



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Engineering and Design

Entwicklung von faserbasierten photoakustischen Wandlern
für Ultraschallanwendungen im Megahertz-Bereich

Patrick Oser

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der
Technischen Universität München zur Erlangung eines Doktors der Ingenieurwis-
senschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: **Prof. Dr. Alisa Machner**

Prüfer*innen der Dissertation:

- 1. Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Große**
- 2. Prof. Dr.-Ing. Datong Wu, Hochschule für angewandte Wissenschaften
München**

Die Dissertation wurde am 21.07.2022 bei der Technischen Universität Mün-
chen eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am
17.01.2023 angenommen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Patrick Oser, erkläre an Eides statt, dass ich die bei der promotionsführenden Einrichtung

TUM School of Engineering and Design

der TUM zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel:

Entwicklung von faserbasierten photoakustischen Wandlern für Ultraschallanwendungen im MHz-Bereich

unter der Anleitung und Betreuung durch:

- 1) Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Große
- 2) Prof. Dr. Datong Wu

ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 7 Abs. 6 und 7 angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuer*innen für die Anfertigung von Dissertationen sucht, oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Ich habe die Dissertation in dieser oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Teile der Dissertation wurden in _____ veröffentlicht.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad noch nicht erworben und bin nicht in einem früheren Promotionsverfahren für den angestrebten Doktorgrad endgültig gescheitert.

Ich habe bereits am _____ bei der promotionsführenden Einrichtung _____ der Hochschule _____ unter Vorlage einer Dissertation mit dem Thema _____ die Zulassung zur Promotion beantragt mit dem Ergebnis:

Ich habe keine Kenntnis über ein strafrechtliches Ermittlungsverfahren in Bezug auf wissenschaftsbezogene Straftaten gegen mich oder eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung mit Wissenschaftsbezug.

Die öffentlich zugängliche Promotionsordnung sowie die Richtlinien zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und für den Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten der TUM sind mir bekannt, insbesondere habe ich die Bedeutung von § 27 PromO (Nichtigkeit der Promotion) und § 28 PromO (Entzug des Doktorgrades) zur Kenntnis genommen. Ich bin mir der Konsequenzen einer falschen Eidesstattlichen Erklärung bewusst.

Mit der Aufnahme meiner personenbezogenen Daten in die Alumni-Datei bei der TUM bin ich

einverstanden, nicht einverstanden.

Ort, Datum, Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. | Kurzzusammenfassung..... | 5 |
| II. | Abstract | 6 |
| III. | Danksagung..... | 7 |
| IV. | Veröffentlichte Inhalte und Beiträge..... | 9 |
| V. | Abkürzungen | 10 |
| VI. | Symbole und Einheiten | 11 |
| VII. | Chemische Gefahrensymbole und Piktogramme | 12 |
| 1. | Einleitung und Forschungsfragen..... | 13 |
| 1.1 | Gliederung der Arbeit und wissenschaftliche Lücken | 15 |
| 2. | Grundlagen..... | 18 |
| 2.1 | Photoakustik | 18 |
| 2.2 | Absorber Materialien und Mechanismen | 24 |
| 2.2.1 | Die Natur der Carbon Nanotubes | 24 |
| 2.2.2 | Herstellmethoden von Carbon Nanotubes..... | 27 |
| 2.2.2.1 | Das Lichtbogenverfahren | 27 |
| 2.2.2.2 | Chemische Gasabscheidung..... | 28 |
| 2.2.2.3 | Die Laserablation | 29 |
| 2.2.2.4 | Auswahl des Herstellverfahrens..... | 30 |
| 3. | Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen... 31 | |
| 3.1 | Grundlagen der Herstellung von Tinten und Beschichtungen | 31 |
| 3.1.1 | Dispersion von Nanopartikeln..... | 31 |
| 3.1.1.1 | Mechanisches Rühren | 32 |
| 3.1.1.2 | Ultraschallbehandlung..... | 33 |
| 3.1.1.3 | Ergebnisse und Diskussion..... | 37 |
| 3.1.2 | Lösungsmittel..... | 41 |
| 3.1.2.1 | Geeignete und häufig genutzte Lösungsmittel für PDMS..... | 41 |
| 3.1.2.2 | Geeignete und häufig genutzte Lösungsmittel für CNTs und chemische Bindungseigenschaften der Suspensionskomponenten | 43 |
| 3.1.2.3 | Kovalente Funktionalisierung zur Verbesserung der Löslichkeit von CNTs in Lösung..... | 46 |
| 3.1.2.4 | Nicht-kovalente Funktionalisierung zur Verbesserung von CNTs in Lösung | 51 |
| 3.2 | Eingesetzte Methoden der Beschichtungstechnik für photoakustische Generatoren | 54 |
| 3.2.1 | CNT basierte Beschichtungen..... | 54 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.2 | Polydimethylsiloxan (PDMS) | 59 |
| 4. | Entwicklung von langzeitstabilen Tinten | 62 |
| 4.1 | Materialien | 62 |
| 4.2 | Experimentelle Untersuchung von geeigneten Lösungsmitteln für MWCNTs | 62 |
| 4.2.1 | Isopropanol | 62 |
| 4.2.2 | Triton-X-100 in Wasser | 63 |
| 4.3 | Methoden zur Ermittlung eines Lösungsmittels für PDMS | 65 |
| 4.3.1 | Triton-X-100 | 65 |
| 4.3.2 | Kurzkettige PDMS Polymer Tinte | 66 |
| 4.4 | CNT und PDMS Tinte..... | 67 |
| 4.5 | Beschichtungsmethoden..... | 68 |
| 4.5.1 | Die Tauchbeschichtung | 70 |
| 4.5.2 | Die Sprühbeschichtung | 71 |
| 4.5.3 | Die Tropfenbeschichtung | 74 |
| 4.5.4 | Das Tintenstrahldrucken | 76 |
| 4.6 | Charakterisierung von photoakustischen Generatoren..... | 86 |
| 4.7 | Charakterisierung der Tinten in der gedruckten Elektronik..... | 92 |
| 4.7.1 | Beschreibung und Herstellung | 92 |
| 4.7.2 | Charakterisierung der Temperatursensoren | 96 |
| 4.7.3 | Charakterisierung der Biegesensoren..... | 98 |
| 4.7.4 | Diskussion | 100 |
| 5. | Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung..... | 101 |
| 5.1 | Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung..... | 101 |
| 5.1.1 | Entwicklung und Aufbau eines bildgebenden Scansystems | 101 |
| 5.1.2 | Datenverarbeitung und Analyse (Programm)..... | 103 |
| 5.1.3 | Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung / Bildgebung..... | 106 |
| 6. | Diskussion | 115 |
| 7. | Ausblick | 118 |
| 8. | Literatur | 121 |
| 9. | Abbildungsverzeichnis | 141 |
| 10. | Tabellenverzeichnis..... | 149 |
| 11. | Anhang | 150 |

I. Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren gewann die Herstellung von photoakustisch basierten Ultraschallwandlern immer mehr an Bedeutung. Diese photoakustischen Generatoren auf Basis von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) und Polydimethylsiloxan (PDMS) werden auf vielfältige Weise hergestellt, was die Eigenschaften der Generatoren hinsichtlich Frequenzbandbreite, Schallwellendruck, Robustheit und Reproduzierbarkeit beeinflusst. Aufgrund der hohen optischen Absorption von MWCNTs und des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PDMS ist diese Kombination ideal für den Einsatz als photoakustischer Generator geeignet. Da sich die Wissenschaft auf Basis des Stands der Technik teils wenig oder nicht mit Aspekten der Grundlage der Grünen Chemie befasst, wird in dieser Arbeit ein für diesen Teil der Wissenschaft neuartiger Ansatz gewählt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der neuen Methode zur Synthese von MWCNT-PDMS-Kompositen, welche die Gefahr für Mensch und Maschine minimiert und unter Standardbedingungen eingesetzt werden kann (Aspekte der „Grünen Chemie“). Dazu werden in einem zweistufigen Beschichtungsverfahren zwei Tinten für die Verwendung mittels Sprühbeschichtung und Tintenstrahlendruck entwickelt, wobei der Fokus auf dem Tintenstrahlendruck liegt, da dieser einfach zu bedienen und flexibel einsetzbar ist. Die erste Tinte ist eine wasserbasierte MWCNT-PDMS-Tinte unter der Verwendung einer 1%igen Triton-X-100-Stammlösung, die anschließend auf eine ungefährliche 0,1%ige Lösung verdünnt wird. Außer Triton-X-100 werden keine toxischen Chemikalien verwendet. Diese Lösung ist nicht gefährlich für die Handhabung im Labor und ist ein häufig verwendetes Labor-Detergens für die Behandlung biologischer Zellen. Die zweite Tinte ist eine polymerbasierte PDMS-CA (curing agent) Tinte, welche auf dem Einsatz eines kurzkettigen Polymers basiert (SC-PDMS). Beide Tinten sind bei geeigneter Lagerung über 6 Monate (PDMS-CA-Tinte) oder bis zu einem Jahr stabil (PDMS-CNT-Tinte). Die Anwendbarkeit wird in dem Hauptthema der Photoakustik durch Schalldruckmessungen (bis zu 3,4 MPa), Bandbreitenbestimmungen (bis zu 12,4 MHz) und optischer Absorption bestimmt (80% - 100%). Zudem werden Analysen durchgeführt, um die Schichtdicken der hergestellten Schichten zu ermitteln (2 μm – 32 μm). Anschließend werden diese Schichten für die Ultraschallerzeugung mittels Photoakustik in zerstörungsfreien Verfahren eingesetzt, um Probekörper mittels Ultraschallmikroskopie zu vermessen. Diese Arbeit beschreibt den ersten tintenstrahlgedruckten photoakustischen Generator, welcher mit dem entwickelten Verfahren hergestellt und auf das distale Ende einer Faser gedruckt wurde. Zudem wurde der Einsatz in anderen Bereichen der Wissenschaft aufgezeigt. Es werden mehrere Temperatur-, bzw. Zug- und Drucksensoren für die gedruckte Elektronik hergestellt und diese elektrisch sowie mechanisch charakterisiert.

II. Abstract

In recent years, the production of photoacoustic-based ultrasonic transducers has become increasingly important. These photoacoustic generators based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and polydimethylsiloxane (PDMS) are manufactured in a variety of ways, which affects the generators' properties in terms of frequency bandwidth, acoustic wave pressure, robustness, and reproducibility. The high optical absorption of MWCNTs and the high thermal expansion coefficient of PDMS make this combination ideal for use as a photoacoustic generator. Since some of the state-of-the-art science does not deal much, or at all, with aspects of the basis of green chemistry, this work takes a novel approach for this part of science. The focus of this work is on the new method for the synthesis of MWCNT-PDMS composites, which minimizes the danger for humans and machines and can be used in non-laboratory conditions (Aspects of "Green Chemistry"). For this purpose, two inks were being developed in a two-step coating process for use by spray coating and inkjet printing, with a focus on inkjet printing because it is straight forward to use and flexible to apply. The first ink was a water-based MWCNT PDMS ink using a 1% Triton-X-100 stock solution, which was then diluted to a non-hazardous 0.1% solution. No toxic chemicals are used other than Triton-X-100. The Triton-X-100 solution is not hazardous for laboratory handling and is a commonly used laboratory detergent for the treatment of biological cells. The second ink is a polymer-based PDMS-CA (curing agent) ink, which is based on the use of a short-chain polymer (SC-PDMS). Both inks are stable for more than 6 months (PDMS-CA ink) or up to one year (PDMS-CNT ink) when stored appropriately. The applicability is determined in the main topic of photoacoustics by sound pressure measurements (up to 3.4 MPa), bandwidth determinations (up to 12.4 MHz) and optical absorption (80% - 100%). In addition, analyses were carried out to determine the thicknesses of the layers produced (2 μm - 32 μm). Subsequently, these layers were used for ultrasound generation by means of photoacoustics in non-destructive procedures to measure test specimens by means of ultra-sonic microscopy. This thesis describes the first inkjet printed photoacoustic generator made by this method and printed on the distal end of a fibre. In addition, its use in other areas of science was demonstrated. Several temperature or tensile and pressure sensors for printed electronics were produced and these were characterised electrically and mechanically.

III. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich als aller erstes Prof. Dr. Christian Große für seine Unterstützung danken. Letztlich konnte diese Arbeit nur in Zusammenarbeit mit ihm zustande kommen. Danken möchte ich ihm für die Möglichkeit an seinen fantastisch gestalteten Seminaren teilzunehmen, in welcher fachliche Kompetenz, freundschaftliches Miteinander mit den anderen Doktoranden und ihm möglich war und stets eine fachliche und persönliche Weiterentwicklung im Vordergrund stand. Zudem konnten fachliche und organisatorische Fragen stets geklärt werden. Genauso möchte ich Prof. Dr. Datong Wu für die großartige Zusammenarbeit, die spannenden Diskussionen und die fachliche und emotionale Unterstützung während der letzten Jahre danken. Durch seine oftmals einzigartigen Anregungen, seine Fähigkeit auch in schwierigen Situationen die Ruhe und Gelassenheit zu wahren und stets ein offenes Ohr für fachliche und auch persönliche Herausforderungen zu haben, machte eine Zusammenarbeit sehr angenehm und ich konnte mich persönlich stark entwickeln. Ohne seine Art, sein Wissen, seine Persönlichkeit und Einsatz wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Zudem möchte ich der Hochschule für angewandte Wissenschaften München insbesondere dem Forschungsfeld Micro- und Nano-Devices für die finanzielle Unterstützung danken.

An zweiter Stelle möchte ich meinen vielen Studenten danken, die mich während meiner Zeit an der Hochschule München mit Ideen, Herausforderungen und tatkräftigen Einsatz unterstützt haben. Levin Schulte-Spechtel und Fabian Schmid konnten durch ihren Einsatz in der Synthese von Nanopartikel-Polymer-Tinten alle meine Ideen und Vorschläge umsetzen. Zudem will ich Sergio Sanchez Rivas für die vielen Stunden am späten Abend danken, in welchen wir an der Entwicklung der Polymer-Tinte arbeiten konnten. Fabian Horn möchte ich für seinen großartigen Einsatz im Bereich der Fabry-Perot-Interferometer-Entwicklung danken. Sein Einsatz, Tatendrang und auch persönliche Beisteuerung zu diesem Thema waren außergewöhnlich. Artur Schneider möchte ich für seinen anhaltenden Tatendrang danken Modelle in COMSOL im Bereich der Elastographie. Durch seine Vorgehensweise und Interessen konnte viel erreicht werden. Zum Schluss möchte ich Ruben Burger danken. Seine Ideen, sein Fachwissen und seine Herangehensweise an die Programmierung des Programms zur Visualisierung der Daten des 3D-Scansystems war herausragend.

Des Weiteren möchte ich vielen Professoren und Mitarbeitern an der Hochschule München für die Bereitstellung von Labor und Labormaterial, Wissen, Zeit und Durchhaltevermögen mit mir danken. Prof. Dr. Heinz P. Huber möchte ich für die Nutzung der Laser und des Laserplatzes im Laserzentrum außerordentlich danken. Prof. Dr. Christina Schindler will ich für die Unterstützung im Labor Mikrosystemtechnik und für die Bereitstellung von sowohl außerordentlichen Wissen als auch die Nutzung vieler Laborgeräte, wie zum Beispiel den Materialdrucker danken. Johannes Jehn, Michael Kaiser, Armin Hadzimujic und Thomas Schalk möchte ich für die tatkräftige Unterstützung im Bereich der Mikro-Nanotechnik und Dünnschichttechnik sowie dem Drucken von Schichten danken. Zudem danke ich ihnen für die Einladung zu vielen Laborrunden sowie meine Integration in die Labore. Ich habe mich stets Willkommen und gut aufgehoben gefühlt. Dr. Constanze Eulenkamp möchte ich außerordentlich für die stundenlange Arbeit für die Anfertigung der REM Bilder und Analysen danken. Durch ihre geduldige und

III. Danksagung

hilfsbereite Art und Person konnten die Erwartungen an viele Ergebnisse übertroffen werden. Sowohl Prof. Dr. Ullrich Menczigar als auch Prof. Dr. Helmut Fischer möchte ich für die Nutzung ihrer Labore danken. Sie hatten beide zu Fachfragen im Bereich Elektronik und Elektrotechnik ein offenes Ohr. Matthias Preuss möchte ich für all die interessanten Ideen danken, die wir in den Laboren durchführen konnten. Zu guter Letzt möchte ich Prof. Dr. Attila Vass danken, welcher mit Fragen zu Funktionalisierungen anfangs sehr viel geholfen und mir Oliver Düttmann zur Seite gestellt hat. Durch die fantastische Zusammenarbeit im Labor für physikalische Chemie entstanden zum Großteil die Ideen und Methoden zur Erstellung der verschiedenen Tinten. Mit viel Zeiteinsatz, Ideen und chemischen Hilfestellungen stand Oliver Düttmann mir, einem Nicht-Chemiker, stets geduldig zur Seite und brachte mir bei, die Chemie zu verstehen und zu lieben.

Zudem möchte ich meiner Frau Katharina Oser danken. Während der intensiven Arbeit der Promotion konnte ich mich stets auf sie verlassen. Sie half mich emotional wieder aufzubauen, mir Rückhalt zu geben und mich stets in meinen Träumen und Ideen zu unterstützen. Ohne die herzliche Art meiner Frau, ihren enormen Einsatz in der Lösung aller Herausforderungen, welche in der Zeit der Promotion im privaten Umfeld auftraten, wäre diese Zeit der Arbeit und Weiterentwicklung nicht möglich gewesen. Sie stärkte mir stets den Rücken meine Träume zu verwirklichen.

Zuletzt möchte ich meiner Frau Simone Lösel danken. Während dem Korrekturprozess unterstütze sie mich und motivierte mich die letzten Meter zu gehen. Oft brachte sie mich mit ihren Fragen und Ideen in die Lage Textstellen zu konkretisieren und offene Fragen zu beantworten. Ich möchte ihr danken, für die zahlreichen und endlosen Stunden, welche sie für das Lesen und Korrigieren der Arbeit aufgewendet hat. Durch ihre offene, herzliche und liebevolle Art gestaltete sich der Korrekturprozess als einfach, spannend und lehrreich.

IV. Veröffentlichte Inhalte und Beiträge

Oser, Patrick; Düttmann, Oliver; Schmid, Fabian; Schulte-Spechtel, Levin; Große, Christian U.; Wu, Datong (2020): Synthesis and Characterization of CNT Composites for Laser-Generated Ultrasonic Waves. In: Macromol. Mater. Eng., S. 1900852. DOI: 10.1002/mame.201900852.

Oser, Patrick; Jehn, Johannes; Kaiser, Michael; Düttmann, Oliver; Schmid, Fabian; Schulte-Spechtel, Levin et al. (2021): Fiber-Optic Photoacoustic Generator Realized by Inkjet-Printing of CNT-PDMS Composites on Fiber End Faces. In: Macromol. Mater. Eng., S. 2000563. DOI: 10.1002/mame.202000563.

Jehn, Johannes; **Oser, Patrick**; Maz Courrau, M. A.; Kaiser, Michael; Wu, Datong; Grosse, Christian U. et al. (2021): Fully Inkjet-Printed Carbon Nanotube-PDMS-based Strain Sensor: Temperature Response, Compressive and Tensile Bending Properties, and Fatigue Investigations. In: IEEE Access, S. 1. DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3078799.

V. Abkürzungen

| Abkürzung | Bezeichnung |
|------------------|--------------------------------------------------------|
| CA | Curing Agent - Härter |
| CNT | Carbon Nanotubes |
| CoMoCAT | Kobalt und Molybdän als Katalysatoren |
| CTAB | Cetyltrimethylammoniumbromid |
| CVD | Chemical Vapour Deposition |
| DDAB | Dimethyldioctadecyl -ammoniumbromid |
| DMP | Dimatix Material Printer |
| DoD | Drop-on-Demand |
| FFP3 | Filtering Face Piece 3 Maske |
| FWQM | Full Width of Quarter Maximum |
| IAM | Acoustic Micro Imaging |
| IPA | Isopropanol Alkohol |
| IR | Infrarot |
| LC / PC | Lucent Connector / Physical Contact |
| MWCNT | Multiwalled Carbon Nanotubes |
| NA | Numerische Apertur |
| P3HT | Poly(3-hexylthiophen) |
| PAG | Photoakustischer Generator |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PE | Polyethylen |
| PEDOT:PSS | Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PmPV | Poly(m-phenylenvinylen) |
| PS-b-PAA | Polystyrolblock- Poly(acrylsäure) |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |
| RDCNT | Randomly Distributed Carbon Nanotubes |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SAM | Scanning Acoustic Microscope |
| Sc-PDMS | Short-chain-PDMS |
| SDS | Natriumdodecylsulfat |
| SP-PDMS | Short-Polymer-PDMS |
| SWCNT | Singlewalled Carbon Nanotubes |
| T100 | Triton-X-100 |
| THF | Tetrahydrofuran |
| UV | Ultraviolett |
| VACNT | Vertically Aligned Carbon Nanotubes |
| VFM | Vakuumfiltrationsmethode |
| TCR | Temperature Coefficient of Resistance |

VI. Symbole und Einheiten

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|----------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| ρ | Dichte | $kg \cdot m^{-3}$ |
| η_v | Dynamische Viskosität | $Pa \cdot s$ |
| A_L | Fläche, in welcher Laserenergie absorbiert wird | m^2 |
| F_L | Fluenz des Lasers | $J \cdot m^{-2}$ |
| $\dot{\gamma}$ | Flüssigkeitsdehnungsgeschwindigkeit | s^{-1} |
| η | Grad der Absorption | $[0 < \eta < 1]$ |
| Γ | Grüneisen-Parameter | – |
| P_L | Laserleistung | W |
| d_c | Optische Eindringtiefe | m |
| μ_c | Optischer Absorptionskoeffizient | m^{-1} |
| τ_p | Pulsdauer | s |
| τ_r | Repetitionsrate | s |
| p | Schalldruck | Pa |
| c_s | Schallgeschwindigkeit (im Medium) | $m \cdot s^{-1}$ |
| v | Schallschnelle | $m \cdot s^{-1}$ |
| σ_s | Scherspannung der Lösung/Suspension | $N \cdot m^{-2}$ |
| c_v | Spezifische Wärme bei konstantem Volumen | $J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ |
| c_p | Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck | $J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ |
| α_{th} | Thermische Diffusivität | $m^2 \cdot s^{-1}$ |
| τ_{th} | Thermische Relaxationszeit | s |
| c_{th} | Thermischer Wärmekapazität pro Länge | $J \cdot (m \cdot K)^{-1}$ |
| r_{th} | Thermischer Wärmewiderstand pro Länge | $K \cdot (W \cdot m)^{-1}$ |
| β | volumetrischer Wärmeausdehnungskoeffizient | K^{-1} |
| k | Wärmeleitfähigkeit | $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ |

VII. Chemische Gefahrensymbole und Piktogramme

| Beschreibung | Symbol |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff - Hierbei handelt es sich um feste und flüssige Stoffe oder Stoffgemische, die Wärmeenergie und Gase entwickeln können. Diese Stoffe können dadurch eine heftige expandierende Wirkung haben und erhebliche Zerstörung anrichten. |  |
| Entzündbare Stoffe - Entzündbare Gase und Aerosole, Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt unter 60°C sowie Feststoffe, die leicht brennbar sind oder durch Reibung Brand verursachen, besitzen diese Kennzeichnung. |  |
| Oxidierende Stoffe - Dies sind feste, flüssige oder gasförmige Stoffe, welche die Verbrennung anderer Materialien begünstigen. |  |
| Stoffe mit Ätzwirkung - Dies sind Stoffe, die auf Metalle chemisch einwirken und sie beschädigen sowie Stoffe, die dauerhafte Haut- oder Augenschäden hervorrufen können. |  |
| Giftige Stoffe - Stoffe, die bei Aufnahme über Mund, Haut oder Atemwege zur Vergiftung des Menschen führen können, tragen diese Kennzeichnung. |  |
| Gesundheitsschädliche und reizende Stoffe - So gekennzeichnete Stoffe können Atemwegsreizungen, narkotisierende Wirkung, allergische Hautreaktionen, Augenreizungen sowie für die Gesundheit schädliche Wirkungen aufweisen. |  |
| Gefahr für die Gesundheit - Dies betrifft Stoffe, die in der Lage sind, das menschliche Erbgut zu verändern, Krebs zu erzeugen, frucht- und fortpflanzungsschädigend zu wirken oder das Kind im Mutterleib zu schädigen. |  |
| Umweltgefährdende Stoffe - Stoffe mit dieser Kennzeichnung sind in der Lage die Umwelt entweder akut oder langfristig zu verunreinigen, so dass biologische Organismen gefährdet sind. |  |

Die Piktogramme für chemische Gefahrenstoffe entsprechen der EU-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

