Fasern entwickelt wurde.^[151] Dabei wird mittels Hochspannung ein elektrisches Feld erzeugt, welches zur Dehnung des Materials führt. Diese Methode ist heutzutage ein gängiges Verfahren zur Fertigung von Nanofasern aus Polymer, Kompositen und Keramiken mit hohem Durchsatz und unter definierten Bedingungen.^[152] Zusätzlich zur Faser-Herstellung kann das Verfahren auch zur Dispergierung von Nanopartikeln in Polymeren eingesetzt werden.^[153] Dabei spielt es eine untergeordnete Rolle welche elektrischen Eigenschaften die Partikel besitzen. Vielmehr ist die elektrische Aufladbarkeit des Polymers ausschlaggebend für den Dispergier-Erfolg. Deshalb kann die Methode sowohl für leitfähige als auch nichtleitfähige Füllstoffe angewendet werden, zum Beispiel zur homogenen Dispergierung von Kieselsäuren.^[154] Die Wirkung beruht auf der elektrischen Aufladung des Silicons und der Entstehung eines elektrischen Feldes, welches die Material-Fäden in die Länge zieht und somit eine Dehnspannung induziert. Da Siloxan am negativen Ende der Triboelektrische Reihe stehen, nimmt das Material Elektronen auf und lädt sich negativ auf.^[155] Der schematische Aufbau einer Electrospinning Apparatur ist in Abbildung 48 gezeigt.

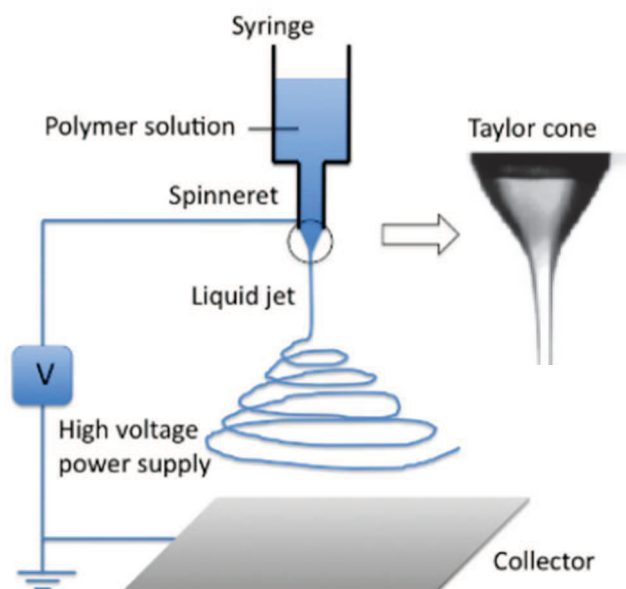


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Electrospinning Prozesses mit Vergrößerung des Taylor cones an der Reservoir-Spitze.^[156]

Die Polymer-Lösung im Vorlage-Behälter wird mit DC Hochspannung von 10-20 kV aufgeladen.^[153] Die Gegenelektrode wird geerdet und bildet gleichzeitig die Auffangplatte für das gesponnene Polymer. Die vordispersierte Polymer-Mischung wird durch die Düse gepresst und durch die Spannungspotentialdifferenz zwischen Düse und Sammelpatte bildet sich zuerst ein Taylor cone und im weiteren Verlauf ein Polymer-Faden aus. Der Faden zieht sich Richtung Gegenelektrode in die Länge und wird dabei immer dünner, bis er auf der Sammelpatte aufschlägt, entweder durch Abreißen oder als gesamter Faden, der sich bis zur Düse erstreckt.^[157] Die Electrospinning Methode kann mit einer Zentrifuge gekoppelt werden und dadurch zusätzlich Scherenergie induzieren. Die Firma NanoQuan aus Kanada besitzen entsprechende Apparaturen mit denen Füllstoffe homogen ins Silicon eingearbeitet werden können.^[158]

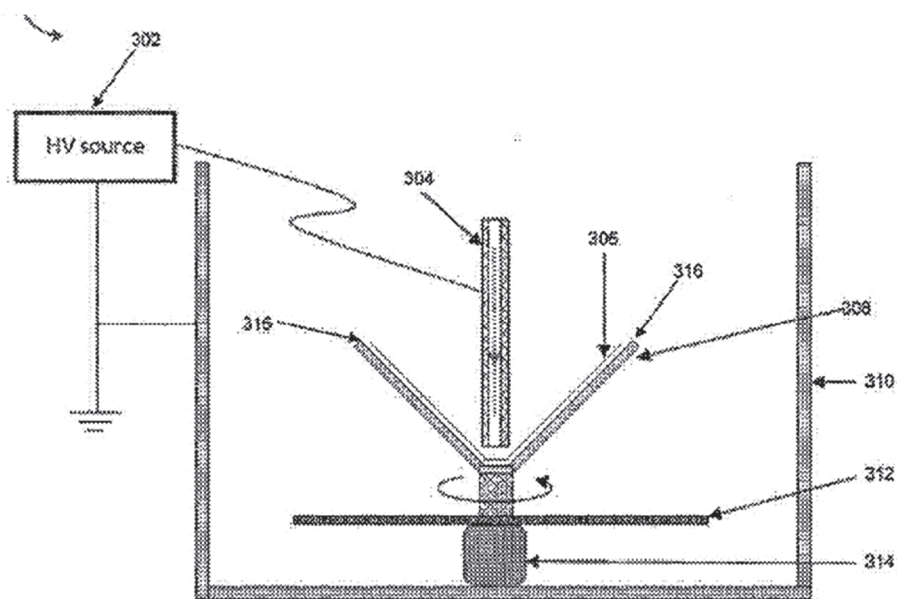


Abbildung 49: Electrospinning-Dispersier-Zentrifuge der Firma NanoQuan.
[158]

Abbildung 49 zeigt ein Beispiel für einen möglichen Aufbau einer solchen Hochspannungs-Dispersier-Zentrifuge. **304** zeigt die mit Hochspannung **302** geladenen Spritze, welche das Material auf den drehenden Trichter **316** fördert. Die möglichen Geometrien für die rotierende Einheit, welche für die Erzeugung eines dünnen Films **305** zuständig ist und die Scherenergie induziert, reichen von Scheiben, Trichter bis hin parabelförmige Strukturen.^[159] Die rotierende Einheit wird vom Motor **314** angetrieben, der wiederum von der Hochspannung mittels Isolierplatte **312** getrennt ist. Der geerdete Sammelschirm **310** befindet sich um die Rotationseinheit herum. Der Taylor cone bildet sich am Ende der rotierenden Einheit **316** aus und zieht sich Richtung Sammelschirm **310** in die Länge bis er abreißt und gegen den Sammelschirm prallt. Die homogen dispersierte CNT-Formulierung befindet sich auf dem Sammelschirm und kann als solche eingesetzt werden.

Um dieses komplexe Dispergier-Verfahren, welches Scher- und Dehnspannungskräfte zugleich anwendet, nachzustellen, wurde der Versuch mit einem einfachen Laboraufbau gewählt (Abbildung 50).

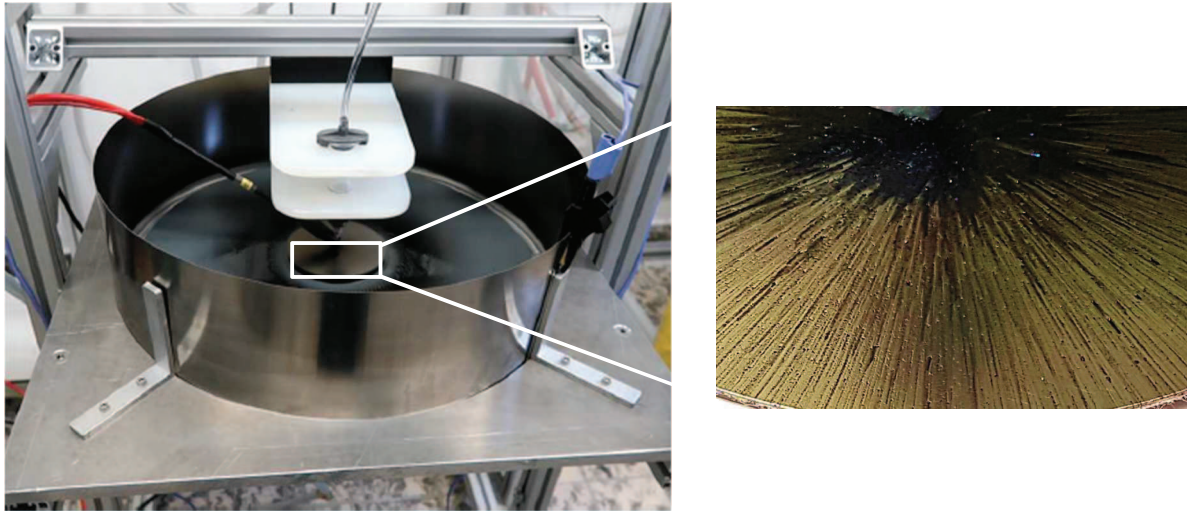


Abbildung 50: Versuchsaufbau einer Hochspannungszentrifuge (links) mit dem vergrößerten Ausschnitt der rotierenden Scheibe nach dem Versuch (rechts).

Die Kartusche in der weißen Halterung enthält das vordispergierte Material und die Hochspannungs-Kontaktierung (rot-schwarzes Kabel) erfolgt an der Metallspitze der Kartusche. Die Kartuschen Spitze transportiert das Material auf die rotierende Scheibe (weißer Rahmen). Wie im Bildausschnitt deutlich zu erkennen, wird das Material auf der Scheibe nach außen transportiert. Die Materialfäden reißen an der Kante der Scheibe ab und fliegen Richtung Sammelschirm, der geerdet ist (blaues Kabel am rechten Bildrand). Die durch diesen Versuchsaufbau zugängliche Probenmenge war nur für eine Viskositätsmessung ausreichend. Diese zeigte einen signifikanten Anstieg der Viskosität im Vergleich zum vordispergierten Ausgangsmaterial und deutet somit auf eine effektivere Dispergierung der CNT hin.

Für weitere Versuche wurden von der Firma NanoQuan stellte ein 10 kg CNT-Batch in Vinyl Polymer 1 mit 2 Gew% CNT nach oben beschriebenen Verfahren bezogen. Der 2%ige Masterbatch wurde mittels SpeedMixer® mit Si-H-Polymer gemischt, damit ein vernetzbares Silicon formuliert werden konnte. Der spezifische Widerstand und die relative Viskosität $\frac{\eta}{\eta_0}$ der Verdünnung sind in Abbildung 51 dargestellt.

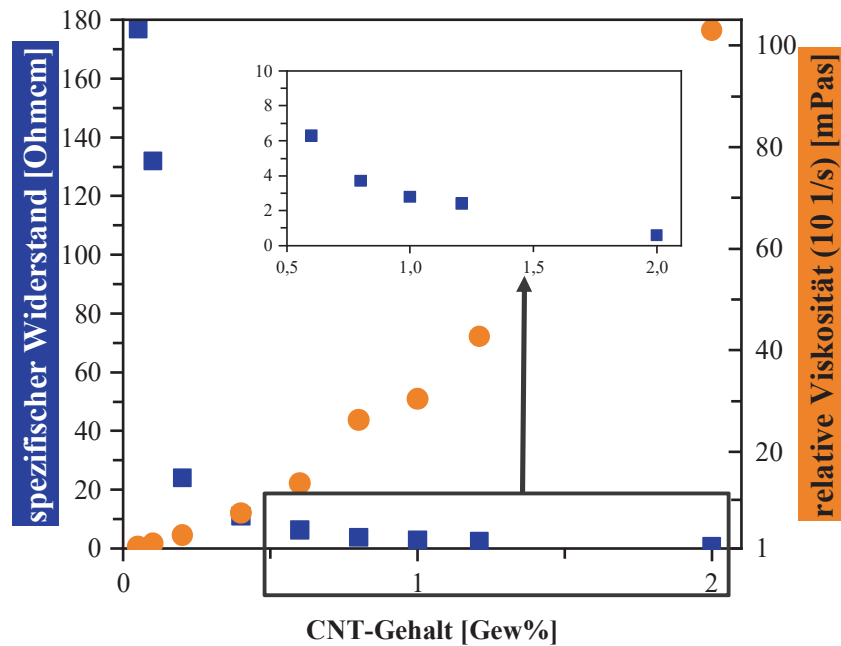


Abbildung 51: Spezifischer Widerstand und relative Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} des Masterbatch von NanoQuan von 2 bis 0,05 Gew% CNT verdünnt. Spezifischer Widerstand von 0,5 bis 2 Gew% wird zur Verdeutlichung im Ausschnitt gezeigt.

Dieser Vergleich zeigt wiederholt sehr deutlich, den inversen Zusammenhang zwischen spezifischen Widerstand und Viskosität. Daraus ergibt sich, je leitfähiger ein Netzwerk, d.h. je niedriger der Widerstand, desto höher die Viskosität der Silicon-Formulierung. Die Verdünnung des Masterbatch ergibt eine deutliche Viskositäts-Erniedrigung, wohingegen der spezifische Widerstand kaum zunimmt. Bei der Verdünnung auf 0,4 Gew% steigt der spezifische Widerstand auf nur $11 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ an, wohingegen die Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} um den Faktor 13 abnimmt und unter $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ liegt. Weitere Verdünnungsschritte erhöhen den spezifischen Widerstand deutlich, da bei zu niedrigen Konzentrationen das leitfähige Netzwerk unterbrochen, d.h. die Perkolationschwelle unterschritten wird. Die Formulierungen wurden mit Vernetzer und Karstedt-Katalysator gemischt, dünne Schichten von 100 bzw. 200 μm gerakelt und vulkanisiert.

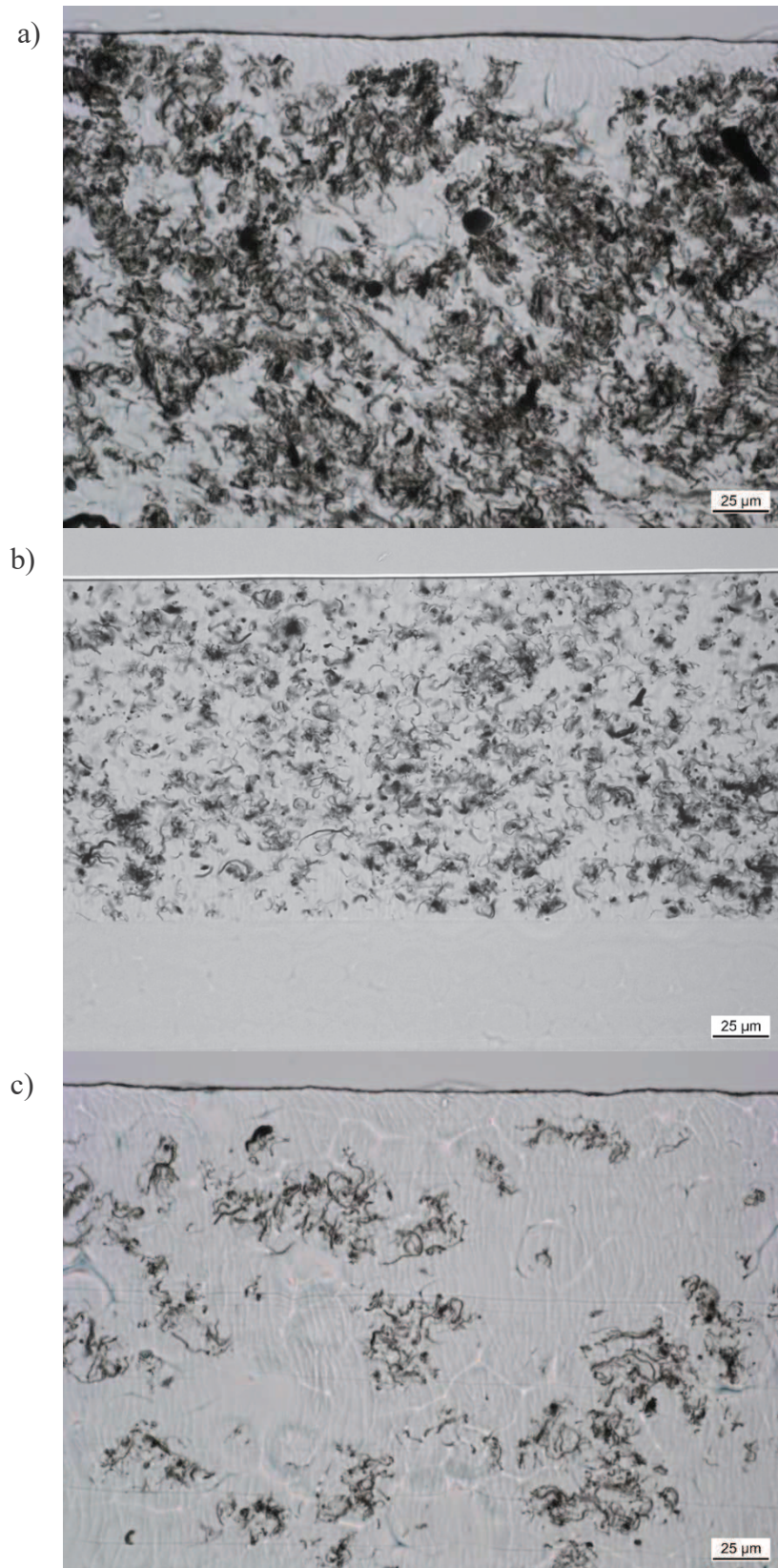


Abbildung 52: Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Kryo-Mikrotom-Dünnschnitten des verdünnten und vernetzten NanoQuan Masterbatch mit unterschiedlichen CNT-Konzentrationen; a) 1 Gew% CNT, b) 0,4 Gew% CNT und c) 0,2 Gew% CNT in der Silicon-Formulierung bestehend aus Vinyl-Polymer 1, Si-H-Polymer und Vernetzer.

In Abbildung 52 sind die Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Kryomikrotom-Dünnschnitten dieser Formulierungen mit 1, 0,4 und 0,2 Gew% CNT abgebildet. Die Formulierung mit 1 Gew% CNT zeigt große weit verzweigte Agglomerat-Strukturen im 100 bis 200 μm Bereich mit wenigen transparenten Silicon-Bereichen. Dies bestätigt die Theorie, dass niedrige Widerstände, ein fein verzweigtes leitfähiges Netzwerk bedeuten. Der niedrige spezifische Widerstand der 0,4 Gew% CNT-Formulierung lässt auf ein ähnliches Netzwerk schließen, jedoch zeigt sich in Abbildung 52b) ein deutlich feineres Netzwerk mit Agglomerat-Strukturen um die 25 μm . Das perkolierende Netzwerk ist trotz der feinen Strukturen erkennbar und zeigt, dass die niedrige Konzentration von 0,4 Gew% ausreicht um ein leitfähiges Silicon zu erzielen. Bei noch niedrigeren Konzentrationen von 0,2 Gew% CNT wie in Abbildung 52c) dargestellt, reicht der Partikel-Anteil nicht mehr aus, ein durchgängiges Netzwerk zu bilden und somit steigt der spezifische Widerstand deutlich an. Die elektrische Perkolationschwelle dieser CNT-Formulierungen liegt unter 0,05 Gew%, da der spezifische Widerstand dieser Konzentration von $177 \Omega \cdot \text{cm}$ noch als halbleitend eingestuft wird. Von Nichtleitern spricht man ab Widerständen von $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.^[160] Die Bestimmung der exakten Perkolationskonzentration ist bei geringen Partikel-Gehalt in niedrig viskosen Polymeren schwierig, da die Agglomerate im Polymer sedimentieren und somit die Messung verfälschen.

4.1.6 Korrelation der Leitfähigkeit und der Viskosität mit dem Partikel-Gehalt

Das Ziel ist es, ein möglichst niedrig viskoses Silicon bei hoher Leitfähigkeit herzustellen, wobei diese Effekte gegenläufig sind. Je höher der Partikel-Gehalt, desto höher die Leitfähigkeit und desto höher die Viskosität. Der optimale Partikel-Gehalt ist somit abhängig von den Vorgaben an das Material. Um ein Optimum aus hoher Leitfähigkeit und niedriger Viskosität zu treffen, muss man die Korrelation von Viskosität bzw. Leitfähigkeit und Partikel-Gehalt kennen. In Bezug auf die klassische Perkolations-theorie ergibt sich für die Leitfähigkeit σ einer CNT-Formulierung folgender potentieller Zusammenhang:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (33)$$

wobei φ für den Volumenanteil des Füllstoffs und φ_c für die Perkolationskonzentration in Gew% steht.^[88] σ_0 ist die Proportionalitätskonstante der Leitfähigkeit in Abhängigkeit zur Leitfähigkeit der Partikel und anhand des Exponenten t kann die Morphologie des Füllstoffs im Polymer bestimmt werden. Bei Werten von 1,6-2 für t , handelt es sich um drei dimensionale Strukturen und von 1-1,3 um zweidimensionale Systeme.^[161]

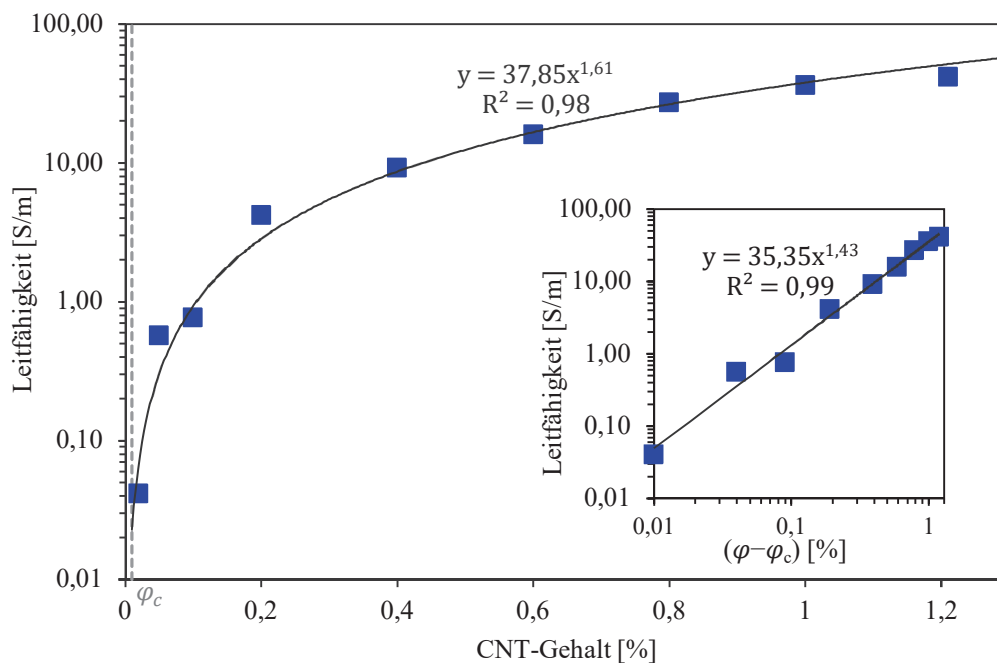


Abbildung 53: Elektrische Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Partikel-Konzentration für Verdünnungen des Masterbatch der Firma NanoQuan. Der eingefügte Graph zeigt die log-log Auftragung der Leitfähigkeit als Funktion von $\varphi - \varphi_c$. Die Linie entspricht der potentiellen Anpassung an die experimentellen Daten.

