

# Dispergier-Additiv für Carbon-Nano-Partikel (CNPs)

**Prof. Dr. Gerd Wehnert**

Fakultät Angewandte Chemie

Technische Hochschule Nürnberg

## **Wesentliche Projektziele:**

Carbon Nanotubes (CNTs) verfügen über exzellente mechanische Eigenschaften. Mit ihrem Einsatz als verstärkende Additive für Kunststoffe wurden große Hoffnungen verbunden, die sich aufgrund mangelnder Wechselwirkungen zwischen CNTs und Kunststoffen nicht erfüllten. Ein neuartiges Additiv soll diese Wechselwirkungen kompatibilisieren. Als Ansatz dient dabei, dass Aromaten mit Elektronenmangel-Verbindungen  $\pi$ -Komplexe bilden.

Im Rahmen dieses Vorlaufforschungsprojekts wurden neue Dispergier-Additive hergestellt, die besonders starke Wechselwirkungen mit Carbon-Nanopartikeln (CNPs) aufweisen. Diese Additive können die Stabilität von CNP-Dispersionen auch nach Zentrifugation aufrechterhalten.

***Die Erfindung wurde am 23. Februar 2015 zum Deutschen Patent unter dem Aktenzeichen DE 10 2015 102 553 mit dem Titel „Dispergieradditiv“ angemeldet.***

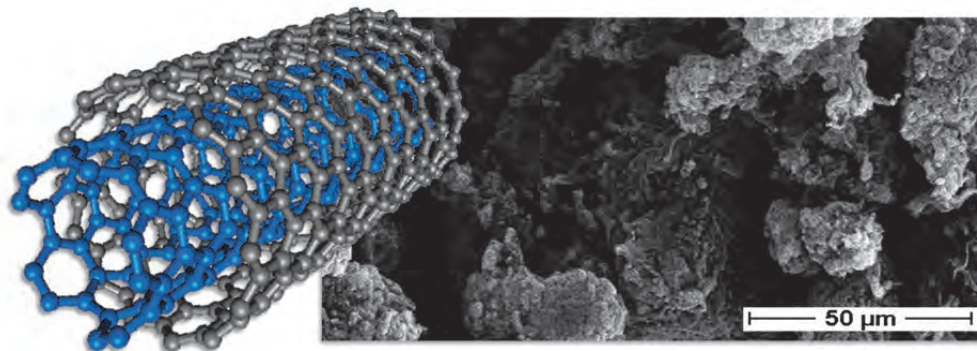


## 1. Projektdaten

Fördersumme	37.500 Euro
Laufzeit	Juni 2014 bis Dezember 2014
Fakultät	Angewandte Chemie
Projektleitung	Prof. Dr. Gerd Wehnert
Kontaktdaten	E-Mail: <a href="mailto:gerd.wehnert@th-nuernberg.de">gerd.wehnert@th-nuernberg.de</a>

## 2. Ausgangslage

Neue Allotrope des Kohlenstoffs wie Carbon Nanotubes und Graphene sind Nano-Materialien, die auf Grund Ihrer durchgehenden  $sp^2$ -Hybridisierung besondere Eigenschaften aufweisen. Hier stechen vor allem die hohe mechanische Belastbarkeit, die gute elektrische Leitfähigkeit und ihre hohe Wirksamkeit bei bereits geringen Gewichtsanteilen heraus. Diese Eigenschaften prädestinieren diese Materialien geradezu als Füllstoff für Kunststoffe. Mit CNTs als Füllstoff könnte deren Bruchfestigkeit in erheblichem Maße gesteigert werden. Das Anwendungsspektrum von CNT-Kunststoff-Compounds könnte von der Automobilindustrie über die Raumfahrt bis hin zu leitfähigen Beschichtungen in der Elektrobranche reichen.