1. Einleitung und Forschungsfragen

Die ständig wachsenden Anforderungen, sowohl an die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung als auch die medizinische Bildgebung, werden durch zeit- und kostenoptimierte Prozesse gesteuert sowie durch Anforderungen an das Verfahren selbst. Die Photoakustik bietet viele Entfaltungsmöglichkeiten und Entwicklungsmöglichkeiten in der Diagnostik, da sie vielseitig anwendbar ist. Neben typischen Prüfverfahren der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung wie Sichtprüfung, Härteprüfung, Wirbelstromprüfung, Farbeindringprüfung und weiteren, werden auch Ultraschalldiagnostik, Photoakustik und Computertomographie häufig in der medizinischen Bildgebung eingesetzt. Vor allem die Ultraschallprüfung durch piezoelektrische Aktoren, sowie die klassische Photoakustik, gewinnen dabei immer mehr an Bedeutung, da sie weder Rückstände an Materialien noch irreversible Belastungen in Form von Strahlung oder Erwärmung für Prüfkörper und Patienten bedeuten. Die klassische Photoakustik beschreibt die gepulste bzw. modulierte Anregung von Materialien mit Lichtenergie, wobei stets durch optische Absorption der eingebrachten Energie durch die bestrahlten Proben, lokale Temperaturveränderungen zu Druckveränderungen führen. Die kurzzeitige Wärmeausdehnung der Materialien führt zu einer Erzeugung von Schall- bzw. Ultraschallwellen. Die induzierte Lichtenergie bleibt bei der zerstörungsfreien Photoakustik stets unterhalb der Ablationsgrenze der Materialien und ist somit zerstörungsfrei. Allerdings ist die klassische Photoakustik in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung sowie der medizinischen Bildgebung stets an Materialparameter des zu untersuchenden Prüfkörpers oder biomedizinischen Gewebes gebunden. Die zum einen bestehende Limitation ist die Wellenlänge des Lasers, da verschiedene Prüfkörper das induzierte Licht abhängig von der eingebrachten Wellenlänge unterschiedlich gut absorbieren und somit der Grad der Umsetzung von Lichtenergie zu Schallenergie stark variiert. Zum anderen ist der Schalldruck, welcher durch das Einbringen von Lichtenergie in das Material hervorgerufen wird, limitiert. Das Einbringen von zu viel Energie würde eine lokale irreversible Erwärmung bzw. eine Schädigung hervorrufen und wäre somit weder für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung noch für die medizinische Diagnostik nutzbar. Durch die vielseitigen Eigenschaften, Abhängigkeiten und Einsatzmöglichkeiten der klassischen Photoakustik richten sich ebenso viele Anforderungen an die Induzierung von Lichtenergie in das zu untersuchende Medium. Die aufgezählten Parameter (wie Laserleistung, eingebrachte Energie, Absorption, etc.) sind vielseitig und müssen je nach Anwendung sehr individuell gewählt werden. Aus den sich ständig erweiternden Anwendungsbereichen in der zerstörungsfreien Werkstofftechnik sowie der medizinischen Diagnostik ergibt sich die Notwendigkeit für die Entwicklung eines vereinheitlichenden Regelmechanismus. Dieser wird in Form eines Zwischenmaterial zwischen Laser und zu untersuchendem Material eingesetzt, um möglichst viele positive Eigenschaften des Lasers und möglichst wenig negative Eigenschaften als Folge falscher Wahl der Parameter auf das Prüfstück bzw. das biomedizinische Material zu erhalten. Diese Notwendigkeit trifft nicht für alle Anwendungen zu, sondern nur dann, wenn die Fluenz des Lasers und der zu erzeugende Schalldruck die normalen Bedingungen unterhalb der Ablationsgrenze bzw. vor dem Verbrennen von Gewebe überschreitet. In der Medizin bzw. der Interaktion von Laserstrahlung mit Gewebe und roten Blutkörperchen werden oftmals Schalldrücke von 200 kPa erreicht (Kap. 2.1). Basierend auf den beschriebenen Anforderungen muss daher die photoakustisch aktive Zwischenschicht möglichst viele positive

1. Einleitung und Forschungsfragen

Eigenschaften aufweisen, um eine gute Umwandlung von Licht zu Schall zu besitzen (vgl. Kap. 3). Die physikalischen Eigenschaften sind hohe thermische Expansionskoeffizienten, die Möglichkeit der Einbringung einer hohen Fluenz und eine sehr hohe optische Absorption in einem breiten Spektrum. Zudem soll sie eine einfache Verarbeitung aufweisen und gleichzeitig negative Eigenschaften wie eine niedrige Ablationsgrenze (wie z.B. in der Medizin) ausgleichen. Typischerweise werden für diese Zwischenschichten Nanopartikel-Polymerverbindungen genutzt, welche eine optimale Synergie zwischen thermischer Expansion und optischer Breitbandabsorption von Lichtenergie aufweisen oder Mechanismen, welche auf dem Plasmon-Resonanz-Effekt beruhen. Bei einem Vergleich hinsichtlich der Herstellungsmethoden in Bezug auf toxische Chemikalien, aufwändige Materialverarbeitung und speziellen Maschinen kann festgestellt werden, dass die bisher etablierten Verfahren und Prozesse sich nur für Laborumgebungen und die Forschung eignen.

Forschungsfrage 1: Mit welchen Verfahren und Chemikalien ist es möglich, eine nicht-toxische Carbon Nanotube-Polydimethylsiloxan (CNT-PDMS) Dispersion und anschließend eine Schicht herzustellen, ohne aufwändige Prozesse oder giftige Chemikalien zu verwenden und dabei trotzdem eine langzeitstabile Tinte zu generieren? Die Definition von Langzeitstabilität beträgt hier mehrere Monate bis Jahre für die CNT-PDMS-Tinte und bis zu 6 Monate für die Polydimethylsiloxan-Härter-Tinte (PDMS-CA).

In letzter Konsequenz ergibt sich dadurch eine Notwendigkeit für die Entwicklung und Etablierung einer handhabbaren Herstellungsmethode von Nanopartikel-Polymerverbindungen, welche gute physikalische Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaften sind ein hoher thermischer Expansionskoeffizient, ein breit absorbierendes Spektrum, eine hohe Ablationsgrenze, effiziente Umwandlung von Lichtenergie zu Schall sowie hoher Schalldruck (vgl. Kap. 3). Weit verbreitete Verfahren für die Herstellung von dünnen Strukturen sind das Drucken mit Tintenstrahldrucker (engl. „*inkjet printing*“) bzw. Sprühbeschichtung (engl. „*spray coating*“) sowie andere Beschichtungsmethoden. Auf Basis dieser Herstellungsmethode werden dünne Schichten für die Erzeugung von hochfrequenten Ultraschallwellen in Materialien entwickelt.

Forschungsfrage 2: Welche Beschichtungstechniken eignen sich zur Aufbringung der entwickelten nicht-toxischen Tinten zur Herstellung dünner CNT-PDMS Schichten für den Einsatz in der Photoakustik, welche schnell und effizient durchzuführen sind? Alle Prozesse sollen schnell, einfach, ohne großen Aufwand und sicher sein.

Mit Hilfe einer detaillierten Untersuchung des Dispersionsverhaltens von mehrwandigen Carbon Nanotubes werden verschiedene nicht-toxische Lösungsmittel auf die Anwendbarkeit und Tauglichkeit hinsichtlich der Interaktion mit der Umwelt (Drucker, Kartuschen, Mensch, etc.)

1. Einleitung und Forschungsfragen

geprüft und daraus Tinten entwickelt, welche für das Beschichten geeignet sind. Nicht nur die Tauglichkeit für die Verarbeitung und Herstellung von Nanopartikel-Polymerschichten steht dabei im Fokus, sondern auch die Lagerung und Wiederverwendbarkeit der Tinten, welche selten in einem Zug vollständig verbraucht werden. Für die Generation von hochfrequenten Ultraschallwellen (bis zu 12 MHz) werden im Verlauf der Arbeit Glasplatten und optische Fasern beschichtet, welche anschließend für den Einsatz in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung sowie der medizinischen Bildgebung zum Einsatz kommen können.

Forschungsfrage 3: Welche Anwendungen und Möglichkeiten bieten diese Art der Tinten und Schichten? Gibt es weitere Anwendungs- und Nutzungsmöglichkeiten auch außerhalb des direkten Forschungsgebietes? Ist diese Art der Tinte auch nutzbar für die Industrie?

Durch Messungen an Prüfobjekten kann die Funktionsweise der photoakustischen Generatoren geprüft und bewertet werden. Dazu wird im weiteren Verlauf der Arbeit eine 2D-Scanvorrichtung entwickelt, welche die photoakustischen Signale orts aufgelöst messen und darstellen kann (Rasterultraschallmikroskopie mit einer möglichen Auflösung von 100 μm – 1000 μm). Durch Kombination des faserbasierten photoakustischen Generators mit einem geeigneten System (1,0 mm Needle Hydrophone) zur Detektion der Ultraschallwellen kann eine kompakte Messeinheit erstellt werden.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit weiteren Ansätzen und Möglichkeiten der Erweiterung des Messsystems und erweitert die Anwendungsfelder der Messeinheit. Zudem wird die Tinte in der gedruckten Elektronik eingesetzt, um den industriellen Wert zu prüfen und zu ermitteln, ob Machbarkeit, Empfindlichkeit und Robustheit für verschiedenste Anwendungen möglich sind.

1.1 Gliederung der Arbeit und wissenschaftliche Lücken

Kapitel 2: Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen und die Theorie der Photoakustik hinsichtlich kritischer Parameter, wie Absorptionsgrad, Expansionskoeffizient und eingebrachte Laserenergie. Zudem werden die grundlegenden Mechanismen zu Carbon Nanotubes hinsichtlich Herstellung und Eigenschaften diskutiert.

Kapitel 3: Dieser Abschnitt beschreibt alle nötigen Grundlagen und den Stand der Technik aktuell genutzter Methoden und Umsetzungen zur Herstellung von Carbon Nanotube Dispersionen mit verschiedenen Chemikalien sowie PDMS. Das Hauptaugenmerk ist die Bereitstellung des nötigen Wissens, um das Vorgehen zur Erreichung von möglichst nicht-toxischen Tinten zu verstehen. Forschungsfrage 1 und Forschungsfrage 2 werden dabei teilweise aufgegriffen und bearbeitet. Die Analyse bisheriger Methoden bietet einen fundamentalen Einblick in die

1. Einleitung und Forschungsfragen

Herausforderungen und liefert grundlegende Erkenntnisse darüber, welche Methoden welche Probleme mit sich bringen. Eigene Ergebnisse der Erstellung von Dispersionen und der Herstellungsverfahren zeigen Herausforderungen, Limitationen und Gefahren auf.

Kapitel 4: Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Analyse aus Kapitel 3, greift diese auf und beschäftigt sich mit der Herstellung und den Limitationen der Erzeugung von Carbon Nanotube und Polydimethylsiloxan Dispersionen in verschiedenen nicht toxischen bzw. sehr gering toxischen Chemikalien. Genauer bedeutet das eine sehr geringe Toxizität, da nur 0,1% Triton-X-100 in Wasser gelöst werden. Des Weiteren treten bei Verdunstung des Lösungsmittels (Wasser) keine giftigen Stoffe aus. Es wurden wissenschaftliche Erweiterungen bei der Herstellung von langzeitstabilen CNT-PDMS-Tinten und PDMS-CA-Tinten durchgeführt. Zudem wurde der erste vollständig gedruckte CNT-PDMS-Generator für den Einsatz in der Photoakustik mittels Tintenstrahldruckverfahren hergestellt, erprobt und somit eine weitere Lücke geschlossen, indem Forschungsfrage 1 und Forschungsfrage 2 beantwortet wurden. Anschließend werden die Erfolge der Herstellung von langzeitstabilen Tinten in den Bereich der gedruckten Elektronik weitergetragen und systematisch untersucht. Dabei wird Forschungsfrage 3 bearbeitet und beantwortet. Die Erkenntnisse dieses Kapitels gehen über den bisherigen Forschungsstand hinaus, indem neuartige und innovative Lösungen in der Herstellung von nicht-toxischen Tinten sowie den Einsatz dieser Tinten mittels Tintenstrahldruck in unterschiedlichen Bereichen der Wissenschaft (z.B. als Sensoren) gefunden werden.

Kapitel 5: Dieses Kapitel bringt die Thematik auf die Anwendung der CNT-PDMS Schichten in der Photoakustik zurück. Hier werden grundlegende Beispiele und Möglichkeiten des Einsatzes dieser Schichten in der Photoakustik aufgezeigt und anhand von Bildgebung gestützt. Mittels eines selbstentwickelten 3D-Systems zum Scannen wird eine Bildgebung durchgeführt und das Einsatzpotential analysiert.

Kapitel 6 und Kapitel 7: Diese Kapitel greifen das Gefundene zusammenfassend auf und diskutieren die erzielten Ergebnisse. Anschließend werden Möglichkeiten aufgelistet, mit welchen die Arbeit weitergeführt werden kann.

1. Einleitung und Forschungsfragen

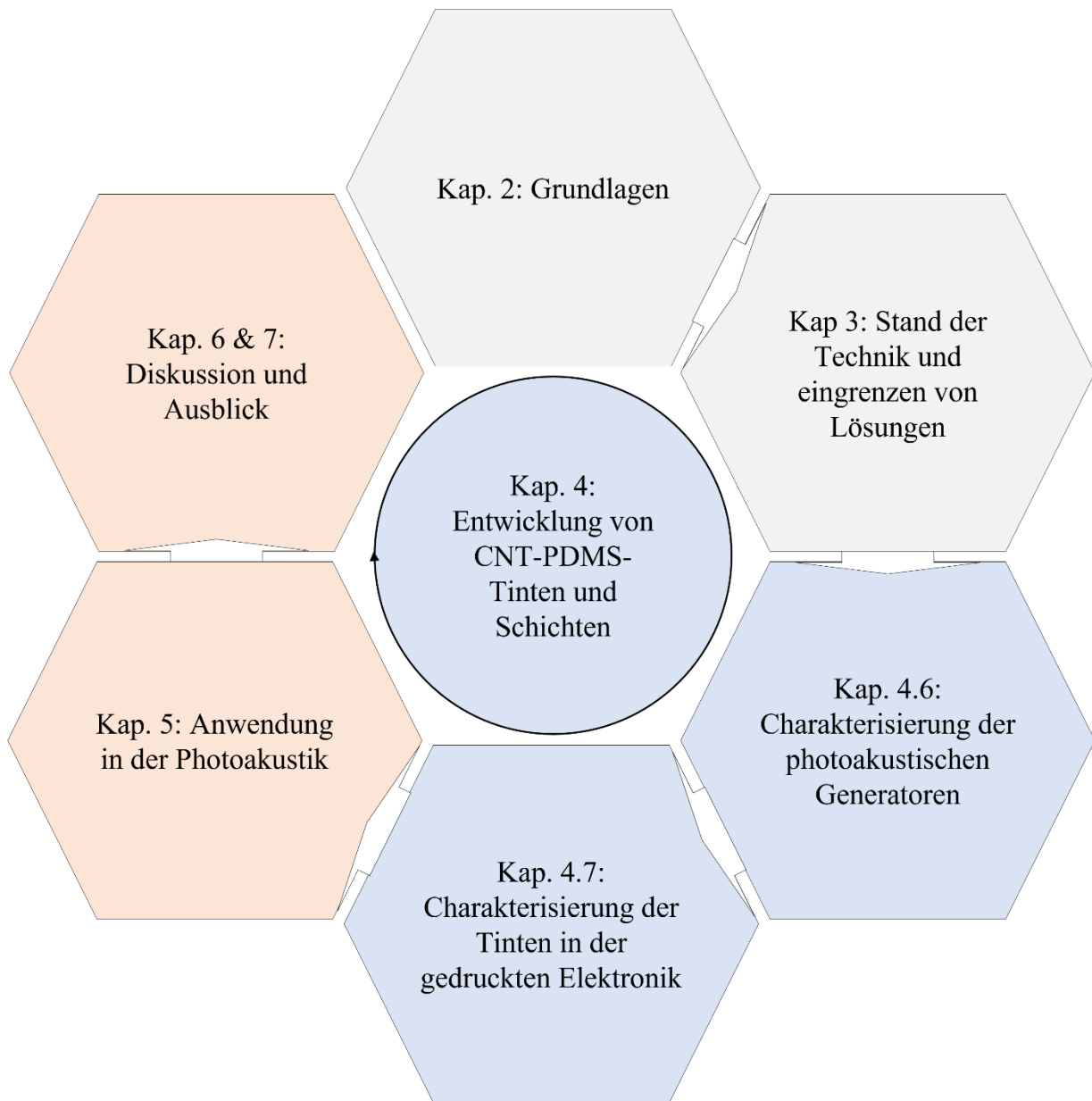


Abbildung 1: Gliederung und Strukturdiagramm dieser Arbeit. Eine graue Darstellung bedeutet die Bereitstellung von Grundlagen. Eine blaue Einfärbung zeigt eine Veröffentlichung zu diesem Thema an, während orange finale Ergebnisse, Diskussionen und Ausblicke anzeigt.

2. Grundlagen

2.1 Photoakustik

Der klassische photoakustische Effekt beruht auf dem Effekt der Optoakustik. Klassisch meint hier die Photoakustik ohne Zwischenschicht. Mit diesem Verfahren ist es möglich Bildgebung in der Medizin oder auch in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung durchzuführen. Der photoakustische Effekt wurde in den späten 1880er-Jahren von Alexander Graham Bell entdeckt und beschrieben [1]. Für die Anregung des photoakustischen Effekts wird dem zu untersuchenden Medium mittels Lichtpulsen bzw. Modulation von Licht (von z.B. Lasern) Lichtenergie zugeführt. Dieser Effekt wird durch das schnelle Wechseln von Erhitzen und Abkühlen hervorgerufen, was zu thermischer Expansion und Kontraktion führt. Dies führt zu Druckwellen im Medium, was wiederum als Körperschall wahrgenommen bzw. gemessen werden kann. Die klassische Photoakustik findet seither in der Festkörperuntersuchung, in der medizinischen Bildgebung und in Gewebeuntersuchungen sowie der Untersuchung von Bestandteilen von Gasen Anwendung. Dabei unterscheidet man bei der photoakustischen Generation von Schall in Medien zwischen zwei Mechanismen. Zum einen kann die Umwandlung von Lichtenergie zu Schall durch einen Materialabtrag (der Ablation) induziert werden, zum anderen durch den thermoelastischen Effekt. Bei Lichtimpulsen unterhalb der Ablationsgrenze beruht die Erzeugung von lichtinduziertem Schall auf dem thermoelastischen Effekt. Dabei wird die vom Licht in das Material induzierte Energie zuerst in Wärme umgesetzt, was je nach zu untersuchendem Material und der zugeführten Lichtenergie zu einer unterschiedlich starken thermischen Expansion führt. Für eine optimale Umsetzung von Licht zu Schall gibt es dabei zwei wichtige Voraussetzungen. Die lichtinduzierte Erwärmung eines Materials muss schneller sein als die thermische Expansion des erwärmten Materials (die sog. „*thermal confinement condition*“). Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn die Lichtenergie in Form von kurzen Pulsen oder durch die Modulation der Intensität in das Material eingebracht wird. Für eine hohe Schallerzeugung mittels thermoelastischen Effekts ist sowohl die thermische Relaxationszeit [2, 3]:

$$\tau_{th} = \frac{d_c^2}{\alpha_{th}} \quad (1)$$

als auch die Spannungsrelaxationszeit [2, 3]:

$$\tau_s = \frac{d_c}{c_s} \quad (2)$$

als zweite Voraussetzung wichtig. Der Koeffizient τ_{th} [s] steht für die thermische Relaxationszeit, τ_s [s] steht für die Spannungsrelaxationszeit, c_s [$m \cdot s^{-1}$] für die Schallgeschwindigkeit im Medium, d_c für die optische Eindringtiefe in das Medium [m] und α_{th} [$m^2 \cdot s^{-1}$] für die thermische Diffusivität, welche sich aus den Parametern der thermischen Wärmekapazität pro Länge c_{th} und dem thermischen Wärmewiderstand pro Länge r_{th} zusammensetzt. Mit $r_{th} = (A \cdot k)^{-1}$ und $c_{th} = A \cdot \rho \cdot c_p$. Der Kehrwert aus dem Produkt von c_{th} und r_{th} ergibt die

2. Grundlagen

thermische Diffusivität bzw. der Quotient aus der Wärmeleitfähigkeit k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] zu dem Produkt aus der spezifische Wärmekapazität c_p [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] und der Dichte ρ [$kg \cdot m^{-3}$][4]:

$$\alpha_{th} = \frac{k}{\rho \cdot c_p} = \frac{1}{c_{th} \cdot r_{th}} \quad (3)$$

Der optisch gepulst oder moduliert induzierte thermoelastische Effekt verliert an Wirkungsgrad, wenn das Material mit einer zu hohen Pulsdauer angeregt wird. Für die Erfüllung des thermischen und Stress- „*Confinements*“ sowie eine optimale Schallerzeugung muss also gelten, dass $\tau_p \ll \tau_s$ und $\tau_p \ll \tau_{th}$ (vgl. Formel 1 und 2). Unter Hinzunahme von Materialparametern, welche in dieser Arbeit Verwendung finden, bedeutet das eine thermische Relaxationszeit von PDMS $\tau_{th,PDMS} = 3,78 \mu s$. Das kann mittels Formel 1 mit folgenden Parametern berechnet werden: Die spezifische Wärmekapazität von PDMS beträgt $c_{p,PDMS} = 1460 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$, die Wärmeleitfähigkeit von $k_{PDMS} = 0,15 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ und die Dichte von PDMS von $\rho_{PDMS} = 0,97 kg \cdot m^{-3}$ (siehe Datenblatt im Anhang). Es ist zu beachten, dass hier reines PDMS als Berechnung genutzt wird. Durch Hinzugabe von CNTs verringert sich die Relaxationszeit, da CNTs eine signifikant höhere Wärmeleitfähigkeit von bis zu $(2800-6000) W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ besitzen (siehe Kap. 2.2.1). Es wird hier mit einer optischen Eindringtiefe $d_c = 20 \mu m$ gerechnet. Für die Spannungsrelaxationszeit wird mit den Parametern von PDMS bei gleicher Eindringtiefe ein Wert von $18,6 ns$ errechnet. Die Pulsdauer des in dieser Arbeit verwendeten Lasers liegt bei $11,4 ns$. Die Repetitionsrate τ_r des eingesetzten Lasers liegt bei $1 kHz$ und steht für die Zeit zwischen zwei Pulsen. Sollten diese gerade beschriebenen Voraussetzungen nicht erfüllt sein, dann akkumuliert das Material Wärme und der thermoelastische Effekt stagniert. Der zweite Mechanismus zur Erzeugung von optisch induziertem Schall ist die Ablation. Bei Lichtimpulsen oberhalb der materialspezifischen Ablationsgrenze kann die Temperatur des lichtabsorbierenden Materials die Schmelz- bzw. Siedetemperatur überschreiten, wodurch das Material an der angeregten Stelle eine Phasenänderung erfährt. Der daraus resultierende Materialabtrag übt ein Rückstoßmoment auf das Material aus, was zu einer photoakustisch induzierten Welle führt. Der Schall, welcher durch Ablation erzeugt wird, wird mit Lasern mit hoher Fluenz generiert, allerdings ist der Ablationsprozess destruktiv, wohingegen der thermoelastische Effekt auf einer zerstörungsfreien Konvertierung von Licht zu Schall beruht.

Um eine Abschätzung des Schalldrucks zu erhalten, welcher mittels des thermoelastischen Effekts durch gepulste Lichtinduktion ausgelöst wird, können zwei Vereinfachungen getroffen werden. Annahme 1: die Volumeneinheit des mit Licht bestrahlten Mediums kann keine Ausdehnung während des Laserpulses erfahren, da der Prozess sehr schnell stattfindet. Annahme 2: der durch das Licht angeregte Bereich, ist durch die spezifische optische Energiedeposition A_e definiert.