Wie bereits beschrieben, kann die elektrische Perkolationschwelle bei solch niedrigen Konzentrationen aus Sedimentationsgründen nicht exakt bestimmt werden. Die Perkolationschwelle liegt unter 0,02 Gew% ($2438 \Omega \cdot \text{cm}$) und somit wird zur Bestimmung des Exponenten $\varphi_c = 0,01 \text{ Gew\%}$ verwendet (Abbildung 53).

Bei einer Perkolationskonzentration von 0,01 Gew% ergibt sich ein Wert von 1,43, was laut Definition zwischen den Bereichen für zwei- und drei dimensionale Strukturen liegt. Für noch niedrigere Perkolationskonzentrationen würde sich maximal ein Wert von 1,61 ergeben. Diese Werte zeigen, dass es sich bei diesen Formulierungen um eine Mischung aus zwei- und drei-dimensionalen Partikelstrukturen handelt. Dies lässt drauf schließen, dass sich die CNT nicht vollständig aus der Agglomerat-Struktur lösen und dadurch vereinzelt vorliegen, sondern ein Teil der CNT nach wie vor in 3-dimensionalen Agglomerat-Strukturen gebunden ist. Diese Agglomerate sind als sehr dunkle Bereiche auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen (Abbildung 52c). Der zwei-dimensionale Anteil entsteht durch freie CNT oder durch eine Vorzugsrichtung der Agglomerate. Da diese Formulierungen mittels Hochspannung hergestellt wurden und durch Dehnspannungskräfte eine Vorzugsrichtung induziert werden kann, erscheint diese Theorie möglich. Somit besteht die Netzwerk-Struktur im Silicon sowohl aus drei-dimensionalen Agglomerat-Strukturen, Agglomeraten mit Vorzugsrichtung und vereinzelt Kohlenstoff Nanoröhren. Partikel-Netzwerke im Silicon erhöhen die Viskosität des Komposites um mehrere Größenordnungen mit potentiellen Zusammenhang.^[75] Die Viskositäts-Erhöhung in Abhängigkeit der CNT-Konzentration ist in Abbildung 54 dargestellt.

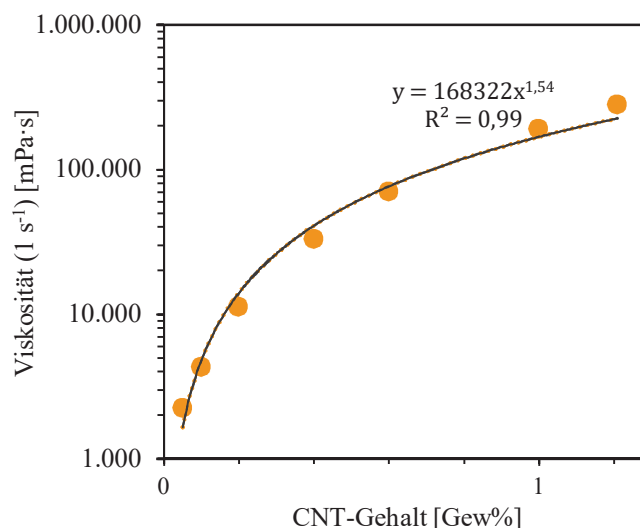


Abbildung 54: Viskosität bei Scherrate 1 s^{-1} aufgetragen gegen den CNT-Gehalt der Verdünnungen des NanoQuan-Masterbatch.

Die Viskosität in Abhängigkeit des CNT-Gehalts der NanoQuan-Formulierungen folgt wie die elektrische Leitfähigkeit einem potentiellen Zusammenhang. Dabei ergibt sich ein ähnlicher Exponent von 1,54 wie für die Leitfähigkeit (1,61), was darauf schließen lässt, dass die Viskositäts-Erhöhung durch das leitfähige CNT-Netzwerk hervorgerufen wird und die CNT-Polymer-Wechselwirkungen keinen großen Beitrag zu Viskosität liefern.

4.1.7 Einführung eines Gütefaktors

Der spezifische Widerstand und die Viskosität verlaufen in Abhängigkeit des Partikel-Gehalts in Siliconen gegenläufig (Abbildung 41), wodurch beide Werte indirekt miteinander verknüpft sind. Einfluss auf den spezifischen Widerstand und die Viskosität als physikalische Größen der leitfähigen Silicone haben sowohl Partikel-Gehalt, -Reinheit, -Form, -Durchmesser und lateraler Ausdehnung als auch die Partikel-Dispergierung.

Die Einführung eines Gütefaktors f_S für elektrisch leitfähige Silicon-Formulierungen erzielt eine Korrelation der physikalischen Größen Viskosität und spezifischer Widerstand. Da die elektrische Leitfähigkeit aus dem spezifischen Widerstand berechnet wird, ergibt sich für

$$f_S = \frac{\sigma}{\eta_{rel}} \quad [S/m] \quad (34)$$

wobei σ für die elektrische Leitfähigkeit in S/m steht und die relative Viskosität η_{rel} , wie folgt berechnet wird:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Komposit}}{\eta_{Polymer}} \quad [1] \quad (35)$$

Je höher die elektrische Leitfähigkeit und/oder je kleiner die relative Viskosität desto größer der Gütefaktor. Um die Aussagekraft des Gütefaktors zu bewerten, werden 1%ige-Formulierung, welche 1 Stunde am Dissolver bei 6000 rpm hergestellt wurden, aufgelistet. Zusätzlich wird die Verdünnung des NanoQuan-Masterbatch genannt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Auflistung der berechneten Gütefaktoren der Mischungen mit 1 Gew% Füllstoff aus den gemessenen Widerständen und Viskositäten. Zur Berechnung der relativen Viskosität wird für Vinyl-Polymer 1 die Polymerviskosität 1000 cSt und für Vinyl-Polymer 2 Polymerviskosität 20000 cSt verwendet. Die Gütefaktoren sind zur Einstufung von Rot nach Grün farblich kodiert.

Vinyl-Polymer	CNT	σ [S/m]	η (10 s ⁻¹) [mPa·s]	$\eta_{relativ}$ (10 s ⁻¹) [1]	Gütefaktor f [S/m]
1	LG	5,8	22061	22	0,26
1	Nanocyl	2,4	11438	11	0,21
1	NanoQuan	35,7	30422	30	1,17
2	LG	20,4	107913	5	3,78
1	Graphene	0,4	1542	2	0,26

Die ersten drei gelisteten Formulierungen bestehen aus Vinyl-Polymer 1 und CNT verschiedener Hersteller. Obwohl die NanoQuan-Formulierung die höchste Viskosität besitzt, ergibt sich für den Gütefaktor ein sehr guter Wert, da auch die Leitfähigkeit den höchsten Wert erzielt. Eine ähnlich gute Leitfähigkeit ergibt sich mit CNT der Firma LG in Vinyl-Polymer 2, jedoch steigt die relative Viskosität deutlich weniger an, wodurch der höchste Gütefaktor unter den beschriebenen Mischungen erzielt wird. Mit Graphen in Vinyl-Polymer 1 wird zwar eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit erzielt, jedoch steigt die relative Viskosität deutlich weniger an und somit erzielt der Gütefaktor einen höheren Wert als Nanocyl. Zur genaueren Interpretation werden in Tabelle 9 die Formulierungen mit 2 Gew% Füllstoff aufgelistet.

Tabelle 9: Auflistung der berechneten Gütefaktoren der Mischungen mit 2 Gew% Füllstoff aus den gemessenen Widerständen und Viskositäten Zur Berechnung der relativen Viskosität wird für Vinyl-Polymer 1 die Polymerviskosität 1000 mPa·s verwendet. Die Gütefaktoren sind zur Einstufung von Rot nach Grün farblich kodiert.

Vinyl-Polymer	Dispergier-Zeit [min]	CNT	σ [S/m]	η (10 s ⁻¹) [mPa·s]	η_{relativ} (10 s ⁻¹) [1]	Gütefaktor f [S/m]
1	60	LG	12	67250	67	0,18
1	60	Nanocyl	7,5	37146	37	0,20
1		NanoQuan	163,9	103000	103	1,59
1	180	LG	24,4	54773	55	0,45
1	60	Graphen	0,53	3116	3	0,18

Bei den 2 Gew% Formulierungen werden ähnliche Ergebnisse erzielt. Die NanoQuan-Formulierung erzielt trotz der hohen Viskosität, einen hohen Gütefaktor, da der Viskositätsanstieg niedriger ist, als die Leitfähigkeits-Zunahme im Vergleich zur 1 Gew% NanoQuan-Mischung. Die Verlängerung der Dispergierzeit der LG-Formulierungen von 60 auf 180 Minuten führt zu einem deutlich höheren Gütefaktor, da die Leitfähigkeit angestiegen ist und zusätzlich die Viskosität abgenommen hat. Die restlichen Formulierungen besitzen weitaus höhere relative Viskositäten als die 1 Gew% Formulierungen (Tabelle 8) bei nur geringfügig höheren Leitfähigkeiten und erzielen dadurch schlechtere Gütefaktoren. Aus den aufgelisteten Werten geht hervor: Erzielt der Gütefaktor Werte >1 (grüne Markierungen), handelt es sich um Formulierung mit passendem Verhältnis aus elektrischer Leitfähigkeit und Viskosität. Je nach Anwendung ist zusätzlich zu entscheiden, welche maximale Viskosität verfahrenstechnisch umsetzbar ist und welche maximale Leitfähigkeit als Grenzwert für die Anwendung vorgeschrieben ist.

4.1.8 Mehrkomponenten-Formulierungen mit verschiedener leitfähiger Füllstoffe

Der Einsatz von anisotropen leitfähigen Füllstoffen führt bereits bei niedrigem Füllgehalt von 1 Gew% zu akzeptable Leitfähigkeiten, wohingegen sphärische Metall-Partikel je nach Größe über 50 Gew% Füllgehalt benötigen. Jedoch weisen Metallpartikel im reinen Zustand wesentlich höhere Leitfähigkeiten, wie z.B. CNT auf. Eine Möglichkeit die Leitfähigkeit der CNT-Formulierung ohne höheren CNT-Füllgrad zu verbessern und dadurch einen exponentiellen Anstieg der Viskosität zu erzielen, besteht im Zumischen kleiner Metall-Partikel. Der Elektronenübergang zwischen den Röhren kann durch Silber-Partikel mit höherer Leitfähigkeit erleichtert werden. Die Kombination aus CNT und Silber gefüllten Polymeren wurde bereits häufiger beschreiben.^[162-163] Für die Versuche wurden verschieden große μm -skalige Silber- und Kupfer-Partikel als Plättchen, Stäbchen oder runde Partikel verwendet. Die Partikel wurden zusammen mit den CNT in Vinyl-Polymer 1 eindispersiert und der spezifische Widerstand gemessen (Abbildung 55).

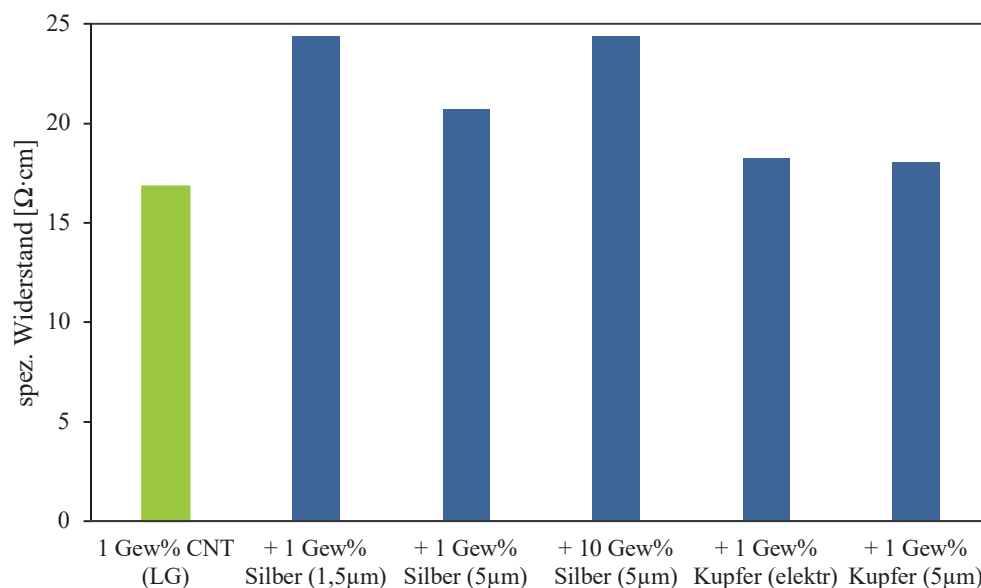


Abbildung 55: Spezifischer Widerstand von mehrkomponentigen Formulierungen mit 1 Gew% CNT und Silber- oder Kupfer-Anteil. Der grüne Balken der 1 Gew% CNT-Formulierung ohne weiteren Füllstoff ist als Referenz für alle anderen blauen Balken zu sehen.

Mehrkomponentige Formulierungen mit CNT und Silber bzw. Kupfer-Partikel weisen alle einen höheren spezifischen Widerstand auf als eine reine CNT-Formulierung ohne zusätzliche Metallpartikel. Der Grund dafür könnte sein, dass die Metall-Partikel nicht direkt auf den CNT gebunden sind, sondern in den Lücken des CNT-Netzwerks vorliegen und durch eine Polymerschicht abgeschirmt sind. Dadurch leisten sie keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Es ist auffällig, dass der spezifische Widerstand bei allen Mischungen gegenüber der reinen CNT-

Formulierung angestiegen ist. D.h. die Elektronenleitung des CNT-Netzwerks ist gestört und erfolgt bei höheren Widerständen.

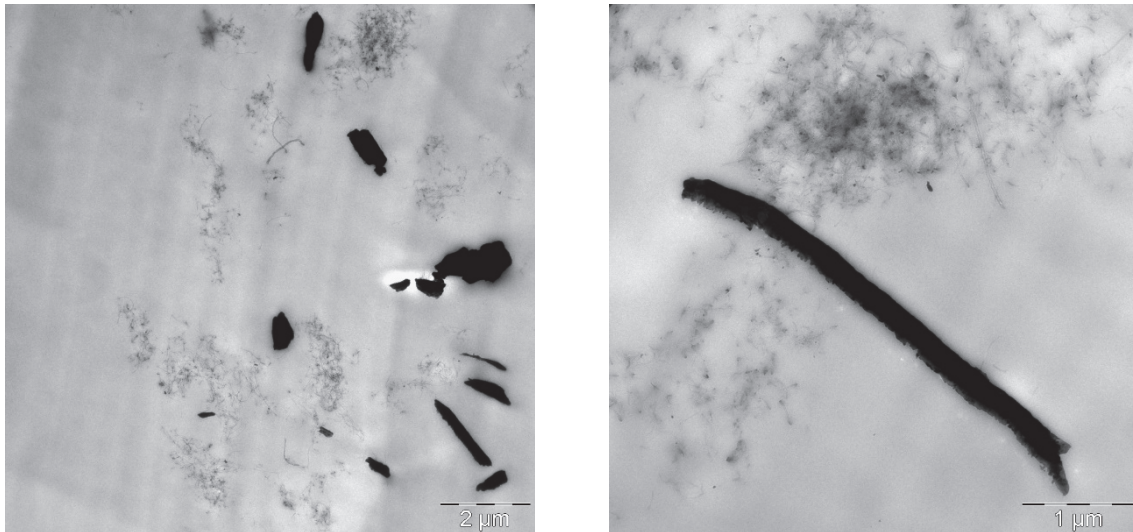


Abbildung 56: TEM-Aufnahmen eines Kryo-Dünnschnitts der vernetzten Silicon-Formulierungen mit 1 Gew% CNT der Firma LG Chem und 10 Gew% Silber Flakes (5 µm). Abbildungen mit unterschiedlicher Vergrößerung.

Anhand der TEM-Aufnahmen aus Abbildung 56 ist ersichtlich, dass sich kein leitfähiges Netzwerk aus CNT und Silber-Partikeln (schwarz) gebildet hat. In dieser mehrkomponentigen Formulierung liegen Silber-Partikel entweder einzeln in der Silicon-Matrix vor oder sind an CNT-Agglomerate gebunden. In diesem Fall stören die Partikel den Elektronenfluss in den Röhren und die Elektronen fließen nicht mehr widerstandsfrei durch die Röhre. Die Silber-Partikel verbinden keine CNT bzw. CNT-Agglomerate miteinander und tragen somit nicht zum Leitungsnetzwerk bei.

Elektrisch leitfähige Silicone werden somit am besten nur mit anisotropen Kohlenstoff-Partikeln einer Sorte hergestellt, da diese den niedrigsten Widerstand erzielen.

4.1.9 Up-Scaling der CNT-Formulierung an einem Vakuum-Planeten-Dissolver

Zur Untersuchung der Dispergier-Effizienz der Dissolver-Dispergierung wird ein Planeten-Vakuum-Dissolver mit Fassungsvermögen von 1 l verwendet, da dieser zusätzlich zum Dissolver-Rührer einen Abstreifer, einen rotierenden Topf und einen Balkenrührer zur perfekten Durchmischung des gesamten Volumens besitzt. Diese Mischer können bis auf 1000 l Mischvolumen ausgedehnt werden, wodurch diese Herstellmethode eine großtechnische Standard-Dispergierung darstellt. Die Dispergier-Effizienz der beiden Methoden wird anhand des spezifischen Widerstands und der Viskosität in Abhängigkeit der Dispergierzeit analysiert.

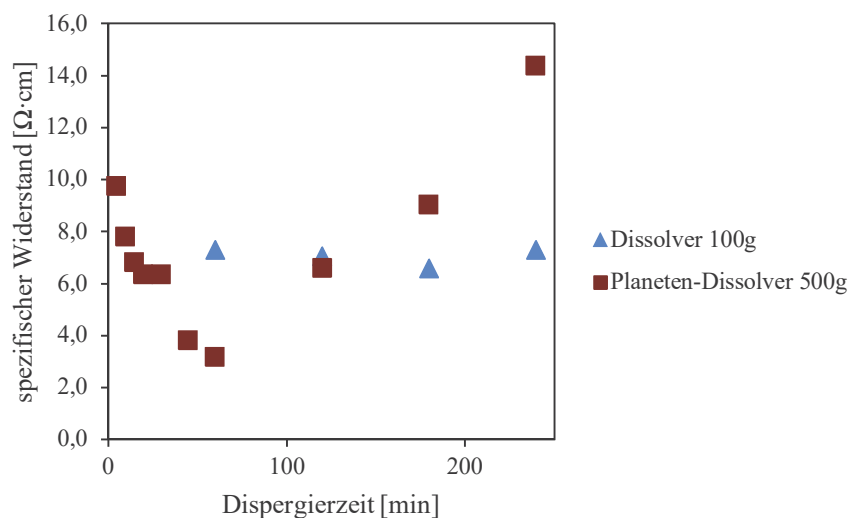


Abbildung 57: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die Dispergierzeit. von 2 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 hergestellt am Dissolver bzw. am Planeten-Dissolver.

Der spezifische Widerstand einer 2 Gew% CNT-Formulierung verändert sich von 1- bis 3-stündiger Dispergierung am Dissolver nicht, wohingegen mittels Planeten-Dissolver ein Dispergier-Optimum bei 60 Minuten erreicht wird. Bei längerer Dispergierung steigt der Widerstand wieder an, was auf die Zerkleinerung der Röhren bei zu hohem Schereintrag zurückgeführt werden kann. Die Dissolver-Dispergierung erzielt identische Widerstände für alle Dispergierzeiten und führt deshalb zu keinem CNT-Abbau bei längerer Dispergierung, was bedeutet, dass die Partikel nach 1 Stunde Dispergierung nur noch gemischt und nicht mehr dispergiert werden.

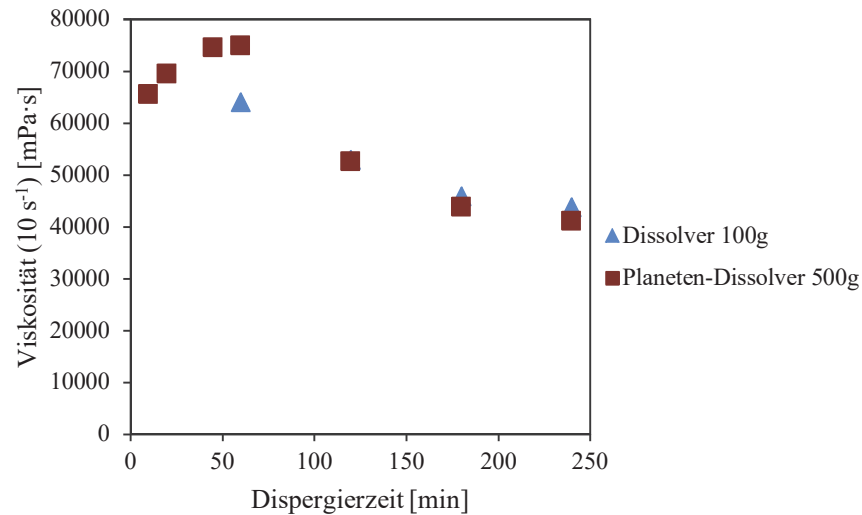


Abbildung 58: Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} aufgetragen gegen die Dispergierzeit von 2 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 hergestellt am Dissolver bzw. am Planeten-Dissolver.

Im Gegensatz zum Widerstandsverlauf der 100g-Dissolver-Dispergierung verändert sich die Viskosität bei längerer Dispergierung und zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Formulierung, welche am Planeten-Dissolver hergestellt wurde. Die Viskosität nimmt im Laufe der Dispergierung am Planeten-Dissolver zu, erreicht einen Höhepunkt, der dem Widerstands-Minimum entspricht und nimmt dann wieder ab. Somit zeigt sich für den Planeten-Dissolver, wenn die Viskosität ansteigt, sinkt der spezifische Widerstand und umgekehrt. D.h. das ausgebildete Netzwerk entspricht dem elektrischen Leitungsnetzwerk. Da der Widerstandsverlauf der Dissolver-Dispergierung nicht zum Viskositätsverlauf passt, wird eine inhomogene Dispergierung angenommen. Eine vollständige Durchmischung der Probe kann nur mittels Planetensystem sichergestellt werden, weshalb auch der niedrigste spezifische Widerstand von $3 \Omega \cdot \text{cm}$ nach 30 Minuten Dispergierung für diese Formulierung erzielt wird. Somit ist eine großtechnische Umsetzung der CNT-Dispergierung mittels Planeten-Dissolver sinnvoll.

Die effektivste Dispergierzeit ist durch das Minimum des spezifischen Widerstands gegeben. An diesem Punkt ergibt sich die höchste Viskosität, weshalb hier auch das dichteste, leitfähige Netzwerk gebildet wurde. Die Dispergier-Effizienz ist abhängig von der Dispergier-Technologie, der Partikel-Konzentration und der Polymer-Viskosität. Höhere Viskositäten erzielen bei gleicher Drehzahl höhere Scherenergien, wodurch mehr Energie ins System eingetragen wird. Nach 30 Minuten Dispergierung von 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 wurde das Optimum noch nicht erreicht und ein Wert von $54 \Omega \cdot \text{cm}$ erzielt, was dem 15-fachen der 2 Gew% CNT-Mischung entspricht (Abbildung 59). Somit muss für jede neue Mischung die optimale Dispergierzeit bestimmt werden.

