

# Gummiartiger Kohlenstoffnanoröhren-Kautschuk auch bei extremen Temperaturen\*\*

Liming Dai\*

Chemische Gasphasenabscheidung · Kautschuk ·  
Kohlenstoffnanoröhren · Temperaturinvarianz ·  
Viskoelastizität

**E**in kautschukartiges Material kann unter Belastung eine elastische Deformation erfahren und beim Entfernen der deformierenden Kraft in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese Art der elastischen Deformation und Erholung ist als kautschukartige Elastizität oder Viskoelastizität bekannt<sup>[1]</sup> und ermöglicht eine vielseitige Anwendung solcher Kautschukmaterialien z.B. im Haushalt (Gummibänder und Ballons, Handschuhe, Radiergummis, Schuhsohlen, Teppiche) oder in Industrieprodukten (Klebstoffe, Tür- und Fensterprofile, Schläuche, Reifen). Viskoelastische Eigenschaften sind temperaturabhängig, und keines der existierenden Elastomere kann seine Viskoelastizität über einen weiten Temperaturbereich aufrechterhalten.<sup>[1]</sup> Der temperaturbeständigste Silikonkautschuk härtet bei  $-55^{\circ}\text{C}$  und zersetzt sich bei  $300^{\circ}\text{C}$ .<sup>[2]</sup>

Kürzlich haben nun Hata und Mitarbeiter am AIST und JST in Japan ein neues viskoelastisches Material aus Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 1) entwickelt, das dem Silikonkautschuk ähnelt, in einer sauerstofffreien Umgebung



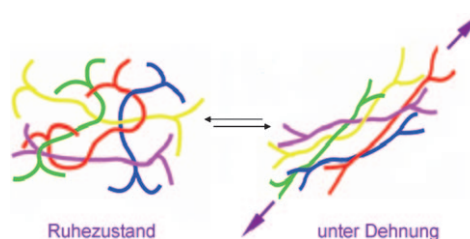
**Abbildung 1.** Fotografie der von Xu et al. entwickelten, flexiblen CNT-Kautschukmaterialien. Einschub: REM-Aufnahme des in dem Foto markierten Bereichs. Nach Lit. [3].

[\*] Prof. Dr. L. Dai  
Department of Chemical Engineering  
Case Western Reserve University and Department of Macromolecular Science and Engineering  
10900 Euclid Avenue, Cleveland, OH 44106 (USA)  
Fax: (+1) 216-368-3016  
und  
Institute of Advanced Materials for Nano-Bio Applications  
School of Ophthalmology & Optometry  
Wenzhou Medical College  
2470 Xueyuan Road, Wenshou 325027 (China)  
E-Mail: liming.dai@case.edu

[\*\*] Ich bedanke mich für die Unterstützung durch das Air Force Office of Scientific Research (FA9550-10-1-0546).

jedoch von  $-196$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$  eine temperaturinvariante Viskoelastizität aufweist.<sup>[3]</sup> Neben vielen anderen Anwendungen könnte ein solch temperaturinvariantes, aus Kohlenstoffnanoröhren hergestelltes Kautschukmaterial (CNT-Kautschuk) als Dämpfer (Antivibrationshalterungen) für Hochvakuumöfen und sogar für im kalten interstellaren Raum reisende Raumfahrzeuge verwendet werden.

Viskoelastizität ist kein für Kautschuk spezifisches Verhalten. In der Tat zeigen alle Makromoleküle oberhalb ihrer Erweichungstemperatur Viskoelastizität.<sup>[1]</sup> Aufgrund der Knäuelstruktur ist bei Makromolekülen sowohl die Bewegung von Kettensegmenten innerhalb eines Knäuels als auch die Bewegung von ganzen Knäueln in Bezug zueinander möglich. Nahe am Erweichungspunkt werden die Kettensegmente beweglich, und unter dem Einfluss einer deformierenden Kraft verändert das Material langsam seine Form.<sup>[1,4]</sup> Eine weitere Temperaturerhöhung verursacht immer mehr segmentale Kontakte innerhalb und zwischen den zu entfernenden Knäueln, und die „aufgetauten“ Kettensegmente werden immer mobiler. So ist selbst bei einer relativ geringen deformierenden Kraft eine beträchtliche Deformation, wie das Dehnen des Polymermaterials, möglich (Abbildung 2).<sup>[4]</sup>