CNT-Struktur und REM-Aufnahme der verwendeten CNTs (Nanocyl NC7000)

Der praktische Einsatz von CNPs als Füllstoff erweist sich jedoch als schwierig. Auf Grund von hohen van-der-Waals-Kräften zwischen den Carbon-Füllstoffen und den inkompatiblen Wechselwirkungen zwischen CNPs und der Kunststoffmatrix neigen die Materialien zu einer ausgeprägten Bildung von Agglomeraten. Die geringe Teilchengröße der Nanomaterialien, das hohe Aspekt-Verhältnis und die damit verbundene sehr große Oberfläche verstärken diese Effekte zusätzlich. Agglomerierte Teilchen werden vom Kunststoff nur unvollständig benetzt und können mitunter die mechanischen Eigenschaften des Polymers sogar verschlechtern. Schlüsselfaktoren für die Anwendung der neuen Kohlenstoffmaterialien als Füllstoff für Kunststoffe sind die Dispergierung der Teilchen zu Einzelpartikeln und die gute Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Kohlenstofffüllstoff. Carbon-Nanopartikel können nur dann ihre volle Wirkung entfalten, wenn diese zwei Punkte gewährleistet sind. Lösungen für eine gute Dispergierung und einer besseren Einbindung in die Kunststoffmatrix wurden bislang nur unzureichend umgesetzt.

## 3. Ziele des Forschungsprojekts

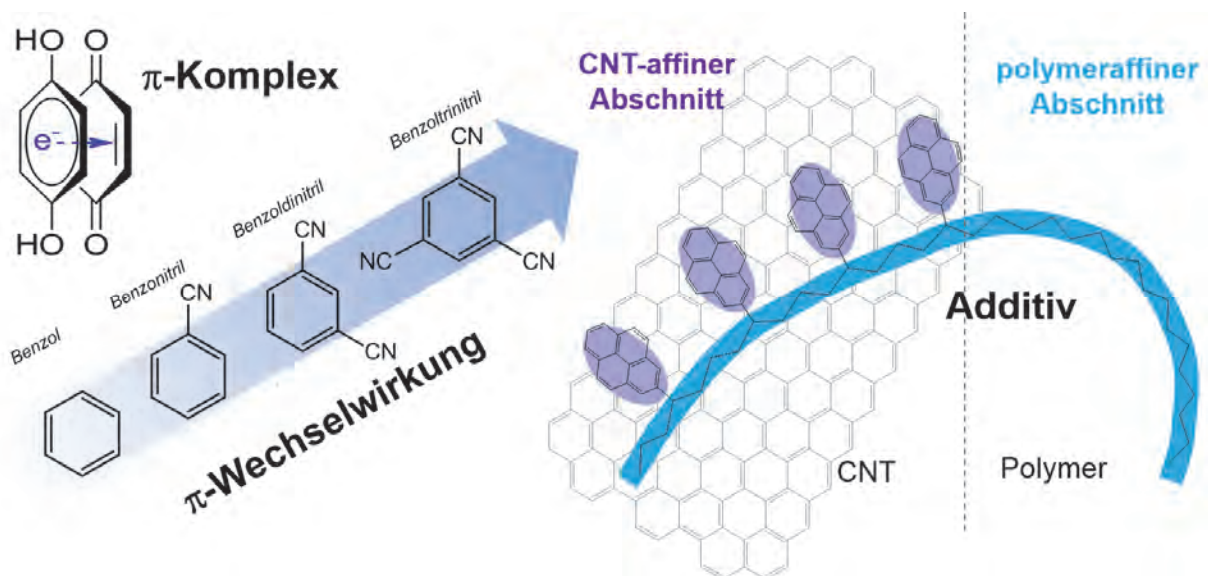
Um eine gute Dispergierung zu erhalten, müssen die Agglomerate aufgebrochen und die Kohlenstoffnanoteilchen homogen im Kunststoff verteilt werden. Der bisherige, meist verfolgte Ansatz besteht darin, mit mechanischer Gewalt die Agglomerate aufzubrechen und in der Schmelze oder einem Lösungsmittel zu dispergieren. Die gängigsten Verfahren sind die Dispergierung mittels Sonotrode, Dreiwalzwerk oder Kugelmühle. Die harschen und zeitintensiven Dispergierstrategien schädigen jedoch mittunter CNTs und Polymer oder sind

nicht effizient genug. Das Problem mit dem Reagglomerationsbestreben der CNTs kann zudem mit diesen Methoden alleine nicht gelöst werden. Die Verhinderung der Reagglomeration kann nur erreicht werden, wenn die Wechselwirkungen von CNTs und Kunststoff einander angepasst werden.