4.1.9.1 Einfluss von Dispergierpausen auf den spezifischen Widerstand

Um den Widerstand während der Dispergierung zu kontrollieren, wurde nach bestimmten Zeiten der Mischprozess für 30 Minuten unterbrochen und der Widerstand gemessen. Zum Vergleich wurden Mischungen 30, 60 und 90 Minuten ohne Pause gemischt (Abbildung 59).

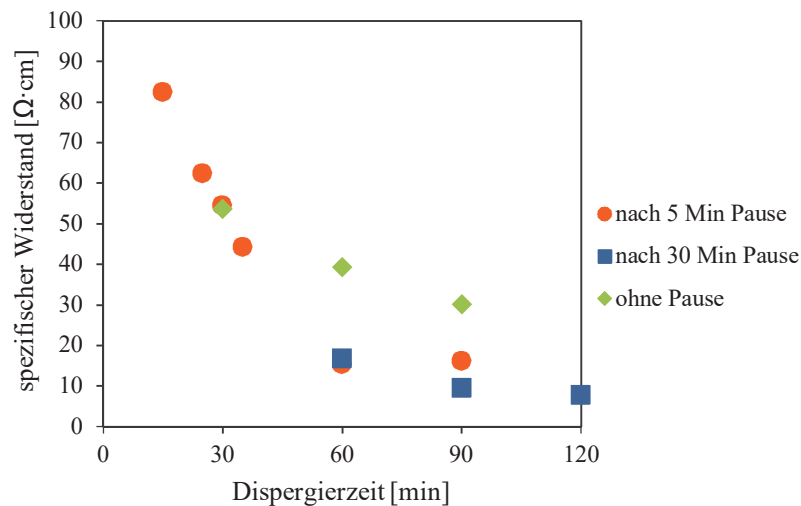


Abbildung 59: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit der Formulierungen mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 hergestellt am Planeten-Dissolver. Orange: Dispergierpause jeweils nach 5 Minuten Dispergierung; blau: Dispergierpause jeweils nach 30 Minuten Dispergierung; grün: ohne Dispergierpause gemischt.

Ab 60 Minuten Dispergierung zeigen sich deutlich höhere Widerstände für Mischungen ohne Dispergierpause. Der niedrigste Widerstand von $8 \Omega \cdot \text{cm}$ wird nach 2-stündiger Dispergierung in 30 Minuten Intervallen und jeweils 30 Minuten Pause zwischen den Dispergierschritten erzielt. Es ist überraschend, dass Formulierungen mit Dispergierpausen niedrigere Widerstände aufweisen als Mischungen ohne Pausen, obwohl sie die gleiche effektive Scherung erfahren haben.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Polymerketten während der Dispergierpause die Röhren benetzen und einen Schutzfilm bilden. Dadurch trennen sich die Röhren bei erneuter Scherbelastung schneller und sind zugleich vor dem Zerschneiden geschützt. Diese Annahme kann mit den VdW-Anziehungskräften zwischen den CNT aus Formel (2) erklärt werden. Die Kraft ist direkt proportional zur Hamaker-Konstante A_H , welche eine stoffspezifische Größe des reinen Stoffes im Vakuum darstellt. Befindet sich der Stoff in einem Medium (Luft, Wasser oder Lösungsmittel), gilt die effektive Hamaker-Konstante, welche das Medium berücksichtigt.

$$A_{H\text{eff}} = \left(\sqrt{A_H} - \sqrt{A_{H\text{Medium}}} \right)^2, \quad (36)$$

Die Hamaker-Konstante von Medium 1 und Medium 2, welche durch Medium 3 miteinander wechselwirken, wird nach *Israelachvili*^[164] wie folgt berechnet:

$$A_{123} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (37)$$

Anhand dieser Gleichung können Spreitverhalten von Polymeren oder Lösungsmittel zwischen zwei verschiedenen Medien erklärt werden. Die effektive Hamaker-Konstante der CNT (Medium 1) an Luft (Medium 2), welche mit PDMS (Medium 3) wechselwirken, berechnet sich aus den Hamaker-Konstanten $A_H(\text{CNT})$, $A_H(\text{Luft})$ und $A_H(\text{PDMS})$.

$$A_{Heff} = (\sqrt{A_H(\text{CNT})} - \sqrt{A_H(\text{PDMS})})(\sqrt{A_H(\text{Luft})} - \sqrt{A_H(\text{PDMS})}) \quad (38)$$

wobei $A_H(\text{CNT}) = 22 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ^[83], $A_H(\text{PDMS}) = 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ^[164] und $A_H(\text{Luft}) = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ^[165]. Daraus ergibt sich eine effektive Hamaker-Konstante von $-0,026 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, was bedeutet, dass die VdW-Wechselwirkungen zwischen CNT und Luft positiv sind und sich dadurch abstoßen. PDMS spreitet auf den CNT und bildet einen Film auf den Röhren. Die langen Dispergierpausen werden benötigt, da die Austauschgeschwindigkeit von Luft und PDMS diffusionsgetrieben ist und Polymere aufgrund ihrer Polymerlänge einen niedrigen Diffusionskoeffizienten besitzen.

Aufgrund der abstoßenden Kräfte zwischen CNT und Luft in PDMS, müssten sich die CNT ohne Dispergierung im PDMS verteilen. Dies ist nicht der Fall, da CNT nicht nur mit Luft wechselwirken, sondern ebenfalls durch direkten Kontakt mit sich selbst. Für den Fall, dass CNT mit sich selbst in PDMS wechselwirken, ergibt sich eine positive Hamaker-Konstante von $A_{121} = 6,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Diese hohen Anziehungskräfte erfordern zur Trennung der Agglomerate den Eintrag von Energie.

4.1.9.2 Einfluss der Mischtemperatur auf den spezifischen Widerstand

Zur Untersuchung, ob die Mischtemperatur einen Einfluss auf den spezifischen Widerstand besitzt, wurden 3 Mischungen mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils 120 Minuten gemischt und anschließend der Widerstand bestimmt.

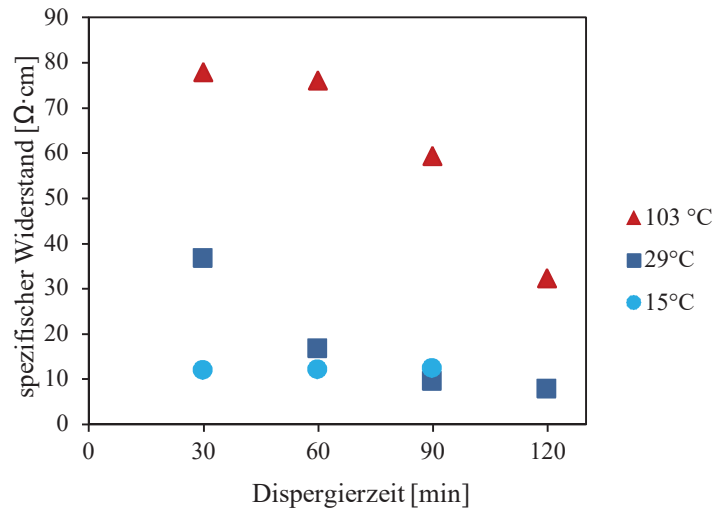


Abbildung 60: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit am Planeten-Dissolver der Formulierungen mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 bei unterschiedlichen Mischtemperaturen. Die Dispergierpause wurde jeweils nach 30 Minuten Dispergierung eingelegt.

Abbildung 60 zeigt, dass niedrigere Mischtemperaturen bereits bei kurzen Dispergierzeiten zu niedrigeren Widerständen führen als höhere Temperaturen. Die Änderung der Mischtemperatur führt zur Veränderung der Polymer-Viskosität. Die Temperatur-Abhängigkeit der Scherviskosität von Vinyl-Polymer 1 ist in Abbildung 61 gezeigt.

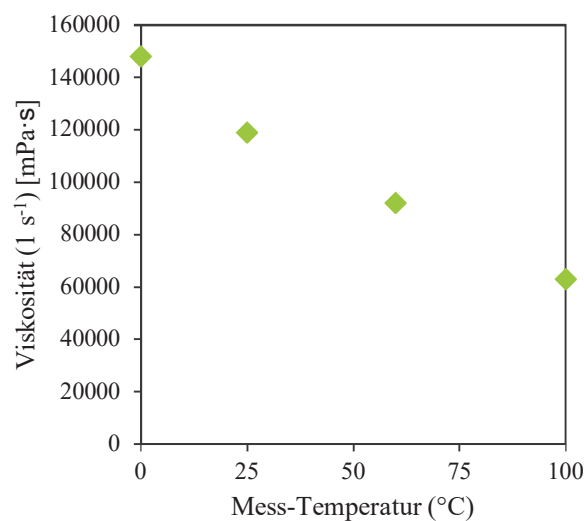


Abbildung 61: Viskosität von 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei einer Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100 °C verringert sich die Viskosität um den Faktor $\sim 2,5$. Durch niedrigere Mischtemperatur erhöht sich die Polymer-Viskosität und somit der Scherenergieeintrag, wodurch die Dispergierung effizienter abläuft und somit ein niedrigerer Widerstand erzielt wird (Kapitel 4.1.10).

Da die Temperatur während der Dispergierung ansteigt, wurde das Mischgut mittels Thermostat auf konstanter Temperatur gehalten.

4.1.10 Einfluss der Polymer-Viskosität

Um eine möglichst homogene Dispergierung der agglomerierten Partikel im Silicon zu erreichen, benötigt man ausreichend Scherenergie, welche während der Dispergierung ins Material eingebracht wird und zur Vereinzelung der Partikel führt. Je niedrig viskoser die Polymer-Matrix ist, desto niedriger ist die erzeugte Scherenergie bei gleicher Drehzahl. Hierbei handelt es sich um den hydrodynamischen Effekt, welcher wirkt, wenn Partikel in Lösung bewegt werden und dabei ein Geschwindigkeitsgefälle entsteht. Näherungsweise lässt sich der Einfluss der Polymerviskosität auf die Dispergier-Wirkung mit Hilfe der Stokes-Reibung erklären.^[166]

$$F^R = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \quad (39)$$

Dabei steht r für den Partikel-Radius, η für die Polymer-Viskosität und v für die relative Geschwindigkeit der Partikel im Polymer während der Dispergierung.

Wird ein höher molekulares Polymer verwendet, wie zum Beispiel anstelle von Vinyl-Polymer 1 Vinyl-Polymer 2, ist die Grundviskosität um das 20-fache erhöht. Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen Polymer-Viskosität und der Stokes-Reibung erhöht sich die effektive Reibungs-Kraft auf die Partikel um denselben Faktor.

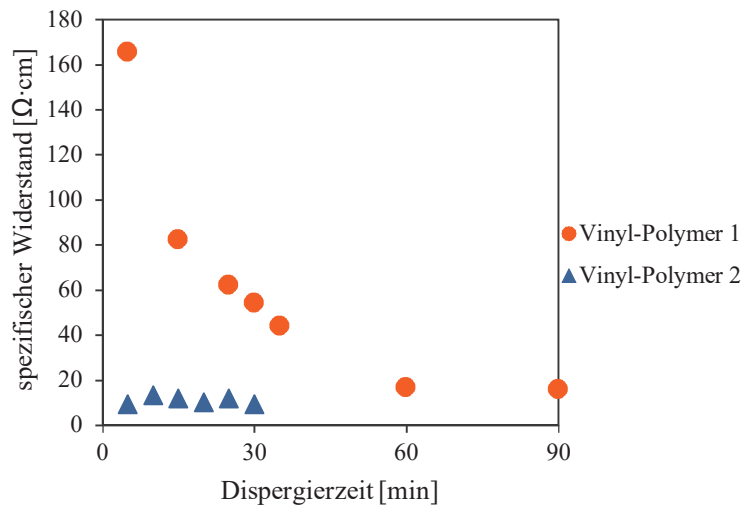


Abbildung 62: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit am Planeten-Dissolver der Formulierungen mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 bzw. Vinyl-Polymer 2. Die Dispergierpause wurde jeweils nach 5 Minuten Dispergierung eingelegt.

Die Dispergierung in Vinyl-Polymer 2 erzielt bereits nach 5 Minuten einen sehr niedrigen spezifischen Widerstand von 10 $\Omega \cdot \text{cm}$, wohingegen die Dispergierung in Vinyl-Polymer 1 den niedrigsten Wert von 17 $\Omega \cdot \text{cm}$ erst nach 60 Minuten erreicht. Die erzeugte Scherenergie während der Dispergierung hängt vor allem von der Stokes-Reibung und dadurch von der Viskosität des Polymers ab, wodurch die benötigte Gesamtenergie zur Dispergierung der Partikel in Vinyl-Polymer 2 nach viel kürzerer Dispergier-Zeit als in Vinyl-Polymer 1 erreicht wird. Dies zeigt erneut, dass die Viskosität während des Mischprozesses einen großen Einfluss auf die Dispergier-Effizienz besitzt. Die erhöhte Viskosität kann entweder durch ein höhermolekulares Polymer, niedrigere Mischtemperatur oder durch erhöhten Füllstoffgehalt erzeugt werden.

4.2 Einsatz von verstärkendem Füllstoff – Hochdisperse

Kieselsäure

In Silicon-Elastomeren wird pyrogene Kieselsäure (z.B. HDK®) als verstärkender Füllstoff eingesetzt^[74], da reine Polysiloxane sehr geringe Festigkeiten aufweisen und bereits bei niedrigen Dehnspannungen spröde werden.^[4] Um die Effekte der leitfähigen Füllstoffe im Silicon grundlegend untersuchen zu können, wurden die Formulierungen anfänglich ohne zusätzlichen Füllstoff hergestellt. Für den Einsatz leitfähiger Silicone unter mechanischer Belastung müssen jedoch verstärkende Füllstoffe eingesetzt werden. Um sicher zu gehen, dass die Kieselsäure ideal im Silicon eindispersiert und verteilt ist, wird ein bestehendes Silicon-Produkt verwendet. Elastosil® LR 3003/50 A/B^[95] ist ein Zwei-Komponenten-Silicon in welches 1 Gew% CNT am Dissolver eindispersiert und mit Vinyl-Polymer 2 auf den gewünschten Kieselsäure-Gehalt verdünnt wird. Aufgrund der hohen Viskosität des Elastosils von 370000 mPa·s (10 s^{-1}) wird die Formulierung mit 1 Gew% CNT nur 15 Minuten am Dissolver gemischt, um ein Zerstören der CNT durch die hohe Scherenergie zu verhindern. Wird ein zusätzlicher Füllstoff ins Polymer eindispersiert, bildet sich ein gemeinsames Netzwerks aus beiden Füllstoffen aus, d.h. es entstehen nicht nur CNT-CNT-Kontakte, sondern auch Kieselsäure-Kieselsäure- und Kieselsäure-CNT-Kontakte. Jedoch tragen nur die CNT-CNT-Kontakte zur elektrischen Leitfähigkeit bei.

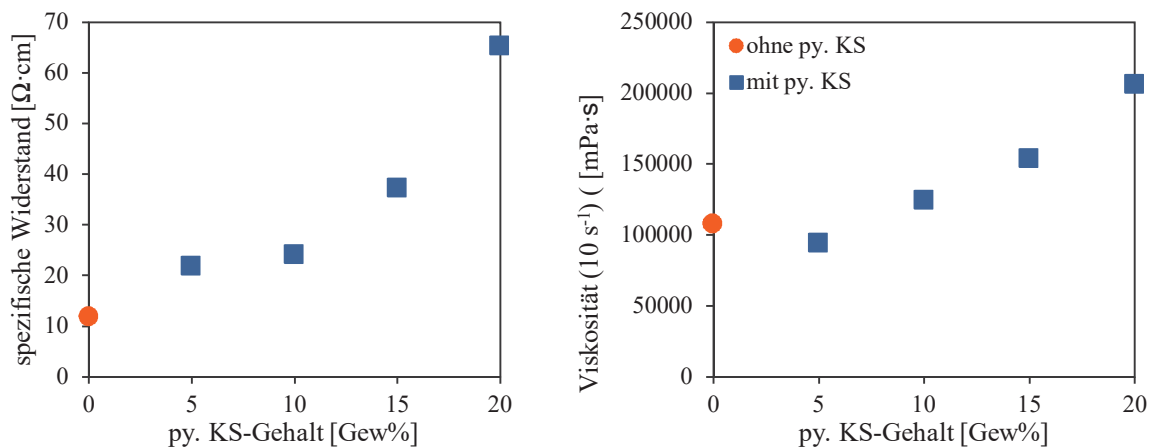


Abbildung 63: Spezifischer Widerstand und Viskosität aufgetragen gegen die py. KS-Konzentration der Formulierungen mit 1 Gew% CNT in Elastosil® LR 3003/50 am Dissolver für 15 Minuten dispergiert. Zum Vergleich 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 2 (orange) ohne pyrogene Kieselsäure.

Die spezifischen Widerstände für die Formulierungen mit unterschiedlichem Kieselsäure-Gehalt (Abbildung 63) sind im Vergleich zur Mischung ohne pyrogene Kieselsäure (py. KS) erhöht. Jedoch erreicht der Widerstand für die Formulierung mit 5 Gew% Kieselsäure nicht einmal den doppelten Wert der Formulierung ohne Kieselsäure. Dies ist überraschend, da die Oberfläche der py. KS (BET: ca. 300 g/cm^3) in etwa der CNT-Oberfläche entspricht und somit 5-mal mehr Kieselsäure-Oberfläche im System vorliegt als CNT-Oberfläche und dadurch das Leitfähigkeitsnetzwerk massiv gestört werden könnte. Betrachtet man die Viskosität der 0 und 5 Gew% py. KS-Mischung, nimmt diese durch Zugabe von Füllstoff sogar ab. Die sphärischen KS-Aggregate (100 - 500 nm) passen in die Zwischenräume des CNT-Netzwerks, wodurch sich die Viskosität nicht erhöht. Zusätzlich können die CNT durch höheren Schereintrag, welcher durch höhere Grundviskosität der Formulierung mit py. KS gegeben ist, abbrechen. Daraus ergibt sich eine Abnahme der Viskosität und eine Zunahme des Widerstands. Erhöht man den py. KS-Anteil weiter, erhöht sich sowohl der spezifische Widerstand als auch die Viskosität, da die Kieselsäure immer mehr Kontaktpunkte des CNT-Netzwerks übernimmt. Als Folge wird das Partikel-Netzwerk immer dichter und das leitfähige CNT-Netzwerk wird immer stärker unterbrochen. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass CNT durch die höhere Anfangsviskosität abbrechen, was wiederum den spezifischen Widerstand erhöht. Mischung mit 15 Gew% py. KS erzielen sowohl höhere Viskosität als auch einen deutlich höheren spezifischen Widerstand. Dies weist darauf hin, dass bei zu hoher Konzentration an py. KS das CNT-Netzwerk teilweise unterbrochen wird. Zusammenfassend ist der Einsatz von geringen Mengen an Kieselsäure zur Verstärkung der leitfähigen Silicone möglich.

Um abschließend zu klären, ob sich durch Zusatz von Kieselsäure ein sekundäres Netzwerk ausbildet oder sich py. KS zusammen mit den CNT in einem Netzwerk anordnet, wird ein reines Polymer mit einer Polymer-Kieselsäure-Mischung mit ähnlicher Viskosität in Abhängigkeit der Dispergierzeit verglichen. Mit diesen Versuchsbedingungen erzielt man identische Scherkräfte während der Dispergierung. Bleibt der spezifische Widerstand konstant, bildet py. KS ein Sekundärnetzwerk und beeinflusst das CNT-Netzwerk nicht. Steigt der Widerstand jedoch an, lagert sich py. KS in das CNT-Netzwerk ein und es bildet sich ein Gesamtnetzwerk aus.

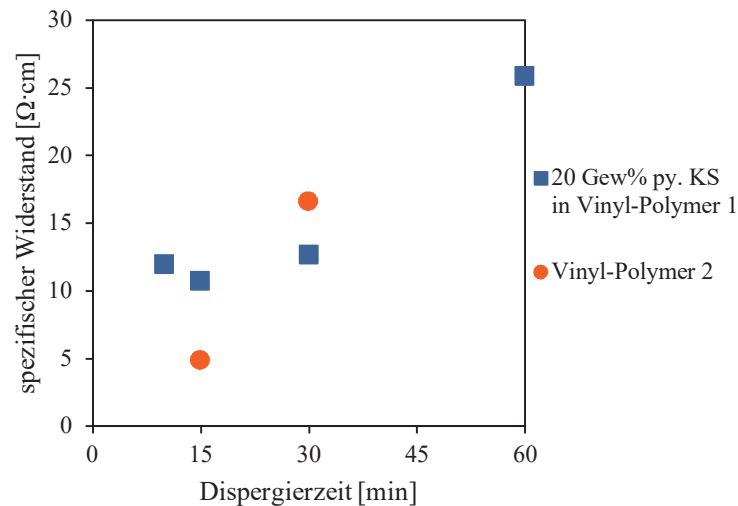


Abbildung 64: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die Dispergierzeit der Formulierungen mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 und 20 Gew% py. KS am Dissolver dispergiert. Zum Vergleich 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 2 (orange) ohne pyrogene Kieselsäure.

(Abbildung 64) zeigt, dass der spezifische Widerstand abhängig von der Dispergier-Dauer ist und der niedrigste Widerstand nach 15 Minuten Dispergierung mit der Mischung ohne py. KS erreicht wird. Dies erklärt, dass py. KS mit den CNT ein gemeinsames Netzwerk ausbildet und das CNT-Netzwerk unterbricht.

Außerdem wird hier deutlich, dass der Widerstand bei zu langer Dispergierung (30 Minuten) zunimmt, da die CNT bei zu hohen Energieeinträgen abbrechen und höhere Dispergier-Leistungen nicht unbedingt zu höherer Leitfähigkeit führt. Daraus ergibt sich erneut, dass die Dispergier-Methode und vor allem die Dispergier-Zeit individuell je Formulierung angepasst werden müssen.