**Abbildung 2.** Die viskoelastische Deformation von Polymeren im gummielastischen Zustand. Nach Lit. [4].

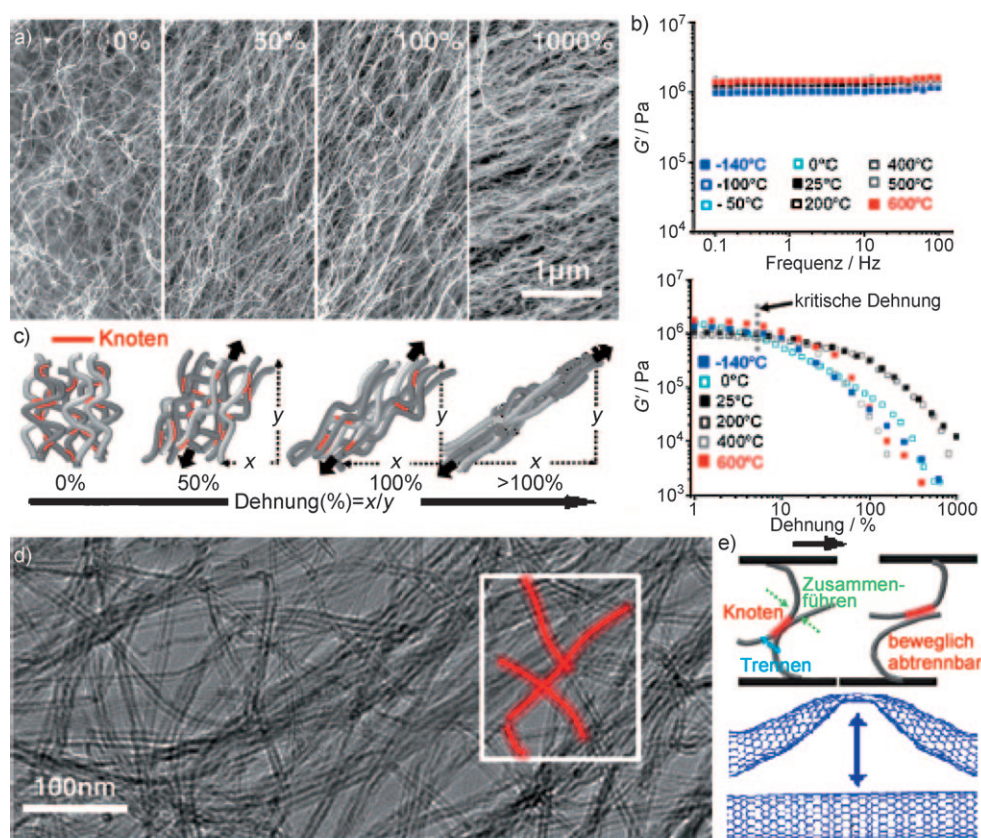
Verbleiben bei einer bestimmten Temperatur jedoch ausreichend intramolekulare und/oder intermolekulare segmentale Verknüpfungen, erfahren die makromolekularen Knäuel zwar eine Deformation, bewegen sich jedoch nicht in Bezug aufeinander. Daher nehmen die Knäuel wieder ihre wahrscheinlichste Form ein, und das gedehnte Material kehrt in seine ursprüngliche Form zurück, sobald die deformierende Kraft entfernt wird (Abbildung 2). Da die thermisch in-

duzierte makromolekulare Bewegung für die Viskoelastizität verantwortlich ist, sind die viskoelastischen Eigenschaften von bestehenden Elastomeren inhärent temperaturabhängig.<sup>[1,4]</sup>