Weit bessere Ergebnisse lassen sich durch die zusätzliche Funktionalisierung der CNTs erreichen. Funktionelle Gruppen werden hierbei durch eine chemische Bindung mit dem Kohlenstoffröhrchen verbunden. Die funktionelle Gruppe wird dabei gezielt in Hinsicht auf die vorherrschende Wechselwirkung der Kunststoffmatrix ausgewählt. Auf diese Weise können so die Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füllstoff deutlich verbessert werden. Ein Nachteil bei der chemischen Funktionalisierung ist, dass hierbei partiell die  $sp^2$ -Hybridisierung der CNTs in eine  $sp^3$ -Hybridisierung übergeht, was eine Verminderung der für dieses Material besonderen mechanischen und elektrischen Eigenschaften nach sich zieht. Darüber hinaus muss die Funktionalisierung der CNTs jeweils den unterschiedlichen Kunststoffen aufwändig angepasst werden.

Eine Alternative stellt die nicht kovalente Funktionalisierung dar. Hierbei werden Additive verwendet, die sowohl mit dem aromatischen System der CNPs über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen als auch mit dem Polymer wechselwirken können. Bei solchen Additiven handelt es sich um niedermolekulare oberflächenaktive Moleküle oder um Polymere, die aus Abschnitten mit unterschiedlichen Wechselwirkungen aufgebaut sind. Die CNT-affinen Komponenten bestehen zumeist ebenfalls aus aromatischen Systemen. Häufig werden Pyren-Derivate eingesetzt. Bei der Verwendung eines Dispergieradditivs sind die Wechselwirkungen mit den CNTs nicht so stark wie bei der kovalenten Funktionalisierung, da hier keine chemische Bindung vorliegt. Die Stärke der Wechselwirkungen spielt hier eine entscheidende Rolle für die Wirksamkeit der Additive. Hier stehen die Entwicklungen jedoch noch am Anfang und das volle Potenzial dieser Methode ist noch nicht ausgeschöpft.

CNTs und Graphene sind bislang – trotz ihres hohen Potenzials – auf Grund der geschilderten inkompatiblen Wechselwirkungen wenig effektive Füllstoffe. Spezielle Additive, welche in diesem Projekt hergestellt wurden, könnten dieser Stoffklasse zum Durchbruch in der Kunststofftechnik verhelfen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Intensivierung der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen CNT und Phasenvermittler-Additiv gelegt. Der Kerngedanke zur Erhöhung der Wechselwirkungen ist die Tatsache, dass Elektronenmangel-Aromaten und auch spezielle Elektronenmangel-Verbindungen  $\pi$ -Komplexe mit aromatischen Systemen – wie bei den Carbon-Nanomaterialien – ausbilden. Bei  $\pi$ -Komplexen ist die Anziehungskraft der beteiligten Moleküle auf Grund der sehr ungleichen Quadrupol-Momente deutlich stärker als bei reinen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die Verwendung von Elektronenmangel-Verbindungen zur indirekten Funktionalisierung von CNPs ist ein neuer Ansatz, der bislang noch nie verfolgt wurde.



Beispiel für einen  $\pi$ -Komplex, steigende Wechselwirkungen in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen am Aromaten, schematische Darstellung eines Dispergier-Additivs