4.3 Stabilisierung der dispergierten CNT mittels Kompatibilisator

Füllstoffen im Silicone führen zu einer Erhöhung der Viskosität, wodurch die Verarbeitbarkeit aufwendiger wird. Partikel aus Kohlenstoff in unterschiedlichen Modifikationen erzeugen durch starke VdW-Wechselwirkungen^[167] und ihrer großen Oberfläche bereits bei Konzentrationen von einem Gewichtsprozent einen deutlichen Viskositätsanstieg um ein Vielfaches der Matrixviskosität. Zudem stellt die vollständige Dispergierung der CNT im Polymer mittels mechanischer Behandlung eine große Herausforderung dar, weil hohe Scherenergien zur Zerstörung der Röhrenstruktur führen.^[168] Aufgrund ihrer starken interpartikulären Wechselwirkungen bilden CNT in keinem technisch relevanten Lösungsmittel oder Polymer eine kolloidal stabile Dispersion. Durch Einsatz eines geeigneten Kompatibilisators lassen sich die interpartikulären Wechselwirkungen verringern und somit die Dispergierung erleichtern. Dazu werden die Kohlenstoff-Röhren funktionalisiert und aufgrund der daraus resultierenden sterischen Stabilisierung eine effektivere Dispergierung der CNT im Polymer ermöglicht.^[165, 169] Die Funktionalisierung der CNT verläuft entweder kovalent durch chemische Anbindung von Molekülen oder Polymeren an die Röhrenstruktur^[170-171] oder nicht-kovalent. Eine kovalente Anbindung von Molekülen führt zur Erzeugung von sp^3 -Defekten, welche zur Minderung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Nicht-kovalente Funktionalisierung erfolgt durch Adsorption von Tensiden, wie z.B. SDS^[172], durch Umhüllen mit konjugierten Molekülen^[103-104, 173] oder Polymeren^[174], oder durch Block-Copolymere^[175-179] und komplexierende Polymere^[180], welche über π - π -Wechselwirkungen an das konjugierten sp^2 -Kohlenstoffgitter der CNT gebunden sind. Um die elektrische Leitung innerhalb einer Kohlenstoff Röhre nicht zu unterbrechen, wird ein nicht-kovalent gebundener Kompatibilisator zur Funktionalisierung entwickelt. Dazu werden bifunktionelle Moleküle benötigt, welche einerseits mit der Röhre wechselwirken und andererseits dem Siliconpolymer ähneln um in der Siliconmatrix gelöst vorzuliegen. Zur nicht-kovalenten Funktionalisierung der Nanoröhren in Lösung werden kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalen, Phenanthren oder Pyren eingesetzt.^[181-182] Die Verankerung dieser Moleküle erfolgt aufgrund des konjugierten π -Systems, welche dem π -System der Nanoröhren entsprechen. Durch die Anbindung eines langkettigen Siloxanrests wird die Verträglichkeit mit Siliconen erreicht. Als reaktives Edukt wird 9-Vinyl-Anthracene mittels Hydrosilylierungs-Reaktion an Siloxane addiert (Abbildung 65). Die Polymerkette bildet ein PDMS, welches durch Hydrosilylierung eines monofunktionelles Poly-dimethyl-silanols an Si-H-Gruppen entsteht. Polysilanol und Anthracen werden über Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan als Si-H reiches Bindeglied miteinander verbunden. Durch den Einbau von zwei

Anthracene-Resten und einem Phenylrest wird die Bindungs-Wahrscheinlichkeit und -Festigkeit an die CNT-Oberfläche erhöht.^[103, 183]

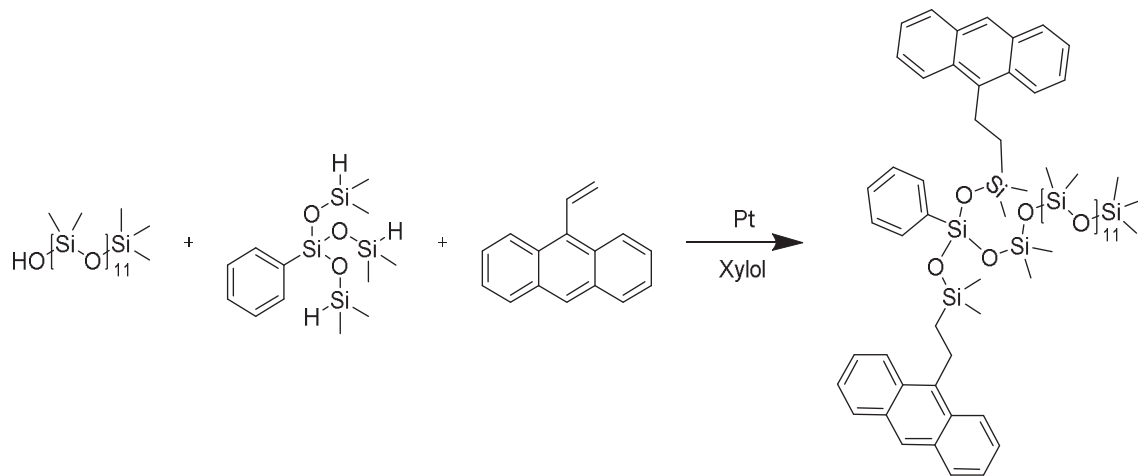


Abbildung 65: Hydrosilylierungs-Reaktion mit Karstedt-Katalysator zum Anthracene-funktionalisierten-Polysiloxan.

Ein Schema zur Verdeutlichung der Anbindung des Kompatibilisator auf der CNT-Röhre ist in Abbildung 66 gezeigt.

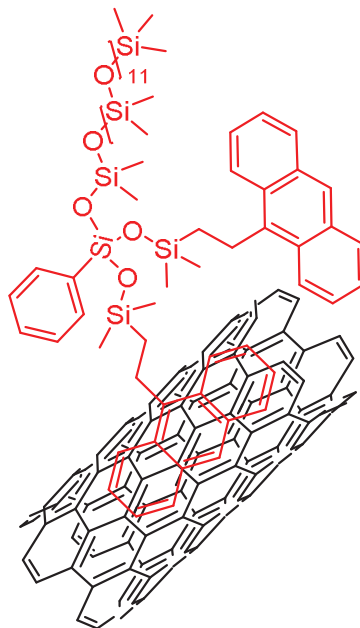


Abbildung 66: Schema der Adsorption des Kompatibilisators auf einer Kohlenstoff-Nanoröhre.

Der Kompatibilisator haftet hier der Übersichtlichkeit halber nur mit einer Anthracen-Gruppe auf der CNT-Röhre. Es kann zusätzlich die Phenyl- oder die zweite Anthracene-Gruppe auf der Rückseite adsorbieren oder an einer weiteren Röhre binden. Somit bildet sich eine Micellen-Struktur um die CNT-Agglomerate aus und stabilisiert die Agglomerate im Silicon. Die Kopfgruppe besteht aus den Anthracen- und Phenyl-Gruppen und die Schwanz-Gruppe aus dem Siloxan-Polymer.

4.3.1 Dispergierung der CNT mit Kompatibilisator in niedermolekularem Siliconölen

Die kompatibilisierende Wirkung des Anthracen-funktionalisierten Polysiloxans wurde als erstes in niedermolekularen Siliconölen getestet. Dazu wurden CNT mit unterschiedlichen Kompatibilisator-Konzentrationen im Siliconöl AK10^[101] mittels Ultraschall dispergiert. Die Partikelgröße der CNT-Agglomerate wurde mittels Laserbeugung und Lichtmikroskopie-Aufnahmen bestimmt.

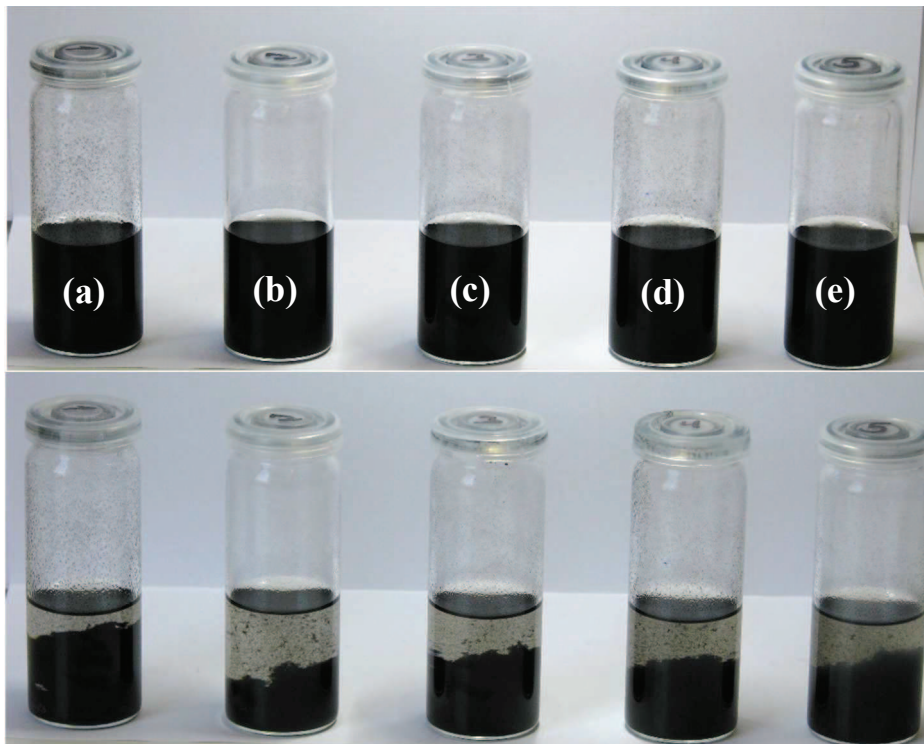


Abbildung 67: Dispergierte CNT in AK10 mit Kompatibilisator, welcher relative zur CNT-Konzentration ($c_{\text{Additive}}/c_{\text{CNT}}$): 0 (a); 9 (b); 16 (c); 25 (d); 34 (e). Oben: direkt nach der Dispergierung und unten: nach 24 Stunden.

Die Dispersionen zeigen nach der Ultraschallbehandlung (Abbildung 67) keinerlei Unterschiede. Außerdem sind die Dispersionen in AK10^[101] nicht stabil, jedoch kann der dispergierte Zustand nach der Ultraschallbehandlung durch schütteln für mehrere Stunden wieder erreicht werden. In Abbildung 68 sind die Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Dispersionen mit unterschiedlichen Kompatibilisator-Konzentrationen abgebildet. Die Wirkung des Kompatibilisators bestätigt sich, da die Dispersion ohne Kompatibilisator (a) deutlich größere Agglomerate zeigen, als die restlichen Dispersionen mit Kompatibilisator. In (b) sind Agglomerat-Durchmesser von bis zu 0,1 mm bei 9-facher Kompatibilisator-Konzentration zu finden, wodurch sich diese Partikel in niedrig viskosen Polymeren und in Lösungsmitteln absetzen. Das Konzentrations-Optimum des Kompatibilisators liegt in AK10^[101] bei einer CNT-Konzentration von 0,1 mg/ml bei 3,4 mg/ml

Kompatibilisator, da bei dieser Zusammensetzung die kleinsten Agglomerate erzeugt werden konnten. Bei höheren Konzentrationen steigt die Agglomerat-Größe wieder an, jedoch zeigen sich zusätzlich auch kleinere Fragmente, die sich wahrscheinlich noch nicht zusammenlagert haben. Dies weist auf eine gerade stattfindende Reagglomeration hin. Zu hohe Kompatibilisator-Konzentrationen (Abbildung 68h) zeigen jedoch, im Vergleich zu (a) ohne Kompatibilisator, wesentlich niedrigere Dichten was ebenfalls auf eine Reagglomeration hindeutet. Dieser Effekt kann entweder mit der Ausbildung einer Kompatibilisator-Doppelschicht oder mit der Dewetting-Theorie^[184] erklärt werden. Eine Kompatibilisator-Doppelschicht bildet sich mit überschüssigen Kompatibilisator-Molekülen als zweite Schicht um die Kompatibilisator-CNT-Micellen aus. Dadurch befindet sich die unverträgliche Anthracene-Kopfgruppe im PDMS und aggregiert deshalb mit einer zweiten Micelle. Die Reagglomeration kann ebenfalls durch einen Dewetting-Prozess erklärt werden, da bei gesättigter CNT-Oberfläche eine Verdrängung des Polymers aus der Micellen-Schicht erfolgt und dadurch die Kompatibilisator-Moleküle mit sich selbst, also mit einer weiteren Micelle wechselwirken.

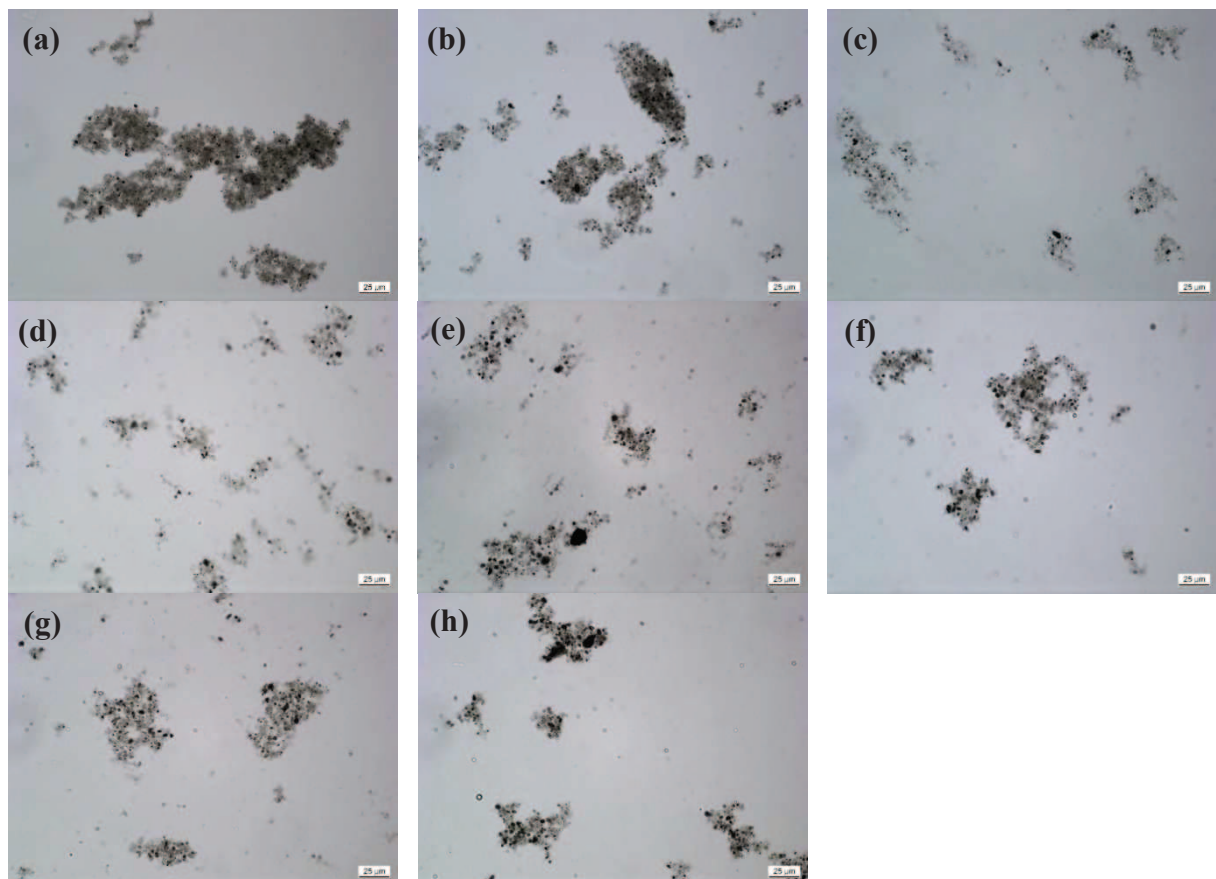


Abbildung 68: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der mittels Ultraschall dispergierten CNT (0,1 mg/ml) in AK10 mit Zugabe des Kompatibilisators relativ zur CNT-Konzentration ($c_{Additive}/c_{CNT}$): 0 (a); 9 (b); 16 (c); 25 (d); 34 (e); 41 (f); 51 (g); 67(h). Der Skalierungsbalken beträgt 25 μm .

Aufgrund des sehr begrenzten Ausschnittes der Lichtmikroskopie-Aufnahmen wurde die Partikel-Größe ebenfalls noch mittels Partikelbeugung bestimmt. Bei der Berechnung von nicht sphärischen Partikeln, d.h. anisotropen Partikeln, wie Fasern oder Plättchen wird ein Äquivalentdurchmesser einer beugungsgleichen Kugel berechnet.

Da die CNT in Lösung als Agglomerate vorliegen, welche annähernd als sphärische Partikel beschrieben werden können, entspricht der gemessene Äquivalentdurchmesser der Partikelgröße der Agglomerate. Für die Auswertung wird der Äquivalentdurchmesser nicht als absolute, sondern als relative Größe verwendet. In Abbildung 69 sind die Verteilungsdichte in Abhängigkeit der Partikelgröße einer Auswahl an Formulierungen aus Abbildung 68 gezeigt.

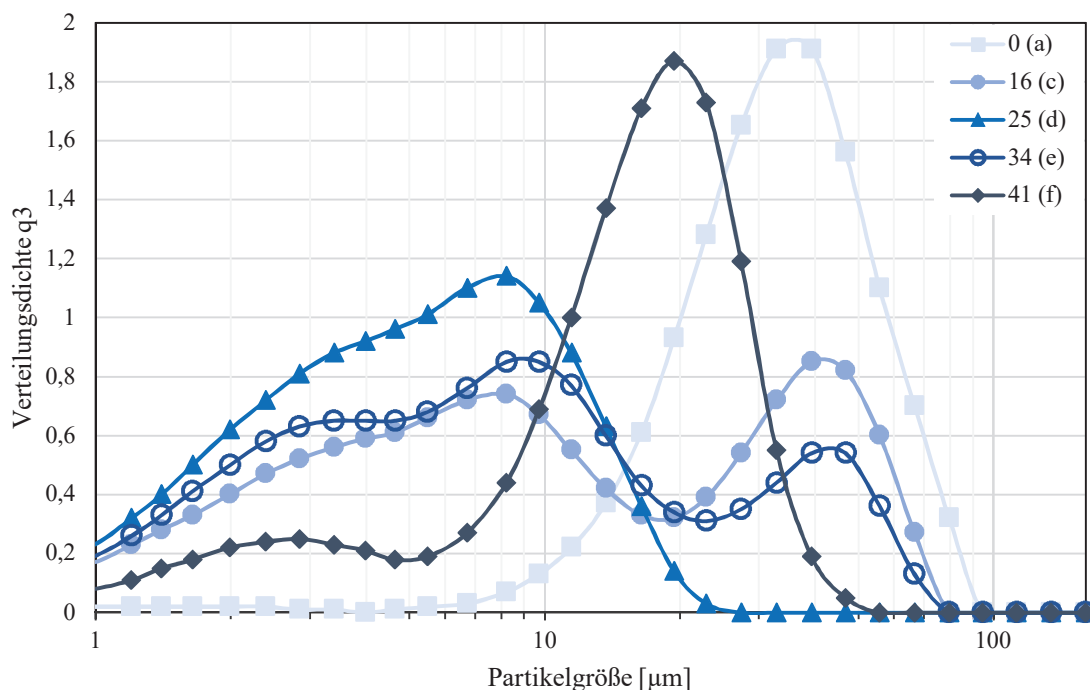


Abbildung 69: Auftragung der Verteilungsdichte q_3 gegen die log-Partikelgröße einer Auswahl an CNT-Dispersionen aus Abbildung 68. Übersichtlichkeitshalber sind nicht alle Dispersionen gezeigt. Die Zahlen der Legende stehen für das Verhältnis $c_{Additive}/c_{CNT}$.

Die Partikelgrößen der CNT-Agglomerate kann grob in größer oder kleiner als 10 µm eingeteilt werden. Die CNT-Dispersion ohne Kompatibilisator zeigt ausschließlich Partikelgrößen im Bereich von 10 - 100 µm, wobei hier immer der Äquivalentdurchmesser von sphärischen Kugeln berechnet ist. Bei Erhöhung der Kompatibilisator-Konzentration ist zu erkennen, dass der Partikelgrößenanteil größer 10 µm sinkt und der Anteil darunter steigt. Anhand des Partikelgrößen-Anteils <10 µm (Abbildung 70) wurde die effektivste Kompatibilisator-Konzentration bestimmt.

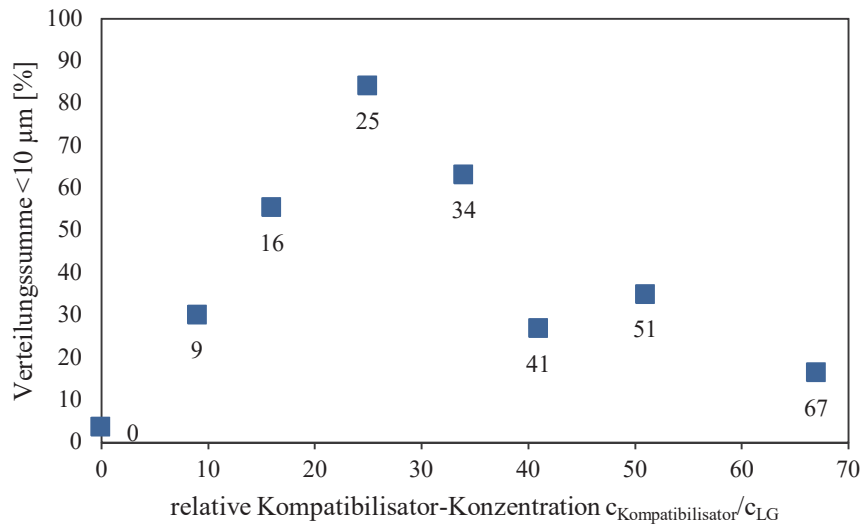


Abbildung 70: Auftragung der Partikelgrößen-Verteilungssumme $< 10 \mu\text{m}$ gegen die relative Kompatibilisator-Konzentration $c_{\text{Kompatibilisator}}/c_{\text{LG}}$.

Die höchste Verteilungsdichte unter $10 \mu\text{m}$ wird mit einer Kompatibilisator-Konzentration des 25-fachen der CNT-Konzentration erreicht. Dasselbe Ergebnis ergab sich aus den Mikroskopie-Aufnahmen (Abbildung 68). Die hohe Kompatibilisator -Konzentration ergibt sich aus der hohen Oberfläche der CNT von $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei noch höherer Kompatibilisator-Konzentration nimmt der Größenanteil unter $10 \mu\text{m}$ wieder ab und dafür nimmt der Anteil größer $10 \mu\text{m}$ wieder zu. Das bedeutet, die gebildeten Micellen aggregieren aufgrund des überschüssigen Kompatibilisators zu größeren Strukturen. Je effektiver die CNT dispergiert werden konnten, desto größer die Oberfläche der Agglomerate und desto höher die optimale Kompatibilisator-Konzentration.

4.3.2 Kompatibilisator -Wirkung in leitfähigen CNT-Silicone-Formulierung

Der Kompatibilisator ist zur Senkung der Viskosität eines vernetzbaren, leitfähigen Silicons hergestellt worden. Die Wirksamkeit wird anhand der Viskosität und des spezifischen Widerstands bestimmt. Der Kompatibilisator wurde zusammen mit Vinyl-Polymer 1 und 1 Gew% CNT der Firma LG Chem am Dissolver bei 6000 rpm für 1 Stunde eindispersiert. Die gemessene Viskosität mittels Stufenprofil bei unterschiedlichen Scherraten ist in Abbildung 71 dargestellt.