2. Grundlagen

Nach einer gepulsten Laseranregung kann die fraktionierte Volumenausdehnung $dV \cdot V^{-1}$ des mit dem Laser bestrahlten Bereichs geschrieben werden als [5]:

$$\frac{dV}{V} = -\kappa p + \beta T \quad (4)$$

Dabei beschreibt κ die isotherme Kompressibilität [Pa^{-1}], p die Druckänderung, β beschreibt den thermischen Expansionskoeffizienten und T die Änderung der Temperatur. Wenn, wie in (1) und (2) beschrieben, die Pulsdauer sehr viel kleiner ist als τ_{th} und τ_s , dann ist die Bedingung des Wärme- und Spannungseinschlusses (engl. „*thermal and stress confinement*“) erfüllt und die Volumenausdehnung, welche in (4) definiert wurde, kann vernachlässigt werden, sodass sich durch Umstellen die Druckerhöhung p ergibt:

$$p = \frac{\beta T}{\kappa} \quad (5)$$

Des Weiteren ergibt sich für die lokale Temperaturerhöhung [5]:

$$T = \frac{\eta A_e}{\rho c_p} \quad (6)$$

Wobei η_{th} dem prozentualen Anteil des Lichts entspricht, welcher in dem Material in Wärme umgewandelt wird, A_e ist die spezifische optische Energiedeposition [$J \cdot m^{-3}$], ρ die Dichte des Materials und c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck. Durch Substitution von Formel (6) in Formel (5) ergibt sich:

$$p = \frac{\beta}{\kappa \rho c_p} \eta A_e \quad (7)$$

Wobei der Term $\beta \cdot \kappa^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot c_p^{-1} = \Gamma$ den dimensionslosen Grüneisen-Parameter darstellt. Deshalb kann Formel (7) umgeschrieben werden als:

$$p = \Gamma \eta A_e \quad (8)$$

2. Grundlagen

Bei optischer Absorption durch Einzelphotonen ist A_e proportional zur lokalen optischen Fluenz F . In diesem Fall wird Formel (8) zu:

$$p = \Gamma \cdot \eta \cdot \frac{F_L}{d_c} \quad (9)$$

F_L beschreibt die Fluenz des Lasers und d_c die optische Eindringtiefe. Die Schalldruckänderung entspricht der Amplitude des photoakustischen Signals p . Aus diesem Zusammenhang wird klar, dass für eine starke Schallerzeugung, neben einer hohen optischen Absorption, auch ein starker Expansionskoeffizient des Materials vonnöten ist. Allerdings zeigt der Zusammenhang auch, dass diese Faktoren nicht allein ausschlaggebend sind, sondern vielmehr für einen hohen Schalldruck im Material die Kombination des Grüneisen-Parameters und die Energie-Volumendichte der Anregung und der charakteristischen Länge der optischen Eindringtiefe d_c sowie der Umsetzung von optischer Energie in Wärmeenergie η relevant ist. Dieser Zusammenhang bietet eine gute Möglichkeit, einen ersten wichtigen Zusammenhang abzuleiten. In der Medizin werden zum Beispiel bei einer Laserleistung P_L von 10 mJ, einem Absorptionskoeffizienten μ_c von ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und einem empirisch ermittelten Grüneisen-Parameter von $\Gamma(37^\circ\text{C}) = 0,2$ Schalldrücke mittels vereinfachter Formel (9) von ca. 200 mbar bzw. 20 kPa erzeugt [6]. Die dabei verursachte Temperaturänderung lässt sich durch $\Delta T = F_L \cdot \mu_c \cdot (\rho \cdot c_p)^{-1}$ ermitteln und ergibt bei den angewandten Anfangswerten einen Temperaturanstieg von 0,25 mK. F_L repräsentiert wiederum die eingetragene Fluenz in $[\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$, ρ die Dichte des Materials in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$, c_p die spezifische Wärmekapazität mit $[\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}]$ und d_c in $[\text{m}^{-1}]$ die charakteristische Länge, in welche das Licht des Lasers eindringen und absorbiert werden kann (100% Absorption). Bei einer Berechnung des Schalldrucks unter Zuhilfenahme des Grüneisen-Parameter von PDMS $\Gamma = 0,62$ [7, 8], der Fluenz des Lasers, welcher in dieser Arbeit Anwendung findet von $F_L = 31,8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und eines Absorptionskoeffizienten μ_c von ca. $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ein Schalldruck von über 1,5 MPa. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über verschiedene volumetrische Expansionskoeffizienten.

Tabelle 1: typische volumetrische Expansionskoeffizienten im Überblick [9]:

| Medium | Volumetrischer thermischer Expansionskoeffizient β [$\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$] |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wasser | 210 |
| PDMS [10] | 300 |
| Glas | 27 |
| Aluminium | 75 |
| Stahl | 35 |

2. Grundlagen

Der durch Licht induzierte thermoelastische Effekt kann durch die gleichzeitige Lösung der Wellengleichung sowie der Diffusionsgleichung genau berechnet werden. Die Diffusionsgleichung wird von einem zeitabhängigen Temperaturgradienten beeinflusst, welcher dargestellt werden kann als [11–13]:

$$\underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T(\vec{r}, t))}_{\text{Wärmeleitung}} + \underbrace{H(\vec{r}, t)}_{\text{Wärmeeintrag: } \dot{q}} = \underbrace{\rho c_p \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t}}_{\text{Ansammlung von Wärmeenergie}} \quad (10)$$

Die Wärmeleitung wird durch den Parameter der Wärmeleitfähigkeit k in $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ bestimmt, während $H(\vec{r}, t)$ die durch Licht induzierte Wärme im Material beschreibt. Durch Annahme, dass der Prozess der thermischen Expansion ein adiabater Prozess ist, kann der Parameter der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p gleich dem Parameter der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v angenommen werden [14], da es sich um einen Festkörper handelt. Zusammen mit der aufgestellten Temperaturverteilung kann die Differentialgleichung für den Schalldruck [15] in Fluiden wie folgt aufgestellt werden:

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] p(\vec{r}, t) = q_{ac} \quad (11)$$

Wobei c_s die Schallgeschwindigkeit im Medium beschreibt und q_{ac} die Quelle der akustischen Wellen im Medium, welche bei der Photoakustik durch den thermoelastischen Effekt ausgelöst werden [12]:

$$q_{ac} = -\rho \beta \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (12)$$

Durch die vorher getroffene Annahme, dass es sich um einen adiabaten Prozess handelt, kann der Wärmeleitungsterm der Diffusionsgleichung als effektlos betrachtet werden $\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T(\vec{r}, t)) = 0$. Somit vereinfacht sich der Zusammenhang der Diffusionsgleichung auf die thermische Anregung und die Wärmeansammlung im Material [12]:

$$H(\vec{r}, t) = \rho c_p \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (13)$$

Demnach kann die Quelle der akustischen Wellen im Medium, ausgelöst durch den thermoelastischen Effekt, beschrieben werden als [11–13]:

2. Grundlagen

$$-\rho\beta \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \cong -\frac{\beta}{c_p} \frac{\partial}{\partial t} H(\vec{r}, t) \quad (14)$$

Weiterhin lässt sich die Erzeugung durch lichtinduzierte Wärme im Material durch die Wellengleichung im Material [11, 16] beschreiben:

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{c_p} \frac{\partial}{\partial t} H(\vec{r}, t) \quad (15)$$

In dieser Arbeit wird der Fokus auf den thermoelastischen Effekt gelegt, bei welchem die Ablationsschwelle nicht überschritten wird. Dabei beschreibt Formel (15) die Photoakustik und die Ausbreitung von Druckwellen im Material. $H(\vec{r}, t)$ entspricht mit $H(\vec{r})$ dem Laserpunkt, welcher auf das Material trifft und $H(t)$ einer Delta-Funktion für den Laserpuls. Der Term $-\beta \cdot c_p \cdot \partial/\partial t$ entspricht der thermischen Expansion im Material, welche durch die Laseranregung hervorgerufen wird. Der erste Term in der Gleichung (15) $[\nabla^2 - c_s^{-2} \cdot \partial^2/\partial t^2]p(\vec{r}, t)$ entspricht der Wellengleichung und beschreibt die Ausbreitung der durch die Photoakustik hervorgerufenen Druckwellen im Material.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über typische Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Medien:

Tabelle 2: Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Materialien [17]:

| Medium | Schallgeschwindigkeit c_s [$m \cdot s^{-1}$] |
|--------------------------|--------------------------------------------------|
| Luft (0°C) | 331 |
| Wasser (20°C) | 1480 |
| Polyethylene | 920 |
| Polydimethylsiloxan [18] | 1077 |
| Glas | 5640 |
| Aluminium | 5120 |
| Stahl | 5960 |

2. Grundlagen

2.2 Absorber Materialien und Mechanismen

2.2.1 Die Natur der Carbon Nanotubes

Mit der zufälligen Entdeckung von mehrwandigen Carbon Nanotubes (engl. „*multi-walled carbon nanotubes*“), durch Prof. Sumio Iijima [19] mittels Lichtbogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden und der anschließenden Untersuchung mit einem Elektronenmikroskop, entwickelten sich schlagartig vielseitige Anwendungsmöglichkeiten und Einsatzgebiete für den neuen Werkstoff. Typischerweise wird bei Carbon Nanotubes zwischen zwei Gruppen unterschieden: den einwandigen Carbon Nanotubes (Siehe Abbildung 2) und den mehrwandigen Carbon Nanotubes.

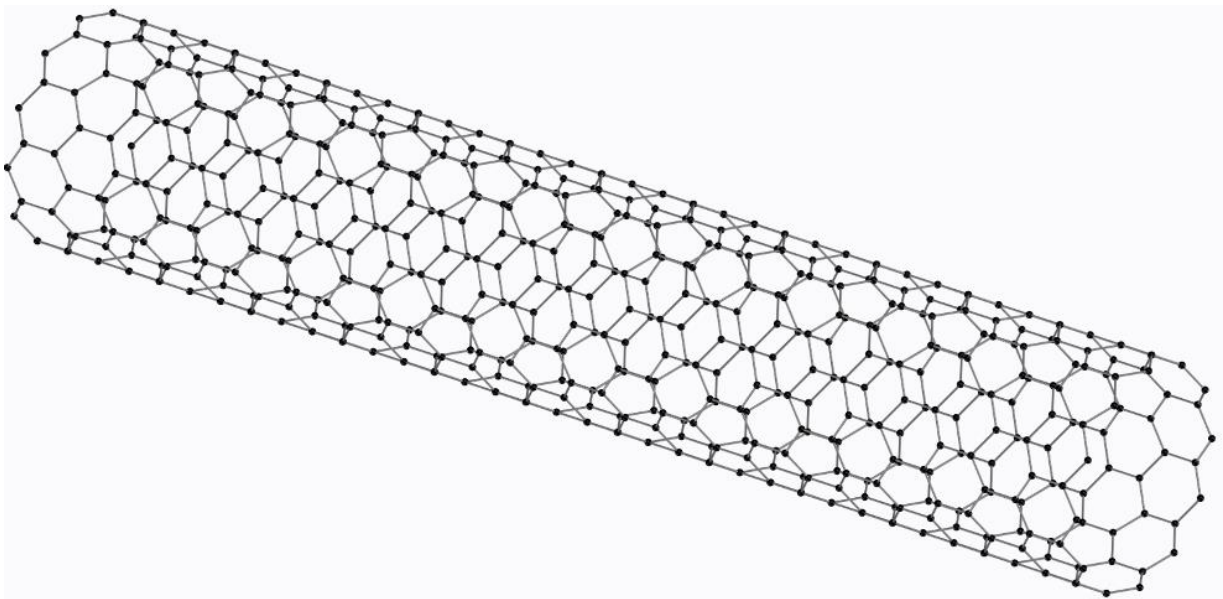


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchens (SWCNT). Die erkennbare sechseckige Wabenstruktur, durch die sp^2 -Hybridisierung, gibt die Form und Eigenschaft der Carbon Nanotubes vor.

Einwandige Carbon Nanotubes wurden erst 1994 entdeckt und genauer erforscht [20]. Die auf Kohlenstoff basierenden Strukturen besitzen jeweils sechs Elektronen, welche $1s^2$, $2s^2$ und $2p^2$ Atomorbitale besitzen. Diese können in sp -, sp^2 - oder sp^3 -Form hybridisieren. Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigten, dass kohlenstoffbasierte Strukturen typischerweise eine konstante sp^2 Hybridisierung besitzen, wie Graphen [21], CNT [22] oder Fullerene [23]. Viele der physikalischen Eigenschaften dieser kohlenstoffbasierten Strukturen leiten sich von Graphen ab.

Die Anordnung der Kohlenstoffatome bildet eine dichte, sp^2 -hybridisierte, hexagonale Wabenstruktur und ergeben somit den grundlegenden Aufbau der kohlenstoffbasierten Strukturen, welche auch Allotrope genannt werden. Sie sind durch ihren Aufbau sowohl stabiler als auch flexibler gegenüber z.B. Diamanten, welche sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffverbindungen sind.

2. Grundlagen

Durch den stabilen Aufbau und der π -Konjugation (auch p-p- π -Bindung) zeigen CNTs eine hohe elektrische ($(10^6 - 10^7) S \cdot m^{-1}$ [24]) und thermische Leitfähigkeit ($(2800-6000) W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ [25]) auf. Durch ihre nahezu eindimensionale Struktur weisen die Carbon Nanotubes eine stark richtungsabhängige Wärmeausbreitung (engl. „ballistic heat conduction“) [26, 27] auf. Einwandige- wie auch mehrwandige Carbon Nanotubes können als zylindrisch aufgerollte Graphenschicht gesehen werden. Die Struktur von Carbon Nanotubes, unabhängig ob einwandig oder mehrwandig, wird je nach Wachstum in drei verschiedene Kategorien unterteilt: die achiral helikale-, die achiral nicht-helikale- und die chiral helikale Struktur. Die „Aufrollwinkel“ werden in Abbildung 3 gezeigt, während die aufgerollten Nanotubes in Abbildung 4 dargestellt werden.

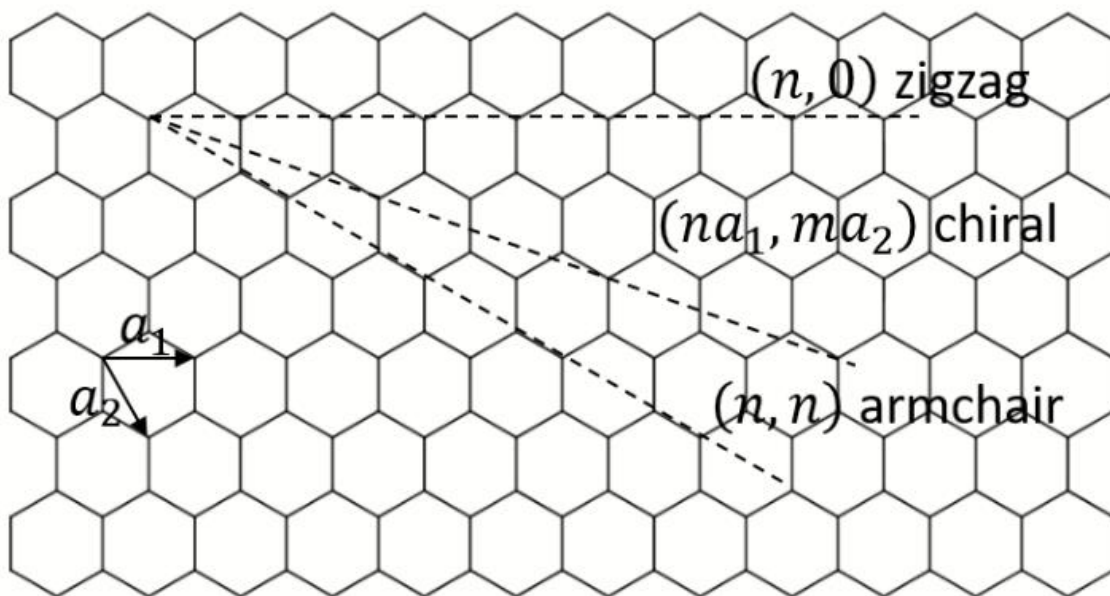


Abbildung 3: Benennungsschema der Kohlenstoff Nanoröhren in Abhängigkeit des Winkels, unter welchem das Carbon-Nanoröhren gewachsen ist.

2. Grundlagen

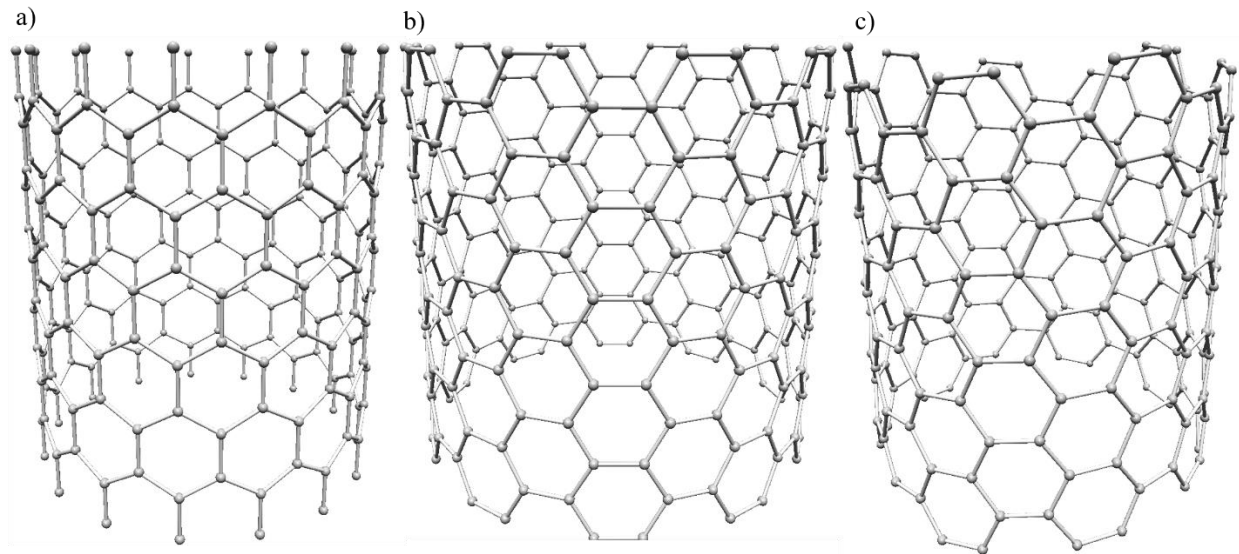


Abbildung 4: Die Struktur von Carbon Nanotubes wird je nach Wachstum in drei verschiedene Kategorien unterteilt (unabhängig von einwandigen- oder mehrwandigen Carbon Nanotubes): a) die achiral helikale-, b) die achiral nicht-helikale- und die c) chiral helikale Struktur. Die achiral helikale-, und die achiral nicht-helikale Struktur weisen metallische Eigenschaften auf, während alle anderen, sowie die chiral helikale Struktur Halbleiter-Eigenschaften besitzen.

Die unterschiedliche Art der Struktur der Carbon Nanotubes zeigt sich in dem physikalischen Verhalten. Der Winkel des „Aufrollens“ definiert die späteren Eigenschaften, sodass bei Subtraktion der Winkel n und m ein ganzzahliges Vielfaches $x = \mathbb{N}$ von 3 ($n - m = x \cdot 3$) die Carbon Nanotubes metallische, bzw. hoch leitfähige Eigenschaften haben [28]. Sollte die Subtraktion $x \neq \mathbb{N}$ ergeben, besitzen die Carbon Nanotubes Halbleitereigenschaften, sodass die achiral helikale- und die achiral nicht-helikale Struktur metallische Eigenschaften aufzeigen und alle anderen, wie die chiral helikale Struktur, Eigenschaften wie Halbleiter besitzen. Im Unterschied zu einwandigen Carbon Nanotubes, besitzen mehrwandige Carbon Nanotubes mehrere Schichten bzw. Lagen und weisen deshalb oft eine höhere Zugbelastung auf als SWCNT, während die zusätzlichen Lagen abschirmende Wirkung von chemischen Einwirkungen besitzen. Diese Eigenschaft ist bei chemischer Funktionalisierung von entscheidendem Vorteil, welche in SWCNTs nicht oder nur teilweise auftreten [29]. Mehrwandige Carbon Nanotubes können typischerweise in zwei Strukturen gebildet werden [30]. Ein Wachsen der Struktur ohne Zwischenräume zwischen den Lagen (auch Pergamentmodell oder engl. „*Parchment Model*“ genannt) oder mit Abständen zwischen den Lagen, was auch als Matrjoschka Modell (oder auch engl. „*Russian Doll*“) bezeichnet wird.

2. Grundlagen

2.2.2 Herstellmethoden von Carbon Nanotubes

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Carbon Nanotubes kurz erläutert.

2.2.2.1 Das Lichtbogenverfahren

Die schon bei der Entdeckung der CNTs eingesetzte Methode ist eine weitverbreitete Herstellungsmethode. Die Parameter für die Herstellung, wie Stromstärke, Abstände von Anode und Kathode, Kühlung sowie die Zusammensetzung der umgebenden Gase, weichen in der Literatur stark ab. Das grundlegende Funktionsprinzip bleibt allerdings gleich, welches aus dem Anlegen einer Spannung zwischen zwei hochreinen Graphitstäben, welche typischerweise Längen von ca. 10 cm und Durchmesser von ca. (5-15) mm haben, besteht. Diese befinden sich in einer wassergekühlten Kammer, welche von einem Trägergas, wie z.B. Methan gefüllt ist. Methan kann durch andere Gase wie Helium [31], Wasserstoff/Argon Wasserstoff [32] oder andere Flüssigkeiten wie Hexane, Benzole, etc. [33] ersetzt werden. Die hochreinen Graphitelektroden sind in einem sehr kleinen Abstand von 1-2 mm voneinander in dem Trägermaterial (Gas oder Flüssigkeit) positioniert. Nach Anlegen einer Spannung werden die Elektroden in Kontakt gebracht, was zu der Erzeugung eines Lichtbogens führt. Dabei wird das Trägermaterial durch das entstehende Plasma in die Grundbestandteile zerlegt. Der Lichtbogen hat typischerweise Temperaturen von bis zu 4000-6000 K [34]. Durch die große Wärmeenergie wird die Graphitanode sublimiert und Kohlenstoffdämpfe entstehen, welche zur Kathode driften. Durch den Temperaturgradienten zwischen Kathode und Anode kühlen die Dämpfe ab und Carbon Nanotubes entstehen, vorzugsweise auf der Kathode. Ablagerungen an den Wänden der Kammer sind typischerweise Fullerene [35]. Abbildung 5 zeigt den typischen Aufbau des Verfahrens zur Herstellung von Carbon Nanotubes mittels Lichtbogenverfahren.

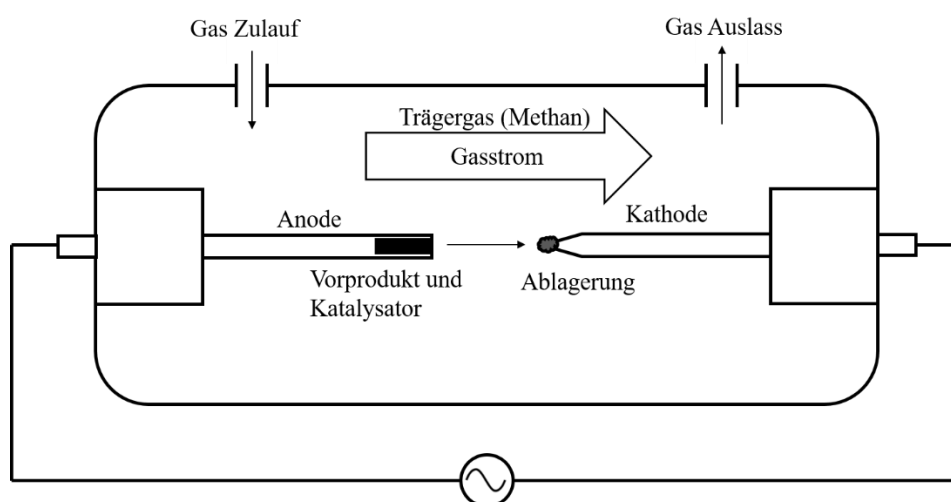


Abbildung 5: Das Anlegen einer hohen Spannung führt zur Sublimation des hochreinen Trägermaterials. Die Kohlenstoffdämpfe lagern sich vorzugsweise auf der Kathode ab und bilden dort Carbon Nanotubes.

2. Grundlagen

2.2.2.2 Chemische Gasabscheidung

Eine der meistgenutzten und weitverbreitetsten Methoden zur Herstellung von Carbon Nanotubes ist die chemische Gasabscheidung. Vor allem für sehr dichte und kohärent ausgerichtete Carbon Nanotube Wälder wird diese Technik vorzugsweise eingesetzt [36–38]. Auch hier gibt es wiederum viele verschiedene Untergruppen der Herstellung. Diese Technik erlaubt es, wie auch bei der Lichtbogenherstellung, die chemischen Komponenten von Kohlenwasserstoff aus einem Trägermaterial herauszulösen und auf verschiedenste Katalysatoren aufzuwachsen zu lassen. Typische Katalysatoren für das Wachsen von CNT-Wäldern (auch eng. „*vertically aligned carbon nanotubes*“ - VACNT) sind Kobalt, Nickel, Eisen. Der Katalysator wird auf ein Substrat aufgetragen und bei einer typischerweise bei 775°C liegenden Temperatur wachsen die Carbon Nanotubes. Metallbasierte Nanopartikel führen zu einer erhöhten Produktion von Nebenprodukten der katalytischen Reaktion des Kohlenstoffs auf der Oberfläche des Substrats. Zum Start der Reaktion zum Aufwachsen von Carbon Nanotubes auf dem Substrat werden zwei Gaskomponenten in die Kammer geleitet. Zum einen ein kohlenstoffhaltiges Gas (typischerweise Methan, Ethylen, Ethanol, Acetylen, etc.) und zum anderen ein Prozessgas (oft Ammoniak, Stickstoff oder Wasserstoff). An der Oberfläche des metallenen Katalysators wird das kohlenstoffhaltige Gas abgespalten und Carbon Nanotubes können sich bilden. Oftmals verbleiben Katalysatorrückstände an den Carbon Nanotubes zurück [39]. Abbildung 6 zeigt den Aufbau eines Systems zur Erzeugung von Carbon Nanotubes mit dem Verfahren der chemischen Gasabscheidung.