#### 4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

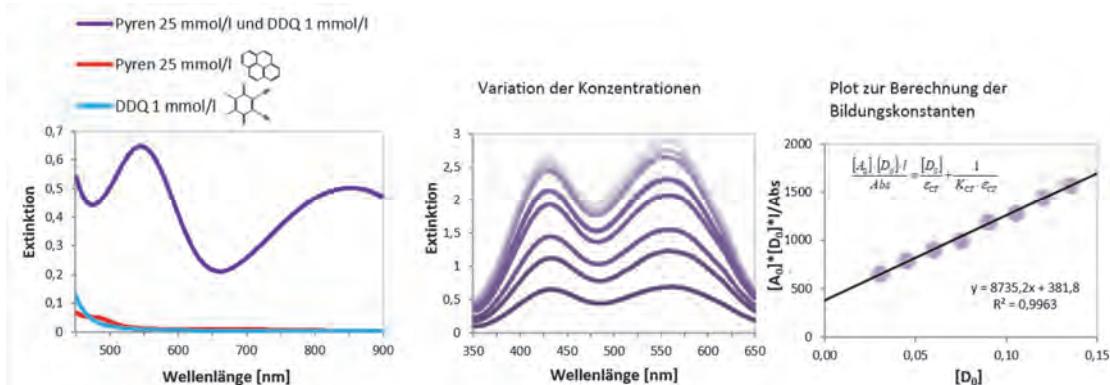
Das Projekt hat sich vorrangig mit der Wirksamkeit von Charge-Transfer-Komplexen mit aromatischen Systemen beschäftigt, da dies der Ausgangspunkt für den innovativen Ansatz darstellt. Es wurden Methoden entwickelt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülsystemen zu quantifizieren. Auf Grundlage der Ergebnisse wurden bestimmte Moleküle ausgewählt bzw. speziell synthetisiert, um in einem Demonstrationsversuch das Sedimentationsverhalten von CNTs mit unterschiedlichen Elektronenmangel-Verbindungen in Lösung zu veranschaulichen.

Für die Untersuchungen wurden CNTs als besonders große kondensierte aromatische Systeme aufgefasst. Da CNTs aufgrund ihrer Komplexität sehr schlecht analysierbar sind, wurden aromatische Modellsysteme als leicht analysierbare Analoga verwendet. Hierzu fanden die kondensierten Aromaten Naphthalin, Pyren und Coronen Anwendung. Mit diesen Verbindungen wurde die Wechselwirkung zwischen kondensierten Aromaten und niedermolekularen Elektronenmangelverbindungen, wie beispielsweise DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) und TCNE (Tetracyanoethylen) untersucht. Dabei wurden zunächst die Farbveränderungen beobachtet, die durch das Zusammenfügen verschiedener Elektronenmangelverbindungen mit einer Naphthalin-Lösung entstanden sind. Anschließend wurde die Kristallbildung verfolgt. Farbveränderungen und die Ausbildung von Kristallen gehen mit der Bildung von Komplexen einher und dienten als erstes Auswahlkriterium für eine Vielzahl von potenziellen Elektronen-Mangelverbindungen.



Komplexbildung bei Elektronen-Mangelverbindungen mit aromatischen Systemen

Zur Bestimmung der Wirksamkeit von  $\pi$ -Komplexen wurden von unterschiedlichen Akzeptor-Donator-Paaren die Komplexbildungskonstanten mittels UV-Spektroskopie bestimmt. Durch Variation der Konzentrationen mussten hier zunächst die optimalen Mischungsverhältnisse ermittelt werden. Die Komplexbildungskonstanten liegen maximal bei 93 l/mol. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Bildungskonstante bei Vergrößerung des polycyclischen Aromaten ansteigen.

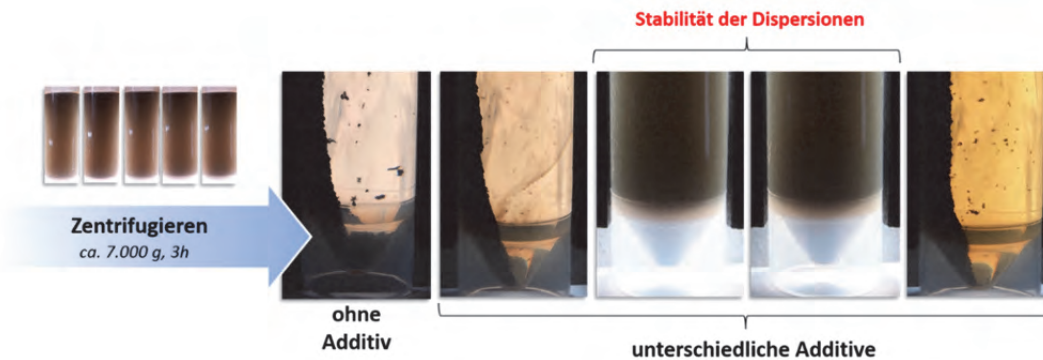


Bestimmung der Bildungskonstanten von Komplexen mittels UV/Vis-Spektroskopie, Berechnung durch Benesi-Hildebrand-Gleichung

Um die Wechselwirkungen zusätzlich zu steigern, wurden geeignete Moleküle mit hohen Komplexbildungskonstanten polymerisiert. Je nach Polymerisationsgrad musste sich die Stärke der Wechselwirkungen entsprechend der Anzahl der Repetitionseinheiten aufaddieren.