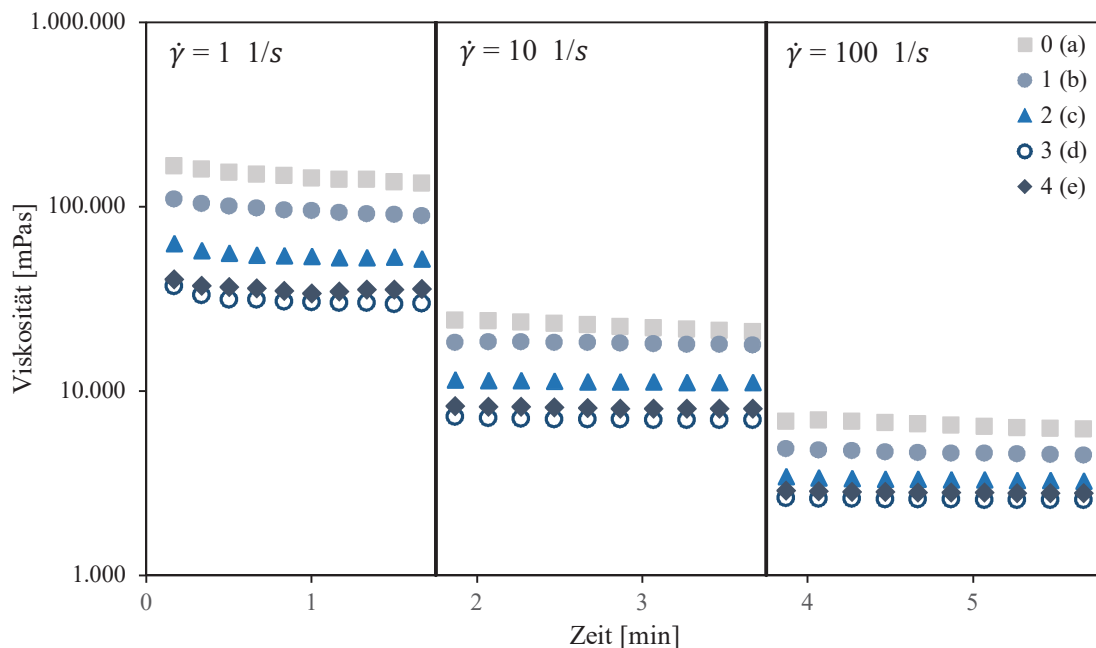


Abbildung 71: Stufenprofil: Log-Viskositäts-Auftragung bei unterschiedlichen Scherraten gegen die Messzeit. Legende beschreibt die relative Kompatibilisator-Konzentration ($c_{\text{Kompatibilisator}}/c_{\text{CNT}}$): 0 (a); 1 (b); 2 (c); 3 (d); 4 (e).

Der Viskositäts-Verlauf zeigt das scherverdünnende Verhalten von leitfähigen Siliconen, da die Viskosität bei Scherraten 1 bis 100 s^{-1} stetig sinkt. Die Erhöhung der Kompatibilisator-Konzentration erzeugt niedrigere Viskositäten unabhängig von der Scherrate, wodurch die Wirkung des Kompatibilisators auch bei höheren CNT-Konzentrationen im hochviskosen Polymer Vinyl-Polymer 10 bewiesen werden kann. Die optimale Kompatibilisator-Konzentration in Abhängigkeit der CNT-Konzentration wird durch die Auftragung der gemittelten Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} in Abhängigkeit der Kompatibilisator-Konzentration festgestellt (Abbildung 72). Die niedrigste Viskosität der CNT-Formulierung mit Kompatibilisator wird mit der drei-fachen Konzentration an Kompatibilisator in Abhängigkeit der CNT-Konzentration erzielt.

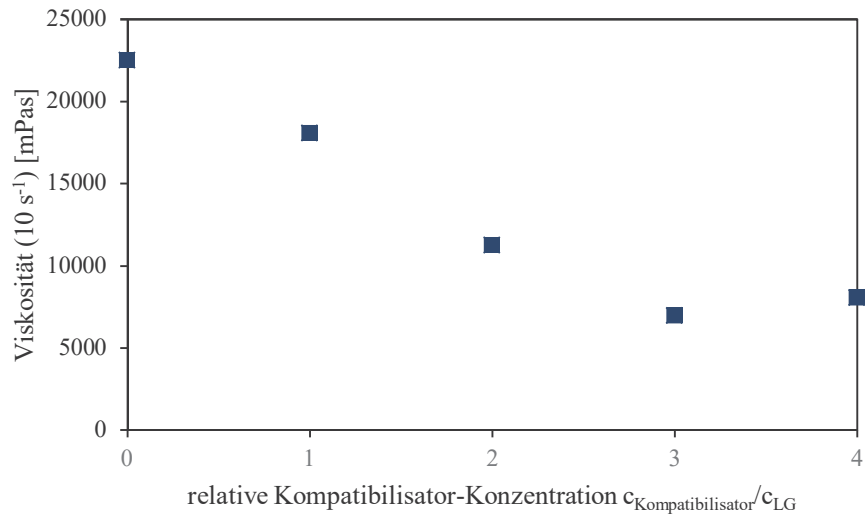


Abbildung 72: Auftragung der Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} gegen die relative Kompatibilisator-Konzentration $c_{\text{Kompatibilisator}}/c_{\text{LG}}$.

Das scherverdünnende Verhalten der CNT-Kompatibilisator-Formulierung wird rheologisch weiter untersucht. Hierfür wird der ORO-Sprung-Versuch verwendet, wodurch die Struktur-Relaxation und der elastische und viskose Anteil des Materials analysiert werden kann (Abbildung 73).

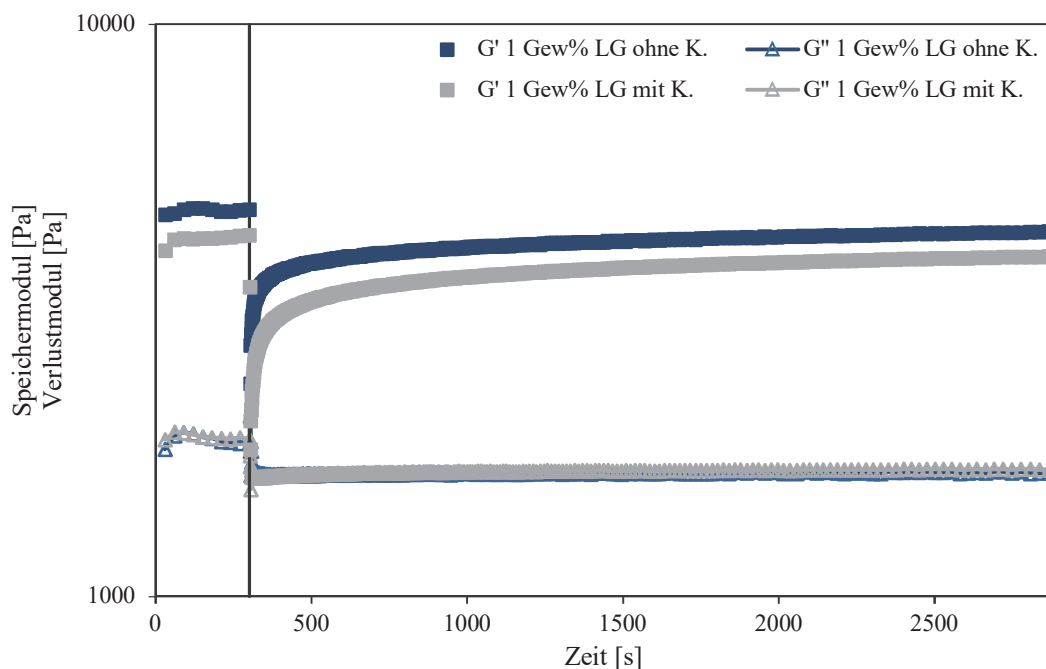


Abbildung 73: ORO-Sprung-Versuch: Log-Auftragung der gemessenen G' - bzw. G'' gegen die Messzeit. Die vertikale Linie entspricht dem Rotations-Abschnitt von $0,5 \text{ s}$ bei 100 s^{-1} . Die G' -Werte sind als Quadrate und die G'' -Werte als Dreiecke dargestellt.

Die Wirkung des Kompatibilisators zeigt sich nicht nur durch die Erniedrigung der Viskosität, sondern auch durch die Erniedrigung des Speichermoduls mittels ORO-Versuch, wohingegen der Verlustmodul nahezu identisch bleibt. Der Kompatibilisator reduziert also neben der Scherviskosität auch den elastische Anteil der CNT-haltigen Polymermischung. Die viskose

Dissipation ändert sich durch Zugabe von Kompatibilisator nicht, da das CNT-Netzwerk, welches für den Energieverlust der Gelstruktur verantwortlich ist, weiterhin besteht. Eine Aussage über das Relaxationsverhalten ist anhand der Auftragung schwierig, deshalb wird der Relaxationsanteil des Speichermoduls nach 60 Sekunden im Vergleich zum Speichermodul nach 20 Minuten in der Relaxationsphase berechnet. Die Formulierung mit 1 Gew% CNT ohne Kompatibilisator bildete nach 60 Sekunden 84 % des G' zurück, wohingegen die Formulierung mit Kompatibilisator nach 60 Sekunden nur 77 % des G' aufgebaut hat. Dies ist ein weiterer Beweis, dass der Kompatibilisator auf den Röhren adsorbiert und die Wechselwirkungen von Polymer und CNT abnehmen. Der Oszillationssprung zeigt außerdem, dass zu keinem Zeitpunkt der Verlustmodul über dem Speichermodul liegt. Das Messsystem kann die schnelle Strukturholung nicht aufzeichnen, d.h. die zerstörte Struktur baut sich während dem Wechsel von Rotation- auf Oszillations-Abschnitt wieder zur Ausgangsstruktur auf. Diese messtechnisch bedingte Pause dauert 0,05 Sekunden. Somit kann als Relaxationszeit zum Erreichen des Gelzustands eine Zeit von weniger als 0,05 s angenommen werden.

Vergleicht man die Speichermoduli der verschiedenen Abschnitte erkennt man, dass das Speichermodul-Plateau vorher höher ist als nach der Belastungsphase. Das bedeutet, dass sich eine andere Netzwerkstruktur gebildet hat und durch die hohe Scherung während der Rotation möglicherweise ein Teil der Agglomerate und Röhren zerkleinert wurden.

Der spezifische Widerstand der CNT-Formulierungen mit und ohne Kompatibilisator wurde anhand vernetzter Silicon-Platten bestimmt. Der spezifische Widerstand einer 2 mm Silicon-Platte mit 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1 ohne Kompatibilisator ergibt $9,7 \Omega \cdot \text{cm}$, wohingegen eine Silicon-Platte mit 1 Gew% CNT und 3-fachem Kompatibilisator-Anteil einen Wert von $76,7 \Omega \cdot \text{cm}$ erreicht. Der deutliche Anstieg des spezifischen Widerstands einer CNT-Platte mit Kompatibilisator wird vermutlich durch höhere Kontaktwiderstände zwischen Kohlenstoff-Nanoröhren hervorgerufen, da eine zusätzliche Polymerschicht auf den Röhren durch π - π -Wechselwirkungen adsorbiert ist. Der Anstieg des spezifischen Widerstands ist somit ein wiederholter Beweis für die Adsorption des Kompatibilisators auf den CNT-Oberfläche. Um den Einfluss des Kompatibilisators vernetzter Silicon-Formulierungen noch besser zu verstehen, werden ferner die spezifischen Widerstände der Silicon-Platten unter mechanischer Belastung untersucht. Die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung ist in Abbildung 74 dargestellt.

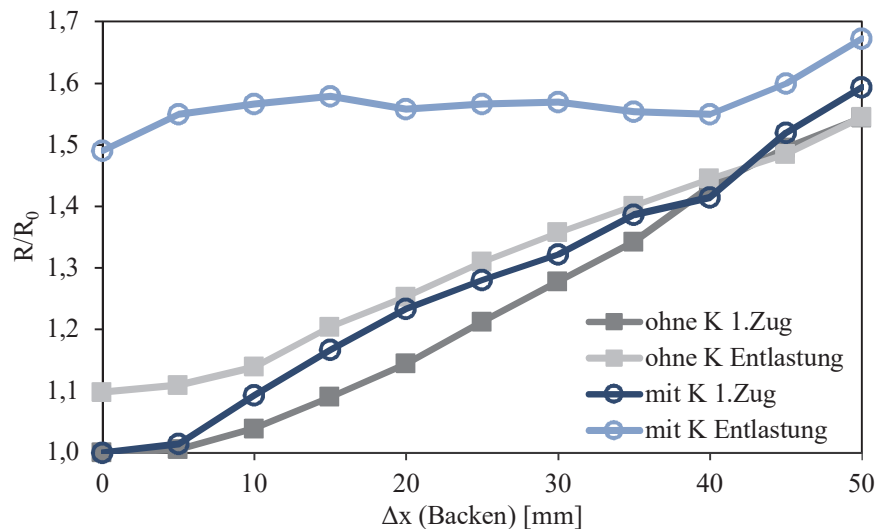


Abbildung 74: Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung der Backen Δx :

Erste Dehnung von 0 bis 50 mm in dunkler Farbe und folgende Entlastung von 50 bis 0 mm in hellerer Farbe. Die Formulierung in grau mit 1 Gew% CNT ohne Kompatibilisator (K) und in blau mit 1 Gew% CNT und 3-fachem Kompatibilisator-Anteil.

Der Verlauf der relativen Widerstandserhöhung bei Dehnung verhält sich mit und ohne Kompatibilisator sehr ähnlich, jedoch unterscheiden sich die Materialien bei Entlastung deutlich voneinander. Das Material ohne Kompatibilisator erzielt bei Entlastung fast den gleichen Widerstand wie vor der Dehnung. Die Widerstände für die Silicon-Platten mit Kompatibilisator ändern sich bei Entlastung kaum und erzielen dadurch bei vollständiger Entlastung den 1,5-fachen Widerstand im Vergleich zum ungedehnten Anfangswert. Dies ist ebenfalls auf die zusätzliche Polymerschicht zurückzuführen, da der Kompatibilisator nicht ins Silicon-Polymer miteinander vernetzt wird, sondern lediglich auf den Röhren adsorbiert, besteht ein Diffusionspotential. Bei Dehnung werden teilweise CNT-CNT-Kontakte gelöst und dadurch neue Adsorptionspositionen für den Kompatibilisator verfügbar. Lagert sich während der Dehnung der Kompatibilisator um, kann der leitfähige Kontakt nicht mehr gebildet werden. Das System ist nach der ersten Dehnung so angeordnet, dass weitere Dehnungszyklen den gleichen Widerstandsverlauf wie die Entlastung zeigen (Abbildung 82).

4.4 Kontaktwiderstände: Elektrischer Übergang von Elektrode auf leitfähige Silicon-Formulierung

Ein Problem polymerer elektrischer Leiter ist die Kontaktierung (Kapitel 3.5.1) zu metallischen Kabeln. Der Elektronenübergang von einem elektrischen Leitern auf einen anderen wird durch Abstand, Temperatur und die elektrischen Eigenschaften des Materials bestimmt.^[185] Der Elektronenübergang von einem Leiter auf einen Halbleiter mit niedrigerer Leitfähigkeit benötigt hohe Spannungen um Kontaktwiderstände zu überwinden.^[186]

Es werden zwei Gründe für das Auftreten von Kontaktwiderständen zwischen Metallen und Halbleitern in CNT-haltigen Polymeren beschrieben. Erstens verursachen unsaubere Grenzflächen und eine schlechte Überlappung der elektronischen Zustände höhere Widerstände als der interne Elektronenwiderstand innerhalb einer CNT-Röhre von $h/4e^2$. Zweitens bildet sich eine Potentialbarriere an der Grenzschicht zwischen Leitungsband des Halbleiters und Fermi-Niveau des Leiters, die Schottky Barriere, aus.^[187]

Widerstandsmessungen an leitfähigen Polymeren zeigen deutlich höhere Widerstände mit der 2-Punktmesmethode als mit der 4-Punktmethode (Kapitel 3.5.1.1), was auf die Kontaktwiderstände zurückgeführt werden kann, da diese nur bei der 2-Punktmethode mitgemessen werden. Der Elektronenübergang von den hochleitenden Elektroden auf das zu messende Material wird von Kontaktwiderständen gehindert. Dafür sind zusätzlich Tunnelwiderstände^[188] zwischen Elektrode und CNT durch die Ausbildung dünner Polymerschichten auf den Partikeln im Silicon (sog. Bound rubber^[74]) verantwortlich.

Zur Untersuchung des Elektronenübergangs auf CNT-Röhren werden detaillierte AFM- und C-AFM-Untersuchungen an untenstehenden CNT-haltigen Proben durchgeführt.

Die vereinzelt leitfähigen CNT-Agglomerate in Aceton/Propylencarbonat, welche mittels US dispergiert wurden, können anhand von AFM-Aufnahmen identifiziert werden. In Abbildung 75 ist links der verwendete Silizium-Träger mit aufgetropfter Probe zu sehen und rechts die Mikroskop-Aufnahme des AFM-Geräts während der Messung inklusive Cantilever. Auf der Mikroskopie-Aufnahme des AFMs ist deutlich der Lösungsmittelrand, der bei Verdunstung des Aceton/Propylencarbonat-Gemisches entstanden ist, zu erkennen. Dies ist auch durch langsame Verdunstung bei Raumtemperatur nicht zu verhindern.

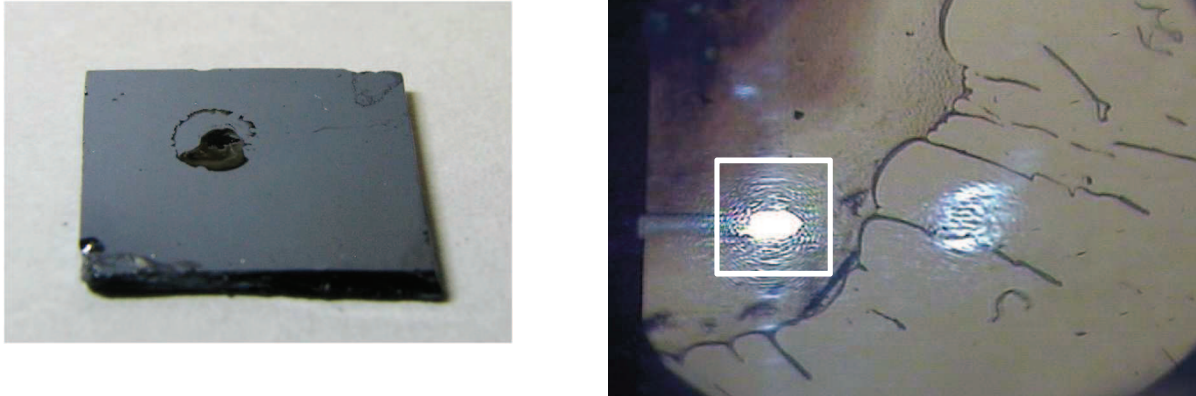


Abbildung 75: Links: Silizium-Wafer mit CNT-Beschichtung (schwarzer Tropfen).
Rechts: Mikroskopie-Aufnahme der Probe mit abgebildeten Cantilever (weiße Markierung) auf den der Laserstrahl fokussiert ist (weiße Reflexion).

Der Lösungsmitteltropfen zieht sich zur Mitte hin zusammen und trägt die CNT-Agglomerate mit, wodurch sie teilweise wieder agglomerieren. Um diese Agglomerate zu finden, wurde innerhalb des Randes gemessen. Die folgenden AFM-Aufnahmen (Abbildung 76) wurden an der Stelle des Cantilevers in Abbildung 75 aufgenommen.

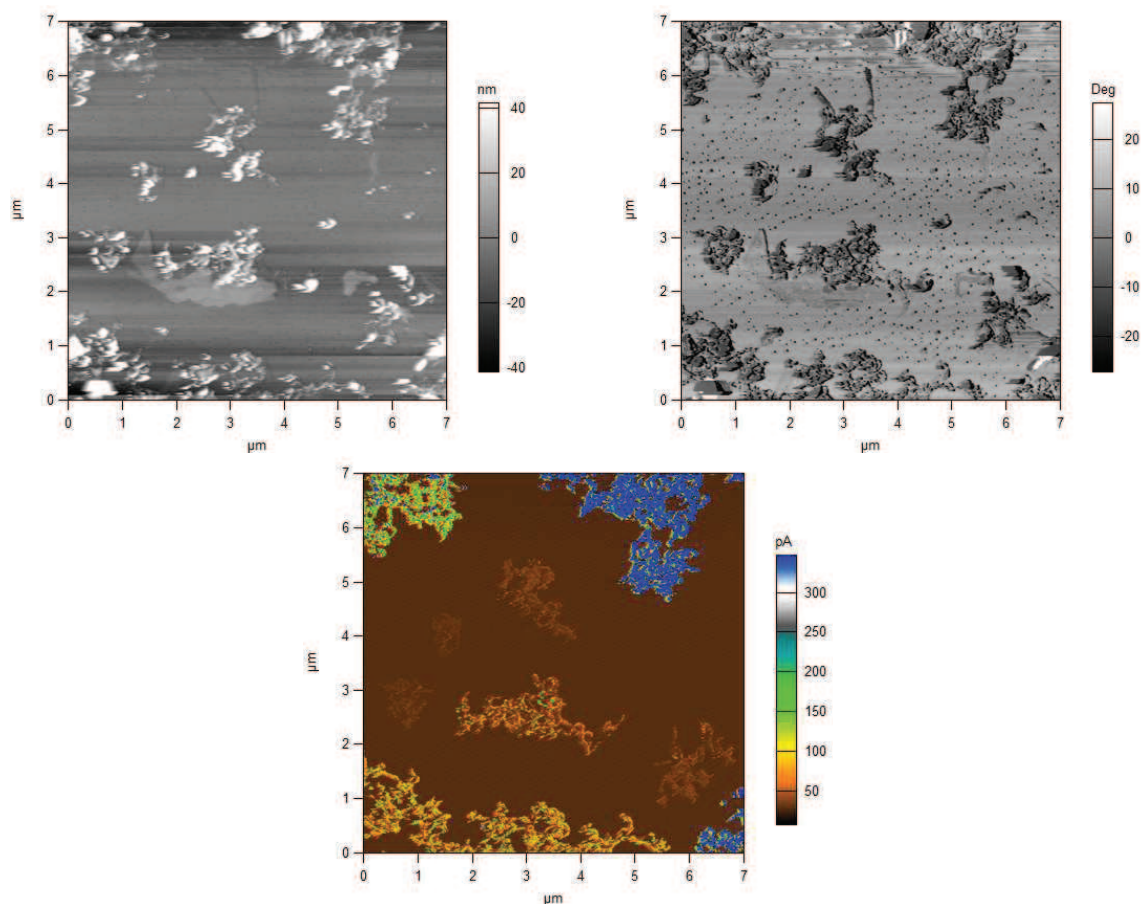


Abbildung 76: AFM-Aufnahmen ($7 \times 7 \mu\text{m}$) der LG Chem CNT auf einem Silizium-Wafer:
Links oben: Topographie der beschichteten Wafer-Oberfläche; rechts oben Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung und unten Mitte: C-AFM-Bild bei einer Offset-Stromstärke von 28 pA.

