

Mikrokristalline Kompositfilme auf Basis von Graphen und Polyesterkristallen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. Nat.

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von

Chen Zhao

Geboren am 11.12.1989 in Huaibei, Anhui, China

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 2018

行到水窮處
坐看雲起時

王維

Danksagung

Die Arbeit wurde von April 2015 bis September 2018 in der Technischen Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser angefertigt. Mein besonderer Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser, meinem Doktorvater, bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die sehr interessante, exploratorische und herausfordernde Themenstellung, zahlreiche Anregungen und hervorragende Arbeitsbedingungen.

Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dr. Marina Kley und Dr. Martin Droll danke ich besonders für die viele fachliche Unterstützung, detaillierten Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit.

Beim gesamten Arbeitskreis möchte ich mich für die stetige Unterstützung bedanken.

Bei Nadine Buitkamp und Manuel Traut bedanke ich mich für die Unterweisungen am REM, am AFM, sowie am Edelstahlreaktor und der Tropfenkonturanalyse und dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Maria Busse und Giesela Jünemann-Held möchte ich mich für die Unterstützung während meiner Arbeit im Labor und für die Messung der Elementaranalyse und der Raman-Spektroskopie bedanken.

Herrn Ulrich Poth und Herrn Dr. Paul J. Harris gelten mein besonderer Dank für die zahlreichen fachlichen Vorschläge und die Unterstützung.

Ein sehr großer Dank geht an meine Eltern und meinen Mann für ihren Rückhalt während der gesamten Zeit, vor allem aber auch während der schwierigen Phasen.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Stellen in der Arbeit gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde noch keiner Kommission zur Prüfung vorgelegt und verletzt in keiner Weise Rechte Dritter.

Ort, Datum

Unterschrift

Eigene Veröffentlichungen zum Thema der Dissertation

Vortrag:

C. Zhao, M. Kley, W. Bremser. Mikrokristallinität als Bauprinzip für Lacke, 82. Lacktagung, 12. – 14. September **2018**, Bayreuth

Poster:

C. Zhao, M. Kley, W. Bremser. Functional composite films based on microcrystalline polyester and graphene for coatings. Smart Coatings Conference, 28. Februar – 02. März **2018**, Orlando (USA)

Beteiligende fachliche Veranstaltungen:

European Coatings Show, 21. – 23. April **2015**, Nürnberg

11th Coatings Science International Conference (COSI), 22. – 26. Juni **2015**, Noordwijk (die Niederlande)

12th Coatings Science International Conference (COSI), 27. Juni – 01. Juli **2016**, Noordwijk (die Niederlande)

European Coatings Show, 04. – 06. April **2017**, Nürnberg

European Technical Coatings Congress (ETCC), 26. – 29. Juni **2018**, Amsterdam (die Niederlande)

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit führt die Mikrokristallinität als ein elementares Bauprinzip in Beschichtungssystemen ein. Es werden neue Ansätze für die Herstellung zweier mikrokristalliner Materialbausteine, zweidimensionales Graphen und quasi-zweidimensionale Polyesterkristalle vorgestellt, welche anschließend zu einem Komposit zusammengeführt werden.

Ausgehend von Graphit werden großflächige, wenig lagige Graphenschichten mittels direkte Ultraschallbehandlung in einem Butanon (MEK)/Wasser-Gemisch exfoliert. Es zeigt sich, dass die Hansen-Löslichkeitsparameter einen geeigneten Prädiktor für die Lösungsmittelauswahl darstellen. Funktionalisiertes Graphen wird über die Friedels-Crafts-Acylierung z.B. mit Sarkosinsäure erhalten. Diese Funktionalisierung führt zu einer erheblichen Erhöhung der Dispergierbarkeit und des Exfolierungsvermögens in wässrigen Systemen. Durch Lithium-Interkalation und anschließende Reaktion des Lithiums mit Wasser oder Ethanol können interessanterweise sowohl Graphenschichten als auch vielfältige Kristallstrukturen der Lithiumderivate mit einheitlicher Bauweise und Größen beobachtet werden.

Auf Basis von Phthalsäuren, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol werden teilkristalline lineare Polyesterketten synthetisiert. Ausgehend von verdünnten Polyesterlösungen in Estern oder Ketonen werden ultradünne mikrokristalline Filme hergestellt, indem während der Lösungsmittelverdunstung unter Kettenfaltung geordnete Kristalllamellen bis zu Überstrukturen wie Sphärolithe gebildet werden. Die Kristalllamellen sind gut strukturiert und liegen mit einheitlichen Größen im Mikrometerbereich und variierenden Dicken von 10 bis zu ein paar hundert Nanometer vor.

Für die Herstellung der Kompositfilme werden die mikrokristallinen Bausteine auf ihre Kompatibilität hin geprüft. Durch schichtweise Abscheidung mit einer Polymermatrix wie Polyvinylalkohol (PVA) werden hierarchische Kompositfilme mit steuerbarer Kristallmorphologie und Kristallisationsverhalten aufgebaut. Durch Zusatz von Graphen und mit Zunahme der Anzahl der gelagerten Bausteinschichten zeigen sich eine Verstärkung der mechanischen Eigenschaften und ein doppelbrechender Effekt.

Abstract

The present work introduces microcrystallinity as an elementary building principle in coating systems. New approaches for the fabrication of two microcrystalline material building blocks, two-dimensional graphene and quasi-two-dimensional polyester crystals are presented, which are then combined into a composite.

Starting from graphite, few layer graphene with large surfaces are exfoliated by means of direct ultrasound treatment in a butanone (MEK)/water mixture. It turns out that the Hansen Solubility Parameters are a suitable predictor for solvent selection. Functionalized graphene is obtained via the Friedel-Crafts acylation e.g. with sarcosinic acid. This functionalization leads to a considerable increase in dispersibility and exfoliation capability in aqueous systems. Interestingly, by lithium intercalation and subsequent reaction of lithium with water or ethanol, not only graphene layers but also diverse crystal structures of lithium derivatives with uniform construction and sizes can be observed.

On the basis of phthalic acids, adipic acid and 1,6-hexanediol, semi-crystalline linear polyester chains are synthesized. Starting from dilute polyester solutions in esters or ketones, ultrathin microcrystalline films are produced by forming ordered crystal lamellae under chain folding during solvent evaporation up to superstructures such as spherulites. The crystal lamellas are well-structured and have uniform sizes in the micrometer range and varying thicknesses from ten to a few hundred nanometers.

For the production of the composite films, the microcrystalline building blocks are tested for their compatibility. Through layered deposition with a polymer matrix such as polyvinyl alcohol (PVA), hierarchical composite films are built with controllable crystal morphology and crystallization behavior. The addition of graphene and an increase in the number of deposited building block layers show an increase in mechanical properties and a birefringent effect.

Abkürzungsverzeichnis

AdS	Adipinsäure
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl. Atomic Force Microscopy</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CRGO	chemisch reduziertes Graphenoxid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DMA	dynamische mechanische Analyse
DMT	Derjaguin–Muller–Toporov
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl. Differential Scanning Calorimetry</i>)
DPE	1,1-Diphenylethylen
EA	Elementare Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EP	Epoxidharz
FLG	wenig lagiges Graphen (<i>engl. few-layer graphene</i>)
GIC	Graphitinterkalationsverbindungen (<i>engl. Graphite Intercalation Compounds</i>)
GPC	Gelpermeationschromatographie
HD	1,6-Hexandiol
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit (<i>engl. highly oriented pyrolytic graphite</i>)
HSP	Hansen-Löslichkeitsparameter (<i>engl. Hansen solubility parameters</i>)
IPS	Isophthalsäure
LBL	Layer-by-Layer
LH	Lauritzen-Hoffman-Theorie
MA	Maleinsäureanhydrid
MEK	Butanon
MI	Maleimid
MIBK	Methylisobutylketon
MTP	Dimethylterephthalat
NMP	<i>N</i> -Methyl-Pyrrolidon
ODCB	<i>ortho</i> -Dichlorobenzol
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
P123	Pluoronic 123
PB	Polybutadien
PBA	Polybutylenadipat

PCL	Polycaprolacton
PDMS	Polydimethylsilan
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PF-QNM	PeakForce™ Quantitative Nanomechanical Mapping™
PLA	Polylactid
PM	Polarisationsmikroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PSA	Phthalsäureanhydrid
PU	Polyurethan
PUA	Polyurethan-Acrylat
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>engl. Scanning Electron Microscopy</i>)
SDBS	Natrumdodecylbenzolsulfonat
SG	Sadler-Glimer-Theorie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TRGO	thermisch reduziertes Graphenoxid
TriA	Pentaerythritoltriacrylat
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl. X-ray Diffraction</i>)

Inhaltverzeichnis

Danksagung	I
Erklärung.....	III
Eigene Veröffentlichungen zum Thema der Dissertation	V
Kurzfassung.....	VII
Abstract.....	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Graphen.....	3
1.2 Polymerkristalle	16
2 Aufgabenstellung.....	35
3 Direkte Exfolierung des Graphens in Flüssigkeiten.....	37
3.1 Einleitung.....	37
3.2 Einfluss der Exfolierungstechnik	38
3.3 Einfluss der Ausgangsmaterialien.....	40
3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Exfolierung	42
3.5 Morphologie auf Si-Wafer	53
3.6 Fazit	59
4 Exfolierung des funktionalisierten Graphens.....	61
4.1 Einleitung.....	61
4.2 Diels-Alder-Reaktion.....	63
4.3 Friedel-Crafts-Reaktion.....	65
4.4 Fazit	73
5 Exfolierung des Graphens durch Lithium-Interkalation	75
5.1 Einleitung.....	75
5.2 Interkalation mit Lithium.....	77
5.3 Expandierung und Exfolierung.....	79
5.4 Fazit	85
6 Polyesterkristalle.....	87
6.1 Einleitung	87
6.2 Herstellung des teilkristallinen Polyesters	88
6.3 Einflüsse von Monomeren	89
6.4 Einfluss von Molmassen.....	99

6.5	Einfluss von Phthalsäuren	102
6.6	Einfluss von Lösungsmitteln.....	105
6.7	Spezielle Polyestergruppe – Polycaprolacton (PCL).....	108
6.8	Fazit	111
7	Graphen/Polyester-Komposite.....	113
7.1	Einleitung	113
7.2	Direktes Lösungsblendverfahren	115
7.3	Lösungsblendverfahren mittels Ultraschall	116
7.4	Layer-by-Layer-Verfahren (LBL).....	118
7.5	Fazit	131
8	Experimenteller Teil.....	133
8.1	Verwendete Chemikalien	133
8.2	Herstellung des Graphens.....	135
8.3	Herstellung der Polyesterkristalle.....	138
8.4	Analytischer Teil	139
9	Zusammenfassung und Ausblick	147
10	Literatur	151

1 Einleitung

Kristalle sind Festkörper, in denen die Elementarbausteine wie z.B. Atome, Moleküle oder Ionen regelmäßig auf geometrisch genau definierten Punkten eines Gitters angeordnet sind. Die Fernordnung führt zu einer regelmäßigen Form des Kristalls und meist zu einer Anisotropie seiner mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften. In Beschichtungssystemen ist die Anwendung kristalliner Strukturen üblicherweise begrenzt. Sie werden lediglich als Pigmente eingesetzt. Sowohl anorganische Pigmente wie Eisenoxid, Rutil und Titandioxid als auch organische Pigmente wie flüssigkristalline Pigmente können coloristische Eigenschaften bewirken, die von deren Anordnung im Gitter abhängen.¹ Im Vorbehandlungsschritt für Karosseriebleche wird nach der Aktivierung der Oberfläche eine Phosphatkristall-Konversionsschicht mit einer Schichtdicke von 1 - 2 μm aufbaut, was den Korrosionsschutz und die Haftung einer Karosserielackierung begünstigt.² In Bindemitteln wie z.B. Polyester oder Polyurethanen darf nur eine geringe Kristallinität vorhanden sein. Hohe Kristallinität im Polymer ist üblicherweise nicht erwünscht, da die Kristallinität die Filmeigenschaften wie z.B. geringe Haftung, geringe Brillanz und Krater begünstigt. Weiterhin neigen Polymere unter Berücksichtigung der Konformationsfreiheit von Alkylgruppen und der flexiblen Verschränkung des Rückgrats dazu, ungeordnete Strukturen in Nanometer- bis zur Mikrometer-Längenskala zu bilden. Daher stellt es eine große Herausforderung dar, Polymere in kristallinen Nanostrukturen herzustellen.

Im Gegensatz zu Beschichtungsfilmern können Martensit-Mikrokristalle in Stählen und anderen Eisenlegierungen mit guter Kontrollmöglichkeit hergestellt werden. Im Prozess ergibt sich eine Umwandlung aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter des Austenits in ein tetragonal raumzentriertes Gitter. Durch Tempern können sich optimierte Mikrostrukturen bilden. Die martensitische Umwandlung ist eine häufig genutzte Möglichkeit für Eigenschaftsverbesserungen, hier ist vor allem die Erhöhung der mechanischen Belastung zu nennen.

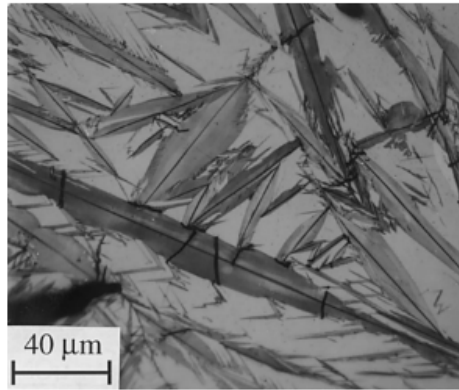


Abbildung 1 TEM-Aufnahme am Beispiel von Plattenmartensitkristalle in einer Eisenlegierung³

Es stellt sich die Frage, ob solche mikrokristallinen Strukturen analog dem Konzept von Martensitkristallen ins Beschichtungssystem gebracht werden können und sich dadurch eine Optimierung des Eigenschaftenprofils ergeben kann. Diese Arbeit beschäftigt sich mit zweidimensionalen kristallinen Materialien. Im letzten Jahrzehnt hat ein neues Mitglied der Kohlenstoffklasse, das Graphen, aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften und seiner breiten Anwendungsmöglichkeiten große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Graphen ist ein solches zweidimensionales Material, dass in einer Dicke von einer Atomlage vorliegen kann.

Kristalline Polymere sind zwar für Bindemittel nicht geeignet, aber haben wegen einer höheren molekularen Ordnung auch viele Vorteile wie z.B. mechanische und optische Eigenschaften sowie potentielle Kombinationsmöglichkeiten mit anderen Materialien. Aus einer verdünnten Polymerlösung können sich die frei beweglichen Polymerketten organisieren und durch Kettenfaltung in einen geordneten Zustand übergehen. Es bildet sich ein quasi-zweidimensionales System mit einer eindimensionalen Eingrenzung entlang des Substrats. Gleichzeitig sind ihre physikalischen Eigenschaften richtungsabhängig, was eine typische Eigenschaft kristalliner Strukturen ist.

Das folgende Kapitel fasst theoretische Grundlagen über Graphen und Polymerkristalle, die zu einem besseren Verständnis dieser Arbeit beitragen sollen, zusammen.

1.1 Graphen

Die erste Darstellung und Charakterisierung von Graphenstrukturen geht von Boehm *et al.*⁴ im Jahr 1961 zurück, dieser stellte eine Dispersion des Graphitoxids her. Er erreichte dies durch alkalische Behandlung und Reduktion durch Hydrazinhydrat. In der Arbeit wurde Graphen noch als „dünnste Kohlenstoff-Folie“ bezeichnet. Als Begriff wurde Graphen erst in 1994 definiert und verwendet.⁵ Aber zu diesem Zeitpunkt gab es noch viele experimentelle Schwierigkeiten bezüglich der Isolierung ausreichend großer Einzelschichten. Die Skepsis gegenüber der praktischen Umsetzung der Isolierung von Graphen war unter den Wissenschaftlern sehr groß, da dem Mermin-Wagner-Satz zweidimensionale Materialien nicht unabhängig voneinander existieren können und sie bei endlicher Temperatur thermodynamisch instabil sind. Es wurde erwartet, dass zweidimensionale Kristalle sich zersetzen, zerknittern oder in andere stabile Kohlenstoffallotrope kollabieren.⁶ 2004 erzielten Geim, Novoselov⁷ und ihren Mitarbeitern einen Durchbruch. Sie konnten durch mikromechanisches Abblättern von Graphit eine Graphen-Monoschicht mit lateralen Abmessungen von bis zu 10 μm erfolgreich isolieren. Auf diese Weise konnten hochwertige Mono- und Doppelschichten des Graphens mit hoher Kristallinität identifiziert und seine einzigartigen zweidimensionalen Eigenschaften charakterisiert werden.

1.1.1 Eigenschaften

Graphen ist eine einzelne zweidimensionale Schicht von Graphit. Es besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einem Wabenkristallgitter angeordnet sind (siehe Abbildung 2). Die Schichtdicke beträgt 0,335 nm. Weniger als zehn gestapelte Schichten werden als wenig lagiges Graphen (FLG, *engl. few-layer graphene*) bezeichnet.⁸ Heutzutage wird der Begriff „Graphen“ häufig für ultradünne Graphitschichten oder Nanographit verwendet. Diese neue Materialklasse hat in letzter Zeit ein enormes Interesse sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung auf sich gezogen.

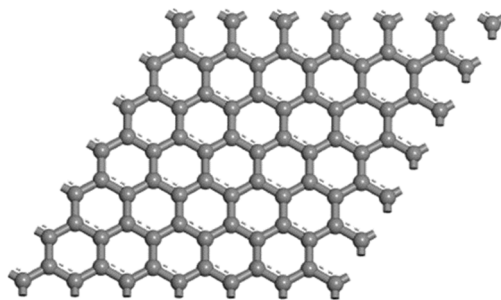


Abbildung 2 Struktur des Graphens

Ideales Graphen verfügt über viele hervorragende mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften, die in Tabelle 1 dargestellt sind. Eine Graphen-Monoschicht besitzt bei einer geringen Dichte eine große spezifische Oberfläche von $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Graphen-Mehrfachschichten haben eine Oberfläche im Bereich von $270 - 1550 \text{ m}^2/\text{g}$.⁹ Entlang der Schichtebenen ist die Steifigkeit des Graphens vergleichbar mit Diamant. Seine Zugfestigkeit beträgt 125 GPa und ist 125-mal höher als Stahl.

Physikalische Eigenschaft	ideales Graphen	Einheit
Dichte	0,77	g/cm^3
Spezifische Oberfläche	2630	m^2/g
E-Modul	1020	GPa
Zugfestigkeit	125	GPa
Elektrische Leitfähigkeit	$5 \times 10^4 - 6,4 \times 10^4$	S/cm
Wärmeleitfähigkeit	5300 ± 480	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$
Spezifischer elektrischer Widerstand	31	$\Omega\cdot\text{m}$

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften von idealem Graphen^{10 11 12}

Außerdem ist Graphen optisch transparent und absorbiert nur $2,3\%$ der Lichtintensität im sichtbaren Bereich.¹³ Mit einer einzigen Lage von Kohlenstoffatomen ist Graphen bereits undurchlässig für Gase, einschließlich Helium.¹⁴

Die elektronischen Eigenschaften hängen stark von der Anzahl der Graphenschichten ab. Einlagiges Graphen bis zu wenig lagigem Graphen besitzt eine elektronische Struktur, die sich von der des Graphits unterscheidet.¹⁵ Monolagiges und zweilagiges Graphen verhalten sich durch das Fehlen einer Bandlücke als Zero-Gap-Halbleiter. Im Gegensatz dazu verfügt dreilagiges Graphen über eine Bandüberlappung. Eine künstliche Bandlücke kann durch ein externes elektrisches Feld mit einer angelegten Gate-Spannung an- und ausgeschaltet werden.¹⁶ Solche Eigenschaften gelten nur für Gra-

phenschichten mit einer *ABAB*-Stapelanzordnung. Laterale Translation oder winkelige Fehlorientierung können die Wechselwirkungen zwischen Schichten beeinflussen und zum Beispiel eine *CBA*-Stapelanzordnung induzieren.¹⁷

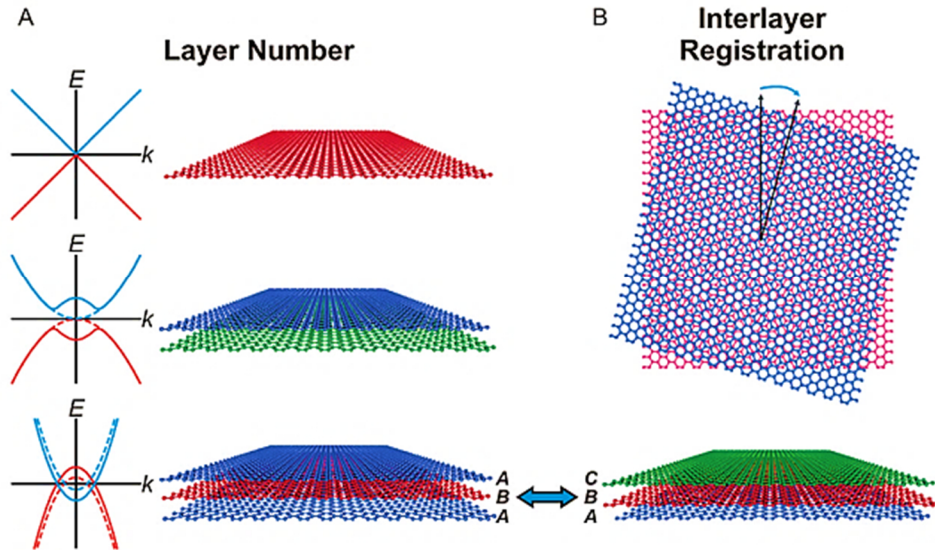


Abbildung 3 Schematische Darstellung (A) der Graphenbandstruktur in Abhängigkeit von der Schichtenanzahl mit (durchgezogene Kurven) und ohne (gestrichelte Kurven) eine angelegte Gate-Vorspannung (B) der Zwischenschicht-Registrierung¹⁸

1.1.2 Anwendungen

Graphen kann als zweidimensionale Baueinheit für Kohlenstoffallotrope jeder anderen Dimensionalität betrachtet werden (siehe Abbildung 4). Werden die Graphenschichten übereinandergestapelt, bildet sich dreidimensionales Graphit. Werden die einlagigen Schichten entlang einer Flächenrichtung aufgerollt, erhält man „quasi-eindimensionale“ Kohlenstoffnanoröhrchen. Durch Aufwickeln des Graphens in eine Kugelform und Ersatz einiger Sechsringe durch Fünfringe entstehen quasi-nulldimensionale Fullerene.¹⁵

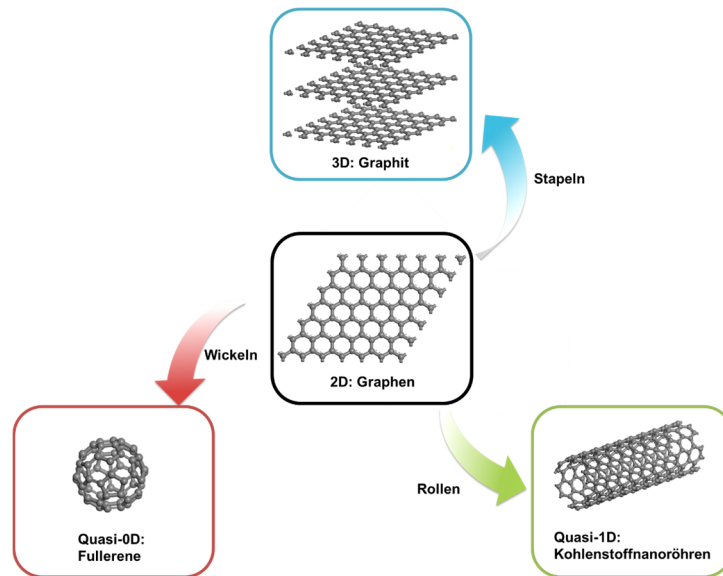


Abbildung 4 Graphen (2D) als Stammverbindung für Graphit (3D), Kohlenstoffnanoröhren (quasi-1D) und Fullere (quasi-0D)

Die ausgezeichneten Eigenschaften von Graphen ermöglichen eine Vielzahl potentieller Anwendungsbereiche z.B. in transparenten Elektroden¹⁹, organischen Solarzellen²⁰, Sensoren²¹, graphenverstärkten Kompositen^{22 23} mit erhöhter Steifigkeit sowie im Bereich der elektrischen Leitfähigkeit, der Gasbarriereeinwirkung^{24 25 26} und der Katalyse²⁷.

1.1.3 Herstellung

Beim Herstellungsverfahren von Geim *et al.*⁷ wurden Graphenschichten aus hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG, *engl. highly oriented pyrolytic graphite*) mit einem Klebeband lagenweise abgetragen und auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht. Dieses Herstellungsverfahren ist allerdings mit einem sehr großen manuellen Aufwand verbunden, deshalb gestaltet sich die Produktion großer Mengen von Graphenschichten als sehr schwierig. Im letzten Jahrzehnt wurden von vielen Arbeitsgruppen mehrere Herstellungsverfahren für Graphen entwickelt. Auf molekularer Ebene verfolgen die Herstellungsverfahren für Graphen hauptsächlich zwei verschiedene Strategien folgen, die als „Bottom-up“ und „Top-down“ bezeichnet werden.

1.1.3.1 Bottom-up-Verfahren

Das Bottom-up-Verfahren ermöglicht es ideales und monolagiges Graphen ausgehend von einem kohlenstoffhaltigen Material auf einem Substrat abzuscheiden. Zu den wichtigsten Methoden zählen die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf Metallsubstraten und das epitaktische Wachstum auf Siliziumcarbid (SiC)^{28 29 30}. Eine Vielzahl Metalle können für CVD-Verfahren als Substrate dienen, wie z.B. Kupfer^{31 32}, Ruthenium³³, Iridium³⁴, Platin³⁵, Nickel^{36 37 38} und Cobalt³⁹. Epitaktisches Wachstum kann außer SiC auch auf Titancarbid (TiC)⁴⁰ und Tantalcarbid (TaC)⁴¹ erfolgen.

1.1.3.2 Top-down-Verfahren

Für das Top-down-Verfahren ist Graphit das Ausgangsmaterial. Um die gestapelten Graphitschichten zu trennen, müssen die Van-der-Waals-Kräfte, welche die Schichten zusammenhalten, überwunden werden. Nach Exfolierung der Schichten besteht die Schwierigkeit darin, die Reagglomeration der Schichten zu verhindern.

Während des Exfolierungsprozesses der meisten Top-down-Verfahren (außer mikro-mechanisches Ablättern) liegt das Schichtmaterial grundsätzlich in drei verschiedenen Verteilungsarten (siehe Abbildung 5). Als Interkalation beschreibt man die Einlagerung von Atomen, Ionen und Molekülen in die Kristallgitterebenen des Schichtmaterials. Die Graphit-Interkalation ist eine notwendige Zwischenstufe zwischen der Phasenseparation und der Exfolierungsphase. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten werden durch Interkalation geschwächt, was die folgende Exfolierung erleichtert.

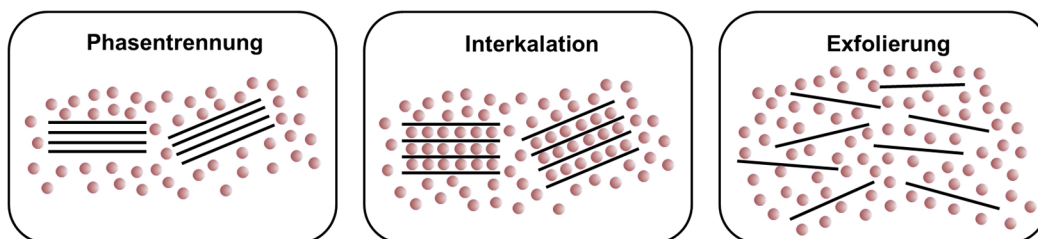


Abbildung 5 Verteilung des Schichtmaterials⁴²

Eine Einteilung der Herstellungsverfahren erfolgt je nach der Art der Interkalanten (siehe Abbildung 6).

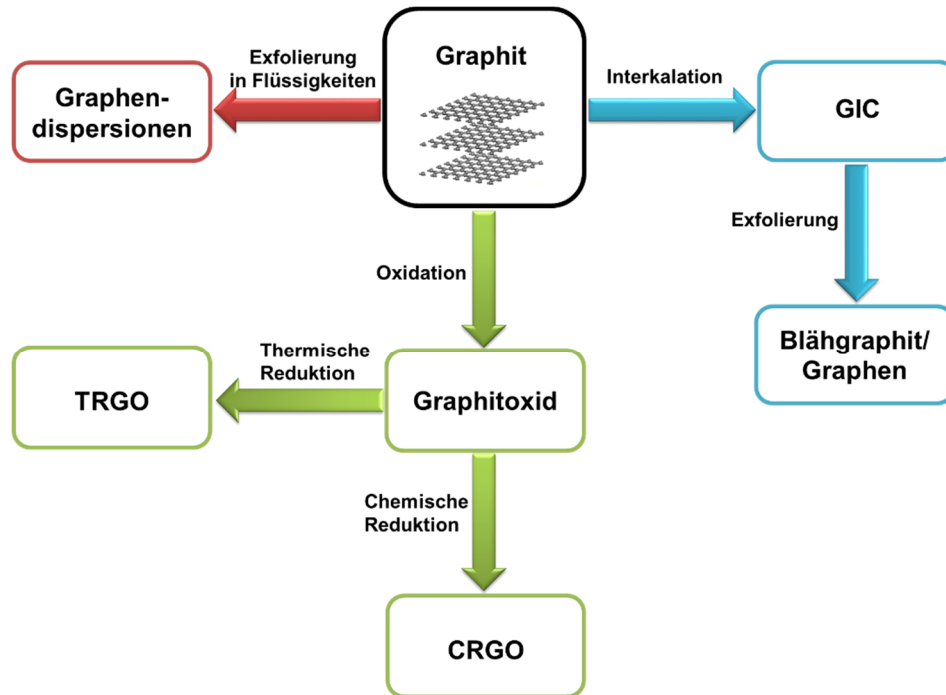


Abbildung 6 Schematische Darstellung der hauptsächlichsten Exfolierungsmethoden von Top-down-Verfahren (GIC: Graphitinterkalationsverbindungen; TRGO: thermisch reduziertes Graphenoxid; CRGO: chemisch reduziertes Graphenoxid)

Graphenschichten können von Flüssigkeitsmolekülen unter mechanischer Einwirkung interkaliert und direkt exfoliert werden. Eine andere Variante ist die Oxidation des Graphits durch Oxidant-Interkalation und die anschließende chemische oder thermische Reduktion. Eine solche Oberflächenfunktionalisierung von Graphit schwächt die Wechselwirkungen zwischen den Schichten und erleichtert danach die Exfolierung von thermisch reduziertem Graphenoxid (TRGO) und chemisch reduziertem Graphenoxid (CRGO) unter Energiezufuhr. Es könnten auch sogenannte Graphitinterkalationsverbindungen (GIC, *engl. graphite intercalation compounds*) gebildet werden, die gleichzeitig oder durch weitere Behandlungen abgetragen werden können.

Exfolierung in Flüssigkeiten:

Die Flüssigphasen-Exfolierung ist eine einstufige Methode, wobei Graphit als Ausgangsmaterial in Flüssigkeiten abgeblättert wird. Die Methode ist einfach, kosten-

günstig und hat ein enormes Potenzial im Hinblick auf die Skalierbarkeit.⁴³ Aufgrund des ungesättigten π -Systems von Graphen verfügt Graphen über eine eher weiche und polarisierbare Oberfläche mit einem Überfluss von π -Elektronen. Diese Eigenschaft ermöglicht es, kleine geeignete Flüssigkeitsmoleküle unter Ultraschall- oder Scherkräfteinwirkung in den Graphitschichten zu interkalieren und anschließend nicht-kovalente Bindung wie z.B. Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte, π - π -, elektrostatische Wechselwirkungen zu formen.

Zur Exfoliation des Graphens stehen verschiedene Flüssigkeiten zur Verfügung. Der grundsätzliche Exfoliationsprozess ist in Abbildung 7 dargestellt.

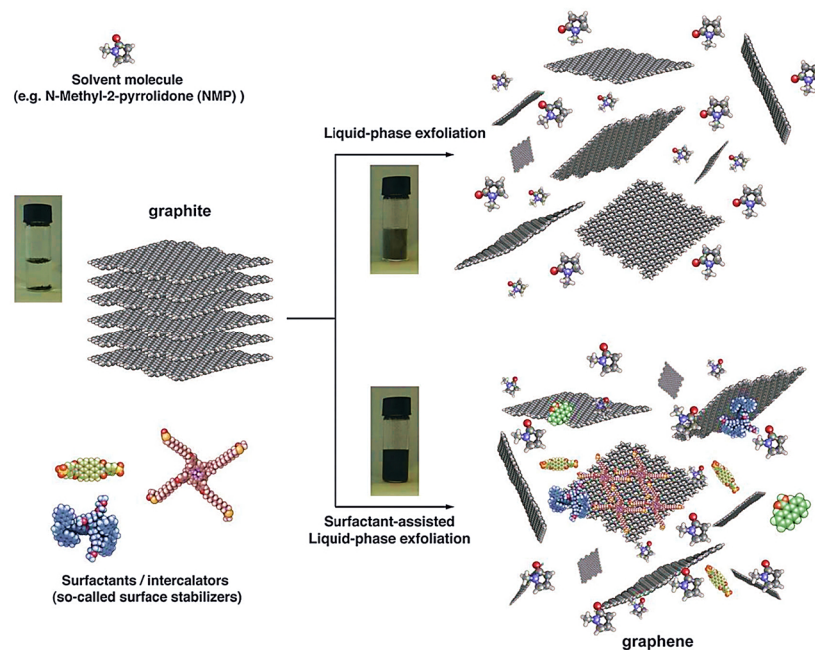


Abbildung 7 Schematische Darstellung der Flüssigphasen-Exfolierung des Graphens in organischen Lösungsmitteln oder in wässrigen Tensidlösungen⁴⁴

Die erste erfolgreiche Flüssigphasen-Exfolierung wurde von Coleman *et al.* 2008 erzielt. Die hochwertigen Graphenschichten (davon 28% Monoschichten) wurden in *N*-Methyl-Pyrrolidon (NMP) aus chemisch unmodifiziertem Graphit durch Ultraschallbehandlung erhalten. Der Anteil des nicht-exfolierten Graphits wurde durch Zentrifugieren abgetrennt. Graphendispersionen sind auf diesem Weg leicht zugänglich. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass lediglich eine niedrige Graphenkonzentration von ca. 0,01 mg/ml erhalten werden kann, die noch weit von der praktischen Anwendung entfernt ist.⁴⁵ Um die Graphenkonzentration zu erhöhen, wurden mehrere Ansätze mit verschiedenen Lösungsmitteln versucht.

Durch Ultraschall in *ortho*-Dichlorobenzol (ODCB) kann eine Graphenkonzentration von 0,03 mg/ml erreicht werden.⁴⁶ Mit fluorierten aromatischen Lösungsmitteln wie Pentafluorobenzonitril liegt die Konzentration bei 0,1 mg/ml.⁴⁷ Eine verlängerte Ultraschallzeit kann die Dispergierbarkeit von Graphen in Flüssigkeiten verbessern und daher die Graphenkonzentration erhöhen. Durch Ultraschallbehandlung für 460 Stunden in NMP konnte eine stabile Graphendispersion mit einer Konzentration von 1,2 mg/ml erzielt werden, 90% der erhaltenen Nanoschichten waren weniger als 6 Lagen dick und ca. 20% lagen als Monolagen vor.⁴⁸ Mit abnehmender Schichtgröße ergibt sich allerdings auch eine Zunahme der Defektdichte. Höhere Konzentrationen von 2 bis 63 mg/ml konnten durch mehrmaliges Redispergieren und Zentrifugieren des getrockneten exfolierten wenig lagigen Graphens erlangt werden.⁴⁹

Es wurde darauf hingewiesen, dass sich solche organischen Lösungsmittel über Toxizität und hohe Siedepunkt verfügen. Es ist schwierig, sie während der Vorbereitung zu handhaben und während der Filmbildung des Graphens oder derer Komposite zu entfernen.^{50 51} Außerdem wäre es möglich, einzelne exfolierten Graphenschichten durch eine langsame Lösungsmittelverdunstung zu aggregieren und abzuscheiden.⁵²

Eine Alternative ist die Flüssigphasen-Exfolierung in wässrigen Systemen. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften kann Graphen nicht direkt im Wasser dispergiert oder exfoliert werden. Daher ist der Einsatz von Tensiden notwendig. Sie verhindern die Reagglomeration des Graphens, wobei die hydrophoben Gruppen mit den p-Orbitalen des Graphens wechselwirken und die hydrophilen Gruppen die Graphenschichten im Wasser stabilisieren.⁵³

Wie in Abbildung 8 dargestellt, wurde eine Vielzahl von ionischen und nichtionischen Tensiden von Guardia *et al.*⁵⁴ untersucht. Nichtionische Tenside haben im Allgemeinen eine bessere Exfolierungsleistung als ionische Tenside. Die beste Graphenkonzentration von ca. 1 mg/ml wurde durch Einsatz von einem Triblockcopolymer Pluronic P-123 erhalten.

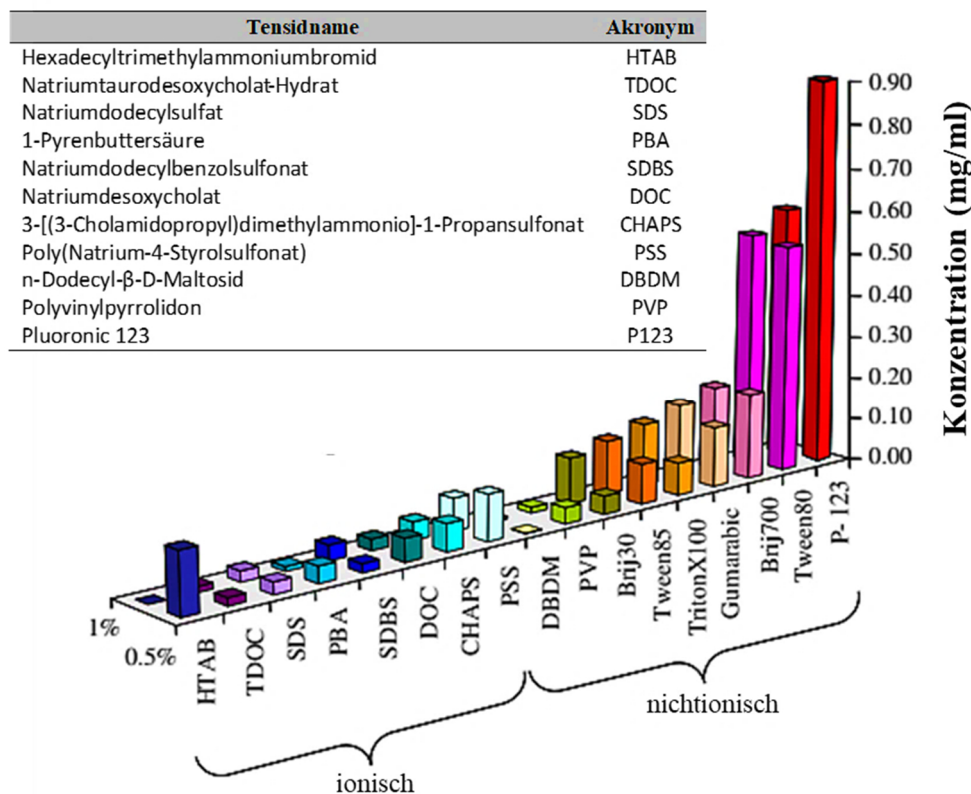


Abbildung 8 Übersicht der Graphenkonzentrationen mittels Flüssigphasen-Exfolierung in verschiedenen Tensidlösungen jeweils mit einem Zusatz von 0,5% und 1,0%⁵⁴

Ein negativer Aspekt bei der Verarbeitung solcher Dispersionen ist die Entfernung der Tenside aus solchen Dispersionen.⁵⁵ Zusätzlich werden die elektrischen und elektro-nischen Eigenschaften von Graphen beeinflusst.⁵⁶

Ionische Flüssigkeiten sind ebenfalls ein vielversprechender Kandidat bei der Herstellung hochkonzentrierter Graphendispersionen. Es handelt sich dabei um organische Salze wie z.B. 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid⁵⁷ oder 1-Hexyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat⁵⁸, die unter 100 °C als Flüssigkeiten vorliegen. Eine Graphendispersion mit einer Konzentration von bis zu 5,33 mg/ml konnte so erreicht werden, wobei die Breite bis zu 4 μ m und die durchschnittliche Dicke 2 nm betrug.⁵⁸

Generell ist es zu schwierig, mittels Flüssigphasen-Exfolierung die Größen der hergestellten Graphenschichten zu steuern.⁵⁹ Eine Zunahme der Verarbeitungszeit führt nicht nur zur Erhöhung der Graphenkonzentration, sondern auch zur Verkleinerung der Schichten mit Erhöhung der Defektdichte. Die Schwierigkeit konzentrierte und

hochwertige Graphendispersionen herzustellen liegt darin, die optimalen Prozessparameter zu finden.

Exfolierung durch Reduzierung des Graphenoxids

Der Exfolierungsprozess in diesem Verfahren erfolgt zweistufig über Graphitoxid. In der ersten Stufe wird Graphitoxid meistens mittels des Hummers-Verfahrens durch Säurebehandlung synthetisiert.⁶⁰ Der Interkalationsschritt während der Graphitoxidation wurde von Tour *et al.*⁶¹ ausführlich beschrieben und ist in Abbildung 9 dargestellt. Graphit wird durch Eindringung einer starken Säure z.B. Schwefelsäure in die Schichten expandiert und zu GIC als Zwischenstufe überführt. In den erweiterten Zwischenräumen der Schichten reagiert Kaliumpermanganat nachfolgend mit Schwefelsäure zu einem aktiven Oxidationsmittel Mangan(VII)-oxid (Mn_2O_7). Während die sp^2 -hybridisierte Struktur dadurch zerstört wird, entstehen zahlreiche sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- und Epoxidgruppen in den Schichtebenen. Dies führt zur erheblich verbesserte Dispergierbarkeit des Graphens in Wasser.⁶²

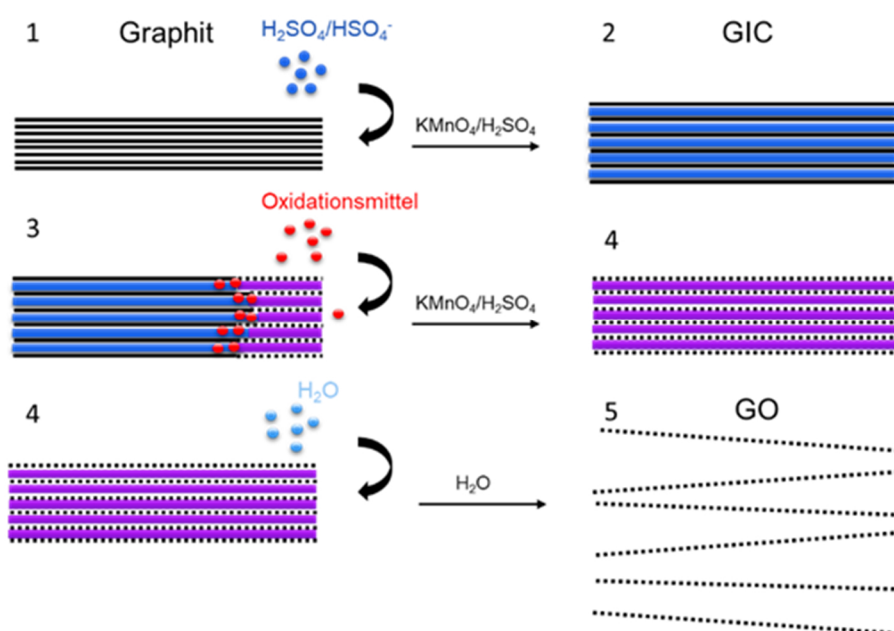


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Graphitoxidation durch Interkalation (durchgezogene schwarze Linien: Graphenschichten; gepunktete schwarze Linien: GO-Schichten; breite blaue Linien: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$; breite violette Linien: Gemisch von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ und der reduzierten Form des Oxidants⁶¹

Anschließend wird Graphitoxid chemisch oder thermisch reduziert, um die funktionellen Gruppen zu entfernen.^{63 64} Nach zurzeit bekannten Methoden kann keine vollständige Reduzierung gewährleistet werden. Die durch Oxidation entstehenden funktionellen Gruppen verbleiben zum Teil in den Schichtebenen, wie anhand von Abbildung 10 zu sehen ist.⁶⁵

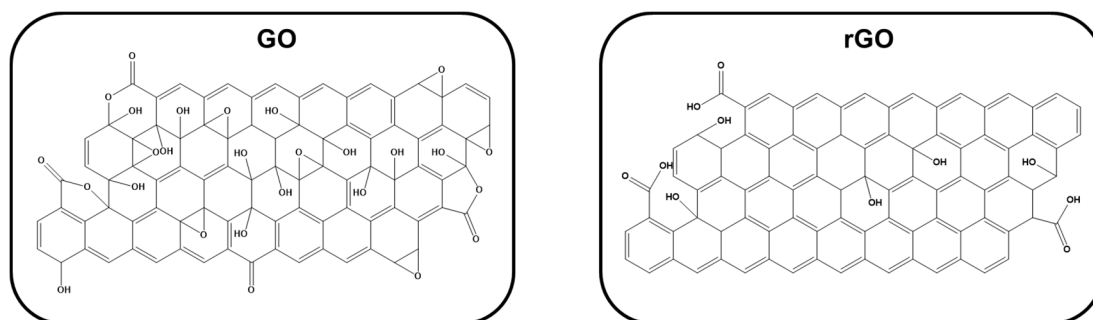


Abbildung 10 Beispiel der Struktur von Graphenoxid und reduziertem Graphenoxid

Die oxidative Exfolierung von natürlichem Graphit ist als eine der effizientesten Methoden für die kostengünstige Herstellung von Graphen in großem Maßstab anzusehen. Jedoch hat sie auch viele Nachteile. Eine große Menge schädlicher starker Säuren wie z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxidationsmittel wie z.B. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und H_2O_2 und krebserregende Reduktionsmittel wie Hydrazin sind erforderlich. Das hergestellte reduzierte Graphenoxid ist als Graphenderivat anzusehen, da es aufgrund der starken Oxidationsbedingungen andere funktionelle Gruppen und viele Defektstellen mit sp^3 -hybridisierten Zentren und Löcher in den Schichten enthält. Außerdem weisen die Schichten üblicherweise kleine Größen auf. Viele gefaltete oder aufgerollte Schichten könnten ebenfalls entstehen, deren Schichtdicken viel größer als der theoretische Wert 0,34 nm betragen. Neben einer beobachtbaren Abnahme der spezifischen Oberflächen werden auch die elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu idealem Graphen deutlich verschlechtert.⁶⁶

Exfolierung über Graphitinterkalationsverbindungen

Im Vergleich zum letzten vorgestellten Exfolierungsverfahren über GO erfolgt der Exfolierungsprozess über GIC unter milderer Bedingungen in Abwesenheit von starken Oxidationsmitteln. In diesem Verfahren handelt es sich um üblicherweise zwei

Schritten bzw. GIC-Bildung und weitere Exfolierung von GIC.

Eine der bekanntesten Methoden zur GIC-Bildung ist die elektrochemische Exfolierung. Eine Spannung wird an eine Graphitelektrode angelegt. Ist das Potenzial positiv, dient der Graphit als Anode, der negativ geladene interkalierende Ionen anzieht. Im Gegensatz dazu kann Graphit als Kathode bei einem negativen Potenzial wirken und kathodische Spezies anziehen. Dementsprechend können sowohl anionische als auch kationische Interkalanten für GICs ausgewählt werden. Anionische Spezies umfassen Sulfat-, Fluoridanionen^{67 68 69} und Metallhalogenide⁷⁰. Als kationische Interkalanten stehen vor allem Alkali- und Erdalkalimetalle wie z.B. Lithium^{71 72} und Magnesium⁷³ zur Verfügung. Der Mechanismus der elektrochemischen Exfolierung wird am Beispiel der Graphit-Anode erklärt (siehe Abbildung 11). Als Kathode wird am häufigsten Platin verwendet. In Gegenwart eines wässrigen oder organischen Elektrolyten wird die Graphit-Elektrode oxidiert, während die Anionen aus dem Elektrolyt in die Graphitschichten wandern.⁷⁴

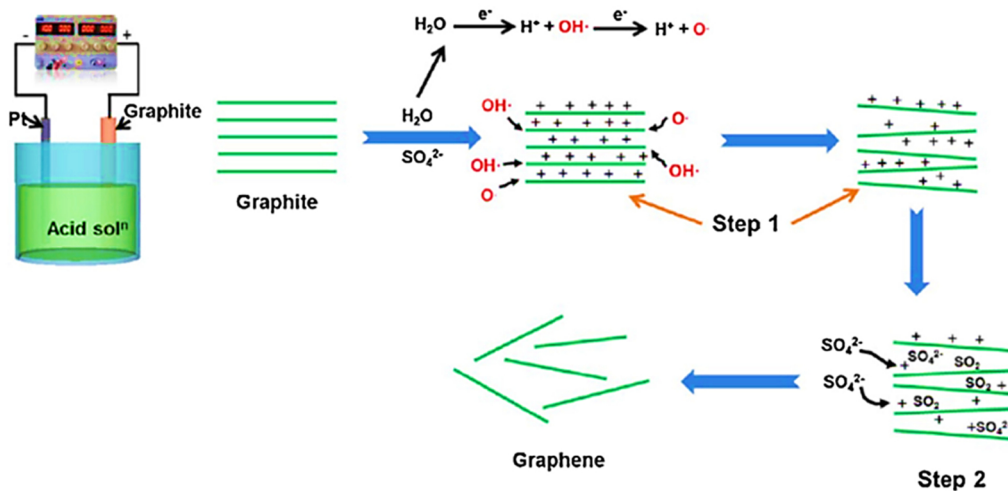


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Mechanismus der elektrochemischen Exfolierung von Graphit⁷⁵

Mit dieser Methode ist es möglich, Graphen in großen Mengen kostengünstig und umweltfreundlich herzustellen. Nachteilig ist es, dass dicke Graphitschichten (Blähgraphit) resultieren können, da die Exfolierung nicht nur auf der Oberfläche der Graphitelektrode stattfindet. Das Blähgraphit kann durch weiteres Vermahlen in exfolierte Graphen-Nanoplättchen überführt werden. Außerdem wurde die meisten elektrochemischen Interkalationsprozesse in Testzellen durchgeführt. Die Komplexität des Auf-

baus und der begrenzte Durchsatz limitiert seine Anwendbarkeit.

Die Bildung der GICs mit kationischer Spezies ist auch möglich ohne Strom anzulegen.⁷⁶ Vallés *et al.*⁷⁷ berichtete, dass durch kationische Interkalation mit Kalium in THF das hergestellte GIC in Form von $K(THF)_x C_{24}$ ($x = 1 - 3$) in NMP spontan gelöst und in negativ geladene Graphenschichten und -Bänder umgewandelt werden kann. Die Interkalation mit Lithium in wasserfreiem Ammoniak haben Xu *et al.*⁷⁸ durchgeführt. Die resultierende GIC reagierte mit verdünnter Salzsäure in Kombination von Ultraschall. Mit freigesetztem Wasserstoff können Graphenschichten expandiert und exfoliiert werden. Die beiden Methoden sind in Abbildung 12 dargestellt.

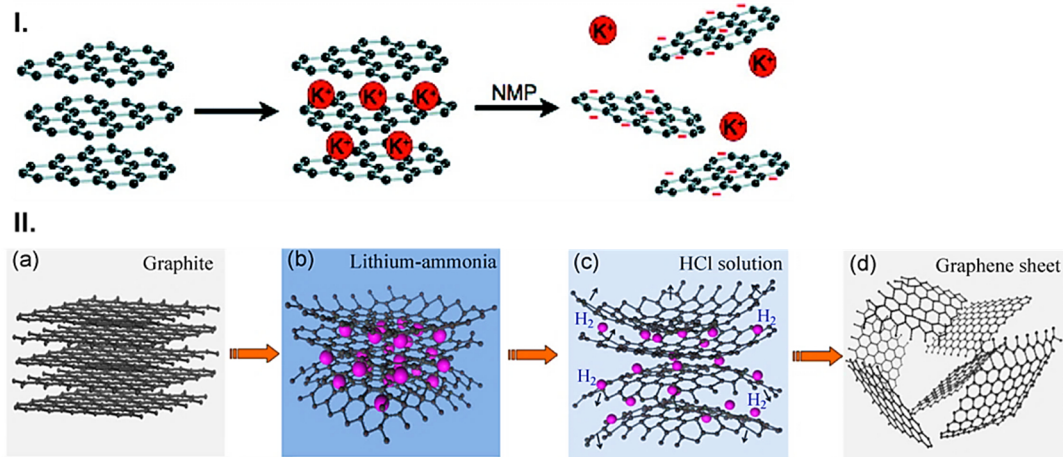


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Exfolierung mittels kationische Interkalation^{77 78}

Nach diesen Methoden können die negativ geladenen Graphenschichten die interplanaren Van-der-Waals-Kräfte zerstören, somit kann Graphen mit wenigen Schichten und hoher Qualität produziert werden, die Herstellung im industriellen Maßstab ist potentiell möglich.