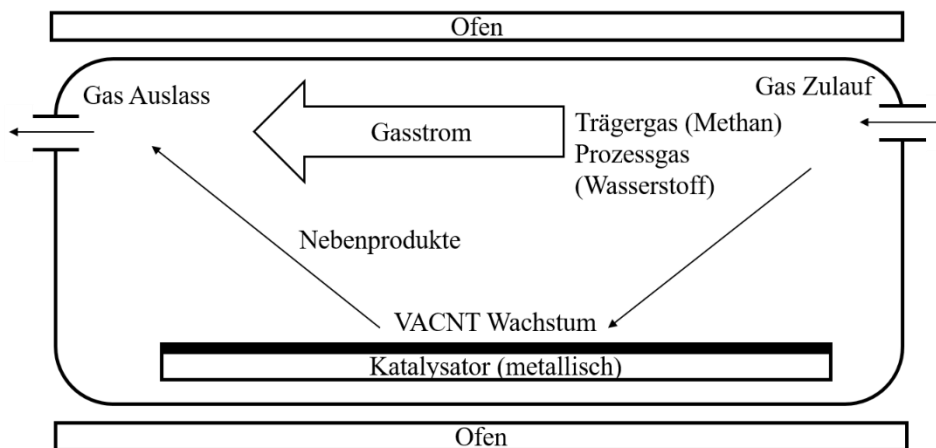


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Erzeugung von Carbon Nanotubes mit dem Verfahren der chemischen Gasabscheidung. Ein Trärgas und ein Prozessgas werden in die geheizte Kammer geführt. Kohlenstoff wird aus dem Trägermaterial herausgelöst und lagert sich in Form von Carbon Nanotubes auf der Oberfläche des Katalysators ab. Nebenprodukte werden anschließend aus der Kammer geführt.

2. Grundlagen

2.2.2.3 Die Laserablation

Bei der Herstellung von Carbon Nanotubes mittels Laserablation wird mit einem Hochleistungslaser eine Kohlenstoffprobe durch Sublimation abgetragen. Die Ausbeute ist typischerweise abhängig von Bestrahlungszeiten und Temperatur, Zusammensetzung des hochreinen Kohlenstoffspenders, dem Kammerdruck und der Flussrate des Gases in der Kammer [40]. Wie auch bei den anderen Verfahren wird ein metallbasierter Katalysator für den Start der Reaktion genutzt. Oft werden, wie auch bei den anderen Verfahren, Eisen, Platin, Kobalt, Nickel und Yttrium eingesetzt [41]. Die Applikation von Ultrakurzimpulsen auf die Graphitprobe erzeugt eine große Menge an Carbon Nanotubes [42], während die Durchmesser mit der Laserleistung gesteuert werden können [43]. Durch die vielen Einstellparameter, gegeben durch die Kohlenstoffprobe, das Material und die Reinheit des Trägers, ist das Verfahren in der Lage viele Carbon Nanotubes mit einer geringen Verunreinigung zu generieren. Allerdings sind die so erzeugten Carbon Nanotubes nicht gerade gewachsen, was zu Problemen bei der Erzeugung von sehr dichten Wäldern (VACNTs) führt. Ein schematischer Aufbau der Herstellung von Carbon Nanotubes mit dem Laser Ablationsverfahren wird in Abbildung 7 gezeigt.

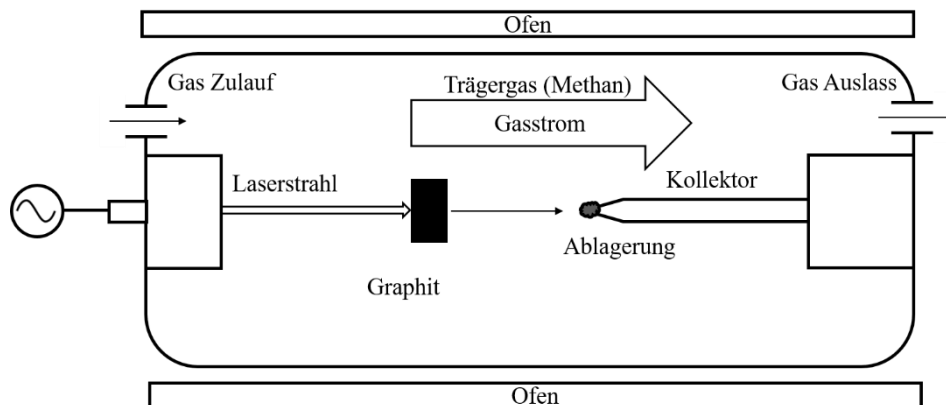


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Herstellung von Carbon Nanotubes mit dem Laser Ablationsverfahren. Ein Laser löst mit Hilfe von kurzen Pulsen Kohlenstoffatome aus einem Trägermaterial heraus, welche sich auf einem Kollektor ablagern.

2. Grundlagen

2.2.2.4 Auswahl des Herstellverfahrens

Je nach Durchmesser, Länge, Art der Carbon Nanotubes und Reinheit, welche für die abgestimmte Anwendung nötig ist, werden diese verschiedenen Herstellungsmethoden genutzt. Dabei können die Carbon Nanotubes Durchmesser von 0,4 nm bis zu 112 nm [44, 45] erreichen und Längen von mehreren Zentimetern bis hin zu über einem halben Meter [46, 47] haben. Die in dieser Arbeit eingesetzten mehrwandigen Carbon Nanotubes (Sigma Aldrich – 724769) wurden mittels chemischer Gasabscheidung, unter der Nutzung eines Kobalt- Molybdän-Katalysators, hergestellt. Die Nanotubes haben eine durchschnittliche Länge von ca. 5 μm , einen Durchmesser von 6-9 nm und bestehen aus mindestens 95% Kohlenstoff. Der Grund, warum mehrwandige Carbon Nanotubes eingesetzt werden, ist eine Kostenfrage. MWCNT kosten weniger als SWCNT und sind einfacher in der Herstellung.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

3.1 Grundlagen der Herstellung von Tinten und Beschichtungen

In den nachfolgenden Kapiteln werden typische Verfahren vorgestellt, um den aktuellen Stand der Technik im Bereich der Dispersionsmöglichkeiten von Nanopartikeln zu beschreiben. Analysen der aktuellen Methoden und auch eigene Untersuchungen werden hier vorgestellt.

3.1.1 Dispersion von Nanopartikeln

Durch ihre hydrophoben Eigenschaften und der starken intermolekularen Van der Waals Kräfte tendieren Nanopartikel generell und somit auch Carbon Nanotubes dazu nach Dispergieren wieder zu rekonglomerieren. Selbst Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung ist es immer noch kompliziert CNTs als z.B. verstärkenden oder verbessernden Materialzusatz in Polymeren einzusetzen. Durch schlechte Grenzflächeninteraktion von CNTs und Polymeren ist die Integration dieser Nanopartikel in ein Polymer eine Herausforderung, aber notwendig, da sie die physikalischen Eigenschaften von Schichten, wie z. B. die durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit, deutlich verbessern können [48]. Große Anstrengungen wurden unternommen, um eine homogene Verteilung von Nanopartikeln in z. B. Polymeren zu erreichen [49–54]. Sowohl durch Van-der-Waals Kräfte [55–57], als auch durch Reibkontakte an den Oberflächen der Nanotubes sowie von Verzahnungsmechanismen [58], neigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen zur Rekonglomeration. Die Bemühungen zur Verhinderung der Rekonglomeration reichen von verschiedenen chemischen Funktionalisierungen und Derivatisierungen [49, 51] zu starken mechanischen Bearbeitungsmethoden, wie Ultraschallbehandlungen und mechanisches Rühren [54]. Die mechanischen Bearbeitungsmethoden können die Nanoröhren beschädigen [54, 59, 60] und führen dazu, dass sie ihre physikalischen Eigenschaften verlieren. Verarbeitungsmethoden von Funktionsschichten auf Basis von Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind aufwendig und beinhalten den Einsatz von zum Teil giftigen und schädlichen Chemikalien und können zudem Schäden an den Nanoröhrchen verursachen [61], welche in einem späteren Teil dieser Arbeit genauer beschrieben werden (Kap. 3.1.1 und 3.1.2). In diesem Kapitel werden die verschiedenen mechanischen Trennmethode n genauer beschrieben.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

3.1.1.1 Mechanisches Rühren

Das mechanische Rühren ist die gängigste und bekannteste Methode für die Herstellung von Dispersionen bzw. Suspensionen von Partikeln in Flüssigkeiten. Das mechanische Rühren kann auch für die Suspension von Carbon Nanotubes in Lösungen eingesetzt werden [62–64] bzw. um direkt Carbon Nanotubes in Polymere zu integrieren [65, 66]. Beim mechanischen Rühren werden die Festkörper-Partikel Scherspannungen ausgesetzt, welche von der Lösung (z.B. Lösungsmittel oder Polymer) ausgehen. Das Mischkriterium beschreibt die intermolekularen Bindungskräfte zwischen den Carbon Nanotubes, die überwunden werden müssen, um eine homogene Lösung herzustellen. Dabei spielen für eine homogene Dispersion von Nanopartikeln in Lösungen mittels mechanischen Rührens zwei Parameter eine wichtige Rolle: zum einen die Drehgeschwindigkeit der Rühreinheit und zum anderen die Viskosität des Lösungsmittels. Die eingebrachte Scherkraft kann somit definiert werden als [63]:

$$\sigma_s = \eta_v \cdot \dot{\gamma}$$

Wobei η_v die dynamische Viskosität [Pa · s] des Lösungsmittels und $\dot{\gamma}$ die Flüssigkeitsdehnungsgeschwindigkeit [s^{-1}] beschreibt, die durch den Mischvorgang in das Lösungsmittel induziert wird. Für eine qualitativ hochwertige Dispersion ist demnach eine hohe Drehgeschwindigkeit nötig, welche wiederum die Carbon Nanotubes durch Zerbrechen in kleinere Teile schädigt [67]. Zudem spielt die Viskosität eine große Rolle und limitiert den Nutzen bei niederviskosen Lösungsmitteln stark. Ein typischer Ablauf eines Prozesses zur Herstellung einer Dispersion mit einem CNT-Polymer-Gemisch wird in Abbildung 8 dargestellt. Die dynamische Viskosität der Suspension oder Lösung ist dabei ausschlaggebend für die angewandte Dispersions-technik. Bei Viskositäten von 5100 cP (oder 5,1 Pa · s vgl. Datenblatt im Anhang) eignet sich das Verfahren des mechanischen Rührens besser als bei niedrigen Viskositäten, wie Wasser oder bei dem kurzkettigen Polymer, welches im späteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellt wird.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

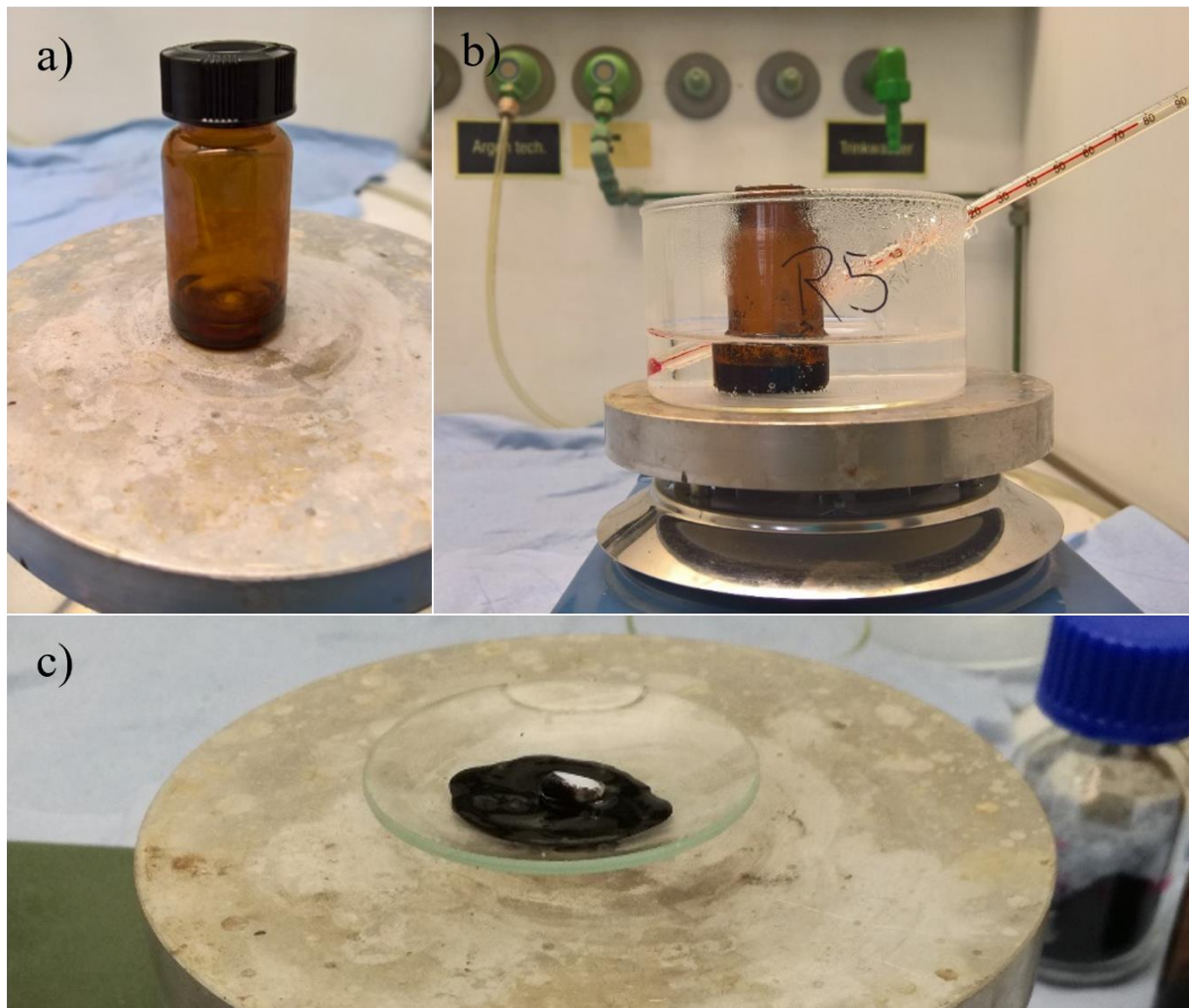


Abbildung 8: Typischer Ablauf eines Prozesses zur Herstellung einer Dispersion mit einem CNT-Polymer-Gemisch. a) Vorbereiten einer Lösung (Lösungsmittel hier: Tetrahydrofuran (THF)). Zugabe von THF und PDMS (ohne Härter) und Rühren bei Raumtemperatur. b) Zugabe von CNTs und verdampfen von THF bei ca. 70°C für ca. 15 Minuten. c) Vorbereitung mittels Pipettieren für eine Beschichtungsmethode (hier Dip-Coating). Durch Zugabe des Härters und anschließendem 5-minütigem intensiven Rührens.

3.1.1.2 Ultraschallbehandlung

Im Gegensatz zu dem mechanischen Rühren wird bei einer Ultraschallbehandlung die Scherkraft durch Wellen bzw. durch Kavitationen in dem Lösungsmittel induziert. Es wird bei Ultraschallbehandlungen zwischen zwei Systemen unterschieden. Zum einen eine Ultraschallbehandlung in einem Wasserbad (Abbildung 9a), welche typischerweise zur Entgasung von Flüssigkeiten eingesetzt wird und zum anderen die Behandlung mit einem Homogenisator. Die ultraschallgestützten Tauchreiniger, die auf dem Funktionsprinzip der Erzeugung von Kavitation im Medium basieren, tragen durch die Einkopplung von hochintensivem Schall in das Medium (meist deionisiertem Wasser) zur Trennung der Partikel bei (Abbildung 9b, Abbildung 9c). Die

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Schallamplituden dieses Verfahrens liegen je nach System zwischen $0,2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das in dieser Arbeit verwendete System (Bandelin Sonorex Super RK 106) hat eine Leistung von etwa $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Eine mikroskopische Untersuchung der dispergierten Nanotubes in THF wird in Abbildung 10 gezeigt. Hierbei ist es lediglich zu einer minimalen Dispersion gekommen. Die Gründe dafür werden im Verlauf der Arbeit erklärt.

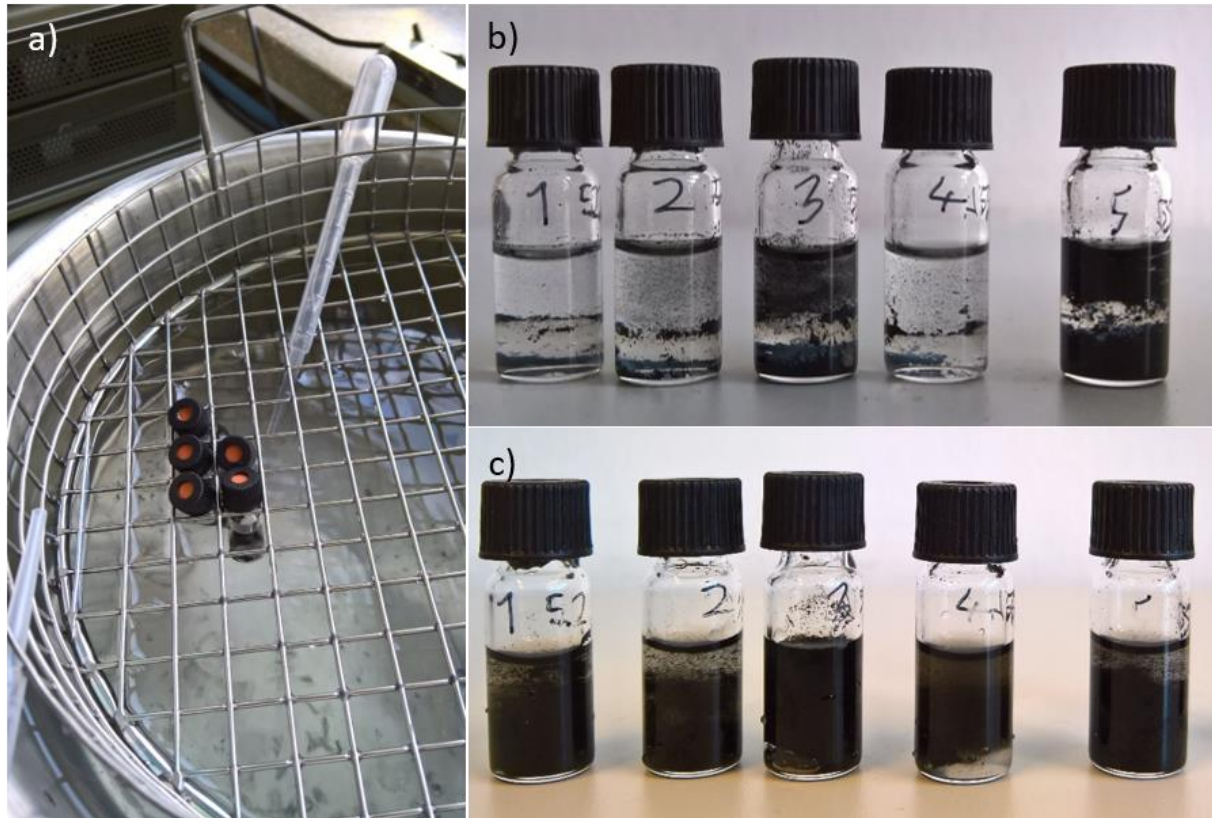


Abbildung 9: Vorgehen bei einem Versuch der Dispersion mittels auf Ultraschall basierendem Tauchreiniger. a) Einbringen der Probekörper in das Ultraschallbecken. Die Intensität der Ultraschallverteilung im Medium ist nicht überall gleich hoch. b) Probekörper von 7 wt% CNT in 1 ml THF in einem 1,5 ml Behälter. c) Unzureichende Dispersion, selbst nach Stunden, was sich durch inhomogenes Aussehen der Behälter zeigt. Eine gleichmäßige, homogene Beschallung würde ein homogenes Ergebnis erzeugen.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

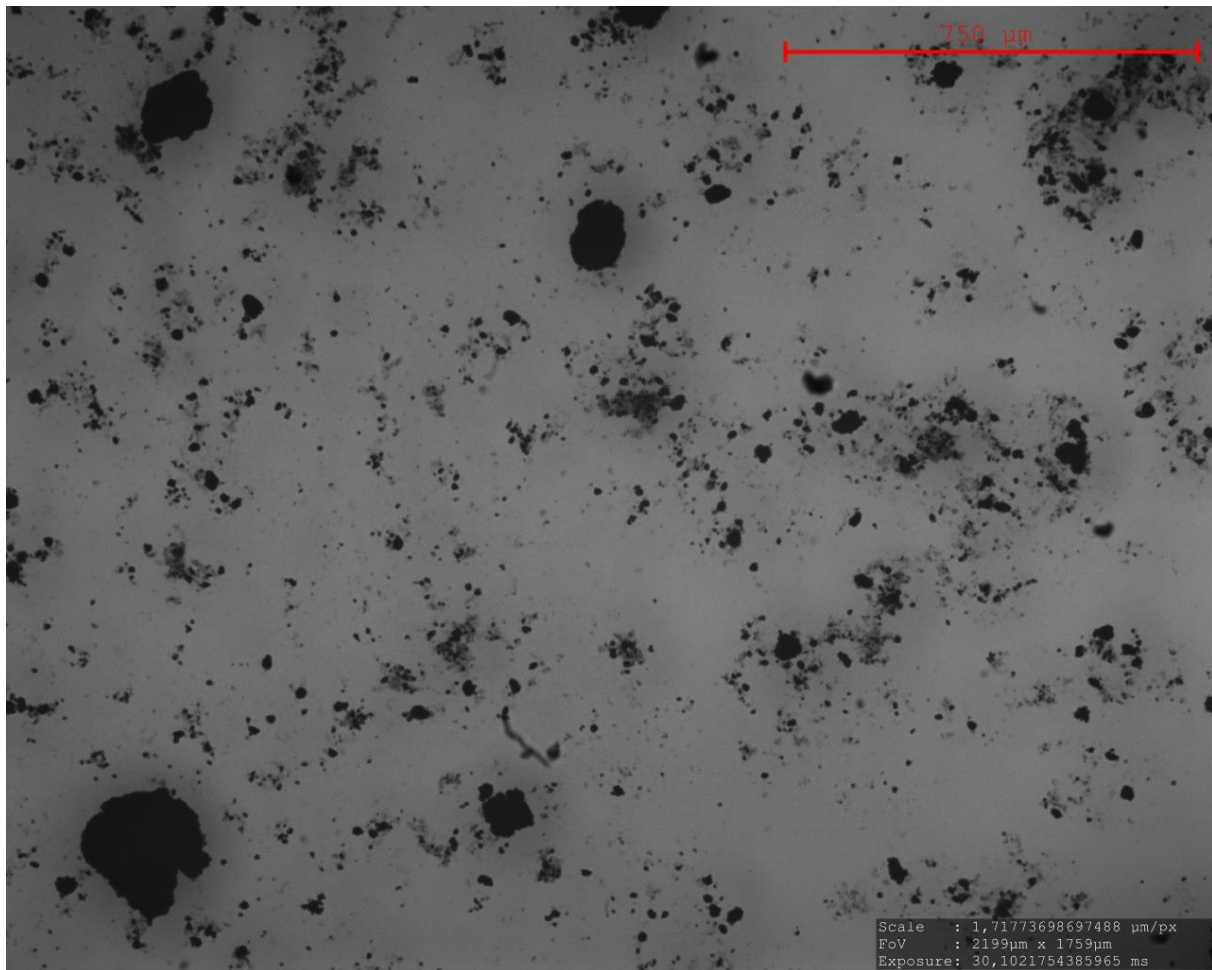


Abbildung 10: Typische CNT Verteilung nach Verdampfen des Lösungsmittels (hier THF) bei einer Ultraschallbehandlung mittels ultraschallgestütztem Tauchreiniger bei $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Es erfolgte keine homogene Dispersion.

Im Gegensatz zu dem gerade beschriebenen ultraschallgestützten Tauchreiniger (mit Tauchbecken), hat ein Homogenisator (Abbildung 11a) keinen Behälter, in den die Probe gehalten wird, sondern die Einkopplung des Ultraschalls geschieht über eine Titan Sonotrode, welche mit den zu mischenden Materialien direkt in Kontakt gebracht wird. Typischerweise werden diese Systeme für Zellaufschlüsse, Aufschluss von Gewebe oder auch der Herstellung von Emulsionen und Suspensionen von schwer mischbaren Materialien genutzt. Die Dehnungsraten, welche durch Kavitation in das System eingebracht werden, können sehr hohe Werte von bis zu $(10^6 - 10^9) \text{ s}^{-1}$ erreichen [68, 69]. Der in dieser Arbeit eingesetzte Homogenisator (Bandelin Sonopuls 4100 mit einer Titan Sonotrode Typ TS 103) hat eine Arbeitsfrequenz von 20 kHz, was zu Kavitationsblasen von ca. 170 µm Durchmesser führt [70]. Die erzeugten Kavitationsblasen erreichen kurzzeitige Temperaturen von über 5000 K [68, 70], was die Temperatur der Flüssigkeit stark ansteigen lässt. Eine gepulste Anwendung von 5 Sekunden Betrieb und 3 Sekunden Abkühlen bei Betrieb im Eiswasser (Abbildung 11b) war notwendig und führte zu einer maximalen Temperatur von ca. 50 °C. Die Nanotubes werden durch diesen Prozess dispergiert (vor dem Homogenisieren: Abbildung 11c, nach dem Homogenisieren: Abbildung 11d).