Die Aufnahmen (Abbildung 76) zeigen die CNT-Agglomerat-Strukturen auf dem Silizium-Wafer. Im Höhenbild sind die CNT-Agglomerate als höchste Struktureinheit auf dem Silizium-Wafer von ~ 40 nm dargestellt. Zusätzlich zeigen sich Lösungsmittel-Rückstände in der Mitte der Aufnahme. Die Phasenverschiebung zeigt ein ähnliches Bild wie die Topographie und die Lage der CNT-Strukturen stimmt überein. Die negative Phasenverschiebung der CNT ergibt sich bei harten Proben. Zusätzlich sind im Phasenbild kleine, fein verteilte Partikel auf der Silizium-Oberfläche dargestellt, welche als Artefakte eingestuft werden können und durch die sehr glatte Oberfläche des Wafers entstehen. Das Stromstärken-Bild zeigt die leitfähigen CNT-Strukturen am deutlichsten. Je größer das Agglomerat desto mehr Strom fließt durch die Probe, da es mehr Kontaktstellen zum kontaktierten Wafer gibt. Die größten Agglomerate sind in dieser Farbskala grün oder blau eingefärbt. Einzelne CNT verschwinden durch die hohe Leitfähigkeit der blauen Agglomerate von 0,5 nA im Hintergrund. Die Aufnahmen der CNT-Agglomerate mit unterschiedlichen AFM-Messmethoden stimmen überein. Somit können CNT mittels C-AFM identifiziert und die Größe und Leitfähigkeit quantifiziert werden.

Zur Charakterisierung der Silicon-Formulierungen wurden weitere AFM-Messungen durchgeführt. Silizium-Wafer wurden mit 1 Gew% CNT-Formulierungen verdünnt in Toluol mittels Spin Coater beschichtet (Abbildung 77).

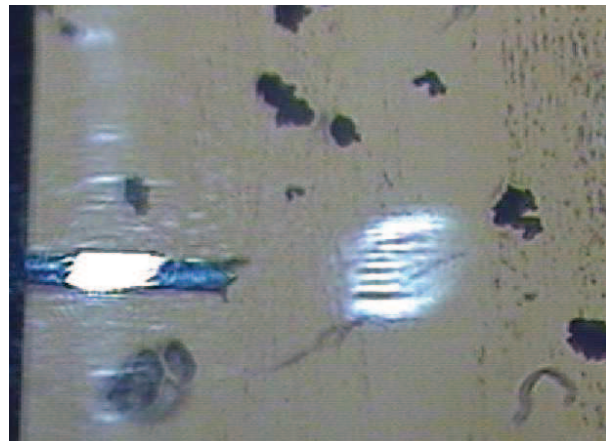
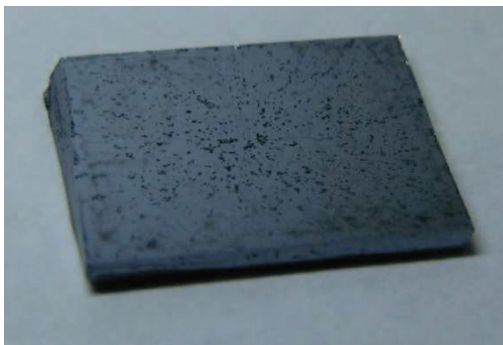


Abbildung 77: Silizium-Wafer mit beschichteter CNT-Silicon-Formulierung.

Rechts: Mikroskopie-Aufnahme der Probe mit abgebildeten Cantilever auf den der Laserstrahl fokussiert ist (weiße Reflexion). An der Spitze des Cantilevers werden folgende AFM-Aufnahmen durchgeführt.

Die schwarzen Partikel auf dem Silizium-Wafer zeigen die CNT-Agglomerate in der dünnen Silicone-Schicht. Die Dispergierung der CNT im Silicon fand in Vinyl-Polymer 1 mittels Dissolver statt und diese Mischung wurde anschließend in Toluol gelöst. Da CNT in kaum einem Lösungsmittel außer N-Methyl-Pyrrolidon stabil dispergiert werden können, reagglomerieren die Röhren im Lösungsmittel aufgrund der hohen Beweglichkeit zu Partikeln ≥ 100 μm . N-Methyl-Pyrrolidon gehört zu den polar-aprotischen Lösungsmitteln, in denen Silicone nicht löslich sind. Um dünne Silicon-Schichten herstellen zu können wird ein unpolar-aprotisches Lösungsmittel

für Silicone, wie zum Beispiel Toluol benötigt. Die Schichtdicke wurde an einem Ellipsometer der Firma Horiba gemessen. Die Messung erfolgte mit folgenden Einstellungen: Silizium-Träger ($n = 3,8650$; $k = -0,0200$), 1. Schicht mit einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ entspricht der SiO_2 -Schicht auf dem Silizium-Träger ($n = 1,5000$; $k = 0,0$) und 2. Schicht entspricht der Silicone-Schicht ($n = 1,5000$; $k = 0,0$). Eine Schichtdicke von 530 nm konnte bestimmt werden. Die Messung erfolgt mehrmals an verschiedenen Stellen der Probe, da die Messung teilweise keine interpretierbaren Ergebnisse lieferte. Vermutlich wurden dabei CNT-Agglomerate getroffen, die bei der Parameter-Einstellung nicht berücksichtigt werden können. Die AFM-Aufnahmen der 530 nm dicken Silicon-Schicht sind in Abbildung 78 dargestellt.

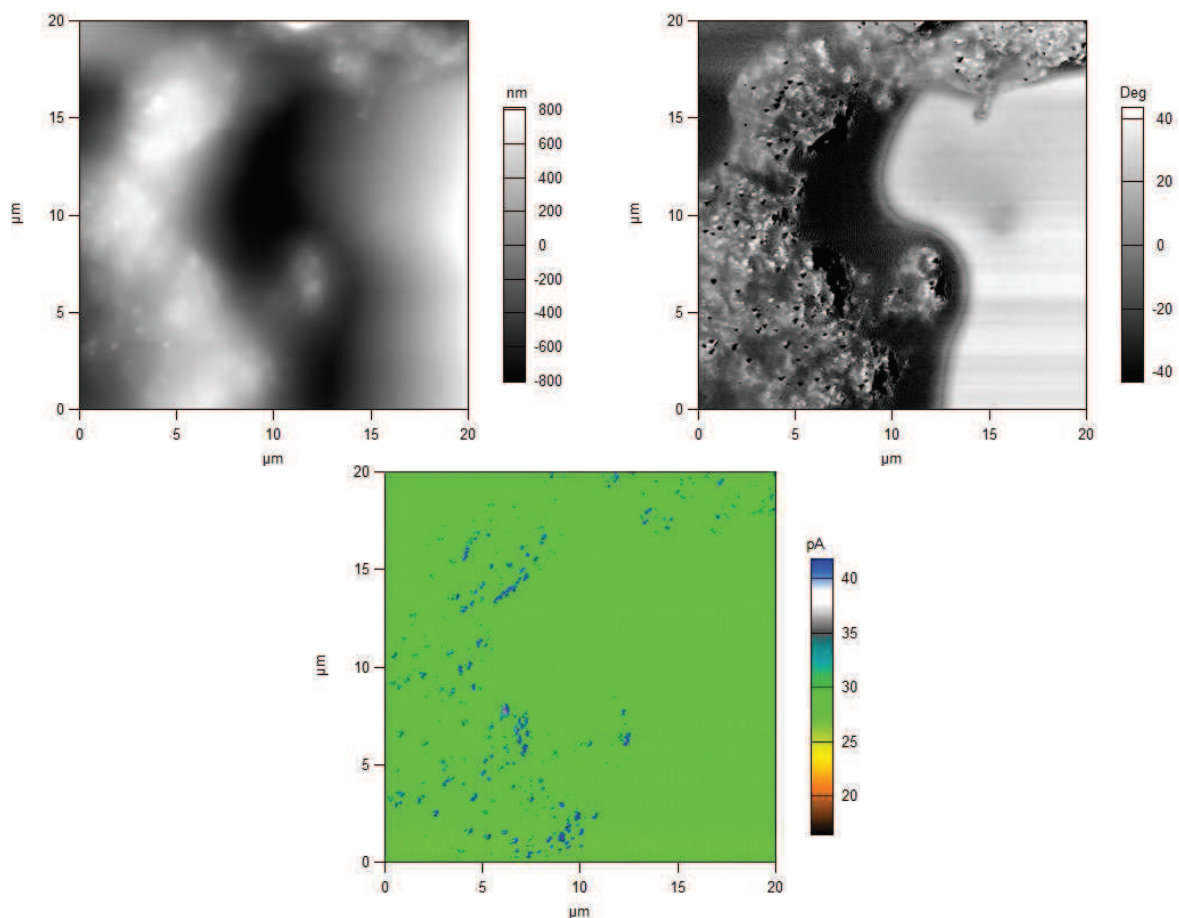


Abbildung 78: AFM-Aufnahmen ($20 \times 20 \mu\text{m}$) vernetzter CNT-Silicon-Formulierungen auf einem Silizium-Wafer: Links oben: Topographie der beschichteten Wafer-Oberfläche; rechts oben Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung und unten Mitte: Stromstärken-Bild bei einer Offset-Stromstärke von 28 pA .

Die Topographie der Silicon-Schicht zeigt ein sehr verschwommenes Bild, da Silicone glatte Oberflächen besitzen und diese sich statisch aufladen. Der Cantilever wird dadurch in zusätzliche Schwingung versetzt, weshalb die Ergebnisse verschwimmen. Die Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung zeigt deutlichere Strukturen. Im rechten Bereich des Messausschnitts zeigt sich der reine Silizium-Wafer, da die Phasenverschiebung die gleichen Werte und das Stromstärken-Bild keinen Strom liefern. Im linken Bereich der Bildausschnitte ist die

CNT-Silicone-Beschichtung dargestellt. Die Phasenverschiebung zeigt die CNT-Netzwerkstruktur als hellere Bereiche mit hoher positiver Phasenverschiebung. In diesem Bereich zeigt sich im Stromstärkenbild punktuell ein Stromfluss, jedoch ist keine Röhrenstruktur sichtbar. Die deutliche Agglomerat-Struktur der reinen CNT im Stromstärkenbild (Abbildung 76) zeigt sich bei Silicone-Formulierungen nicht. Die leitfähigen Punkte stimmen mit den schwarzen Punkten im Phasenbild überein. Wie bereits in Abbildung 76 erläutert, zeigen CNT als harte Probe eine negative Phasenverschiebung. Das lässt darauf schließen, dass die CNT nur an diesen Punkten bis an die Oberfläche reichen und dort für einen Elektronenübergang auf die Elektrode zur Verfügung stehen. Bereiche mit positiver Phasenverschiebung und netzwerkartiger Struktur besitzen mit Silicon beschichtete CNT, welche nicht kontaktiert werden können.

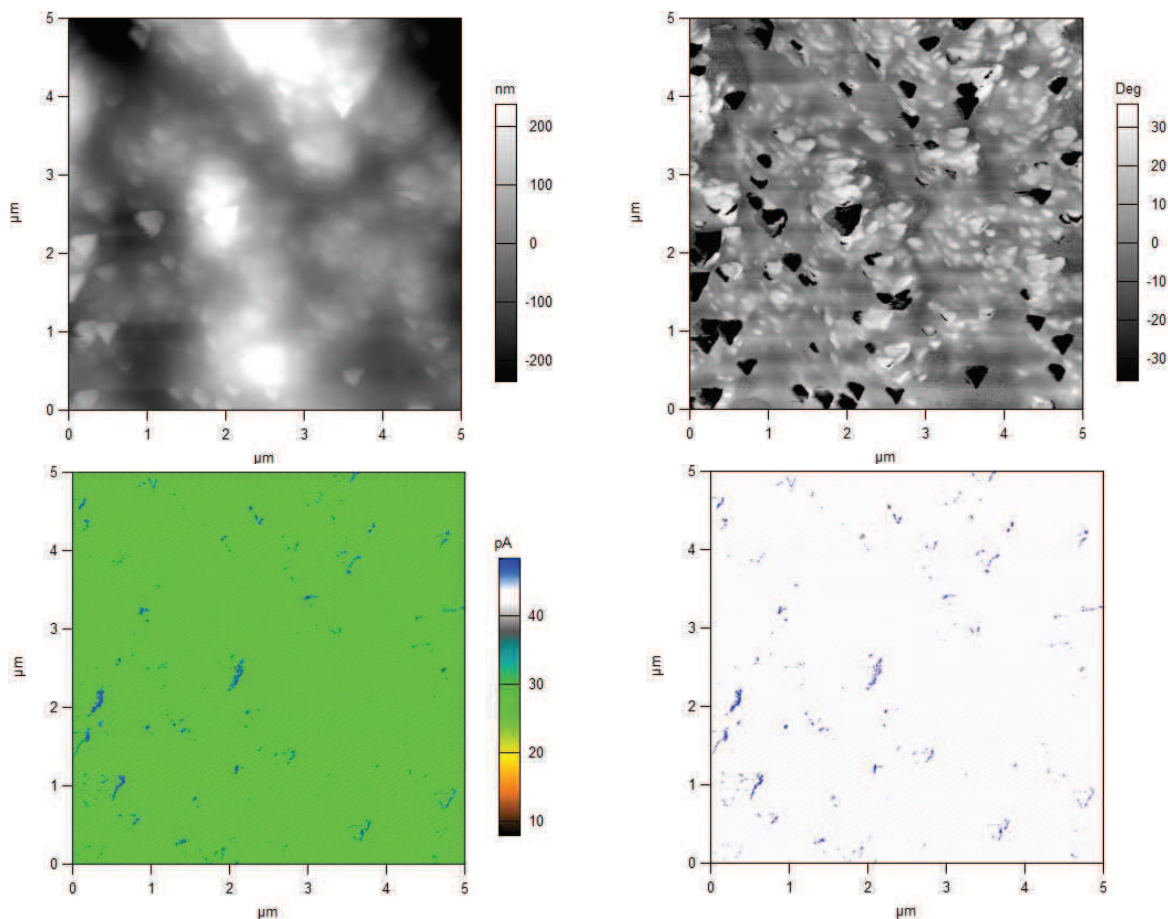


Abbildung 79: AFM-Aufnahmen ($5 \times 5 \mu\text{m}$) vernetzter CNT-Silicon-Formulierungen auf einem Silizium-Wafer: Links oben: Topographie der beschichteten Wafer-Oberfläche; rechts oben Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung und unten: Stromstärkenbilder bei einer Offset-Stromstärke von 28 pA mit unterschiedlicher Farbgestaltung.

Um den leitfähigen Anteil einer CNT-Silicone-Oberfläche zu bestimmen, wurde ein vollständig beschichteter Bereich auf diesem Wafer gemessen (Abbildung 79). Für die Auswertung des leitfähigen Anteil der Silicone-Oberfläche wurde der Farbcode des Stromstärkenbildes geändert. Die Offset-Stromstärke wurde weiß gefärbt und die blauen Bereiche mittels Histogramm

ausgewertet. Der dunkle Bereich stieg ab einem Tonwert von 235 von insgesamt 251 deutlich an. Dieser Bereich umfasst 251 von 135792 Pixel, wodurch ein leitfähiger Anteil von gerade mal 0,2 % analysiert wurde. Dies bedeutet, dass bei einer Kontaktierung von 1 cm^2 ca. $0,02 \text{ cm}^2$ elektrisch leitfähig sind.

Dies verdeutlicht die Kontaktierungs-Probleme von leitfähigen Polymer-Materialien. Um dieses Problem zu umgehen, können während der Formkörper-Herstellung die Kontaktierungs-Drähte in den Werkstoff miteinander vernetzt werden. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von Leiter-Füllstoff-Kontakten und die Kontaktwiderstände sind geringer.

4.5 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dehnung

Spezifische Widerstände der Silicon-Formulierungen in Kombination mit deren Viskosität sind nicht ausreichend um entscheiden zu können, ob sie für den Einsatz als elastische Elektrode geeignet sind. Der Widerstands-Anstieg in Abhängigkeit der Dehnung und die Absolutwerte im gedehnten und ungedehnten Zustand sind ebenso entscheidend, wie der Verlauf der Hysterese bei wiederholter Dehnung. Zur Bestimmung dieser Kennwerte wurden verschiedene Versuchsapparaturen (Kapitel 3.5.1.2) entwickelt, da die Geometrie und die Belastung je nach Anwendung verschieden sein kann. Die erste Apparatur bestimmt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit der Dehnung von reinen leitfähigen Silicon-Platten mit 2 mm Dicke, die zum Beispiel als elastisches Heizelement zum Einsatz kommen können. Die zweite Messapparatur bestimmt den Flächenwiderstand in Abhängigkeit der Dehnung von dünnen Schichten im μm -Bereich für die Anwendung als leitfähige, elastische Beschichtung. Diese Messung erfolgt trotz der hohen Kontaktwiderstände mittels 2-Leitermethode, da hier der Abstand der Elektroden durch die direkte Dehnung gegeben ist. Bei der 4-Leitermethode wird die Probe mittels der äußeren Backen gedehnt und die Widerstandsmessung erfolgt an den inneren Klemmen bei unbekanntem Abstand während der Dehnung.

4.5.1 Dehnung einer 2 mm Platte

Ein 5 cm breiter Messstreifen einer 2 mm Platte wird, wie in Abbildung 80 dargestellt mit Leitpaste bestrichen und ungedehnt mit einem Backenabstand von 110 mm in die Messapparatur eingespannt.

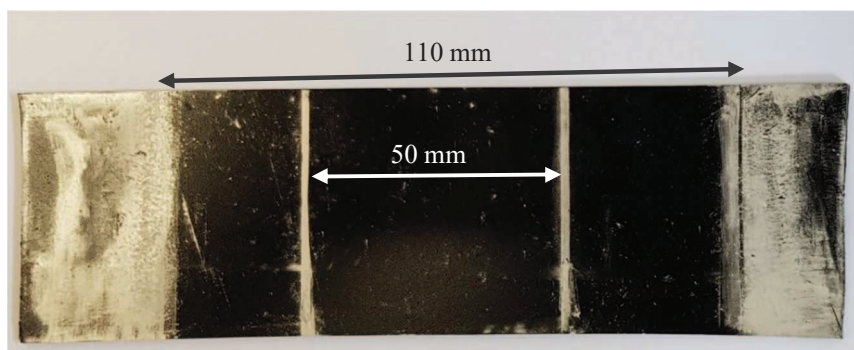


Abbildung 80: 2 mm dicker Teststreifen mit Vernetzer und Karstedt-Katalysator ausgehärtet. Die hellen Streifen entsprechen der Leitsilber-Beschichtung.

Die Formulierung mit 1 Gew% LG-CNT in Vinyl-Polymer 1 erzielt einen Widerstand R_0 im ungedehnten Zustand von 109Ω , woraus sich bei einer Dicke von 1,95 mm ein spezifischer Widerstand von $9,7 \Omega \cdot \text{cm}$ ergibt. Diese Formulierung ergab mit der statische

Widerstandsmessung im unvulkanisierten Zustand einen Wert von $13,4 \Omega \cdot \text{cm}$. Ein Messfehler von $\sim 25\%$ ist realistisch, da die umfangreiche Probenpräparation und Messmethode mit eingerechnet werden muss. Durch den unbekanntem Abstand zwischen den Messelektroden (genaue Abstandbestimmung nur zwischen den Backen möglich) während der Dehnung wird die relative Widerstandszunahme R/R_0 in Abhängigkeit der Abstandserhöhung der Backen aufgezeichnet. Zusätzlich wird die wirkende Kraft aufgezeichnet.

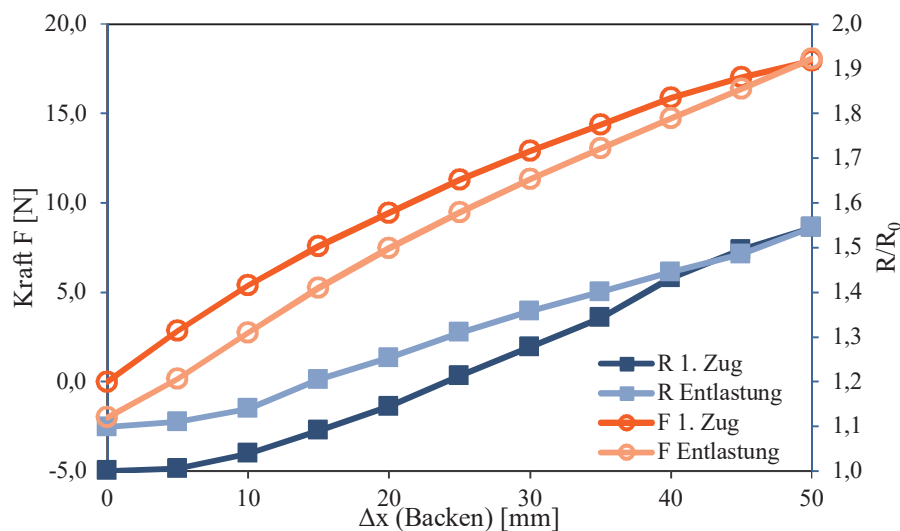


Abbildung 81: Widerstands- und Kraftänderung in Abhängigkeit der Dehnung eines gepressten 2 mm dicken Teststreifens aus einer Formulierung, welche 1 Gew% LG CNT in Vinyl-Polymer 1 und Vernetzer beinhaltet.

Der Widerstand erhöht sich während der Dehnung um 1,5-fache des Ausgangswiderstand. Bei Entlastung wird der Ausgangswiderstand nicht mehr vollständig erreicht, jedoch verlaufen weitere Dehnungszyklen identisch zu dieser Widerstandsänderung (Abbildung 82). Das bedeutet, dass während der ersten Dehnung die Ausrichtung der CNT in Streckrichtung erfolgt und diese Formation des Netzwerks bei den nächsten Dehnungs-Zyklen erhalten bleibt. Die Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung ist ab der 2. Dehnung konstant, weshalb diese Materialien für den Einsatz als elastische Elektrode geeignet sind. Außerdem erhöht sich der Widerstand bis 15 mm Dehnung kaum und anschließend grademal um 50 % des Ausgangswiderstand. Diese Werte können durch Optimierung der Silicon-Zusammensetzung und der Vernetzung noch deutlich verbessert werden.

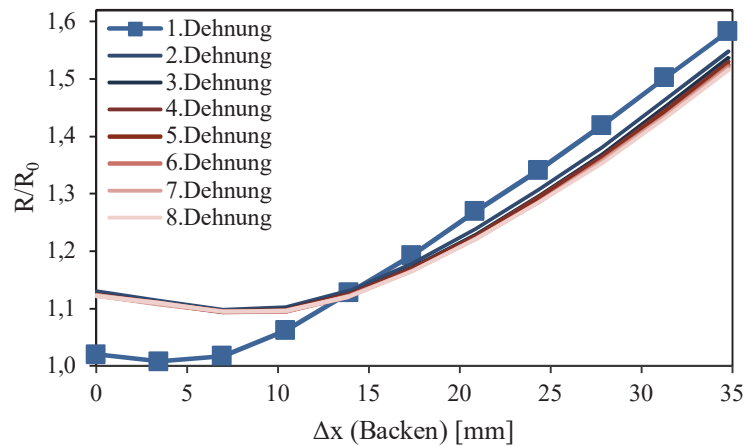


Abbildung 82: Widerstandsänderung mehrerer Dehnungszyklen in Abhängigkeit der Dehnung eines gepressten 2 mm dicken Teststreifens, der CNT-Formulierung, bestehend aus 1 Gew% LG CNT in Vinyl-Polymer 1 und Vernetzer.