1.2 Polymerkristalle

Kristalline Materialien können aus einer Vielzahl von Kristallen unterschiedlicher Größe und Orientierung oder aus einem einzigen Kristall bestehen. Es existieren in der Natur viele Einkristalle wie z.B. Diamant, Graphit/Graphen, die eine periodische Anordnung der Bausteine und ein einheitliches, homogenes Kristallgitter besitzen. Im Gegensatz dazu sind Polymerkristalle polykristallin mit einem Kristallisationsgrad weniger als 100%.

1.2.1 Morphologie teilkristalliner Polymere

Polymere sind Makromolekülen, die aus einer oder mehreren wiederholenden molekularen Grundbausteinen (Monomeren) bestehen. Die Grundbausteine sind durch kovalente Bindungen zu einer Kette zusammengefügt. Um die Kristallstrukturen der Polymere zu beschreiben, werden zunächst die molekularen Strukturen hierarchisch vorgestellt.

Die Primärstruktur der Polymere gibt die Art und die Abfolge der Monomeren in Homo- und Copolymeren sowie die räumliche Anordnung benachbarter Struktureinheiten (cis, trans, Taktizität usw.) an. Die Sekundärstruktur beschreibt eine räumliche Anordnung von einzelnen Makromolekülen infolge zwischenmolekularer Bindungskräfte. Die Ketten können gestreckt oder ungeordnet sein. Die Ketten können auch gefaltet werden oder eine Helix-Struktur bilden. Derartige Strukturen sind sehr wichtig für die weitere Anordnung der Ketten zueinander (amorphe, oder kristalline Bereiche)

Lagern sich viele Makromoleküle zusammen, bildet sich eine übermolekulare Struktur (Tertiärstruktur) als feste Aggregat, die mit einem Mikroskop oder sogar mit bloßem Auge sichtbar ist. Die Strukturen entstehen aufgrund intra- und intermolekularer Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungs- und dispersiven Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zwischen einzelnen Ketten oder Kettenteilen. Im Prinzip entstehen zwei Arten von Aggregaten. Einerseits sind es amorphe ungeordnete Strukturen von Polymerketten, die üblicherweise als ein Bind-

faden-Modell verflochtener statistischer Knäuel beschrieben werden. Andererseits sind es regelmäßige kristalline Strukturen, die eine sich wiederholende Nah- und Fernordnung der Atome oder Molekülketten besitzen. Angesichts der Strukturskalen der teilkristallinen Polymere können grundsätzlich drei Strukturebenen beobachtet werden, die nachfolgend in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen (siehe Abbildung 13).

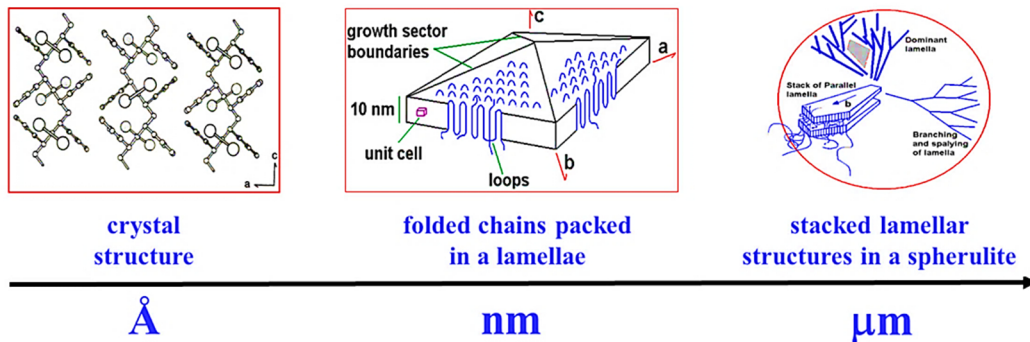


Abbildung 13 Morphologie der teilkristallinen Polymere und ihre Größenskalen⁷⁹

1.2.1.1 Elementarzelle

Die elementare Kristallzelle der Polymere ist die kleinste Struktureinheit. Üblicherweise ist die Kristallstruktur der Polymere länger als die Elementarzelle. Jede Kette läuft viele Elementarzellen durch. Abbildung 14 illustriert dies am Beispiel von orthorhombischen Polyethylenkristalliten. Eine molekulare Zick-Zack-Struktur wird mit der a- und b-Achse gebildet, indem die gestreckten Molekülketten parallel zur c-Achse ausgerichtet und durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten sind. Nylon kristallisiert auch in einer Zick-Zack-Konformation, wobei CO- und NH-Gruppen aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.

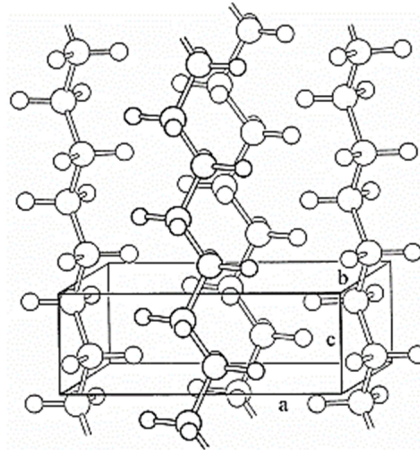


Abbildung 14 Elementarzelle des orthorhombischen Polyethylenkristalls⁸⁰

Das Konzept eines idealen Kristalls von Polymeren erfordert eine unendliche Molekülmasse, eine vollständig reguläre Konstitution der Makromoleküle, eine vollständig regelmäßige Konfiguration der Monomeren in den Makromolekülen und eine vollständig regelmäßige Konformation der Ketten.⁸¹

1.2.1.2 Kristallitstrukturen

Die kristallinen Bereiche eines Polymers weisen verschiedene Gestalten auf. Prinzipiell unterscheidet man das Fransenmizellen-Modell und das Faltkristallmodell.

1.2.1.2.1 Fransenmizellen

Die frühen Studien von kristallinen Polymeren basierten hauptsächlich auf den Röntgenbeugungsmessungen. Aus gemessenen Gitterkonstanten und aus der bekannten chemischen Zusammensetzung konnte die Dichte berechnet und diese mit der gemessenen Dichte verglichen werden. Da die gemessene Dichte immer geringer als die berechnete und die Makromoleküle viel länger als die Kristalldimensionen waren, betrachtete man zu dieser Zeit die Kristalle als Vernetzer wie in vernetzten Kautschuken. So entstand das Modell der Fransenmizelle, das von Hermann 1930 vorgeschlagen wurde (siehe Abbildung 15).⁸² Dieses Modell beschreibt Kristallite in einer kontinuierlichen amorphen Matrix, indem sich die Polymerketten strecken und mehrere kristallinen und amorphe Bereiche durchlaufen.

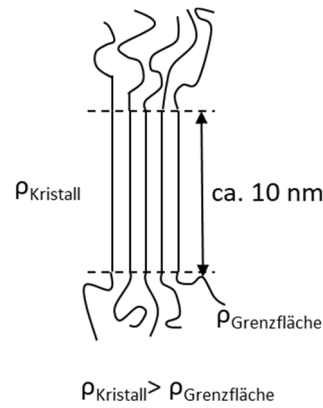


Abbildung 15 Schematische Darstellung des Fransenmizellen-Modells⁸³

Das Konzept der Fransenmizellenstruktur dominierte lange Zeit die Polymergemeinschaft, bis mehrere Polymer-Einkristalle erfolgreich isoliert wurden. Es konnte mit dem Modell nicht erklärt werden, warum die Kristalldicke viel geringer als die Kettenlänge ist.

1.2.1.2.2 Faltkristall (Lamellen)

Die Kettenfaltung wurde erstmals im Jahr 1938 von Storks⁸⁴ an 27 nm-dicken Gutta-perchafilmen (1,4-*trans*-Poly(isopren)) entdeckt. Die Filme wurden aus verdünnten Lösungen hergestellt und mit Hilfe der Elektronenbeugungsmessungen untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Filme aus großen Kristalliten bestanden, wobei die Kettenachse senkrecht zur Filmebene ausgerichtet war. Da die gesamte Kettenlänge des Polymers viel größer als die Filmdicke ist, konnten die Ketten daher nur auf sich selbst hin und her gefaltet werden und parallel zueinander liegen. Werden die Polymerkristalle unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren gedreht, weisen sie eine gleichförmige Dunkelheit in einem bestimmten Winkel auf, was Einkristalle bestätigt.⁸⁵ Bis 1957 erhielten mehrere Arbeitsgruppen unabhängig voneinander die Polyethylen-Einkristalle aus verdünnten Lösungen. Die Kristalle wurden in Lamellen mit einem Durchmesser bis zu 300 μm und einer Dicke von ca. 10 nm regelmäßig geformt.^{86 87 88 89} Abbildung 16 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme am Beispiel von linearem Polyethylen ($M_w = 150.000$), das aus einer 0,06%igen Xylol-Lösung kristallisiert. Die Kristallstruktur besteht aus gestapelten Schichten von dünnen Platten mit einer Dicke von etwa 10 nm in einer gestaffelten

Anordnung, die eine Pyramide mit einer rautenförmigen Basis bilden. Durch Elektronenbeugung wurden polymere Einkristalle bestimmt. Es wurde auch nachgewiesen, dass die Verteilung der Kettenlängen im Polymer kein echtes Hindernis im Kristallisationsprozess darstellt.⁸⁸

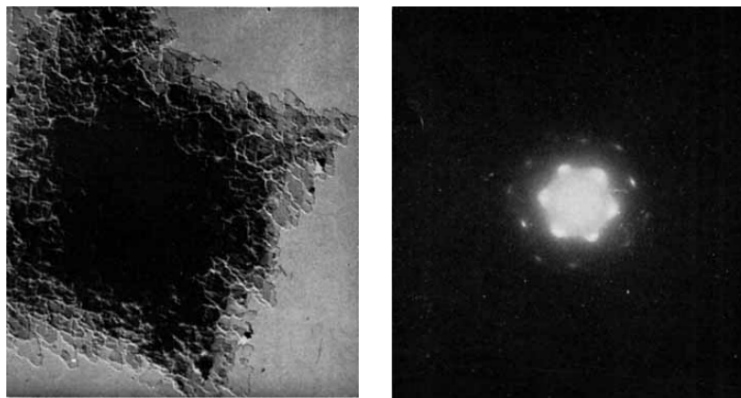


Abbildung 16 Die Kristallstruktur des linearen Polyethylens aus einer 0,06%igen Xylol-Lösung und deren Elektronenbeugungsmuster⁸⁸

Auf der Grundlage der experimentellen Daten von den aus verdünnter Lösung gewachsenen Einkristallen wurde von Keller⁹⁰ ein Faltkristall-Modell mit regelmäßiger Kettenfaltung vorgeschlagen. Nachfolgend wurden verschiedene Mechanismen gezielt für die Kettenfaltung vorgeschlagen. Hoffman etablierte die Vorstellung, dass Kristalle bei benachbartem Wiedereintritt durch scharfes Falten organisiert sind, dies wird als Adjacent reentry-Model bezeichnet.⁹¹ Flory untersuchte die Kristallisation aus der Schmelze heraus und entwickelte das Switchboard-Model (Random reentry-Model). Neben regulärem Falten sind dabei auch längere Schleifen und heraushängende Kettenenden vorhanden, die zur amorphen Zone gehören. Eine Polymerkette kann entweder verschiedene Lamellen durchdringen, um Anker-moleküle zu bilden, oder in verschiedene Positionen einer Lamelle eindringen und zu Schleifen führen.⁹² Aus diesem Konzept wurde von Mandelkern und Hu ein intramolekulares Nukleationsmodell aufgebaut.^{93 94}

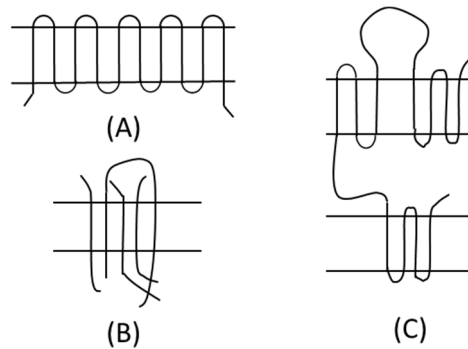


Abbildung 17 Schematische Darstellung der Faltkristallstruktur: A. Adjacent reentry-Modell; B. Switchboard-Modell; C. Intramolekulares Nukleationsmodell⁹⁵

Mit Hilfe von Breitlinienkernresonanz kann die Kettenbeweglichkeit der Kristallite aus Schmelzen der Polyethylene in Abhängigkeit von der Molmasse ermittelt werden. Bei scharfem Falten sollte die Kettenbeweglichkeit sehr gering sein. Wie Abbildung 18 darstellt, weisen Polyethylene mit Molmassen kleiner als 10^4 g/mol eine kristalline Phase von 94% auf. Der restliche Teil befindet sich in den ungeordneten Grenzflächenbereichen mit einer höheren Kettenbeweglichkeit. Mit steigender Molmasse erhöht sich die Kettenbeweglichkeit deutlich, es tritt eine gummiartige Phase auf. Eine regelmäßige Kristallisation ist so kinetisch nicht mehr möglich. Bei Molmassen von ca. $3 \cdot 10^6$ g/mol ist eine kristalline Phase von 65% vorhanden.⁹⁶

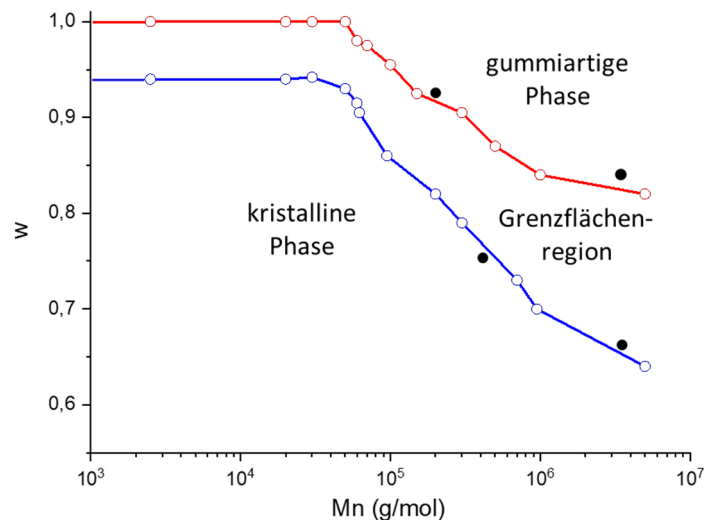


Abbildung 18 Auftragung der kumulativen Massenanteile der kristallinen Phase, der Grenzflächenregion und der gummiartigen Phase als Funktion der Molmasse am Beispiel von aus der Schmelze kristallisiertem Polyethylenen. Die kumulativen Massenanteile wurden durch Messungen der Breitlinienkernresonanz von ^1H (\circ) und ^{13}C (\bullet) ermittelt.⁹⁷

Native Faserpolymere, wie Cellulose und Proteine, sind Fransenkristallite. Unge-
streckte synthetische Polymere, wie Polyamide, Polyester und Polyolefine, bilden
Faltungskristallite.⁹⁸ Grundsätzlich können Kristalllamellen beim Erstarren aus einer
Schmelze oder aus einer verdünnten Lösung hergestellt werden. Sowohl in der
Schmelze als auch in der Lösung liegen die Polymerketten als separate amorphe
Knäuel vor und sind isotrop verteilt. Durch Verdampfung des Lösungsmittels erhöht
sich die Konzentration des Polymers, so dass die Polymerketten sich gegenseitig
durchdringen. Aus einer verdünnten Polymerlösung können Polymerkristalle mit ei-
nem hohen Grad an Perfektion hergestellt werden. Der Grund dafür ist, dass die Po-
lymere als isolierte Knäuel in der Lösung existieren und die Kristallisation nicht durch
Verhakungen behindert werden kann. Im Vergleich dazu weisen die aus der Schmelze
entstandenen Polymerkristalle üblicherweise aufgrund der Kettenverdrillungen viele
Defekte auf.⁹⁹

1.2.1.2.3 Überstrukturen

Die Makrokonformation der Polymere bestimmt die Kristallisationstendenz und je
nach den Kristallisationsbedingungen können verschiedene Überstrukturen auftreten.
Kugelförmige Kristallite können in Supergittern gepackt werden, wie z.B. Enzyme.
Starre, langgestreckte Moleküle neigen zur Bildung von Stäbchen. Die von flexiblen
Ketten primär gebildeten Lamellen können sich weiter zusammenlagern und größere
Überstrukturen bilden. Eine häufig entstehende Form ist der Sphärolith. Sphärolithe
sind kugelförmige Kristallaggregate, die aus einzelnen Kristalllamellen aufgebaut
sind und im Mikrometerbereich eine radiale Symmetrie aufweisen. Die rückgefalteten
Polymerketten sind senkrecht zur radialen Richtung der Lamellen ausgerichtet. Die
Größen der Sphärolithe variieren von einigen Mikrometern bis zu mehreren Millime-
tern.^{100 101}

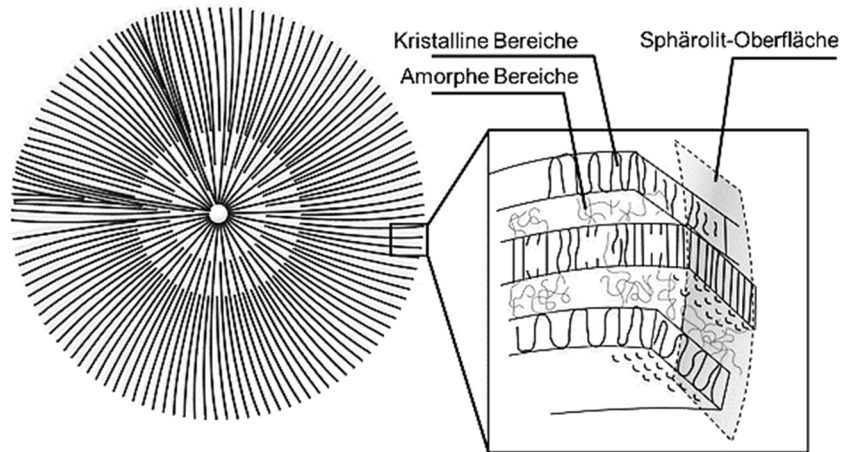


Abbildung 19 Schematische Darstellung einer Sphärolithstruktur und zugehörige Kettenanordnung¹⁰²

Wie Abbildung 20 zeigt, fängt das Wachstum mit einem flachen, lamellaren Kristall aus gefalteten Ketten an. Die Lamellen lagern sich zu bündelartigen Strukturen und dann zu Sphärolithen zusammen.

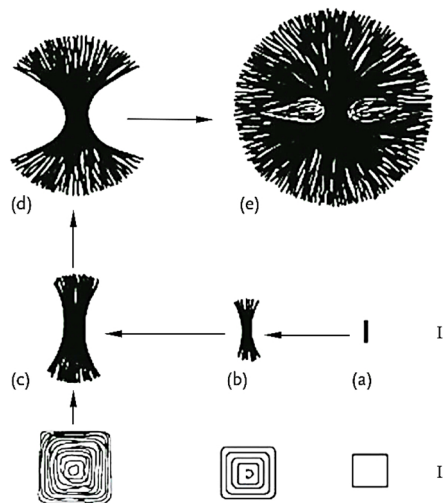


Abbildung 20 Schematische Darstellung des Sphärolithwachstums in Seitenansicht (I) und Aufsicht (II)¹⁰³

Neben Sphärolithen können z.B. Schaschlik-Strukturen (*engl. shish-kebab*) aufgrund unterschiedlicher Kristallisationsgeschwindigkeiten gebildet werden (siehe Abbildung 21). Aus einer verdünnten Polymerlösung unter sehr starkem Rühren bilden sich faserförmige Primärkristallite aus parallel zueinander gelagerten Polymerketten. Sekundärkristallite wachsen auf Basis von den Bündelkeimen zwischen den Fibrillen auf, wobei die Lamellen senkrecht zu den Fibrillen orientiert sind.

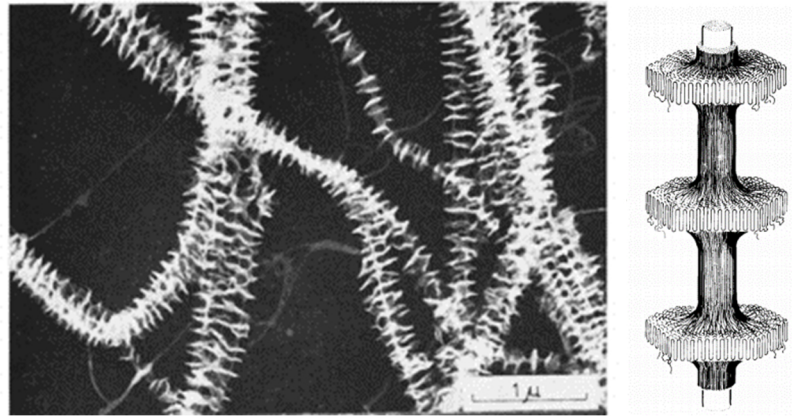


Abbildung 21 Elektronenmikroskopische Aufnahme und schematische Darstellung einer Schaschlik-Struktur am Beispiel von fibrillaren Polyethylenkristalliten aus einer 5%igen Lösung in Xylol bei 102°C ¹⁰⁴

1.2.2 Kristallisationsprozess

Die Polymerkristallisation ist ein kinetisch kontrollierter Prozess, wobei eine ungeordnete Phase in eine geordnete Phase übergeht. Grundsätzlich basiert dieser auf zwei Stufen, Keimbildung und Kristallwachstum. Liegen alle Keimbildungszentren bereits am Anfang vor, wird die Keimbildung als sofortige Nukleation bezeichnet.

1.2.2.1 Keimbildung

Anhand der klassischen Nukleationstheorie ^{105 106 107} lassen sich homogene und heterogene Keimbildung unterscheiden.

Homogene Keimbildung

Homogene Keimbildung findet mit stabilen Keimen aufgrund zufälliger Fluktuation der Moleküle bzw. Molekülsegmente statt. Durch weiteres Anlagern von Molekülen können die primären Keime zu stabilen Keimen anwachsen. Die Keimbildung ist sporadisch, da die Keime nacheinander gebildet werden. In der Schmelze oder der Lösung der Polymere entstehen oder zerfallen die Embryonen. Unter thermodynamischen Aspekten kann der Prozess über die Gibbs-Energie erklärt werden. Die Gibbs-Energie ΔG_i der Bildung eines Embryos aus i Gitterbausteinen ergibt sich aus der Gibbs-Oberflächenenergie ΔG_σ und der Gibbs-Kristallisationsenergie ΔG_{kris} .

$$\Delta G_i = \Delta G_\sigma - \Delta G_{kris} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Für kugelförmige Embryonen mit einem Radius R können die Gibbs-Oberflächenenergie pro Fläche $\Delta G_{\sigma,A}$ und die Gibbs-Kristallisationsenergie pro Volumen $\Delta G_{kris,V}$ in der obigen Gleichung eingeführt werden.

$$\Delta G_{i,R} = 4\pi R^2 \Delta G_{\sigma,A} - (4\pi/3)R^3 \Delta G_{kris,V} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Wie in Abbildung 22 dargestellt, besitzen Oberflächenenergie und Kristallisationsenergie umgekehrte Vorzeichen. Embryonen mit Radien kleiner als R_{krit} sind nicht wachstumsfähig und zerfallen wieder. Das Wachstum wird erst thermodynamisch begünstigt, wenn die Embryogröße die kritische Größe erreicht. Damit wird die Keimbildungsenergie aus dem Minimum der Ableitung von Gleichung 2 berechnet.

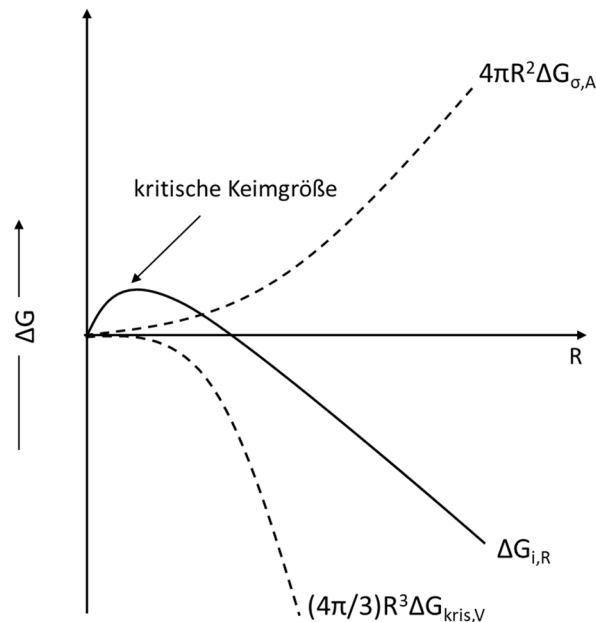


Abbildung 22 Verlauf der Gibbs-Oberflächenenergie $\Delta G_{\sigma,A}$, der Kristallisationsenergie $\Delta G_{kris,V}$ und der Keimbildungsenergie $\Delta G_{i,R}$ als Funktion des Keimradius R

Homogene Keimbildung wird als intrinsischer Prozess bezeichnet und erfordert eine sehr starke Unterkühlung. Während der Polymerisation können homogene Kristallisationskeime gebildet werden. Da die Monomere zu klein sind, neigen vor allem die Oligomere zur Embryobildung mit einer kritischen Keimgröße im Bereich von 2 – 10 nm.

Heterogene Keimbildung

In der Praxis dominiert üblicherweise die heterogene Keimbildung. Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung bilden sich die Keime nicht im Volumen, sondern lagern sich an artfremden Grenzflächen wie z.B. Verunreinigungen, Gefäßwänden oder Nukleierungsmitteln an. Die Keime sind bereits am Anfang vorhanden, somit ist die Keimbildung simultan und athermisch. Da die Kristalloberfläche geringer als bei der homogenen Keimbildung ist, kann heterogene Keimbildung bereits bei geringer Unterkühlung einsetzen, damit ist die Bildungsgeschwindigkeit höher. Diese Keimbildung ist sekundär oder tertiär.

Während der Polymerisation können auch heterogene Keime gebildet werden. Bei Polymeren mit einem breiten Schmelzbereich können oberhalb der konventionellen Schmelztemperaturen einige Kristallite in der Schmelze nicht vollständig aufgeschmolzen werden. Außerdem lässt der Zusatz von fremden Partikeln wie Nukleierungsmitteln in kleinen Konzentrationen heterogene Keime erzeugen. Es können auch Keime aus dem eigenen Polymer zugegeben werden, um eine homogene Keimbildung extern zu fördern.

1.2.2.2 Kristallwachstum

Nach der Keimbildung werden weitere Moleküle an den kristallinen Keim angelagert, dies wird als Kristallwachstum beschrieben. Je nach Kristallisationsbedingungen können Lamellen bis zu größeren Überstrukturen wie Sphärolithe gebildet werden.

Die Kristallisation hängt von der Temperatur ab und findet nur in einem bestimmten Temperaturintervall statt (siehe Abbildung 23). Unter der Glasübergangstemperatur T_g sind alle Polymerketten eingefroren. Bei zunehmender Temperatur erhöht sich die Diffusionsfähigkeit der Ketten. Oberhalb der Schmelztemperatur T_m schmelzen Kristallite auf. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit liegt zwischen T_g und T_m .

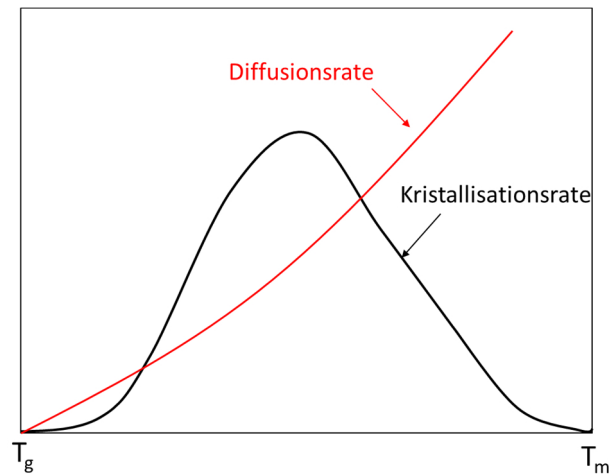


Abbildung 23 Verlauf der Kristallisationsgeschwindigkeit am Beispiel von Polyethylensphärolithen in Abhängigkeit von der Temperatur¹⁰⁸

Die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Wachstumsgeschwindigkeit sind experimentell nicht einfach zugänglich. Üblicherweise kann die Keimbildung und das Kristallwachstum nicht getrennt beobachtet werden. Die Zeitabhängigkeit der Kristallisation bzw. der isothermen Kristallisation von vielen teilkristallinen Polymeren kann durch die Avrami-Gleichung beschrieben werden, die erstmals 1939 veröffentlicht wurde. In der Gleichung wird erklärt, wie Feststoffe bei konstanter Temperatur aus einer Phase in eine andere umgewandelt werden.

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (\text{Gleichung 3})$$

$X(t)$ ist die zeitabhängige relative Kristallinität. n ist der Avrami-Exponent und K ist die temperaturabhängige Avrami-Geschwindigkeitskonstante, einschließlich Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit. Der Avrami-Exponent n ist ein Indikator für die Dimension des Kristallwachstums und hängt von der Art der Keimbildung und des Wachstumsprozesses ab.

Um die Avrami-Gleichung zu verwenden, müssen folgende Annahmen berücksichtigt werden. Erstens, findet der Keimbildungsprozess zufällig im Raum statt. Zweitens, ist die Zeitabhängigkeit der Keimbildung null oder erster Ordnung. Drittens, haben die gebildeten Kristalle eine spezielle Geometrie. Falls alle Keime bereits am Anfang der Kristallisation vorliegen und keine Keimbildung stattfindet, entspricht n direkt der Dimension des Kristallwachstums. Mit einer konstanten Keimbildungsgeschwindigkeit

keit liegt der Avrami-Exponent n bei 3 für ein zweidimensionales Wachstum.^{109 110 111}

1.2.2.3 Molekulare Mechanismen der Kristallisation

Bei der Kristallisation aus verdünnter Lösung und teilweise aus der Schmelze tritt Kettenfaltung auf. Daraus resultieren dünne Kristalllamellen. Zur Beschreibung des lamellaren Kristallwachstums aus der Polymerschmelze können zwei Modelle eingeführt werden, die Lauritzen-Hoffman-Theorie (LH)^{112 113 114 115} und die Sadtler-Glimer-Theorie (SG)¹¹⁶. Im Konzept beider Modelle handelt es sich um eine freie Energiebarriere, deren Art enthalpisch oder entropisch ist.

Die LH-Theorie schlug vor, dass die Energiebarriere enthalpisch zu betrachten ist. Die wichtigsten Beiträge zur freien Energiebarriere sind die Oberflächenenergie der Kristallite, einschließlich der hohen Oberflächenenergie, die mit dem Falten in den lamellaren Oberflächen verbunden ist. Wie in Kapitel 1.2.2.1 erwähnt, bildet sich während des Keimbildungsprozesses zunächst ein sehr kleiner Kristallit (Embryo) aus einzelnen Polymerketten. Dabei entsteht eine Oberfläche mit einer bestimmten Oberflächenenergie. Liegt die Keimgröße oberhalb der kritischen Embryogröße, findet das Wachstum als Sekundärkeimbildung an eine schon existierende Kristalloberfläche statt. Zuerst lagert sich eine Polymerkette an die Oberfläche, anschließend werden weitere Segmente unter Kettenfaltung angelagert (siehe Abbildung 24).

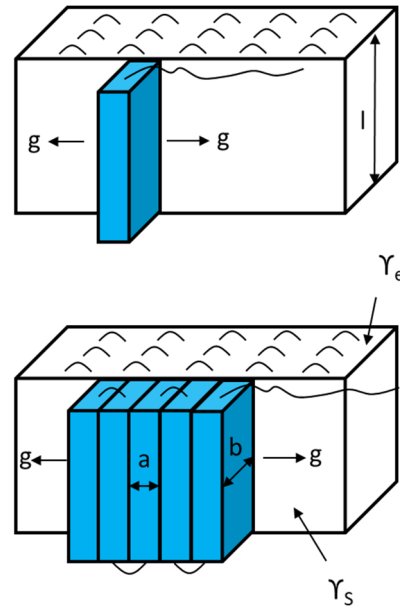


Abbildung 24 Schematische Darstellung des Hoffman-Lauritzen-Modells¹¹⁷

Es werden n Kettenstücke angelagert und eine lamellare Struktur mit einer Dicke von l geformt. Die Querschnittsfläche wird als ab bezeichnet. Mit der lateralen Oberflächenenergie und der Faltoberflächenenergie können die Gibbs-Oberflächenenergie $\Delta G_{n,\sigma}$ und die Gibbs-Kristallisationsenergie $\Delta G_{n,kris}$ wie folgt beschrieben werden.

$$\Delta G_{n,\sigma} = 2bly_s + 2naby_e \quad (\text{Gleichung 4})$$

$$\Delta G_{n,kris} = nabl\Delta G_V \quad (\text{Gleichung 5})$$

Dabei ist ΔG_V die Änderung der Gibbs-Energie bei der Kristallisation pro Einheitsvolumen. Daraus ergibt sich die gesamte Änderung der Gibbs-Energie ΔG_n zu.

$$\Delta G_n = 2bly_s + 2naby_e - nabl\Delta G_V \quad (\text{Gleichung 6})$$

Je kleiner l ist, desto größer ist ΔG_n für ein bestimmtes n . Mit einer Bedingung von $\Delta G_n = 0$ kann eine kritische Embryogröße l_0 berechnet werden. Unter Berücksichtigung eines großen Werts für n kann der Term $2bly_s$ vernachlässigt werden.

$$l_0 \sim \frac{2\gamma_e}{\Delta G_V} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Die HL-Theorie geht davon aus, dass die lamellaren Kristallite auf einer atomar glatten Oberfläche wachsen. Die Barriere entsteht durch die Bildung neuer Oberflächen durch Anlagerung von Embryonen, was zu einer Erhöhung der Gibbs-Energie führt. Im Gegensatz dazu beschreibt die Sadler-Theorie eine entropische Barriere in kleinen molekularen Systemen (siehe Abbildung 25). Ist die Temperatur ausreichend hoch, können die Wachstumsoberflächen auf atomarer Ebene rau sein, einschließlich vieler

Stufen oder Leerstellen. Wenn ein Segment eine „falsche“ Konfiguration annimmt, werden nachfolgende Ablagerung von Embryonen aufgrund der Kettenkonnektivität blockiert, was eine weitere Kettenkristallisation behindert. Um den Kristallisationsprozess fortzusetzen, ist die Beseitigung der „falschen“ Konformation der bestimmende Faktor. Die Differenz der freien Energie zwischen der kristallinen Phase und der flüssigen Phase ist die treibende Kraft für die Kristallisation und proportional zur Lamellendicke. Allerdings erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der „falschen“ Konformation mit einer zunehmenden Lamellendicke. Diese zwei Faktoren konkurrieren miteinander und erzeugen eine optimale Lamellendicke.

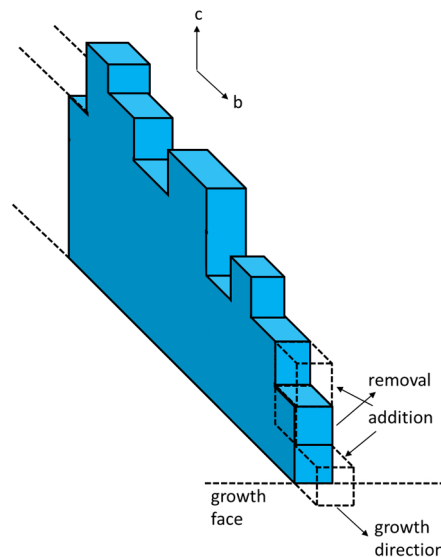


Abbildung 25 Schematische Darstellung des Sadler-Glimer-Modells¹¹⁸

1.2.3 Eigenschaften teilkristalliner Polymere

Die Kristallinität der teilkristallinen Polymere beeinflusst im Wesentlichen die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften des Materials. Vor allem spielen der chemische Aufbau, die Kettenlänge und die Anordnung der Makromoleküle eine wichtige Rolle. Darüber hinaus sind die Eigenschaften von den Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen abhängig, wie z.B. der Verstreckung, der Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze und der Zugabe von Nukleierungsmitteln.

Die mechanischen Eigenschaften können sowohl von kristallinen Bereichen als auch von amorphen Bereichen beeinflusst werden. Mit einer erhöhten Kristallinität wird das Material härter aber auch spröder. Mit einer regelmäßigen Anordnung der Kristal-

lite dehnen Polymere sich mit steigender Temperatur wesentlich schwächer aus als weniger kristalline oder amorphe Materialien. Amorphe Bereiche sorgen für eine gewisse Elastizität und Schlagzähigkeit.

Der Einfluss der Kristallinität auf die mechanischen Eigenschaften ist jedoch auf den Temperaturbereich zwischen Glas- und Schmelztemperatur beschränkt. Unterhalb der Glastemperatur sind die Polymerketten eingefroren und unbeweglich, so dass es spröde, hartelastische Eigenschaften vorherrschen. Ab der Glasübergangstemperatur fangen die Ketten an, sich gegeneinander zu bewegen. Die Polymere verhalten sich gummielastisch. Mit weiter ansteigender Temperatur verringert sich die Elastizität.

Üblicherweise erscheinen kristalline Polymere opak (undurchsichtig) während amorphe Polymere optisch transparent sind. Der Grund liegt darin, dass das Licht nicht durch die kristallinen Bereiche hindurchtritt und an den Kristalllamellen gestreut werden kann. Bei amorphen Polymeren sind diese Streuzentren nicht vorhanden. Unterschiedliche Brechzahldifferenzen bestehen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen. Eine Ausnahme ist gegeben, wenn die Kristallite deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts sind und das Licht nicht gestreut werden kann, dies ist der Fall bei teilkristallinen Polymeren wie z.B. Polycarbonat und Poly(4-methyl-1-pentren) optisch transparent sein. Sie sind trotz der Kristallinität optisch transparent. Hier liegen die Brechungsindizes von kristallinen und amorphen Bereichen nahe beieinander.¹¹⁹ Die Überstrukturen der kristallisierfähigen Polymere wie z.B. Sphärolithe sind im optischen Bereich sichtbar. Aufgrund verschiedener Brechungsindizes in radialsymmetrisch wachsenden Lamellen und den senkrecht gefalteten Ketten weisen Sphärolithe einen doppelbrechenden Effekt auf.

1.2.4 Ultradünne Kristallfilme auf festen Substraten

Wenn die Polymerkristalle in Beschichtungssystemen angewendet werden, findet eine Polymerkristallisation auf festen Substraten statt. Solche Substrate bieten optimale äußere Keimbildungsstellen an, wobei die homogene Keimbildung stark unterdrückt wird. Auf solchen Stellen können sich dünne sowie ultradünne Filme basierend auf Lamellenstruktur bilden.^{120 121} Wie in Abbildung 26 dargestellt, sind im Allgemeinen

zwei bevorzugte Orientierungen anzutreffen, die Edge-on-Lamelle und die Flat-on-Lamelle. Während bei der Edge-on-Lamelle die Polymerketten unter Kette-faltung parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind, stehen die Polymerketten in der Flat-on-Lamelle senkrecht zur Oberfläche. Es ist als ein quasi-zweidimensionales System mit einer eindimensionalen Eingrenzung entlang des Substrats anzusehen.¹²²

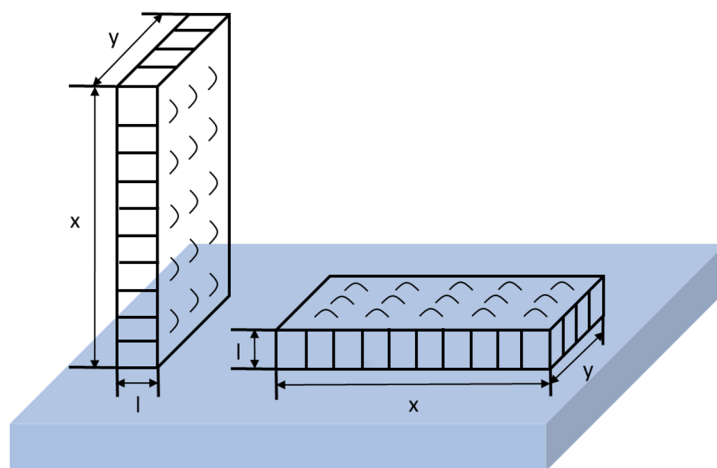


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Edge-on-Lamelle (links) und der Flat-on-Lamelle (rechts)¹²³

Je nach Filmdicke werden drei Kategorien unterteilt. Die erste Kategorie umfasst dünne Filme, die üblicherweise dicker als einige hundert Nanometer in Form von Sphärolithen oder Lamellenbündeln überwiegend aus Edge-on-Lamellen sind. In der zweiten Kategorie besitzen die Filme eine Filmdicke kleiner als 100 nm aber größer als die Coil-Größe von Polymeren, die als ultradünne Filme bezeichnet werden. In solchen Filmen liegen typischerweise sowohl Edge-on- als auch Flat-on-Lamellen sowie daraus aufgebaute zweidimensionale Sphärolithe, Seegräser, Dendriten und mehrlagige Lamellen mit einer Spiralstruktur vor. Die dritte Kategorie gehört auch zu ultradünnen Filmen aber umfasst eine Filmdicke bis zur Spulengröße. Aufgrund der Filmdicke in der Größenordnung des Gyrationradius der Ketten kann dies einer Monoschicht aus Flat-on-Lamellen entsprechen.¹²⁴ Während die Dicke der Flat-on-Lamellen zwischen 5 und 10 nm beträgt^{125 126}, liegt die typische Breite der Edge-on-Lamellen auch in der Größenordnung von 10 nm, was der typischen Dicke von Polymerlamellen entspricht.^{127 128 129}

Grundsätzlich gelten die Gesetze der Kinetik und der Morphologie für die Kristallisation in der Bulkphase auch für die Kristallisation in dünnen und ultradünnen Filmen.^{130 131} Die Polymerkristalle befinden sich aus gefalteten Polymerketten nicht im Gleichgewicht, sondern in metastabilen Zuständen mit einem signifikanten Unordnungsgrad, die durch den Grad der Kettenfaltung charakterisiert werden können.¹³² Wie in Abbildung 27 gezeigt, wurde ein Gittermodell von Sommer und Reiter¹³³ nach der Monte-Carlo-Methode vorgeschlagen, um die Kristallisation in ultradünnen Polymerfilmen zu verstehen. Das Kristallwachstum ist überwiegend durch Diffusion anstelle der Oberflächenkeimbildung kontrolliert. Während des Kristallwachstums lagert sich eine Kette zuerst auf einer Kristalloberfläche mit verschiedenen Graden der inneren Ordnung ab. Durch Entspannung und Reorganisation versucht sie eine bessere Ordnung innerhalb des Kristalls zu erhalten. Die Polymerketten nehmen eine aufrechte Konformation ein, um eine flach ausgerichtete Kristalllamelle zu bilden. Ändern sich die Ketten von dem flach adsorbierten Zustand zu dem aufrecht gefalteten Zustand, wird die belegte Oberfläche von den Ketten verkleinert und eine Verarmungszone entsteht an der Wachstumsfront. Daher kann die ursprünglich belegte Fläche mehrere geordnete Ketten aufnehmen.

Im Fall der Kristallisation aus der Polymerschmelze müssen Polymerflüssigkeiten stark unterkühlt werden. Im Fall der Kristallisation aus einer verdünnten Lösung findet ein Segregationsübergang statt, wenn die lokale Konzentration an der Wachstumsfront einen bestimmten Wert übersteigt, die eine starke Kettenadsorption an der Wachstumsfront begünstigt.¹³⁴

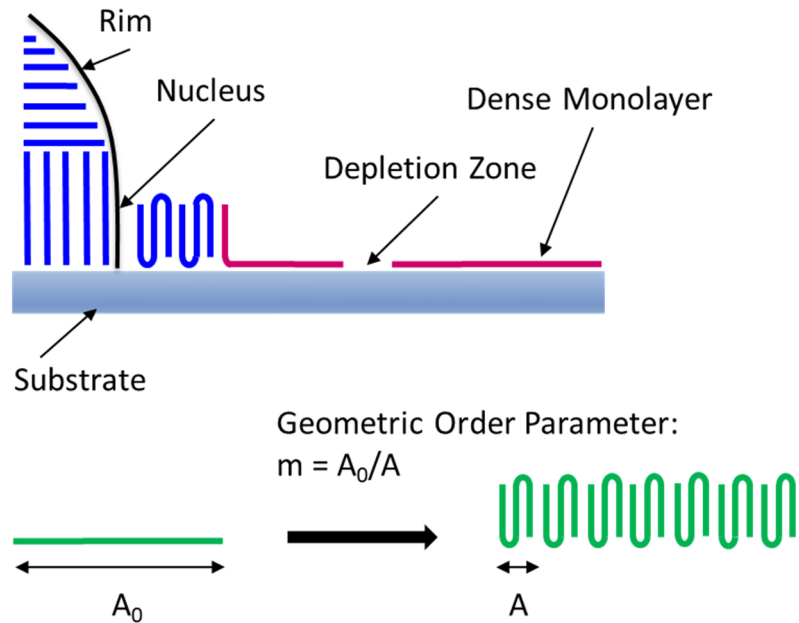


Abbildung 27 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in ultradünnen Filmen¹³⁵

Wenn die Kristallisation als diffusionskontrollierter Prozess betrachtet wird, sollten der Oberflächenspannungseffekt und der kinetische Effekt als zwei kompetitive Faktoren berücksichtigt werden. Beim kinetischen Effekt befinden sich die Strukturen in einem vom Gleichgewicht weit entfernten Zustand. Im Gegensatz dazu führt der Oberflächenspannungseffekt dazu, die Strukturen nahe am Gleichgewicht zu halten.¹³⁶

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist es auf der Grundlage der bereits bekannten chemischen Werkzeuge neue Materialien mit steuerbarer Mikrokrystallinität zu entwickeln und diese im Bereich der Beschichtungen einzusetzen. Als mikrokristalline Bausteine werden Graphen und kristalline Polyester ausgewählt und zu einem Komposit zusammengeführt. Bisher sind noch wenige Produkte mit Graphen auf dem Markt. Die meisten Anwendungen sind immer noch auf den Bereich der Forschung und Entwicklung beschränkt. Um hochwertiges Graphen im Bereich der Beschichtungen einsetzbar machen zu können, sind besonders technische Verfahren interessant, die möglichst wenig aufwendig, umweltfreundlich und energiesparend sind und eine Produktion im großen Maßstab ermöglichen. Deshalb werden in einem ersten Schritt die Herstellungsmethoden gemäß dem Top-down-Verfahren ausgewählt.

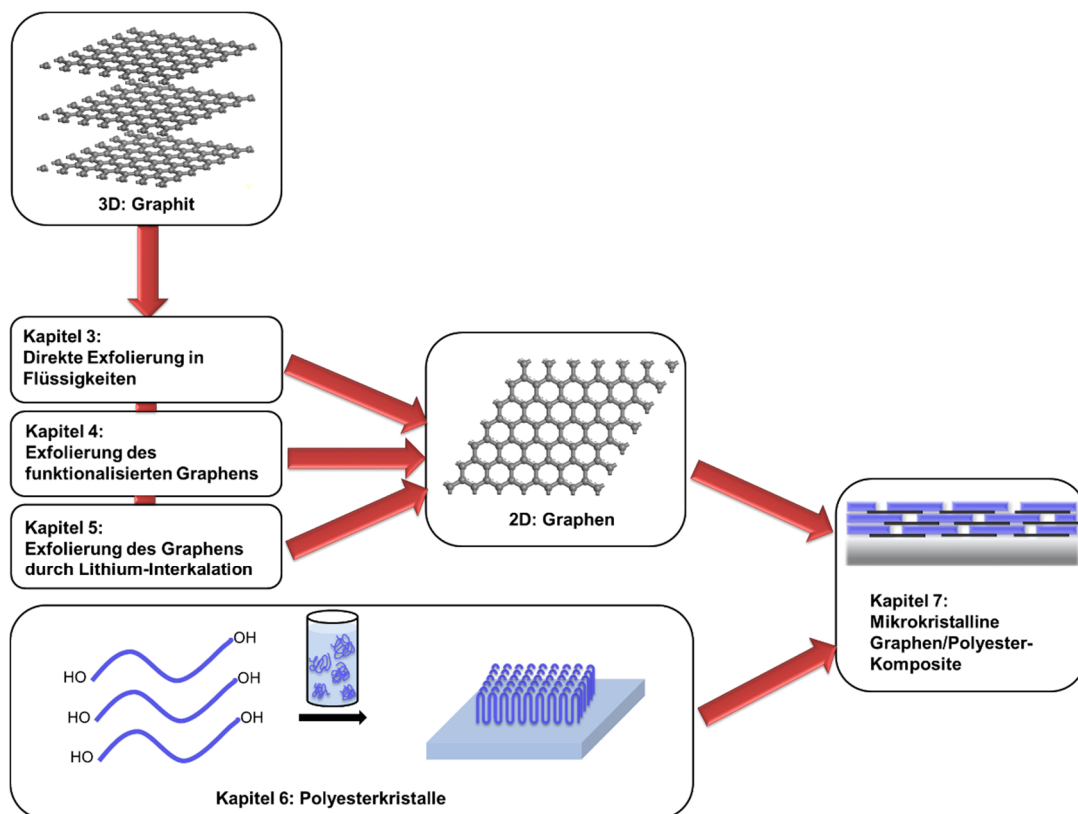


Abbildung 28 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verfolgten Strategie zur Herstellung der Graphen/Polyester-Komposite

Es werden drei Strategien verfolgt (siehe Abbildung 28). Im Fokus der ersten Strategie steht die Herstellung von Graphen auf Basis der direkten Exfolierung in Flüssig-

keiten (Kapitel 3). Es sollen verschiedene Flüssigkeiten mittels verschiedener Exfolierungstechnik getestet und Korrelationen gesucht, um hochwertiges, konzentriertes Graphen herzustellen. Die Morphologie und das Aggregationsverhalten sollen ebenfalls untersucht werden.

Da die Funktionalisierung die effizienteste Methode zur Reduzierung des Graphitoxids darstellt, verfolgt die zweite Strategie den Ansatz einer kovalenten Funktionalisierung (Kapitel 4). Aufgrund der starken Reaktionsbedingungen und einer hohen Defektdichte der Graphenschichten werden andere Mechanismen getestet um die bestehende Methode zu ersetzen. Das Ziel ist es, durch eine einfache, milde Route funktionalisiertes Graphen herzustellen, um das Eigenschaftenprofil steuern zu können.

Mit der dritten Strategie wird versucht über Graphitinterkalationsverbindungen auf Basis von Ladungstransfer zwischen den Graphitebenen und den Interkalanten eine Exfolierung zu erzielen (Kapitel 5). Es wird davon ausgegangen, dass eine Lithium-Interkalation zu einer Graphitexpansion durch Reaktion des Lithiums mit Wasser oder Ethanol führt, was schließlich die Exfolierung in Flüssigkeiten begünstigen soll.

In einem zweiten Abschnitt sollen Polyester mit einer angepassten Kristallinität synthetisiert und eine verdünnte Lösung dieser Polyester hergestellt werden (Kapitel 6). Gemäß Kapitel 1.2.4 sollen quasi-zweidimensionale Kristalllamellen während der Verdunstung des Lösungsmittels gebildet werden, indem die Polymerketten sich organisieren und unter Kettenfaltung in eine Anordnung gebracht werden.

Kapitel 7 untersucht Möglichkeiten, die beiden mikrokristallinen Bausteine durch geeignete Applikationsmethoden zu kombinieren, um ein Kompositmaterial herzustellen. Es wird erwartet, dass die Kombination aus Graphen und Polyesterkristalllamellen neue funktionelle Materialien liefern, die sich evtl. für den Einsatz in Beschichtungen mit großen Anforderungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der optischen Effekte usw. eignen.

3 Direkte Exfolierung des Graphens in Flüssigkeiten

3.1 Einleitung

Wie in Kapitel 1.1.3.2 erklärt, kann Graphen über das Top-Bottom-Konzept durch Exfolierung des Graphits in Flüssigkeiten schichtweise hergestellt werden. Dieser Exfolierungsprozess kann in drei Schritte unterteilt werden. Zuerst müssen die schwachen Anziehungskräfte zwischen den benachbarten Zwischenschichten durch Energieeintrag überwunden werden. In diesem Schritt spielen im Allgemeinen zwei Arten von mechanischen Wegen eine wichtige Rolle, über die Ausübung der Normalkraft bzw. der Seitenkraft. Wie in Abbildung 29 dargestellt, wird eine Normalkraft ausgeübt, um die Van-der-Waals-Anziehung zu überwinden. Mit Hilfe von der Selbstschmierfähigkeit des Graphits in der seitlichen Richtung trägt eine seitliche Kraft zu einer Relativbewegung zwischen zwei Graphitschichten bei.¹³⁷

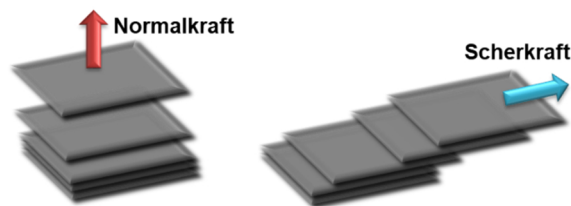


Abbildung 29 Darstellung der zwei mechanischen Bewegungsrouten, die für die Exfolierung von Graphit in Graphen nötig sind.