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

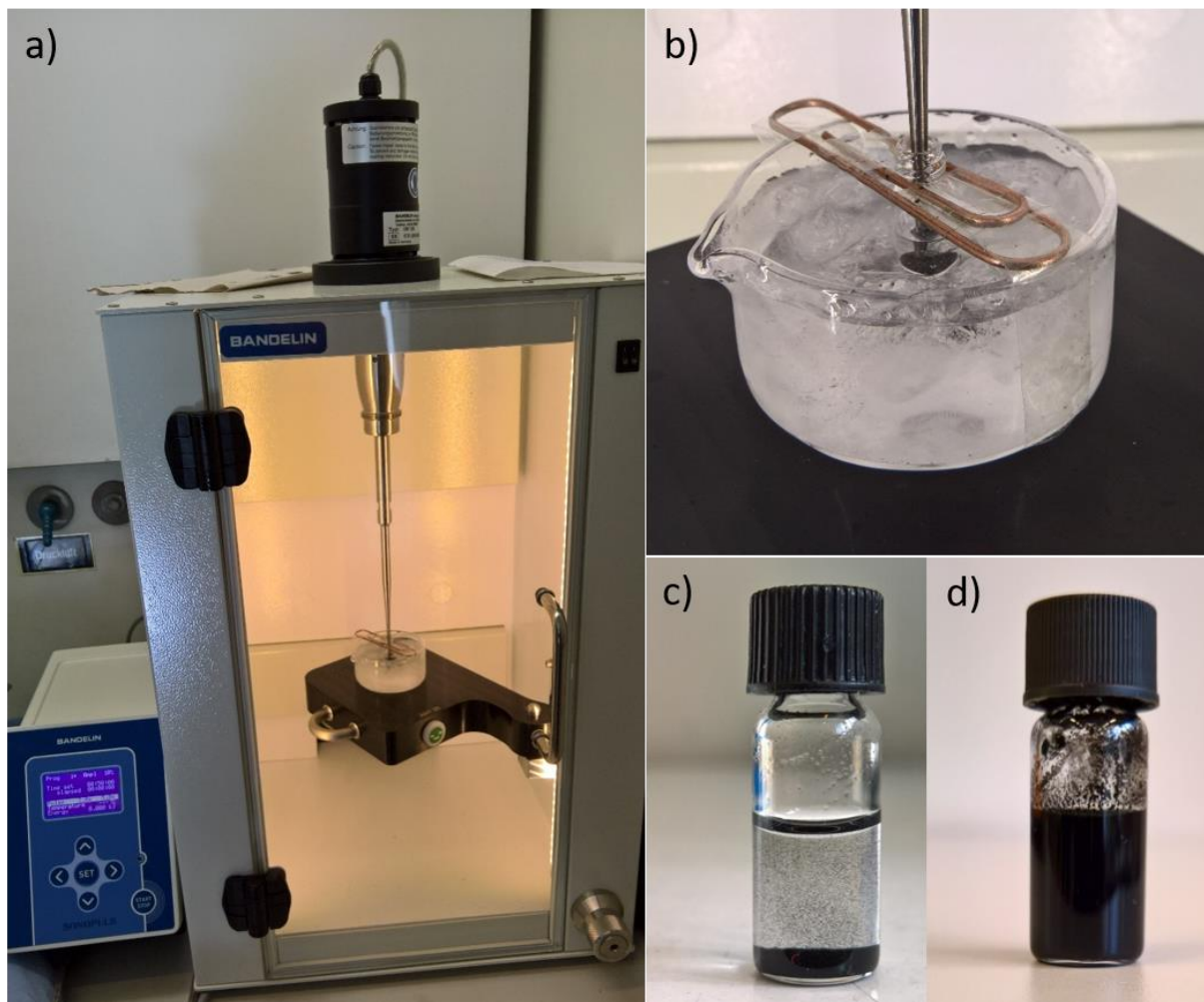


Abbildung 11: Typischer Aufbau und Vorgehen beim Arbeiten mit einem Homogenisator. a) Gesamtaufbau des Systems. Steuereinheit, Schallschutzgehäuse, Treiber und Sonotrode sowie Probebehälter (hier gekühlt). b) Probebehälter und Aufnahme einer CNT & THF Probe für die Untersuchung der Dispersionsstabilität und -qualität. c) Probe vor dem Dispergieren und d) Probe nach dem Dispergieren (30 Minuten bei 100 W).

Eine homogene Dispersion konnte somit mit einer intensiven Ultraschallbehandlung von CNTs in einem Lösungsmittel sehr schnell hergestellt werden. Die Dauer der Behandlung betrug in den hier beschriebenen Experimenten zwischen 15 Minuten und 30 Minuten. Dabei wurde stets die maximal zulässige Leistung von 130 W (maximal zulässiger Wert der Steuereinheit des Homogenisators bei Verwendung einer TS 103 Sonotrode) angewandt. Die Durchschnittstemperaturen der Lösungen wurden mit Hilfe eines Thermometers stets mitgemessen und wurden durchschnittlich bei 50°C bis 60°C gehalten (durch das Eisbad und die Pausen von 3-5 Sekunden während des Betriebs). Anzumerken ist, dass sich die Temperatur nach der kleinsten kritischen Temperatur in der Lösung richten sollte. In Kapitel 3.1.2 wird auf die chemischen Eigenschaften und die Parameter der Lösungsmittel näher eingegangen. So wurde bei Wasser eine

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

maximale Temperatur von ca. 50°C gehalten, während sich bei THF eine Temperatur, wie gerade beschrieben, von ca. 30°C bis 50°C durch Eiskühlung einstellte. Monochlorbenzol konnte bis 100°C erhitzt werden, während Isopropanol eine Temperatur von 20°C nicht überschreiten durfte. Dabei beeinflusst eine niedrige Dispersionstemperatur die Dispersionsqualität positiv [71]. Beispielsweise setzten bei hohen Temperaturen in der Lösung die Carbon Nanotubes in Isopropanol Lösungen zu einer Rekonglomeration an, was in Kap. 4.2.1 untersucht wird.

3.1.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Grundlegende Erkenntnisse zum Dispersionsverhalten von einwandigen und mehrwandigen Carbon Nanotubes wurden bereits untersucht und in der Literatur beschrieben [63].

Um den Einfluss der Schallamplitude und Dauer der Behandlung auf das Dispersionsverhalten von Carbon Nanotubes in THF aufzuzeigen, wurden zwei Untersuchungen durchgeführt. Die erste Untersuchung befasste sich mit der Beschallungsdauer bei niedriger, aber gleichbleibender Amplitude, während im zweiten Schritt die Beschallungsdauer konstant blieb und die Amplitude variierte. Für die Untersuchung, bei welcher die Schallamplitude gleich aber sehr niedrig blieb, wurden ca. 1,1 wt% der Carbon Nanotubes in ein 1 mL Fläschchen gefüllt und mit 0,5 mL THF versetzt. Anschließend wurden die Proben mit ca. $0,3 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ mittels Ultraschallbad behandelt. Die erste Untersuchung wurde nach 30 Minuten mittels Lichtmikroskop durchgeführt, bei welcher keine ausreichende Dispersion festgestellt werden konnte. Eine anschließende Untersuchung nach 5 Stunden ergab das gleiche Ergebnis des Dispersionsverhaltens. Eine Gegenüberstellung der Untersuchung ist in Abbildung 12 gezeigt:

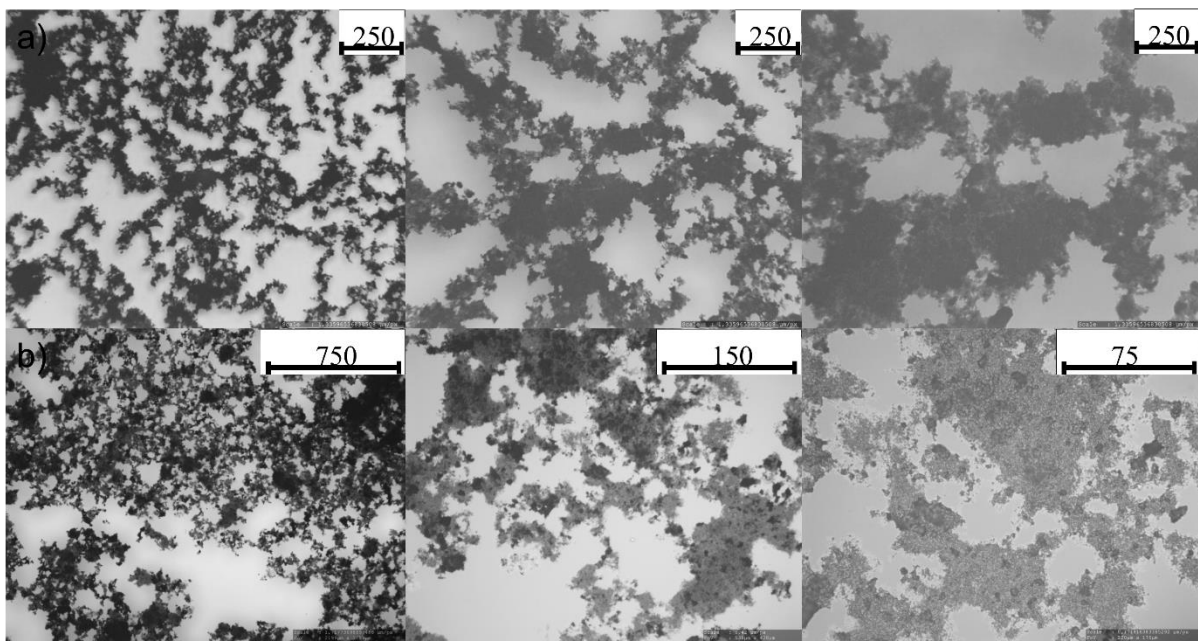


Abbildung 12: Untersuchung zur Abhängigkeit der Dispersionsdauer der Schallamplitude. Abbildung a) wurde mit 2 Stunden und Abbildung b) mit 6 Stunden bei jeweils $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ beschallt. Eine lange Beschallungszeit (bis zu 2 – 6 Stunden) mittels Ultraschallbad hat keinen

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Einfluss auf die Verbesserung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes im Lösungsmittel. In diesem Fall wurden 1,1 wt% Carbon Nanotubes auf 0,5 mL THF dispergiert.

Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, dass für die Carbon Nanotubes, die in dieser Arbeit verwendet werden, höhere Energiedichten bzw. Scherkräfte nötig waren und somit die Herstellung von homogenen Dispersionen mittels Ultraschallbehandlung mit hoher Schallamplitude zu bevorzugen war. Für die anschließende Untersuchung des Dispersionsverhaltens bei gleicher Beschallungszeit, aber unterschiedlicher Schalleistung, wurden drei Proben mit gleichem Inhalt vorbereitet. Wieder wurden 1,1 wt% der Carbon Nanotubes und 0,5 mL THF einem 1 ml Fläschchen gemischt. Eine anschließende Behandlung mittels Homogenisator erfolgt mit einer Behandlungsdauer von jeweils 30 Minuten. Die Schalleistungen der Behandlung variierten von $17 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $102 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Eingesetzt wurde hierzu der Bandelin Sonopuls 4100, der eine zulässige Maximalleistung von 100 W in das System einbringen kann. Die Ergebnisse der Amplitudenmodulation werden in Abbildung 13 dargestellt.

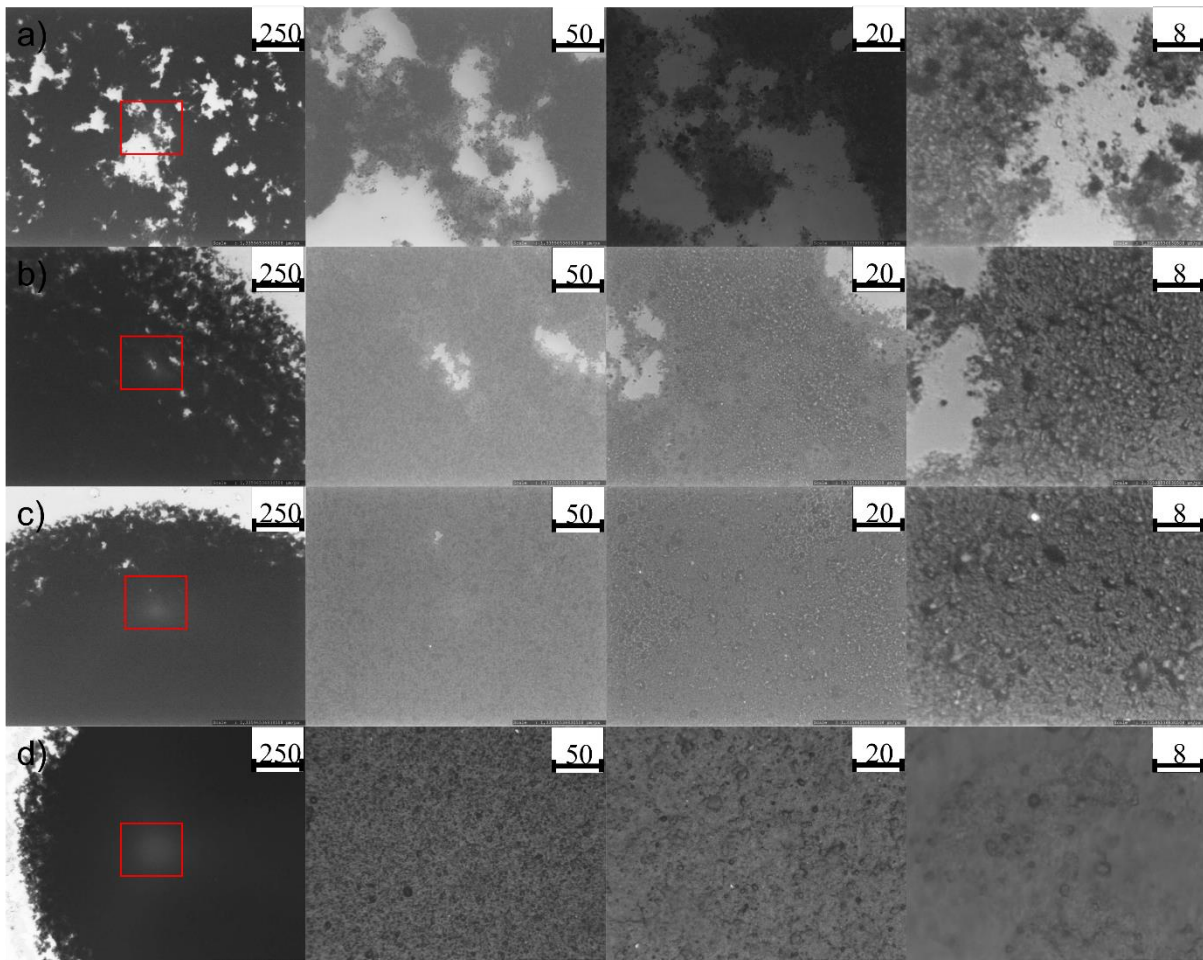


Abbildung 13: Untersuchung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes in THF bei unterschiedlichen Leistungen. Gezeigt sind 4 Leistungsstufen a) $17,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, b) $35,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, c) $53,1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ und d) $70,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Vergrößerungsstufen des Bildausschnitts (rot) von (v. l. n. r.) 250, 50, 20 und 8 μm zeigen in jedem Schritt kleine Partikelansammlungen

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

(a), b) und c) jeweils rechts bzw. ganz rechts mit bloßem Auge erkennbar), welche auf eine unvollständige Dispersion hindeuten.

Eine Gegenüberstellung der Schallamplitudenmodulation zeigt deutlich den Einfluss auf die Amplitude des Schalls, welche zur Dispersion eingesetzt wird. Durch Wiederholung der oben genannten Untersuchung mit einem noch leistungsstärkeren System (Bandelin Sonopuls 4200 mit einer maximalen Leistung von 200 W), aber gleichbleibender Beschallungszeit, konnte eine gute Grenzleistung von mehr als 120 W ermittelt werden. Der breitere und detaillierte Überblick wird an anderer Stelle beschrieben [10]. Die Gegenüberstellung der Amplituden 0,3 W, 80 W und 130 W werden in Abbildung 14 gezeigt. Die Zeit der Homogenisierung wurde jeweils konstant bei 30 Minuten gehalten.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

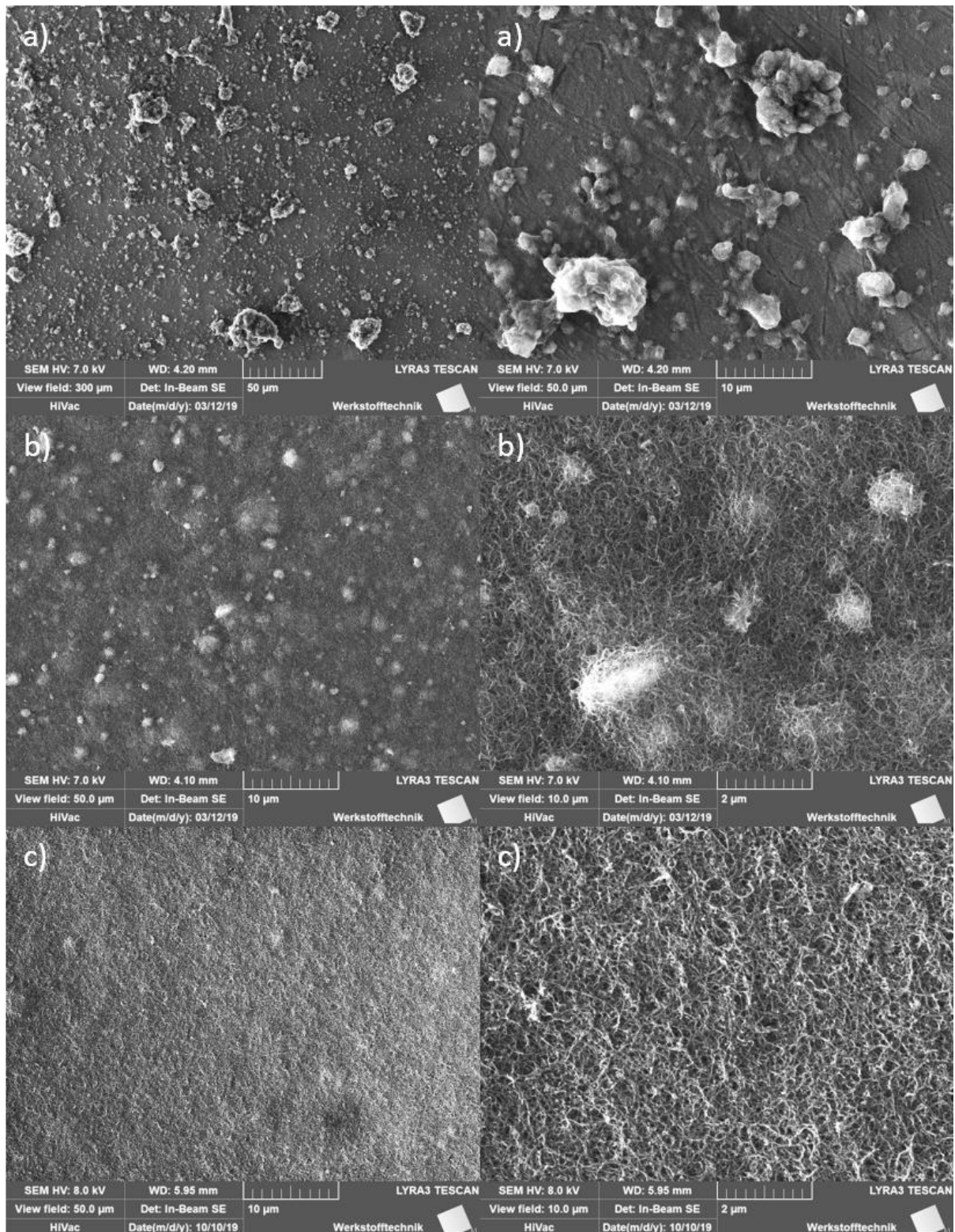


Abbildung 14: Die Auswirkungen einer jeweils 30-minütigen Ultraschallbehandlung mit a) 0,3 W, b) 80 W und c) 130 W untersucht mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Bild a) zeigt einen Bildausschnitt von 50 µm und 10 µm, während b) und c) einen Maßstab von 10 µm und 2 µm zeigen. Bild c) zeigt, dass hohe Scherkräfte sind notwendig, um homogene CNT-Lösungen und -Schichten zu erzeugen [10].

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Das in diesem Kapitel beschriebene Prinzip und die Durchführung der Herstellung von homogenen Dispersionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, wird im späteren Verlauf dieser Arbeit vermehrt Anwendung finden. Dies basiert dabei immer auf der Dispersion mit dem Bandelin Sonopuls 4200 System mit einer maximalen Leistung von 200 W bei einer Grenzleistung von 120 W.

3.1.2 Lösungsmittel

In diesem Kapitel wird das relevante Wissen bereitgestellt, um die Motivation der Arbeit zu verdeutlichen und aufzuzeigen mit welchen Methoden und Hintergründen Lösungen bzw. Suspensionen in der Wissenschaft erzeugt werden. Ein Lösungsmittel bezeichnet oft eine chemische Komponente im flüssigen Zustand, die es vermag andere flüssige, gasförmige oder feste Stoffe zu lösen bzw. in Suspension zu bringen.

Die in der Regel in flüssiger Form vorliegenden Lösungsmittel, die organische Lösungsmittel genannt werden, verändern weder die chemischen Eigenschaften des zu lösenden Stoffes, noch nehmen sie an chemischen Reaktionen teil. Um Stoffe mit Lösungsmitteln in Lösung zu bringen und die intermolekularen Kräfte zwischen dem zu lösenden Stoff aufzuheben, wird Energie benötigt. Anschließend tritt die Lösung bzw. Suspension in einen Gleichgewichtszustand, bei welchem die intermolekularen Kräfte durch das Lösungsmittel abgefangen werden und es nicht zu einer Rekonglomeration kommt. Das gelöste Produkt kann in verschiedenen Konzentrationen in dem Lösungsmittel vorliegen, wobei sie als verdünnte, ungesättigte, gesättigte oder übersättigte Lösung bezeichnet wird. Zu den verbreiteten und bekannten organischen Lösungsmitteln gehören unter anderem Alkohole (Methanol, Isopropanol), Ketone (Aceton), Ether (Tetrahydrofuran (THF)), Acetate (vereinfacht: Essigsäure) und aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, etc.). In den folgenden Abschnitten werden typische in der Industrie und Wissenschaft eingesetzte Lösungsmittel genauer auf Löslichkeit und vor allem auf die jeweiligen Gesundheitsgefährdungen untersucht, mit stetigem Fokus auf Anwendung innerhalb (z.B. dem Spray-Coating) und außerhalb des Labors (wie z.B. dem Drucken). Der Nutzen des Lösungsmittels für die Kompatibilität von CNTs und PDMS ist dabei essenziell.

3.1.2.1 Geeignete und häufig genutzte Lösungsmittel für PDMS

Es existieren in der organischen Chemie viele geeignete Lösungsmittel für die Lösung von Polydimethylsiloxan (PDMS). Die am häufigsten eingesetzten Lösungsmittel mit dem höchsten Lösungspotential von PDMS sind unter anderem Diisopropylamin [72], Triethylamin [73, 74], Pentan [75], die Gruppe der Xylole [76], Chloroform [8], Tetrahydrofuran (THF) [77, 78], Hexane [79], Heptane [80], Trichloroethylen [81], Benzol [82] und Toluol [83]. Die Löslichkeit von PDMS in organischen Lösungsmitteln wird mit Hilfe der Volumenausdehnung bestimmt,

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

welche eintritt, wenn das polymerisierte PDMS mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommt. Der genaue Prozess, die Klassifizierung und die Untersuchung wird in der Literatur beschrieben [84]. Tabelle 3 zeigt einen Ausschnitt aus den oft eingesetzten Methoden zur Lösung von PDMS.

