

## **Metallgefüllte Kohlenstoffnanoröhren in CNT/Polymer- und CNT-Fasern für multifunktionelle technische Textilien (AiF-Nr. 15470 N/1)**

**Autoren:** Dipl.-Chem. Rita Schäfer  
Dr. Erik Frank

**Erschienen:** 28.05.2010

### **Zusammenfassung:**

#### **Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

Die so genannten Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. Carbon Nanotubes) finden durch den weitgehenden Preisverfall am Weltmarkt zunehmend Anwendungsmöglichkeiten in Form von der Polymerkompositen. Die überragenden chemisch-physikalischen Eigenschaften der CNT's wie extreme thermische und elektrische Leitfähigkeit, höchste mechanische Belastbarkeit und Piezoelektrizität prädestinieren die CNT's für den Einsatz in Polymer/Kompositfasern sowie bei der Herstellung von reinen CNT-Fasern. Mechanische hochfeste Fasern bestehen nach dem aktuellen Stand der Technik je nach Anwendungsfall aus Polyaramiden (z.B. Kevlar), Kohlefaser oder hochmolekularen Polyolefinen (z.B. Dyneema). Alle diese Materialien unterliegen aufwändigen Herstellungsprozessen und sind dementsprechend teuer bzw. sind in ihrer Anwendung auf bestimmte Bereiche begrenzt. CNT/Polymerfasern bzw. CNT-Fasern könnten hier mittelfristig Alternativen darstellen. Desgleichen bestehen leitfähige Fasern momentan meist aus Metallfäden oder metallisierten Polymerfasern, wobei diese Fasertypen entweder aufwändig herzustellen oder aber schwierig zu verarbeiten sind. CNT/Polymerfasern werden hier durch die Verarbeitung in Standardprozessen für Polymerfasern einen deutlichen Vorteil für sich verbuchen.

Der mögliche Zusatznutzen wie die Flammhemmung oder im Fall der metallgefüllten CNTs die Absorption von Strahlung kann in dieser Form in einer einzigen Faser nur von CNT-Polymerfasern erreicht werden.

Nanoröhren besitzen aufgrund ihrer Morphologie in ihrem Kern einen zylinderförmigen Hohlraum, der mit Metallen und Metalloxiden befüllt werden kann. Der Metall(oxid)kern erhöht wesentlich die Fähigkeit der Nanoröhren zur Absorption von Strahlung, sei es von elektromagnetischer Strahlung oder im Fall von Schwermetallen auch von Röntgenstrahlung oder ionogener Strahlung. Unbehandelte Nanoröhren hingegen benötigen speziell in Fasern nur schwer erreichbare Anteile von >10%, um einen effektiven Strahlungsschutz vor elektromagnetischen Wellen zu erzielen. Anwendungsfelder für beide Fälle reichen von der Abschirmung von Funkwellen als Abhörschutz, dem Schutz vor Röntgenstrahlung durch Schwermetalle in medizinischer Bekleidung bis hin zum Schutz vor harter Strahlung in der Weltraumfahrt. Letztlich sind sogar magnetische Eigenschaften der Metall(oxid)kerne nutzbar, entweder für magnetische Fasern oder aber zur Abschirmung magnetischer Felder, beispielsweise in der Umgebung magnetischer Sensoren oder in elektrischen Motoren und Transformatoren.

Mögliche Methoden zur Herstellung metallgefüllter Nanoröhren sind die direkte Befüllung bei der CVD-Synthese der CNT's oder die Befüllung der Nanoröhren durch die extremen Kapillarkräfte mit Metallschmelzen oder Metallsalzlösungen. Hierfür werden die Nanoröhren durch oxidative Behandlung an Luft oder in Säuren an den Enden geöffnet, im Vakuum getrocknet und dann mit einem entsprechenden Agens befüllt. Bei moderaten Temperaturen können Metalle wie Pb oder Sn direkt als Schmelze befüllt werden. Reduzierbare Edelmetalle wie Pt und Pd, aber auch Ni oder auch viele Metalloxide können nach der Befüllung mit Metallsalzen mit Wasserstoff reduziert werden. Schwermetalle können als Metalloxide befüllt werden und verbleiben als Oxid im Hohlraum der CNT's.

Bei Chemiefasern liegt bei Belastung auf Zug hauptsächlich eine eindimensionale mechanische Beanspruchung in Faserrichtung vor, so dass die Nanoröhrchen ebenfalls in Faserrichtung orientiert sein sollten. Ein wesentlicher Punkt ist in der Haftung zwischen Polymer-Matrix und Nanoröhrchen zu sehen. Strukturelles Versagen der Faser kann auf eine mangelnde Anbindung zwischen Polymermatrix und Nanopartikel zurückgeführt werden. Die Anbindung kann über kovalent verknüpfte Seitenketten, über die chemische Anbindung der CNT's an die Polymerketten der Matrix oder aber über eine nachträgliche Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen erfolgen.