Zweitens müssen die exfolierten Schichten gegen Reaggregation mit Hilfe von geeigneten organischen Lösungsmitteln oder wässrigen Tensidlösungen stabilisiert werden. Die Flüssigkeitsmoleküle werden an den Schichtoberflächen adsorbiert und verhindern die Überlappung der exfolierten Schichten. Drittens ist oft durch Zentrifugieren eine Größenselektion erforderlich, da so hergestellte Dispersionen über Schichten mit verschiedenen Größen und Schichtdicken verfügen. Nur ein geringer Anteil von Monolagen kann erzeugt werden.¹³⁸

Einige Forschungsgruppen berichteten die Herstellung hochkonzentrierter Graphendispersionen in hochsiedenden Lösungsmitteln oder in Tensid-stabilisiertem Wasser. Diese Prozesse erfordern jedoch starke Ultraschalleinwirkung über einen sehr langen Zeitraum (mehrere hundert Stunden). Diese Behandlung kann zusätzlich zu Mängeln führen und den Durchsatz erniedrigen. Deshalb ist es dringend erforderlich, eine

schnelle und kostensparende Methode zu entwickeln, mit der konzentrierte, hochwertige Graphendispersionen in umweltfreundlichen und niedrigsiedenden Flüssigkeiten produziert werden können, in denen die intrinsische elektrische Struktur des Graphens auch maximal geschützt ist. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurde die direkte Exfoliation des Graphens angesichts der Exfoliationstechnik, der Ausgangsmaterialien und der Exfoliationsflüssigkeiten untersucht. Nachfolgend wurde die Morphologie des Graphens charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

3.2 Einfluss der Exfoliationstechnik

Um zweidimensionales Graphen aus dreidimensionalem Graphit herauszulösen, wird auf die herkömmlichen Dispergiertechniken zurückgegriffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ultraschallbehandlung und die Dispergierung mit dem Ultraturax bzw. der Perlmühle getestet.

Bei der Ultraschallbehandlung kamen hauptsächlich zwei Ultraschallgeräte zum Einsatz, das Ultraschallbad und die Sonotrode. Der Aufbau dieser Ultraschallgeräte ist schematisch in Abbildung 30 gezeigt.

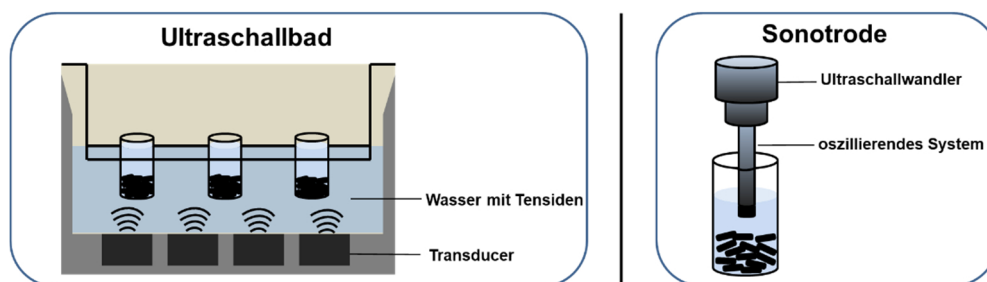


Abbildung 30 Aufbau eines Ultraschallbads und einer Sonotrode

Im Ultraschallbad (*VWR USC 300 THD*) treten starke Druckschwankungen auf, die zur Kavitation führen. In der Flüssigkeit werden mikroskopische Vakuubläschen erzeugt, die wachsen und anschließend implodiert. Dies kann die Exfoliation des Graphens in wenige bzw. einzelne Lagen induzieren.

Unter Verwendung der Sonotrode *GM HD 2200/ TT13* mit Frequenzen im Ultraschallbereich und einer genügend großen Amplitude können Flüssigkeiten den Schwingungen vom Körper der Sonotrode nicht mehr folgen, da sie nicht schnell ge-

nug nachfließen können. Daher reißen die Flüssigkeiten in sich auf. Wie im Ultraschallbad entstehen ebenfalls viele kleine Vakuubläschen. Beim Implodieren dieser Bläschen wird ein sehr starker Flüssigkeitsstrahl erzeugt, der alles Umliegende beim Aufprall zertrümmert.

Der Ultraschall-gestützte Exfolierungsprozess von Graphen ist in Abbildung 31 beschrieben. Nach der Exfolierung wurde die meisten nicht-exfolierten Graphitpartikeln durch anschließendes Zentrifugieren mit angepasster Geschwindigkeit abgetrennt.

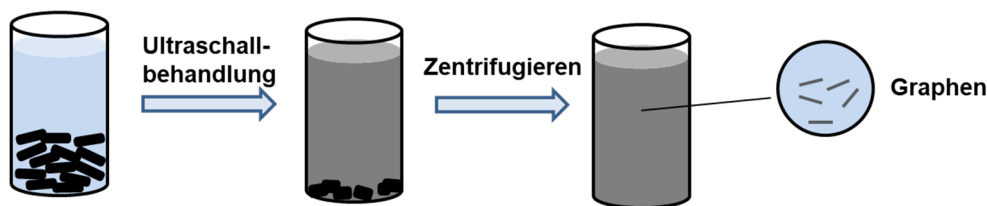


Abbildung 31 Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Graphenexfolierung in Flüssigkeiten

Die Ergebnisse zeigten, dass viele Parameter wie die Intensität und Dauer der Ultraschalleinwirkung eine wichtige Rolle spielen. Während eine zu kurze oder zu schwache Behandlung hauptsächlich Multilagen liefert, die sehr schnell wieder aggregieren, führt eine zu lange oder zu starke Behandlung zu kleinen Graphenschichten mit hoher Defektdichte.

Das Ultraschallbad hat den Vorteil, dass die Proben in einem geschlossenen Glasbehälter eingesetzt werden können. Daher besteht die Möglichkeit eine Vielzahl an Lösungsmitteln zu verwenden, auch die, welche evtl. giftig, gesundheitsschädlich oder reizend sind. Darüber hinaus ist ein hoher Probendurchsatz realisierbar. Die Sonotrode ermöglicht im Vergleich zum Ultraschallbad zwar einen höheren Energieeintrag, führt allerdings oft zu verschiedenen Morphologien des Graphens mit variierenden Größen.

Zusätzlich wurden der Ultraturrax *IKA T10 basic* und die Perlmühle *VMA-GETZMANN APS 125* getestet. Der Ultraturrax funktioniert mit Hilfe eines Rotor-Stator-Systems in einem bestimmten Drehzahlbereich. Wie Abbildung 32 darstellt, wurde die Perlmühle unter Verwendung von mit Cerium stabilisierten Zirkonoxid-Mahlperlen mit drei verschiedenen Perlengrößen von 0,2 – 0,4 mm, 0,7 – 1,2 mm und 1,2 – 1,7 mm im Umlaufmodus betrieben.

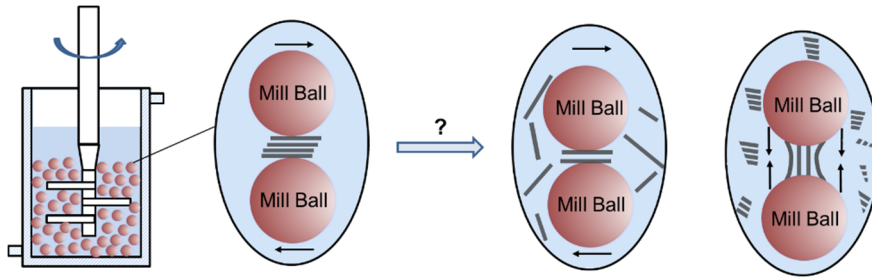


Abbildung 32 Schematische Darstellung einer Perlmühle mit der Funktionsweise

Allerdings dominierte während des Exfolierungsprozesses der Fragmentationseffekt aufgrund der entstandenen Scherkräfte bei beiden Geräten, wodurch große Graphitpartikel oder Graphenschichten in kleinere Partikel fragmentiert wurden. Dies ist bei der Herstellung großflächiges Graphens nicht erwünscht. Außerdem kann der Deckel der Perlmühle aufgrund des rotierenden Rührers nicht vollständig abgedichtet werden, dies führt zu einer Verringerung des Flüssigkeitsvolumens im Laufe des Prozesses.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann man insgesamt sagen, dass die Ultraschallbehandlung eine effiziente, schnelle und kostengünstige Methode für die Synthese und die Dispergierung von Graphen ist, das potenziell im industriellen Maßstab eingesetzt werden kann. Das Ultraschallbad ist der Sonotrode vorzuziehen, da alle Ultraschall-Prozessparameter präzise gesteuert werden können und eine hohe Graphenqualität mit einer guten Reproduzierbarkeit erzielt werden kann. Daher wurde für alle im Folgenden beschriebenen Versuche zur Graphenexfolierung das Ultraschallbad eingesetzt.

3.3 Einfluss der Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien für die Graphenexfolierung stehen grundsätzlich zwei Formen von mikrokristallinem Graphit zur Verfügung – natürlicher und synthetischer Graphit. Als Sonderform kann hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) mit hohen Anforderungen hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Berücksichtigung der Kosten, der Handhabung und der zukünftigen Anwendbarkeit in der Produktion natürliche Graphitmaterialien mit verschiedenen Partikelgrößen von *Alfa Aesar* ausgewählt (siehe Tabelle 2). Mesh ist die Maschenweite für Siebe oder Gewebe. Diese Einheit bezeichnet die Menge der Maschen in einem Sieb pro Zoll. Je

größer der Mesh-Wert ist, desto kleiner ist die Partikelgröße.

Nr.	Typ	ϕ_{\min}^* (μm)	BET-Oberfläche (m^2/g)	Graphenkonz.(mg/ml)
C1	Plättchen/Flocken (-10 mesh)	2000	1,5	0,53
C2	Pulver/Flocken (-100 mesh), Brikettierungsgrad	149	4	0,29
C3	Pulver/Flocken (-200 mesh), Universalgrad	74	4	0,66
C4	Pulver/Flocken (2-15 μm), Mikrokristallgrad	2-15	8	1,29

* Theoretische minimale Partikelgröße, die vom Hersteller ermittelt wurde. (Nach dem Produktionsverfahren wird das Graphitpulver durch ein Sieb mit einer bestimmten Größe gesiebt.)

Tabelle 2 Übersicht der verwendeten Graphitmaterialien

Die Oberfläche der Ausgangsmaterialien wurden mit dem Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Verfahren durch Physisorption gemessen. Aufgrund der geringen Graphenkonzentration in den Lösungen ist es schwierig eine große Menge trockenes Graphens zu sammeln. Deswegen wurden die Oberflächen des hergestellten Graphens nicht gemessen. Die Graphenkonzentrationen wurden durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt, dies Ergebnisse sind als Durchschnittswerte in Tabelle 2 aufgelistet. Die Werte wurden anhand von Proben ermittelt, zum Teil noch Graphitpartikel und –Agglomerate enthielten, welche durch Zentrifugieren nicht vollständig entfernt werden konnten. Deshalb wurden zur qualitativen Charakterisierung der Graphenproben die Ergebnisse der TGA-Messungen durch eine Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM, *engl. Scanning Electron Microscopy*) ergänzt.

Als Beispiel zeigt Abbildung 33 die REM-Aufnahmen der Graphitplättchen C1. Da dünne Graphenschichten einen schwachen Kontrast aufweisen, sind die REM-Aufnahmen beider verfügbarer Detektoren (Inlens- und SE2-Detektor) dargestellt. Die Abbildungen zeigen neben Graphenschichten auch viele Graphitagglomerate, die im Zentrifugierungsschritt nicht abgetrennt werden können, daher wurde auf dieses Material für weitere Untersuchung verzichtet.

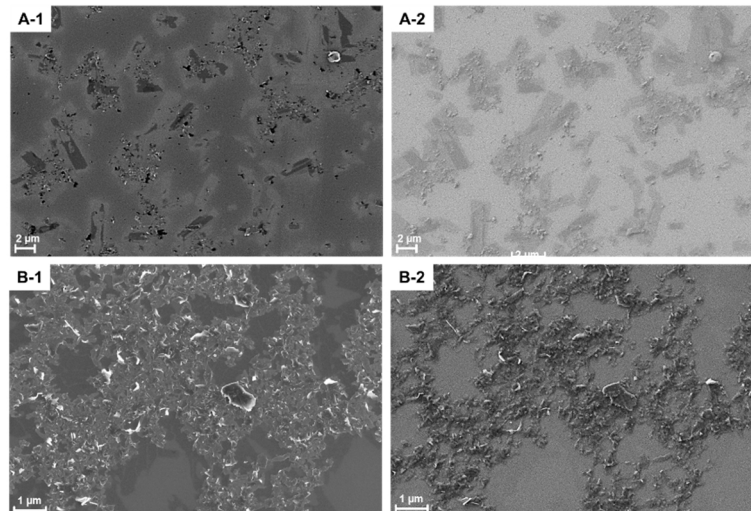


Abbildung 33 REM-Aufnahme des aus *C1* hergestellten Graphens (1 und 2 jeweils Inlens- und SE2-Detektor)

Die besten Graphenschichten mit großen Oberflächen, kleinen Schichtdicken und geringen Defekten wurden bei feinem Graphitpulver *C4* beobachtet. Die Abhängigkeit der Morphologie vom verwendeten Lösungsmittel wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Je feiner das Graphitpulver ist, desto leichter ist es zu exfolieren. Ein Grund dafür kann darin liegen, dass die kleineren Partikel im Vergleich zu größeren Partikeln weniger kollektive Van-der-Waals-Kräfte besitzen, demnach wird weniger Energie gebraucht um die Anziehungskräfte zu überwinden.

3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Exfolierung

Es ist bekannt, dass Lösungsmittel mit einer Oberflächenenergie von ca. 68 mJ/m^2 oder einer Oberflächenspannung von ca. 40 mN/m besonders gut für die Graphenexfolierung geeignet sein sollten. N-Methylpyrrolidon (NMP) wird oft aufgrund seiner thermischen Stabilität und hohen Polarität als Lösungsmittel verwendet, dessen Oberflächenenergie mit $64,4 \text{ mJ/m}^2$ liegt genau in diesem Bereich.⁴⁵ Viele Arbeitsgruppen haben NMP als eines der besten Lösungsmittel für qualitativ hochwertige Graphendispersionen nachgewiesen.

Betrachtet man die energetischen Aspekte des Exfolierungsprozesses wird deutlich, warum die Lösungsmittel bestimmte Werte für die Oberflächenenergie erfüllen müs-

sen. Die Mischungsenthalpie für Graphen und Lösungsmittel pro Einheitsvolumen kann gemäß Gleichung 8 aufgestellt werden.

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \emptyset \quad (\text{Gleichung 8})$$

Hierbei ist T_{flake} die Dicke der Graphenschichten und \emptyset der Volumenanteil des Graphens. δ_G und δ_{sol} beschreiben die Quadratwurzel der Oberflächenenergie von Graphen und vom Lösungsmittel, die erforderlich sind, um die Van-der-Waals-Kräfte zu überwinden und die benachbarten Schichten voneinander abzutrennen. Liegen die Oberflächenenergien des Graphens und des Lösungsmittels nahe beieinander, verringert sich die Mischungsenthalpie, damit wird die Graphenexfoliation begünstigt.^{139 140}

NMP verfügt über einen sehr hohen Siedepunkt und besitzt sehr gute Mischbarkeit mit Wasser. Es ist deshalb schwierig zu entfernen, was in Beschichtungssystemen nicht erwünscht ist. Um das Graphen gut zu exfolieren und anschließend in Beschichtungssystemen einsetzen zu können, wurden in dieser Arbeit zunächst verschiedene Flüssigkeiten, sowohl organische Lösungsmittel als auch wässrige Lösungen mit zugegebenen Tensiden, getestet. Einen Überblick über alle getesteten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischungen zeigt in Tabelle 3. Die Graphenqualität wurde angesichts der Morphologie und der Menge des auf dem Si-Wafer abgeschiedenen Graphens ausgewertet und anhand von positiven oder negativen Zeichen bewertet.

Nr.	Exfolierungsflüssigkeit	Graphenqualität
<i>Exf1</i>	MEK	++
<i>Exf2</i>	MEK + 1% DPE	++
<i>Exf3</i>	MEK + 1% trans-Stilben	-
<i>Exf4</i>	Aceton	++
<i>Exf5</i>	MIBK	+
<i>Exf6</i>	NMP	--
<i>Exf7</i>	Butylacetat	--
<i>Exf8</i>	Ethanol	---
<i>Exf9</i>	Toluol	- / +
<i>Exf10</i>	Xylol	- / +
<i>Exf11</i>	Pyridin	--
<i>Exf12</i>	Wasser + 1% P123	- / +
<i>Exf13</i>	Wasser + 1% PVP	+
<i>Exf14</i>	Wasser + 1% SDBS	--

MEK: Butanon; PU: Polyurethan; DPE: 1,1-Diphenylethylen; MIBK: Methylisobutylketon; P123: Pluoronic 123; PVP: Polyvinylpyrrolidon; SDBS: Natrumdodecylbenzolsulfonat

Tabelle 3 Übersicht der verwendeten Exfolierungsflüssigkeiten und die Auswertung der Qualität des entsprechend hergestellten Graphens

Aufgrund der hydrophoben Natur des Graphens ist die Herstellung einer stabilen und hochkonzentrierten Graphendispersion ohne Tenside eine anspruchsvolle Aufgabe. Wässrige tensidhaltige Graphendispersionen hingegen sind nicht ideal für direkte Graphenabscheidung auf Substrate, da die hohe Oberflächenenergie des Wassers zur Aggregation der Graphenschichten während des Verdampfungsprozesses führen kann. Polymerbasierte Tenside neigen zur Verfilmung, was die Charakterisierung des Graphens im REM erschwert. Darüber hinaus ist die Entfernung der Tenside schwierig, deswegen wurde sich in diesem Abschnitt auf organische Lösungsmitteln konzentriert.

Wie in Abbildung 34 gezeigt, wurden bei NMP keine großflächigen Graphenschichten, sondern viele Graphitagglomerate gefunden, die eventuell während der Exfolierung oder der Abtrocknung entstanden.

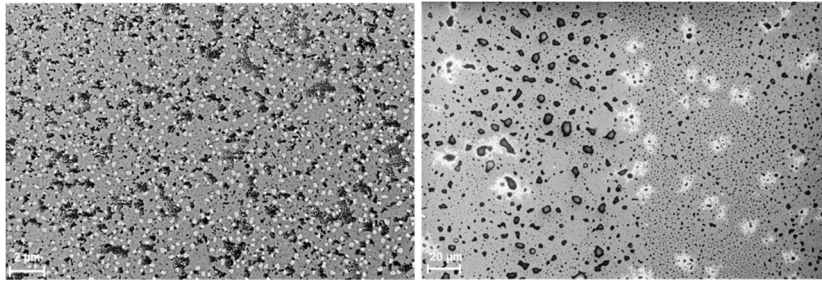


Abbildung 34 REM-Aufnahme der Graphenexfolierung in NMP

Außerdem wurde beobachtet, dass nicht alle Lösungsmittel mit einer Oberflächenspannung nahe 40 mN/m Graphen ablösen können. Butanon (MEK) zum Beispiel stellte sich als ein sehr geeignetes Lösungsmittel heraus, dessen Oberflächenspannung jedoch lediglich 24,8 mN/m beträgt. MEK ist neben Aceton eines der wichtigsten industriell genutzten Ketone, in dem eine Vielzahl von Kunststoffen, Harzen und Lacken gelöst werden kann. MEK hat einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als NMP und eine schnelle Verdunstungsrate von 4,6 (Butylacetat = 1,0), was die Probenvorbereitung sowie die Trocknung applizierter Lackschichten begünstigt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenenergie kein idealer Prädiktor für die Lösungsmittelauswahl ist. In der Beschichtungsindustrie spielen die Hansen-Löslichkeitsparameter¹⁴¹ (HSP, engl. *Hansen solubility parameters*) eine wichtige Rolle bei der Auswahl von Lösungsmitteln für Beschichtungsmaterialien, um z.B. die Kompatibilität von Polymeren, die chemische Beständigkeit und die Permeationsraten vorhersagen zu können. Deshalb wurden versucht das Konzept der HSP-Parameter (δ) auch auf die Graphenexfolierung anzuwenden. Die HSP-Parameter einer Substanz setzen sich aus einem dispersen Anteil aus London-Wechselwirkungen (δ_D), einem Anteil aus dipolaren Wechselwirkungen (δ_P) und einem Anteil für die Wasserstoffbrückenbindungen (δ_G) zusammen. Diese drei Anteile werden als Koordinaten in einem dreidimensionalen Raum betrachtet.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_G^2 \quad (\text{Gleichung 9})$$

Die Distanz der Löslichkeitsparameter zweier Substanzen, die sich aus den beiden Koordinatentripel ergibt, wird durch R_a beschrieben. Je kleiner der Wert ist, desto näher sind sich die zwei Substanzen im Hansen-Raum, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie ineinander löslich sind. Im Fall der Graphenexfolierung werden die Parameter von einem Lösungsmittel und von Graphen eingesetzt, hierbei be-

zeichnen $\delta_{D,G}$, $\delta_{P,G}$ und $\delta_{H,G}$ die HSP-Parameter des Graphens.

$$R_a = (4(\delta_D - \delta_{D,G})^2 + (\delta_P - \delta_{P,G})^2 + (\delta_H - \delta_{H,G})^2)^{1/2} \quad \text{(Gleichung 10)}$$

Tabelle 4 fasst die HSP-Werte der verwendeten Substanzen zusammen, aus denen mit variierenden Massenanteilen von Lösungsmitteln die entsprechenden R_a -Wert berechnet werden können.

Substanz	δ_D (MPa) ^{1/2}	δ_P (MPa) ^{1/2}	δ_G (MPa) ^{1/2}
MEK	16,0	9,0	5,1
Aceton	15,5	10,4	7,0
MIBK	15,3	6,1	4,1
NMP	18,0	12,3	7,2
Butylacetat	15,8	3,7	6,3
Ethanol	15,8	8,8	19,4
Toluol	18,0	1,4	2,0
o-Xylol	17,8	1,0	3,1
Wasser	15,5	16,0	42,3
Graphen	18,0	9,3	7,7

Tabelle 4 Hansen-Löslichkeitsparameter der verwendeten Substanzen^{142 143}

Mittels UV/VIS-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von $\lambda = 350$ nm wurden die hergestellten Konzentrationen des Graphens anhand der gemessenen Extinktion verglichen (siehe Abbildung 35).

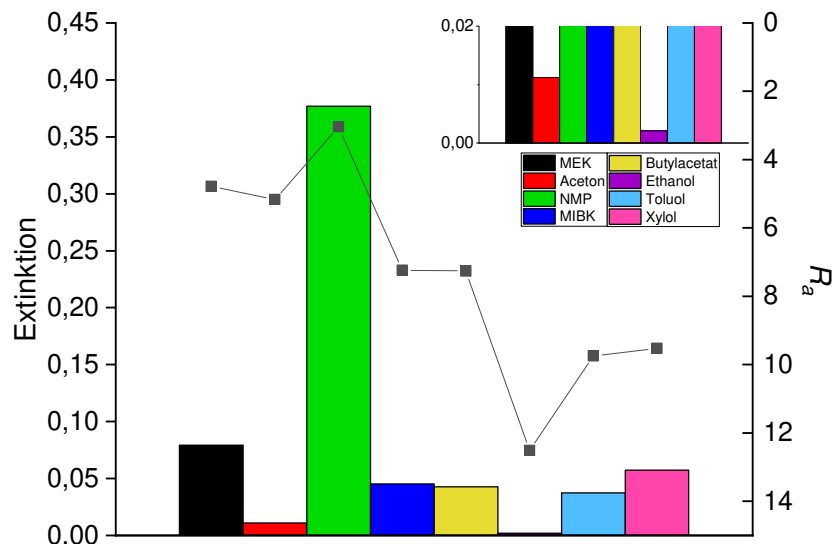


Abbildung 35 R_a -Werte basierend auf verschiedenen Lösungsmitteln und Graphen (Linie mit Punkten) und Extinktion der daraus hergestellten Graphendispersionen (Säulen)

Der Verlauf der R_a -Werte korreliert grundsätzlich mit den gemessenen Extinktionswerten, die laut Lambert-Beer'schem Gesetz proportional zu Konzentrationen sind. Das heißt ein hoher R_a -Wert führt zu einem schlechteren Exfolierungsvermögen und damit zu einer niedrigen Graphenkonzentration in der Lösung. NMP hingegen besitzt mit Abstand die besten Eigenschaften, um Graphen zu exfolieren. Darauf folgt MEK, welches allerdings bereits verglichen mit NMP ein sehr viel schlechteres Exfolierungsvermögen aufweist. Obwohl der R_a -Wert von Aceton sich nicht stark von dem von MEK unterscheidet, führt der Test mit Aceton zu einer sehr geringen Konzentration. Die Ergebnisse der vorangegangenen Versuche führten zu der Überlegung, ob der R_a -Wert durch den Einsatz eines Gemisches zweier Flüssigkeiten zu minimieren ist und auf diese Weise ein Ersatz für NMP gefunden werden kann.

Technische Lösungsmittel, die in Beschichtungssystemen eingesetzt werden, enthalten häufig gewisse Mengen Wasser. Der Wasseranteil ist dabei auf die Produktion oder die Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. MEK beispielsweise besitzt bei Raumtemperatur eine maximale Wasserlöslichkeit von ca. 11% (siehe Abbildung 36).

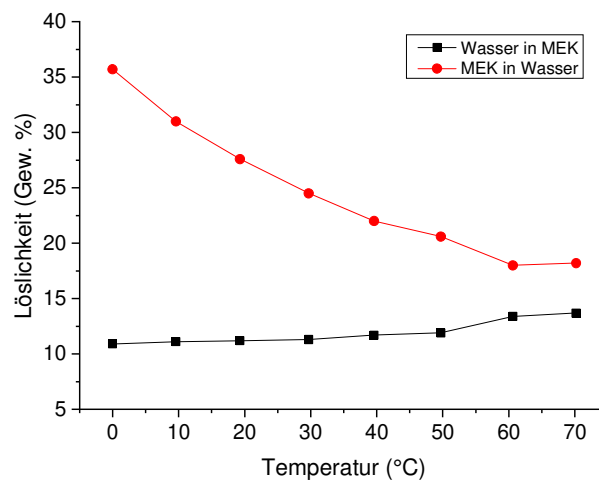


Abbildung 36 Gegenseitige Löslichkeit zwischen Wasser und MEK in Abhängigkeit der Temperatur¹⁴⁴

Da das Wasser in der Lackproduktion unvermeidbar ist, wurden die Mischungen mit verschiedenen Wasseranteilen versetzt, um den Einfluss des Wassers auf die Graphenexfolierung beurteilen und gegebenenfalls mit einem optimalen Mischungsverhältnis das Exfolierungsvermögen verbessern zu können.

Im Mischungssystem von einem organischen Lösungsmittel und Wasser sind die HSP-Parameter proportional zu den Volumenanteilen seiner Lösungsmittelkomponente. Der Faktor i bedeutet D , P oder H . ϕ_{LM} bezeichnet den Massenanteil des Lösungsmittels. ρ_{LM} und ρ_w bezeichnen die Dichte des Lösungsmittels bzw. des Wassers.

$$\delta_{i,mix} = ((1 - \phi_{LM})/\rho_w \cdot \delta_{i,w} + \phi_{LM}/\rho_{LM} \cdot \delta_{i,LM}) / ((1 - \phi_{LM})/\rho_w + \phi_{LM}/\rho_{LM})$$

(Gleichung 11)

Der HSP-Distanz R_a ergibt sich dann zu:

$$R_a = (4(\delta_{D,mix} - \delta_{D,G})^2 + (\delta_{P,mix} - \delta_{P,G})^2 + (\delta_{H,mix} - \delta_{H,G})^2)^{1/2}$$
 (Gleichung 12)

Anhand von Gleichung 11 und 12 wurden die jeweiligen theoretischen R_a -Werte der bisher eingesetzten Exfolierungssubstanzen in Abhängigkeit vom Massenanteil des Lösungsmittels berechnet, die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt.

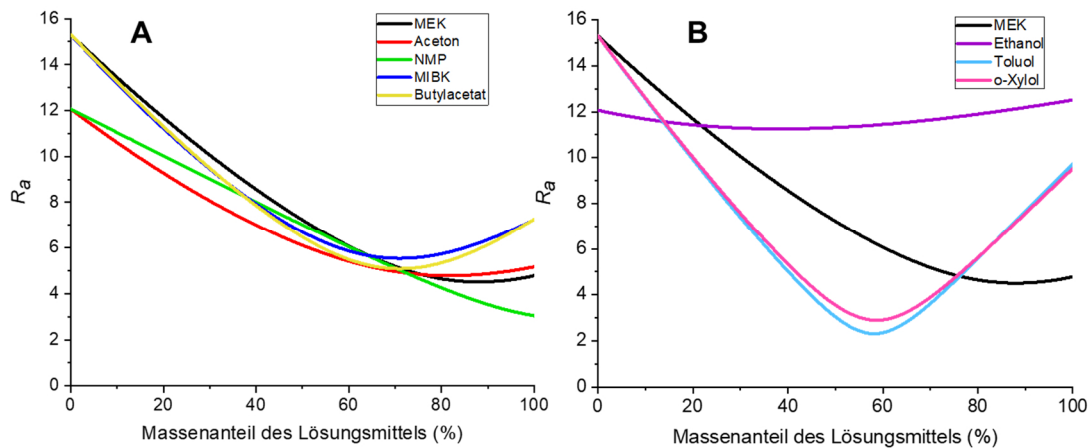


Abbildung 37 Korrelation zwischen R_a und den Massenanteil des Lösungsmittels im Mischungssystem von einem Lösungsmittel und Wasser

Aus Abbildung 37A wird ersichtlich, dass NMP den niedrigsten Wert mit einem Massenanteil in der Nähe von 100% aufweist. Folglich zeichnet sich MEK mit einem Massenanteil von ca. 90% aus. Den drittniedrigsten R_a -Wert erreicht Aceton mit einem Massenanteil von ca. 80%. Yi *et al.*¹⁴³ konnten Graphendispersionen mit einer hohen Konzentration von bis zu 0,21 mg/ml in Aceton/Wasser-Gemischen mit einem Aceton-Massenanteil von 75% erzielen. Abbildung 37B zeigt, dass der Verlauf von Toluol und *o*-Xylol nahezu identisch ist, beide weisen ein Minimum bei einem Massenanteil von ca. 60% auf. Allerdings verfügen die beiden Lösungsmittel über eine

geringe Wasserlöslichkeit von nur 0,05%. Unter Normalbedingungen ist es daher unrealistisch, die geforderte Wasserlöslichkeit zu erreichen. Anhand der berechneten Werte wurden verschiedenen Mischungsverhältnisse von MEK und Wasser getestet. Die Effizienz der Graphenexfolierung wurde anhand der erreichten Extinktion beurteilt und ist in Abbildung 38 dargestellt.

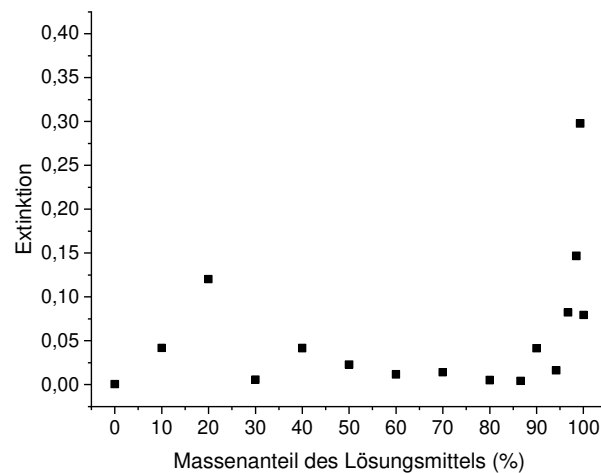


Abbildung 38 Extinktion der Graphenkonzentrationen aus einem MEK/Wasser-Gemisch mit variierenden Mischungsverhältnissen

Da MEK unter Normalbedingungen im Gegensatz zu Aceton begrenzt mit Wasser mischbar ist, tritt eine Phasentrennung ab einem Massenanteil Wasser von 10% auf. Bei einem Massenanteil MEK von 0 – 30% wurde die wässrige Phase aufgenommen und zentrifugiert. Ab 40% wurde die MEK-Phase analysiert. Mit einem Massenanteil MEK von 20% ist zwar ein hoher Extinktionswert zu erkennen, diese Probe hingegen weist im REM keine Graphenschichten sondern viele Agglomerate des Graphits und während des Trocknungsprozesses entstandene Kristalle auf (siehe Abbildung 39).

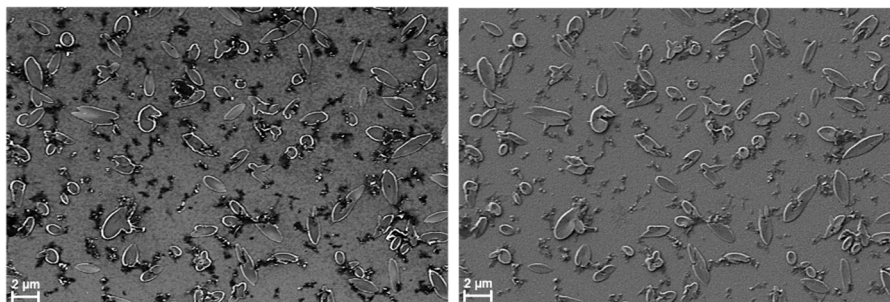


Abbildung 39 REM-Aufnahme (Inlens- und SE2-Detektor) des Graphens aus einem MEK/Wasser-Gemisch mit dem Mischungsverhältnis von 30/70

Bemerkenswerterweise weist die Probe mit einem Massenanteil Wasser von 0,7% die höchste Graphenkonzentration und großflächige, hochwertige Graphenschichten auf. Für diesen Versuch wurden in einem 40 ml-Rollrandglas 40 ml MEK (Dichte: 0,805 g/ml) und 0,1 g Wasser gemischt. Durch mehrmalige Wiederholungen wurde eine gute Reproduzierbarkeit gezeigt. Es konnte eine Graphenkonzentration von bis zu 3,31 mg/ml erreicht werden, die durch TGA-Messungen bestimmt wurde.

Dieses Mischungsverhältnis liefert große Mengen mikrometergroßen Graphens mit meistens einer bandartigen Struktur (*engl. ribbon*) und einer geringen Defektdichte (siehe Abbildung 40). Die Graphenbänder weisen eine Länge im Bereich von 2 – 30 μm und eine Breite von 1 – 5 μm auf.



Abbildung 40 REM-Aufnahme des hergestellten Graphens aus einem MEK/Wasser-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von 99,3/0,7

Da dünne Graphenschichten keine starren Oberflächen sind, sondern sich flexibel bewegen können, ist häufig eine wellige Struktur bei der Abscheidung auf Si-Wafern zu beobachten (siehe Abbildung 41).

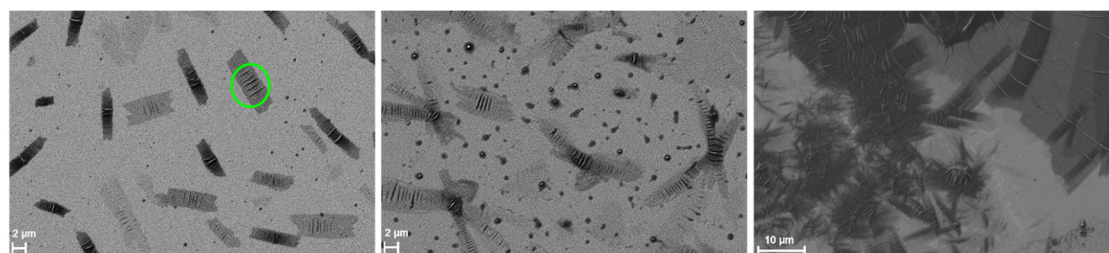


Abbildung 41 REM-Aufnahmen der welligen Struktur des Graphens (Als Beispiel ist die Struktur mit grüner Farbe gekennzeichnet.)

Die hergestellten großflächigen Graphenschichten wurden ebenfalls mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, *engl. Atomic Force Microscopy*) charakterisiert, einige Aufnahmen von Graphenschichten und deren Höhenprofile sind in Abbildung 42 darge-

stellt. Die ermittelten Schichtdicken liegen im Bereich von 2 – 3 nm, dies entspricht wenig lagigem Graphen. Kleine Graphenpartikel (heller Farbbereich in der Abbildung) haben eine Dicke von ca. 10 nm.

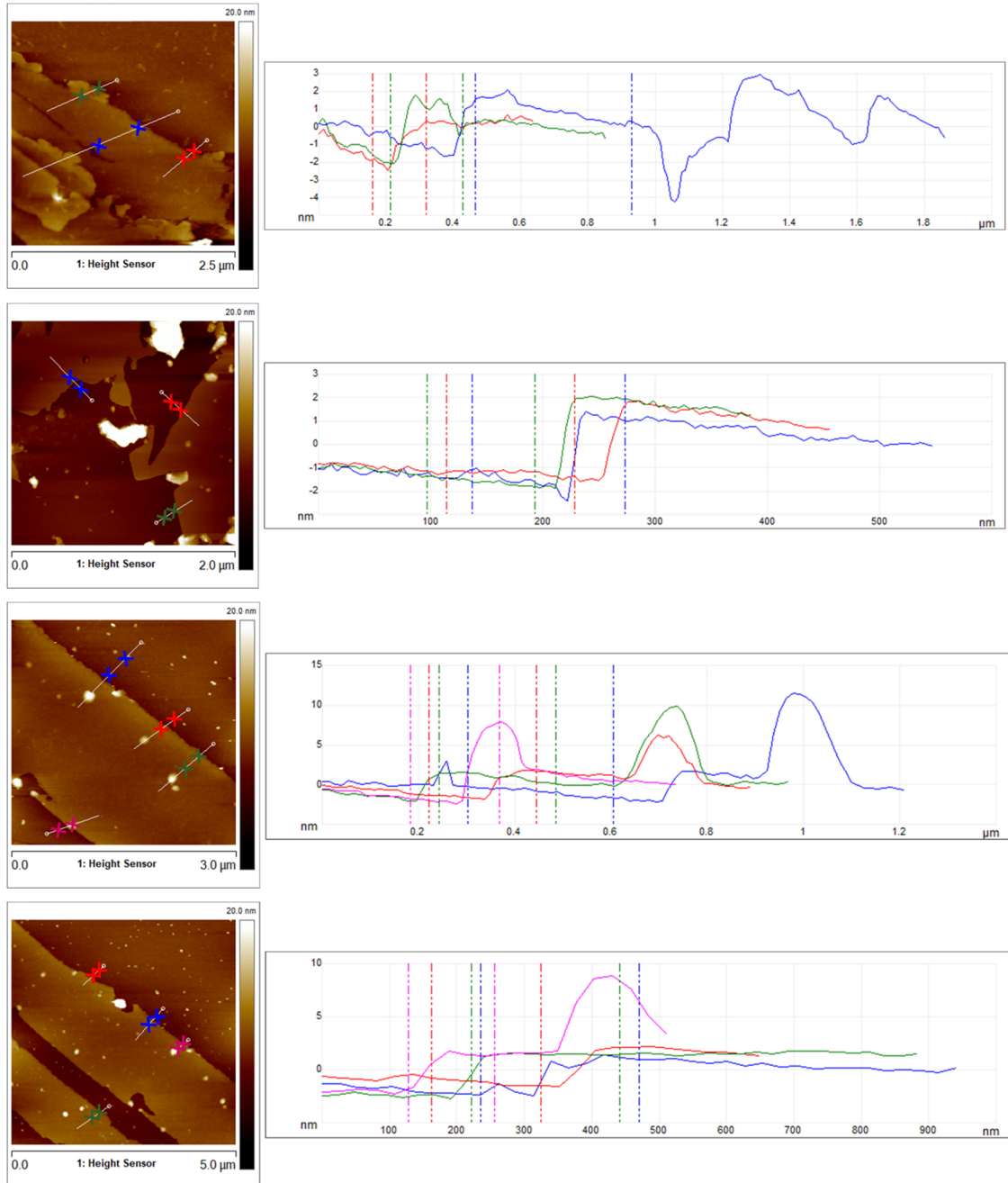


Abbildung 42 Abschnitte der Graphenschichten mit Höhenprofilen aus einem MEK/Wasser-Gemisch mit dem Mischungsverhältnis von 99,3/0,7

Der genaue Mechanismus für die Graphenexfolierung in einem Gemisch aus MEK und Wasser ist noch unbekannt. Es stellt sich vor allem die Frage warum ein so geringer Anteil Wasser sich vorteilhaft auswirkt. Für diesen Prozess wurde ein mögli-

ches mechanisches Modell erarbeitet und vorgeschlagen. Eine schematische Darstellung dieses Modells zeigt Abbildung 43. Es wird vermutet, dass durch Ultraschall Wasser-Tröpfchen zerkleinert werden, diese können zusammen mit MEK-Molekülen in den Zwischenraum des Graphens eindringen. Graphen ist aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaft stark wasserabweisend, dies begünstigt weiterhin die Expansion und die anschließende Exfolierung des Graphens.

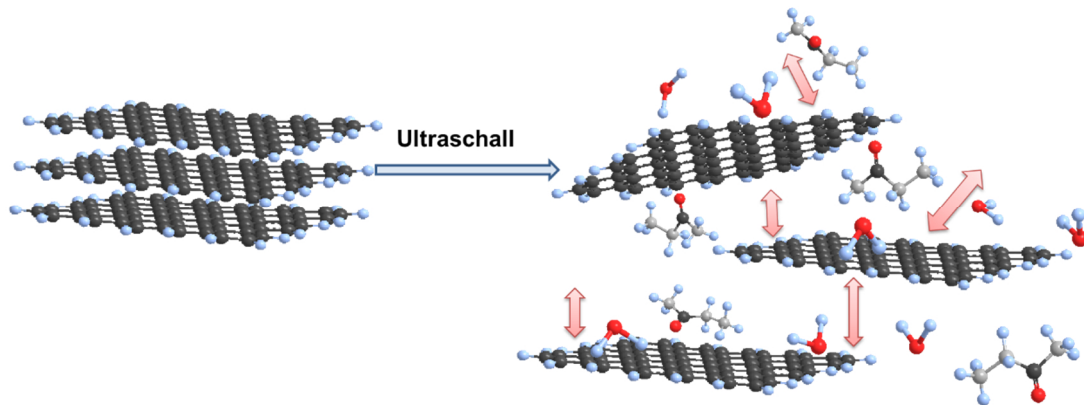


Abbildung 43 Schematische Darstellung der Graphenexfolierung via Ultraschall in einer Mischung von MEK und Wasser

Zusätzlich kann von einer schnellen Wanderung der Wassermoleküle auf flexibel bewegte Graphenschichten ausgegangen werden, die vermutlich zur Graphenexpansion beiträgt. Ma *et al.*¹⁴⁵ haben durch Simulation gefunden, dass im Gegensatz zu festen Oberflächen die Bewegung des Adsorbats und der Wellen des darunterliegenden Graphen-substrats stark gekoppelt ist (siehe Abbildung 44). Dies bedeutet, dass die Wassermoleküle sich immer parallel zu den niedrigen Wellenbereichen bewegen. Die Wasser-Nanotröpfchen können deshalb auf Graphenschichten extrem schnell diffundieren, ihre Geschwindigkeit ist um 2-3 Größenordnungen größer als die Geschwindigkeit bei der Selbstdiffusion von Wassermolekülen in flüssigem Wasser. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist stark größenabhängig. Je mehr Wassermoleküle vorhanden sind, desto langsamer ist die Diffusion. Dies könnte wiederum eine Erklärung dafür sein, warum eine geringe Menge Wasser in MEK die Exfolierung begünstigt.

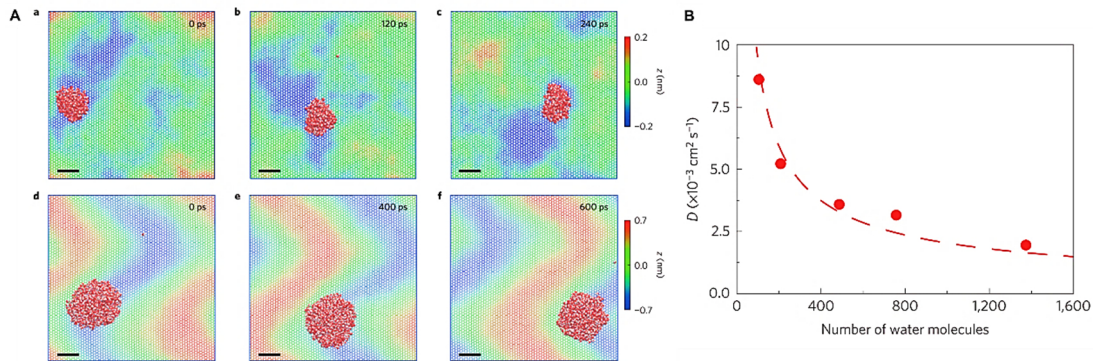


Abbildung 44 Die Diffusion des Wasser-Nanotröpfchens auf Graphen (A. a-b-c Wasser-Tröpfchen von ~ 205 Wassermolekülen bei einer geringen Welligkeit mit einer Amplitude von ca. 0,2 nm nach 0, 120, 340 ps; d-e-f Wasser-Tröpfchen von ~ 750 Wassermolekülen bei einer großen Welligkeit mit mit einer Amplitude von ca. 0,7 nm nach 0, 400, 600 ps. Die Kohlenstoffatome des Graphens sind entsprechend ihrer Höhe farbcodiert.) und die Diffusionskoeffizienten D für unterschiedlich große Wasser-Nanotröpfchen (B)¹⁴⁵

Zusammenfassend haben die Versuche gezeigt, dass das Konzept der Hansen-Löslichkeitsparameter erfolgreich auf den Exfolierungsprozess von Graphen angewendet werden konnte. Darüber hinaus ermöglichen die Hansen-Parameter eine Vorhersage des Exfolierungsvermögens für verschiedene Exfolierungsflüssigkeiten. Unter gleichen Ultraschallbedingungen zeigte die Exfolierung von Graphen in einer MEK/Wasser-Mischung mit einem Massenverhältnis von 99,3/0,7 die besten Ergebnisse. Es wurden hochwertige mikrometergroße wenig lagige Graphenschichten hergestellt.

3.5 Morphologie auf Si-Wafer

Nach zahlreichen Exfolierungsversuchen wurde die Morphologie des Graphens charakterisiert, die unterschiedlichen Morphologien werden in diesem Kapitel gezeigt und diskutiert. In Abhängigkeit von den Exfolierungsbedingungen lassen sich hauptsächlich zwei Strukturarten unterscheiden, breite Schichten (quadratisch oder rechteckig) und schmale Bänder (*engl. ribbons*). Breite Schichten sind in Abbildung 45 zu erkennen.

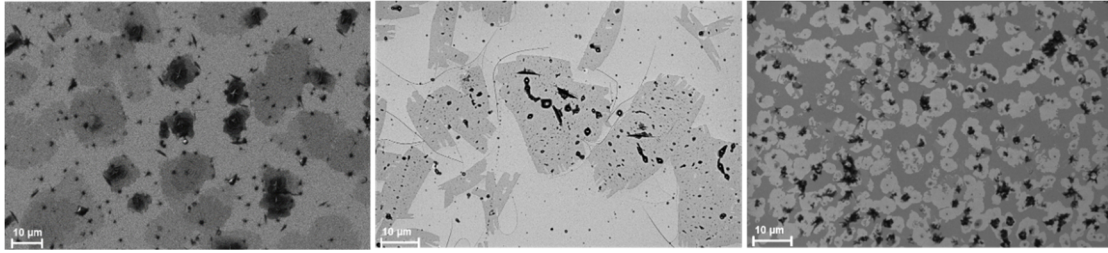


Abbildung 45 Breite Schichten des Graphens unter dem REM

Die am häufigsten vorkommende Form ist die bandartige Struktur, die schon in Abbildung 40 vorgestellt wurde, wobei die Länge L viel größer als die Breite W ($L \gg W$) ist. Auffallend ist, dass die Graphenbänder ab eine Größe von 20 – 30 µm nicht mehr gerade sondern bogenförmig vorliegen (siehe Abbildung 46).

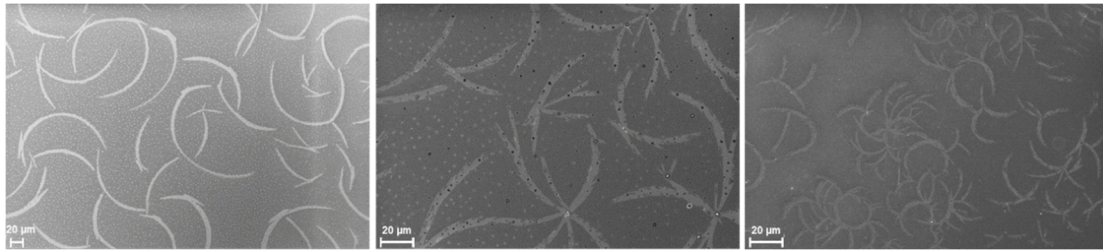


Abbildung 46 Bogenförmige Graphenbänder unter dem REM

Wie in Abbildung 47 gezeigt, kann zusätzlich eine nadelförmige Struktur gebildet werden, die vermutlich aus Graphenbändern durch Verdrehung oder Aufrollung entstand.



Abbildung 47 Nadelförmige Graphenstruktur unter dem REM

Diese Vermutung wird durch eine Simulation von Cranford *et al.*¹⁴⁶ unterstützt. Die Geometrie eines rechteckigen Graphenbands wird durch $n = L/W$ definiert. Wenn der Faktor n unter 20 liegt, neigen die Graphenbänder zur Verdrehung oder Aufrollung. Der Wert von 50 ist eine Grenze. Ab 50 dominiert der Entropie-Faktor. Die Orientierungsreihenfolge wird unterbrochen und Keile, Schlaufen oder kugelförmige Strukturen treten auf. Am Beispiel von $n = 20$ wurde eine verdrehte bis ganz aufgerollte Konfiguration eines Graphenbands simuliert. Hierbei wurde ein Ende des Graphen-

bandes fixiert, während das entgegengesetzte Ende einem Rotationswinkel unterlag. Diese Umwandlung der Konfiguration ist in Abbildung 48 dargestellt. Außerdem wurde gezeigt, dass die Schichtenanzahl bei der Rotation eine Rolle spielt. Je dicker die Graphenschichten sind, desto mehr Energie und mehr Rotation sind erforderlich, um die Bänder in die Nadel-Form zu bringen.

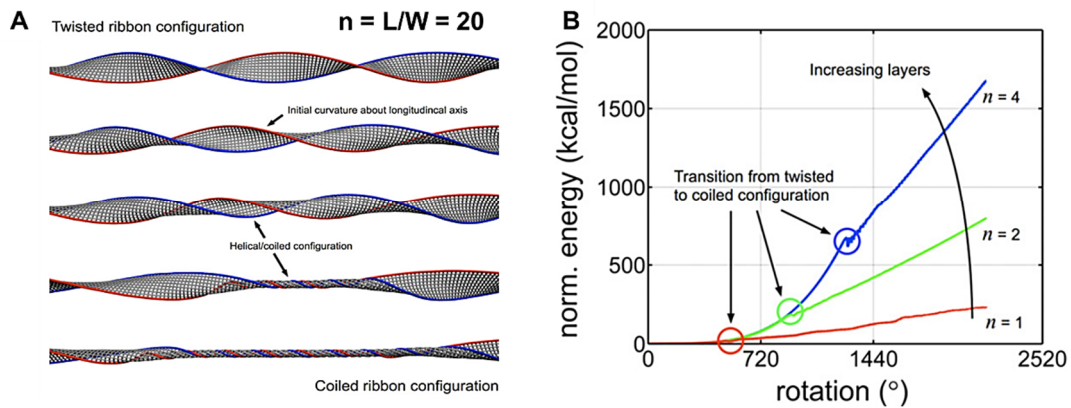


Abbildung 48 Schematische Darstellung der verdrehten bis ganz aufgerollten Konfiguration eines Graphenbands (A) und Verläufe der normalisierten Spannungsenergie als Funktion der Rotation für 1-, 2- und 4-Schicht-Graphen (B)

Der Graphenexfolierungsprozess ist empfindlich. Wenn die eingeführte Energie zum Exfolieren zu schwach ist, können Graphitschichten nicht exfoliert werden und es liegen meistens Graphitpartikel vor. Allerdings liefern starke Ultraschallbedingungen große Defekte in Form von unregelmäßigen Strukturen. Je nach der Defektdichte sind zum Teil Löcher auf den Schichten zu erkennen. Beispiele für Graphen mit einer großen Defektdichte sind in Abbildung 49 gezeigt.