Abschließend wurde der Einfluss von Elektronenmangelverbindungen auf die Stabilität von CNTs in Lösungsmitteln getestet. Durch Zentrifugieren (ca. 7.000g, 3h) der Lösungen wurde die Sedimentation stark beschleunigt. Die Probenbehälter wurden in einem speziellen Durchlichtaufbau untersucht, um das Absetzverhalten deutlich zu visualisieren. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass einige der getesteten Elektronenmangel-

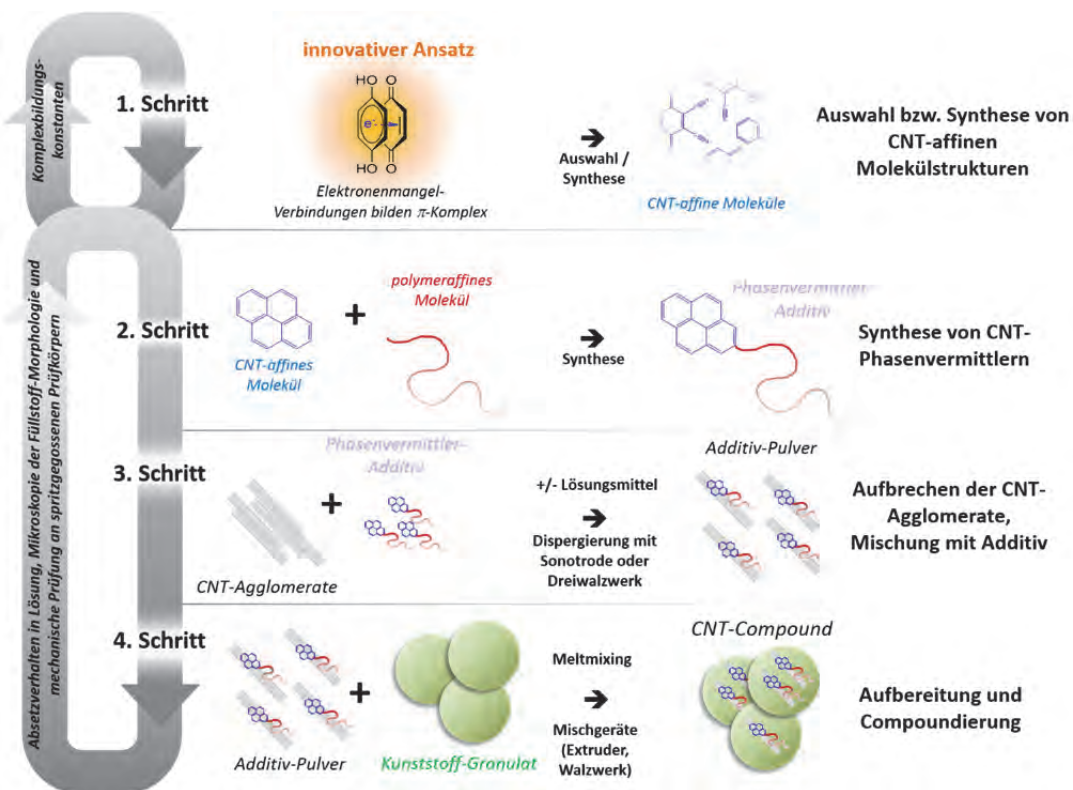
Verbindungen, insbesondere die polymerisierten Varianten die Stabilität der CNT-Dispersionen stark verbessern.