Das ITCF beherrscht alle genannten Technologien und kann sie im großen Maßstab an Fasern und textilen Flächengebilden einsetzen.

Fasern, die zum überwiegenden Anteil aus Nanoröhren (SWNT) bestehen, werden als CNT-Fasern bezeichnet. Sie vereinigen und konzentrieren die genannten Eigenschaften wie extreme mechanische Belastbarkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, sowie der Piezoelektrizität. Anwendungen sind bei Hochspannungsleitungen mit niedrigsten Verlustwerten, Schutz vor elektromagnetischer Strahlung, textile Antennen, schusssichere Westen, Höchstleistungsverbundwerkstoffe etc zu sehen. Metallgefüllte Nanoröhren erbringen bei diesem Fasertypus zusätzlich die Möglichkeit einer erheblich besseren Strahlungsabsorption ein, etwa durch schwermetallhaltige Metallkerne für harte Strahlungsarten, wie sie in der Weltraumfahrt noch immer zu erheblichen Problemen führen. Es sind mehrere Herstellungsmethoden für CNT-Fasern veröffentlicht worden. Schmelzspinnverfahren sind auf CNT-Fasern nicht anwendbar, da die Nanoröhren generell unschmelzbar sind und erst ab 3000 °C sublimieren. Die erfolgreichsten Methoden zur Herstellung von CNT-Fasern basieren auf Nassspinnverfahren, die generell die notwendige Aufkonzentration der Nanoröhren von einer Spinnlösung in eine kompakte Faser ermöglichen. Spinnlösungen in Supersäuren mit hohen Anteilen an CNT's von maximal 10 % werden in ein Fällbad versponnen, wo sich die Nanoröhren aufgrund des Verlusts der komplexbildenden Protonen zu einer Faser zusammenlagern. Grundlage der hohen Löslichkeit der Nanoröhren in sauren Medien ist die Bildung von flüssigkristallinen Phasen. Alternativ wurde die Bildung von flüssigkristallinen Phasen mit CNT's auch beim Einsatz von ionischen Flüssigkeiten beobachtet. Ionische Flüssigkeiten besitzen keinen Dampfdruck, sind kaum entzündlich und meist nicht toxisch. Sie bieten sich daher als unkritische Lösungsmittel zur Herstellung von CNT-Fasern auf herkömmlichen Nassspinnanlagen an und sollen daher in diesem Projekt eingehender untersucht werden. Die metallgefüllten CNT-Fasern bieten die Möglichkeit, als zugleich mechanisch hochfeste und strahlungsabsorbierende Systeme in hochfesten Verbundwerkstoffen in Luft- und Raumfahrt zum Einsatz zu kommen.

## Forschungsziel

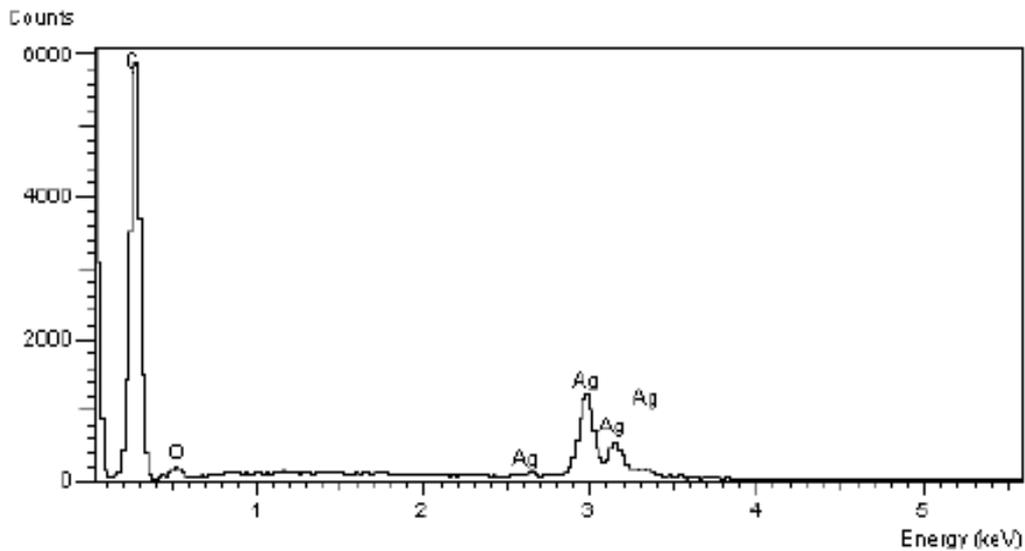
Im Rahmen des Vorhabens sollten auf Spulen gewickelte Endlosfasern von mechanisch hochbelastbaren, elektrisch leitfähigen und strahlungsabsorbierenden CNT/Polymer-Kompositen und von reinen CNT-Fasern hergestellt werden. Der Einsatz von metallgefüllten Kohlenstoffnanoröhrchen in gängigen schmelzspinnbaren Polymeren wie PET, Polypropylen oder Polyamid-6 sollte zu preiswerten und von mittelständischen Betrieben durchführbaren Verfahren zur Herstellung von multifunktionellen Hochleistungsfasern führen. Erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften der Kompositfasern und der Verarbeitbarkeit der metallgefüllten CNTs wurde durch matrixkompatible chemische Modifikationen der CNTs Rechnung getragen. Durch Entwicklung eines neuartigen Nassspinnverfahrens sollten in der zweiten Projektphase reine CNT-Fasern aus metallgefüllten CNTs hergestellt werden. Die CNTs wurden in hydrophilen ionischen Flüssigkeiten gelöst, wobei sie eine flüssigkristalline Phase bilden, und anschließend in Wasser versponnen.