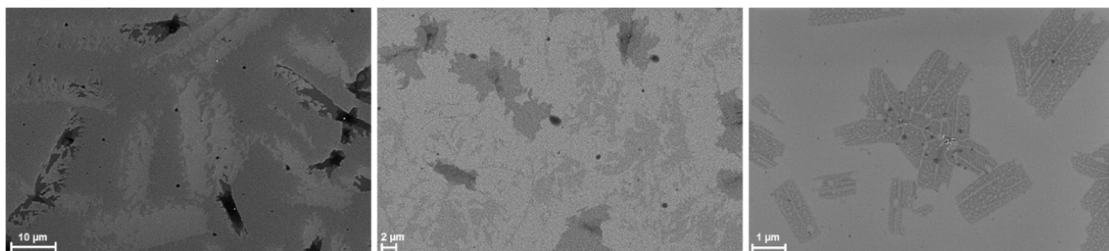


Abbildung 49 Graphenstruktur mit einer großen Defektdichte unter dem REM

Neben den Strukturen des hergestellten Graphens wurden die Verteilung und die Stapelreihenfolge untersucht. Wenn die Graphenschichten mit einer hohen spezifischen Oberfläche nicht gut voneinander getrennt sind, neigen sie dazu, irreversible Agglo-

merate oder sogar aufgrund des π - π - und Van-der-Waals-Wechselwirkungen Graphit wieder zu bilden. Nach einer guten Exfolierung tritt bei der Abscheidung der gut voneinander getrennten Graphenschichten auf dem Si-Wafer eine sogenannte „turbostratische“ Phase auf. Hierbei liegt die Stapelung nicht exakt übereinander. Die Stapel sind so gegeneinander verdreht, dass eine zufällige Stapelung der Atomlagen auftritt. Malard *et al.*¹⁴⁷ hat gefunden, dass der Zwischenschichtabstand für turbostratisches Graphen ($> 0,342$ nm) größer als der für kristallines Graphen (0,335 nm) ist. Der erhöhte Abstand kann die Rotation und die Translation der Graphenschichten ermöglichen. Eine schwächere interplanare Bindung wird daher gebildet. Mit/ohne Graphitpartikel/-Agglomerate unterscheiden sich zwei Verteilungsarten, die in Abbildung 50 dargestellt sind. Wenn lediglich Graphenbänder vorhanden sind, sind sie kreuz und quer homogen auf dem Wafer verteilt. Wenn mehr Graphenbänder vorliegen, ist die turbostratische Anordnung deutlich zu erkennen. In Anwesenheit von Graphitpartikeln/-Agglomeraten bildet sich eine blumen-ähnliche Struktur, wobei die Graphitpartikel im Zentrum liegen. Es wird hier eine Selbstorganisation der Graphenschichten beim Abscheidungsprozess vermutet. Durch Van-der-Waals-Kräfte ziehen die großen Partikel alle umliegenden dünnen Schichten an.

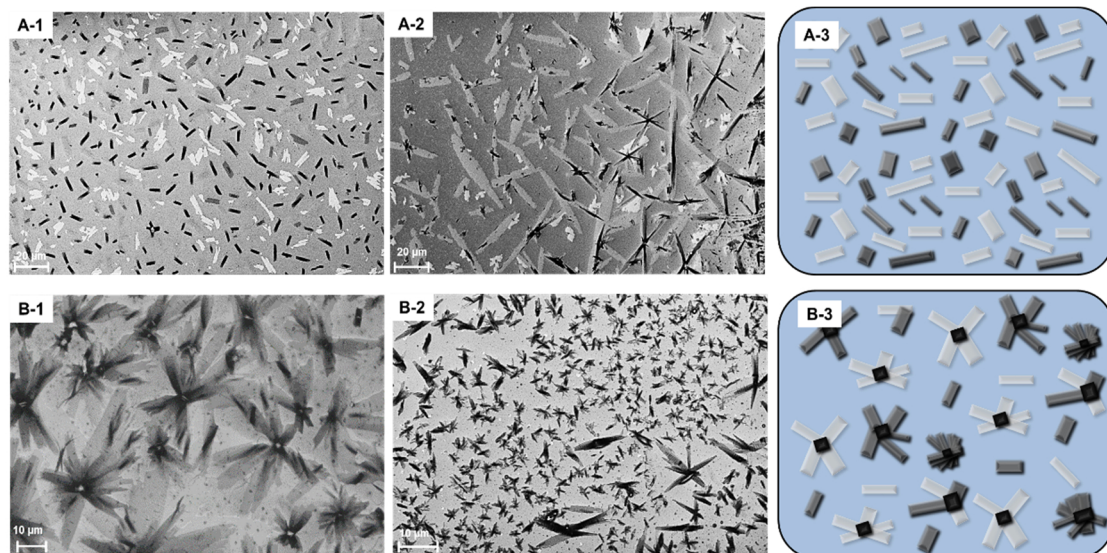


Abbildung 50 Verteilung der Graphenschichten mit vorgeschlagenen Modellen (A-3, B-3)

Wenn man die Stapelreihfolge der durch Exfolierung hergestellten Graphen-/Graphitkomponenten betrachtet, ist oft ein in Abbildung 51 dargestellter Schichtenaufbau zu erkennen. Die Schichtdicke ist hierbei durch Farbtöne kodiert. Je

dunkler die Farbe, desto dicker sind die Schichten. Es wurde beobachtet, dass sich die dünnsten Schichten unten befinden. Mit steigender Schichtdicke liegen sie weiter entfernt vom Substrat.



Abbildung 51 Schematische Darstellung der häufig vorkommenden Stapelreihfolge des abgeschiedenen Graphens

Wie in Abbildung 52 gezeigt, liegen die aufgerollten Bänder, falls vorhanden, zwischen dünnen Schichten und dicken Graphitagglomeraten.

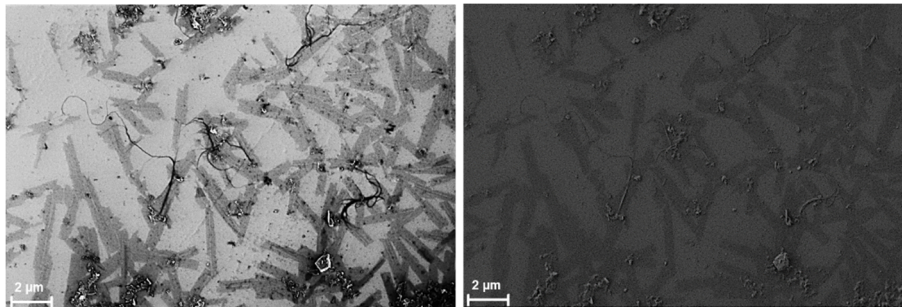


Abbildung 52 Beispiel der Stapelreihfolge unter dem REM (Inlens- und SE2-Detektor)

Der Grund für diese Stapelreihfolge könnte an der hohen Beweglichkeit der dünnen Schichten liegen. Beim Auftrag einer Graphendispersion auf einem Si-Wafer können die dünnsten Schichten mit einem geringen Gewicht sowohl gut verteilt werden, darüber hinaus spreiten sie gut. Sie diffundieren am schnellsten und binden zunächst an das Si-Wafer, dies ist kinetisch begünstigt. Solche Schichten werden daher auf dem Wafer physikalisch adsorbiert. Neben dem Physisorptionsprozess gibt es einen weiteren konkurrierenden Vorgang, dies ist die Abscheidung durch Schwerkraft. Die dickeren Schichten sedimentieren schneller als die dünneren. Die Länge des Abscheidungswegs ist vermutlich auch ein entscheidender Faktor. Wenn der Abscheidungsweg zu kurz ist, liegen große, schwere Graphitpartikel/-Agglomerate am unteren Bereich, dies wurde am Rand des Tropfens beobachtet. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 53. Im mittleren Bereich des Tropfens werden zuerst die dünnsten

Schichten auf dem Substrat adsorbiert. Obwohl die nachfolgenden dickeren Schichten eine höhere Affinität zur Oberfläche haben, wird der Austausch dünnerer gegen dickerer Schichten aufgrund schneller Verdunstung des Lösungsmittels verhindert. Bei der Abscheidung ziehen sich die dünnen und die dicken Schichten bis hin zu Graphitagglomeraten, die sich in der Nähe befinden, durch Van-der-Waals-Kräfte an.

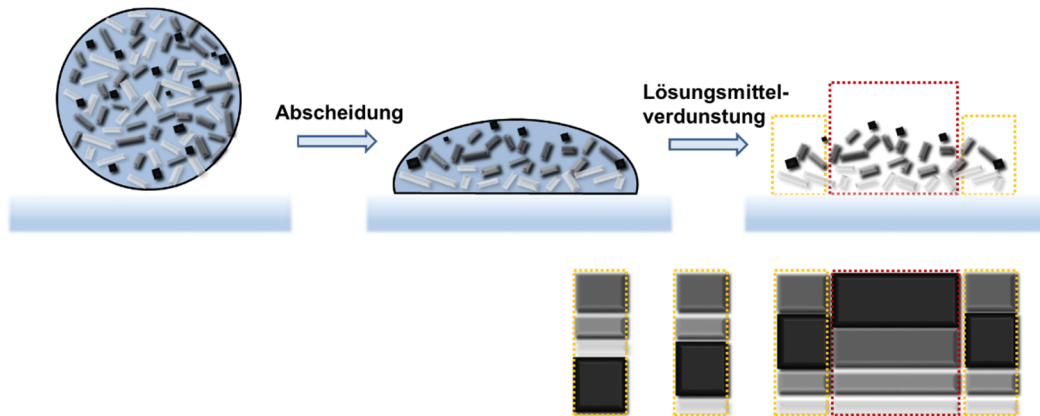


Abbildung 53 Schematische Darstellung des Abscheidungsprozesses der Graphenschichten mit möglichen Stapelreihfolgen

3.6 Fazit

Zur direkten Herstellung des Graphens in Flüssigkeiten wurde zunächst die Exfolierungstechnik und Graphit als Ausgangsmaterial diskutiert. Mittels Ultraschallbad konnte großflächiges Graphen aus Graphitpulver in mikrokristallinem Grad mit einer guten Qualität, guter Reproduzierbarkeit und im relativ großen Labormaßstab erfolgreich hergestellt werden. Die Charakterisierung der Strukturen erfolgte überwiegend mittels REM und AFM.

Unter Verwendung der Hansen-Löslichkeitsparameter konnte das Exfolierungsvermögen für Graphen in einer Flüssigkeit oder in einer Mischung der Flüssigkeiten im Voraus berechnet werden. Es wurde anschließend ein binäres Flüssigkeitssystem auf Basis von MEK und Wasser aufgebaut. Hochwertige, wenig lagige Graphenschichten wurden mit einem geringen Zusatz von Wasser hergestellt. Es konnte eine Konzentration bis zu 3,31 mg/ml erreicht werden.

Zum Schluss wurden verschiedene Morphologie bzw. die Strukturen, die Verteilung und die zu beobachtende Stapelreihenfolge des Graphens auf dem Si-Wafer zusammengefasst und diskutiert.

4 Exfolierung des funktionalisierten Graphens

4.1 Einleitung

Eine kovalente Funktionalisierung des Graphens bietet die Möglichkeit, dessen Eigenschaften zu manipulieren. Dies eröffnet Wege für weitere Modifizierungen oder eine Anpassung der Kompatibilität mit anderen Materialien, um z.B. Komposite herzustellen. Durch Einsatz von geeigneten funktionellen Gruppen kann die Graphenexfolierung erleichtert werden. Zusätzlich kann diese Funktionalisierung die Exfolierung in wässrigen Systemen ermöglichen. Allerdings stellt es eine große Herausforderung dar, Graphen mit einer vollständig konjugierten aromatischen Netzwerkstruktur zu funktionalisieren.

Die Graphenoxidation ist, einer der wichtigsten Synthesewege von Graphen, und wird in Kombination mit einer anschließenden Reduzierung als eine effiziente, kostengünstige Methode eingesetzt, welche sich auch für die Großproduktion eignet. Wie bereits in Kapitel 1.1.3.2 erwähnt, ist diese Methode mit starken Oxidationsbedingungen verbunden und führt deshalb zu zahlreichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- und Epoxidgruppen in den Schichtebenen, welche die Dispergierbarkeit in Wasser erheblich erhöhen können. Damit ist eine große Anzahl an Defekten in den Schichten des hergestellten reduzierten Graphenoxids eine unvermeidliche Konsequenz.

Vor diesem Hintergrund ist sinnvoll eine andere Methode zu wählen, um Graphit ohne eine vorherige Oxidation unter milden Reaktionsbedingungen zu funktionalisieren und anschließend mittels Ultraschall im wässrigen System zu exfolieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Graphen-Funktionalisierung auf Basis der Diels-Alder- und der Friedel-Crafts-Reaktion untersucht.

Die Diels-Alder-Reaktion erfolgt prinzipiell über eine [4+2]-Cycloaddition. Wie in dargestellt, reagieren die vier π -Elektronen eines konjugierten Diens mit den zwei π -Elektronen eines Dienophils, indem die π -Orbitale beider Moleküle überlappen. Zum Schluss entsteht ein Ring aus drei π -Elektronenpaaren, indem zwei neue

σ -Bindungen in 1,4-Position des Diens und eine π -Bindung gebildet werden.¹⁴⁸

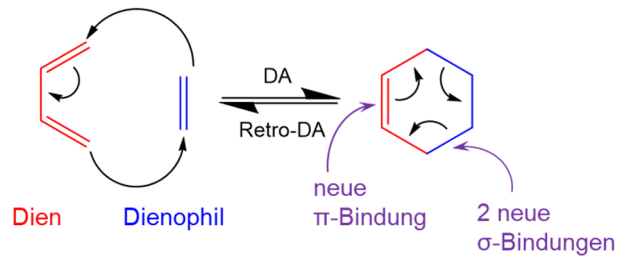


Abbildung 54 Schematische Darstellung des Diels-Alder-Mechanismus am Beispiel von 1,3-Butadien und Ethen¹⁴⁹

Bei der Friedel-Crafts-Reaktion handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution. Eine Acylierung an Aromaten kann unter Einwirkung einer Lewis-Säure wie z.B. Aluminiumchlorid mit Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydriden erfolgen.¹⁵⁰

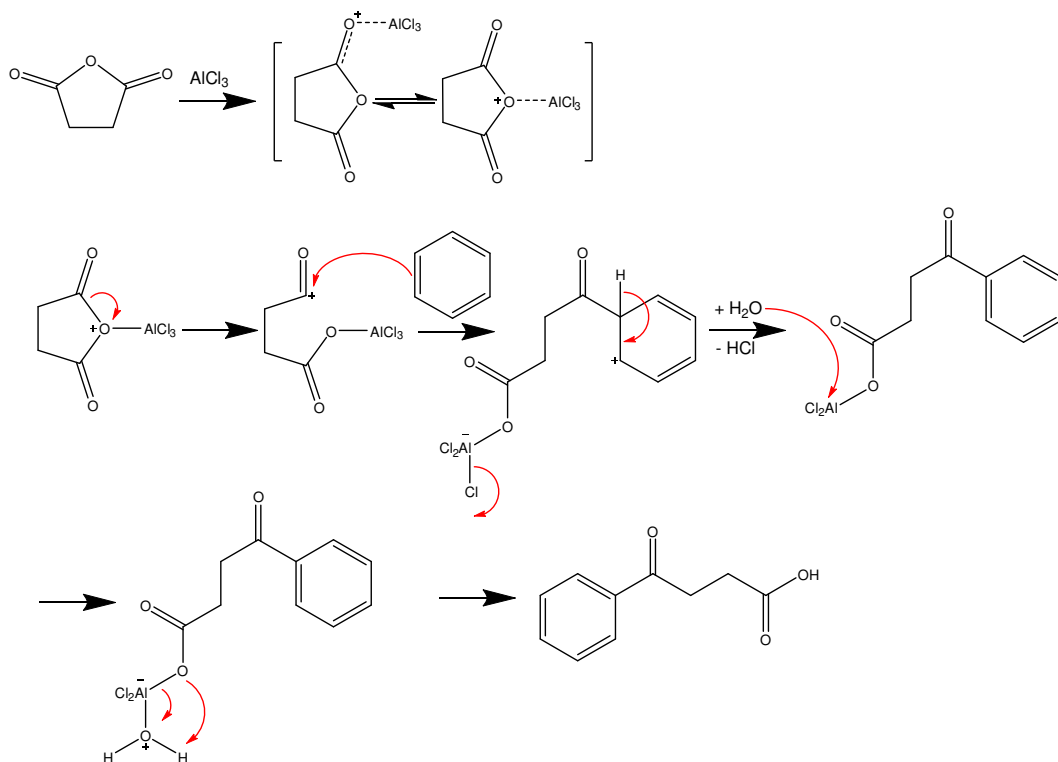


Abbildung 55 Schematische Darstellung des Mechanismus der Friedel-Crafts-Reaktion am Beispiel von Benzol und Bernsteinsäureanhydrid unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator

Der Mechanismus ist am Beispiel von Benzol und Bernsteinsäureanhydrid in Abbildung 55 dargestellt. Die Lewis-Säure wird an den Sauerstoff des Edukts koordiniert und dadurch wird der benachbarte Kohlenstoff weiter positiviert. Entsprechend wird ein Acyliumion gebildet und kann als elektrophiles Reagenz wirken. Diese kann dann

mit einem elektronenreichen Aromaten reagieren. Das erwünschte Produkt wird in einer wässrigen Aufarbeitung freigesetzt. In diesem Fall müssen die Lewis-Säuren in überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, da die entstehende Säure den Katalysator inaktiviert.

4.2 Diels-Alder-Reaktion

Sarkar *et al.*¹⁵¹ erlangte die Funktionalisierung des Graphens über die Diels-Alder-Reaktion. Es wurde berichtet, dass aufgrund der elektronischen Struktur von Graphen mit Nullbandlücke Graphen in der Diels-Alder-Reaktion entweder als Dien oder als Dienophil dienen kann. Abbildung 56 zeigt Beispielreaktionen des Graphens jeweils mit elektronenarmen Dienophilen wie Tetracyanoethylen und Maleinsäureanhydrid sowie elektronenreichen Dienen wie 2,3-Dimethoxy-1,3-butandien und 9-Methylantracen.

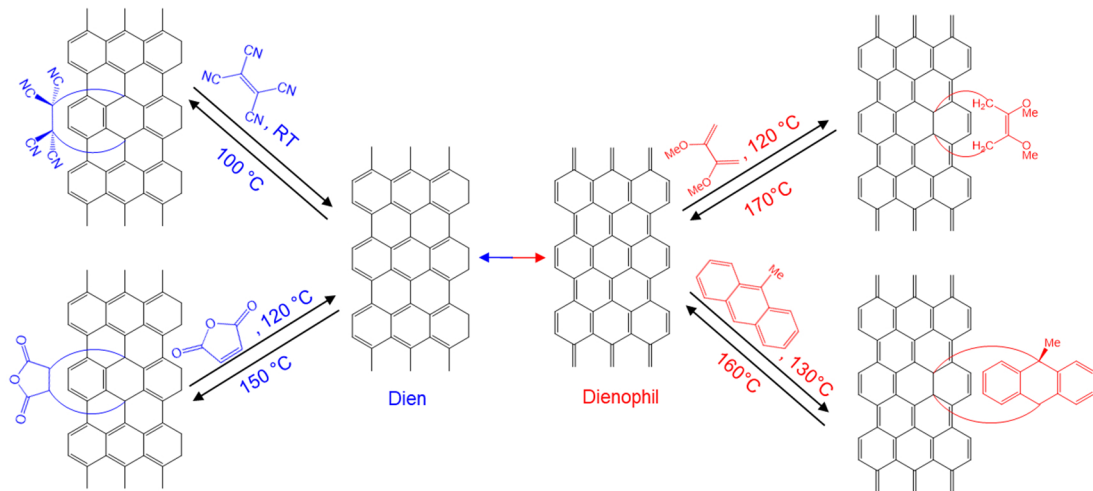


Abbildung 56 Schematische Darstellung des Graphens als Dien und als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen

Maleinsäureanhydrid (MA) ist ebenfalls eines der üblichen Bausteine für Polyester in Beschichtungssystemen. Inspiriert vom Erfolg von Sarkar *et al.* wurde die Funktionalisierung des Graphens mit Maleinsäure verfolgt und die Exfolierung untersucht. Diese Diels-Alder-Reaktion ist reversibel. Bei 120 °C reagiert das Graphen mit MA ab und das Produkt zerfällt wieder bei 150 °C.

Eine theoretische Vorhersage für die Reaktionsstellen des Graphens wurde von Cao *et al.*¹⁵² gegeben. Da Graphen chemisch stabil ist, ist es notwendig, eine große Energiebarriere zu überwinden. Es zeigte sich, dass die Funktionalisierung mit Maleinsäureanhydrid lediglich an den Armchair-Kanten stattfindet.

Graphit bildet in NMP eine kinetisch stabile Dispersion. Deswegen wurde im ersten Versuch dieses Lösungsmittel ausgewählt. Die Graphendispersion wurde mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid bei 120 °C für vier Stunden eingesetzt. Allerdings verdampft Maleinsäure nach dem Aufschmelzen und kristallisiert an der inneren Oberfläche des Wasserkühlers wieder, dies führt zu einer Trennung beider Edukte. Durch die so verringerte Kontaktfläche zwischen MA und Graphen wurde die Reaktivität stark herabgesetzt. Um die Funktionalisierung dennoch schnell zu testen, wurden die getrockneten Proben ins Wasser überführt. Aufgrund der polaren funktionellen Gruppen soll die Dispergierbarkeit durch die Funktionalisierung von Graphen verbessert werden. Allerdings wurde keine Farbänderung in der Dispersion beobachtet und die Probe schwamm auf der Oberfläche des Wassers genau wie das Graphitedukt. Die Raman-Spektren des Produktes stimmten mit denen des Graphitedukts überein. Ein Umsatz wurde nicht bestimmt.

Seo *et al.* stellten eine lösungsmittelfreie Methode vor, bei der via Diels-Alder-Reaktion das Graphit mit Maleinsäureanhydrid (MA) oder Maleimid (MI) in einer verschlossenen Röhre umgesetzt wird.¹⁵³ Dieser Arbeitsvorschrift folgend wurde im zweiten Versuch das Graphitpulver mit Maleinsäureanhydrid bei 160 °C statt in einer verschlossenen Röhre in einem verschlossenen 50 ml-Autoklaven für 24 Std. aufgeschmolzen. Mit variierenden Temperaturen und verschiedenen Mischungsverhältnissen gelang die Reaktion jedoch nicht, obwohl die Arbeit von Seo zeigte, dass die Funktionalisierung mit MA mit 2 Gew.-% Ausbeute durch TGA nachgewiesen wurde.

4.3 Friedel-Crafts-Reaktion

Quiles-Díaz *et al.*¹⁵⁴ erzielten eine Friedel-Crafts-Acylierung des durch CVD-Verfahren hergestellten monolagigen Graphens unter Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Im Vergleich zu Acylchloriden bietet die Verwendung von Carbonsäureanhydriden viele Vorteile wie wenig bis keine Nebenprodukte und eine hohe Ausbeute.

Auf Basis dieser Methode wurde die Friedel-Crafts-Acylierung am mittels CVD-Verfahren hergestellten Graphen durchgeführt. Es wurde eine Graphitdispersion hergestellt, die mittels Ultraschall zum Teil exfoliert wurde. Wie in Abbildung 57 dargestellt, wurden mehrere Reagenzien, die polare Carboxylgruppen enthalten, verwendet.

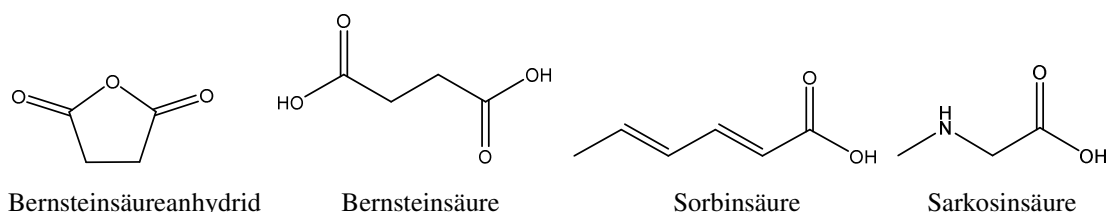


Abbildung 57 Reagenzien für Friedel-Crafts-Funktionalisierung

Als Referenz wurde ein Versuch unter den gleichen Bedingungen ausschließlich in Anwesenheit von Aluminiumchlorid durchgeführt, um die durch mechanische Kräfte in das Gitter von Graphen eingeführten Defekte zu beseitigen.

Mittels Elementaranalyse wurden der C-, H- und N-Gehalt bestimmt, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Davon weist die Probe *FC2* mit Bernsteinsäure als Reagenz den geringsten Kohlenstoffanteil und den höchsten Sauerstoffanteil auf, was dem höchsten Funktionalisierungsgrad entspricht. Es war zu beobachten, dass die Probe *FC2* im Gegensatz zu den anderen Proben sehr hart und klebrig war. Es ist möglich, dass beide Säuregruppen der bifunktionellen Bernsteinsäure reagiert haben und sich auf diese Weise ein Netzwerk gebildet haben könnte.

Nr.	Reagenzien	C-Gehalt (%)	H-Gehalt (%)	N-Gehalt (%)
<i>FC0</i>	-	98,02	0,78	0
<i>FC1</i>	Bernsteinsäureanhydrid	86,00	1,39	1,33
<i>FC2</i>	Bernsteinsäure	46,00	4,41	4,30
<i>FC3</i>	Sorbinsäure	85,06	1,56	1,27
<i>FC4</i>	Sarkosinsäure	82,32	1,98	2,12

Tabelle 5 Elementaranalyse von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Stickstoff-Gehalt für das hergestellte funktionalisierte Graphen

Die zweitbesten Werte für die Funktionalisierung wies die Probe *FC4* mit Sarkosinsäure als Reagenz auf. Auffallend ist, dass in allen Proben ein Stickstoffanteil nachzuweisen ist, obwohl im Fall der Proben *FC1-3* kein Stickstoff in den Edukten enthalten war. Dies ist vermutlich auf Spuren von NMP zurückzuführen, die nicht abgetrennt werden konnte. Dieser Stickstoffanteil fiel bei der Probe *FC2* am größten aus. Es kann angenommen werden, dass durch das aufgebaute Netzwerk mehrere NMP-Moleküle eingeschlossen werden konnten.

Nach der Funktionalisierung ließen sich alle Proben leicht in Wasser suspendieren. Als Beispiel zeigt Abbildung 58 Dispersionen von unbehandeltem Graphitpulver und der Probe *FC4*. Zum schnellen Testen wurden die Proben in Wasser gegeben und die Farbänderung unter Rühren betrachtet. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie und der hydrophilen Eigenschaft von Wasser lag das unbehandelte Graphitpulver an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft vor und war nicht dispergierbar. In Anwesenheit von polaren funktionellen Gruppen wurde die Dispergierbarkeit von Graphit/Graphen in Wasser deutlich verbessert, was durch eine dunklere Farbe der Dispersion nachzuweisen ist.

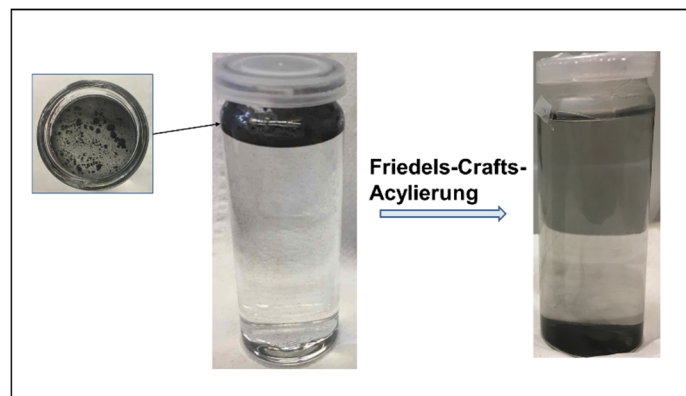


Abbildung 58 Beispiele des Tests für die Dispergierbarkeit in Wasser vor und nach der Friedels-Crafts-Acylierung

Mit Hilfe von REM sowie integrierter energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) wurde die Morphologie der pulverförmigen Proben und die entsprechende ortsspezifische Elementaranalyse untersucht (siehe Abbildung 59).

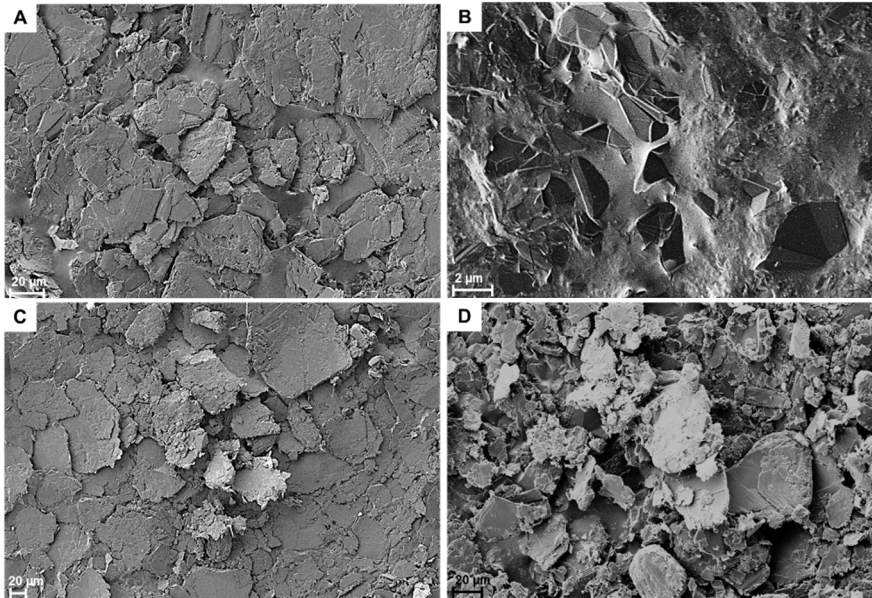


Abbildung 59 REM-Aufnahme von *FC1* (A), *FC2* (B), *FC3* (C) und *FC4* (D)

Während die Proben *FC1*, *FC3* und *FC4* schichtenförmig sind, ist bei der Probe *FC2* erkennbar, dass einige starre Graphenschichten in der Klebmasse eingebettet wurden, was die vorherige Hypothese des Netzwerks unterstützt. Eine schematische Darstellung zu dieser Hypothese ist in Abbildung 60 dargestellt. Auf jeder Graphenschicht gibt es mehrere Reaktionsstellen, die mit Bernsteinsäure reagieren können. Aufgrund der Bifunktionalität dient Bernsteinsäure hierbei als Vernetzer und führt zu einer Verknüpfung der Graphenschichten untereinander. Hat diese Vernetzung unterhalb der Schichten stattgefunden, kann davon ausgegangen werden, dass in dieser Probe kein Graphen durch weitere Ultraschallbehandlung im wässrigen System exfoliert werden kann.

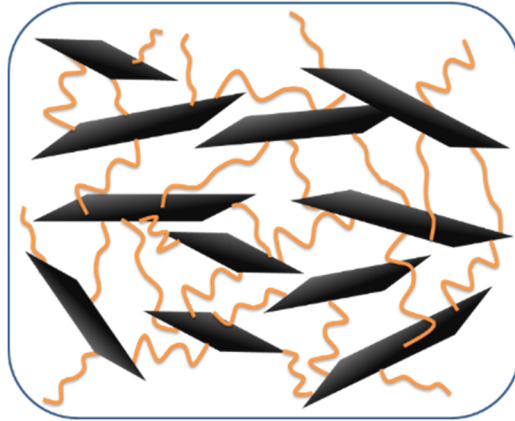
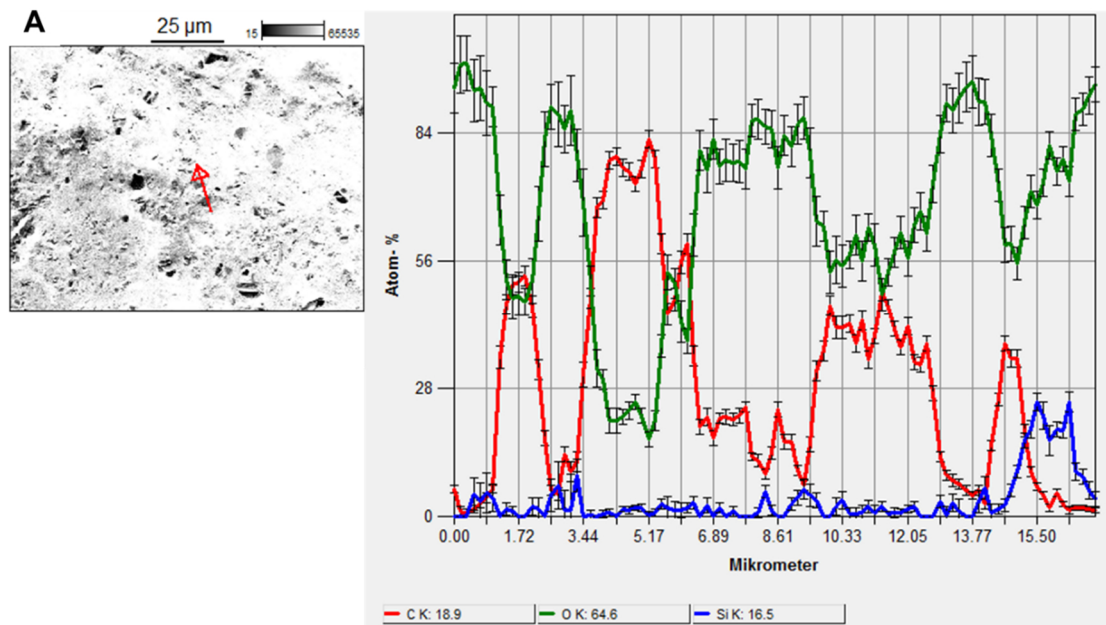


Abbildung 60 Schematische Darstellung der Hypothese bei *FC2*

Abbildung 61 fasst die EDX-Ergebnisse anhand von Linienscans am Beispiel von den Proben *FC2* und *FC4* zusammen. Für die Probe *FC2* wurde ein erhöhter Sauerstoffanteil detektiert, der vermutlich sowohl durch Bernsteinsäure, als auch durch die Spuren von NMP und durch Feuchtigkeit aus der Umgebung verursacht wird. Auf den Schichtebenen verringert sich der Sauerstoffanteil auf 10 – 20 Atom-%. Im Vergleich dazu zeigte die Probe *FC4* einen niedrigeren Funktionalisierungsgrad mit einem Sauerstoffanteil im Bereich von 10 – 30 Atom-%.



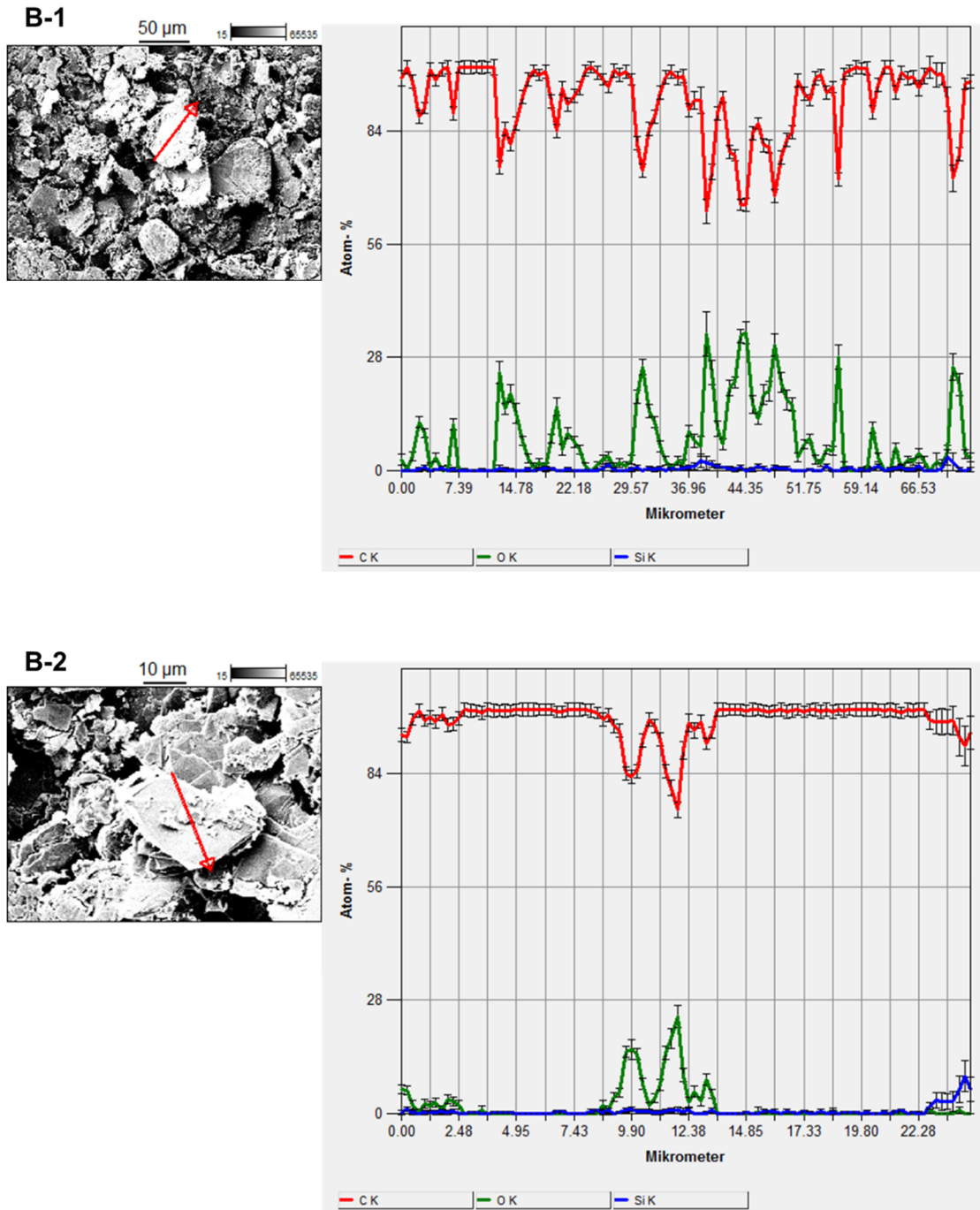


Abbildung 61 EDX-Messungen von FC2 (A) und FC4 (B-1, B-2)

Es ist ersichtlich, dass sich deutlich mehr Sauerstoff an den Kanten als in den Schichtebenen befindet. Allerdings ist zum Teil auch in den Schichtebenen Sauerstoff vorhanden. Es ist denkbar, dass die Substitution an bestehenden Defektenstellen innerhalb der Schichten stattfindet.

Die Raman-Spektroskopie basiert auf den Wechselwirkungen der Moleküle in der Probe mit dem eingestrahlt Licht, welches üblicherweise aus einem Laser stammt. Aufgrund der Molekülrotationen und -schwingungen wird ein Teil des auffallenden Lichts gestreut. Diese Raman-Streuung wird mit charakteristischen Frequenzdifferenzen zum gestreuten Licht detektiert. Mittels dieser Methode können Informationen über eine kovalente Funktionalisierung des Graphens erhalten werden. Die drei wichtigsten Peaks sind der D-, G- und der 2D-Peak, diese entstehen aufgrund der Schwingungen in der Schichtebene. Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm befindet sich der D-Peak um ca. 1350 cm^{-1} und dient als Nachweis für die Defektdichte, die durch sp^3 -Hybridisierung, durch kovalente Funktionalisierung oder physikalische Schäden aktiviert wird. Typischerweise liegt der G-Peak bei ca. 1580 cm^{-1} und ist ein charakteristischer Peak für ein sp^2 -gebundenes Kohlenstoffsystem. Aus der Linienform des 2D-Peaks um ca. 2700 cm^{-1} könnten zusätzlich die Anzahl an Graphenschichten ermittelt werden. Einlagiges Graphen zeichnet sich durch einen einzelnen, scharfen 2D-Peak aus, der etwa viermal intensiver ist als der G-Peak. Mit ansteigender Schichtenanzahl wird der 2D-Peak mit mehreren integrierten Peaks breiter.^{155 156} Allerdings neigen die Graphenschichten im festen Zustand zur Aggregation und zum Übereinanderstapeln. Einzelne Graphenschichten können durch Röntgenstrahlung nicht einfach beobachtet werden.

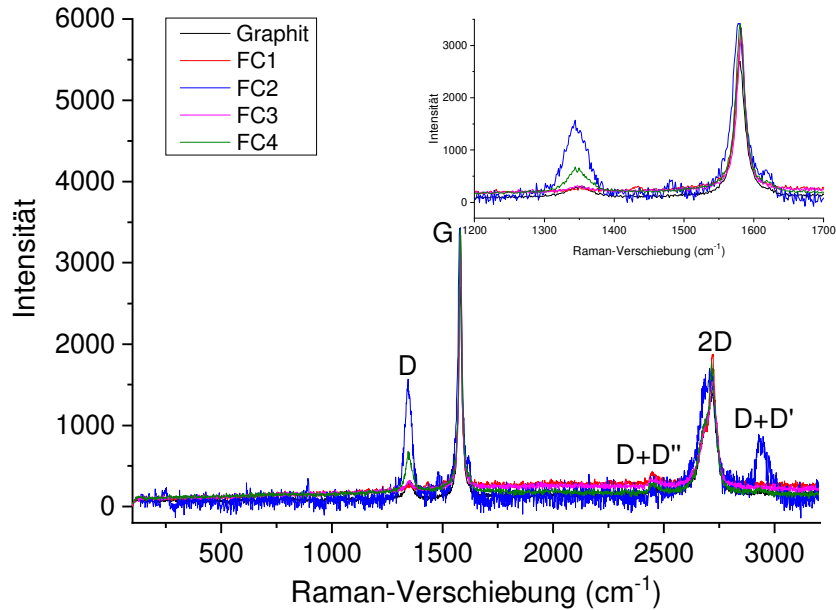


Abbildung 62 Vergleich der Raman-Spektren von *FC1-4* und der Blindprobe

In diesen Spektren sind die Raman-Intensitäten auf das Maximum des G-Peaks normiert und die Spektren versetzt zueinander dargestellt. Der Funktionalisierungsgrad kann durch das I_D/I_G -Intensitätsverhältnis (I_D/I_G) bestimmt werden (siehe Abbildung 62).

Ein Blindexperiment ausschließlich mit $AlCl_3$ als Katalysator zeigte ein I_D/I_G -Verhältnis von 0,10. Nach der Funktionalisierung zeichneten sich die Proben bei *FC2* und *FC4* jeweils mit einer Zunahme des I_D/I_G -Verhältnisses auf 0,45 und 0,20 aus, was mit den Ergebnissen der Elementaranalyse übereinstimmt. Dies bestätigt, dass die durch das I_D/I_G -Verhältnis ermittelten Defekte lediglich durch kovalente Funktionalisierung verursacht wurden. Obwohl diese Defektdichte viel geringer ist als der typische Wert bei der Graphitoxidation, verfügen die Proben bereits über eine gute Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen.

Die XRD-Messungen der Proben *FC1*, *FC2* und *FC4* sind in Abbildung 63 dargestellt. Da *FC2* sehr hygroskopisch ist, konnte diese Probe nicht vermessen werden. Der charakteristische Peak des Graphits befindet sich üblicherweise bei $2\theta = 26,7^\circ$. Nach der Funktionalisierung wurde dieser charakteristische Peak leicht nach links verschoben. Dies bedeutet, dass die Abstände zwischen den Graphitschichten vergrößert

wurden. Die Probe *FC4* weist die größte Verschiebung auf und besitzt somit die größten Abstände.

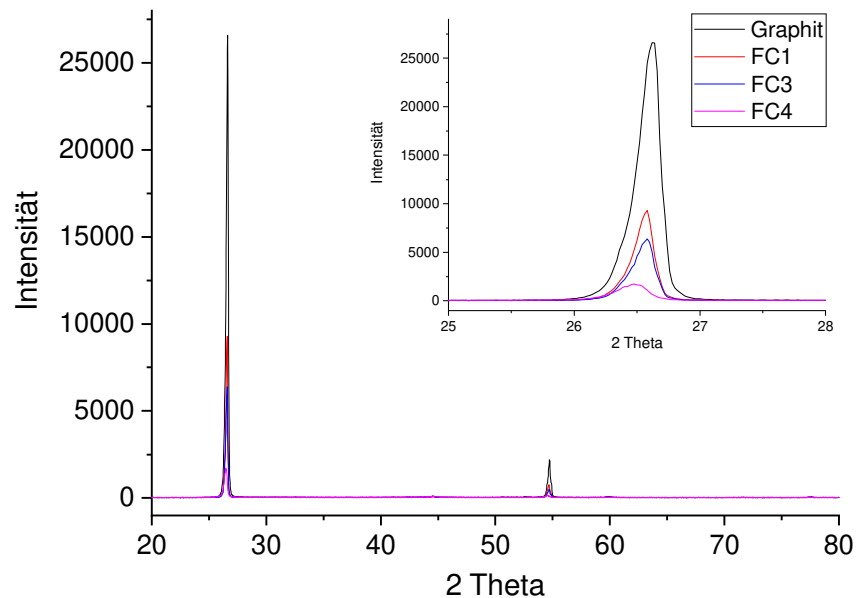


Abbildung 63 XRD-Messungen von Graphit und funktionalisiertem Graphit (*FC1*, 3 und 4)

Die Funktionalisierung ermöglicht es, einzelne Lagen von Graphen abzulösen und in wässrigen Systemen zu stabilisieren. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Wasser neigen die Graphenschichten bei der Abscheidung auf Si-Wafern zur Agglomeration. Wie in Abbildung 64 dargestellt, bildeten die wässrigen Graphendispersio- nen zusätzliche Kristalle, die die Untersuchung der Morphologie des Graphens stark beeinträchtigen.

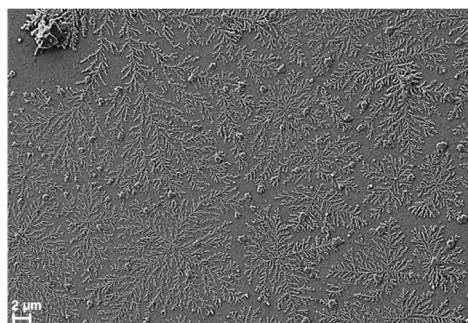


Abbildung 64 Beispiel von exfoliertem *FC4* in Wasser unter dem REM

Aufgrund dessen wurden die funktionalisierten Proben mittels Ultraschall in Ethanol exfoliert und unter dem REM charakterisiert. Im Gegensatz zu Wasser verfügt Ethanol über eine niedrige Oberflächenspannung und eine große Verdunstungsrate. Die

Ergebnisse sind in Abbildung 65 gezeigt. Obwohl bei der Trocknung des Lösungsmittels ein Teil der Kristalle gebildet wurden, ist die Graphenstruktur bei den Proben *FC1*, *FC3* und *FC4* erkennbar. Bei der Probe *FC2* kam es bei der Abscheidung zur Verfilmung. Es wurde kein Graphen, sondern lediglich einige Spalten in diesem Film gefunden.

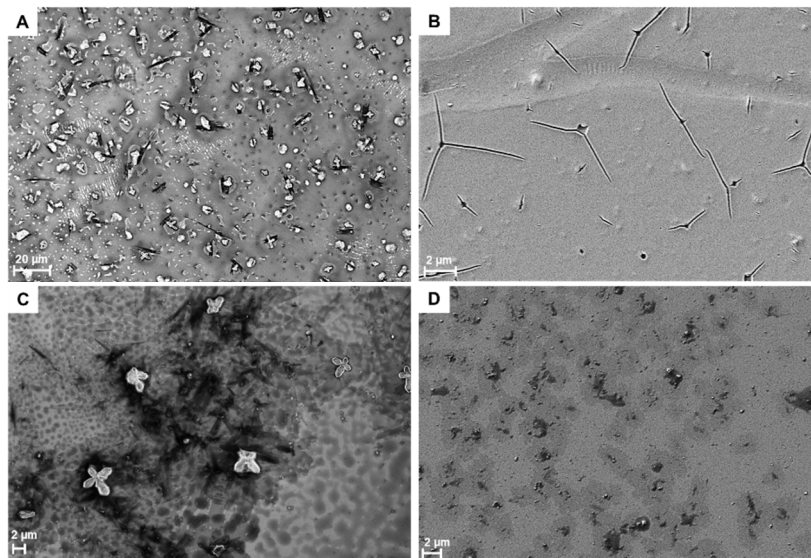


Abbildung 65 REM-Aufnahmen der Exfoliation aus funktionalisiertem Graphit von *FC1* (A), *FC2* (B), *FC3* (C), *FC4* (D)

4.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die kovalente Funktionalisierung des Graphens über zwei Mechanismen verfolgt. Zum einen die Additionsreaktionen an die π -Bindungen der Schichtebene und die Substitution an den Kanten. Beide Fälle stellten eine große Herausforderung dar. Einerseits sind die Grundflächen eher unreaktiv. Andererseits ist das Verhältnis von Kanten- zu Grundflächenpositionen sehr gering.

Im ersten Abschnitt wurde die Funktionalisierung des Graphits über die Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäure sowohl in NMP als auch durch das Schmelzverfahren getestet. Angesichts der Dispergierbarkeit in Wasser und der Raman-Spektren wurde kein Produkt erhalten. Da dieser Syntheseweg in einigen Arbeiten schon berichtet wurde, stellt dies zumindest die Reproduzierbarkeit der Methode in Frage.

Obwohl das Verhältnis von Kanten- zu Grundflächenpositionen sehr gering ist, ge-

langen im zweiten Abschnitt die Synthesen über die Friedel-Crafts-Alkylierung. Es wurden verschiedene Carboxylgruppen enthaltende Substanzen, insbesondere Bernsteinsäure und Sarkosinsäure getestet. Interessanterweise wurde beim Ansatz mit Bernsteinsäure ein vernetztes System mit einem hohen Funktionalisierungsgrad gebildet. Obwohl kein Graphen aus diesem Ansatz isoliert werden konnte, zeichnete sich die Probe durch besondere Härte und Klebrigkeit aus. Zukünftig könnte sie gegebenenfalls im Anwendungsbereich der Graphen-verstärkten technischen Werkstoffe eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung des Exfolierungsvermögens zeigte der Ansatz mit Sarkosinsäure die besten Ergebnisse.

5 Exfolierung des Graphens durch Lithium-Interkalation

5.1 Einleitung

Das Top-down-Verfahren stellt neben der direkten Exfolierung in Flüssigkeiten und der Reduzierung des Graphitoxids eine weitere Syntheseroute über die Bildung der Graphitinterkalationsverbindungen (GIC, engl. *Graphite intercalation compounds*) dar.

Ausgehend von Graphit gibt es zwei unterschiedliche Graphitstrukturen bzw. Stapelreihenfolgen der einzelnen Graphenschichten (siehe Abbildung 66). Je nach Stapelreihenfolge stehen unterschiedliche Kristallsysteme zur Verfügung. Die hexagonale Stapelreihenfolge mit einer Schichtanordnung *ABAB* ist am stabilsten und kommt am häufigsten vor. Bei einer Schichtanordnung *ABCABC* handelt es sich um eine rhomboedrische Kristallstruktur, die thermodynamisch instabiler ist. In beiden Fällen beträgt der Stapelabstand zwischen den Schichten 0,3354 nm. Für eine Graphitinterkalation ist die hexagonale Stapelreihenfolge bevorzugt.

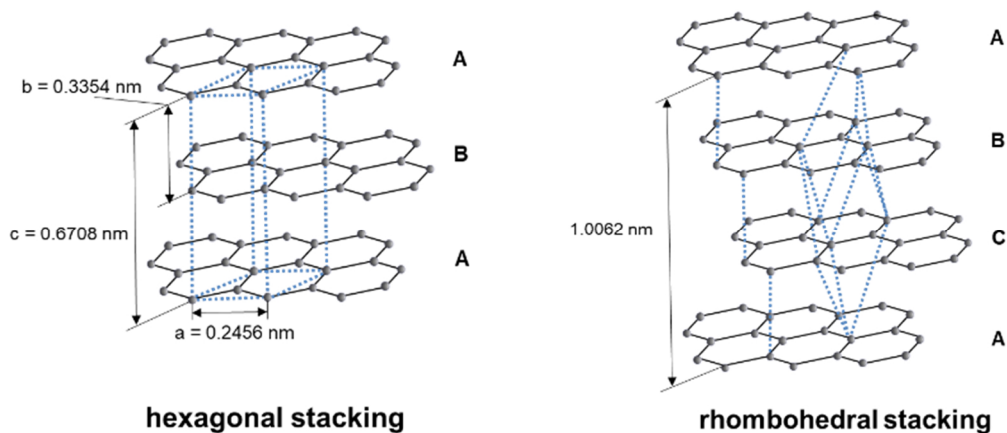


Abbildung 66 Darstellung der Stapelreihenfolgen des Graphits¹⁵⁷

Wie in Kapitel 1.1.3.2 vorgestellt, gibt es eine große Anzahl von Reagenzien, die für die Interkalierung in die Graphitschichten genutzt werden können. Sie werden in anionische Interkalanten als Elektronenakzeptor und kationische Interkalanten als Elektronendonoren klassifiziert. Die am meisten untersuchten kationischen Interkalanten sind die Alkalimetallverbindungen.¹⁵⁸ Da ein Ladungstransfer zwischen den Graphitebenen und den Interkalanten stattfindet, weisen GICs in der Regel hohe elektrische

Leitfähigkeiten auf. Von besonderem Interesse ist die Interkalation mit Lithium. Mit seiner kleinen Atomgröße stellt Lithium geringe sterische Ansprüche und besitzt große Mobilität im Festkörper. Durch Li-Interkalation ist es möglich, die elektrischen, magnetischen und eventuell auch strukturellen Eigenschaften des Materials zu manipulieren.