4.5.2 Dehnung einer gerakelten 200 μm Schicht auf einem Elastosil® Film

Als Grundlage für die Elektrode wird ein Elastosil® Film verwendet. Die auf den Film gerakelte CNT-Formulierung wird für 15 Minuten bei 100 °C ausgehärtet und anschließend der Widerstand mit der 2-Leitermethode dehnungsabhängig bestimmt. Dazu wird der beschichtete Film am Anfang und am Ende 5 cm breit mit Silberleitpaste bestrichen und in die Elektrodenbacken des Messgeräts im Abstand von 200 mm eingespannt.

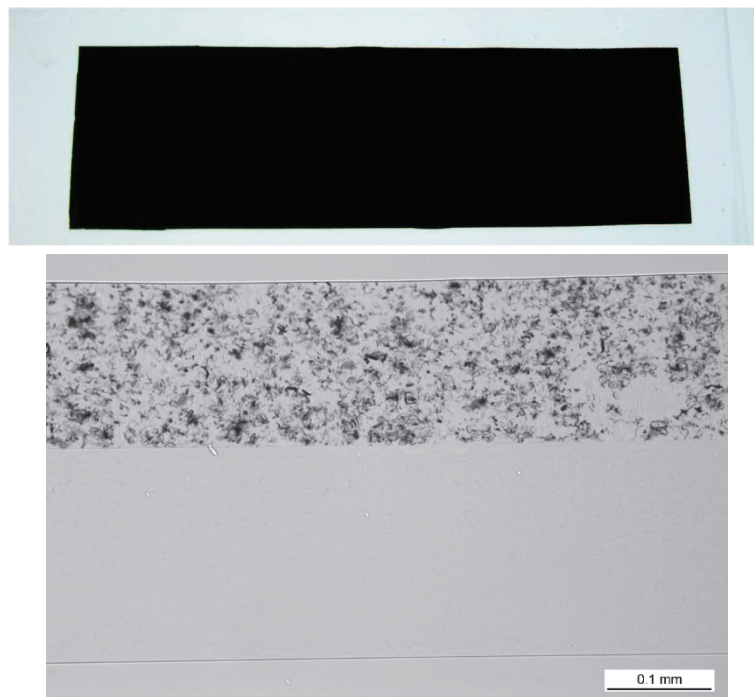


Abbildung 83: Oben: Gerakelter Teststreifen auf durchsichtiger 200 μm Silicone-Folie und unten: Lichtmikroskopie-Aufnahme eines Kryo-Querschnitts.

Zum Vergleich wird zusätzlich die Widerstandsänderung einer Ruß-gefüllten Silicon-Elektrode gemessen. Abbildung 84 zeigt, dass der Flächenwiderstand der CNT-Elektrode bis zur einer Dehnung von 25 % konstant bleibt und sich dann langsam erhöht. Das Ruß-gefüllte Silicon hingegen zeigt bereits von Beginn an einen Widerstandsanstieg. Dies lässt sich durch die Unterschiedliche Partikel-Struktur erklären. Bei Dehnung können CNT-Partikel durch ihre Röhrenstruktur bis zu einem gewissen Dehnungsgrad aneinander entlang gleiten ohne die Kontakte zu verlieren. Bei sphärischen Strukturen, wie den Ruß-Partikeln ist das nicht möglich. Das bedeutet, dass die Kontakte unterbrochen werden und der Widerstand ansteigt.

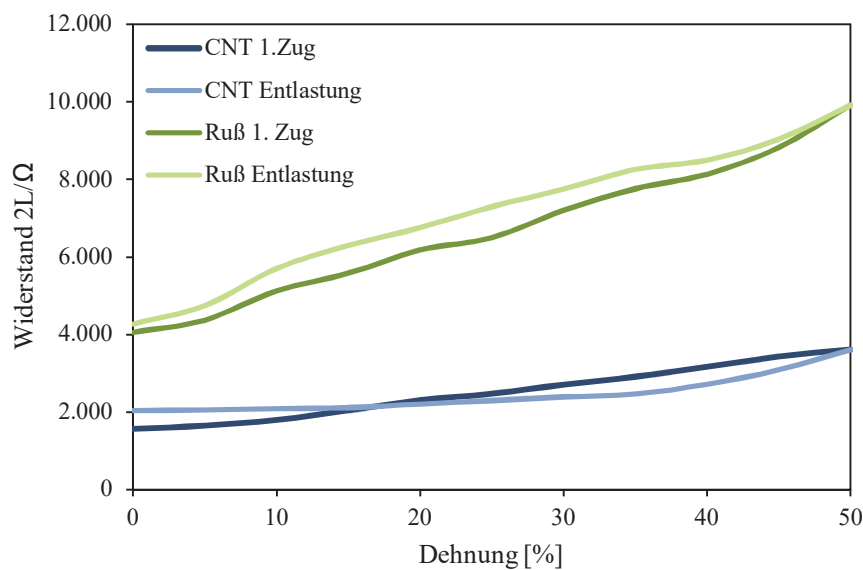


Abbildung 84: Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung einer gerakelten 160 µm dicken CNT-Elektrode, bestehend aus 1 Gew% LG CNT in Vinyl-Polymer 1 und Vernetzer und einer Ruß-Elektrode zum Vergleich.

Bei Entlastung beider Proben wird der Ausgangswiderstand nicht mehr vollständig erreicht, jedoch verläuft die Widerstandsänderung der CNT-Elektrode ab 30 % bis 0 % nahezu konstant. Die Entlastung der Ruß-Elektrode verläuft ähnlich wie die Dehnung. Da weitere Dehnungszyklen identisch zur Entlastung verlaufen, können CNT-Elektroden durch den großen Dehnungsbereich ohne Widerstandsänderung für technische Anwendungen eingesetzt werden.

5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in 10 Thesen zusammengefasst:

1. Dispergierung der CNT und Graphene ist in niedrig viskosen Silicon-Elastomeren mittels Scherenergie am Dissolver am effizientesten.
2. Dehnspannungskräfte, induziert durch Hochspannung, erzielen noch höhere Leitfähigkeiten als reine Scherkraft-Dispergierung.
3. Oft beschriebene Hoch-Energie-Dispergierung ist bei CNT nicht Ziel führend, da die Röhren ein hohes Aspekt-Verhältnis besitzen und abbrechen.
4. Höhere Polymer-Viskosität oder niedrigere Mischtemperatur führen zur Zunahme der Scherenergie und dadurch zu höherer Leitfähigkeit.
5. Einsatz von verstärkendem Füllstoff wie pyrogener Kieselsäure erzielen gegenläufige Effekte auf die Leitfähigkeit: höhere Matrix-Viskosität führt zu höherer Scherenergie und dadurch zu höherer Leitfähigkeit, jedoch stören zusätzliche Partikel das leitfähige Netzwerk und die Leitfähigkeit nimmt wiederum ab.
6. Einführung von Dispergierpausen ermöglichen dem Polymer auf die Röhren-Oberfläche zu diffundieren und die Agglomerate bei erneuter Scherbelastung leichter zu trennen ohne die Röhren abzubrechen.
7. Up-Skaling der Dissolver-Dispergierung am Vakuum-Planetendissolver ist problemlos möglich.
8. Nachweis der hohen Kontaktwiderstände der CNT-gefüllten Silicon-Elastomeren ist mittels Conductive AFM möglich.
9. Difunktionelle Kompatibilisatoren erzielen sterische Stabilisierung der CNT im Silicon, wodurch die Viskosität des Komposits verringert wird.
10. Dehnungs-abhängige Widerstandsänderungen von vulkanisierten CNT-Silicon-Elastomeren verlaufen ab der zweiten Dehnung reversibel, wobei der Widerstand bis ungefähr 25% Dehnung konstant bleibt.

6 Ausblick

In weiteren Untersuchungen sollten CNT von anderen Hersteller verwendet werden um die Dispergierung am Planeten-Dissolver noch weiter zu untersuchen und die effektivsten Dispergier-Parameter, besonders die Dispergierpausen, noch deutlicher herauszustellen.

Außerdem sollte der Einfluss verschiedener Silicone-Polymere mit verschiedenen Polymer-Längen und organischen Resten getestet werden, um den Einfluss auf die Viskosität und den spezifischen Widerstand, sowohl statisch als auch unter Dehnung zu ermitteln. Zur Einstufung der Komposit-Qualität kann der beschriebene Gütefaktor verwendet und somit erneut überprüft werden.

Außerdem kann der Einsatz des Kompatibilisators zur Dispergierung von Graphen untersucht werden und die Wirksamkeit des Kompatibilisators an weiteren leitfähigen Kohlenstoff Modifikationen getestet werden.^[189] Zudem können alternative Kompatibilisatoren mit Pyren- oder Naphthalin-Resten synthetisiert und in CNT-Formulierungen getestet werden.

Durch den Einsatz von Oberflächen modifizierten CNT kann die Leitfähigkeit des Komposites verbessert werden. Dazu werden die CNT in-situ mit Silber-Nanopartikeln modifiziert und diese ins Polymer eindispersiert.^[163] Durch die hochleitende Silber-Oberfläche wird der Elektronenübergang von einer auf die nächste Röhre erleichtert und die Kontaktwiderstände sinken.

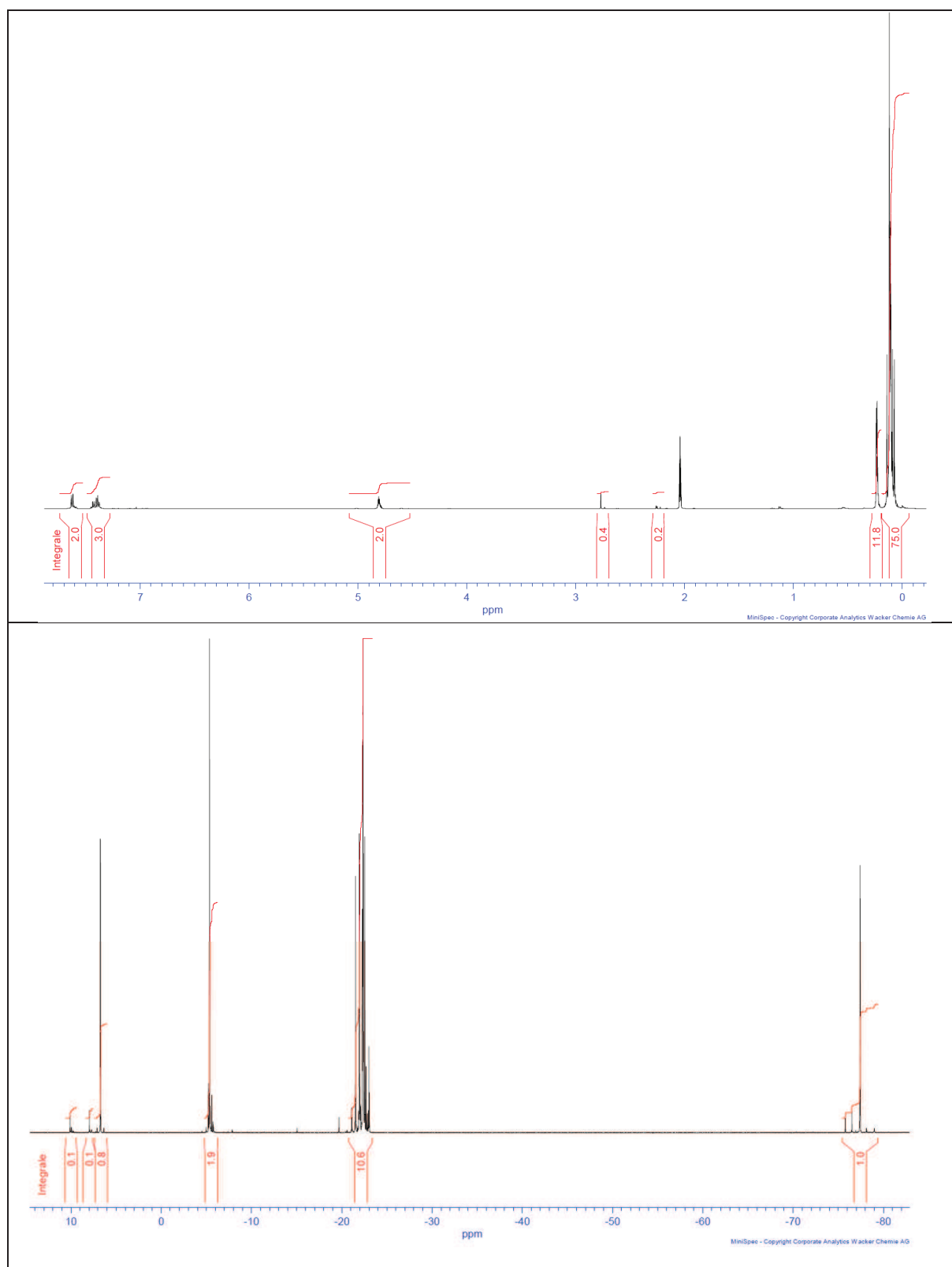
In diesem Zusammenhang ist auch die kovalente Modifizierung der CNT von Interesse. Durch Defekt-Gruppen-Funktionalisierung reagieren vor allem die Kohlenstoffatome am Ende der Röhren, wodurch sich die Leitfähigkeit der Röhren nicht verschlechtert und die Löslichkeit durch die passenden Moleküle verbessert werden kann.^[190]

In weiteren Arbeiten kann der Einfluss weiterer Materialien im Komposit, die einerseits die Dispergierbarkeit der CNT verbessern und andererseits weitere Grenzflächen im Komposit erzeugen, die das elektrische Leitverhalten beeinflussen, untersucht werden. Hier können zum Beispiel weitere Kieselsäuren getestet werden, die die Mechanik und somit die Materialeigenschaften unter Dehnung verbessern. Dazu können die mechanischen Eigenschaften und der Widerstand in Abhängigkeit der Dehnung getestet und verbessert werden.

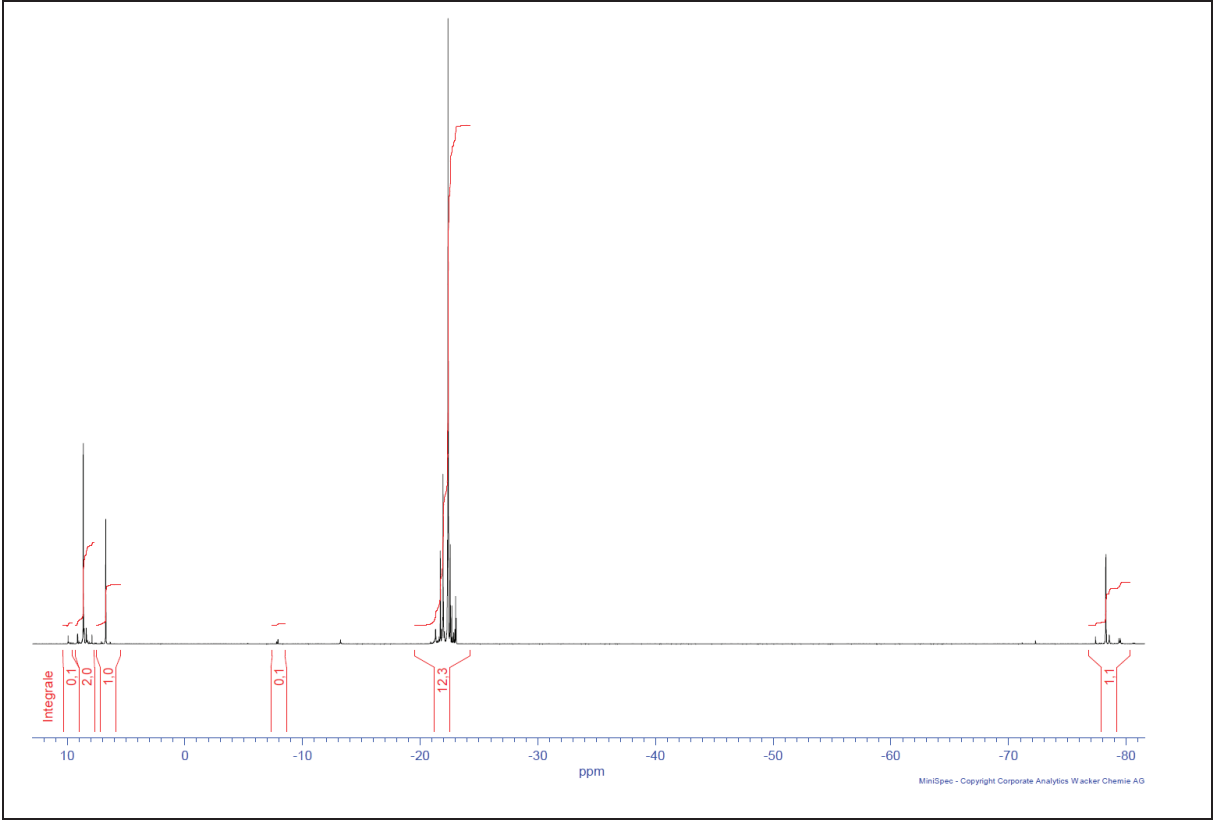
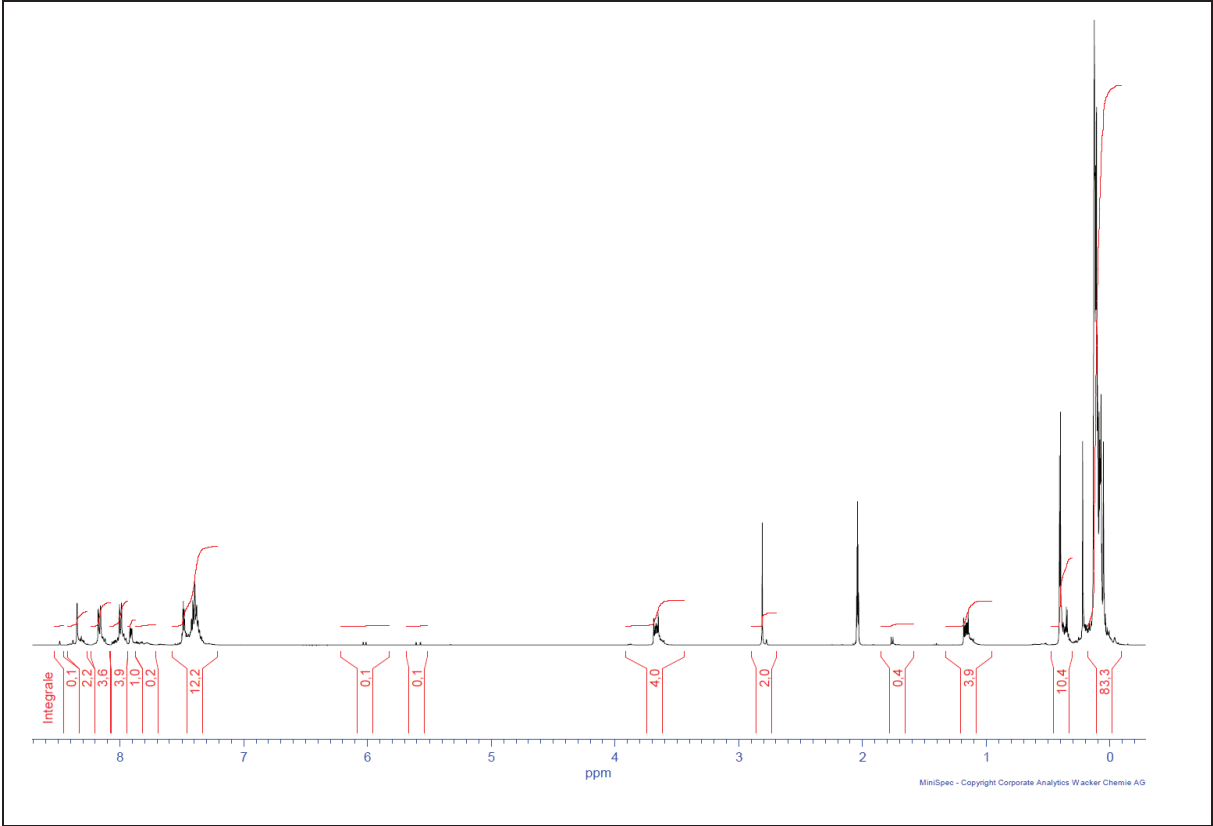
Um die leitfähigen Silicon-Komposite für technische Anwendungen zu verwenden, müssen die Kontaktierung und die benötigten Produkt-Eigenschaften verstanden und das Material gezielt optimiert werden. Außerdem sollte der Einfluss der Verarbeitungs-Verfahren untersucht werden, da durch Druck-, Press-, oder Extrusions-Verfahren unterschiedliche Scherkräfte auf das Material wirken und sich möglicherweise fließprozess-induzierte Vorzugsrichtungen der Füllstoffe ergeben. Die CNT-Konzentration und der Dispergiergrad sollten dafür individuell optimiert werden, damit die Material-Eigenschaften genau den Anwendungsanforderungen entsprechen.

7 Anhang

Bis-Dimethylsilyloxy-hentriacontamethyl-phenylhexadecasiloxan



Produkt: Kompatibilisator



8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics* **2002**, *17*, 345-359.
- [2] H. Liu, Q. Li, S. Zhang, R. Yin, X. Liu, Y. He, K. Dai, C. Shan, J. Guo, C. Liu, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 12121-12141.
- [3] S. Nambiar, J. T. Yeow, *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *26*, 1825-1832.
- [4] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam, *Rubber Chemistry and Technology* **1979**, *52*, 437-525.
- [5] Klaus Pohmer, H. Steinberger, in *Organosilicon Chemistry IV*, **2000**, pp. 699-709.
- [6] Y. Bar-Cohen, *Journal of Spacecraft and Rockets* **2002**, *39*, 822-827.
- [7] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D. N. Futaba, K. Hata, *Nature nanotechnology* **2011**, *6*, 296.
- [8] H. Wu, Y. Huang, F. Xu, Y. Duan, Z. Yin, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 9881-9919.
- [9] S. Chiba, M. Waki, R. Kornbluh, R. Pelrine, in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008*, Vol. 6927, International Society for Optics and Photonics, **2008**, p. 692715.
- [10] K. Goswami, A. E. Daugaard, A. L. Skov, *RSC Advances* **2015**, *5*, 12792-12799.
- [11] M.-J. Jiang, Z.-M. Dang, H.-P. Xu, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4924-4930.
- [12] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1350-1375.
- [13] C. X. Liu, J. W. Choi, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2010**, *9*, 590-595.
- [14] P. Drude, *Annalen der Physik* **1900**, *306*, 566-613.
- [15] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, **2016**.
- [16] R. Zhang, W. Lin, K.-s. Moon, C. P. Wong, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2637-2645.
- [17] M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, A. Serghei, *Polymer Composites* **2013**, *34*, 778-786.
- [18] G. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, J. A. Haber, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 2423-2430.
- [19] H.-H. Lee, K.-S. Chou, K.-C. Huang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2436.
- [20] A. M. Helmenstine, Vol. 2019, **2019**.
- [21] J. B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition*, Taylor & Francis, **1993**.
- [22] H. Schmidt, Duisburg – Essen **2003**.
- [23] K. Amornwachirabodee, N. Tantimekin, P. Pan-In, T. Palaga, P. Pienpinijtham, C. Pipattanaboon, T. Sukmanee, P. Ritprajak, P. Charoenpat, P. Pitaksajakul, P. Ramasoota, S. Wanichwecharungruang, *Scientific Reports* **2018**, *8*, 2489.
- [24] S. Iijima, *Journal of Crystal Growth* **1980**, *50*, 675-683.
- [25] V. Choudhary, A. Gupta, *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*, **2011**.
- [26] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*, Vieweg+Teubner Verlag, **2007**.
- [27] J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen, T. Orbeck, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *244*, 200-207.
- [28] F. Ostermaier, *Krümmungssensitive Biomembransensoren: Ein Aufbau mit Kohlenstoffnanoröhren*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**.
- [29] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [30] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. d. Heer, *Science* **1998**, *280*, 1744-1746.
- [31] C. T. White, T. N. Todorov, *Nature* **1998**, *393*, 240-242.
- [32] B. Stojetz, C. Miko, L. Forró, C. Strunk, *Effect of Band Structure on Quantum Interference in Multiwall Carbon Nanotubes*, Vol. 94, **2005**.
- [33] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, *Nature* **1999**, *397*, 673-675.
- [34] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio, D. Mayou, *Physical Review B* **2001**, *64*, 121401.
- [35] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.