Die CNT-Dispersionen mit neu entwickelten Dispergier-Additiven bleiben auch nach Zentrifugieren mit 7000g stabil

### 5. Nachhaltigkeit / Verwertung / wissenschaftliche Arbeiten

Die vielversprechenden Ergebnisse in diesem Projekt haben gezeigt, dass durch das Konzept der Elektronenmangelverbindungen langzeitstabile CNT-Dispersionen hergestellt werden können. Das Vorlauforschungsprojekt stellt jedoch nur den ersten Schritt zu einer technischen Anwendung mit einem großen industriellen und wirtschaftlichen Potenzial dar. In Folgearbeiten müssen die CNT-affinen Molekülstrukturen mit besonders starken Wechselwirkungen zu dem aromatischen System der CNPs durch Synthesen mit einem Polymer-affinen Abschnitt ausgestattet werden. Anschließend muss ein Verfahren entwickelt werden, bei dem die CNTs mit dem den Additiven auf molekularer Ebene vermischt werden. Dieses Additiv-Füllstoff-Gemisch kann nun in einen Kunststoff eingearbeitet werden. Die Kontrolle der Füllstoff-Morphologie über den gesamten Verarbeitungszyklus spielt hier eine wichtige Rolle. Durch mechanische Prüfung an spritzgegossenen Prüfstäben kann die durch das Additiv verbesserte Wirksamkeit der CNTs auf das Gesamtsystem getestet werden.



Schritte des geplanten Entwicklungsprojektes zur Herstellung von CNT- bzw. Graphen-Compounds

Durch den Syntheserfolg der Phasenvermittler-Additive besteht die Möglichkeit, zusammen mit den Partnern des Netzwerkes NanoCarbon bei der Nanoinitiative Bayern ein Kooperationsprojekt zu beantragen. Erste Kontakte mit den Geschäftsführern des Netzwerkes (Dr. Helmut Meyer, früher Bayer MaterialsScience, und Dr. Peter Grambow) bestehen bereits. Aus dem Netzwerk heraus wurde großes Interesse an diesem neuen Ansatz zur Modifizierung der Kohlenstoffnanopartikel gezeigt. Ein solches Kooperationsprojekt würde dann vermutlich im Rahmen eines öffentlich geförderten Projektes ab Mitte 2015 durchgeführt werden können, mit wahrscheinlich vier bis sechs Partnern aus Forschung und Industrie und einem Umfang von bis zu 3 Mio € bei einer Laufzeit von drei Jahren.

Da die angestrebte Synthesemethode es ermöglichen würde, Additive für eine Vielzahl von unterschiedlichen Polymeren (Thermoplaste, Kautschuke und Harze) zu realisieren, ergäben sich weitere Kooperationsmöglichkeiten. So bestünde neben der Möglichkeit, ein Kooperationsprojekt zu beantragen, darüber hinaus noch die Option, direkte Kooperationen mit Compoundierfirmen einzugehen, die in den letzten Jahren erfolglos versucht haben, mit handelsüblichen CNTs nutzungsfähige Compounds zu realisieren. Sollten es sich herausstellen, dass sich mit vergleichsweise geringem Aufwand CNT und Graphene gut in Polymeren dispergieren lassen und die Eigenschaften der Compounds dadurch deutlich besser werden als bisherige Kohlenstoff-Nanopartikel-Compounds, bestünde mit großer Sicherheit ein außerordentliches Interesse bei der Kunststoffindustrie, diese Route weiter zu verfolgen. Durch die früheren Kontakte des KAM in die entsprechende "wissenschaftliche Community" hätte man einen direkten Zugang zu möglichen Interessenten.

Neben nachfolgenden Entwicklungskooperationen und Auftragsforschung wird außerdem angestrebt, die Ergebnisse aus dieser Arbeit in Form von einem oder zwei Veröffentlichungen in entsprechenden branchenrelevanten Zeitschriften zu platzieren, um dadurch die Expertise des Labors für Makromolekulare Chemie der TH Nürnberg bekannter zu machen. Das neue innovative CNP-Additiv wird einen erheblichen wirtschaftlichen Nutzen erbringen. Eine Erfindungsmeldung wurde bereits eingereicht. Es wird angestrebt, bereits Anfang 2015 ein Patent anzumelden.