Wenn Interkalanten regelmäßig jede Graphitschicht besetzen, wird die Interkalationsverbindung als „stage 1“ bezeichnet (siehe Abbildung 67). Bei „stage 2“ wechseln sich zwei Graphitschichten mit einer interkalierten Schicht ab. Zwischen den beiden Graphitschichten befindet sich kein Interkalant.

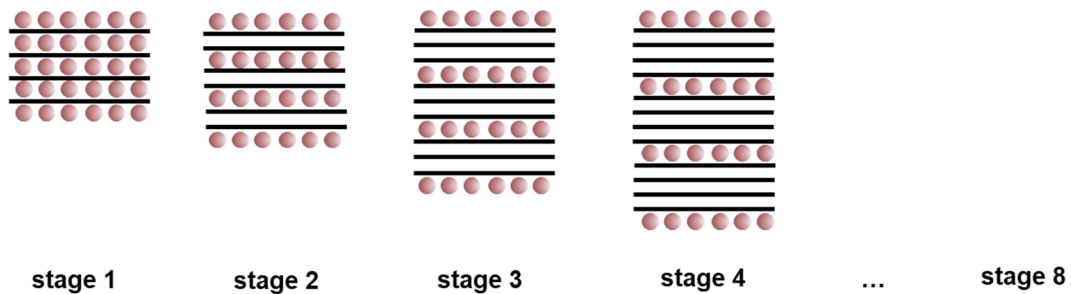


Abbildung 67 Schematische Darstellung der Interkalationsverbindungen mit verschiedenen „stages“
 Idealerweise bildet sich die Li-GIC mit einer „stage 1“ in Form von LiC_6 . Wie in Abbildung 68 gezeigt, wird eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Struktur aufgebaut. Der Abstand zwischen zwei Lithium-Atomen beträgt $\sqrt{3}$. Mit Hilfe des Hochdrucksynthese-Verfahrens kann eine hochdichte Li-GIC in Form von bis zu LiC_2 gebildet werden, deren Dichte um 10% höher als die von metallischem Lithium ist.

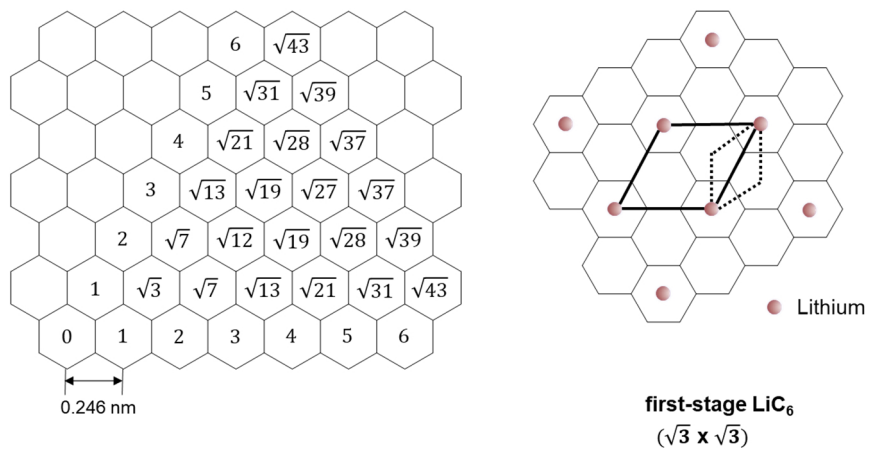


Abbildung 68 GIC-Struktur auf den Ebenen am Beispiel von einstufigem LiC_6 ¹⁵⁹

Für die Herstellung von KC_8 wird ein Schmelzverfahren verwendet, bei dem geschmolzenes Kalium mit Graphitpulver gemischt wird.¹⁶⁰ In dieser Arbeit wurde zunächst auch die Lithium-Interkalation mit Hilfe des Schmelzverfahrens untersucht. Die hergestellte GIC wurde anschließend in Wasser oder Ethanol gegeben und die Expandierung und Exfolierung der Graphitschichten mittels Ultraschallbehandlung durchgeführt.

5.2 Interkalation mit Lithium

Um Lithium vollständig aufzuschmelzen und in den Graphitschichten zu interkalieren, wurde das Graphitpulver C3 (-200 mesh) mit Lithium im Überschuss versetzt und unter Argon-Atmosphäre im Sandbad zu LiC_6 aufgeschmolzen. Das hergestellte Interkalationskomposit wurde als Li_xC_y bezeichnet.

Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 69 gezeigt.

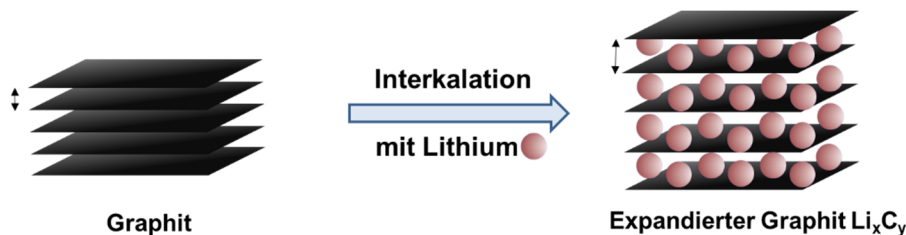


Abbildung 69 Schematische Darstellung der Herstellung des Lithium-interkalierten Graphits

Die im REM eingebaute EDX wurde eingesetzt, um die chemischen Elementen zu analysieren. Prinzipiell wird bei dieser Methode der Übergang der durch den Elektronenstrahl angeregten Elektronen aus einer inneren Schale in ein höheres Energieniveau ausgenutzt. Beim Rückfall wird die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung detektiert. Da die $2s$ -Elektronen von Lithium nur mit geringer Wahrscheinlichkeit in ein $1s$ -Loch in der K-Schale wechseln dürfen, ist die Intensität des Charakterisierungspeaks von Lithium in EDX-Spektren zu schwach. Deshalb konnte der Interkalationsanteil von Lithium nicht bestimmt werden.

Obwohl der Interkalationsgrad nicht durch EDX direkt bestimmt werden konnte, wurde ein schneller qualitativer Test durch Mischen der Probe mit Wasser durchgeführt. Die am Anfang der Reaktion eingesetzten großen Stücke von Lithium waren

zum Schluss im Graphitpulver nicht mehr sichtbar. Die pulverförmige Probe konnte an der Luft/Wasser-Grenzfläche aufschwimmen. Eine exotherme Reaktion fand statt und ein Gas (Wasserstoff) wurde freigesetzt. Diese Beobachtung ist typisch für die Reaktion von Lithium mit Wasser und deshalb ist das Indiz für eine erfolgreiche Lithium-Interkalation.

Da Lithium sehr reaktiv ist, konnte bei der Raman-Messung das interkalierte Lithium mit Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsluft reagieren. Deshalb wurde die gepresste Messprobe zum Teil wieder selbst aufgebrochen. Wenn man die Raman-Spektren betrachtet, weist die GIC höhere Intensitäten des G- und des 2D-Peaks mit einem geringeren I_D/I_G -Verhältnis auf (siehe Abbildung 70). Sind die Intensitäten der beiden Proben auf das Maximum des G-Peaks normiert, ist der D-Peak nicht mehr zu sehen. Wie bereits im Kapitel 4.3 erklärt, ist der D-Peak ein Maß für die Defektdichte. Diese Schwächung und Verbreiterung des D-Peaks ist auf die durch Lithium-Interkalation erhöhte Ordnung des Graphits zurückzuführen. Die Defekte wurden durch das Einfügen von Lithium quasi abgeglichen. Die Defektdichte wurde somit verringert. Zusätzlich trat ein kleiner scharfer Peak um $2328,1 \text{ cm}^{-1}$ auf, der auf das interkalierte Lithium sowie gegebenenfalls entstehende Lithiumderivate zurückzuführen ist.

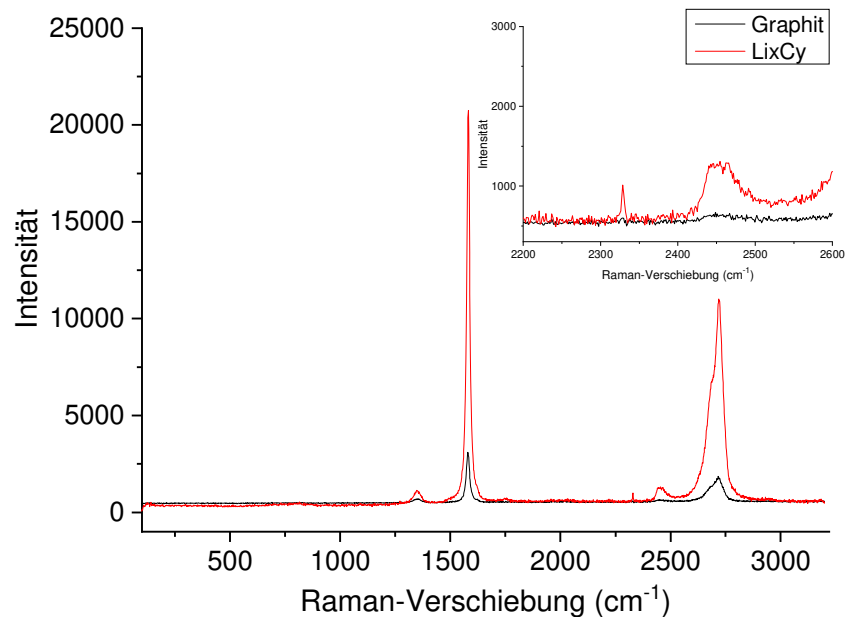


Abbildung 70 Raman-Spektrum von Graphit und Li_xC_y

5.3 Expandierung und Exfolierung

Im nächsten Schritt wurden die hergestellten Graphitinterkalationsverbindungen mit Wasser oder Ethanol versetzt und gleich unter Einwirkung von Ultraschall exfoliert. Da Lithium sehr reaktiv und auch sehr klein ist, war es das Ziel, die Graphenexfolierung zu erleichtern, indem eine Expandierung der Graphitschichten induziert wird. Diese Expandierung beruht speziell auf dem Entweichen von Wasserstoff aufgrund der exothermen Reaktion mit Wasser oder OH-haltigen Substanzen wie Alkoholen. Der Prozess ist in Abbildung 71 beschrieben. Während in Anwesenheit von Wasser Lithiumhydroxid entstand, wurde in Ethanol Lithiummethanolat gebildet.

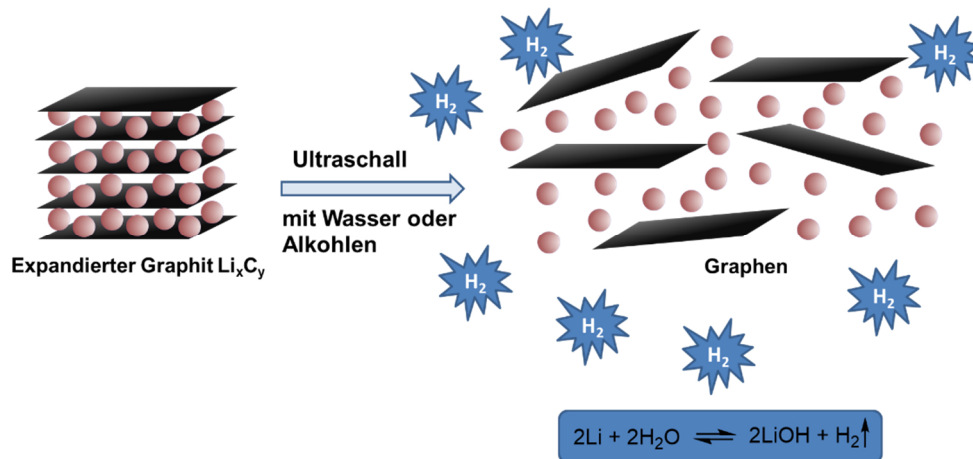


Abbildung 71 Darstellung der Exfolierung des Lithium-interkalierten Graphits durch Reaktion mit Wasser oder Ethanol und anschließende Ultraschallbehandlung

Im Vergleich zu unbehandeltem Graphit zeigt die expandierte GIC eine graue Farbe, da nach der Trocknung aus Wasser oder Ethanol weiße Kristalle (LiOH bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$) gebildet wurden (siehe Abbildung 72).



Abbildung 72 Vergleich des Graphitpulvers vor (links) und nach Lithium-Interkalation-Expandierung (rechts)

Um den Expandierungseffekt zu visualisieren, wurden die durch Reaktion mit Wasser expandierten Li-GICs mit unbehandeltem Graphitpulver unter dem REM untersucht. In Abbildung 73 sind die unbehandelten Graphitschichten zu erkennen.

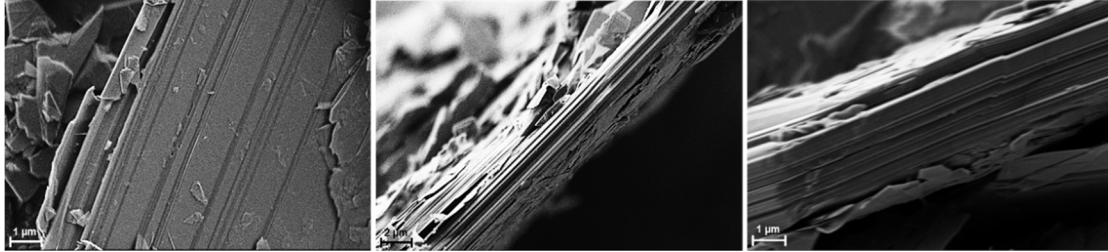


Abbildung 73 REM-Aufnahme von Graphitschichten als Rohstoffe

Im Vergleich dazu stellt Abbildung 74 die expandierte Kristallstruktur des Graphits dar, wobei an einigen Stellen eine Abstandvergrößerung auftrat. An den Kanten der Schichten befanden sich seitlich teilweise kugelförmige Kristalle mit einer Größe im Nanometerbereich.

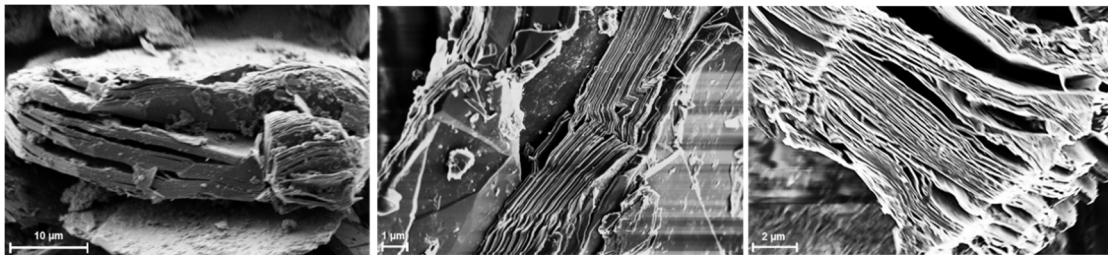


Abbildung 74 REM-Aufnahme von expandierten Graphitschichten aus interkalierten Graphit

Weiterhin waren auch viele Kristalle mit verschiedenen Größen im Mikrometerbereich auf den Graphitschichten zu beobachten, diese sind vermutlich als weiße LiOH-Kristalle einzuordnen (siehe Abbildung 75).

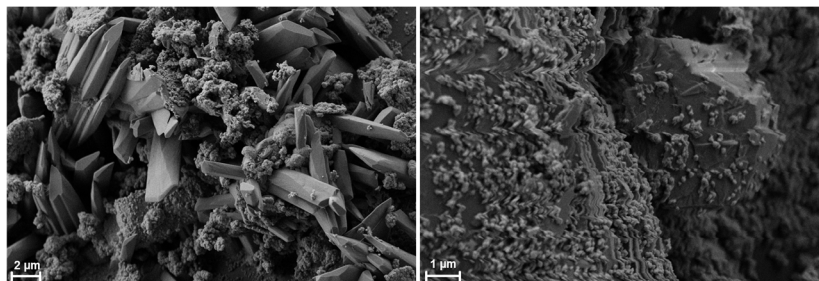


Abbildung 75 REM-Aufnahme von entstehenden Kristallen des Li-interkalierten Graphits durch Reaktion mit Wasser

Während der detaillierten Untersuchungen zur direkten Exfoliation in Flüssigkeiten lieferte das MEK/Wasser-Gemisch mit einem Massenverhältnis von 99,3/0,7 die besten Ergebnisse. Wasser selbst ist hingegen aufgrund der hohen Oberflächenenergie und des hydrophoben Effekts nicht für die Graphenexfoliation geeignet. Deswegen wurden die expandierten Graphitpulver anschließend entweder in Ethanol oder nach der Trocknung in diesem MEK/Wasser-Gemisch unter gleichen Ultraschallbedingungen exfoliiert.

Wie in Abbildung 76 dargestellt, wurde eine große Menge dünner Graphenschichten bei beiden Ansätzen gefunden. Allerdings verfügen sie über unterschiedliche Morphologien und eine geringe Reproduzierbarkeit bezüglich der Strukturkontrolle.

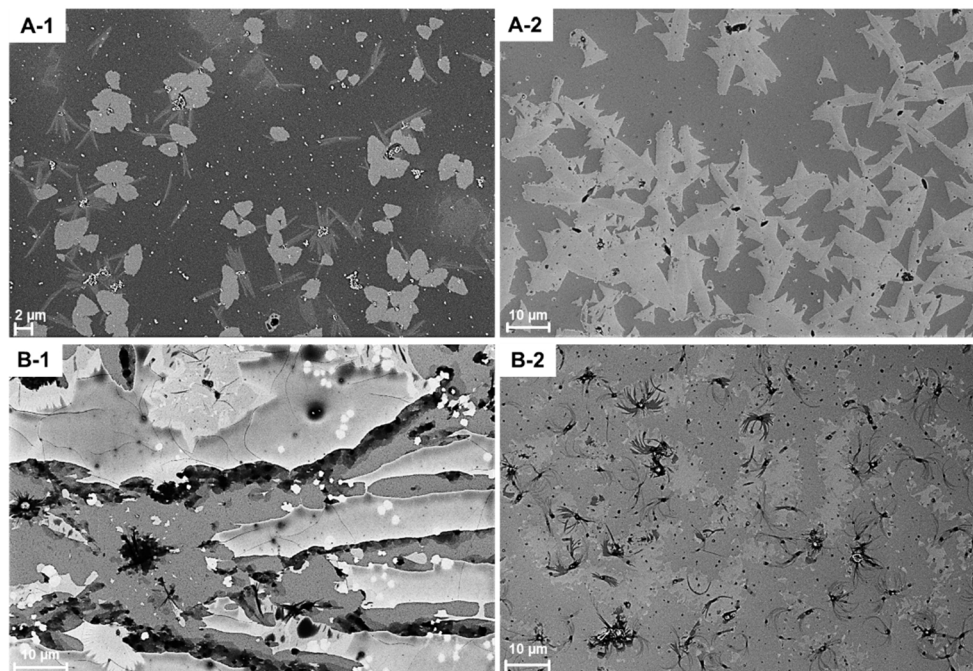


Abbildung 76 REM-Aufnahme von exfoliierten Li-GICs in Ethanol (A-1, A-2 aus zwei reproduzierten Proben) und einem MEK/Wasser-Gemisch mit einem Massenverhältnis von 99,3/0,7 (B-1, B-2 aus zwei reproduzierten Proben)

Interessanterweise weisen die Proben im Versuch mit Ethanol neben dünnen Graphenschichten zahlreiche verschiedene Kristallstrukturen in regelmäßigen Formen auf den Si-Wafern auf. Wie Abbildung 77 zeigt, bilden sich die Kristalle beispielsweise in einer Eisblumen-, Sandrosen- und Salatblatt-ähnlichen Form, die meistens schichtweise zusammen angewachsen sind. Dafür könnten exfoliiertes Graphen oder Gra-

phitnanopartikel verantwortlich sein, da vor dem Exfolierungsprozess die entstehenden Kristalle keine solche regelmäßige Größe und Struktur aufwiesen. Vermutlich dienen sie als Nukleierungsmittel und führen zu einem Kristallwachstum auf ihren Oberflächen. Allerdings erlangten die Ansätze nicht immer die gleiche Kristallstruktur. Eine gute Reproduzierbarkeit war bei diesen Versuchen nicht gegeben.

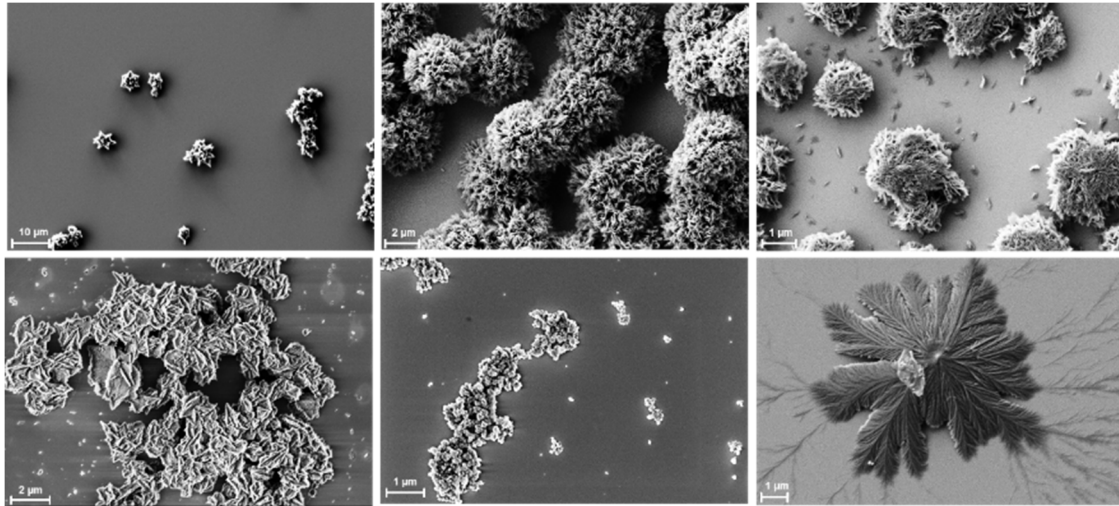


Abbildung 77 REM-Aufnahmen von Kristalle aus Graphen und Lithiummethanolat

Obwohl das Signal von Lithium in der EDX-Analyse nicht direkt aufgelöst werden konnte, wurde jedoch eine deutliche Zunahme des Atom-Anteils des Sauerstoffs in den Bereichen der Kristalle auf einer mittels REM abgebildeten Oberfläche beobachtet. Der erhöhte Sauerstoffanteil ist auf das entstehende Lithiummethanolat zurückzuführen. Abbildung 78A zeigt beispielhaft ein solches EDX-Mapping, bei dem sich die Kristalle durch einen deutlich höheren Sauerstoffanteil auszeichnen. In Abbildung 78B ist eine Linienmessung über den Bereich eines Kristalls dargestellt, bei der ein deutlicher Peak für Sauerstoff im Kristallbereich detektiert wird.

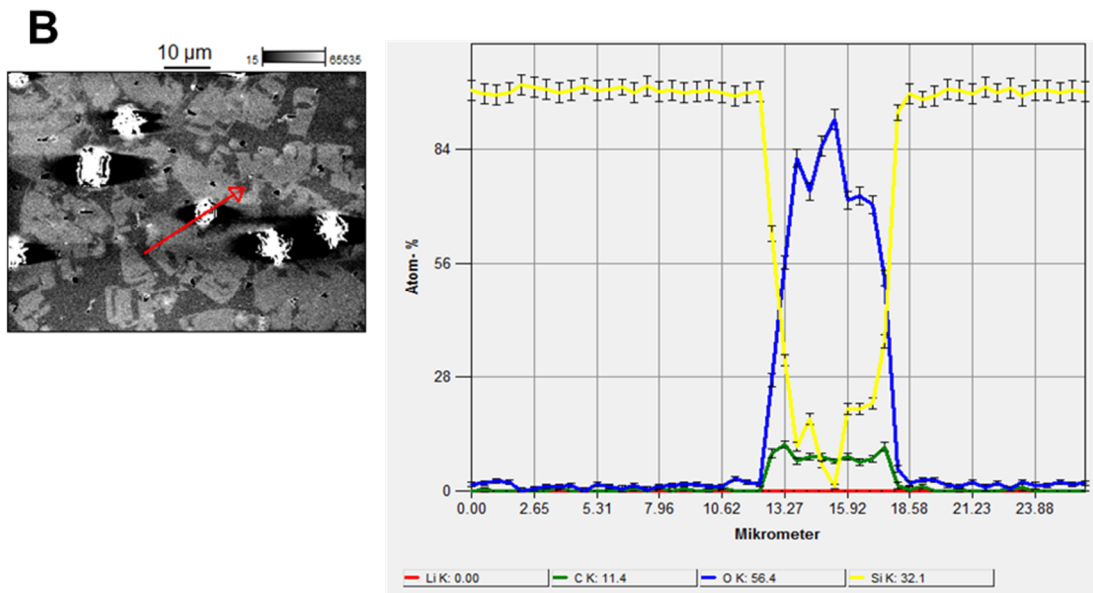
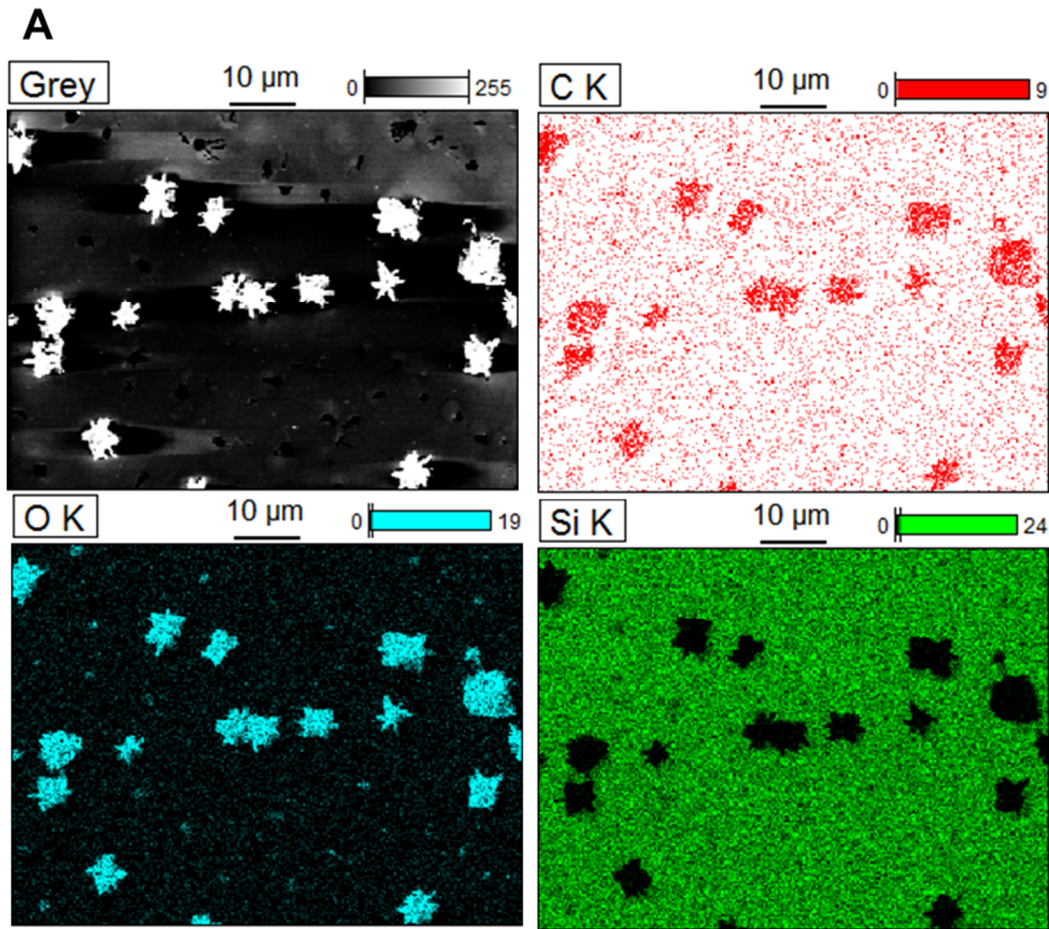


Abbildung 78 EDX-Messung der Kristalle aus Graphen und Lithiummethanolat (Elementmapping und Linienmessung)

Zur Analyse dieser Kristallstruktur wurde die pulverförmige Probe mittels Röntgenbeugung (XRD, engl. *X-ray diffraction*) vermessen (siehe Abbildung 79). Im Ver-

gleich zum Graphit befinden sich mehrere Peaks mit dem 2θ -Winkel im Bereich von 20° und 45° , was den neu gewachsenen Kristallen aus Lithiumhydroxid und -ethanolat entspricht. Die Ergebnisse zeigten, dass nach der Reaktion mit Wasser und Ethanol der 2θ -Winkel für den charakteristischen Peak von $26,62^\circ$ jeweils auf $26,60^\circ$ (CLi-1) und $26,58^\circ$ (CLi-2) verringert wurde. Dies bedeutet, dass die Abstände zwischen den Graphitschichten nur in sehr geringem Ausmaß geändert wurden. Das kann zwei Gründe haben. Zum einen könnte es sein, dass die geringe Atomgröße des Lithiums sowie des hergestellten Lithiumhydroxids und Lithiumethanolats für eine erhebliche Expandierung nicht ausreichend ist. Zum anderen kann auch ein geringer Interkalationsgrad dafür verantwortlich sein. Es konnten Interkalationsverbindungen mit höheren „stages“ gebildet werden. Dies führt zu einer unvollständigen Expandierung, die durch den integrierten Peak nicht nachweisbar ist.

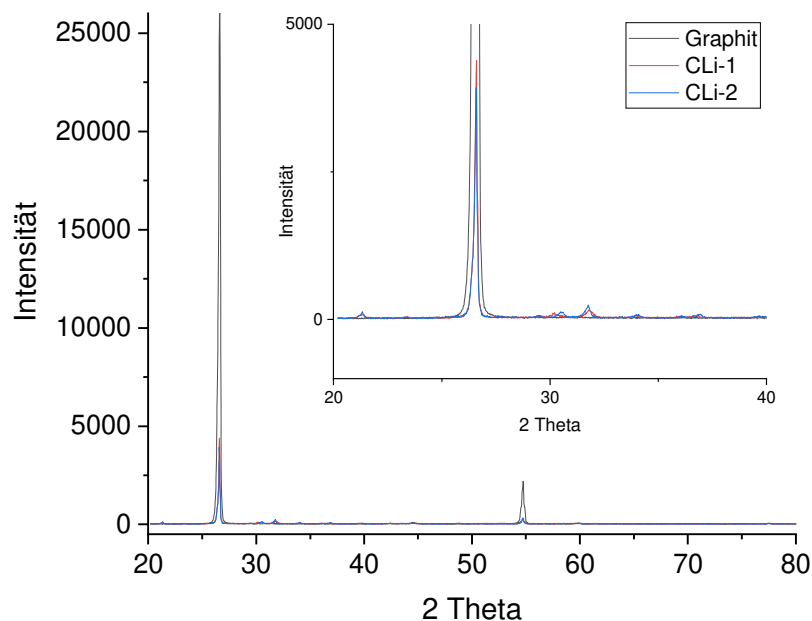


Abbildung 79 XRD-Messung (CLi-1: Li_xC_y expandiert in Wasser; CLi-2: Li_xC_y expandiert in Ethanol)

5.4 Fazit

Die genau erzielte GIC-Struktur sowie der Interkalationsgrad der durch Lithium-Interkalation hergestellten Proben konnten die durch vorhandenen Messgeräte nicht direkt quantitativ ermittelt werden. Anhand der XRD- und Raman-Ergebnisse war jedoch eine erfolgreiche Interkalation nachweisbar. Expandierte GICs wurden vor dem Exfolierungsschritt unter dem REM beobachtet.

Graphen konnte durch anschließende Expandierung durch Ausnutzen der Reaktion des interkalierten Lithiums mit Wasser oder Ethanol unter Ultraschalleinwirkung erfolgreich exfoliert werden. Großflächige dünne Graphenschichten wurden unter dem REM beobachtet.

Im Vergleich zu unbehandeltem Graphit wurde das Exfolierungsvermögen des Graphens in Ethanol nach der Li-Interkalation deutlich erhöht. Dabei fielen als ein interessantes Phänomen zusätzliche verschiedene Kristallstrukturen mit einheitlicher Bauweise und Größen auf. Allerdings verfügten sie über eine geringe Reproduzierbarkeit und gewünschtes Graphen konnte nicht daraus isoliert werden. Bei der Exfolierung im MEK/Wasser-Gemisch trat keine große Verbesserung im Vergleich zur direkten Exfolierung auf.

Obwohl durch dieses Verfahren nur eine geringe Ausbeute von Graphen sowie eine große Menge von Lithiumderivat-Kristallen erhalten wurden, stellen die GICs dennoch ein interessantes Forschungsthema dar, da dadurch eine Verbesserung der elektrischen und elektronischen Eigenschaften gegenüber zu reinem Graphit erzielt werden kann.

6 Polyesterkristalle

6.1 Einleitung

Wie im Kapitel 1.2.4 erklärt, können dünne oder ultradünne Polymerfilme auf Basis von Kristalllamellen aus einer Polymerschmelze oder einer verdünnten Polymerlösung gebildet werden, indem die Polymerketten durch ihre Rückfaltung parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind. Auf den Substraten können die Polymerkristalle aus vielen konventionalen teilkristallinen Homopolymeren entstehen, wie z.B. Polyethylen (PE)^{161 162 163}, Polypropylen (PP)^{164 165 166}, Polyethylenoxid (PEO)^{167 168 169}, Polybutylenadipat (PBA)¹⁷⁰, Polyethylenterephthalat (PET)^{171 172}, Polycaprolacton (PCL)^{173 174 175} und Polylactid (PLA)^{176 177 178}. Alternativen sind Polymermischungen mit mehr als einer kristallisierbaren Komponente wie z.B. PCL/Polyvinylchlorid (PVC)¹⁷⁹, PEO/Polymethylmethacrylat (PMMA)^{180 181 182} und PEO/Polybutadien (PB)¹⁸³.

Bisher wurden die einzelnen quasi-2D-geometrischen Kristalllamellen mit regelmäßiger Anordnung und homogener Verteilung nur sehr selten in Beschichtungssystemen angewendet. Polyester sind als Bindemittel im Lacksystem sehr verbreitet und sind gute Ausgangsmaterialien für die Polyurethansynthese. Bindemittel dürfen nicht kristallin sein, weil dadurch die Löslichkeit und die Verträglichkeit mit anderen Bindemittelkomponenten und wichtige Eigenschaften für die Filmbildung deutlich beeinträchtigt werden. Es stellt sich die Frage, ob die Kristallinität von solchen Polyestern durch eingeführte variierende Bausteine und geeignete Kettenlängen erhöht und eine steuerbare Lamellenstrukturierung verwirklicht werden kann. Es wird erwartet, dass die Filmeigenschaften durch solche Kristalllamellen als Bausteine im Beschichtungssystem verbessert werden.

Die als Bindemittel verwendeten Polyester besitzen üblicherweise niedrige Molmassen im Bereich von 800 – 5000 g/mol, so dass diese mit einer gewissen Verarbeitungsviskosität gut in Lösungsmitteln verarbeitet werden können. In dieser Arbeit wurde die Polymerkristallisation ausgehend von Polyestern mittels Lösungsmittelbetriebenes Verfahren untersucht. Ziel war es Größe und Schichtdicke der Kris-

talllamellen steuern zu können und möglichst einheitliche Kristallstrukturen zu erhalten.

6.2 Herstellung des teilkristallinen Polyesters

Unter der Bezeichnung Polyester werden im Allgemeinen eine Vielzahl unterschiedlicher Polymerisate verstanden, die alle gemeinsam haben, dass sie aus Dicarbonsäuren und Diolen aufgebaut wurden. Für unterschiedliche Anwendungsfälle ist es sinnvoll, Polyester aus unterschiedlich wirksamen Bausteinen zu formulieren und die geforderten Eigenschaften zu optimieren. Außerdem spielen die Verfügbarkeit und die Herstellkosten der Bausteine eine entscheidende Rolle bei der Auswahl.

Aromatische Bausteine für Polyester befinden sich vor allem in Polycarbonsäuren und ihren Derivaten (Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure bzw. Dimethylterephthalat). Damit können die Härte und die Beständigkeit von Polyestern deutlich erhöht werden. Es gibt kaum aromatische Polyole, da beispielsweise Phenole und Methylolaromaten nicht reagieren können. Aliphatische Bausteine können die Flexibilität in ein Polyestersystem einbringen. Als übliche aliphatische Polyole gibt es z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylpentandiol sowie Polyetherpolyole. Aliphatische Polycarbonsäuren sind vor allem Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dimerfettsäuren. Zu den cycloaliphatischen Bausteinen gehören Polycarbonsäuren und ihre Derivate (Hexahydrophthalsäureanhydrid und isomere Cyclohexandicarbonsäuren, Tetrahydrophthalsäureanhydrid) und Diole wie z.B. Dimethylolcyclohexan. Im Vergleich zu den oben genannten Bausteinen bieten sie gute Löslichkeiten und Flexibilität der Polyestersysteme, jedoch sind die Kosten wesentlich höher. Es gibt eine spezielle Polyestergruppe wie z.B. Polycaprolactone, Polylactide, die üblicherweise nicht als Polyester bezeichnet werden und aus monofunktionellen Monomeren aufgebaut werden. Sie sind biologisch abbaubar.¹⁸⁴

Da mit erhöhtem Verzweigungsgrad und verlängerten Seitenketten die Kristallinität sich verringert, wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf linearen Polyester kon-

zentriert. Auf Basis von Rezepturen der BASF wurden daher trifunktionelle Monomere nicht verwendet, um die Verzweigung oder die Vernetzung zu vermeiden. Unter Berücksichtigung der Kosten, der Eigenschaften und der technischen Verfügbarkeit wurden Phthalsäuren, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol als Rohstoffe ausgewählt.

Um die verschiedenen Einflussgrößen auf die Eigenschaften von Polyestern sowie die Polyesterkristallisation zu bewerten, wurden die strukturellen, stofflichen Einflussgrößen untersucht. Im Folgenden wird zunächst auf Varianten hinsichtlich der Monomersorten, -zusammensetzung und Molmassen eingegangen. Anschließend wurden in Beschichtungssystemen häufig verwendete Lösungsmitteln getestet. Zum Schluss wurde die Kristallbildung aus einer speziellen Polyestergruppe – Polycarprolacton untersucht.

6.3 Einflüsse von Monomeren

Lacktechnisch interessante Produkte haben deutlich geringe Molmassen, um gute Löslichkeit und Kombinierbarkeit mit Polyurethanbausteinen zu erreichen. Man steuert die Molmassen der gewünschten Produkte über entsprechende Überschüsse an Diol. Als Ausgangspunkt wurden Polyester auf Basis von Isophthalsäure (IPS), Adipinsäure (AdS) und 1,6-Hexandiol (HD) mit einem Mischungsverhältnis Dicarbonsäure/Diol 1/1,2 hergestellt. Die folgende Tabelle 6 fasst die Ansätze für die Polyestersynthese zusammen.

Nr.	Säure	Alkohol	Molare Verhältnisse	Mn	PDI
<i>IH</i>	IPS	HD	1/1,2	2378,0	2,27
<i>IAH1</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,2	2342,3	2,29
<i>IAH2</i>	IPS/AdS	HD	0,667/0,333/1,2	2669,4	2,32
<i>IAH3</i>	IPS/AdS	HD	0,5/0,5/1,2	2649,5	2,27
<i>IAH4</i>	IPS/AdS	HD	0,333/0,667/1,2	2882,6	2,29
<i>AH</i>	AdS	HD	1/1,2	2461,4	2,19

Tabelle 6 Übersicht der Ansätze von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol

Um die Kristallinität der Polyester zu vergleichen, wurde die Glasübergangstemperatur (T_g), die Schmelztemperatur (T_m) und die Schmelzenthalpie (ΔH_f) durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*) ermittelt.

Die Kristallinität berechnet sich aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpie der Probe und der Schmelzenenthalpie des zu 100% kristallinen Polymers. Da der zu 100% kristalline Polyester experimentell nicht zugänglich ist, konnte keine absolute Kristallinität ermittelt werden. Daher konnten die erhaltenen Werte lediglich untereinander verglichen werden. Je höher die Kristallinität ist, desto mehr Energie wird gebraucht, um die angeordneten Polymerketten aufzulösen.

Bei Polyester *IH*, *IAH1*, *IAH2* wurde weder ein Kristallisationspeak nach der Glasübergangstemperatur beim Aufheizen noch ein Nachkristallisationspeak beim Abkühlen in den DSC-Kurven gefunden, obwohl die Proben als weißer Feststoff vorlagen. Dafür verantwortlich könnte eine niedrige Kristallinität von niedermolekularen Polymerketten sein. Abbildung 80 zeigt beispielhaft die DSC-Kurve von Polyester *IAH1*. Beim zweiten Aufheizen ist der Schmelzpeak auch verschwunden. Der Grund kann darin liegen, dass nach der ersten Aufheizung die Probe schon in den amorphen Zustand überging und keine Kristallite gebildet werden konnten. Es ist denkbar, dass die Polymerketten keine ausreichende Zeit hatten sich zu bewegen und sich nicht anordnen konnten. So sind die Ketten beim Abkühlen schnell wieder eingefroren. Aufgrund dieser Vermutung wurden DSC-Messungen jeweils mit den Heizraten von 20, 40 und 80 K/min und den Kühlraten von 10, 5 und 2 K/min wiederholt, allerdings ergaben sich keine Änderungen der Ergebnisse.

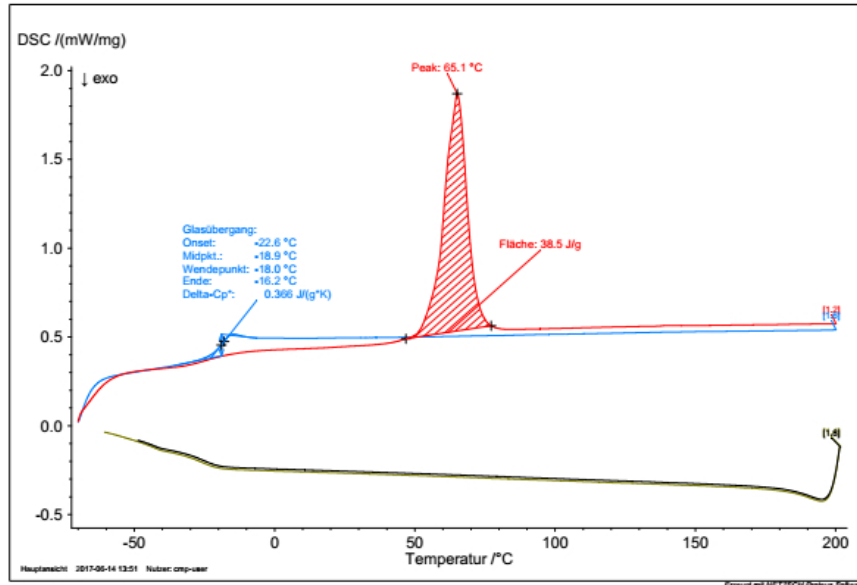


Abbildung 80 DSC-Kurve am Beispiel von Polyester *IAHI* (rot: 1. Aufheizung; dunkelgrün: 1. Abkühlung; blau: 2. Aufheizung; schwarz: 2. Abkühlung)

Im Vergleich dazu zeigen die Polyester mit einem großen Anteil von Adipinsäure bzw. *IAH4* und *AH* einen deutlichen Nachkristallisationspeak während des Abkühlungsprozesses (siehe Abbildung 81). Eine Erklärung dafür kann sein, dass im Vergleich zu Isophthalsäure Adipinsäure über höhere Mobilität aufgrund fehlender π - π -Wechselwirkung verfügt. Die daraus resultierenden Polyesterketten können sich beim Abkühlen schneller organisieren und in Kristalle bilden. Allerdings traten zwei Glasübergangstemperaturen bei Polyester *AH* und zwei Schmelzpeaks bei Polyester *IAH5* auf, was üblicherweise auf zwei Polymere hinweist. Dies könnte damit erklärt werden, dass es im Polymer eine Phasentrennung mit verschiedenen Domänen oder Bereichen gab, die aus unterschiedlichen Kettensegmenten aufgebaut sind.

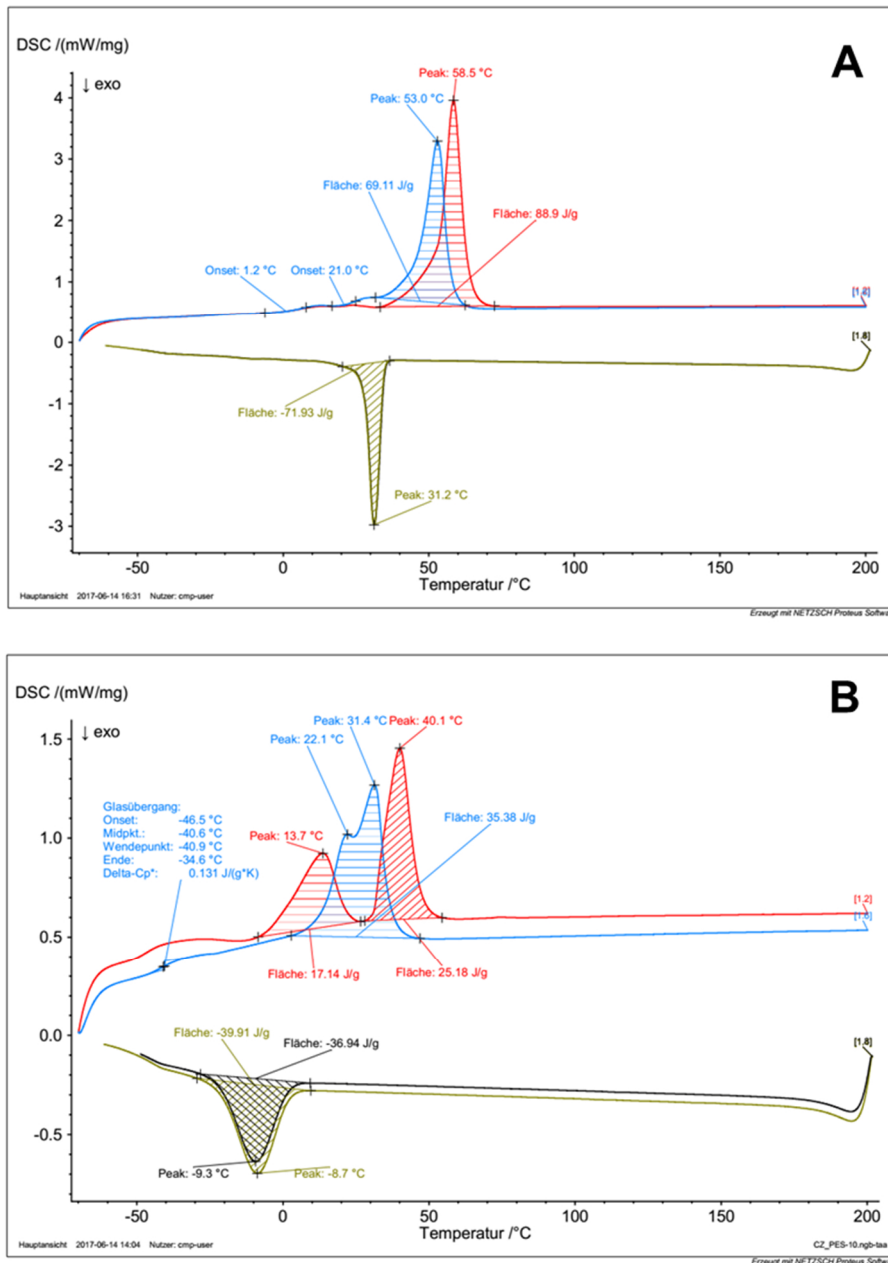


Abbildung 81 DSC-Kurve am Beispiel von Polyester *AH* (A) und *IAH5* (B) (rot: 1. Aufheizung; dun- kelgrün: 1. Abkühlung; blau: 2. Aufheizung; schwarz: 2. Abkühlung)

Polyester *IAH 4* ist ein spezieller Fall, da die Probe mehrere exothermen Peaks im Bereich von 0 bis 78,7 °C zeigte. Es konnte lediglich die Glasübergangstemperatur ermittelt werden. Die Glasübergangstemperaturen, die Schmelztemperaturen und die Schmelzenthalpien der Polyester sind in Abbildung 82 zusammengefasst. Der Polyester aus Isophthalsäure und Adipinsäure mit einem Molarverhältnis 1:1 besitzt die niedrigsten Werte von T_g , T_m und ΔH_f , was einer geringen Kristallinität entspricht. In Kombination mit vielen exothermen Peaks kann man vermuten, dass die einzelnen

Kettensegmente der Polyestermoleküle möglichst unterschiedliche Längen und Strukturen erhalten. Es beeinträchtigt die Assoziation der Segmente, die für die Ausbildung kristalliner Strukturen verantwortlich ist. Wenn eine Dicarbonsäure im Polyester dominiert, erhöht sich die Kristallinität mit steigender Glasübergangs- und Schmelztemperatur sowie Schmelzenthalpie.

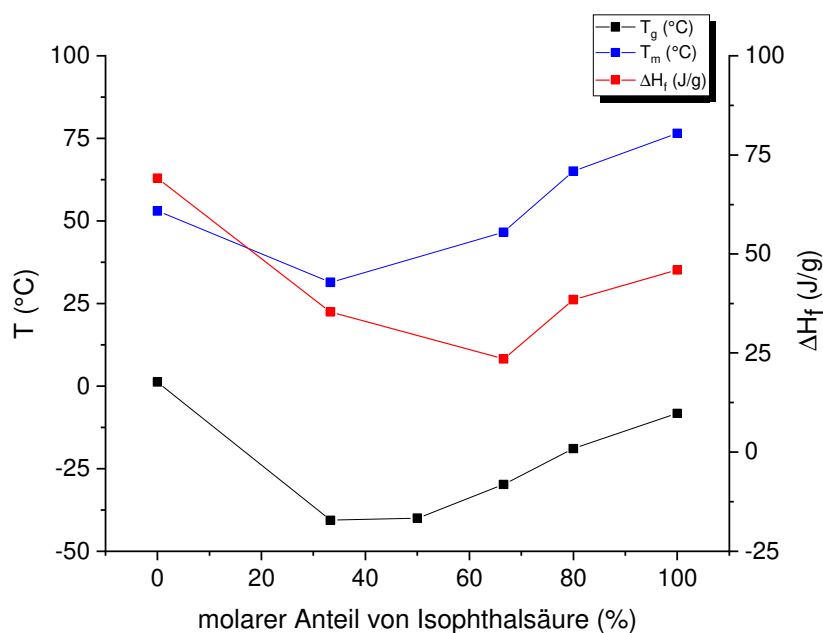


Abbildung 82 Verlauf der Glasübergangstemperatur (T_g), der Schmelztemperatur (T_m) und der Schmelzenthalpie (ΔH_f) in Abhängigkeit von molarem Anteil der Isophthalsäure

Zur direkten Abbildung der Kristallstruktur der Polyester eignet sich das Polarisationsmikroskop. Die Proben wurden direkt auf Glasplatten aufgetragen und mittels zusätzlich eingesetzter Lambda-Platte untersucht. Wie in Abbildung 83 dargestellt, ist die Sphärolithstruktur mit einem Anteil der Isophthalsäure ab 33,3% deutlich erkennbar, obwohl kein Kristallisationspeak in den Aufheizkurven in der DSC gefunden wurden. Bei 100%iger und 0%iger Isophthalsäure sind beide Proben weiße Feststoffe. Allerdings zeigte der Polyester mit 0%iger Isophthalsäure bzw. 100%iger Adipinsäure unterschiedliche Mikrostrukturen unter dem Polarisationsmikroskop. Während der Polyester mit 100%iger Isophthalsäure kompakt eingeschlossene Sphärolithe besitzt, gibt es mehr amorphe Bereiche im Polyester mit 100%iger Adipinsäure, die eine hohe Flexibilität der Ketten hinweisen. Diese Flexibilität ist auf den hohen Anteil der Adipinsäure zurückzuführen. Der doppelbrechende Effekt der Sphärolithe ist hervor-

gend im Polyester mit 80%iger und 33,3%iger Isophthalsäure zu sehen, was eine gute Anordnung der Polyesterketten entspricht.