Tabelle 3: Gegenüberstellungen von Lösungspotential des Lösungsmittels und PDMS im Verhältnis zur Gefahrenbeurteilung bei Nutzung des Lösungsmittels hinsichtlich typischer Beschichtungsmethoden wie Dip-Coating, Spray-Coating, Drop-Casting und Inkjet-Printing.

| Lösungsmittel | Löslichkeit [84] | Siedepunkt [°C] | Gefahrenhinweise |
|-----------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Diisopropylamine | sehr gut | 82 | |
| Triethylamine | sehr gut | 89 | |
| Pentan | sehr gut | 36 | |
| (o-,m-,p-) xylol | sehr gut | 138 - 144 | |
| Chloroform | sehr gut | 61 | |
| Tetrahydrofuran (THF) | sehr gut | 64 | |
| Hexan | sehr gut | 69 | |
| Trichloroethylen | gut | 87 | |
| n-Heptan | gut | 98 | |
| Benzol | gut | 80 | |
| Toluol | gut | 111 | |
| Essigsäure | ausreichend | 118 | |

Das Lösungspotential und die Qualität der Lösung bzw. der Dispersion stehen oftmals im Konflikt zu Aufwand bezüglich Schutzkleidung (Maske, Schutzbrille und Laborkittel) und Laborausstattung (wie Dunstabzugshaube) und zeigen einen deutlichen Entwicklungsbedarf auf. Wie anfangs in den Forschungszielen definiert, soll eine Möglichkeit geschaffen werden, einen Kompromiss zwischen guter Lösungs- bzw. Dispersionsqualität zu schaffen und gleichzeitig müssen die verwendeten Chemikalien einen guten Schutz von Mensch und Maschine

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

aufzeigen. Gleichzeitig muss das Lösungsmittel einen guten Kompromiss zwischen Verdunstung und Stabilität erbringen. Ein zu schnelles Verdunsten beeinträchtigt die Stabilität der Tinte, während ein zu langes Verdunsten den Beschichtungsprozess behindert. Zudem greifen viele der aufgezeigten Lösungsmittel, z.B. die Kartuschen von Tintenstrahldruckern, Dichtungen, Plastikteile des Spray-Coating-Systems etc., an. Selbstverständlich gibt es auch weniger schädliche Lösungsmittel, wie z.B. Essigsäure [85, 86]. Allerdings sind diese Lösungsmittel nicht langzeitstabil und halten das PDMS nicht länger in Lösung, ohne dabei auszuhärten (PDMS & Härter maximal 48 h bei 25°C – siehe dazu Tabelle 3). Der genaue Zusammenhang wird im Verlauf der Arbeit beschrieben. Der in dieser Arbeit verwendete Aspekt der Grünen Chemie (engl. „*green chemistry*“) wird bis heute in der Wissenschaft oft nicht verfolgt, was das Kapitel 3.1.2 zeigt.

3.1.2.2 Geeignete und häufig genutzte Lösungsmittel für CNTs und chemische Bindungseigenschaften der Suspensionskomponenten

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der allgemeinen Lösung von Carbon Nanotubes in Lösungsmitteln beschrieben und auf die Oberflächenmodifikation zu Verbesserung dieser Löslichkeit eingegangen. Das Lösungsmittel für die „Lösung“ von CNTs ist ebenso relevant wie die Dispersion, welche in einem vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Um Carbon Nanotubes in Lösung zu halten sind immer zwei Schritte notwendig. Zum einen das Überkommen der intermolekularen Kräfte (Van-Der-Waals-Kräfte) und zum anderen das Halten in Lösung und somit das Verhindern einer Rekonglomeration. Carbon basierte Materialien wie Carbon Nanotubes haben typischerweise keine oder nur geringe Löslichkeit in z.B. Wasser oder anderen verträglichen Lösungsmitteln. Um eine gute Löslichkeit zu erreichen, werden schon seit vielen Jahren verschiedene Methoden eingesetzt (vgl. dazu Tabelle 5). Eine sehr einfache Möglichkeit schnell Carbon Nanotubes in Suspension zu bringen, ist mittels Einsatzes von organischen oder aromatischen Lösungsmitteln. In der nachfolgenden Tabelle werden typische organische Lösungsmittel im Bereich der beschriebenen Beschichtungstechniken klassifiziert. Tabelle 4 zeigt einen Ausschnitt aus den oft eingesetzten Methoden zur Lösung von Carbon Nanotubes.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Tabelle 4: Gegenüberstellung des Lösungspotentials von Lösungsmitteln bzw. Mediator und CNTs im Verhältnis zur Gefahrenbeurteilung bei Nutzung des Lösungsmittels hinsichtlich typischer Beschichtungsmethoden, wie Dip-Coating, Spray-Coating, Drop-Casting und Inkjet-Printing.

| Lösungsmittel (organisch) | Löslichkeit [87] | Siedepunkt [°C] | Gefahrenhinweise |
|---------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 4-Chloranilin | sehr gut | 232 | |
| Benzalchlorid | sehr gut | 205 | |
| Dichlorbenzole | sehr gut | 173 - 179 | |
| Fluoraniline | sehr gut | 182 - 187 | |
| Chlorbenzol | gut | 132 | |
| Benzaldehyd | gut | 179 | |
| 1-Chlornaphthalin | gut | 259 | |
| 1-Methylnaphthalin | gut | SP 245 | |
| Dichlorphenole | gut | SP 174 - 220 | |
| Tetrahydrofuran | schlecht | SP 64 | |
| Toluol | schlecht | SP 138 - 144 | |
| Xylol | schlecht | SP 111 | |
| Mediator in wässriger Lösung (Tenside/organisch) | Löslichkeit | Siedepunkt [°C] | Gefahrenhinweise |
| Dimethylformamid (DMF) | sehr gut [88] | 153 | |
| Dodecylbenzol | sehr gut [89] | 331 | |
| Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) | sehr gut [52] | 248 - 251 | |
| Natriumlaurylsulfat | sehr gut [90] | 204 - 207 | |
| Triton-X-100 (T100) | sehr gut [91] | > 200 | |

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Da die organische Chemie einen großen Spielraum an Möglichkeiten bietet, kann nicht alles auf einen Blick dargestellt werden. Tabelle 4 dient der Klassifizierung und Charakterisierung von Vorgängen. Bei der Löslichkeit muss zwischen zwei Vorgängen unterschieden werden. Einmal das Nutzen eines z.B. organischen Lösungsmittels in reiner Form und zum anderen eine verdünnte Form, wie es üblich ist für Mediatoren. Typische Mediatoren zwischen Feststoffen und wässrigen Lösungen sind Tenside, aber auch langkettige organische Lösungsmittel können genutzt werden. Aus Tabelle 4 geht hervor, dass die meisten organischen Lösungsmittel entweder hohe Gefahren für Mensch und Maschine aufweisen oder einen sehr niedrigen Siedepunkt haben, was für die Druckvorgänge hinderlich ist. Aus diesem Grund eignen sich Mediatoren besonders gut, da diese einen hohen Siedepunkt aufweisen, dadurch keine giftigen Stoffe in die Umwelt freisetzen, aber gleichzeitig eine exzellente Bindung zu Wasser haben, das bei der Verdunstung ungiftig und somit am besten geeignet ist. Generell spielt die Vorbereitung und Modifikation von Oberflächen der Carbon Nanotubes eine wichtige und essenzielle Rolle bei der Beurteilung der Löslichkeit. Die Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes teilt sich in zwei unterschiedliche Bereiche (Abbildung 15):

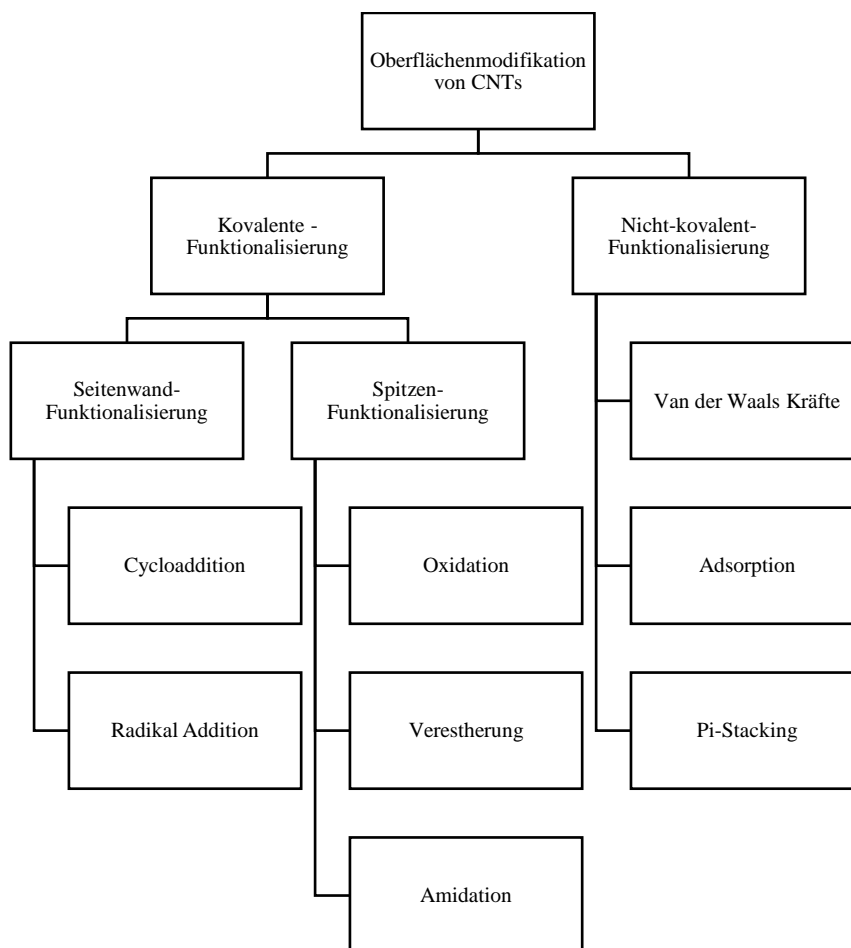


Abbildung 15: Überblick über die Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Die Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes hat eine große Bedeutung bei der Herstellung von stabilen Suspensionen. Das bedeutet, dass die internen Kräfte in Form von Ladungen an der Oberfläche durch chemische Oberflächenmodifikationen überkommen und unterbunden werden. In der Chemie spricht man hier von kolloidalen Systemen oder von der Kolloidchemie. Sie bestehen immer aus einem Medium zur Herstellung einer Dispersion, welches in homogener Form vorliegt. Unabhängig ist dabei der Aggregatzustand der Form. Sie kann gasförmige, flüssige oder auch feste Stoffe beschreiben. Bei der Verwendung von Carbon Nanotubes zur Herstellung von homogenen Suspensionen kommen häufig organische Lösungsmittel oder Tenside in Verbindung mit Wasser zum Einsatz, wie im vorherigen Kapitel beschrieben (siehe Tabelle 4 und Abbildung 15). Bei Kolloiden spielt die Oberfläche eine wichtigere Rolle als der Festkörper selbst, da die Teilchen so klein sind, dass die Atome an der Oberfläche den größten Anteil an Reaktionen bzw. Modifikationen erfahren. Einen signifikanten Beitrag zur Beschreibung dieser Systeme ist in der Literatur zu finden [92]. Zur Stabilisierung der in verschiedenen Lösungsmitteln dispergierten Teilchen kann durch unterschiedliche Maßnahmen erreicht werden. In den nächsten Abschnitten werden diese Maßnahmen beispielhaft vorgestellt und analysiert.

3.1.2.3 Kovalente Funktionalisierung zur Verbesserung der Löslichkeit von CNTs in Lösung

Die kovalente Funktionalisierung von Carbon-basierten Materialien, wie Carbon Nanotubes oder Graphit, ist eine weit verbreitete Methode, um diese meist schlecht löslichen Partikel zu modifizieren und die Aufnahmefähigkeit von meist polaren Lösungsmitteln signifikant zu verbessern [93]. Die kovalente Funktionalisierung der Oberfläche der Carbon Nanotubes beschreibt eine Einbringung von Oberflächengruppen auf die Carbon Nanotubes, welche nach der Behandlung fest mit der Oberfläche des CNTs verbunden sind (auch Oberflächenmodifikatoren genannt). Eine kovalente Bindung ist die grundlegende Form der chemischen Bindung, die zu einer sehr stabilen Bindung zwischen der eingebrachten Gruppe und dem modifizierten Stoff führt. Die kovalente Funktionalisierung basiert immer auf dem Aufbrechen oder dem Ausnutzen vorhandener Fehlstellen in der Oberflächenstruktur des sp^2 -hybridisierten Netzwerkes von z.B. Carbon Nanotubes. Dieser Vorgang kann die elektrischen und thermischen Eigenschaften der Strukturen je nach Grad der Funktionalisierung verändern [94, 95]. Zu der kovalenten Modifizierung der Oberfläche von Carbon Nanotubes gehört das Prinzip der Cycloaddition, Radical Addition, Oxidation, Veresterung und Amidation. Im Verlauf dieses Kapitels wird auf die Durchführung und die Möglichkeit der Funktionalisierung eingegangen.

Die Cycloaddition ist eine Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes, bei der funktionelle Gruppen per Ringschluss in die Oberfläche der zu modifizierenden Struktur eingebracht werden. Durch die Cycloaddition von Nitrene konnten Holzinger et al. [96] mittels Reaktionen von Di-Nitrenen mit den Nanoröhren, unter Verwendung von Di-Azidocarbonat-Polyglykoleter als Grundstoff, die Löslichkeit der Nanotubes in organischen Lösungsmitteln verbessern, während die elektrischen und thermischen Eigenschaften gleich blieben [97]. Die exakte

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Beschreibung und die chemischen Hintergründe der Polyglycerinester-Synthese sind an anderer Stelle beschrieben [96, 98, 99]. Abbildung 16 zeigt die schematische Umsetzung, bei welcher mittels Polyglycerinester-Synthese funktionelle Gruppen an Defekte der Seitenwände bzw. an die Enden angebracht werden.

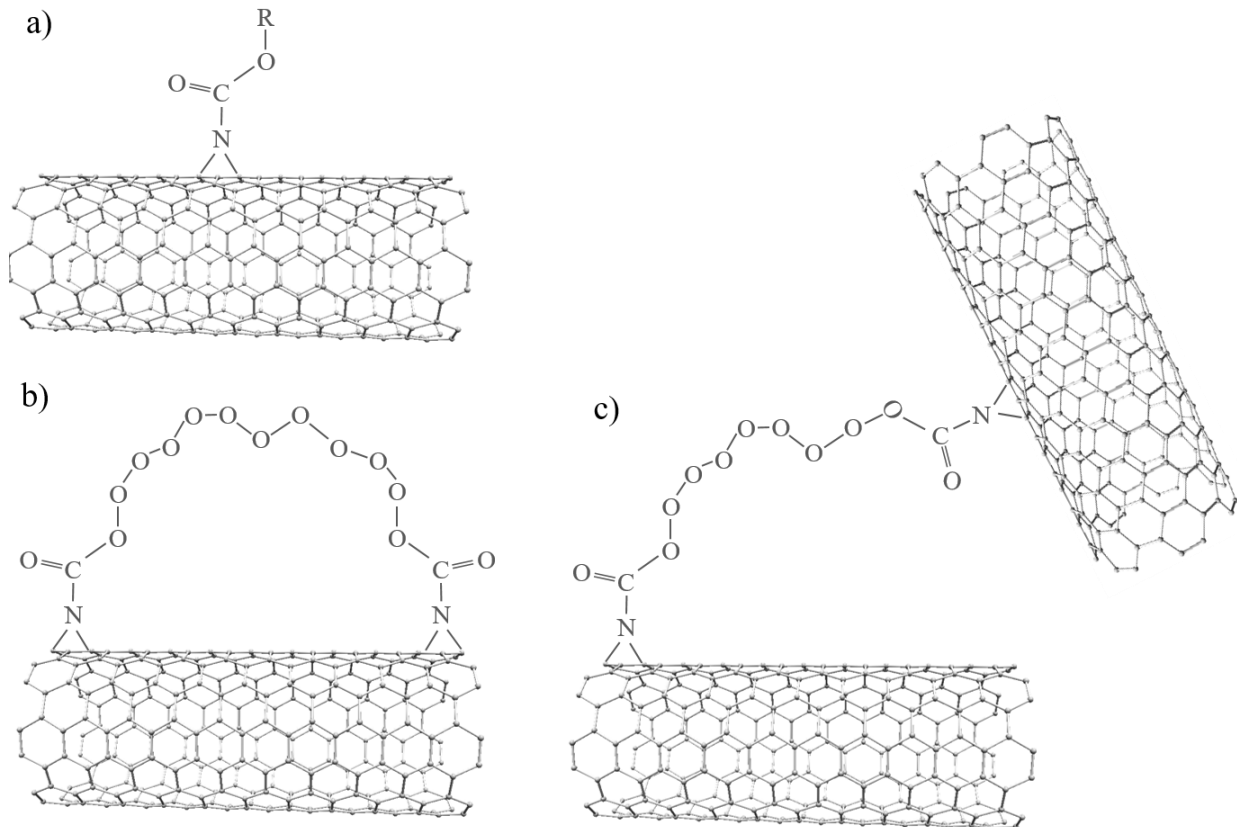


Abbildung 16: a) Schematische Darstellung der Reaktion von Nitren mit der Nanoröhren-Seitenwand. b) Reaktion von Di-Nitrenen mit den Nanoröhren unter Verwendung von Di-Azidocarbonat-Polyglykolen als Ausgangsmaterial, welche mittels Polyglycerinester-Synthese funktionalisiert wurden. Neben der Verknüpfung der Nanoröhren kann die Anlagerung des di-funktionalen Moleküls an der Seitenwand einer Nanoröhre, unter Bildung von Schlaufen, erfolgen c).

Im Gegensatz zur Cycloaddition nutzt die radikalische Addition (Abbildung 17) das Binden von Kohlenstoff an die Oberfläche. Dabei werden typischerweise sog. Aryl-Radikale eingesetzt, welche mit der Oberfläche der Carbon Nanotubes reagieren können. Eine radikalische Addition kann zum Beispiel durch die Funktionalisierung von Carbon Nanotubes mit Benzolsulfon erreicht werden [100]. Ein gutes Beispiel für eine radikalische Addition beschreiben Usrey et al. [101], welche Carbon Nanotubes mit Arylcarbonsäure- und Arylhydroxylgruppen funktionalisierten, indem in situ Diazoniumchemie eingesetzt wurde. Der Vorgang basiert auf der Anwendung von Aryl-Radikalen, die aus Diazonium-Salzen stammen. Der genaue Prozess der Funktionalisierung wird ausführlich in der Literatur beschrieben [101].

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

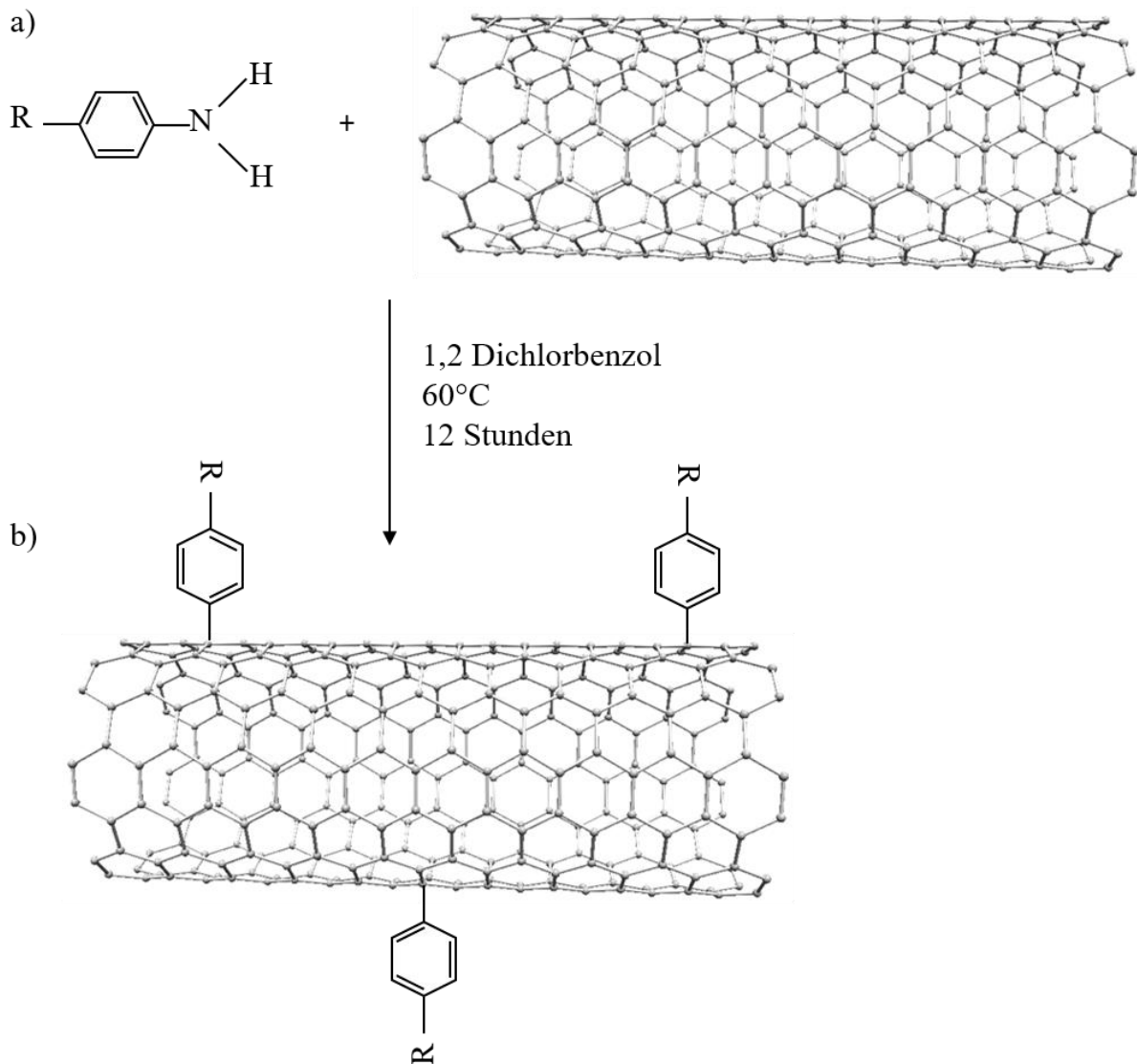


Abbildung 17: a) Illustration der in situ Diazonium-Reaktion mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen. 4-Aminophenol-Reaktant erzeugt Arylhydroxyl-funktionelle Gruppen (OH-SWNT). 4-Aminobenzoessäure erzeugt Arylcarbonsäuregruppen (COOH-SWNT) b). Der Rest ist meist eine Carboxylgruppe (-COOH) oder eine Hydroxygruppe (OH), welche die Löslichkeit erhöht.

Die Oxidation von Carbon Nanotubes zur Verbesserung ihrer Löslichkeit durch das Einbringen von Fehlern in der sp^2 -hybridisierten Außenstruktur bzw. dem Ausnutzen von schon vorhandenen Fehlstellen, ist die am häufigsten eingesetzte Methode.

Die Oxidation der Oberflächen von Carbon Nanotubes (Abbildung 18) wird meist mit starken Säuren, wie Salpetersäure [102–104], Nitriersäure (Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure – auch Piranha Lösung genannt) [105–111] oder Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid [107, 112] sowie oxidative Gase wie Ozon [113, 114] durchgeführt. Die Säurebehandlung mit Nitriersäure oder Salpetersäure sowie die Ozonbehandlung binden Carboxylgruppen oder andere

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

sauerstoffhaltige Gruppen (Hydroxyl, Carbonyl, etc.) an die induzierten Fehlstellen an der Oberfläche der Carbon Nanotubes, was zu einer Degeneration der Seitenwände [115–117] der Oberfläche der Carbon Nanotubes führt. Oftmals führt die Oxidation zu einer Öffnung der Carbon Nanotubes an den Enden der Röhre [108] sowie zu einer Verkürzung [112] des gesamten Carbon Nanotubes. Der Grad der Degeneration der Carbon Nanotubes hängt von der Dauer der Behandlung und der Gründlichkeit des Waschvorgangs ab. Ein Gesamtüberblick über Funktion, Aufbau und Durchführung des Prozesses wird in der Literatur beschrieben [104].