Beide hergestellten Fasertypen wurden durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen bezüglich Leitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften optimiert und abschließend charakterisiert.

## Ergebnisse

### Funktionalisierung mit Silber

Ein Ansatz zur Metallisierung von CNTs bestand darin, die zuvor geöffneten (oxidierten) Kohlenstoffnanoröhrchen auf nasschemischem Weg zu befüllen. Die geöffneten MWNT wurden in einer wässrigen Silbernitrat-Lösung dispergiert und der Innenraum über den Kapillareffekt mit Lösung gefüllt. Das Gemisch wurde abgekühlt, in der Kälte abfiltriert, getrocknet und das Silbernitrat bei 600 °C unter Schutzgas zu elementarem Silber reduziert. Die Massenzunahme betrug 55 Gew.-% bzgl. der eingesetzten Kohlenstoffnanoröhrchen. Abbildung 1 zeigt das EDX-Spektrum der erhaltenen Kohlenstoffnanoröhrchen.

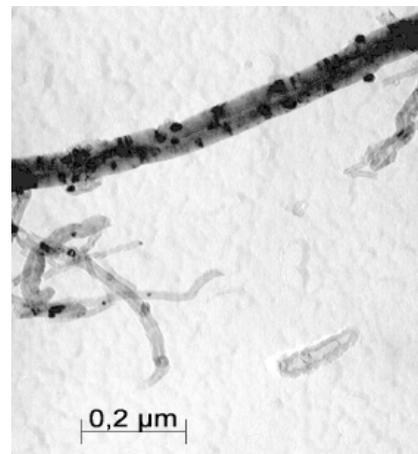


**Abbildung 1:** EDX-Spektrum der Kohlenstoffnanoröhrchen nach dem Befüllen mit Silbernitrat - Lösung und Reduktion des Silbernitrats.

Die zugehörigen TEM-Aufnahmen (Abb. 2) zeigten, dass elementares Silber im Innenraum der Kohlenstoffnanoröhrchen eingelagert worden war. Auch an der Außenwand ist nanoskaliges Silber zu erkennen.