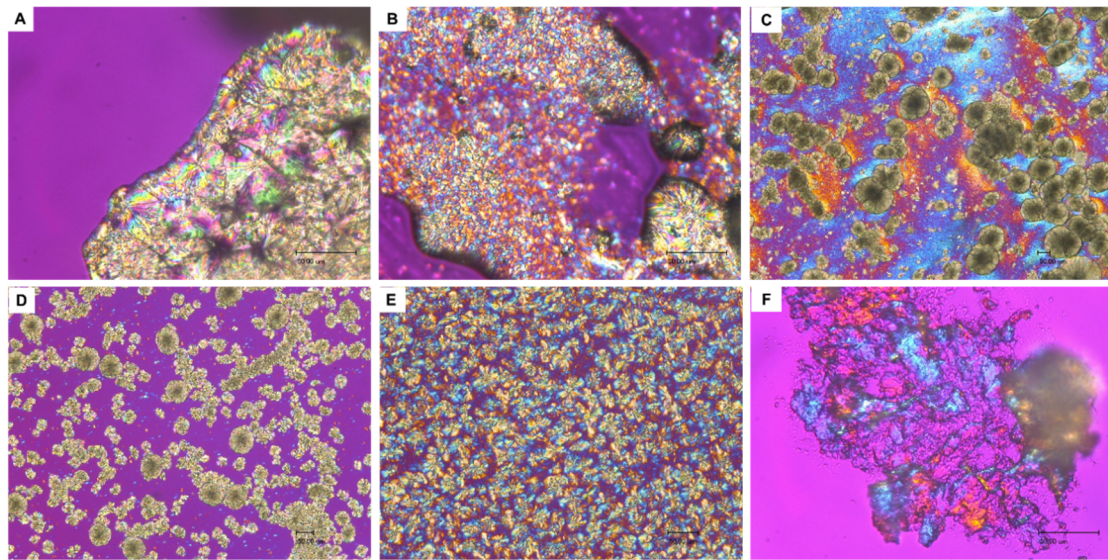


Abbildung 83 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Polyester mit variierenden Anteile der Isophthalsäure (A. 100%; B. 80%; C. 66,7%; D. 50%; E. 33,3%; F. 0%)

MEK ist ein typisches Lösungsmittel für die Bindemittelsynthese und Beschichtungsformulierungen. Unter Berücksichtigung des besten Exfolierungsvermögens des Graphens (siehe Kapitel 3) und der guten Lösbarkeit des Polyesters in MEK wurde MEK als Standardlösungsmittel für die Kristallitbildung ausgewählt.

Für die Kristallitbildung wurden die hergestellten Polyester in wasserfreiem MEK gelöst. In verdünnten Lösungen sind die inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Polyesterketten geschwächt und die Ketten liegen daher als separate Knäuel vor. Durch Abdampfen erhöht sich die Konzentration der Ketten mit steigenden Wechselwirkungen z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Polymerketten organisieren sich durch Kettenfaltung und bilden Kristalllamellen aus. Je nach den Kristallisationsbedingungen können Überstrukturen wie Sphärolithe gebildet werden.

Unter dem REM wurde die Morphologie der Polyesterkristalle untersucht. Die Abbildung 84 zeigt die Kristallbildung der Polyester in Abhängigkeit von dem Anteil von Isophthalsäure. Das Si-Wafer erscheint in der REM-Aufnahme hell und die Kristalle

dunkel. Die Kristallisation wurde durch Einsatz von der Dicarbonsäuremischung mit einem Molarverhältnis 1:1 stark unterdrückt, wobei keine Kristallite, sondern ein flacher Film gefunden wurden. Liegt das Molarverhältnis näher bei 1:1, verringert sich die Kristallinität mit zunehmenden amorphen Bereichen, die unscharfen Kanten der Strukturen in den REM-Bilder aufweisen. Die Ergebnisse passen auch zu der Beobachtung des reinen Polyesters unter dem Polarisationsmikroskop.

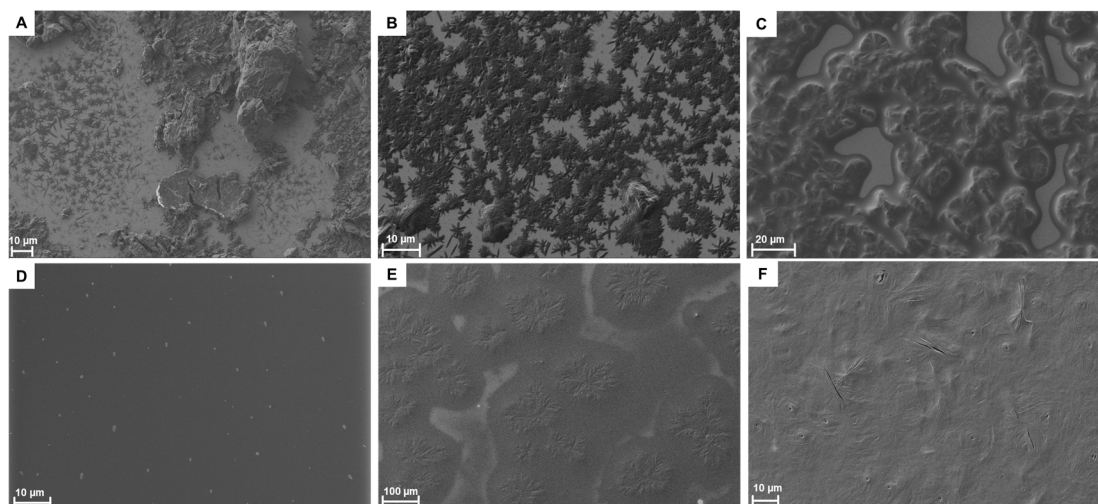


Abbildung 84 REM-Aufnahmen von Polyester mit variierenden Anteile der Isophthalsäure (A. 100%; B. 80%; C. 66,7%; D. 50%; E. 33,3%; F. 0%) aus 1 Gew.-%igen Lösungen

Durch weiterer Verdünnung der Polymerlösungen können sich Kristalllamellen oder sogar Einkristalle bilden. Exemplarisch wie in Abbildung 85 dargestellt, ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Kristallbildung am Beispiel von Polyester *IAH2*. Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% und 0,5 Gew.-% bilden sich Sphärolithe mit einem Durchmesser von ca. 20 µm. Unter 0,1 Gew.-% entstanden mehrschichtige Kristalllamellen mit einer Länge von ca. 30 µm. Je nach der Kristallinität variiert die minimale Konzentration für die Sphärolithbildung bei jedem Polyester. Mit einer Konzentration von 0,01 Gew.-% können die meisten Polyesterproben regelmäßig geformte, homogen verteilte Kristalllamellen bilden. Daher wurde hauptsächlich diese Konzentration für weitere Versuche untersucht. Bei 0,001 Gew.-% haben die Polymerketten zwar mehr freien Raum auf dem Substrat um sich zu bewegen, allerdings liegen sie auch weit voneinander entfernt. Die Wechselwirkungen sind dadurch deutlich geschwächt. Es wurden wenige Kristalllamellen und mehr angrenzende amorphe

Bereiche unter Einwirkung der Oberflächenspannung des Substrats gebildet, diese sind in der REM-Aufnahme als kugelförmige Bereiche zu erkennen. Zusätzlich bilden sich auch dünnere unregelmäßige Kristalllamellen, die als weiße Bereiche zu erkennen sind. Bei einer Konzentration von 0,0001 Gew.-% sind allein solche dünnen Lamellen vorhanden, diese befinden sich ausschließlich am Rand des Substrats, was auf den Trocknungseffekt zurückzuführen ist.

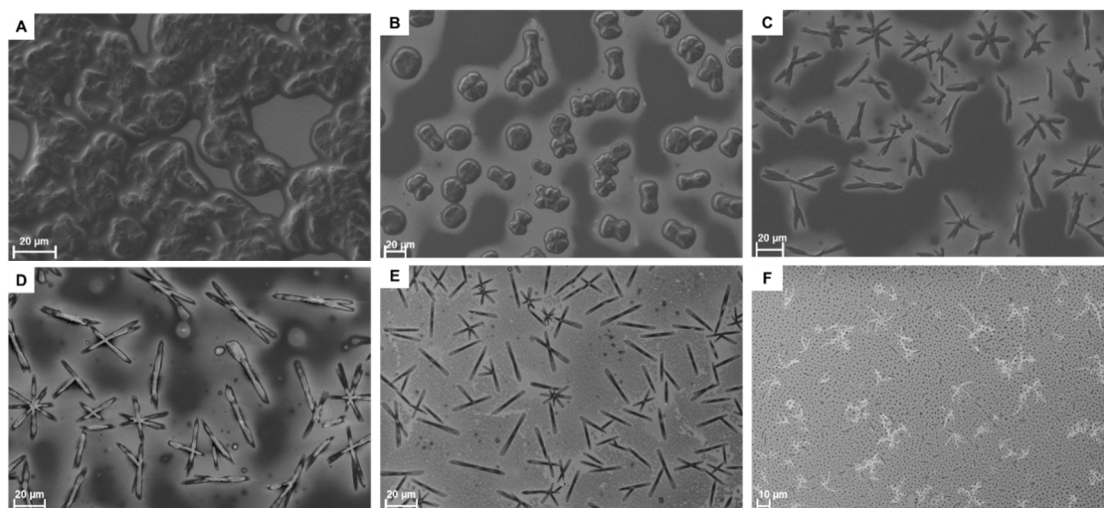


Abbildung 85 REM-Aufnahmen von Polyester IA2 in Abhängigkeit von derer Konzentration in MEK (A. 1 Gew.-%; B. 0,5 Gew.-%; C. 0,1 Gew.-%; D. 0,05 Gew.-%; E. 0,01 Gew.-%; F. 0,001 Gew.-%)

Es treten Ribbon-Strukturen auf, die Graphen ähneln. Erstaunlicherweise weist Polyester IA3 bei einer Konzentration von 0,0001 Gew.-% an der Kante des Substrats ähnliche Morphologie wie hergestelltes Graphen auf, obwohl keine Kristallstruktur bei anderen Konzentrationen gefunden wurde. Wie in Abbildung 86 dargestellt, zeigt das linke Bild die Kristallstruktur wie Graphenschichten mit Defekten (Löcher) und das rechte Bild zeigt die Ribbon-Struktur des Graphens und derer Anlagerung. Mit dieser Beobachtung kann man sagen, dass jeder hergestellte Polyester Kristalllamellen aus einer verdünnten Lösung bilden kann. Die genau geeigneten Kristallbedingungen bzw. die geeigneten Konzentrationen müssen durch Test ermittelt werden.

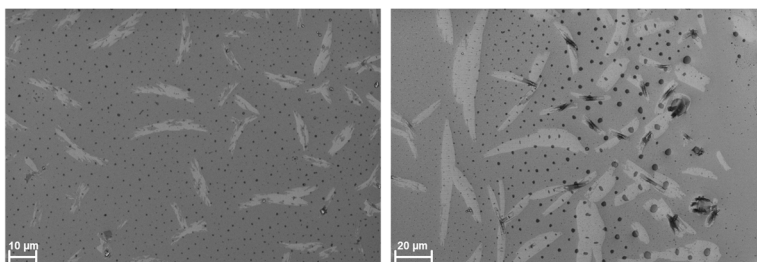


Abbildung 86 REM-Aufnahmen von Polyester *IAH4* bei einer Konzentration von 0,0001 Gew.-% in MEK

In Abbildung 87 sind lamellenförmige Kristalle aus 0,01 Gew.-%igen Lösungen zu sehen. Das Ergebnis dient als ein anderer Beweis für die Kristallinität in Abhängigkeit von dem Anteil von Isophthalsäure. Je höher der Anteil der aromatischen Dicarbonsäure bzw. Isophthalsäure ist, desto größer ist die Tendenz zur Kristallinität. Ebenso tendieren die Polyester aus höheren Anteilen von der aliphatischen Dicarbonsäure bzw. Adipinsäure dazu kristallin zu sein. Mit einem Anteil von 80% und 66,7% können regelförmige Lamellenstrukturen in großen Mengen bilden.

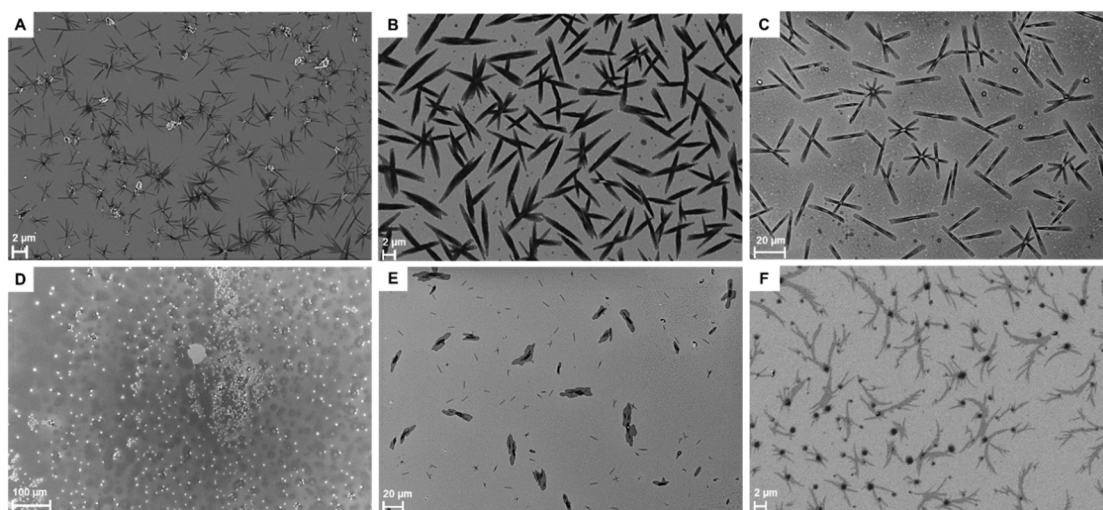


Abbildung 87 REM-Aufnahmen von Polyester mit variierenden Anteile der Isophthalsäure (A. 100%; B. 80%; C. 66,7%; D. 50%; E. 33,3%; F. 0%) aus 0,01 Gew.-%igen Lösungen

Bei den beiden Polyestern wurden anschließend die Lamellendicken durch AFM bestimmt. Die Höhenprofile mit den in den Abbildungen eingezeichneten Linien sind in Abbildung 88 gezeigt. Es sind Lamellen bzw. Einkristalle mit einer Dicke von 10 nm klar sichtbar. Dieser Wert stimmt gut mit der Filmdicke von Flat-on-Lamellen überein. Bei *Polyester IAH2* bildet sich eine Terrassenstruktur flachliegender Lamellen. Je

nach der Anzahl der gestapelten Lamellen kann die Filmdicke bis zu einige hundert Nanometer betragen, was einem ultradünnen Film entspricht (siehe Kapitel 1.2.4).

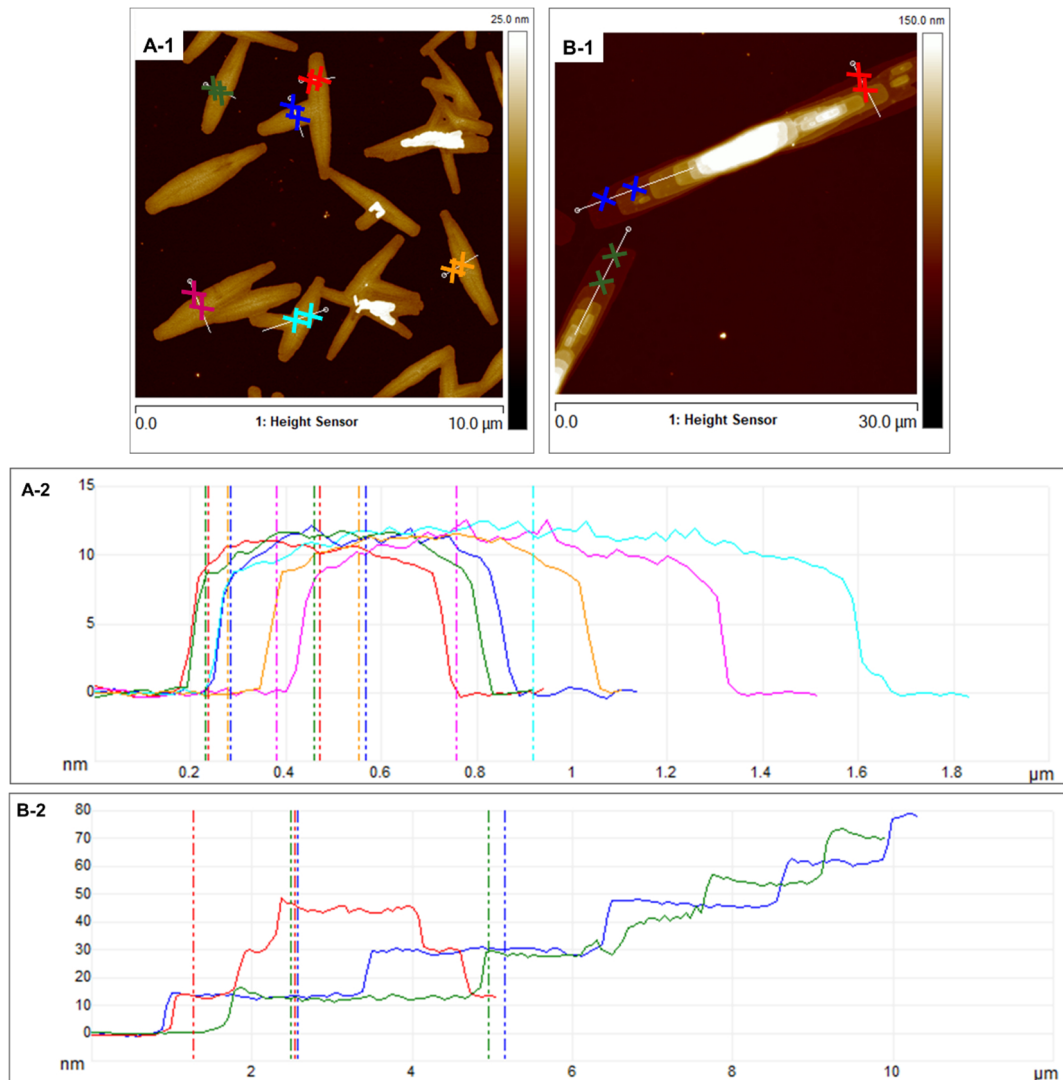


Abbildung 88 Lamellendicken von Polyester *IAHI* (A) und *IAII* (B)

Die Kristallstruktur lässt sich grundsätzlich durch Röntgenstreuung (XRD) bestimmen. Allerdings konnten die ultradünnen Kristallfilme aufgrund der nicht ausreichenden Signalintensität nicht vermessen werden. Mittels AFM wurden die Topographie der in Lösungen gewachsenen Polyesterkristallen sowie die Struktur der kristallinen Phase im intermittierenden Modus gemessen. Abbildung 89 zeigt am Beispiel von Polyester *IAII* die Kristalle $\{110\}$ und $\{100\}$ – Sektoren. Es wird angenommen, dass der äußere Teil des Kristalls unregelmäßige Wachstumsflächen aufweist.

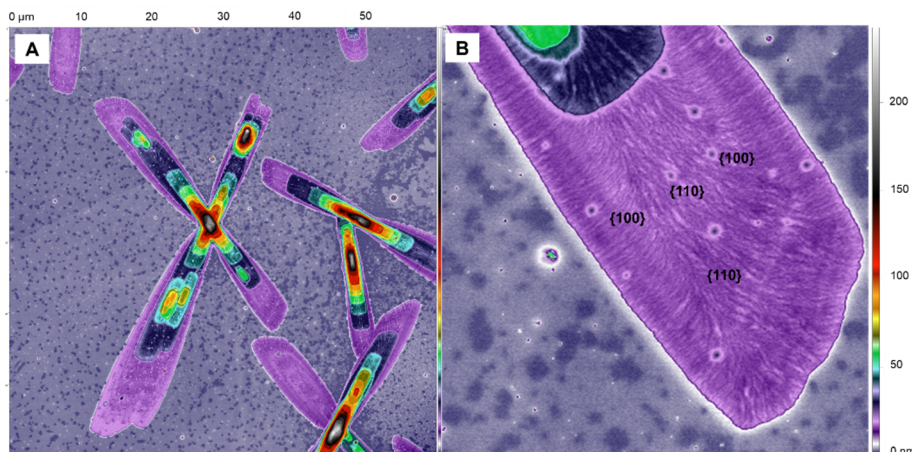


Abbildung 89 AFM-Bilder des Polyesters *IAH2* (B ist eine Vergrößerung eines Teils der in A gezeigten Kristalllamelle)

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Dicarbonsäuremischung aus Isophthalsäure und Adipinsäure mit dem Molarverhältnis 0,8/0,2 und 0,667/0,334 die beste Lamellenstrukturierung zeigt. Adipinsäure wirkt als ein flexibler Teil der Polymerketten. Isophthalsäure sorgt für die Härte und erhöht die Kristallinität mit kompakten Kristalllamellen aufgrund von π - π -Wechselwirkungen. Für weitere Versuche wurde das Molarverhältnis von Polyester *IAH1* verwendet.

6.4 Einfluss von Molmassen

Um die optimalen Molmassen der Polyester für die Kristallstrukturierung zu ermitteln, wurden die Versuche mit variierenden molaren Verhältnissen des Diols und der Dicarbonsäure durchgeführt (siehe Tabelle 7).

Nr.	Säure	Alkohol	Molare Verhältnisse	Mn	PDI
<i>IAH1</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,2	2342,3	2,29
<i>IAH5</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,05	6011,2	2,48
<i>IAH6</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,4	768,5	2,64
<i>IAH7</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,6	581,2	2,46

Tabelle 7 Übersicht der Ansätze von Isophthalsäure (IPS), Phthalsäureanhydrid (PSA) und Dimethylterephthalat (MTP) mit Adipinsäure (AdS) und 1,6-Hexandiol (HD)

Aus Abbildung 90 wird ersichtlich, dass mit einer deutlich erhöhten Molmasse von 12030 g/mol nur geringe Änderungen in der Glasübergangs-, Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie erreicht wurden. Insbesondere ändert sich die Schmelztempera-

tur fast nicht mit dem Molarverhältnis.

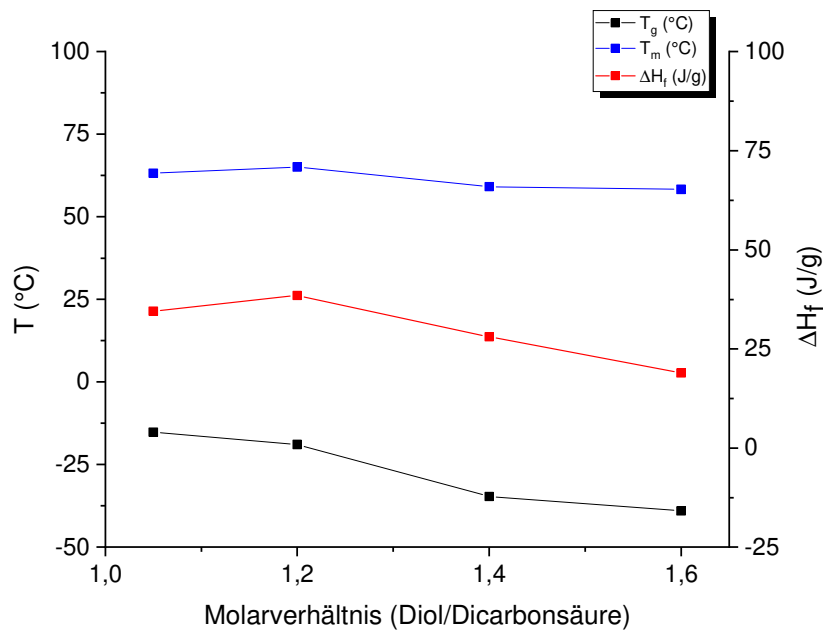


Abbildung 90 Vergleich der Glasübergangstemperatur (T_g), der Schmelztemperatur (T_m) und der Schmelzenthalpie (ΔH_f) in Abhängigkeit des Molarverhältnisses zwischen Diol und Dicarbonsäuren

Mit einer Molmasse von 12030 g/mol konnte Polyester *IAH5* Kristalllamellen bilden, dies kommt allerdings nicht immer vor. Wie in Abbildung 91 dargestellt, wurde der Kristallisationsprozess mehrmals wiederholt, dieser weist eine schlechte Reproduzierbarkeit und Steuerbarkeit auf. Der Grund kann darin liegen, dass aufgrund der geringen Mobilität die langen Polymerketten beim Lösungsmittelabdampfen sich nicht schnell anordnen können.

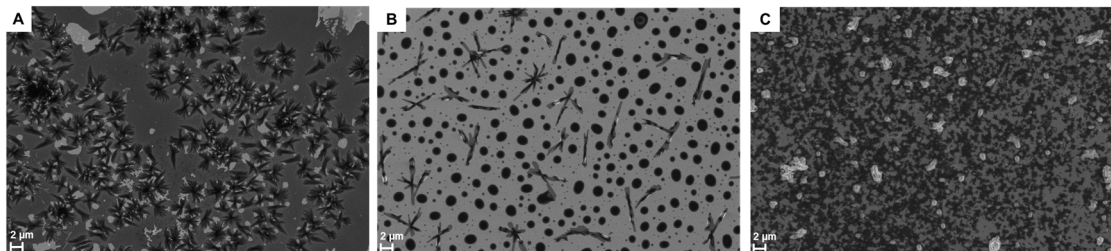


Abbildung 91 REM-Aufnahmen von Polyester *IAH5*

Eine niedrige Molmasse neigt zur besseren Kristallstrukturierung mit einheitlichen Größen und besserer Verteilung. Dies kann ebenfalls durch kurze Polymerketten und ihre Flexibilität erklärt werden. Mit einer Molmasse von 581,2 g/mol können Kristalllamellen sogar aus 0,001 Gew.-%igen Lösung gebildet werden. Im Vergleich zu

Polyester *IAH1* bilden niedermolekulare Polyester bei einer Konzentration von 0,01% nadelförmige Lamellen mit einer Länge von 20 – 40 μm und einer Breite von ca. 2 μm . Ab 0,5 Gew.-% ist die Sphärolithbildung ohne Kristallagglomerate zu beobachten. Am Beispiel von Polyester *IAH6* ist die Morphologie unter dem REM in Abbildung 92 dargestellt. Die Kristalle zeichnen sich durch volle Bedeckung auf dem Substrat und homogene Verteilung aus. Allerdings haben die einzelnen Kristalllamellen viele Defekte, die durch unebene Oberflächen besonders in dem Fehlerbild A-2 und der Höhenprofile A-3 zu erkennen sind.

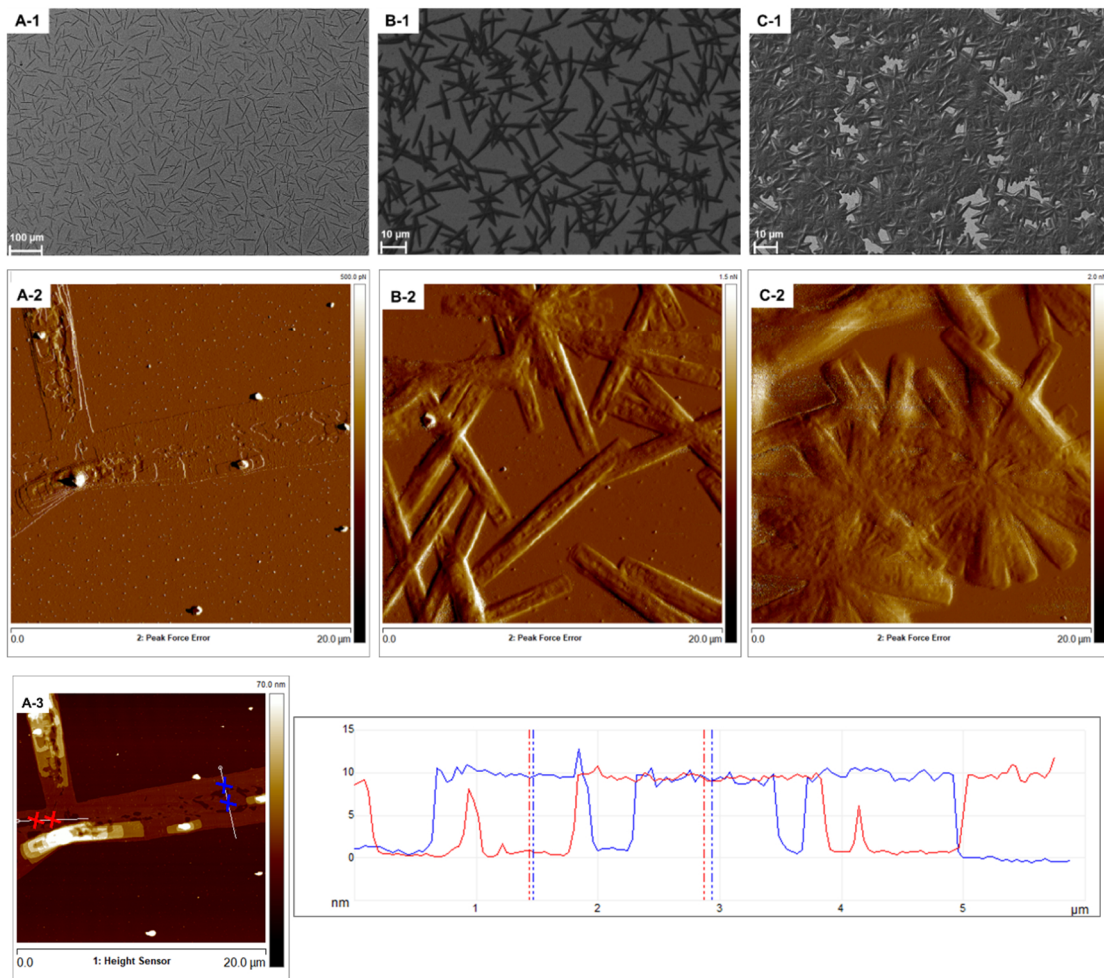


Abbildung 92 REM-Aufnahmen und Fehlerbilder (Peak Force Error) unter AFM von Kristallbildung aus 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 0,5 Gew.-%igen Lösungen

6.5 Einfluss von Phthalsäuren

Die Polyester mit einem großen Anteil Isophthalsäure können Kristalllamellen bilden. Unter der Phthalsäure-Gruppe gibt es neben Isophthalsäure (*meta*-Phthalsäure) noch zwei Stellungsisomere bzw. Phthalsäureanhydrid (*ortho*-Phthalsäure) und Terephthalsäure (*para*-Phthalsäure), wobei sich die Anordnungen der beiden Carbonsäuregruppen unterscheiden. Da Terephthalsäure über keinen Schmelzpunkt, sondern nur einen Sublimationspunkt von 402 °C verfügt, konnte es nicht wie die anderen zwei Phthalsäuren unter normalen Druck bei 200 °C im Edelstahlreaktor reagieren. Deswegen wurde sie durch Terephthalsäuredimethylester als Monomer ersetzt. Als Schleppmittel wurde Benzin mit einem Siedepunkt im Bereich von 180 – 220 °C gegen Xylol eingesetzt. Die Reaktion erfolgte bei 220 °C via Umesterungspolymerisation mit Einsatz von 0,3% Butyltitanat (bezogen auf Gesamteinwaage) als Katalysator. Analog zu den Messungen an Isophthalsäure wurde die Kristallisation auch für Phthalsäureanhydrid und Dimethylterephthalat untersucht. Die Einsätze sind in Tabelle 8 aufgelistet. Während Polyester *PAH* eine viskose Flüssigkeit ist, sind Polyester *IAH* und *TAH* weiße Feststoffe, wobei Polyester *TAH* über eine große Härte verfügt.

Nr.	Säure	Alkohol	Molare Verhältnisse	Mn	PDI
<i>IAHI</i>	IPS/AdS	HD	0,8/0,2/1,2	2342,3	2,29
<i>PAH</i>	PSA/AdS	HD	0,8/0,2/1,2	1961,4	3,45
<i>TAH</i>	MTP/AdS	HD	0,8/0,2/1,2	2411,1	2,69

Tabelle 8 Übersicht der Ansätze von Isophthalsäure (IPS), Phthalsäureanhydrid (PSA) und Dimethylterephthalat (MTP) mit Adipinsäure (AdS) und 1,6-Hexandiol (HD)

Je nach dem Polyesteraufbau wurden die entsprechenden 2D- und 3D-Strukturen mit Hilfe von Chemdraw modelliert und sind in Abbildung 93 dargestellt. Nach der Energieminimierung (MM2-Modell) ändert sich die Konformation der Ketten. Die gesamten Energien sind in den Abbildungen angegeben.

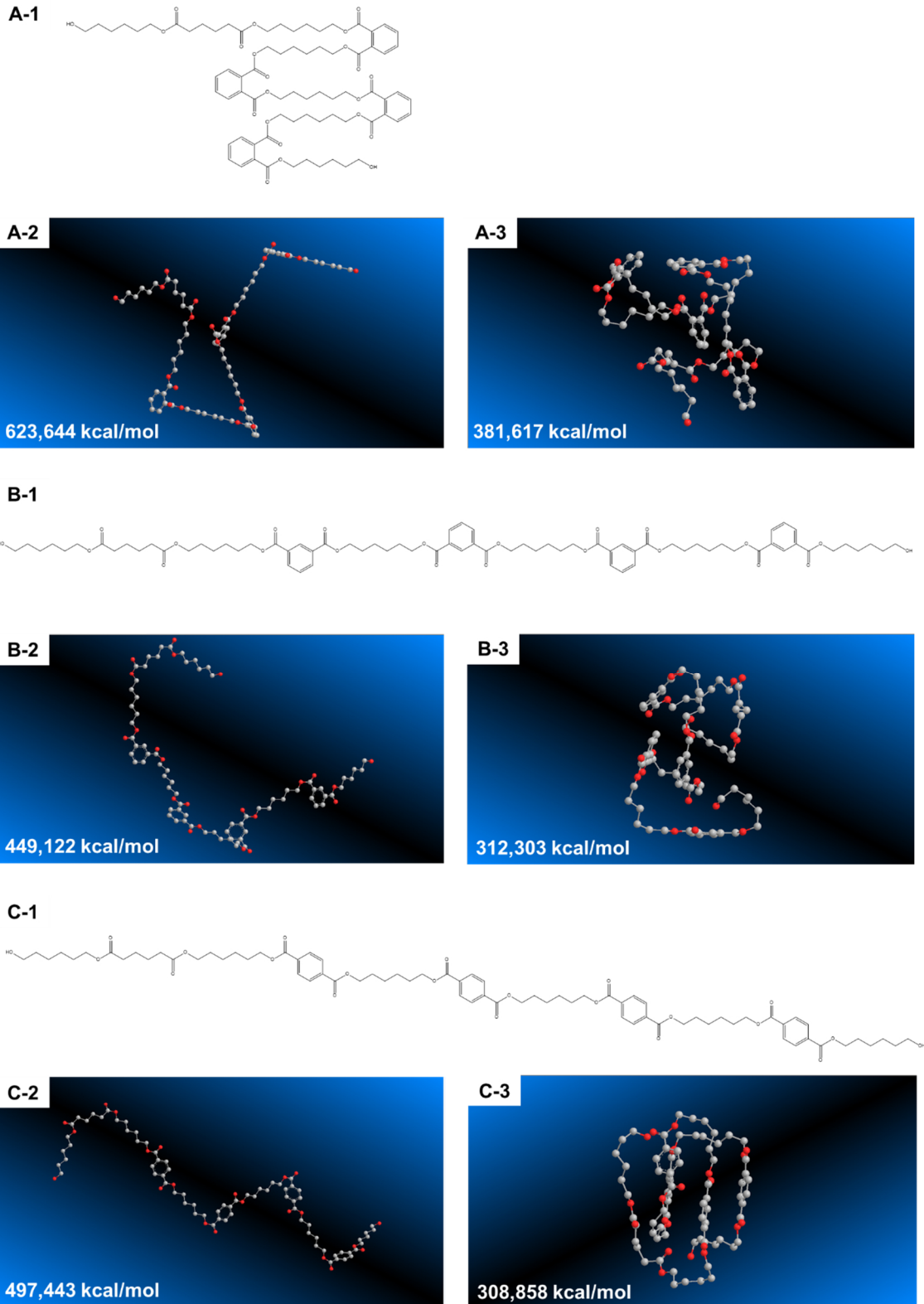


Abbildung 93 3D-Modellierung der Moleküle aus Polyester *IAHI*, *PAH* und *TAH* vor und nach der Energieminimierung mittels Chemdraw 3D Molecular Mechanics (MM2) (Nach dem Molarverhältnis setzt sich jede Kette aus 4 Phthalsäure, 1 Adipinsäure und 6 1,6-Hexandiol)

Die rechten Bilder lassen erkennen, wie die Ketten unter Energieminimierung angeordnet sind. Bei Phthalsäureanhydrid liegt die Molekülkette eher als regelloses Knäuel vor. Mit einer *meta*-Stellung der Dicarbonsäure neigt die Kette basierend auf Isophthalsäure zur Faltung und Umwicklung. Die *para*-Stellung der Dicarbonsäuren führt zu dem größten Anordnungsgrad durch Kettenfaltung. Deshalb wurde theoretisch davon ausgegangen, dass der Polyester *TAH* die größte Kristallinität aufweisen sollte.

Die DSC-Ergebnisse sind in Abbildung 94 angegeben. Man kann gut erkennen, dass der Polyester basierend auf Phthalsäureanhydrid die niedrigsten Werte besitzt, während Methylterephthalat zur größten Kristallinität führt.

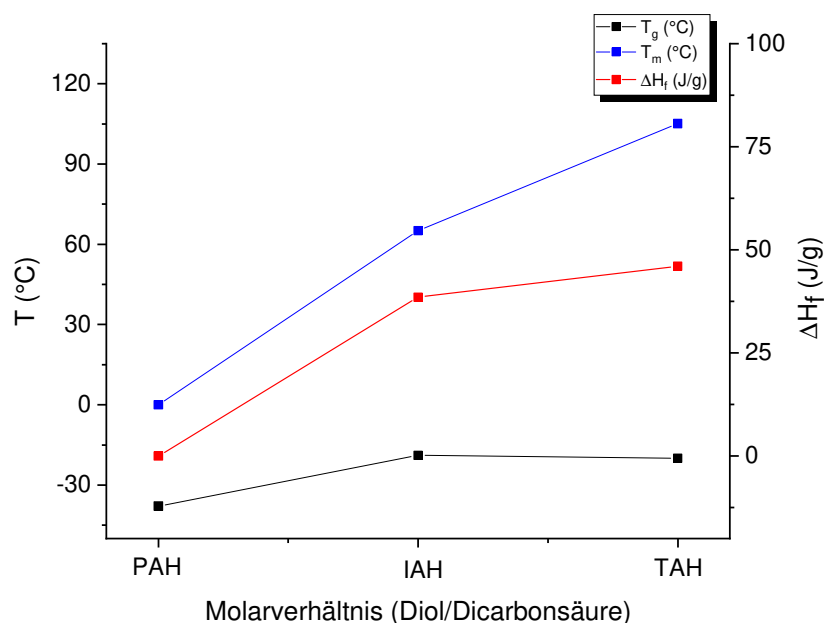


Abbildung 94 Vergleich der Glasübergangstemperatur (T_g), der Schmelztemperatur (T_m) und der Schmelzenthalpie (ΔH_f) von Polyestern basierend auf Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Terephthalsäure (*PAH*, *IAH* und *TAH*)

Wenn man die Kristallmorphologie aus verdünnten Lösungen betrachtet, können keine Kristalllamellen bei Polyester *PAH* erzeugt werden. Obwohl das Methylterephthalat zur größten Kristallinität des darauf gebauten Polyesters führt, weist dieser Polyester eine geringe Löslichkeit in MEK auf. Die Polymerketten können nicht vollständig aufgelöst werden. Daher bildet dieser Polyester unregelmäßige Lamellen und viele Agglomeraten aus, wie die Abbildung 95 darstellt.

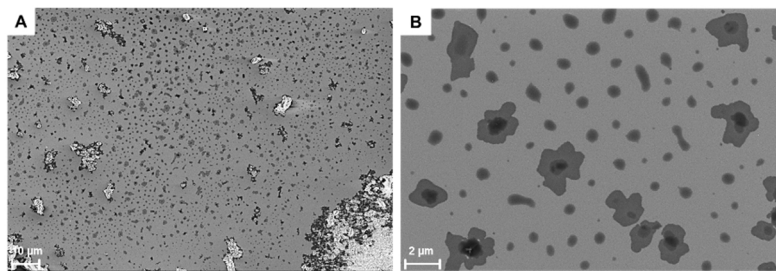


Abbildung 95 REM-Aufnahmen von Polyester MAH aus der 0,01 Gew.-%igen Lösung (B ist eine Vergrößerung eines Teils von A)

Insgesamt kann man folgern, dass der ausgerichtete Winkel der Dicarbonsäure die Kristallinität sowie die Kristallmorphologie beeinflussen kann. Basierend auf Isophthalsäure weist der Polyester die beste Kristallstrukturierung auf dem Substrat auf. Daher wurde zur Herstellung von Polyesterkristallen auf *ortho*- und *para*-Stellung der Dicarbonsäuren verzichtet. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol im Molarverhältnis von 0,8/0,2/1,2 als Modellsystem untersucht.

6.6 Einfluss von Lösungsmitteln

Gemäß den Sicherheitsdatenblättern wurden hierbei einige üblicherweise in Lacksystemen verwendeten Lösungsmittel ausgewählt, die sich in ihrer funktionalen Gruppe und der Verdunstungsrate unterscheiden, um eine Korrelation zwischen Lösungsmitteln und Kristallbildung zu erstellen. Eine schnelle Kristallisation mit guter Lamellenstrukturierung ist erwünscht. Wie in Tabelle 9 dargestellt, wurden neben Alkoholen auch auf Ester, Ketone und Kohlenwasserstoffe zurückgegriffen. Die Verdunstungsrate des Butylacetats wird als 1,0 definiert, alle anderen werden relativ dazu eingeordnet. Je größer die Zahl, desto schneller kann das Lösungsmittel verdunstet werden.

Kategorie	Nr.	Lösungsmittel	Verdunstungsrate
Alkohole	LM1	Ethanol	2,4
	LM2	Isopropanol	1,11
	LM3	n-Butanol	0,47
Ester	LM4	Ethylacetat	4,2
	LM5	Isopropylacetat	3,5
	LM6	n-Butylacetat	1,0
Ketone	LM7	Aceton	5,6
	LM8	MEK	4,6
	LM9	MIBK	1,4
Kohlenwasserstoffe	LM10	Cyclohexan	5,6
	LM11	Toluol	2,0
	LM12	Xylol	0,76

Tabelle 9 Übersicht der verwendeten Lösungsmittel für Kristallbildung (Hierbei ist die Verdunstungsrate von Butylacetat als 1,0 definiert)

Bei allen in Alkoholen hergestellten Polyesterlösungen wurden keine Kristalle gefunden. Die getesteten Ester und Ketonen führen zur Bildung der Kristalllamellen. Und die Größe der entstandenen Kristalllamellen sind in Abbildung 96 angegeben.

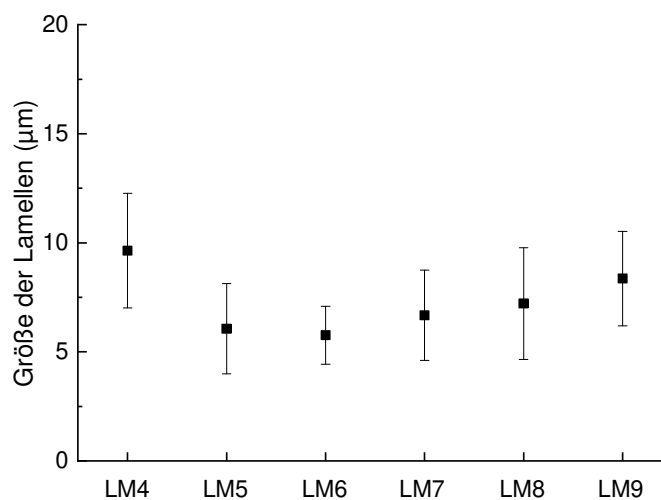


Abbildung 96 Größe der Kristalllamellen aus verschiedenen Estern und Ketonen

Grundsätzlich liegt die Größe der Lamellen im Bereich von 5 – 10 µm. Tendenziell neigen der Polyester in Estern mit zunehmender Verdunstungsrate zu kleineren Kristalllamellen, was in Ketonen umgekehrt ist.

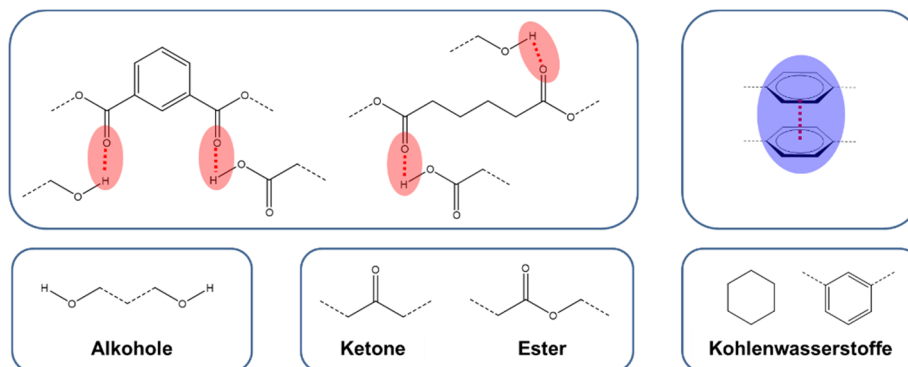


Abbildung 97 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen im Polyester

Es wird vermutet, dass grundsätzlich die Wasserstoffbrücken und die π - π -Wechselwirkung als intra- und intermolekulare Kräfte eine wichtige Rolle für die Kristallbildung spielen (siehe Abbildung 97). Die Alkohole bieten zahlreiche Partner für Wasserstoffbrückenbindungen an, die sowohl mit den OH-Endgruppen der Ketten als auch mit den Carboxylgruppen im Polymerrückgrat wechselwirken. Sie werden als Konkurrenz gegen OH-Endgruppen und einen kleinen Menge der nicht reagierten Carboxylgruppen betrachtet. Daher wird die Bewegung der ganzen Polymerketten stark begrenzt. Die Selbstorganisation bzw. die Faltung und –Anlagerung der Ketten werden dann beeinträchtigt. Ketone und Ester wechselwirken ausschließlich mit den OH-Endgruppen. Beim Abdampfen helfen die Lösungsmittelmoleküle bei der Polymerkettenfaltung.

Kohlewasserstoffe beeinflussen ebenfalls die Kristallbildungen gegebenenfalls durch π - π -Wechselwirkungen. Wie in Abbildung 98 gezeigt, wurden unregelmäßige Lamellen in Toluol gebildet. In Cyclohexan und Xylol wurden keine Kristalle gebildet. Der Grund kann darin liegen, dass aufgrund des sterischen Effekts die Lösungsmittelmoleküle die Kettenfaltung verhindern.

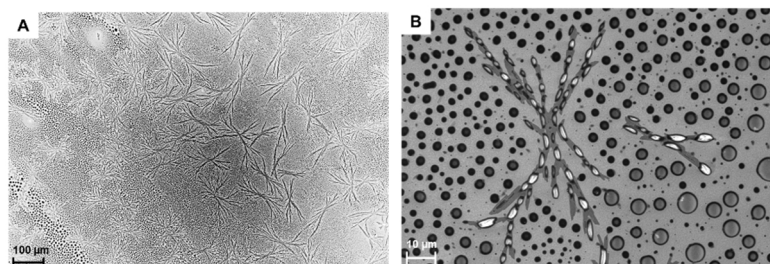


Abbildung 98 REM-Aufnahmen von Kristallbildung aus der 0,01 Gew.-%igen Polyester IAHI-Lösung in Toluol (B ist eine Vergrößerung eines Teils von A)

6.7 Spezielle Polyestergruppe – Polycaprolacton (PCL)

Anhand der Ergebnisse von mit Hydroxylgruppen terminierten Polyesterkristalliten in Abhängigkeit von Lösungsmitteln wurde vermutet, dass die Wechselwirkung zwischen OH-Endgruppen und funktionellen Gruppen aus Lösungsmittelmolekülen die Kettenfaltung sowie die Morphologie der Kristalllamellen stark beeinflussen können. Wie schon in diesem Kapitel erwähnt, gehören Polycaprolactone zu einer speziellen Polyestergruppe, die einerseits Hydroxylgruppen und andererseits Carboxylgruppen im Monomer beinhalten. Polycaprolacton (M_n : 3333,4 g/mol; PDI: 1,58) wurde aus ϵ -Caprolacton und Butanol mit einem Molarverhältnis von 30:1 in Xylol hergestellt. Die Polymerisation erfolgte bei 120 °C mit einem Einsatz von 0,1 Gew.-% Di-*n*-butylzinn-dilaurat (DBTL) als Katalysator.

Mit vergleichbaren Molmassen besitzt Polycaprolacton auch einen ähnlichen Schmelzpunkt wie der konventionelle Polyester *IAHI*. Aber die Schmelzenthalpie und die Glasübergangstemperatur liegen deutlich höher, was einer höheren Kristallinität entspricht (siehe Abbildung 99).

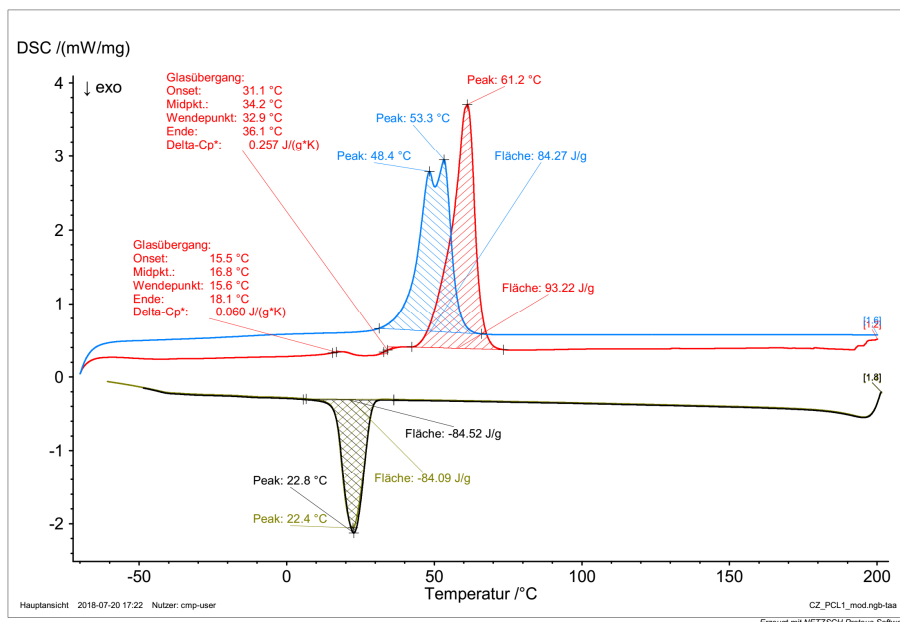


Abbildung 99 DSC-Kurve von PCL (rot: 1. Aufheizung; dunkelgrün: 1. Abkühlung; blau: 2. Aufheizung; schwarz: 2. Abkühlung)

Aus den in Abbildung 100 dargestellten REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass keine Kristalllamellen gebildet werden können. Die Polymerketten neigen zur Sphärolithbildung mit einer vollen Bedeckung auf dem Substrat, insbesondere bei der Konzentration von 0,001 Gew.-% und 0,01 Gew.-%.

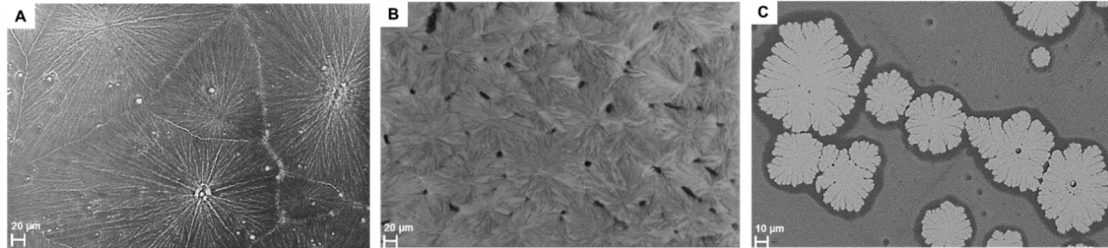
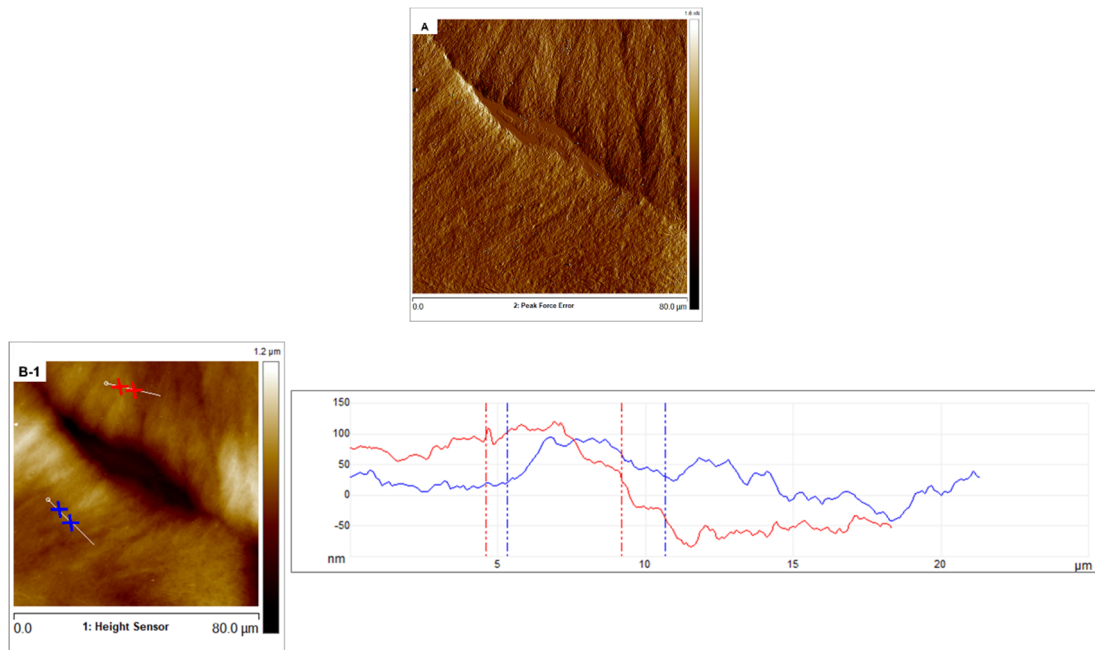


Abbildung 100 REM-Aufnahme von Kristallbildung aus verdünnten PCL-Lösungen in MEK (A. 0,001 Gew.-%; B. 0,01 Gew.-%; C. 0,1 Gew.-%)

Der Kristallfilm ist viel rauer und dicker als der von Polyester *IAH1*, wie Abbildung 101 zeigt. Die Dicke des Kristallfilms aus der 0,01 Gew.-%igen Lösung beträgt über 500 nm. Es wurde vermutet, dass die Ketten innerhalb der Lamellen anders als die von Polyester *IAH1* angeordnet sind.