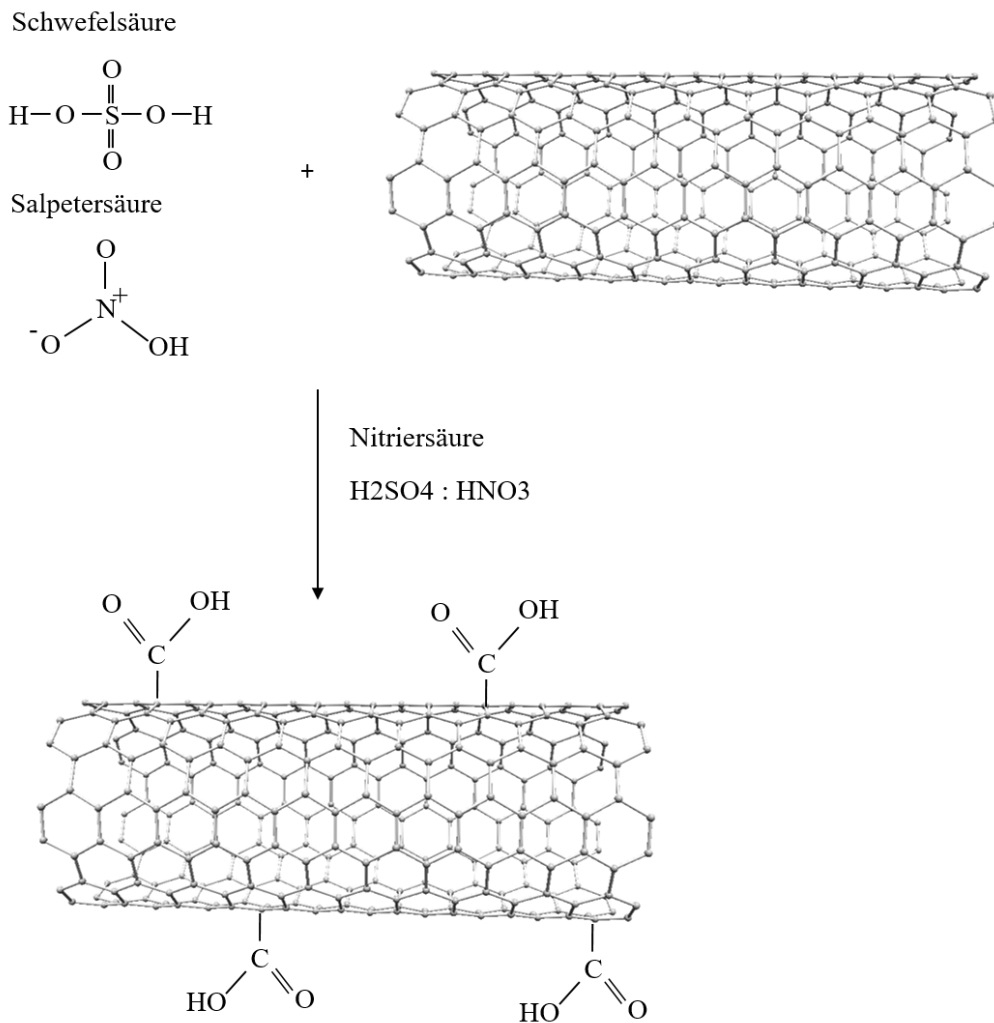


Abbildung 18: Der Prozess der CNT-Oxidation mit Nitriersäure. Die linke und rechte Spalte stellt die Funktionalisierungsprozesse von SWCNTs und FWCNTs bzw. MWCNTs dar. Zunächst werden die Defekte der sp^3 -Kohlenstoffatome im Graphen-Gitter zur Oxidation angegriffen. Anschließend auch die sp^2 -Kohlenstoffatome. Dieser Vorgang muss durch Waschen gestoppt werden, wenn der gewünschte Grad an Funktionalisierung erreicht ist. An den entstehenden Fehlstellen können Carboxylgruppen kovalent verbunden werden. Diese erhöhen die Löslichkeit mit den meisten Lösungsmitteln.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

Im Vergleich zu der einfachen Ring- oder Seitenketten Oxidation mittels radikalischer Addition (Abbildung 19) oder Oxidation, ist die Veresterung und Amidierung ein zweistufiger Prozess. Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen werden für die Veresterung bzw. für die Amidierung genutzt. Die im ersten Schritt eingebrachten Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen werden oftmals mit Thionylchlorid [108, 118, 119] als Aktivator konjugiert und somit Aminogruppen verschiedenster Ausführung verbunden. Das können z.B. Polymere [120], Peptide [121], Metalle [122] sowie kurz- bzw. langkettige Amine sein [123]. Diese funktionellen Gruppen verbessern die Integration in Polymer-Netzwerke und/oder die Löslichkeit in Lösungsmitteln. Das gesamte Spektrum des Verfahrens wird in der Literatur beschrieben [123].

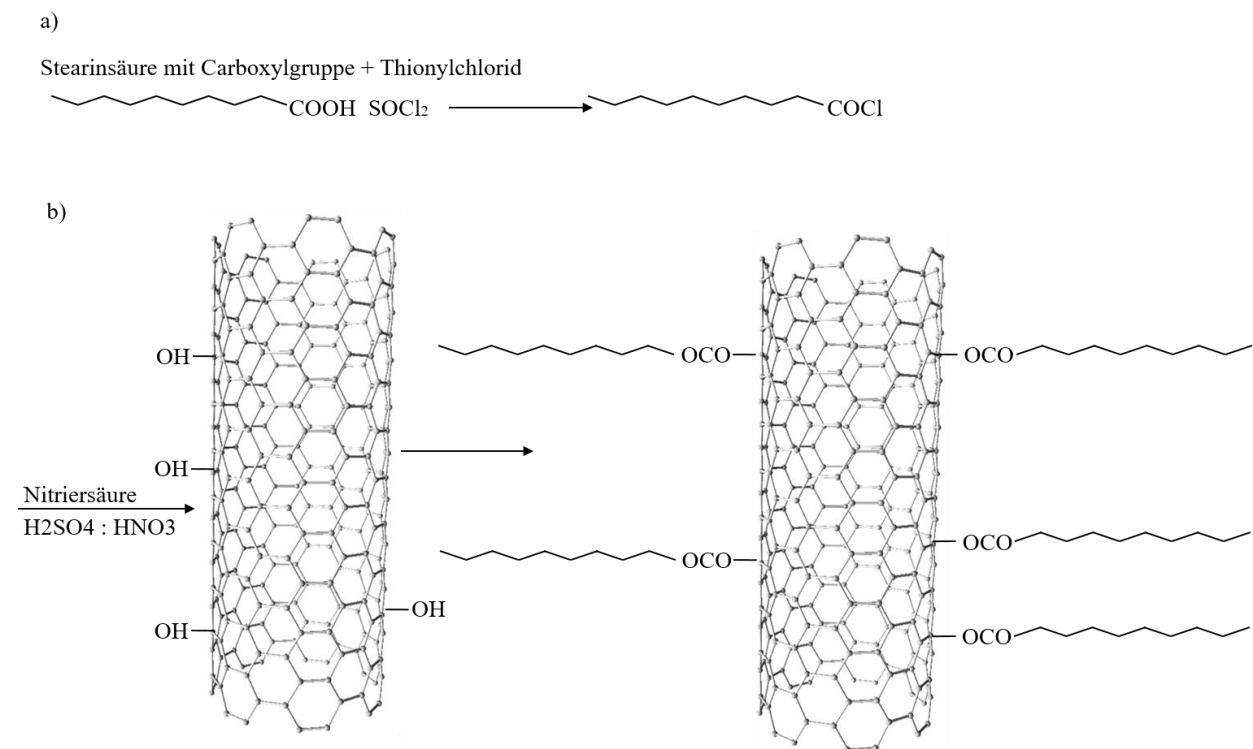


Abbildung 19: Schematischer Prozess der Konjugation von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen. Diese werden durch die Carboxylierung eingebracht und anschließend mit Stearinsäure (Octadecanoate) durch Thionylchlorid konjugiert.

Die kovalente Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes bietet viele Möglichkeiten, um eine schnelle Löslichkeit von den schwer löslichen CNTs in polaren, organischen oder wässrigen Lösungen zu erreichen. Diese Methoden bieten allerdings nicht nur positive Aspekte. Durch radikalische Addition oder Oxidation können Carbon Nanotubes in ihren physikalischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Das Einbringen von Fehlstellen und die anschließende Anbindung von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen wird meistens durch eine Säurebehandlung mit Nitriersäure oder Salpetersäure erreicht. Diese Gemische sind je nach Konzentration ätzend bis hin zu hochexplosiv. Eine anschließende Veresterung oder Amidierung, welche oft mit Thionylchlorid durchgeführt wird, bringt eine weitere hochgiftige und ätzende Chemikalie ein.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

3.1.2.4 Nicht-kovalente Funktionalisierung zur Verbesserung von CNTs in Lösung

Anders als bei der kovalenten Funktionalisierung von Carbon Nanotubes ändert die nicht-kovalente Funktionalisierung die intrinsischen Eigenschaften der Carbon Nanotubes nicht. Die oft erwünschte sp^2 -Hybridisierung der Carbon Nanotubes wird bei der nicht-kovalenten Funktionalisierung erhalten, was keine Auswirkungen auf elektrische oder mechanische Eigenschaften der Nanotubes hat. Das Ziel der nicht-kovalenten Funktionalisierung ist, ähnlich wie bei der kovalenten Funktionalisierung, eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit zu erreichen, aber darüber hinaus auch den Nanotubes andere Eigenschaften zuzuweisen, ohne die Eigenschaften der Nanotubes selbst zu ändern. Zu den nicht-kovalenten Funktionalisierungen gehören die Van-der-Waals-Kräfte, die Adsorption und die π - π -Wechselwirkung (auch π -Stacking genannt). In den nächsten Unterkapiteln dieses Abschnittes werden die Prinzipien detaillierter erklärt.

Die Adsorption

Die Adsorption beschreibt die Bindung von Teilen oder vollständigen Molekülen an der Oberfläche von z.B. Carbon Nanotubes [124]. Typischerweise werden Moleküle, wie Tenside mit hydrophilen und hydrophoben Gruppen, eingesetzt, um die Löslichkeit von schwerlöslichen Partikeln, wie den Carbon Nanotubes, in Wasser signifikant zu verbessern. Die Adsorption ist damit eine der einfachsten Methoden, um eine gute Dispergierbarkeit in wässrigen Medien zu erreichen. Dabei unterscheiden sich die Tenside leicht in ihrer Wirkungsweise. Ionische Tenside, wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) [125–127] oder Natriumdodecylsulfat (SDS) [125, 128], erreichen eine Bindung und damit Dispersion durch ihre ionischen Kopfgruppen, welche die Suspension durch elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Molekülen stabilisieren [128]. Bei den nicht-ionischen Tensiden, wie Triton-X-100 [91, 129, 130], Poloxamere (auch Pluronic) [53] sowie Dodecylbenzol [126], kommt es typischerweise zu einer Umhüllung der Partikel. Die entstandene Hülle wird als Solvathülle [131–133] bezeichnet. Der Vorgang der Umhüllung wird auch als Solvatisierung oder Solvation bezeichnet. Die Solvation wird dabei von intermolekularen Wechselwirkungen an der Oberfläche des Partikels und des Moleküls ausgelöst. Dabei legen sich die hydrophoben Anteile des Moleküls auf die Oberfläche, während der hydrophile Teil gute Bindungseigenschaften mit polaren Lösungsmitteln oder wässrigen Lösungen aufweist. Während die Länge des hydrophilen Molekülanteils die Löslichkeit [134] beeinflusst, sorgt die Größe der hydrophoben Kopfgruppe für die Stabilisierung im Lösungsmittel [135]. Abbildung 20 zeigt das Funktionsprinzip der Adsorption auf der Oberfläche von Carbon Nanotubes und wird in der Literatur beschrieben [10, 129].

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

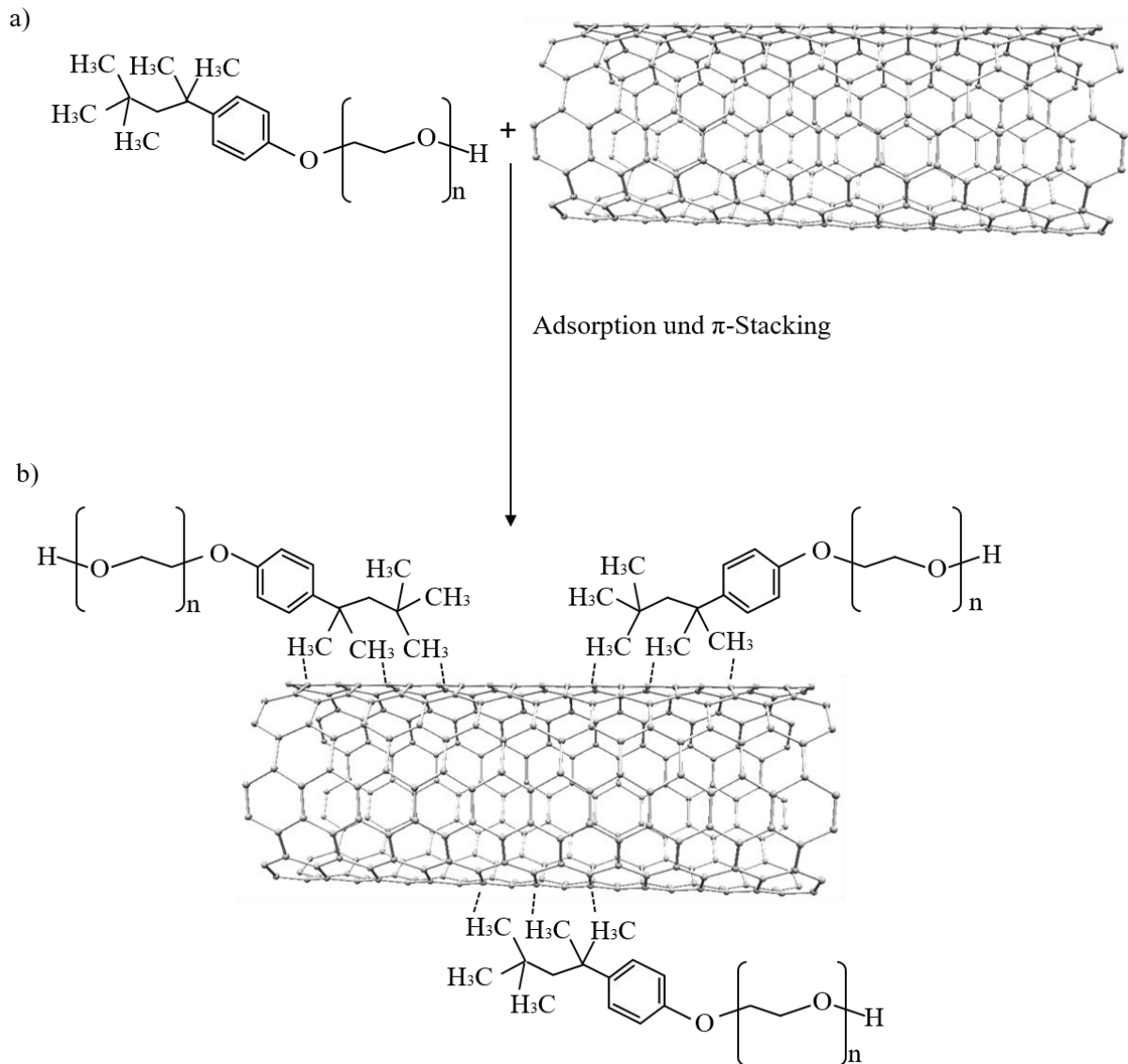


Abbildung 20: Schematische Darstellung von a) einem einzelnen Triton X-100-Molekül; b) einem von Triton X-100-Molekülen umhüllten CNT. Der hydrophobe, methylhaltige Teil des Triton-X-100 Moleküls bindet sich über Adsorption an die Oberfläche des CNTs und sorgt für Stabilität. Der Benzolring interagiert nicht kovalent über π -Stacking mit den Benzolringen der CNT-Struktur. Der hydrophile Teil sorgt für eine verbesserte Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln.

π - π -Wechselwirkung (π -Stacking)

Die π - π -Wechselwirkung, oder auch π -Stacking (Abbildung 21), beschreibt eine nicht-kovalente Interaktion zwischen zwei Molekülen, welche aromatische Ringe (ein oder mehrere Ringe basierend auf Benzol) besitzen. Zudem kommt es auch zu schwachen π -H-Wechselwirkungen, welche nicht dominant in ihrer Anziehungskraft sind [136]. Um eine hohe Löslichkeit zu erreichen, werden typischerweise konjugierte Polymere eingesetzt, wie Polyfluoren und Fluoren/Carbazol-Copolymere [137], Poly(m-phenylenvinyl) (PmPV) [138], Poly(3-

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

hexylthiophen) (P3HT) [139] oder Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) sowie Polystyrolblock-Poly(acrylsäure) (PS-b-PAA) [140]. Dabei beschreibt die vorangegangene Konjugation der Polymere eine Veränderung bzw. Erweiterung der Struktur, um diese mit neuen bzw. besseren Bindungseigenschaften zu versehen. Die Polymerketten schlingen sich dabei um die Carbon Nanotubes, was zu einer Reduktion der Van-der-Waals-Kräfte führt und eine Re-Agglomeration verhindert. Neben der Konjugation von Polymeren, werden auch neue Strukturen geschaffen, um die Löslichkeit signifikant zu erhöhen. Eine auf der Konjugation bzw. Derivatisierung von 1-Buttersäure mit einer Amidation von Oleylamin unter Zuhilfenahme von Triethylamin. Diese Art der Derivatisierung ist bekannt aus dem Kapitel Amidation. Der genaue Prozess dieser Funktionalisierung ist in der Literatur beschrieben [141][142].

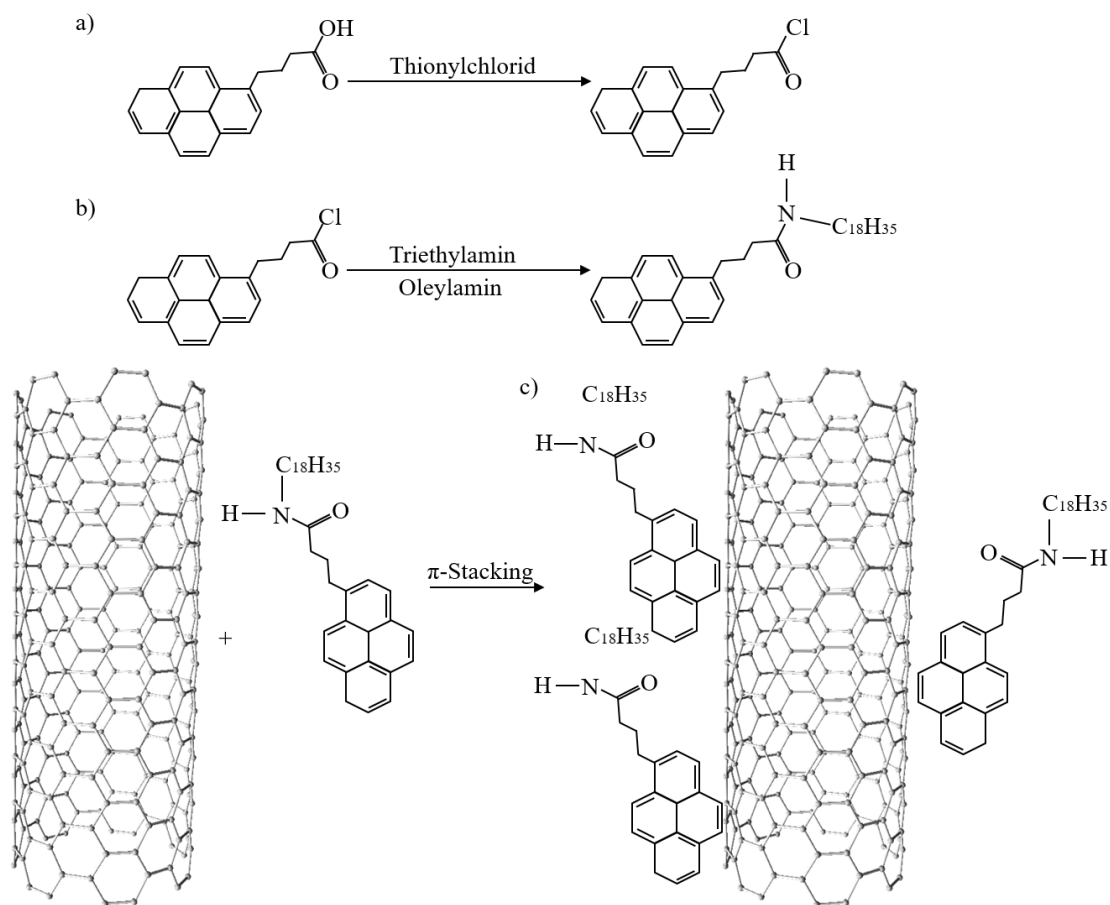


Abbildung 21: a) Schematische Darstellung des chemischen Prozesses zur Funktionalisierung von mehrwandigen CNTs für deren Dispersion in Xylol. a) Derivatisierung von 1-Buttersäure mit Thionylchlorid zur Generierung einer Chlorid-Gruppe. b) Derivatisierung der Chlorid-Gruppe mit Oleylamin unter Nutzung von Triethylamin. Nicht-kovalente Funktionalisierung der CNTs über den Mechanismus des π -Stackings.

Für eine Verbesserung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes in wässrigen bzw. organischen Lösungen stehen neben derivatisierten Polymeren sowie der Funktionalisierung und der Amidation von 1-Buttersäure mit Amin-Liganden (z.B. Oleylamin) auch verschiedenste Tenside, wie Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Dimethyldioctadecyl und

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

-ammoniumbromid (DDAB), Triton (T100) sowie Pluronic zur Verfügung [143]. Diese werden ohne weitere Vorverarbeitung direkt in wässriger oder organischer Lösung mit den Nanotubes dispergiert. Im Vergleich zu den oben beschriebenen konjugierten Polymeren sind Dispersionen mit Tensiden in ihrer Herstellung und damit Giftigkeit verträglicher für Mensch und Maschine, da die Verarbeitung der konjugierten Polymere teils mit ätzenden, krebserregenden oder umweltschädlichen Materialien umgesetzt werden, die oftmals giftige Dämpfe verursachen.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass zwischen der kovalenten und der nicht-kovalenten Funktionalisierung stets ein Kompromiss aus giftigen, ätzenden und umweltschädlichen Chemikalien oder ätzenden und sogar explosiven Gemischen besteht. Der in dieser Arbeit verwendete Aspekt der Grünen Chemie versucht den Mittelweg zwischen Giftigkeit und Nutzen zu wählen. Die Funktionalisierung, die in den anschließenden Kapiteln genutzt wird, ist stets die nicht-kovalente Funktionalisierung, basierend auf dem Prinzip der Adsorption und/oder basierend auf der π -Wechselwirkung in Form von π -H-Wechselwirkungen und/ oder π -Stacking.

3.2 Eingesetzte Methoden der Beschichtungstechnik für photoakustische Generatoren

3.2.1 CNT-basierte Beschichtungen

Seit vielen Jahren bieten photoakustische Anwendungen weitreichende Abbildungsmöglichkeiten in der zerstörungsfreien Materialprüfung und in der Medizin. Die Photoakustik beschreibt die Umwandlung von absorbierter Laserenergie in Schallwellen in einem Medium. Aufgrund des photoakustischen Effekts können durch die laserinduzierte thermische Ausdehnung der Proben Ultraschallwellen erzeugt werden. Die Methode hat einige Einschränkungen bei der Anwendung auf empfindliche Materialien, wie beispielsweise lebendes Gewebe, da die Gefahr von Verbrennungen oder Ablation durch übermäßige Hitze die Menge der verwendeten Energie begrenzt. Piezoelektrische Ultraschall-Aktoren werden heute oft zur Erzeugung von Ultraschallwellen verwendet, obwohl ihre effektive Bandbreite begrenzt ist und sie anfällig für elektromagnetische Störungen sind. Darüber hinaus erfordert die Miniaturisierung von piezoelektrischen Wandlern für hohe Ultraschallfrequenzen einen hohen Aufwand bei der präzisen Herstellung sehr kleiner Strukturen, enger Abstände und komplexer Würfel- und Fülltechnik für piezoelektrische Komposit-Arrays [142, 144–146]. Auf der anderen Seite hängt die Empfindlichkeit der Wandler von der aktiven Wandlerfläche ab, die bei der Verkleinerung der Fläche von Piezo-Elementen abnimmt. Als Erweiterung und Alternative zu klassischen photoakustischen und piezoelektrischen Anwendungen wurde in den letzten Jahren eine neue Art von laserbasierten Ultraschallgeneratoren entwickelt und untersucht [51, 147–151]. Eine Probe wird nicht direkt von einem Laserimpuls beleuchtet, sondern eine robuste Zwischenschicht, die Laserenergie absorbiert und in Schalldruckwellen umwandelt. Die dünnen Schichten haben eine hohe optische Absorption [152], einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und können hohen Laserleistungen standhalten, die daher höhere Schalldruckwellen aussenden, ohne die Probe zu beschädigen. Die Variation des Designs reicht von reinen Nanopartikelbeschichtungen oder Metallschichten [153–158] bis hin zur Kombination verschiedener Nanopartikel

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

mit Polymeren [142, 152, 159, 160]. Die Nanopartikel wirken als Mediator zwischen der in den Nanopartikeln durch optische Absorption erzeugten Wärme und z.B. einem Polymer mit hoher thermischer Ausdehnung. Verschiedene Forschungsgruppen haben seit mehreren Jahren verschiedene Nanopartikel für diese Anwendung im Detail untersucht. Zum Zweck der hohen optischen Absorption wurden bisher Goldnanostrukturen [161–163], Graphit [153, 160], Kohlenstofffasern [150, 164], Ruß [159, 165] sowie Kerzenruß [166–168] untersucht. Weitere hoch absorbierende Nanopartikel sind Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT), die für diese Anwendungen vielversprechend sind [142, 151, 169], da sie die höchsten optischen Absorptionseigenschaften in einem breiten optischen Wellenlängenbereich aufweisen [170–173]. Die Effizienz für die Ultraschallerzeugung kann durch eine Elastomer-Komponente, wie Polydimethylsiloxan (PDMS) verbessert werden, da PDMS einen großen volumetrischen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\beta = 300 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) [174–176] und gleichzeitig geringe optische Absorption aufweist [177, 178]. Die Integration von Nanopartikeln in ein Polymer ist herausfordernd, aber notwendig, da sie die physikalischen Eigenschaften von Schichten, wie z.B. die durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit, deutlich verbessern können. [48] Große Anstrengungen wurden unternommen, um eine homogene Verteilung von Nanopartikeln, z.B. in Polymeren, zu erreichen [49–54]. Aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte [55–57] neigen Kohlenstoff-Nanoröhren zur Rekonglomeration. Die Bemühungen, die Rekonglomeration zu verhindern, reichen von verschiedenen chemischen Funktionalisierungen und Derivatisierungen [49, 51] bis hin zu starken mechanischen Verarbeitungsmethoden, wie Ultraschallbehandlungen und mechanischem Rühren [54]. Die mechanischen Verarbeitungsmethoden können die Nanoröhren beschädigen [54, 59, 60] und dazu führen, dass sie ihre physikalischen Eigenschaften verlieren. Der Verlust der physikalischen Eigenschaften der CNTs wird vor allem durch eine kovalente Funktionalisierung hervorgerufen. Dabei werden die sehr stabilen sp^2 -Hybridisierungen aufgebrochen und es entstehen weniger stabile sp^3 -Hybride, was den teilweisen oder totalen Verlust der elektrischen Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität der Carbon Nanotubes nach sich zieht. Die Verarbeitungsmethoden von Funktionsschichten auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren sind komplex und beinhalten die Verwendung von teilweise toxischen und schädlichen Chemikalien und können die Carbon Nanotubes ebenfalls beschädigen [61]. Eine Gegenüberstellung des Stands der Technik wird in Tabelle 5 detailliert gezeigt.