Mit ihrer konjugierten, ganz aus Kohlenstoff bestehenden Struktur zeigen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) mit kleinen Durchmessern bestimmte Polymermerkmale.<sup>[5]</sup> Anders als herkömmliche polymere Elastomere ist das von Xu et al.<sup>[3]</sup> beschriebene CNT-Kautschuk jedoch ein ungewöhnliches viskoelastisches Material mit einer temperaturunabhängigen Viskoelastizität bei so geringen Temperaturen wie  $-196^{\circ}\text{C}$  und so hohen Temperaturen wie  $1000^{\circ}\text{C}$ . Die Autoren verwendeten eine Kombination aus reaktivem Ionenätzen (RIE) zur Verringerung der Katalysatordichte und wassergestützter chemischer Gasphasenabscheidung (CVD),<sup>[6]</sup> um sehr saubere (99.9%), lange (4.5 mm) Stränge aus ein-, doppel- und dreiwandigen CNTs zu ziehen. Xu et al.<sup>[3]</sup> zeigten, dass sich die CNTs in dem von ihnen entwickelten Material zufällig verwickeln (Abbildung 3a bei 0% Dehnung), und zwar auf eine ähnliche Weise wie die Polymerketten in herkömmlichen Elastomeren (Abbildung 2, links), und dabei eine Vielzahl an kurzen Kontakten miteinander bilden (Abbildung 3d). Beim Erhitzen unter Belastung (Abbildung 3c) fließt die Energie in die Überwindung der starken Van-der-Waals-Anziehung<sup>[7]</sup>

zwischen den CNTs, was zu einem reißverschlussartigen Trennen der Kontaktpunkte führt (Abbildung 3e, oben). Es ist jedoch keine Energie für das Zusammenführen erforderlich (Abbildung 3e, oben), was zu einer elastischen Rückkehr zur Form führt, sobald die Belastung/Hitze entfernt wird. Xu et al.<sup>[3]</sup> haben ihren CNT-Kautschuk in Richtung der angelegten Belastung auf eine Dehnung von bis zu 5% reversibel gedehnt, bevor bei einer Bruchdehnung von 100% (Abbildung 3b, unten) ein irreversibler Prozess aus Glätten, Gleiten und Bündeln der CNTs auftrat (Abbildung 3c). Das Viskoelastizitätsverhalten des CNT-Kautschuks ist ähnlich dem von Silikonkautschuk (siehe Abbildung 2). Anders als Silikonkautschuk, welcher in der Kälte spröde ist und bei hohen Temperaturen zusammenbricht, bleibt der neu entwickelte CNT-Kautschuk über einen weiten Temperaturbereich flexibel (zwischen  $-196^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$ ), und das mit einer temperaturinvarianten Viskoelastizität (Abbildung 3b). Darüber hinaus ist damit zu rechnen, dass der CNT-Kautschuk durch Variieren der Nanoröhrendichte elastischer, stärker oder weicher gemacht werden kann.

In der Untersuchung von Xu et al.<sup>[3]</sup> wurde die beobachtete, ungewöhnliche thermische Stabilität damit begründet, dass der CNT-Kautschuk und seine konstituierenden Nanoröhren auf mehreren Ebenen über charakteristische Struk-



**Abbildung 3.** a) REM-Aufnahmen bei verschiedenen Verzerrungen. b) Der Speichermodul  $G'$  des CNT-Kautschuks als Funktion der Frequenz (0.1 bis etwa 100 Hz; obere Auftragung) und Dehnung (1 bis etwa 1000%; untere Auftragung) bei Temperaturen von  $-140^{\circ}\text{C}$  bis  $600^{\circ}\text{C}$ . c) Die Veränderung der Struktur zwischen den Röhren bei Dehnung (siehe auch Abbildung 2). d) TEM-Aufnahme der erhaltenen Röhrenstruktur. Im markierten Bereich sind Knoten hervorgehoben. e) Zusammenführen und Trennen der Knoten (oben) und die Deformation durch Flachdrücken und Erholung der Nanoröhren (unten). Nach Lit. [3].