**(A)**

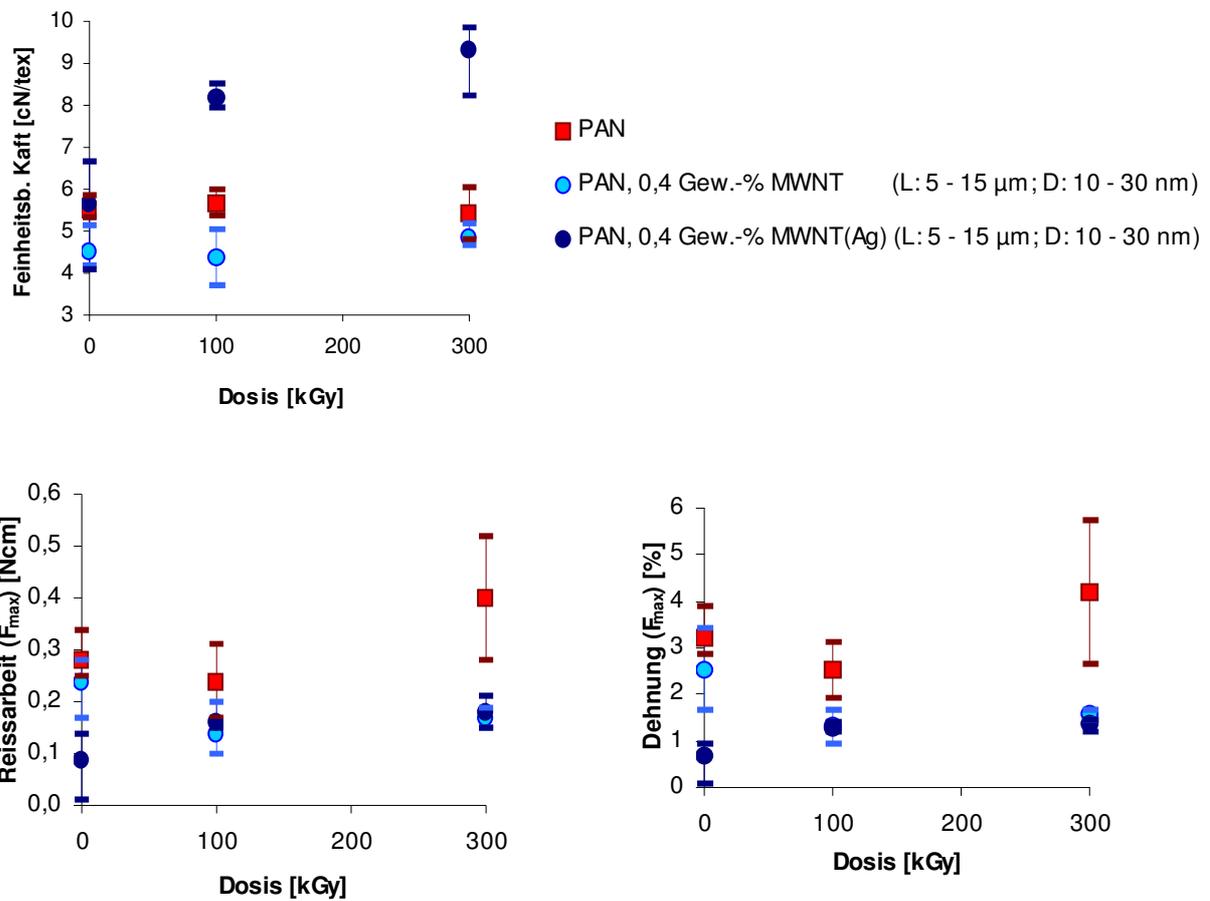


**(B)**

**Abbildung 2:** TEM-Aufnahme der Kohlenstoffnanoröhrchen nach dem Befüllen mit Silbernitrat- Lösung und anschließender Reduktion zu elementarem Silber. Deutlich ist das Silber im Innenraum (A) und an der Außenwand (B) zu erkennen.

## **Optimierte PAN-Faserfestigkeiten durch der Bestrahlung mit Elektronen und Zugabe von silberfunktionalisierten CNTs**

Um die Wirkung von beschleunigten Elektronen auf Polyacrylnitril in Verbindung mit Kohlenstoffnanoröhrchen eingehend untersuchen zu können, wurden verschiedene Fasern jeweils mehreren Strahlen-Dosen unterworfen. Die Bestrahlung der Fasern war jeweils 100 kGy und 300 kGy. Bei den Fasern handelte es sich um eine reine PAN-Faser, eine PAN-Faser mit 0,4 Gew.-% MWNT und eine Faser mit 0,4 Gew.-% Silberhaltigen MWNT. Anschließend wurden Zugversuche durchgeführt, um die Wirkung der Elektronenstrahlen auf die mechanischen Eigenschaften nachvollziehen zu können. Wie Abbildung 3a, der feinheitsbezogenen Kraft, zu entnehmen stieg die Zugfestigkeit bei der Faser mit Silberhaltigen MWNT mit zunehmender Strahlendosis stetig an. Dies liegt vermutlich daran, dass das Silber die von den Elektronen abgegebene Energie in Wärme umwandelt und so den Prozess der Cyclisierung des PAN bzw. der Bildung neuer Bindungen mit den MWNT katalysiert. Bei der Faser die reine MWNT enthielt, nahm die Dehnbarkeit der Faser erst ab (100 kGy), dann zu (300 kGy). Diese Tatsache sprach wiederum dafür, dass bevorzugt Bindungen zwischen MWNT gebildet werden, die das auseinander gleiten der Schichten erschweren, und sich so negativ auf die Dehnbarkeit auswirken. Wenn bei höherer Dosis auch vermehrt Bindungen zwischen PAN und MWNT gebildet werden, erhöht dies wiederum die Dehnbarkeit. Auf die reine PAN-Faser wirkte sich eine hohe Dosis ebenfalls positiv aus.