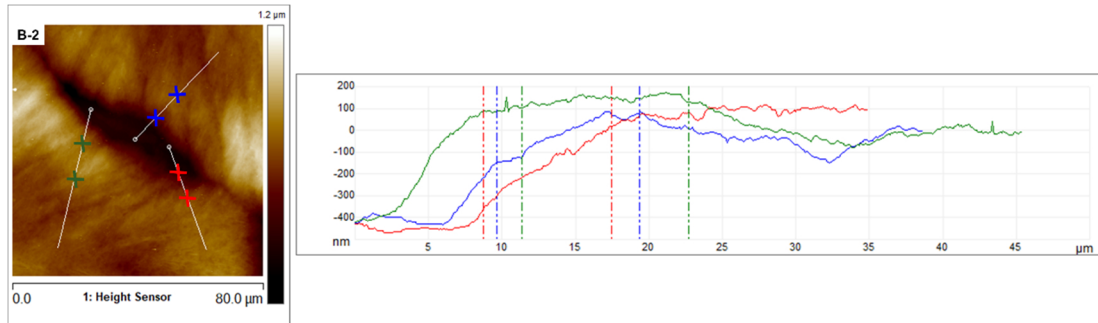


Abbildung 101 AFM-Aufnahme von Lamellen aus 0,01 Gew.-%igen PCL-Lösung in MEK (A. Fehlerbild; B-1 und B-2 sind Höhenprofile)

Um die Kristallstruktur zu analysieren, wurde XRD eingesetzt. Allerdings konnte kein ausreichendes Signal direkt von dünnen oder ultradünnen Filmen auf Si-Wafer erhalten werden. Die reinen Polymere im festen Zustand wurden verwendet, um die Kristallite zu analysieren. Wie in der Abbildung 102 ersichtlich, weisen die Proben aus Polyester und PCL verschiedene Peaks auf. Mit oder ohne Adipinsäure zeigen die linearen Polyester *IAH1* und *IH* die gleichen Peaks. Dies dient als ein qualitativer Nachweis, dass die Kristallstrukturen von Polyester und PCL sich unterscheiden.

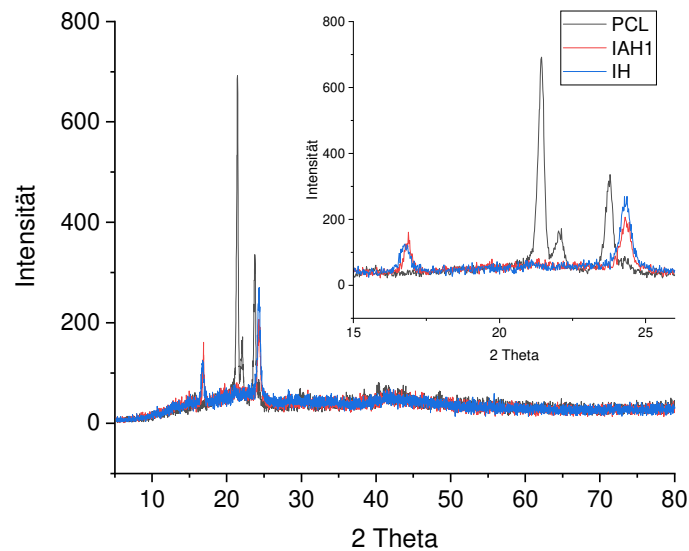


Abbildung 102 XRD-Messung von reinen Polyesterpulver aus *PCL*, *IAH1* und *IH*

6.8 Fazit

Auf Basis von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol wurden dünne mikrokristalline Filme erfolgreich hergestellt, die aus Kristalllamellen mit einer Größe von 5 – 10 μm bestanden. Mit zunehmender Kettenlänge verringert sich die Flexibilität der Ketten. Die Reproduzierbarkeit der Kristallbildung wurde verschlechtert. Mit abnehmender Kettenlänge traten Defekte auf den Kristalllamellen auf. Die Position beider Carbonsäuren der Phthalsäuren am Benzolring kann die Kristallbildung beeinflussen. Die *meta*-Stellung aus der Isophthaläsure begünstigt am besten die Kettenfaltung während der Lösungsmittelabdampfung. Unter dem REM und dem AFM konnte die entstandene Einkristallstruktur mit einer Schichtdicke von 10 nm beobachtet werden, die als Edge-on-Lamellen bezeichnet werden. Das Modell war zwar mit Hilfe der XRD-Messungen direkt mit den dünnen Filmen nicht nachweisbar, aber die AFM-Bilder zeigten die Reihen der Lamellenordnung.

Polycaprolacton aus monofunktionellen Monomeren konnte ebenfalls mikrokristalline Filme bilden, die jedoch andere Kristallstrukturen besitzt.

7 Graphen/Polyester-Komposite

7.1 Einleitung

In den bisher beschriebenen Experimenten konnte sowohl Graphen als auch der synthetisierte Polyester als mikrokristalline Materialien hergestellt werden. Es gelang, wässrige Graphendispersionen auf einer Lösungsmittelbasis direkt mittels Ultraschall oder durch eine Friedel-Crafts-Acylierung zu erzeugen. Die Bildung dünner Polyester-Mikrokristalle erfolgte während der Verdunstung von Ketonen und Estern aus Polyesterlösungen.

Ziel der nun folgenden Arbeiten zu den Graphen/Polyester-Kompositen ist es, durch einen strukturellen Aufbau des Graphens und der Polyesterkristalle die Vorteile der Mikrokristallinität auszunutzen und neue Materialeigenschaften zu erzeugen. Um die beiden mikrokristallinen Komponenten Graphen und Polyester gemeinsam in einem Beschichtungssystem einsetzen zu können, ist die Kompatibilität der beiden Komponenten nötig, die zunächst getestet werden muss.

Um ein Komposit aus einem Polymer und einem Füllstoff aufzubauen, stehen typischerweise drei Methoden zur Verfügung: I. das Lösungsblend-, II. das Schmelzblend- und III. das In-situ-Polymerisationsverfahren. Die Hauptaufgabe des Verfahrens ist dabei die Gewährleistung einer homogenen Verteilung der beiden Komponenten. Beim Lösungsblendverfahren werden das Polymer und der Füllstoff in Lösungsmitteln zunächst dispergiert und dann vermischt. Im Vergleich dazu liegt das Polymer beim Schmelzblendverfahren in einem geschmolzenen Zustand vor und wird üblicherweise in einem Extruder oder Mixer durch die Zugabe des Füllstoffs mit diesem vermischt. Beim In-situ-Polymerisationsverfahren findet die Polymerisation der Polymerkomponente auf der Oberfläche des Füllstoffs statt. Dies kann eine Deagglomeration des Füllstoffs in der Polymermatrix sowie eine gute Anhaftung zwischen den beiden Phasen induzieren. Da die beiden Komponenten, das Graphen und die

Polyesterkristalle, bei Raumtemperatur in flüssiger Phase vorliegen, konzentrierten sich die Versuche auf das Lösungsblendverfahren. Die getesteten Konzepte fasst Abbildung 103 zusammen. Das Lösungsblendverfahren wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt. Mit dieser Methode können zunächst die Graphen- und Polyesterlösungen direkt vermischt werden. Als Alternative dazu kann Graphitpulver während des Exfolierungsprozess mit dem Einsatz von Polyester unter Ultraschall behandelt werden. Neben dem Lösungsblendverfahren wurde zusätzlich das Layer-by-Layer (LBL) Verfahren eingesetzt, um die zweidimensionalen Merkmale der Strukturen auszunutzen. Hierbei werden die Materialien schichtweise abgeschieden.

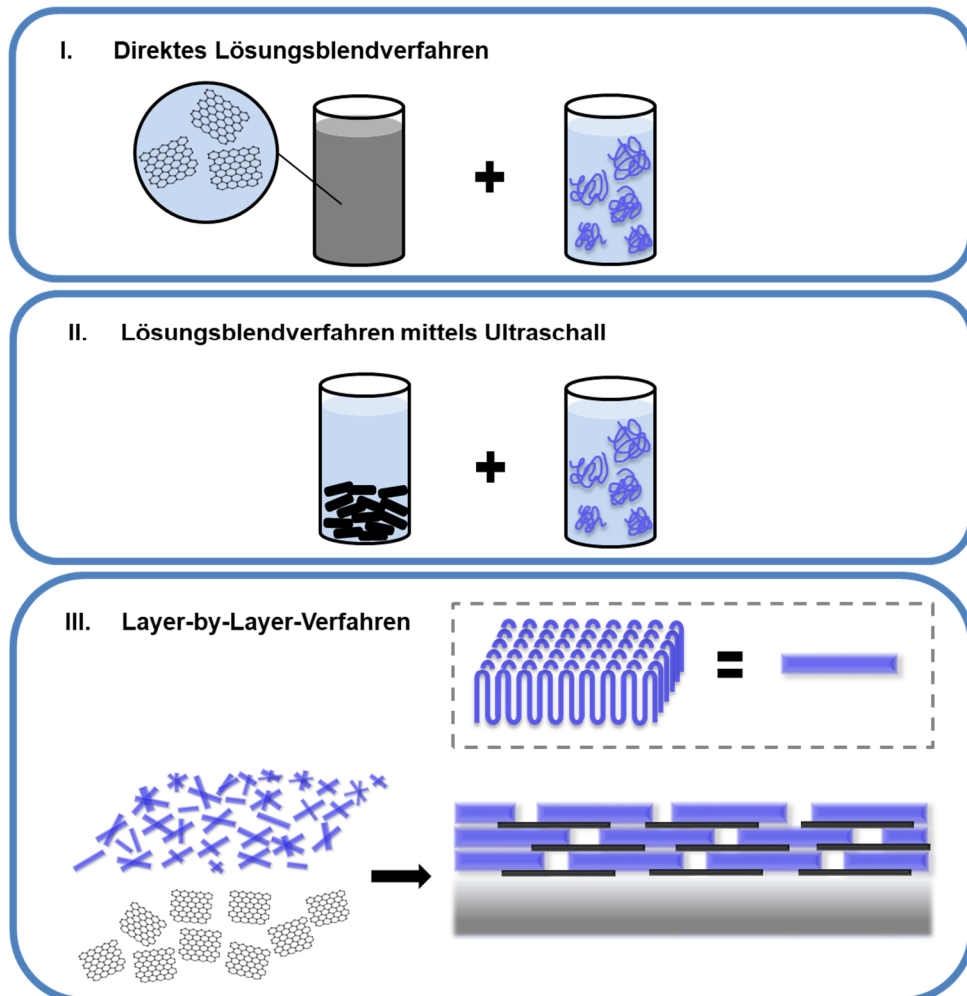


Abbildung 103 Schematische Darstellung der drei getesteten Methoden für die Herstellung der Graphen-Polyesterkomposite

7.2 Direktes Lösungsblendverfahren

Für die Kompositherstellung nach dem direkten Lösungsblendverfahren werden zwei Lösungen benötigt, in denen die beiden Komponenten jeweils dispergiert bzw. gelöst vorliegen. Diese Lösungen werden gemischt, die Herstellung des Komposits erfolgt dann durch das Verdunsten des Lösungsmittels aus dem Gemisch. Aufgrund der positiven Ergebnisse aus der direkten Exfolierung in Flüssigkeiten wurde für die Lösung der Graphen-Komponente das MEK/Wasser-Gemisch mit einem Massenverhältnis von 99,3/0,7 als Lösungsmittel verwendet. Als Polyester-Komponente wurde Lösung der Polyester mit einer Konzentration von 0,01 Gew.-% in MEK als Lösungsmittel vorbereitet. Diese beiden Lösungen der Komponenten wurden in den Massenverhältnissen 1:2, 1:1 und 2:1 miteinander vermischt. Die Versuche zur Kompositherstellung wurden sowohl mit dem Polyester *IAH2*, der eine niedrige Kristallinität aufweist, als auch mit dem Polyester *IAH1*, der im Vergleich zu *IAH2* eine höhere Kristallinität aufweist, durchgeführt.

Es zeigte sich, dass der Polyester *IAH2* (niedrige Kristallinität), bei keinem der ausgetesteten Mischungsverhältnisse Kristallite ausbildet. Die Zugabe von Graphen kann in diesem Fall eine Abschwächung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Ketten verursachen, was dazu führt, dass die für die Kristallbildung nötige Kettenanordnung verhindert wird. Im Fall des Polyesters *IAH1* (höhere Kristallinität), fand ein zusätzliches Kristallwachstum auf den Graphenschichten statt. Statt der Ausbildung von definierten Lamellen wurde jedoch ein Aggregationsverhalten beobachtet (siehe Abbildung 104A). Der Versuch wurde deshalb zusätzlich mit Graphitschichten wiederholt. Im Fall der Graphitschichten konnte hingegen das Wachstum von Kristalllamellen induziert werden (siehe Abbildung 104B). Dafür könnte die hohe Flexibilität des Graphens verantwortlich sein. Graphenschichten bewegen sich, das Streben nach einer Energieminimierung kann Triebkraft für das Falten, Verdrehen

oder Aufrollen der Schichten sein. Die Bewegungen des Graphens und der Polyesterketten können sich dabei gegenseitig beeinflussen. Im Vergleich dazu ist die Graphitoberfläche fest, die Polyesterketten können darauf besser adsorbiert und gefaltet werden. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen kann man sagen, dass Graphen und Polyesterkristalle eine geringe Mischbarkeit aufwiesen, da die gewünschten Kristalllamellen durch das direkte Lösungsblendverfahren nicht erzielt werden konnten.

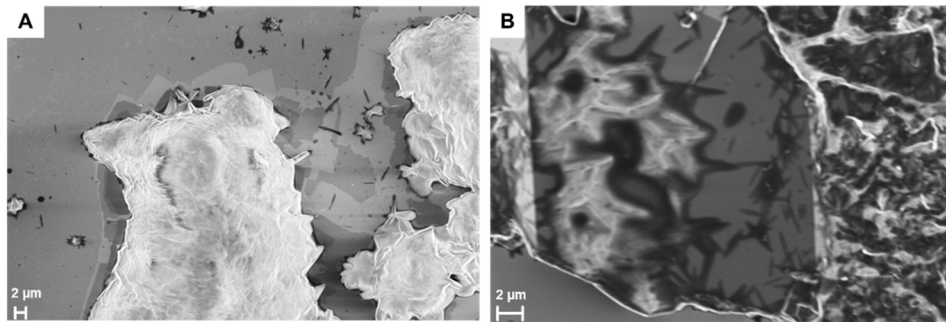


Abbildung 104 REM-Aufnahme von Kristallen des Polyesters *IAHI* auf Graphen (A) und Graphit (B) mittels direktes Lösungsblendverfahren

7.3 Lösungsblendverfahren mittels Ultraschall

Beim Lösungsblendverfahren mittels Ultraschall ist Graphitpulver das Ausgangsmaterial. Das Graphitpulver wird mit MEK versetzt und mit einer Lösung des jeweiligen Polyesters in MEK gemischt und anschließend wird die Mischung mit Ultraschall behandelt. Es wurde vermutet, dass neben der Polyesterkristallbildung die Polymerketten unter Ultraschalleinwirkung zum Teil in den Zwischenräumen der Graphenschichten interkalieren und zur Expandierung und Exfolierung des Graphens beitragen können. Der Exfolierungsprozess wurde gemäß der Arbeitsvorschrift der direkten Exfolierung des Graphens in Flüssigkeiten (siehe Kapitel 8.2.1) durchgeführt, die Zugabe des Polyesters *IAHI* erfolgte dabei in einer Konzentrationsreihe, die Konzentrationen betragen 5 Gew.-%, 2 Gew.-%, 1 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 0,01 Gew.-%.

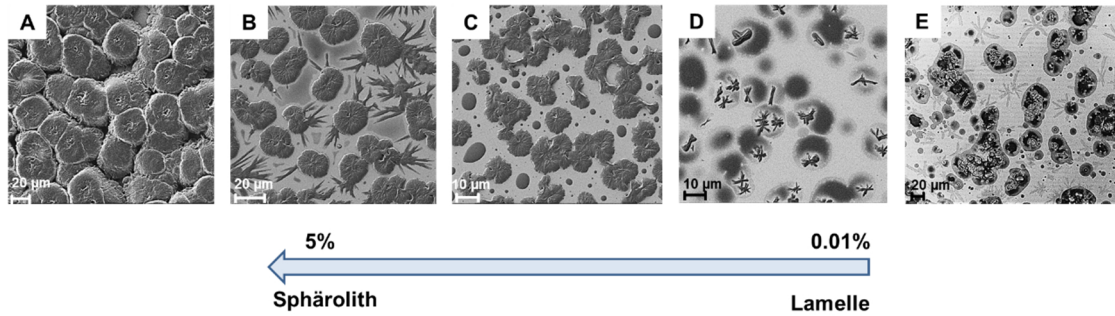


Abbildung 105 REM-Aufnahmen der Proben hergestellt gemäß dem Lösungsblendverfahren mittels Ultraschall mit Zugabe von Polyester *IAH1*

Wie in Abbildung 105 dargestellt, wurde bei 0,01 Gew.-% lediglich ein geringer Anteil des Graphens und keine Kristalllamellen beobachtet. Mit zunehmender Konzentration des Polyesters fand das Wachstum von Sphärolithen statt. Bei einer Konzentration von 5 Gew.-% war kein Graphen mehr zu beobachten, sondern lediglich kompakte kugelförmige Sphärolithe mit einer einheitlichen Größe. Es wird vermutet, dass Graphen oder die Graphitpartikel als Nukleierungsmittel wirken und ausgehend von diesen Zentren das Kristallwachstum stattfindet.

Die Ansätze weisen allerdings eine große Empfindlichkeit auf. Dies führt zu unterschiedlichen Wachstumsphasen der Kristallisation bei gleichen Herstellbedingungen. Beispielhaft zeigt Abbildung 106 REM-Aufnahmen von zwei reproduzierten Ansätzen. Die auf der rechten Seite gezeigte Probe weist bereits ausgebildete Sphärolithe auf, während die auf der linken Seite gezeigte Probe lediglich das Anfangswachstum der Sphärolithe erreicht hat.

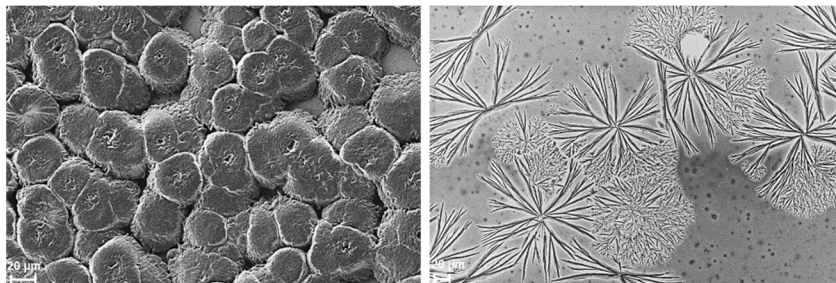


Abbildung 106 REM-Aufnahmen von 5% Polyesterdispersion mit einer geringen Reproduzierbarkeit

Da auch mit Hilfe des Lösungsblendverfahrens mittels Ultraschall keine Graphenschichten oder quasi-zweidimensionale Polyesterlamellen erzielt werden konnten, wurden keine weiteren Versuche mit dieser Methode durchgeführt.

7.4 Layer-by-Layer-Verfahren (LBL)

Die LBL-Technik wurde ursprünglich für die schichtweise Abscheidung von Polyelektrolyten entwickelt, dabei werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzten geladenen Molekülen ausgenutzt. Dieses Verfahren ermöglicht einen mehrschichtigen Aufbau mit einer hohen strukturellen Ordnung. In Bezug auf die Herstellung der Graphen/Polyester-Komposite bietet diese Methode den Vorteil, dass jede Schicht einzeln aufgetragen wird, dies impliziert eine ausreichende Zeit zur Organisation vor allem bei der Ausbildung der Polyesterkristalle. Deshalb wurde diese Methode als vielversprechend für die Herstellung der Graphen/Polyester-Komposite angesehen und ausgetestet. Graphen und die Polyesterlösung werden Lage für Lage auf dem Substrat abgeschieden.

Das Konzept der schrittweisen Abscheidung ist nötig, da anhand der erhaltenen Ergebnissen mittels Lösungsblendverfahren das Graphen und die Polyesterkristalle in flüssiger Phase nicht direkt miteinander mischbar sind. Voraussetzung für dieses Abscheidungsverfahren ist eine ausreichende Kompatibilität zwischen Graphen und den Polyesterkristallen. Deshalb war es nötig zunächst die Verträglichkeit von Graphen auf den Polyesterkristallen und die Verträglichkeit der Polyesterkristalle auf Graphen zu testen.

Für die Herstellung der Komposite wurde die Graphendispersion in einer MEK/Wasser-Mischung mit einem Massenverhältnis von 99,3/0,7 vorbereitet. Für die Ausbildung der Polyesterkristalle wurde eine Lösung des Polyesters *IAH1* mit einer Konzentration von 0,01 Gew.-% in MEK verwendet.

Zunächst wurden einlagige Polyesterkristalle und Graphenschichten übereinander aufgetragen. Es zeigte sich, dass sich die Graphenschichten durch das Auftropfen der Polyesterdispersion zum Rand des Si-Wafers verschieben (siehe Abbildung 107A). Da Graphen lediglich physikalisch auf dem Si-Wafer adsorbiert ist, sind die Wechselwirkungen zwischen Graphen und dem Si-Wafer vermutlich nicht ausreichend groß, um die Graphenschichten zu fixieren. Bei der umgekehrten Reihenfolge des Schichtauftrags konnte beobachtet werden, dass Graphenschichten teilweise unter den Polyesterkristallen lagen, obwohl sie erst nach der Kristallbildung des Polyesters aufgetragen worden waren (siehe Abbildung 107B). Es ist denkbar, dass die Polyesterketten zunächst teilweise durch MEK aufgelöst und bei der Verdunstung von MEK erneut Kristalle gebildet wurden.

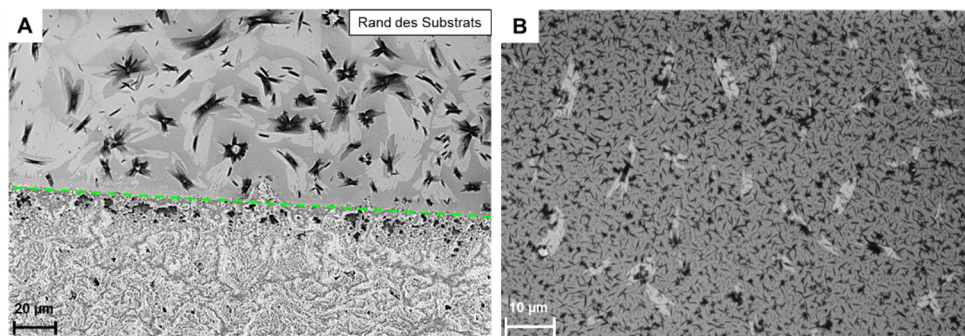


Abbildung 107 Direkte Layer-by-Layer-Abscheidung von Graphen und Polyesterkristallen A) Graphen auf Polyesterkristallen (Die grüne Linie markiert den Rand des Substrats); B) Polyesterkristalle auf Graphen

Gemäß der Vorversuche ergibt sich, dass die Abscheidungsabfolge I. Polyester, II. Graphen zu den besseren Ergebnissen führt, da in diesem Fall beide Kristallstrukturen erhalten bleiben. Wie in Abbildung 108 dargestellt, lagern die Polyesterkristalle sich nicht untereinander an, sondern wachsen auf bestehenden Kristalloberflächen. Die Lamellenstruktur wurde kürzer und dicker. Durch mehrmaliges schichtweises Auftropfen wurde eine Agglomeration induziert. Gleichzeitig nimmt der amorphe Bereich zu und die Kristallbildung wird verhindert. Das Kristallwachstum ist daher schwierig zu kontrollieren.

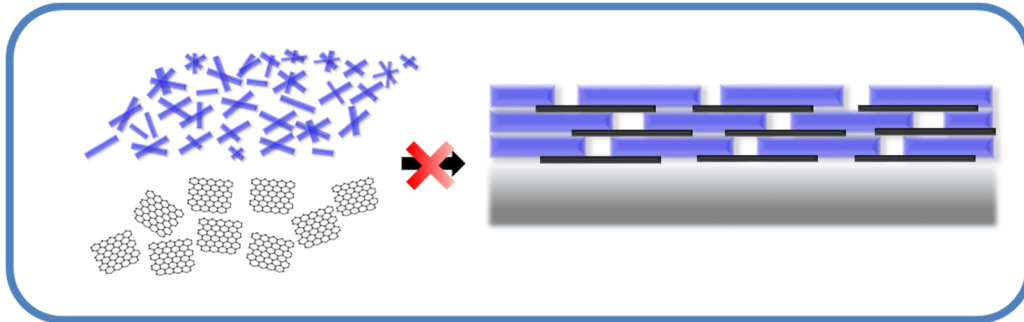
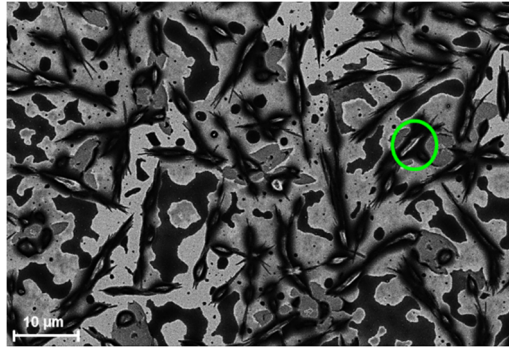


Abbildung 108 REM-Aufnahme von der Kristallbildung durch 10-maliges Auftropfen der Polyesterdispersion mit der schematischen Darstellung des geplanten Versuchs (Als Beispiel ist die Kristallstruktur grün gekennzeichnet.)

Aufgrund der schlechten Kontrolle des Kristallwachstums im vorhergehenden Versuch, sollte eine Polymermatrix in das LBL-System eingeführt werden. Die Matrix sollte gewährleisten, dass die einzelnen Lagen isoliert und unabhängig aufgetragen werden können. Wie in Abbildung 109 dargestellt, wird Graphen in der Polymermatrix eingebettet.

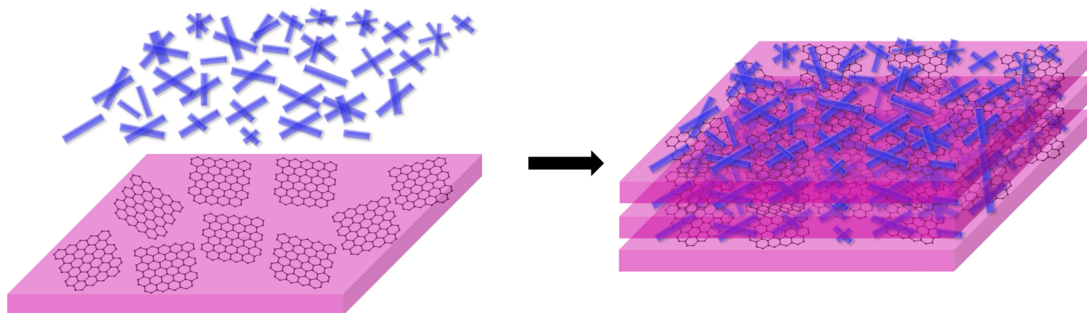


Abbildung 109 Schematische Darstellung des Layer-by-Layer-Verfahrens mit einer Polymermatrix

7.4.1 Auswahl der Polymermatrix

Bei der Auswahl der Polymermatrix für das LBL-Verfahren müssen drei Aspekte berücksichtigt werden: I. Auf dem Polymerfilm müssen sich Polyesterkristalle bilden können. II. Die Polymermatrix sollte bestenfalls auf wässriger Basis hergestellt werden, da organische Lösungsmittel wie MEK die Polyesterketten aus den bestehenden Kristallen zum Teil herauslösen können. Obwohl sich die gelösten Ketten erneut organisieren und eine dünne Kristallschicht bilden können, gewährleistet die wässrige Basis das Beibehalten der ursprünglichen Kristallstrukturen. III. Die Aushärtung der Polymerfilme sollte möglichst unter Raumtemperatur oder bei niedrigen Temperaturen erfolgen, da der Schmelzpunkt der Polyesterkristalle bei ca. 70 °C liegt. Aufgrund dieser Vorgaben wurden Polyvinylalkohol (PVA), Pentaerythritoltriacrylat (TriA), Polydimethylsilan (PDMS), Polyurethan-Acrylat (PUA) und Epoxidharz (EP) untersucht. Hochmolekularer PVA wurde in Wasser bei 80 °C gelöst und eine 5 Gew.-%ige Lösung hergestellt. Die Verfilmung erfolgte durch Verdunsten des Wassers. Pentaerythritoltriacrylat konnte mit einer Konzentration von 50 Gew.-% sowohl in Ethanol als auch in MEK hergestellt werden. Mit einer Zugabe von 1 Gew.-% Initiator (bezogen auf die Menge des Triacrylats) wurde der Film durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. Als Photoinitiator wurde *Irgacure 651* in MEK und *Omnirad 500* in Ethanol verwendet. Ein vernetzter PDMS-Film wurde aus Vinyltrimethylsiloxy-terminiertes Polydimethylsiloxan und (15-18% Methylhydrosiloxan)-dimethylsiloxan-Copolymer durch eine platinkatalysierte Hydrosilylierung erzielt. Dazu wurde eine kommerzielle wässrige Polyurethan-Acrylat-Dispersion von *ALBERDINGK* mit einem Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% verwendet. Durch eine Zugabe von 1 Gew.-% *Omnirad 500* als Photoinitiator wurde ein vernetzter PUA-Film durch UV-Strahlung hergestellt. Epoxidharz wurde zunächst mit einer Konzentration von 50 Gew.-% in MEK gelöst und via Additionsreaktion der reaktiven

Ethylenoxidringe mit einem cycloaliphatischen Polyaminaddukt bei Raumtemperatur ausgehärtet.

Für den Test bezüglich der Kristallbildung auf verschiedenen Polymermatrizen wurden die entsprechenden Oberflächenenergien im Vergleich zu den von Graphen und Polyester *IAHI* auf Si-Wafern mittels Tropfenkonturanalyse bestimmt (siehe Abbildung 110).

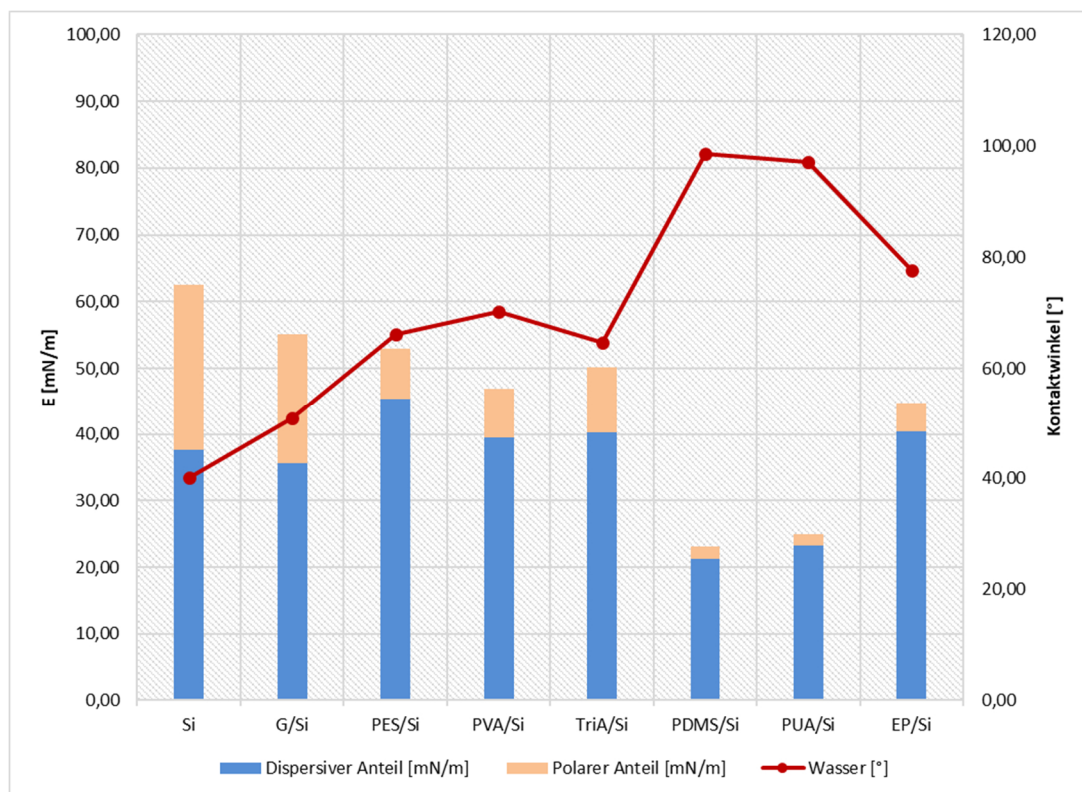


Abbildung 110 Oberflächenenergien der mit verschiedenen Materialien beschichteten Si-Wafern mit dem dispersiven Anteil, dem polaren Anteil und dem Kontaktwinkel von Wasser (G: Graphen; PES: Polyester *IAHI*; PVA: Polyvinylalkohol; TriA: Triacrylat; PDMS: Polydimethylsilan; PUA: Polyurethanacrylat; EP: Epoxidharz)

Die Oberflächenenergie setzt sich aus einem dispersiven und einem polaren Anteil zusammen. Es wurde davon ausgegangen, dass, sofern die Oberflächenenergie und der Wasser-Kontaktwinkel des Substrats nahe bei den Werten von reinen Si-Wafern liegen, eine Polyesterlösung auf dieser Matrix eine gute Benetzbarkeit aufweist und

daher Kristalle ausgebildet werden können. Die Ergebnisse zeigten, dass von den getesteten fünf Materialien ausschließlich auf PVA, TriA und PUA eine Kristallbildung stattfinden konnte. Die Morphologie der entstehenden Polyesterkristalle ist in Abbildung 111 dargestellt.

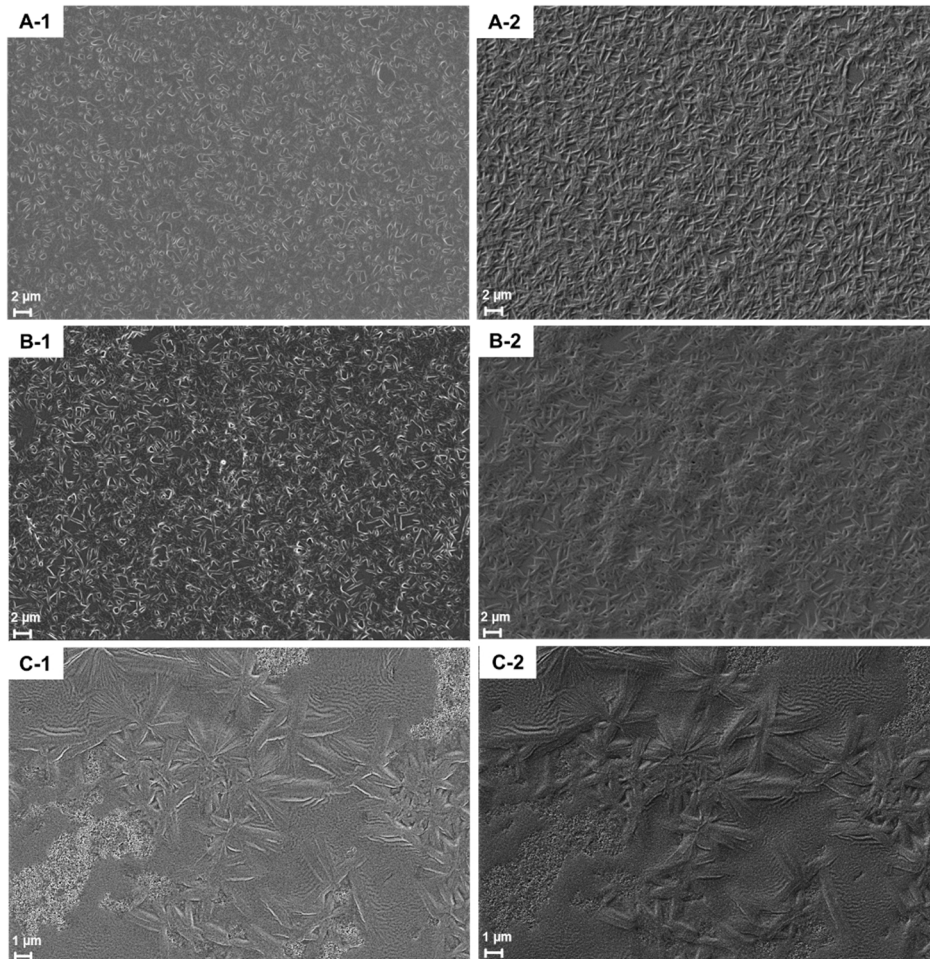


Abbildung 111 REM-Aufnahme (Links: Inlens-, Rechts: SE2-Detektor) von Kristallbildung des Polyesters auf den mit PVA (A-1, A-2), TriA (B-1, B-2) und PUA (C-1, C-2)-beschichteten Si-Wafern

Die Aufnahmen mittels SE2-Detektor zeigen, dass eine Gewebe-ähnliche Struktur aus Polyesterkristallen geformt wurde, die eine höhere Schichtdicke und eine vollständigere Bedeckung insbesondere bei PVA und TriA als die auf einem sauberen Si-Wafer aufwies. Auf dem vernetzten PUA-Film sind weniger Kristalllamellen mit einer steigenden Größe zu beobachten.

Auf einem unbehandelten PDMS-Film konnte kein Kristallwachstum erzielt werden. Durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung der PDMS-Oberfläche konnten jedoch auch auf dieser Matrix Polyesterkristalle ausgebildet werden. Allerdings war der PDMS-Film zu spröde und es traten viele Risse im Film auf. Wie in Abbildung 112 gezeigt, ist die Menge der Kristalle deutlich geringer als die auf den anderen drei Substraten.

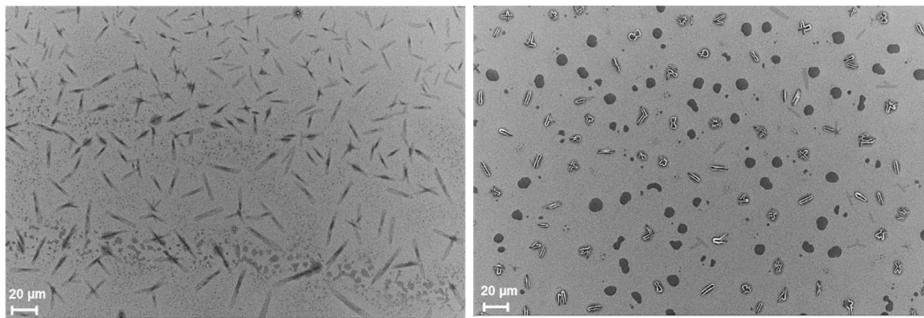


Abbildung 112 REM-Aufnahme der Polyesterkristalle auf den PDMS-beschichteten Si-Wafern

Die Ergebnisse der Kristallisationsversuche auf den jeweiligen Matrizen zeigten keine direkte Korrelation mit der Oberflächenenergie sowie dem Wasser-Kontaktwinkel. Jedoch beeinflussen die Eigenschaften des Substrats die Wechselwirkungen der Polyesterketten, die Kettenfaltung sowie die Kristallbildung.

7.4.2 Herstellung des Graphenfilms in Polymermatrix

Anhand der zuvor beschriebenen Kristallisationsversuche konnte bestimmt werden, dass PVA und TriA geeignete Matrizenmaterialien darstellen. Aufgrund der leichteren Handhabung wurde PVA auf Wasserbasis für weitere Untersuchung ausgewählt. Um einen Graphen/PVA-Kompositfilm herzustellen, wurde das mittels Friedels-Crafts-Acylierung funktionalisierte Graphen *FC4* verwendet. Zur Vorbereitung wurde 1 Gew.-% *FC4* (bezogen auf den Festkörpergehalt des PVA) in einer 5 Gew.-%igen PVA-Dispersion eingesetzt und mittels Ultraschall exfoliert. In der

PVAG-Dispersion können zum Teil nicht-exfolierte Graphitpartikeln vorhanden sein. Die Proben sind in Abbildung 113 dargestellt.

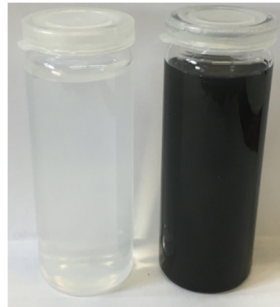


Abbildung 113 Vergleich der 5 Gew.-%igen PVA-Dispersion (links) und der 5 Gew.-%igen PVAG-Dispersion (rechts) mit einer Zugabe von 1 Gew.-%igem Graphen

7.4.3 Test der Eigenschaften

Die Kompositfilme wurden im Hinblick auf ihre mechanischen und optischen Eigenschaften untersucht. Die Vorversuche wurden mittels dynamisch mechanische Analyse (DMA), Polarisationsmikroskop und AFM durchgeführt.

DMA

Das viskoelastische Verhalten der Filme wurde mittels DMA untersucht. Die Freifilme aus der PVA- und der PVAG-Dispersion mit einer Schichtdicke von 50 μm wurden in einem Teflonbehälter hergestellt. Die Zugprüfungen mittels DMA wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aus den Schwingungen des eingespannten Films mit zunehmender Frequenz wurde die Amplitude der Deformation und die Phasenverschiebung zwischen den Spannungs- und Dehnungssinuswellen bestimmt. Das Verhältnis der Spannungsamplitude zur Dehnungsamplitude definiert das Youngsche Modul E^* des Materials, das sich aus einem elastischen Speichermodul E' und einem viskosen Verlustmodul E'' zusammensetzt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul und stellt ein Maß für die Energiedissipation eines Materials dar. Je

niedriger der Verlustfaktor, desto mehr entspricht das Verhalten der Probe dem eines ideal-elastischen Materials.¹⁸⁵

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Der hergestellte PVAG-Film ist sehr belastbar. Wie in Abbildung 114 dargestellt, wurden Verlustmodul E'' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit zunehmender Frequenz gemessen. Aus dem Verlustfaktor kann das Speichermodul berechnet werden. Das Verlustmodul nahm bei einer Beimischung von Graphen zu der PVA-Matrix um ca. 50% zu. Der Verlustfaktor von beiden blieb auf einem ähnlichen Niveau. Dementsprechend wurde mit der Zunahme des Speichermoduls das Youngsche Modul deutlich erhöht.

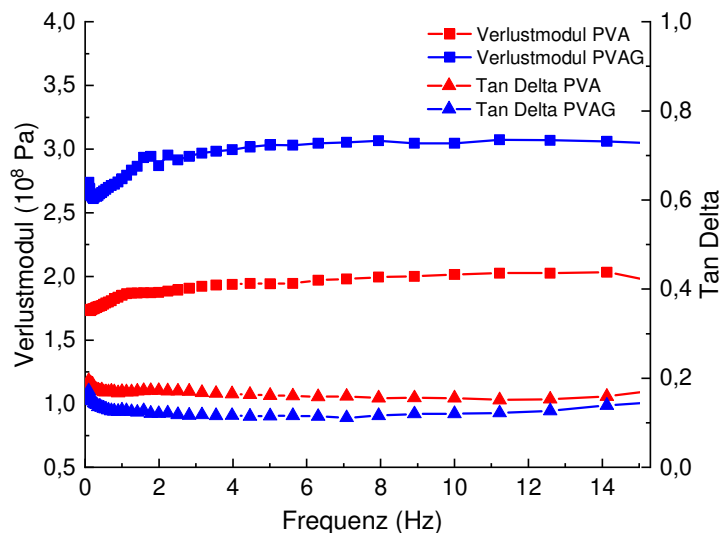


Abbildung 114 DMA-Messungen des PVA- und PVAG-Films mit einem Frequenzsweep von 0,1 Hz bis 45 Hz

AFM: PF-QNM

Da die Filmdicke des einzelnen Films im Nanometerbereich liegt, sind die mechanischen Eigenschaften durch die meisten makroskopischen Methoden nicht messbar, da die Werte stark vom darunterliegenden Substrat dominiert werden. Rasterkraftmikroskopische Messungen im Messmodus PeakForceTM Quantitative Nanomechanical

Mapping™ (PF-QNM) bieten eine Möglichkeit, um die ortsspezifischen mechanischen Oberflächeneigenschaften zu untersuchen. Das ausführliche Funktionsprinzip ist in Kapitel 8.4.2 des experimentellen Teils erläutert. Über die PF-QNM-Messmethode können Informationen über Adhäsion, Derjaguin–Muller–Toporov (DMT)-Modul, Verformung und Dissipation ermittelt werden. Da in diesem Messmodus die Messtoleranz bei bis zu 20% liegt, ist es notwendig, eine Kalibrierung vor der Messung durchzuführen und unter dieser Kalibrierung alle Proben in einer Messreihe zu vermessen. Dadurch konnten die relativen Werte aller Proben verglichen werden.

Zur Präparation wurden die Filme durch ein Rotationsbeschichtungsverfahren auf Si-Wafern aufgetragen. 5 ml der PVA- oder PVAG-Dispersion wurden jeweils unter Vakuum bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 250 rpm für 20 s und 2500 rpm für 1 Min. aufgetropft und getrocknet. Mittels Ellipsometrie wurden die Dicken des PVA- und des PVAG-Films bestimmt. Die einzelne Lage des PVA- und PVAG-Films hat jeweils eine Filmdicke von 216,3 nm und 377,5 nm.

Es wurden anschließend die Topographie und das DMT-Modul von 1, 2, 3-lagigen PES/PVA-Filmen sowie von reinem PVA- und PVAG-Film evaluiert. Die Ergebnisse wurden mit einer gleichen Farbskala des Höhenprofils von 0 bis 500 nm und des DMT-Moduls von 0 bis 5,0 GPa normiert und sind in Abbildung 115 dargestellt.

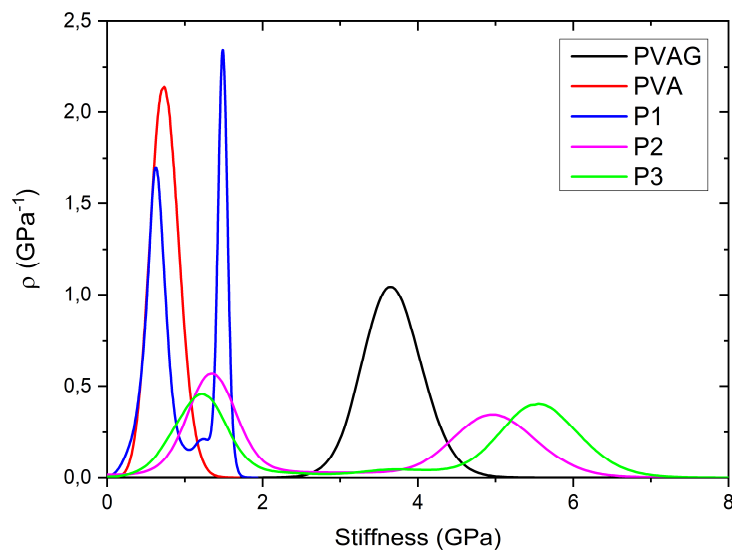
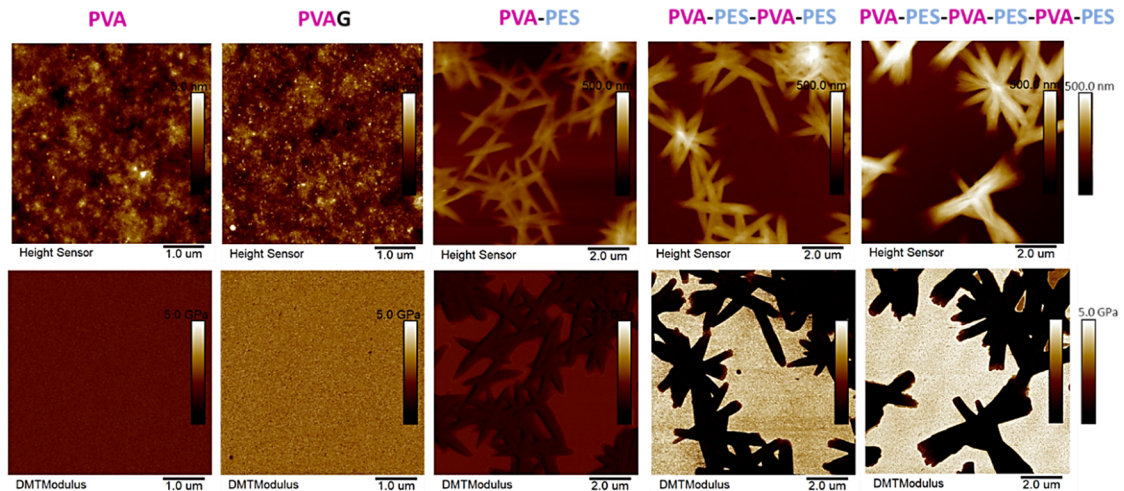


Abbildung 115 AFM-Aufnahmen von Kompositfilmen: PVA, PVAG, PVA-PES (P1), PVA-PES-PVA-PES (P2), PVA-PES- PVA-PES- PVA-PES (P3) mit DMT-Modulus und dessen Verteilung

Die auf PVA gebildeten Polyesterkristalle wiesen eine geringere Härte auf als der im Hintergrund vorhandene PVA-Film, dies zeigt sich dadurch, dass die Kristalle im Vergleich zum PVA-Film heller dargestellt werden. Da der eingesetzte PVA eine hohe Molmasse von 12.000 g/mol besitzt, ist es plausibel, dass dieser im Vergleich zu den Polyesterkristallen eine höhere Härte besitzt. Die Messungen des DMT-Modulus lassen jedoch die Tendenz erkennen, dass mit zunehmender Lagenanzahl die Härte des Films zunimmt. Daraus könnte geschlossen werden, dass die Inkorporation der Poly-

esterkristalle zu einer erhöhten mittleren Härte des Films führt und somit auch zu einer erhöhten mechanischen Stabilität der Filme. Darüber hinaus zeigten die Messungen deutlich, dass bereits ein niedriger Füllgrad von 1 Gew.-% funktionalisiertem Graphen zu einer erheblichen Erhöhung der Härte des PVAG-Films im Vergleich zum PVA-Film führt. Die Ergebnisse geben erste Hinweise darauf, dass durch einen entsprechenden Layer-by-Layer-Aufbau mikrokristalline Filme hergestellt werden können. Damit ist eine Anwendung der mikrokristallinen Filme als technische Werkstoffe im Beschichtungssystemen denkbar. Die Inkorporation der beiden mikrokristallinen Bausteine kann zu verstärkten mechanischen Eigenschaften führen, welche durch die Konzentration steuerbar sind.

Polarisationsmikroskop

Mit Einfügen der Matrizen zeigt sich ein wesentlicher Vorteil, die Eigenschaften der zu beschichtenden Oberflächen werden substratunabhängig. Damit ist es möglich, Polyesterkristalle auf verschiedenen Substraten zu applizieren.

Durch Rakeln wurde PVA zunächst auf einer großen Glasoberfläche beschichtet. Nachfolgend wurden die Polyesterkristalle durch Tropfen- oder Sprühverfahren abgeschieden. Mittels Polarisationsmikroskop wurde ein doppelbrechender Effekt auf der Glasoberfläche beobachtet, dies wird als Nachweis für das Vorhandensein von Sphärolithstrukturen herangezogen (siehe Abbildung 116).