turmerkmale verfügen. Da ist zunächst die poröse Netzwerkstruktur (Abbildung 3a), die dem CNT-Kautschuk zusammen mit den für CNTs charakteristischen ausgezeichneten Wärmetransporteigenschaften<sup>[8]</sup> eine rasche und effiziente Wärmeableitung zur Verhinderung eines signifikanten Wärmestaus ermöglicht. Zum zweiten tritt eine zusätzliche Energieableitung auf, wenn die CNTs an den Kontaktpunkten reißverschlussartig getrennt und zusammengeführt werden (Abbildung 3e, oben). Die Energie, die zur Überwindung der großen Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen jedem der CNT-Kontakte während dieses Zusammenführungs- und Trennungsprozesses erforderlich ist, ist temperaturunabhängig, was zu der beobachteten temperaturinvarianten Viskoelastizität führt (Abbildung 3b). Diese Viskoelastizität wird weiter durch die Deformation von einzelnen CNTs vom Flachdrücken bis zur Erholung verstärkt (Abbildung 3e, unten), da der kollabierte Zustand bei kleinen Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 3–5.5 nm metastabil ist.<sup>[9]</sup> Und nicht zuletzt kann das Fehlen des Katalysatorrückstands in dem durch die kombinierte RIE-CVD<sup>[6]</sup> erzeugten Material den oxidativen Abbau der Nanoröhrenstrukturen beträchtlich verringern, was zu der ausgezeichneten thermischen Stabilität des CNT-Kautschuks führt.

Aufgrund seiner ungewöhnlichen thermischen Stabilität und der temperaturinvarianten Viskoelastizität könnte der von Xu et al.<sup>[3]</sup> entwickelte CNT-Kautschuk Anwendungen in besonders heißen und kalten Umgebungen finden. Mögliche kurzzeitige Anwendungen bei einer hohen Temperatur würden jedoch auf eine Vakuum- oder luftdichte Arbeitsumgebung beschränkt sein, da die meisten Nanoröhren mit kleinem Durchmesser an Luft oberhalb von 400 °C verbrennen. Andere Anwendungen erfordern vielleicht elastischere CNT-Kautschuks mit einer höheren maximalen Dehnung (> 5%)

und/oder Bruchdehnung (> 100%) für reversible Strukturveränderungen über einen relativ großen Deformationsbereich. Auch wenn einige Eigenschaften des CNT-Kautschuks für bestimmte Anwendungen noch verbessert werden müssen, hat die Arbeit von Xu et al.<sup>[3]</sup> doch die Vielseitigkeit von geschickten Synthesen bei der Herstellung von CNT-Kautschukmaterialien mit exotischen viskoelastischen Eigenschaften, die solche von bestehenden Elastomere übertreffen, deutlich gemacht. Weitere Studien in diesem neuen Bereich könnten ein florierendes Spezialgebiet von CNT-Elastomeren mit praktischer Bedeutung eröffnen.

Eingegangen am 17. Januar 2011

Online veröffentlicht am 19. April 2011

- [1] M. T. Shaw, W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2005**.
- [2] W. Lynch, *Handbook of Silicone Rubber Fabrication*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1997**.
- [3] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *Science* **2010**, 330, 1364.
- [4] <http://www.philonnet.gr/products/ansys/polyflow/visco/index.html>.
- [5] L. Dai, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, Springer, London, **2004**.
- [6] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **2004**, 306, 1362.
- [7] L. Qu, L. Dai, M. Stone, Z. Xia, Z. L. Wang, *Science* **2008**, 322, 238.
- [8] *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications* (Hrsg.: L. Dai), Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [9] S. Rotkin, Y. Gogotsi, *Mater. Res. Innovations* **2002**, 5, 191.