**Abbildung 3:** Graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Zugversuchen aus Tabelle 6.4. (A) Feinheitsbezogene Kraft, (B) Reissarbeit und (C) Dehnbarkeit

## Zusammenfassung

Das Projekt „Metallgefüllte Kohlenstoffnanoröhren in CNT/Polymer- und CNT-Fasern für multifunktionelle technische Textilien“ befasst sich mit der Verbesserung von klassischen Spinnpolymeren durch die Einarbeitung metallisierter Carbon Nanotubes in die Polymermatrix. Die Zielsetzung war hierbei die mögliche Verbesserung der mechanischen, elektrischen und abschirmenden Eigenschaften der resultierenden Polymerfasern im Vergleich zu nichtmodifizierten Polymerfasern.

Als Rohmaterialien lagen zu Projektbeginn eine Auswahl nanoskalige Kohlenstoffmaterialien vor, neben MWNT's wurden „Baytubes“ der Fa. Bayer verwandt und SWNT's der Fa. Iijin/Korea. An diesen wurden Funktionalisierungsversuche mit verschiedenen Metallen durchgeführt. Als am einfachsten und effektivsten wurde die Funktionalisierung mit Nanosilber etabliert, die über die thermische Reduktion von appliziertem Silbernitrat leicht und kostengünstig durchführbar ist. Die metallisierten CNTs wurden für die Anpassung an die jeweilige Polymermatrix durch einen zweiten Funktionalisierungsschritt mit einem Polymercoating versehen. Die Beladungen und Verteilungen der Silbernanopartikel wurden mittels EDX-Messungen und REM-Aufnahmen charakterisiert. Das Upscaling der mit Silber funktionalisierten CNTs führt allerdings reproduzierbar zur thermischen Explosion der Nanopartikel-Batches, hier müssen andere Prozesspfade gefunden werden.

Die derartig metallisierten und funktionalisierten CNTs wurden auf zwei Wegen in Standardfaserpolymere eingearbeitet. Zum Einen wurden über einen Laborkompounder mit konischen Doppelschnecken die CNTs direkt in die Schmelze eingearbeitet, zum Anderen wurden die CNTs in Polyacrylnitril-Spinnmassen inkludiert. Die thermoplastischen Komposite (PS, PET und PA6) wurden im Laborextruder über eigens angefertigte Spinn Düsen zu Fasern versponnen. Die Polyacrylnitril-Spinnmassen wurden auf einer Nassspinnanlage des ITCF zu Multifilamenten verarbeitet.

Die Orientierung der CNTs in den Fasern wurde detailliert mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Durch die Winkelabhängigkeit der CNTs gegenüber polarisiertem Laserlicht, wie es in der Raman-Spektroskopie zum Einsatz kommt, sind die Orientierung der CNTs, aber auch die Orientierung zumindest der Polyacrylnitrilmatrix quantifizierbar.

Die mit Silber funktionalisierten CNTs erzielen in Kombination mit einer Elektronenstrahlbehandlung einen Festigkeitserfolg von ca. 70 % gegenüber reinen PAN-Fasern. Unfunktionalisierte CNTs zeigen im selben Versuch keinen Gewinn an Festigkeit.

Eine Abschirmungswirkung gegenüber Strahlung und die elektrische Leitfähigkeit konnte bei den eingesetzten Mengen von maximal 1 % CNTs in den Fasern aufgrund nicht erreichter Perkolation nicht erzielt werden.

Die Herstellung von reinen CNT-Fasern aus ionischen Flüssigkeiten erscheint prinzipiell machbar, allerdings ist hierfür erst ein funktionierendes Upscaling der metallisierten CNTs notwendig, um verspinnbare Mengen für einen echten Nassspinnprozess einsetzen zu können.

### **Durchführende Forschungsstelle**

Forschungsstelle: Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung,  
DITF Denkendorf  
Institut für Textilchemie und Chemiefasern,  
ITCF Denkendorf  
Körschtalstraße 26  
73770 Denkendorf

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. M. R. Buchmeiser

Projektleiter: Dr. Erik Frank

### **Danksagung**

Das IGF-Vorhaben 15470 N/1 der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Metallgefüllte Kohlenstoffnanoröhren in CNT/Polymer- und CNT-Fasern für multifunktionelle technische Textilien“ (AiF-Nr. 15470 N/1) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern, Denkendorf erhältlich.

### **Ansprechpartner**

Dr. Erik Frank (erik.frank@itcf-denkendorf.de)