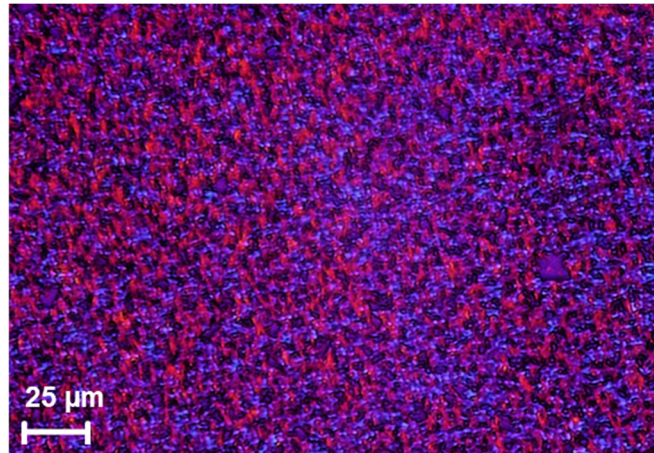


Abbildung 116 Aufnahme von Polyesterkristallen auf einer PVAG-beschichteten Glasoberfläche mittels Polarisationsmikroskop

Die Polyesterkristalle konnten ebenfalls auf einer PVAG-beschichteten Stahloberfläche appliziert werden. Zunächst wurden die Stahloberflächen unter Verwendung von hochreinem Aceton gereinigt. Je nach Filmdicke des beschichteten PVAG's konnte beobachtet werden, dass sich die Kristalle bevorzugt an bestimmten Stellen ausbilden. Durch Rakeln konnte ein sehr dünner PVA-Film, bis zu einigen hundert Nanometern dick, aufgetragen werden. Aufgrund der großen Rauigkeit des Stahlsubstrats konnte der PVA-Film allerdings die unebenen Bereiche nicht vollständig auffüllen. Die Polyesterkristalle formierten sich bevorzugt in den „Tälern“ oder an den Kanten der Strukturen (siehe Abbildung 117). Ein Grund dafür könnte sein, dass beim Aufsprühen oder Auftropfen der Polyesterdispersion das Lösungsmittel mit den Polyesterketten hauptsächlich in die konkaven Bereiche gezogen ist. Demnach wurden bevorzugt dort die Ketten gefaltet und geordnet.

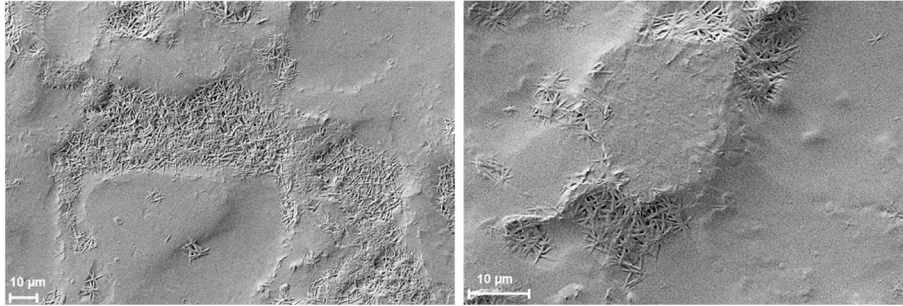


Abbildung 117 Aufnahme von Polyesterkristallen auf einer PVAG-beschichteten Stahloberfläche mittels Polarisationsmikroskop

7.5 Fazit

Für die Herstellung der Graphen/Polyester-Komposite wurden drei Methoden, die auf Lösungen der Einzelkomponenten basieren getestet, als Lösungsmittel wurde MEK eingesetzt. Das Lösungsblendverfahren, bei dem die Herstellung der Komposite entweder durch direktes Mischen der Graphen- und Polyesterlösungen oder durch Exfolierung von Graphit mittels Ultraschall erfolgt, hat zu keinen erfolgreichen Kompositen geführt. Die beiden mikrokristallinen Komponenten wiesen eine geringe Verträglichkeit auf. Im Gegensatz dazu, erwies sich das Layer-by-Layer-Verfahren als geeignetes Verfahren zur Kompositherstellung, hier war allerdings die Einführung einer amorphen Polymermatrix notwendig. Mit Hilfe einer Polymermatrix kann die Abscheidung jeder einzelnen Polyesterkristall-Lage am besten unabhängig voneinander geschützt werden. Die Einführung der Polymermatrix hat zusätzlich den Vorteil, dass sich das LBL-System nun auch auf verschiedenen Substraten anwenden lässt. PVA und Triacrylat stellten sich als geeignete Polymere heraus. Neben der PVA-Matrix kann im Fall von Lösungsmittelsystemen auch Triacrylat als Polymermatrix verwendet werden. Die Aushärtung erfolgt durch UV-Strahlung, was die Aushärtungszeit verkürzt.

Um mögliche neue Eigenschaften der zwei mikrokristallinen Bausteine zu untersuchen, wurden einige Vorversuche in Bezug auf die mechanischen und optischen Ei-

genschaften mittels DMA, AFM und Polarisationsmikroskopie durchgeführt. Durch die Applikationen mehrerer Schichten aus Polyesterkristallen und der Graphen-Polymer-Matrix wurde die mechanische Festigkeit deutlich erhöht. Durch Einsatz der Polarisationsmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich die Polyesterlamellen auch auf dem PVAG-Film ausbildeten, da ein doppelbrechender Effekt zu beobachten war, welche das Vorhandensein von Sphärolithstrukturen nachweist.

Weiterhin ist es denkbar, dass die mechanischen Eigenschaften mit der Konzentration und dem Verhältnis der beiden mikrokristallinen Komponenten zueinander korrelieren, so dass durch diese Parameter die mechanischen Eigenschaften des mikrokristallinen Films anforderungsgemäß steuerbar sind. Dazu sind jedoch noch weitere detailliertere mechanische Untersuchungen nötig. Weitere interessante Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht untersucht werden konnten, werden für das System im Hinblick auf die Leitfähigkeit, die Wirkung als Diffusionsbarriere und den Korrosionsschutz erwartet.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Chemikalien

Die für die Synthese des Graphens und der Polyester verwendeten Chemikalien wurden alle von *Alfa Aesar* bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel waren von technischer Qualität und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Für die Herstellung der Kompositmaterialien, die in Kapitel 7 beschrieben wird, wurden folgende Chemikalien verwendet, sie sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Nr.	Chemikalien	Handelsname	Hersteller
1	Polyvinylalkohol (22.000 g/mol)	PVA	VWR
2	Pentaerythritoltriacrylat	PETA	<i>Alfa Aesar</i>
3	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	Irgacure 651	<i>Acros Organics</i>
4	Polyurethan-Acrylat-Copolymerdispersion	LUX 286	<i>ALBERDINGK</i>
5	50 % 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl- keton, 50 % Benzophenon	Omnirad 500	<i>IGM Resins</i>
6	Vinyldimethylsiloxy-terminiertes Polydimethyl- siloxan	AB109355	<i>ABCR</i>
7	(15-18% Methylhydrosilo- xan)-dimethylsiloxan-Copolymer	AB109379	<i>ABCR</i>
8	Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex	AB134321	<i>ABCR</i>
9	Epoxidharz (Reaktivverdünnt)	BECKOPOX EP 128	<i>Allnex Belgium</i> <i>SA/NV</i>
10	Cycloaliphatisches Polyaminaddukt	BECKOPOX EP 637	<i>Allnex Belgium</i> <i>SA/NV</i>

Tabelle 10 Verwendete Chemikalien zur Herstellung des Kompositfilms

Die verwendeten einseitig polierten Si-Wafer (111) von *Plano GmbH* wurden mit einem Diamantschneider auf eine Größe von 1 cm x 1 cm zugeschnitten und durch das RCA-Reinigungsverfahren bei 70 - 80 °C aufgereinigt, um Kontamination durch Partikel und organische Verunreinigungen zu entfernen. Die RCA-Lösung bestand aus konzentriertem Ammoniak (28%), konzentriertem Wasserstoffperoxid (30%), und Wasser im Volumenverhältnis von 1:1:5. Die Wafer wurden im Anschluss mit hoch-

reinem Ethanol (EMSURE[®] ACS, *Merck Millipore*) und Reinstwasser gespült und in einem Luftstrom mittels *Werther Airbrush Kompressor TC 108S* getrocknet.

8.2 Herstellung des Graphens

8.2.1 Direkte Exfolierung des Graphens in Flüssigkeiten

Die Exfolierung des Graphens wurde unter Verwendung von Ultraschallbad durchgeführt.

40 mg Graphitpulver wurden mit 40 ml der jeweiligen Dispersionsflüssigkeiten in einem Rollrandglas gemischt. Die Probe wurde im Ultraschallbad (*VWR-Ultraschallbad USC 300 THD*) mit der Frequenz von 45 kHz und der Heizleistung von 200 W für 10 Min. entgast und anschließend für weitere 30 Min. mit Ultraschall (Leistung: Stufe 5) behandelt. Nach der Ultraschallbehandlung wurde die Probe in ein 2,0 ml-Mikrozentrifugeröhrchen von *VWR-SuperClear™* überführt und der Anteil der nicht-exfolierten Graphitpartikel und –agglomerate wurde durch Zentrifugieren (*Hettich MIKRO 20*) für 20 min bei 5000 rpm und für 10 min bei 7000 rpm abgetrennt.

8.2.2 Exfolierung des funktionalisierten Graphens

Wie im Kapitel 4 erwähnt, kann die Funktionalisierung des Graphits durch zwei verschiedene Reaktionswege erreicht werden. Der funktionalisierte Graphit wurde anschließend mittels Ultraschall gemäß Kapitel 8.2.1 exfoliert.

8.2.2.1 Diels-Alder-Reaktion

Bezüglich der Diels-Alder-Reaktion des Graphens mit Maleinsäureanhydrid wurde die folgenden zwei Verfahren getestet.

Im ersten Versuch wurde zunächst 0,4 g Graphitpulver in 400 ml NMP unter Ultraschalleinwirkung dispergiert. Die hergestellte Dispersion wurde mit 3,2 g Maleinsäureanhydrid bei 120 °C für vier Stunden gerührt.

Beim zweiten Weg handelt es sich um ein lösungsmittelfreies Verfahren. 3,2 g Maleinsäureanhydrid wurde mit 0,4 g Graphitpulver bei 160 °C in einem verschlossenen 50 ml-Autoklav versetzt und für 24 Std. aufgeschmolzen.

Das Produkt wurde mit warmem Ethanol und Aceton jeweils dreimal gewaschen und durch Zentrifugieren abgetrennt. Der abgesetzte Teil wurde getrocknet, der Funktionalisierungsgrad wurde mittels Raman-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt.

8.2.2.2 Friedel-Crafts-Reaktion

Zunächst wurde eine Graphitdispersion in NMP gemäß Kapitel 8.2.2.1 vorbereitet. Anschließend wurde diese mit 3,2 g der wie in Kapitel 5 erwähnten Reagenzien (Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Sorbinsäure und Sarkosinsäure) und 0,01 g Aluminiumchlorid als Katalysator bei 120 °C für 12 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde mit Ethanol und destilliertem Wasser jeweils dreimal gewaschen und durch Zentrifugieren abgetrennt. Der abgesetzte Teil wurde getrocknet, der Funktionalisierungsgrad wurde mittels Raman-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt.

Als Blindprobe wurde ein Versuch unter den gleichen Bedingungen, jedoch ausschließlich in Anwesenheit von Aluminiumchlorid durchgeführt, um zu überprüfen, ob durch mechanische Kräfte Defekte in das Gitter von Graphen eingeführt wurde.

8.2.3 Exfolierung des Graphens durch Lithium-Interkalation

Unter Argon wurde 1 g Graphitpulver in einem Reaktor aus Borosilikatglas im Sandbad bei 300 °C mit 150 mg aufgeschmolzenem Lithium versetzt. Das resultierende Li_xC_y wurde in Wasser oder Ethanol gegeben. Bei der exothermen Reaktion entstand

Wasserstoff und Lithiumhydroxid bzw. Lithiummethanolat. Dies führte zur Expandierung der Graphenschichten, was bei der nachfolgenden Exfolierung behilflich ist. Das expandierte Graphitpulver wurde anschließend unter Ultraschalleinwirkung gemäß Kapitel 8.2.1 exfoliert.

8.3 Herstellung der Polyesterkristalle

8.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Polyester

Die Polyestersynthese wurde im Edelstahlreaktor mit einer Dean-Stark-Apparatur unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Säurekomponenten und Alkoholkomponenten wurden nach entsprechender Rezeptur eingewogen und mit Xylol als Schlepptmittel in den Reaktor gegeben. Das Gemisch wurde anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde im Laufe der Wasserabscheidung langsam auf 200 °C erhöht. Nach Destillation von etwa 98% der theoretischen Wassermenge wurde nach Abkühlen die Säurezahl (SZ in mg KOH/g) des Produktes bestimmt. Die Säurezahl beschreibt die Anzahl der Säuregruppen im Reaktionsgemisch und wird als Milligramm KOH angegeben, die nötig sind, um die Säuregruppe enthaltenen in 1 g der Probe zu neutralisieren. In Anlehnung an DIN 53402 wurde die Säurezahl in einem Lösungsmittelgemisch aus Xylol und Aceton über Titration mit ethanolischer KOH bestimmt. Als Indikator diente Phenolphthalein. Die gewünschte Säurezahl sollte unter 6 mg KOH/g liegen.

8.3.2 Kristallisation des Polyesters auf Si-Wafern

Die hergestellten Polyester wurden in den genannten Lösungsmitteln (siehe Kapitel 6) dispergiert, diese Dispersionen dienten als Stammlösung für die Herstellung in einer Konzentrationsreihe im Bereich von 1 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%. Die Polyesterlösungen wurden dann auf den Si-Wafern aufgetropft und unter Raumtemperatur getrocknet.

8.4 Analytischer Teil

Zur Charakterisierung des hergestellten Graphens, der Polyesterkristalle sowie der Kompositfilme werden im Folgenden einige verwendete Analysemethoden vorgestellt.

8.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um die morphologischen Strukturen des Graphens und der Polyesterkristalle mit einer hohen Auflösung und einer großen Tiefenschärfe zu charakterisieren, dient das Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. *Scanning Electron Microscope*) als einer der Hauptmessgeräte im Rahmen dieser Arbeit.

Als Messprinzip rastert ein fokussierter Elektronenstrahl eine leitende Probenoberfläche im Hochvakuum ab. Die Elektronen des Strahls wechselwirken mit der Oberfläche und setzen Rückstreu- und Sekundärelektronen innerhalb der oberen 5 - 50 nm der Probenoberfläche frei (siehe Abbildung 118). Zur Abbildung der Oberfläche stehen ein Inlens- und ein SE2-Detektor zur Verfügung. Der Inlens-Detektor wird senkrecht zur Oberfläche eingestellt und detektiert ausschließlich emittierte Sekundärelektronen bei niedrigen Elektronenstrahlenergien. Die erzeugten Bilder haben keinen starken Untergrundeinfluss. Der SE2-Detektor steht seitlich zur Oberfläche und nimmt zusätzlich Rückstreuerelektronen auf. Dies bietet die Möglichkeit an, die Oberflächentopographie mit Tiefeninformationen darzustellen.¹⁸⁶

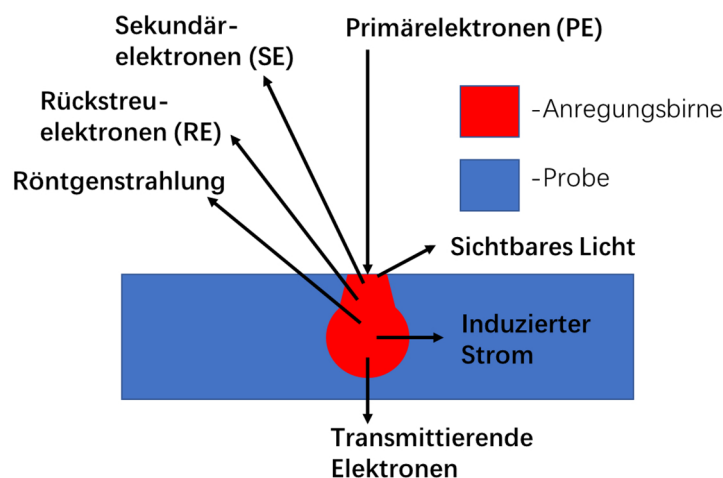


Abbildung 118 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probeoberfläche und der resultierenden emittierten Strahlung aus dem Anregungsvolumen¹⁸⁷

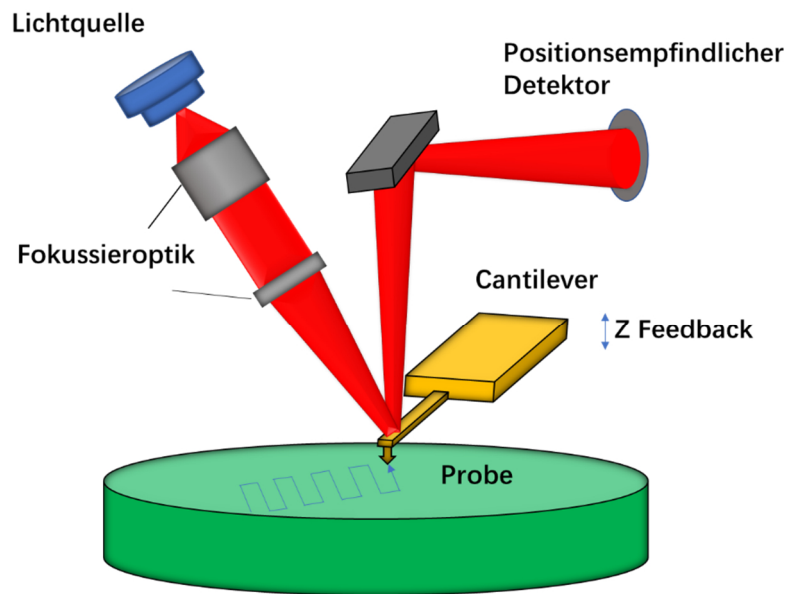
In dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop *Zeiss NEON 40 FE-SEM Crossbeam* von *Zeiss* verwendet. Zur Präparation wurden pulverförmige Proben auf ein Kohlepad geklebt. Die flüssigen Proben wurden direkt auf den Si-Wafer getropft und abgeschieden. Zur Untersuchung des Graphens und der Polyesterkristalle mit einer Schichtdicke im Nanometerbereich wurden die Proben ohne weitere Vorbehandlung gemessen. Im Vergleich dazu wurden die dickeren Kompositfilme aufgrund der nicht ausreichenden Oberflächenleitfähigkeit zuvor mit 3 nm-Goldschicht mittels Sputtercoater *BAL-TEC SCD 500* besputtert. Die REM-Bilder wurden mit einer Spannung von 2,0 kV und einer Blendengröße von 20,00 μm aufgenommen.

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung eines Bereiches der Probenoberfläche wird die im REM integrierte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ausgenutzt. Durch den Elektronenstrahl werden Elektronen aus einer der inneren Schalen der Atome freigesetzt. Die erzeugte Lücke im Atomorbital wird durch Elektronen aus einem höheren Energieniveau aufgefüllt. Beim Zurückfallen der Elektronen werden elementspezifische Röntgenstrahlen in einem tiefen Bereich von 300 nm emittiert und detektiert.¹⁸⁸ Die EDX-Messungen erfolgten an einem *Thermo Scientific UltraDry Silicon Drift X-ray Detektor* mit einer Spannung von 5,0 kV und einer Blendengröße von 60,00 μm .

8.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Neben REM ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *engl. Atomic Force Microscopy*) auch ein wichtiges Verfahren in dieser Arbeit, um die Oberflächen hochaufgelöst abzubilden. Das Messprinzip basiert auf atomaren Kräften, die zwischen einer feinen Messspitze und der betreffenden Probenoberfläche auftreten und die mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden können. Wie in Abbildung 119 dargestellt, befindet sich die Spitze an einer elastisch biegsamen Blattfeder (*engl. Cantilever*), die von einem piezoelektrischen Element in x-, y- und z-Richtung über die Probenoberfläche gefahren wird. Je nach den Oberflächeneigenschaften wird der Cantilever gebogen. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe eines auf die Spitze reflektier-

ten Laserstrahls detektiert.¹⁸⁹



Uneingeschränkter optischer Zugriff von unterhalb der Probenebene

Abbildung 119 Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops¹⁹⁰

Je nach den Wechselwirkungskräften unterscheiden sich grundsätzlich drei Messmodi, nämlich Nicht-Kontakt-, Kontakt- und Intermittierender Modus (*engl. Tapping Mode*). Beim Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt und schwingt mit seiner Resonanzfrequenz. Wenn der Cantilever an der Oberfläche zerstörungsfrei vorbeifährt, tritt eine Frequenzverschiebung aufgrund der Kraftwechselwirkungen auf. Eine andere Möglichkeit ist die Amplitude der Cantileverschwingung bei fester Resonanzfrequenz zu messen. Diese Methode wird üblicherweise im Hochvakuum für atomare Auflösung verwendet.¹⁹¹ Beim Kontakt-Modus wird die Spitze des Cantilevers über die Oberfläche gezogen. Beim intermittierenden Modus schwingt der Cantilever in einer Resonanzfrequenz kontinuierlich mit einer minimalen Berührung der Spitze auf der Oberfläche. Die Topographie einer Probeoberfläche wird mittels der Amplitudenänderung abgebildet.¹⁹² In dieser Arbeit wurden die Messungen auf den Si-Wafern mittels *Bruker Dimension Icon PT* durchgeführt. Um mechanische Eigenschaften der Probenoberfläche zu erfassen, wurde das PeakForceTM Quantitative Nanomechanical MappingTM (PF-QNM) als Messmodus verwendet, das eine Variante des intermittierenden Modus ist.

In Abbildung 120 zeigt die obere durchgezogene Linie die gemessene Kraft auf der Spitze. Der blaue Teil zeigt die Annäherung der Spitze bis die Spitze mit der Oberfläche in Kontakt tritt und die Spitzenkraft am Punkt C auftritt. Die Spitzenkraft wird während der Interaktionsperiode konstant gehalten. Anschließend wird die Spitze zurückgezogen. Die Daten werden dann in Kraft-Abstand-Kurven für die Anpassung und weitere Analyse umgewandelt. Dadurch können die Information der Probe über Adhäsion, Derjaguin–Muller–Toporov (DMT)-Modul, Verformung und Dissipation ermittelt werden.¹⁹³

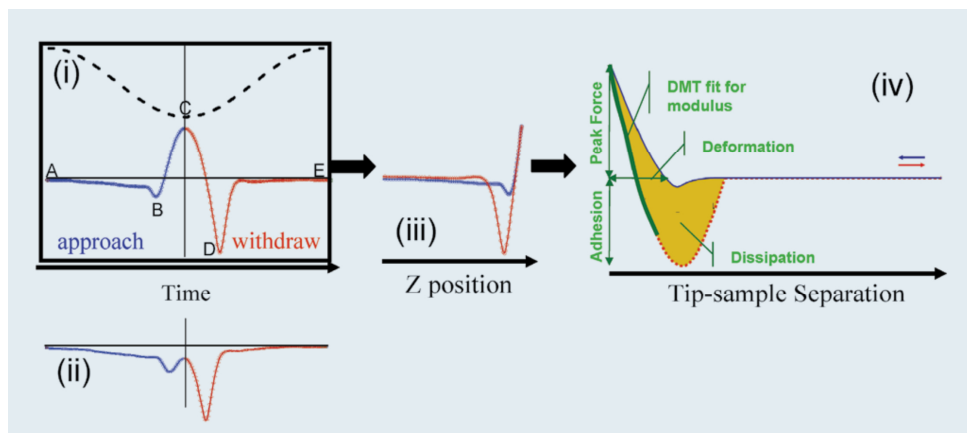


Abbildung 120 (i) Kraftkurve als Funktion der Zeit im PF-QNM-Modus A: freier Cantilever; B: Cantilever „jump-to-contact“; C: Spitzenkraft; D: Adhäsion; E: freier Cantilever; (ii) Kraftkurve gegen die Zeit mit geringer Spitzenkraft; (iii) Kraftkurven als Funktion des Abstands durch Eliminierung der Zeit; (iv) Anpassung und Kraftkurven mit gezeichneter Spitze-Probe-Trennung für weitere Analyse

8.4.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht die Charakterisierung des funktionalisierten Graphens. Die Messungen erfolgten an einem *Renishaw inVia RAMAN/LEICA DM2500M Mikroskop*, das mit einem Nd:YAG-Laser (532 nm) ausgestattet ist. Das Spektrum wurde im Wellenbereich von 100 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen. In dem Spektrum weisen ein G-Peak (bei ca. 1580 cm^{-1}) und ein D-Peak (bei ca. 1340 cm^{-1}) auf. Die Intensität des D-Peaks ist abhängig von dem Grad der Fehlordnung oder Funktionalisierung im makromolekularen sp^2 -Rückgrat des Graphens. Der G-Peak zeigt die Schwingung der sp^2 -Kohlenstoffatome auf der Ebene. Das Verhältnis der Intensitäten des D- und G-Peaks (I_D/I_G) ist ein Maß für die Defektdichte der Graphenschichten.

8.4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*) gilt als eines der wichtigsten thermoanalytischen Verfahren. Im Vergleich zu einer inerten Referenzprobe wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge einer Substanz während einer Aufheizung, Abkühlung oder eines isothermen Prozesses ausgewertet. Mit diesem Verfahren können sowohl Informationen über die Glasübergangstemperatur, über Kristallisations- und Schmelzvorgänge usw. als auch über chemische Reaktionen ermittelt werden.¹⁹⁴ Als Beispiel ist die Messkurve eines teilkristallinen Polymers in Abbildung 121 dargestellt.

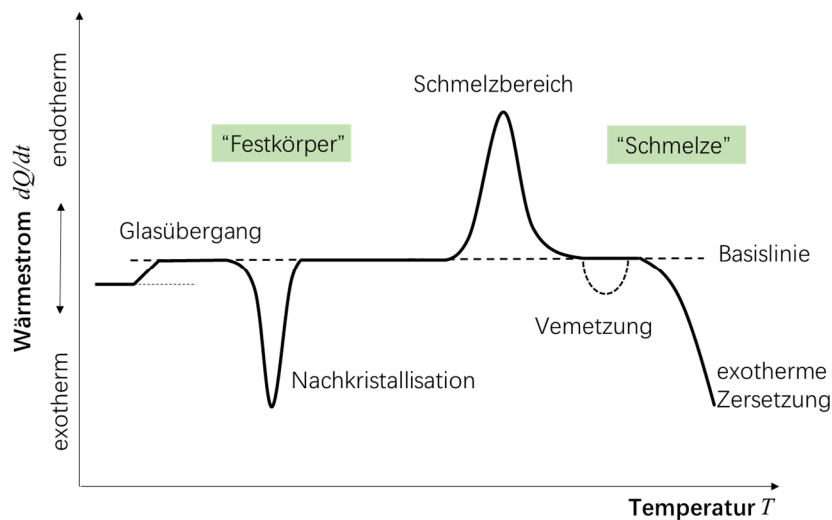


Abbildung 121 Beispiel einer DSC-Messung eines teilkristallinen Polymers¹⁹⁵

Die Proben wurden an einem Kalorimeter der Firma *Netzsch (DSC 204 F1 Phoenix)* in einem Temperaturbereich von -70 °C bis 200 °C mit einer Heizrate von 20 K/min und einer Kühlrate von 10 K/min vermessen.

8.4.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung der Graphenkonzentration in Flüssigkeiten wurde die thermogravimetrische Analyse *TGA/SDTA851^e* von Mettler eingesetzt. Die zu messende Probe wurde in einem $900\text{ }\mu\text{L}$ -Aluminiumoxidtiegel eingesetzt. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 130 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min in einem Argonstrom von 55 ml/min durchgeführt. Mit der Software *Mettler Star^e SW 9.01* wurde das Massenverlust der Probe bei steigender Temperatur ausgewertet.

8.4.6 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Dynamisch mechanische Analysen der hergestellten Kompositfilme erfolgten an der Anlage *Triton Tritec 2000B*. Für die Messungen wurden die rechteckigen Proben (50 mm/20 mm/50 μm , L/B/H) horizontal eingespannt. Als Messmodus wurde der Zugversuch ausgewählt, die Messungen wurden mit einer Vorspannung von 0,1 N und einer Auslenkung von 0,05 mm bei Raumtemperatur durchgeführt. Mit einem Frequenzsweep von 0,1 Hz bis 45 Hz wurden das Verlustmodul E'' und das Verlustfaktor $\tan \delta$ ermittelt.

8.4.7 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD, engl. *X-ray Diffraction*) dient zur Analyse geordneter Strukturen wie Kristallen, deren Gitterebenen in der Größenordnung der Wellenlänge der Strahlung liegen. Mit der Bragg-Gleichung kann die Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen eines Kristalles beschrieben werden.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Über die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, der Beugungsordnung n und den Braggwinkel θ kann der Abstand d der parallelen Gitterebenen berechnet werden.¹⁹⁶

Die Messungen wurden an einem *Bruker AXS D8 Advance* unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung (40 kV, 40 mA) durchgeführt. Der Messwinkel 2θ wurde von 20° bis 80° mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ variiert.

8.4.8 UV/VIS-Spektrometer

Um die Konzentrationen der Graphenproben qualitativ zu ermitteln und miteinander zu vergleichen wurde ein UV/VIS-Spektrometer *Thermo Scientific Evolution 600* eingesetzt. Elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich wird von Molekülen absorbiert, wobei die Valenzelektronen der Moleküle angeregt werden. Die Konzentration einer Substanz kann über die Strahlungsabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen werden.¹⁹⁷ Zum Vergleich verschiedener Graphenlösungen wurden die Messungen in einer Glasküvette bei einer Wellenlänge von 350 nm durchgeführt.

8.4.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie bietet die Möglichkeit an, die Molmasse und die Molmassenverteilung der hergestellten Polyester zu bestimmen. Die Messungen wurden unter Kalibrierung mit Polystyrol in Chloroform als Eluent durchgeführt.

8.4.10 Polarisationsmikroskopie (PM)

Zur Charakterisierung der doppelbrechenden Eigenschaft von hergestellten Polyester-kristallfilmen wurden die Messungen an einem *KEYENCE VHX-600 Mikroskop* mit einem *VH-Z100R* Objektiv durchgeführt. Eine Lambda-Platte wurde in Diagonalstellung in den Strahlengang eingesetzt, um einen Gangunterschied von 550 nm zwischen ordentlichem und außerordentlich Strahl zu erzeugen. Dadurch kann der doppelbrechende Effekt in einem großen Farbkontrast beobachtet werden.

8.4.11 Elementare Analyse (EA)

Zur Bestimmung der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde die elementare Analyse an einem *Elementar Vario MicroCube* durchgeführt.

8.4.12 Tropfenkonturanalyse

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie und hydrophiler/hydrophober Eigenschaften der verwendeten Substrate wurde die Tropfenkonturanalyse an einem Kontaktwinkelmessgerät *KRÜSS DSA25/G10* durchgeführt. Die Kontaktwinkelmessungen auf den Substraten erfolgten jeweils mit einem bestimmten Dosierungsvolumen von Wasser und Diiodomethan. Mit Hilfe der Young-Gleichung und der Theorie nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) wurde die Oberflächenenergie berechnet.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war es das Konzept der Mikrokristallinität als grundlegendes Bauprinzip für Beschichtungssysteme einzuführen und neue funktionelle Eigenschaften zu erzeugen. Es wurde der Ansatz gewählt, die zweidimensionalen kristallinen Materialien Graphen und Polyesterkristalle als mikrokristalline Bausteine zu untersuchen, und auf der Grundlage dieser Bausteine einen strukturierten Kompositfilm herzustellen.

Im Hinblick auf die Graphenherstellung wurden drei Exfolierungsmethoden untersucht: I. die direkte Ultraschallbehandlung in Flüssigkeiten, II. die Graphitfunktionalisierung und III. die Lithium-Interkalation.

Zunächst wurde die Exfolierungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten mittels HSP-Parameter vorhergesagt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei konnte festgestellt werden, dass die theoretisch berechneten Werte gut mit den experimentellen Ergebnissen korrelierten und die HSP-Parameter somit ein geeignetes Instrument darstellen um die Exfolierungsfähigkeit vorherzusagen. Mittels Ultraschallbehandlung konnte eine konzentrierte Graphendispersion mit einem hohen kristallinen Anteil in einem binären Flüssigkeitssystem von MEK und Wasser mit einer guten Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Verschiedene nach dem Ultraschallverfahren erzeugte Graphendispersionen wurden auf Si-Wafern abgeschieden. Die Morphologien wurden überwiegend mittels REM und AFM charakterisiert.

Des Weiteren gelang die Funktionalisierung des Graphens auf eine neue, einfache Weise unter milden Bedingungen via Friedel-Crafts-Acylierung. Diese Funktionalisierung ist bisher in der Literatur nur sehr wenig bekannt und noch nicht ausreichend erforscht. Als Reagenzien wurden polare Carbonsäuren z.B. Sarkosinsäure ausgewählt. Die funktionellen Gruppen wurden mittels EDX an den Kanten und in den Schichtebenen (vermutlich an den Defektstellen) nachgewiesen. Neben einer verbesserten Wasserlöslichkeit bietet dieses Verfahren im Gegensatz zur Reduzierung des Graphitoxids zusätzlich viele Vorteile. Es handelt sich um einen ein-Schritt-Prozess ohne vorherige Oxidation, die erzielte Defektdichte ist gering.

Schließlich wurde expandiertes Graphit nach einer Lithium-Interkalation und unter dem Einsatz von Wasser mittels REM charakterisiert. Obwohl der Interkalationsgrad von Lithium mittels EDX nicht direkt nachweisbar war, konnte der Nachweis für eine erfolgreiche Interkalation über eine verbesserte Exfolierungsfähigkeit in Ethanol und entstehende Kristalle der Lithium-Derivate erbracht werden.

Für die Bildung der Polymerkristalle wurden verdünnte Lösungen teilkristalliner linearer Polyester basierend auf Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol synthetisiert. Ultradünne mikrokristalline Film wurden während der Verdunstung des Lösungsmittels unter Kettenfaltung in Form von Kristalllamellen mit Dicken von unter 100 nm und einer Ausdehnung von mehreren Mikrometern gebildet und mittels REM und AFM nachgewiesen. Es zeigte sich, dass die Kristallmorphologie abhängig von Parametern wie der Art der eingesetzten Monomere, der Molmassen des Polyesters und der verwendeten Lösemittel ist. Die besten ultradünnen Kristalllamellen, die sich durch eine gleichmäßige Verteilung auszeichneten, wurden aus einer 0,01 Gew.-%igen Polyesterlösung in MEK erhalten.

Die Herstellung der Graphen/Polyester-Komposite erfolgte nach dem Layer-by-Layer-Verfahren, da zwischen Graphen und Polyesterkristallen nur eine geringe direkte Kompatibilität gegeben war. Durch die Einführung einer amorphen Polymermatrix, als Beispiel wurde eine PVA-Matrix verwendet, konnte funktionalisiertes Graphen in der Matrix eingebettet und mit Polyesterkristallen in Form von hierarchischen Kompositfilmen auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden. Die erfolgreiche Formierung von Sphärolithen auch auf der PVAG-Matrix konnte mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie durch das Vorhandensein eines doppelbrechenden Effektes gezeigt werden.

Obwohl die Charakterisierung der Materialeigenschaften der Kompositfilme auf einen kleinen Umfang beschränkt war, gelang es dennoch mit einem nur 1 Gew.-%igem Zusatz von Graphen und einer dreilagigen Beschichtung der Polyesterkristalle kontrollierte, verstärkte mechanische Eigenschaften im Vergleich zur reinen PVA-Matrix nachzuweisen.

In dieser Arbeit wurde die Mikrokristallinität zum ersten Mal als ein innovatives Bauprinzip in Beschichtungen eingeführt, während im Markt üblicherweise amorphe Komponenten in diesen Anwendungsbereichen vorwiegen. Analog dem Konzept von Martensitkristallen konnten Mikrokristalle als grundlegende Bausteine betrachtet und kontrolliert aufgebaut werden. Für die Ansätze wurden jeweils einkristallines Kohlenstoffmaterial bzw. zweidimensionales Graphen und polykristallines Polymermaterial bzw. quasi-zweidimensionale Polyesterkristalllamellen ausgewählt und für mikrokristalline Kompositfilme untersucht. Es zeigte sich zwar eine geringe direkte Verträglichkeit der beiden Komponenten, dennoch konnten mit einer amorphen Polymermatrix Kompositfilme aus solchen mikrokristallinen Bausteinen über das Layer-by-Layer-Verfahren hergestellt und substratunabhängig appliziert werden. Ihre dadurch verbesserten mechanischen Eigenschaften sowie optische Eigenschaften können eventuell den Einsatz in einem Standard-Beschichtungssystem ermöglichen, sie sollten deshalb weiter erforscht werden. Obwohl die Filme noch nicht als fertiges Produkt direkt in der Industrie eingesetzt werden können, kann dies als positive Perspektive betrachtet werden. Zusätzlich sollen die kristallinen Bausteine nicht ausschließlich auf Graphen und Polyesterkristalle beschränkt werden. Ausgehend davon gibt es eine zahlreiche Auswahl an kristallinen Stoffen sowohl organische als auch anorganische Materialien wie z.B. Polyurethane, Kohlenstoffnanoröhrchen, Schichtsilikate, und auch mehrere Kombinationsmöglichkeiten miteinander. Durch die Einstellung der Kristallinität, Kristallmorphologie usw. von Bausteinen könnte ein Spektrum der Materialeigenschaften weiterentwickelt und verbreitet werden.

10 Literatur

- [1] Artur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger, *BASF-Handbuch Lackier-technik*, Vincentz Verlag, Hannover, **2002**, 139-167
- [2] Artur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger, *BASF-Handbuch Lackier-technik*, Vincentz Verlag, Hannover, **2002**, 719
- [3] G. Krauss, *Materials Science and Engineering A*, **1999**, 273–275, 40–57
- [4] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturforsch.*, **1962**, 17 b, 150
- [5] H. P. Boehm, R. Setton, B. Stumpp, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1893
- [6] N. D. Mermin, H. Wagner, *Physical Review Letters.*, **1966**, 17, 1133
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Du-bonos *et al.*, *Science*, **2004**, 306, 666–669
- [8] K. S. Novoselov *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, 102, 10451
- [9] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon*, **2001**, 39, 507
- [10] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, **2008**, 321, 385
- [11] J. Krupka, W. Strupinski, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 082101
- [12] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.*, **2008**, 8, 902
- [13] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science*, **2008**, 320, 1308
- [14] P. L. McEuen, J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, J. M. Van der Zande, H. G. Craighead, *Nano Lett.*, **2008**, 8, 2458
- [15] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 183–191
- [16] M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J. B. Oostinga, A. F. Morpurgo, S. Tarucha, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 383–388
- [17] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, 109–162
- [18] Alexander A. Green, Mark C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 544–549
- [19] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park *et al.*, *Nat. Nano.*, **2010**, 5, 574
- [20] X. Wan, G. Long, L. Huang, Y. Chen, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5342
- [21] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo *et al.*, *ACS Nano*, **2012**, 6, 2992
- [22] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6515
- [23] J. Du, H. M. Cheng, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, 213, 1060
- [24] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G.

- Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2458
- [25] H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 3441
- [26] Y. H. Yang, L. Bolling, M. A. Priolo, J. C. Grunlan, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 503
- [27] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8262
- [28] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud *et al.*, *Science*, **2006**, *312*, 1191–1196
- [29] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 203–207
- [30] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J. Debever, M. Sauvage-Simkin, J. Themlin, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 2479
- [31] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, *5*, 574–578
- [32] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang *et al.*, *Science*, **2009**, *324*, 1312–1314
- [33] P. W. Sutter, J. I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 406–411
- [34] J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 565–570
- [35] T. Fujita, W. Kobayashi, C. Oshima, *Surf. Interface Anal.*, **2005**, *37*, 120–123
- [36] A. Reina, X. Jia *et al.*, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 30–35
- [37] T. Tanaka, A. Itoh, K. Yamashita, E. Rokuta, C. Oshima, *Surf. Rev. Lett.*, **2003**, *10*, 697–703
- [38] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim *et al.*, *Nature*, **2009**, *457*, 706–710
- [39] H. A. Mehedi, B. Baudrillart, D. Alloyeau *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **2016**, *120*, 065304
- [40] M. Terai, N. Hasegawa, M. Okusawa, S. Otani, C. Oshima, *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, *130*, 876–882
- [41] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, *Phys. Rev. B.*, **1994**, *50*, 4756–4763
- [42] H. Zabel, S. A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I – Structure and Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1990**, 5
- [43] W. Du, X. Jiang, L. Zhu, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**, *1*, 10592
- [44] A. Ciesielski, P. Samori, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 381–398
- [45] 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. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 563–568
- [46] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, A. R. Barron, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 3460–3462
- [47] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, *Small*, **2009**, *5*, 1841–1845
- [48] U. Khan, A. O’Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small*, **2010**, *6*, 864–871
- [49] U. Khan, H. Porwal, A. O’Neill, K. Nawaz, P. May, J. N. Coleman, *Langmuir*, **2011**, *27*, 9077–9082
- [50] J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3680
- [51] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman, *Langmuir*, **2010**, *26*, 3208
- [52] M. Yi, Z. Shen *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2013**, *46*, 025301
- [53] G. Wang, B. Wang, J. Park, Y. Wang, B. Sun, J. Yao, *Carbon*, **2009**, *47*, 3242–3246
- [54] L. Guardia, M. J. Fernandez-Merino, J. I. Paredes, P. Solis-Fernandez, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Carbon*, **2011**, *49*, 1653–1662
- [55] J. M. Englert, J. Röhr, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4265–4269
- [56] D. A. C. Brownson, J. P. Metters, D. K. Kampouris, C. E. Banks, *Electroanalysis*, **2011**, *23*, 894–899
- [57] X. Q. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. F. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4487–4489
- [58] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 3428
- [59] C. Backes, K. R. Paton, D. Hanlon, S. Yuan, M. I. Katsnelson, J. Houston, R. J. Smith, D. McCloskey, J. F. Donegan, J. N. Coleman, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 4311–4323
- [60] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339
- [61] A. M. Dimiev, J. M. Tour, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 3060–3068
- [62] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 403–408
- [63] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 291–312
- [64] M. J. McAllister, J. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4396–4404
- [65] S. Pei, H. Cheng, *Carbon*, **2012**, *50*, 3210–3228

- [66] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, *4*, 25–29
- [67] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1938**, *238*, 1–50
- [68] H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1431–1432
- [69] M. Noel, R. Santhanam, M. F. Flora, *Bulletin*, **1996**, *12*, 421
- [70] H. Y. Zhang, W. C. Shen, Z. D. Wang, F. Zhang, *Carbon*, **1997**, *35*, 285
- [71] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 2490
- [72] Y. L. Zhong, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17896
- [73] Y. Maeda, P. Touzain, L. Bonnetain, *Synth. Met.*, **1988**, *24*, 267
- [74] N. Parveen, M. O. Ansari, M. H. Cho, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 44920–44927
- [75] K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 3598–360
- [76] F. Béguin, R. Setton, A. Hamwiand, P. Touzain, *Mater. Sci. Eng.*, **1979**, *40*, 167–173
- [77] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15802–15804
- [78] M. Xu, H. Sun *et al.*, *Nano Research*, **2015**, *8*, 801–807
- [79] Y. Li, Z. Wang, T. He, *Crystals*, **2017**, *7*, 115
- [80] C. W. Bunn, *Trans. Farad. Soc.*, **1939**, *35*, 482
- [81] A. V. Tobolsky, *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, **1960**
- [82] K. Herrmann, O. Gerngross, W. Z. Abitz, *Phys. Chem. B*, **1930**, *10*, 371–394
- [83] Martin Bonnet, *Kunststofftechnik_Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, Springer Fachmedien, 3. Auflage, Wiesbaden, **2016**, 37
- [84] K. H. Storks, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*, 1753–1761
- [85] W. Schlesinger und H. M. Leeper, *J. Polymer Sci.*, **1953**, *11*, 203
- [86] E. W. Fischer, *Z. Naturforsch. A*, **1957**, *12*, 753–754
- [87] A. Keller, *Philos. Mag.*, **1957**, *2*, 1171–1175
- [88] P. H. Till Jr., *J. Polym. Sci.*, **1957**, *24*, 301–306
- [89] R. Jaccodine, *Nature*, **1955**, *176*, 305–306
- [90] A. Keller, A. O’Connor, *Nature*, **1957**, *180*, 1289–1290
- [91] J. D. Hoffman, C. M. Guttman, E. A. DiMarzio, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1979**, *68*, 177–197
- [92] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2857–2867
- [93] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, New York, **1964**,

- [94] W. B. Hu, D. Frenkel, V. B. Mathot, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8178–8183
- [95] M. Zhang, B. H. Guo, J. A. Xu, *Crystals*, **2016**, *7*, 4
- [96] Hans-Georg Elias, *Makromoleküle-Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, WILEY-VCH Verlag, 6. Auflage, **2001**, 203
- [97] R. Kitamaru, F. Horii, K. Murayama, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 637
- [98] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie_Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer-Verlage Berlin Heidelberg, 5. Auflage, **2014**, 440
- [99] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie_Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer-Verlage Berlin Heidelberg, 5. Auflage, **2014**, 431
- [100] Bernd Tieke, *Makromolekulare Chemie_Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **2014**, 302
- [101] M. Imai, K. Kaji, *Polymer*, **2006**, *47*, 5544–5554
- [102] Rolf Mülhaupt, *Polymer: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, **2014**, 119
- [103] F.A. Bovey, F.H. Winslow, *Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, **1979**, 333
- [104] A. J. Pennings, J. M. M. A. van der Mark, A. M. Kiel, *Kolloid-Z.*, **1970**, 237, 336
- [105] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **1926**, *119*, 227
- [106] L. Farkas, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **1927**, *125*, 236
- [107] R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.*, **1935**, *24*, 719
- [108] G. Ding, J. Liu, *Colloid and Polym. Sci.*, **2013**, *291*, 1547–1554
- [109] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1939**, *7*, 1103
- [110] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 212
- [111] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9*, 177
- [112] J. D. Hoffman, *Polymer Engineering & Science*, **1964**, *4*, 315–362
- [113] J. Hoffman, J. I. Lauritzen, *Jr. J. Research NBS*, **1961**, *65 A*, 297
- [114] J. Lauritzen, J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **1960**, *64*, 73–102
- [115] Hoffmann, J.D., Davis, G.T. und Lauritzen Jr., J.I. in *Treatise on Solid State Chemistry*, (Hrsg. N.B. Hannay), Plenum Press, New York, **1976**, 3. Auflage, 497
- [116] D. M. Sadler, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1985**, *23*, 1533–1554
- [117] J. D. Hoffmann, *Polymer*, **1982**, *23*, 656–670
- [118] D. M. Sadler, G. H. Gilmer, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 2708

- [119] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**, 154
- [120] C. W. Frank, V. Rao, M. M. Despotopoulou, R. F. W. Pease, W. D. Hinsberg, R. D. Miller, J. F. Rabolt, *Science*, **1996**, 273, 912
- [121] M. Despotopoulou, C. Frank, R. Miller, J. Rabolt, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5797
- [122] G. Ungar, X. Zeng, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 4157
- [123] Y. Wang, M. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersappe, T. Araki, Y. Zou, A. D. L. Kilcoyne, H. Ade, G. Marom, A. Lustiger, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, 28303
- [124] Y. Ma, W. B. Hu, G. Reiter, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5159
- [125] G. Reiter, J. U. Sommer, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 3771
- [126] D. S. Zhu, Y. X. Liu, E. Q. Chen, M. Li, C. Chen, Y. H. Sun, A. C. Shi, R. M. Van Horn, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **2007**, 40, 1570
- [127] C. Basire, D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 5587
- [128] H. G. Haubruge, R. Daussin, A. M. Jonas, R. Legras, *Polymer*, **2003**, 44, 8053
- [129] M. Franke, N. Rehse, *Macromolecules*, **2008**, 41, 163
- [130] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, M. V. Massa, A. Pratt, A. Williams, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2001**, 39, 2615-2621
- [131] H. Schönherr, C. W. Frank, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1199-1208
- [132] Stephen Cheng, *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States*, Elsevier, Amsterdam, **2008**
- [133] J. U. Sommer, G. Reiter, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 4384-4393
- [134] J. U. Sommer, G. Reiter, *Lecture Notes in Physics*, Springer-Verlag, **2003**, 153-176
- [135] J. U. Sommer, G. Reiter, *Thermochim. Acta*, **2005**, 432, 135-147
- [136] E. Ben-Jacob, P. Garik, T. Mueller, D. Grier, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 1370-1380
- [137] M. Yi, Z. Shen, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 11700 – 11715
- [138] C. Backes, T. M. Higgins *et al.*, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 243 – 255
- [139] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, *Langmuir*, **2009**, 25, 11078 – 11081
- [140] J. N. Coleman, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 14 – 22
- [141] Charles Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2. Auflage, **2007**, 29 – 30
- [142] Charles Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2. Auflage, **2007**, 347 – 483
- [143] M. Yi, Z. Shen *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46, 025301

- [144] R. M. Stephenson, *J. Chem. Eng. Data*, **1992**, *37*, 80 – 95
- [145] M. Ma, G. Tocci et al. *Nature Materials*, **2016**, *15*, 66 – 71
- [146] S. Cranford, M. J. Buehler, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2011**, *19*, 054003
- [147] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, **2009**, *473*, 51 – 87
- [148] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1928**, *460*, 98–122
- [149] S. Sarkar, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 4, 673-682
- [150] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg Teubner Verlag, Wiesbaden, 5. Auflage, **2006**, 132-133
- [151] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3324-3327
- [152] Y. Cao, S. Osuna, Y. Liang, R. C. Haddon, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17643-17649
- [153] J. Seo, J. Baek, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 14651
- [154] S. Quiles-Díaz, G. Martínez, M. A. Gómez-Fatou, G. J. Ellis, H. J. Salvagione, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 36656
- [155] 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
- [156] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.*, **2013**, *8*, 235
- [157] H. Zabel, S. A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I – Structure and Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1990**, 6
- [158] A. Pénicaud, C. Drummond, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 129 – 137
- [159] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, *Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Oxford University Press, **2003**, 12
- [160] S. Chakraborty, J. Chattopadhyay, W. H. Guo, W. E. Billups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4486-4488
- [161] S. N. Magonov, N. A. Yerina, G. Ungar, D. H. Reneker, D. A. Ivanov, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5637
- [162] J. K. Hobbs, *Polymer*, **2006**, *47*, 5566
- [163] A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2484
- [164] H. Schönherr, R. M. Waymouth, C. W. Frank, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2412
- [165] M. Franke, N. Rehse, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 163
- [166] X. Wang, W. Hou, J. Zhou, L. Li, Y. Li, C. Chan, *Colloid Polym. Sci.*, **2007**,

- 285, 449
- [167] M. Wang, H. Braun, E. Meyer, *Macromol. Rapid Comm.*, **2002**, *23*, 853
- [168] D. S. Zhu, Y. X. Liu, E. Q. Chen, M. Li, C. Chen, Y. H. Sun, A. C. Shi, R. M. VanHorn, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1570
- [169] Y. X. Liu, J.F. Li, D.S. Zhu, E.Q. Chen, H.D. Zhang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 2886
- [170] A. Frösdorf, E. M. Woo, L. Lee, Y. Chen, S. Förster, *Macromol. Rapid Comm.*, **2008**, *29*, 1322
- [171] Y. Sakai, M. Imai, K. Kaji, M. Tsuji, *J. Cryst. Growth*, **1999**, *203*, 244
- [172] Y. Zhang, Y. Lu, Y. Duan, J. Zhang, S. Yan, D. Shen, *J. Polym. Sci. B*, **2004**, *42*, 4440
- [173] Y. Kikkawa, H. Abe, M. Fujita, T. Iwata, Y. Inoue, Y. Doi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1822
- [174] B. C. Okerberg, B. C. Berry, T. R. Garvey, J. F. Douglas, A. Karim, C. L. Soles, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 562
- [175] V. H. Mareau, R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 398
- [176] H. Li, W. Nie, C. Deng, X. Chen, X. Ji, *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 123
- [177] D. Maillard, R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1705
- [178] Y. Kikkawa, H. Abe, M. Fujita, T. Iwata, Y. Inoue, Y. Doi, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1822
- [179] C. Basire, D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 5587
- [180] V. Ferreiro, J. F. Douglas, J. A. Warren, A. Karim, *Phys. Rev. E*, **2002**, *65*, 51606
- [181] B. C. Okerberg, H. Marand, J. F. Douglas, *Polymer*, **2008**, *49*, 579
- [182] M. Wang, H. Braun, E. Meyer, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 437
- [183] I. Volegova, A. Buzin, *Polym. Sci. Ser. A*, **2007**, *49*, 1014
- [184] Ulrich Poth, *Polyester und Alkydharze*, Vincentz Network, Hannover, **2005**, 105
- [185] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL 1999, 2-5
- [186] John J. Bozzola, Lonnie D. Russell, *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*, 2. Auflage, **1999**, 207-210
- [187] M. Dunlap, J. E. Adaskaveg, *Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, Practice and Procedures*, U. C. Davis, **1997**, 14-16
- [188] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publishers, Oxford, **2003**, 5-17
- [189] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933
- [190] Nicholas A. Geisse, *Materialstoday*, **2009**, *12*, 42

- [191] Giessibl, Franz J. *Reviews of Modern Physics*. **2003**, 75, 949–983
- [192] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, Elings, *Surface Science Letters*, **1993**, 290, L688-L692
- [193] https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/ApplicationNotes/AN128-RevB0-Quantitative_Mechanical_Property_Mapping_at_the_Nanoscale_with_PeakForceQNM-AppNote.pdf (**2018**)
- [194] Georg Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Stuttgart; New York: Thieme, **1995**, 173
- [195] Achim Frick, Claudia Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 2. Auflage, **2013**, 13-16
- [196] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1913**, 88, 428–438
- [197] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**, 2-11