- [36] K. Hernadi, L. Thiên-Nga, L. Forró, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12464-12468.
- [37] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 240-249.
- [38] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Emergent phenomena at oxide interfaces, Vol. 11*, **2012**.
- [39] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [40] Spiegel Online, Stockholm, **05.10.2010**.
- [41] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, *438*, 201-204.
- [42] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 7890-7916.
- [43] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- [44] D. W. Johnson, B. P. Dobson, K. S. Coleman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2015**, *20*, 367-382.
- [45] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, *Physics Reports* **2014**, *542*, 195-295.
- [46] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nature Materials* **2009**, *8*, 203.
- [47] S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, A. A. Zakharov, C. Riedl, U. Starke, *Physical Review B* **2011**, *84*, 125449.
- [48] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312-1314.
- [49] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339-1339.
- [50] S. Seiler, C. E. Halbig, F. Grote, P. Rietsch, F. Börrnert, U. Kaiser, B. Meyer, S. Eigler, *Nature Communications* **2018**, *9*, 836.
- [51] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H.-P. Steinrück, P. Müller, A. Hirsch, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3583-3587.
- [52] S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon* **2012**, *50*, 3210-3228.
- [53] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *114*, 832-842.
- [54] A. C. Ferrari, *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- [55] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47-99.
- [56] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2011**, *60*, 413-550.
- [57] N. Ferralis, *Journal of Materials Science* **2010**, *45*, 5135-5149.
- [58] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095-14107.
- [59] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physics Reports* **2009**, *473*, 51-87.
- [60] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 187401.
- [61] E. G. Rochow, General Electric, US Pat. 2 380 995, **1945**.
- [62] S. J. Clarson, J. A. Semlyen, *Siloxane polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1993**.
- [63] U. Basuli, T. K. Chaki, K. Naskar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1079-1085.
- [64] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant Jr, P. E. Donahue, *Organometallics* **1991**, *10*, 3750-3759.
- [65] B. Marciniak, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Netherlands, **2008**.
- [66] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 16-21.
- [67] J. Harrod, A. Chalk, *by I. Wender, P. Pino*, Wiley, New York **1977**, *2*, 673.
- [68] B. Karstedt, Google Patents, **1973**.

- [69] J. K. Fink, *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*, Elsevier Science, **2017**.
- [70] J.-B. Donnet, E. Custodero, in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* (Eds.: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich), Academic Press, Burlington, **2005**, pp. 367-400.
- [71] W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, J. Kou, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 1312-1318.
- [72] E. M. Dannenberg, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*, 813-818.
- [73] M. D. Frogley, D. Ravich, H. D. Wagner, *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 1647-1654.
- [74] B. Boonstra, H. Cochrane, E. Dannenberg, *Rubber chemistry and technology* **1975**, *48*, 558-576.
- [75] G. Heinrich, M. Klüppel, T. A. Vilgis, *Current opinion in solid state and materials science* **2002**, *6*, 195-203.
- [76] H. Barthel, L. Roesch, J. Weis, VCH, **1996**, pp. 761-778.
- [77] S. S. Hassouneh, L. Yu, A. L. Skov, A. E. Daugaard, *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134*, n/a-n/a.
- [78] S. Shang, L. Gan, M. C.-w. Yuen, S.-x. Jiang, N. Mei Luo, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2014**, *66*, 135-141.
- [79] W. C. AG, *Vol. 2019*, Wacker Chemie AG, **2014**.
- [80] M. A. Villar, E. M. Vallés, *Polymer Bulletin* **1995**, *35*, 279-284.
- [81] A. Limper, *Mixing of Rubber Compounds*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, **2012**.
- [82] J. Winkler, *Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen*, Vincentz Network, **2010**.
- [83] Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, *Polymers* **2012**, *4*, 275-295.
- [84] H. Mollet, A. Grubenmann, *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, feste Formen*, Wiley-VCH, **1999**.
- [85] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 1089-1099.
- [86] P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51-61.
- [87] W. H. Stockmayer, *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11*, 45-55.
- [88] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, Taylor & Francis, **1994**.
- [89] A. Aharony, D. Stauffer, *Introduction To Percolation Theory*, Taylor & Francis, **2003**.
- [90] M. Grant, W. Russel, *Physical Review E* **1993**, *47*, 2606.
- [91] S. Lazzari, L. Nicoud, B. Jaquet, M. Lattuada, M. Morbidelli, *Advances in Colloid and Interface Science* **2016**, *235*, 1-13.
- [92] M. Norkhairunnisa, A. Azizan, M. Mariatti, H. Ismail, L. C. Sim, *Journal of Composite Materials* **2012**, *46*, 903-910.
- [93] S. H. Munson-McGee, *Physical Review B* **1991**, *43*, 3331-3336.
- [94] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga, *Acta Materialia* **2008**, *56*, 2929-2936.
- [95] W. C. AG, *Vol. 2019*, Wacker Chemie AG, **2014**.
- [96] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 206.
- [97] D. W. Marshall, *The Journal of Adhesion* **2000**, *74*, 301-315.
- [98] D. Parviz, F. Irin, S. A. Shah, S. Das, C. B. Sweeney, M. J. Green, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 8796-8818.
- [99] S. Eigler, S. Grimm, M. Enzelberger-Heim, P. Muller, A. Hirsch, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 7391-7393.
- [100] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat Nano* **2008**, *3*, 563-568.
- [101] W. C. AG, *Vol. 2019*, Wacker Chemie AG, **2014**.
- [102] C. G. Martin Getzmann, *Vol. 2019*, **2015**.
- [103] P. Bilalis, D. Katsigiannopoulos, A. Avgeropoulos, G. Sakellariou, *RSC Advances* **2013**, *4*, 2911-2934.

- [104] S. Debnath, Q. Cheng, T. G. Hedderman, H. J. Byrne, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10418-10422.
- [105] M. Bilgi, D. Karaca Balta, B. A. Temel, G. Temel, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56*, 2709-2714.
- [106] H. Giesekus, *Phänomenologische Rheologie: Eine Einführung*, Springer Berlin Heidelberg, **1994**.
- [107] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz, **2000**.
- [108] M. Pahl, W. Gleißle, H. M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, **1991**.
- [109] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und oszillations-rheometern - 2nd edition*, Vincentz Network GmbH & Company KG, **2007**.
- [110] T. Mezger, *Grundlagen der Rheologie: Rheologie-Seminar für Wacker Chemie* **20./21.04.2016**, Burghausen.
- [111] H. A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, *70*, 1-33.
- [112] H. H. Winter, F. Chambon, *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 367-382.
- [113] F. Chambon, H. H. Winter, *Journal of Rheology* **1987**, *31*, 683-697.
- [114] O. I. plc, *Vol. 2019*, **2018**.
- [115] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, M. G. Priestley, in *Perspectives in Theoretical Physics* (Ed.: L. P. Pitaevski), Pergamon, Amsterdam, **1992**, pp. 443-492.
- [116] W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *36*, 336-363.
- [117] F. O. Goodman, N. Garcia, *Physical Review B* **1991**, *43*, 4728-4731.
- [118] J. Lennard-Jones, B. M. Dent, *Transactions of the Faraday Society* **1928**, *24*, 92-108.
- [119] W. R. Bowen, N. Hilal, *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*, Elsevier Science, **2009**.
- [120] G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*, Wiley, **2012**.
- [121] U. Maver, T. Maver, Z. Persin, M. Mozetic, A. Vesel, M. Gaberscek, K. Stana-Kleinschek, **2013**.
- [122] P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, OUP Oxford, **2010**.
- [123] A. R. a. O. I. company, *Vol. 2019*, **2013**.
- [124] P. De Wolf, E. Brazel, A. Erickson, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2001**, *4*, 71-76.
- [125] H. Daniel, *Physik: Optik, Thermodynamik, Quanten*, De Gruyter, **1998**.
- [126] S. Röthele, *Vol. 2019*, Sympatec GmbH, **2017**.
- [127] W. Demtröder, in *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 285-329.
- [128] K. P. Sau, D. Khastgir, T. K. Chaki, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, *258*, 11-17.
- [129] W. Luheng, D. Tianhuai, W. Peng, *Carbon* **2009**, *47*, 3151-3157.
- [130] E.-S. Park, L. Wook Jang, J.-S. Yoon, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *95*, 1122-1128.
- [131] V. M. Lobe, J. L. White, *Polymer Engineering & Science* **1979**, *19*, 617-624.
- [132] S. Chuayjuljit, A. Imvittaya, N. Na-Ranong, P. Potiyaraj, *Effects of Particle Size and Amount of Carbon Black and Calcium Carbonate on Curing Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber*, *Vol. 12*, **2002**.
- [133] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
- [134] R. Andrews, M. C. Weisenberger, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, *8*, 31-37.
- [135] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **1996**, *272*, 523-526.
- [136] S. L. Mielke, D. Troya, S. Zhang, J.-L. Li, S. Xiao, R. Car, R. S. Ruoff, G. C. Schatz, T. Belytschko, *Chemical Physics Letters* **2004**, *390*, 413-420.
- [137] J. Robertson, *Advances in Physics* **1986**, *35*, 317-374.
- [138] A. Gupta, R. K. Goyal, *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 47274.
- [139] H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, Z.-M. Li, *Materials Letters* **2010**, *64*, 2226-2229.

- [140] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6095-6105.
- [141] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8911-8915.
- [142] Y. Y. Huang, T. P. Knowles, E. M. Terentjev, *Advanced materials* **2009**, *21*, 3945-3948.
- [143] S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch, *Synthetic Metals* **1989**, *31*, 311-318.
- [144] Z. Huang, J. Xu, Z. Ren, J. Wang, M. Siegal, P. Provencio, *Applied physics letters* **1998**, *73*, 3845-3847.
- [145] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, M. Chitsazzadeh, *Polymer Testing* **2011**, *30*, 548-556.
- [146] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J.-K. Kim, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3207-3215.
- [147] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, H.-P. Xu, J. Bai, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 212901.
- [148] K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1756-1763.
- [149] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 137-148.
- [150] S. Bian, S. H. Jayaram, E. A. Cherney, in *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, **2010**, pp. 1-4.
- [151] F. Anton, Richard, Schreiber Gastell, Anton, Formhals, United States, **1934**.
- [152] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites science and technology* **2003**, *63*, 2223-2253.
- [153] S. Bian, C. Angamma, S. Jayaram, *Use of Electrospinning to Improve the Dispersion of Inorganic Nanofillers in Silicone Rubber*, **2010**.
- [154] S. Bian, S. Jayaram, E. A. Cherney, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2012**, *19*, 777-785.
- [155] M. Basler, P. A. Tipler, R. Dohmen, G. Mosca, C. Heinisch, A. Schleitzer, M. Zillgitt, J. Wagner, C. Kommer, *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [156] A. K. S., P. Sanpui, K. Chatterjee, *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry* **2014**, *2*, 62-66.
- [157] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5770-5805.
- [158] R. J. W. Gerakopulos, CA), Angamma, Chitral Jayasanka (Guelph, CA), Jayaram, Sheshakamal (Waterloo, CA), Gerakopulos Ryan Joaquin, Angamma Chitral Jayasanka, Jayaram Sheshakamal, United States, **2016**.
- [159] C. J. Angamma, S. H. Jayaram, *Particulate Science and Technology* **2016**, *34*, 72-82.
- [160] M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese, *Erneuerbare Energien*, Springer, **2006**.
- [161] J.-F. Gao, Z.-M. Li, Q.-j. Meng, Q. Yang, *Materials Letters* **2008**, *62*, 3530-3532.
- [162] P. C. Ma, B. Z. Tang, J.-K. Kim, *Carbon* **2008**, *46*, 1497-1505.
- [163] S. Daewoo, M. C. Man, K. Duckjong, B. Seunghyun, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 7220-7227.
- [164] J. N. Israelachvili, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)* (Ed.: J. N. Israelachvili), Academic Press, San Diego, **2011**, pp. 253-289.
- [165] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, **1997**.
- [166] G. G. Stokes, *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums*, Pitt Press, **1851**.
- [167] L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, *Physical Review B* **2000**, *62*, 13104-13110.
- [168] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. George Zhang, F. Lockwood, *Journal of dispersion science and technology* **2003**, *24*, 1-41.
- [169] S. S. J. Aravind, P. Baskar, T. T. Baby, R. K. Sabareesh, S. Das, S. Ramaprabhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 16737-16744.
- [170] F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, K. Schulte, *Chemical Physics Letters* **2003**, *370*, 820-824.

-
- [171] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 4000-4008.
- [172] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128-130*, 37-46.
- [173] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S. W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 1771-1775.
- [174] K. Li, V. Kardelis, A. Adronov, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56*, 2053-2058.
- [175] G. J. Bahun, C. Wang, A. Adronov, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1941-1951.
- [176] S. Meuer, L. Braun, R. Zentel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1528-1535.
- [177] D. Parviz, Z. Yu, R. C. Hedden, M. J. Green, *Nanoscale* **2014**, *6*, 11722-11731.
- [178] P. Petrov, F. Stassin, C. Pagnouille, R. Jerome*, *Chemical Communications* **2003**, 2904-2905.
- [179] N. A. A. Rossi, E. J. Duplock, J. Meegan, D. R. T. Roberts, J. J. Murphy, M. Patel, S. J. Holder, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 7674-7686.
- [180] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9034-9035.
- [181] K. Yang, X. Wang, L. Zhu, B. Xing, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 5804-5810.
- [182] J. Zhang, J.-K. Lee, Y. Wu, R. W. Murray, *Nano Letters* **2003**, *3*, 403-407.
- [183] G. J. Bahun, A. Adronov, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1016-1028.
- [184] O. Karthaus, L. Gräsjö, N. Maruyama, M. Shimomura, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **1999**, *9*, 308-314.
- [185] A. Napierala, **2010**.
- [186] G. R. Ruschau, S. Yoshikawa, R. E. Newnham, *Journal of Applied Physics* **1992**, *72*, 953-959.
- [187] M. J. Biercuk, S. Ilani, C. M. Marcus, P. L. McEuen, in *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Eds.: A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 455-493.
- [188] R. Stümpler, J. Glatz-Reichenbach, *Journal of Electroceramics* **1999**, *3*, 329-346.
- [189] S. Perumal, H. M. Lee, I. W. Cheong, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *497*, 359-367.
- [190] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1853-1859.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: TEM-Aufnahme von Leitfähigkeitsruß.	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kohlenstoff-Nanoröhren:	5
Abbildung 3: Elementarzelle einer chiralen Nanoröhre (Rechteck).	6
Abbildung 4: REM-Aufnahmen von MWCNT	7
Abbildung 5: Aufbau einer Lichtbogen-Apparatur	9
Abbildung 7: Chemische Gasphasenabscheidungs-Anlage zur Herstellung von CNT	10
Abbildung 8: Einlagige Graphen-Schicht	12
Abbildung 9: Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung	16
Abbildung 10: Raman-Spektrum von Naturgraphit und reduziertem Graphenoxid	17
Abbildung 11: Verschiebung der 2D Banden von reinem Graphit,	18
Abbildung 12: Lineares Poly-organo-siloxan mit Methylgruppen als Reste.	19
Abbildung 13: Chalk-Harrod-Mechanismus der Pt-katalysierten Additionsvernetzung	20
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Partikel-Dispersion und der Distribution	24
Abbildung 15: Kantenperkolations-Schema	27
Abbildung 16: Schema der Perkolationschwelle von Kohlenstoff-Füllstoffen von 0,5 bis 2 Vol%:	28
Abbildung 17: MWCNT der Firma Nanoshel;	33
Abbildung 18: MWCNT der Firma Nanocyl;	33
Abbildung 19: MWCNT der Firma LG Chem;	33
Abbildung 20: Mehrlagiges Graphen der Firma Graphit Kropfmühl;	35
Abbildung 21: Beugungsmuster eines Graphen-Partikels	36
Abbildung 22: TEM-Aufnahme eines Graphen-Partikels der Firma GK Kropfmühl links);	37
Abbildung 23: Vakuum-Dispergiersystem CDS der Firma VMA-Getzmann GmbH:	39
Abbildung 24: links: Vakuum-Planeten-Dissolver Labotop LA1 der Firma PC Laborsysteme;	40
Abbildung 25: Reaktion eines Silans mit einem monofunktionellen, linearen Silanol.	43
Abbildung 26: Hydrosilylierung des 9-Vinyl-anthracens an das Si-H-Polymer	44
Abbildung 27: Skizze der Vierleitermessung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes.	45
Abbildung 28: Keithley Multimeter Model 2110 5 ½ digit und angefertigte Mess-Apparatur	46
Abbildung 29: 4-Leiter-Messapparatur zur Bestimmung des Widerstands	47
Abbildung 30: 2-Leiter-Messapparatur zur Bestimmung des Widerstands	48
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Kegel-Platte-Messsystems.	50
Abbildung 32: Viskositätskurven	51
Abbildung 33: Messvorschrift (links) und Messergebnis (rechts)	51
Abbildung 34: Vorgegebene Scherdeformationsfunktion	53
Abbildung 35: Vektordiagramm des komplexen Schubmoduls G^* ,	53
Abbildung 36: Links: Detektion der Cantilever-Auslenkung mittels Laser und Photodiode	59
Abbildung 37: Schema des C-AFM:	60

Abbildung 38: Verwendete Cantilever von Bruker Nano Inc.	61
Abbildung 39: Intensitätsverteilung der Beugung an einem kleinen Partikel.	62
Abbildung 40: Spezifischer Widerstand (links) und Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} (rechts)	65
Abbildung 41: Spezifischer Widerstand (links) und Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} (rechts)	66
Abbildung 42: Spezifischer Widerstand von Silicon-Formulierungen	67
Abbildung 43: Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} von Silicon-Formulierungen	68
Abbildung 44: REM-Aufnahme der MWCNT der Firma LG Chem.	69
Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Vulkanisaten mit 10 Gew% MWCNT der Firma Nanocyl	71
Abbildung 46: REM-Aufnahmen von Vulkanisat-Anschnitten mit 5 Gew% Graphen	72
Abbildung 47: Spezifischer Widerstand der CNT/Graphen-Formulierungen am Knetter	73
Abbildung 48: Schematische Darstellung des Electrospinning Prozesses	74
Abbildung 49: Electrospinning-Dispergier-Zentrifuge der Firma NanoQuan.	75
Abbildung 50: Versuchsaufbau einer Hochspannungszentrifuge (links)	76
Abbildung 51: Spezifischer Widerstand und relative Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1}	77
Abbildung 52: Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Kryo-Mikrotom-Dünnschnitten	78
Abbildung 53: Elektrische Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Partikel-Konzentration	80
Abbildung 54: Viskosität bei Scherrate 1 s^{-1} aufgetragen gegen den CNT-Gehalt	81
Abbildung 55: Spezifischer Widerstand von mehrkomponentigen Formulierungen	85
Abbildung 56: TEM-Aufnahmen eines Kryo-Dünnschnitts	86
Abbildung 57: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die Dispergierzeit.	87
Abbildung 58: Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1} aufgetragen gegen die Dispergierzeit	88
Abbildung 59: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit	89
Abbildung 60: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit	91
Abbildung 61: Viskosität von 1 Gew% CNT in Vinyl-Polymer 1	91
Abbildung 62: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die reine Dispergierzeit	93
Abbildung 63: Spezifischer Widerstand und Viskosität aufgetragen gegen die py. KS-Konzentration	94
Abbildung 64: Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen die Dispergierzeit	96
Abbildung 65: Hydrosilylierungs-Reaktion mit Karstedt-Katalysator	98
Abbildung 66: Schema der Adsorption des Kompatibilisators auf einer Kohlenstoff-Nanoröhre.	98
Abbildung 67: Dispergierte CNT in AK10 mit Kompatibilisator,	99
Abbildung 68: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der mittels Ultraschall dispergierten CNT	100
Abbildung 69: Auftragung der Verteilungsdichte q_3 gegen die log-Partikelgröße	101
Abbildung 70: Auftragung der Partikelgrößen-Verteilungssumme $<10 \mu\text{m}$	102
Abbildung 71: Stufenprofil: Log-Viskositäts-Auftragung bei unterschiedlichen Scherraten	103
Abbildung 72: Auftragung der Viskosität bei Scherrate 10 s^{-1}	104
Abbildung 73: ORO-Sprung-Versuch: Log-Auftragung der gemessenen G' - bzw. G''	104
Abbildung 74: Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung der Backen Δx :	106

Abbildung 75: Links: Silizium-Wafer mit CNT- Beschichtung (schwarzer Tropfen).	108
Abbildung 76: AFM-Aufnahmen ($7 \times 7 \mu\text{m}$) der LG Chem CNT auf einem Silizium-Wafer:	108
Abbildung 77: Silizium-Wafer mit beschichteter CNT-Silicon-Formulierung.	109
Abbildung 78: AFM-Aufnahmen ($20 \times 20 \mu\text{m}$) vernetzter CNT-Silicon-Formulierungen	110
Abbildung 79: AFM-Aufnahmen ($5 \times 5 \mu\text{m}$) vernetzter CNT-Silicon-Formulierungen	111
Abbildung 80: 2 mm dicker Teststreifen mit Vernetzer und Karstedt-Katalysator ausgehärtet.	113
Abbildung 81: Widerstands- und Kraftänderung in Abhängigkeit der Dehnung	114
Abbildung 82: Widerstandsänderung mehrerer Dehnungszyklen in Abhängigkeit der Dehnung	115
Abbildung 83: Oben: Gerakelter Teststreifen auf durchsichtiger $200 \mu\text{m}$ Silicone-Folie	115
Abbildung 84: Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Dehnung	116