Tabelle 5: Vergleich und Charakterisierung der bisher hergestellten mehrwandige Carbon Nanotubes (MWCNT) mit Polydimethylsiloxan (PDMS) für photoakustische Wandler hinsichtlich Designs, erzeugten Schalldrucks, Bandbreite, Schichtdicke sowie des verwendeten Lasers [10].

| Design, Nanoparticle, Polymer | Coating Method Processing Time [hrs] | Measuring Distance [mm] | Layer Thickness [μm] Bandwidth [MHz] Sound Pressure [MPa] | Pulse Duration [ns] Wavelength [μm] Fluency [$\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$] | conversion efficiency [$\text{MPa} \cdot (\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$] | Ref. |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 300 μm Fiber, MWCNT, PDMS | Dip-Coating 24+ | 1,5 | 20 26,5 ~4 | 2 1064 ~36 | 0,11 | M. C. Finlay ^{a)} |

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

| | | | | | | |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----|----------------------------|------------------------------------|------------|----------------------------------|
| 200 µm Fiber, MWCNT, PDMS | Dip-Coating 24+ | 3,1 | 20, 20 15; 20 4,5; 4 | 2, 2 1064; 1064 36,6; 96 | 0,12, 0,04 | R. J. Colchester ^{b)} , |
| 200 µm Fiber, MWCNT, PDMS | Dip-Coating 24+ | 2 | 20 ~40 4,5 | 2 1064 36,1 | 0,12 | S. Noimark ^{c)} |
| Epoxy Slab distal end of a 400 µm Fiber, MWCNT, PDMS | Dip-Coating 24+ | 1,5 | - 31,3 1,87 | 2 1064 8 | 0,23 | R. J. Colchester ^{b)} |
| Membrane, MWCNT, PDMS | Blade-Coating 24+ | 9 | 46 27,2 ~1 | 5 1064 76 µJ/pulse | 13,16 | E. J. Alles ^{d)} |
| 200 µm Fiber, MWCNT, PDMS | Electrospinning, PDMS Dip-Coating 48+ | 1,5 | 13,7 29 1,59 | 2 1064 35 | 0,05 | R. K. Poduval ^{e)} |
| Glas slab, MWCNT, PDMS | CVD, Spin Coating Few hours | 1,4 | 2,6 80 - | 3 532 43,4 | - | H. W. Baac ^{f)} |
| Coated PMMA Film, MWCNT, PDMS | Vacuum filtration/transition, spin coating 16+ | 10 | 9 10 6,35 | 8 532 180 mW/pulse | - | X. Fan ^{h)} |
| PET Slab, MWCNT, PDMS | Vacuum filtration/transition, spin coating 16+ | 10 | 20 10 5,4 | 8 532 330 mJ/pulse | - | X. Fan ^{h)} |
| PET Lens, MWCNT, PDMS | Vacuum filtration/transition, spin coating 16+ | 14 | 20 10 35 | 8 532 330 mJ/pulse | - | X. Fan ^{h)} |
| PMMA Substrate, MWCNT, PDMS | Vacuum filtration method, Spin Coating n,I, | 10 | 5,2 15 3,2 | 8 532 180 mW/cm ² | - | C. Moon ⁱ⁾ |
| Coated Lens, MWCNT, Gold, PDMS | CVD, Gold deposition, | 5,5 | 2,6 30 57 | 6 532 42,4 | 1,35 | H. W. Baac ^{g)} |

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----|----------------|-----------------|------|----------------------|
| | Spin Coating Few hours | | | | | |
| Coated Lens, MWCNT, Gold, PDMS | CVD, Gold deposition, Spin Coating Few hours | 9,2 | 16 25 70 | 6 532 9,6 | 7,29 | T. Lee ^{g)} |

Zahlenwerte: a) [179], b) [142, 180, 181], c) [51], d) [163], e) [52], f) [169], g) [176, 182], h) [183, 184], i) [175]

Die Schichten, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, weisen ähnliche Wirkungsgrade auf (Tabelle 6). Für die sprühbeschichteten bzw. gedruckten Schichten ergibt sich:

Tabelle 6: Ermittlung des Koeffizienten zur Übertragung von Lichteintrag zu Schall

| Schicht | Fluenz [m] · cm ⁻² | Schalldrücke [MPa] | Wirkungsgrad [MPa · (m) · cm ⁻²] ⁻¹ |
|----------|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------|
| gedruckt | 17,2 | 0,9; 1,7; 3,1; 3,4 | 0,05; 0,10; 0,18; 0,20 |
| gesprüht | 12,7 | 0,39; 0,46; 0,54 | 0,03; 0,04; 0,04 |

Hier ergeben sich sehr ähnliche Übertragungswerte (vgl. Kap. 4.6) wie für ähnlich hergestellte Schichten (vgl. Tabelle 5). Methoden wie Dip-Coating und Electrospinning eignen sich als vergleichbare Methoden. Hergestellte Linsen verfügen über deutlich bessere Übertragungswerte, da der Schalldruck in einem Punkt fokussiert wird und dadurch höher ist.

Nachfolgend werden die bisher verwendeten Methoden auf ihr Verfahren und Materialien analysiert, um den Vergleich mit dem entwickelten Verfahren zu verdeutlichen. Alle Quellen und Nachweise beziehen sich auf die in Tabelle 5 genannten Literaturstellen.

Colchester et al. [2014, 2015, 2019], Noimark et al. [2016], Finlay et al. [2017] und Alles et al. [2018] verwendeten eine Methode, die auf der Derivatisierung von 1-Pyrenbuttersäure mit Thionylchlorid zu Pyrenbutyrylchlorid basiert. Zu Pyrenbutyrylchlorid wird anschließend Tetrahydrofuran (THF) zugesetzt, um das feste Pyrenbutyrylchlorid aufzulösen. Gleichzeitig werden Oleylamin und Triethylamin in THF gelöst und der Pyrenbutyrylchlorid-Lösung zugesetzt. Die so entstandene Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt. Nach dem Waschen wird das Ergebnis mit Natriumsulfat getrocknet. Das MWCNT und die mit Oleylamin funktionalisierten Pyrenliganden werden in Xylol gelöst und eine Stunde lang mit Ultraschall behandelt. Dieses Verfahren dauert mindestens ein bis zwei Tage. Die eigentliche Beschichtung wird dann mit Dip-Coating bzw. Blade-Coating durchgeführt. Colchester et al. konnten mit dieser Methode Schalldrücke von 1,87 - 4,5 MPa und eine Bandbreite von 15 - 31,3 MHz erzeugen. Die Schichtdicke beträgt ca. 20 µm und die Messung wird in einem Abstand von 1,5 - 3,1 mm durchgeführt. Noimark et al. erzeugten einen Schalldruck von 4,5 MPa im Abstand von 2 mm und eine Schichtdicke von 20 µm

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

bei einer Bandbreite von 40 MHz. Finlay et al. und Alles et al. generierten einen Schalldruck von ca. 4 MPa und 1 MPa bei einer Bandbreite von 26,5 MHz und ca. 40 MHz in einem Abstand von 1,5 mm und 9 mm und einer Schichtdicke von 20 μm bzw. 46 μm . Die Herstellung dieser Art von Schicht dauert mindestens einen Tag.

Poduval et al. [2017] verwendeten eine Methode, die auf der Funktionalisierung von MWCNT mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und der Lösung in deionisiertem Wasser basierte und einer starken Ultraschallbehandlung für 2 Stunden unterzogen wurde. Nach der Ultraschallbehandlung wurde die Lösung stehen gelassen, so dass sich ungelöste oder nicht funktionalisierte Nanopartikel absetzen konnten. Die für das Electrospinning benötigte MWCNT-Lösung wurde pipettiert und auf 80°C erhitzt. Diese MWCNT-Lösung wurde anschließend für den Electrospinning-Prozess verwendet. Nach der Zugabe von 9 wt% Polyvinylalkohol (PVA) wurde 24 Stunden lang bei 70°C gerührt. Vor dem eigentlichen Electrospinning wurde die Lösung entgast. Diese Lösung wurde verwendet, um das Electrospinning der MWCNT-Lösung am distalen Ende einer polierten optischen Faser durchzuführen. Poduval et al. konnten mit dieser Methode einen Schalldruck von 1,59 MPa bei einer Bandbreite von 29 MHz erzeugen. Die Schichtdicke beträgt 13,7 μm und der Messabstand 1,5 mm. Die Ausführungszeit betrug mehr als zwei Tage, um diese Art von Beschichtung herzustellen.

Baak et al. [2010, 2012] verwendeten eine grundlegend andere Methode zur Herstellung einer Schicht. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wurde eine MWCNT-Schicht auf einem Quarzglas erzeugt, die dann durch PDMS-Spincoating fertig gestellt wurde. Im ersten Fall wurde eine Bandbreite von 80 MHz in einem Abstand von 1,4 mm und einer Schichtdicke von 2,6 μm erzeugt. Ein Wert für den Schalldruck konnte der Arbeit nicht entnommen werden.

Baak et al. [2012] und Lee et al. [2016] entwickelten dieses Verfahren weiter. Auch hier wurde eine MWCNT-Schicht mit CVD erzeugt und mit einer 20 nm dicken Goldschicht versehen, die die Absorption weiter erhöhte. Ein abschließendes Spin-Coating von PDMS vervollständigte den Prozess. Die resultierenden Schichten wurde auf eine plankonkave Linse mit Schichtdicken von 2,6 mm und 16 mm aufgebracht. Bei Bandbreiten von 30 MHz und 25 MHz wurden Schalldrücke von 57 MPa und 70 MPa erzeugt. Der Messabstand betrug 5,5 mm bzw. 9,2 mm. Diese Art der Beschichtung ist schnell (einige Stunden), benötigt aber ein widerstandsfähiges Substrat und die Möglichkeit CNTs darauf herzustellen (CVD, Arc Discharge, etc.).

Fan et al. [2017, 2018] produziert dünne MWCNT-Schichten unter Verwendung einer Vakuumfiltrations- und Transitions-Methode. 0,1 wt% MWCNT und 2 wt% Natriumdodecylsulfat (SDS) wurden in Wasser gelöst, 16 Stunden lang in einem Ultraschallbad behandelt und dann 30 Minuten lang in einer Zentrifuge finalisiert. Die MWCNT-Lösung wurde dann durch Vakuumfiltration und Transitions-Methode in einen anodischen Aluminiumoxidfilter eingebracht. Nach der Filtration wurde der Film mit deionisiertem Wasser gewaschen, um das SDS zu entfernen. Ein abschließendes Spin-Coating schloss den Ultraschalltransformator ab. Die so auf PMMA oder PET hergestellten Filme erzeugten einen Schalldruck von 6,35 MPa und 5,4 MPa in einem Abstand von 10 mm und einer Bandbreite von jeweils 10 MHz. Zusätzlich wurde in

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

dieser Publikation eine Linse hergestellt, die einen Schalldruck von 35 MPa bei einer Bandbreite von 10 MHz in einem Abstand von 14 mm erzeugte.

Moon et al. [2017] verwendeten einen Ansatz, bei dem 0,1 wt% MWCNT in 2 wt% Sodium-Dodecyl zu einer wässrigen Lösung aufgelöst wurde. Anschließend wurde ein anodischer Aluminiumoxidfilter mit den gelösten MWCNT nach der Vakuumfiltrationsmethode verwendet. Der anodische Aluminiumoxidfilter wurde zum Aufbau der Schichten auf eine separate PMMA-Oberfläche montiert. Ein abschließendes Spin-Coating mit PDMS auf der so erzeugten Schicht vervollständigte den Prozess. Bei einer Schichtdicke von 5,2 μm und einem Messabstand von 10 mm wurde ein Schalldruck von 5,3 MPa erreicht. Dieser Puls hatte eine Bandbreite von 15 MHz.

Die gerade beschriebenen Methoden vergleichend, fällt auf, dass alle diese Ergebnisse große Unterschiede, sowohl in ihrer Herstellung als auch in der Durchführung der Beschichtung, aufweisen. Zwei wichtige Parameter unterscheiden und vereinen diese Prozesse. Zum einen eine hohe Herstellzeit der kovalenten bzw. nicht-kovalenten chemischen Behandlungen der MWCNT, zum anderen der Einsatz von sehr giftigen Chemikalien und/oder die Herstellung mittels aufwändiger Prozesse bzw. Gerätschaften, um diese Schichten herzustellen. In dieser Arbeit wird vergleichend zu den gerade beschriebenen Prozessen eine effizientere Möglichkeit vorgestellt Lösungen herzustellen, welche eine Vielzahl von Anforderungen verschiedener Herstellprozesse von dünnen Schichten erfüllen. Zum einen können die Lösungen als Tinten mittels Sprühbeschichtung aufgesprüht werden (engl. „*spray-coating*“ mittels Airbrush-Pistole über den Venturi-Effekt) oder mit einem Beschichtungsverfahren durch Betropfen des Substrats (engl. „*drop-casting*“) und zum anderen durch Beschichtung von Substraten mittels Tintenstrahl bedrucken (engl. „*inkjet-printing*“). Zusätzlich soll vergleichend mit den schon existierenden Herstellungsmethoden der verschiedenen CNT-PDMS-Lösungen eine verbesserte und alternative Methode zur Synthese von hochkonzentrierten MWCNT-PDMS-Kompositen hinsichtlich ihrer Toxizität und Bioverträglichkeit entwickelt werden.

3.2.2 Polydimethylsiloxan (PDMS)

Polydimethylsiloxan (PDMS) ist eins der weitverbreitetsten Polymere, welches in vielfacher Weise eingesetzt wird. Die Struktur wird in Abbildung 22 gezeigt. Das Polymer besitzt eine lange, sich immer wieder wiederholende Kette aus Monomeren, welche aus Silizium-Atomen (Si) gebunden an einen Sauerstoff Atom (O) bestehen, was Siliziumoxid ergibt. Diese Grundstruktur wird von gebundenen Methylgruppen (CH_3) wiederholend aneinandergereiht.

3. Analyse des Stands der Technik und das Eingrenzen potenziell geeigneter Lösungen

und Stabilität der Tinte, war aber in der Anwendung eingeschränkt, da sie ein Drucken auf präpariertem PDMS erforderte. Sturges et al. [219] stellten in ihrer Arbeit die Herstellung von zwei Tinten auf Basis von Octylacetat vor. Die erste Komponente enthielt das Polymer, während die zweite Komponente den Härter und Katalysator beinhaltete. Die Tinten wurden nacheinander gedruckt, um die Vernetzung zu starten. Mit diesem Verfahren konnten 3D-Strukturen gedruckt werden. Ein sehr ähnlicher Ansatz zur Herstellung von PDMS-Tinten mit Octylacetat wurde von Mikkonen et al. gewählt [86]. Die auf dieser Basis hergestellte Tinte hatte eine Stabilität von bis zu zwei Tagen und es konnte ein Sensor hergestellt werden. Diese Art von Tinte bot eine deutliche Verbesserung der Stabilität und Druckbarkeit im Vergleich zu früheren Methoden [220]. Peng et al. [221] verwendeten ein anderes Lösungsmittel, um PDMS in eine Tinte zu überführen. Mit der Tinte, die auf n-Butylacetat basierte, wurden elastische Strukturen in Form von Mikrolinsen hergestellt. Die Tinte war stabil und es gab keine Zeitangabe, wie lange die Tinte druckbar war. Basierend auf dem aktuellen Stand dieser Möglichkeiten, gibt es einen dringenden Bedarf für langzeitstabile PDMS-Tinten, die im Bereich der beschriebenen Methoden eingesetzt werden können. Ein neuer Ansatz PDMS, mit einem kommerziellen Drucker zu drucken, ermöglicht die einfache Herstellung von z.B. CNT/PDMS-basierten Sensoren und Aktoren. Aufgrund der Biokompatibilität von PDMS und des einfach zu kontrollierenden Herstellungsprozesses kann diese Art von Sensoren und Aktoren sehr gut in der Lab-on-chip-Technologie, Mikro-Nanotechnologie und Photoakustik eingesetzt werden.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

4.1 Materialien

Die von Sigma Aldrich (724769-100G) bereitgestellten MWCNT wurden durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) unter Verwendung von Kobalt und Molybdän als Katalysatoren (CoMoCAT) hergestellt. Die Außendurchmesser der MWCNT betragen 6 – 9 nm, die Länge 5 µm und sie bestehen zu mindestens 95% aus Kohlenstoff. Polyoxyethylenoctylphenylether (Triton-X-100) ist ein p-tert-Octylphenol-Derivat mit einer Polyethylenglykol-Seitenkette aus 9 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten. Es ist ein nicht-ionisches Tensid aus der Gruppe der Octylphenoethoxylate. Sylgard 184 von DOW CORNING (besteht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und Vernetzer). Octamethyltrisiloxan (Poly(dimethylsiloxan)), 469319) wurde von Sigma Aldrich bereitgestellt, genauso wie der Isopropylalkohol (W292907). Alle Chemikalien wurden wie geliefert verwendet und es wurden keine weiteren Änderungen vorgenommen. Alle anderen Chemikalien wurden in kleinen Mengen für Versuche verwendet und keine Hersteller identifiziert.

4.2 Experimentelle Untersuchung von geeigneten Lösungsmitteln für MWCNT

In diesem Kapitel wird die Untersuchung eines geeigneten Lösungsmittels basierend auf den Erkenntnissen, die im Kapitel 3.1.2 beschrieben sind, durchgeführt. Darauf aufbauend, wird die Chemikalie Triton-X-100 als Oberflächenmodifikator bzw. Mediator in einer stark verdünnten Form genutzt. Ebenso wird eine Untersuchung von Isopropanol durchgeführt.

Die Anforderungen an das Lösungsmittel sind, dass es in der Lage ist, eine hohe Konzentration von CNT in Suspension zu bringen, dabei keine bis geringe toxische Eigenschaften aufzuweisen und beim Verdampfen für Mensch und Maschine keine bzw. geringste Mengen schädlichen Stoffe in die Umwelt abzugeben. Gleichzeitig soll das Lösungsmittel eine geringe Viskosität aufzeigen, was für Verarbeitungsschritte, wie die Sprühbeschichtung (engl. „*spray coating*“), Tropfenguss (engl. „*drop casting*“) und Tintenstrahldrucken (engl. „*inkjet printing*“), relevant ist.

4.2.1 Isopropanol

Isopropanol (oder auch 2-Propanol, IPA – Isopropanol Alkohol) ist ein häufig eingesetztes Reinigungsmittel, welches unter Umständen für eine Suspension mit CNT genutzt werden kann. Für die Untersuchung der Löslichkeiten wurden dazu 6,0 mg der CNT in 50,2 g Isopropanol gegeben und in einem Wasserbad gekühlt. Eine Kühlung ist notwendig, da Isopropanol einen Siedepunkt von ca. 80°C aufweist und leicht verdampft. Durch die Homogenisierung entstand Hitze, die den Prozess signifikant erschwerte, da es durch die hohen Temperaturen zu einer starken Verdunstung von Isopropanol und zu Rekonglomeration kam, wie in Abbildung 23

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

dargestellt. Die CNT lösten sich anfangs gut, setzten sich aber mit der Zeit ab. Allerdings konnte die Tinte durch Kühlung bei einer Temperatur von unter 0 °C stabil gehalten werden. Der Grund dieses Effektes ist die Molekularkinetik und wird in der Literatur genauer beschrieben [71].

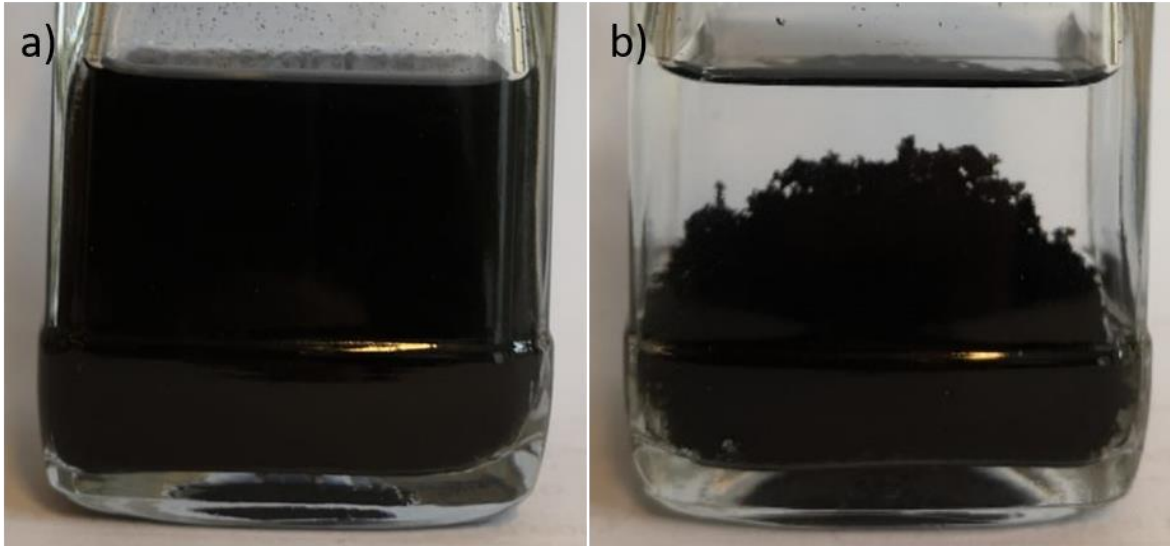


Abbildung 23: a) 6,0 mg CNT in 50,2 g IPA wurden für 30 Minuten in einem Eisbad homogenisiert. Nach wenigen Minuten begann der Zerfallsprozess, welcher nach 24 Stunden komplett war, wie b) zeigt.

Isopropanol als Lösungsmittel für die Herstellung von CNT-Suspensionen ist gefragt, da Isopropanol keine toxischen sowie anderweitig gefährdende Eigenschaften aufweist. Die Langzeitstabilität dieser Suspensionen ist nicht gegeben. Eine Kühlung bei -17°C [71] wäre notwendig für eine Anwendung als Tinte. Aus diesem Grund eignet sich Isopropanol nicht als Lösungsmittel für CNT im Bereich Sprühbeschichtungen und Tintenstrahldrucken.

4.2.2 Triton-X-100 in Wasser

Triton X-100 eignet sich besonders gut zum Dispergieren von CNT [91, 129, 130, 222, 223], da es sowohl π -Stacking als auch Wasserstoffbrückenbindungen mit den CNT eingeht [91] [129]. Daher ist es ein hervorragender Mediator zwischen CNT und PDMS, was eine chemisch relativ ungiftige, wasserlösliche Lösung ergibt. Für die Ermittlung der höchsten Konzentration von CNT in einer 0,1% Triton-X-100-Wassersuspension wurden verschiedene Proben vorbereitet. Dabei variierte der Anteil an CNT, wobei der Anteil an Wasser und Stammlösung konstant gehalten wurde (siehe Tabelle 7):

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Tabelle 7: Versuchsparmeter bei der Ermittlung der maximalen Aufnahmefähigkeit von CNT in einer 0,1% Triton-X-100-Wasser Lösung. Eine Variation der Konzentration in einem sonst konstanten Medium ergibt die Grenze der Suspensionsmöglichkeit.

| Probe | CNT- Anteil [mg] | 1% Triton-X-100 Stammlösung [ml] | Wasseranteil [ml] |
|-------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1 | 6,4 | 5 | 45 |
| 2 | 73,9 | 5 | 45 |
| 3 | 99,0 | 5 | 45 |
| 4 | 124,7 | 5 | 45 |
| 5 | 157,1 | 5 | 45 |

Die verschiedenen CNT-Konzentrationen wurden mit einer Triton X-100 Lösung vermischt. Zuerst wurde eine 1% Stammlösung von Triton X-100 in destilliertem Wasser erstellt, danach die CNT-Mengen abgewogen (6,4 mg; 99,0 mg; 157,1 mg; 73,9 mg) und jeweils 45 g destilliertes Wasser und 5 ml Triton Stammlösung dazugegeben, sodass eine ca. 0,1% Triton Lösung entstand. Alle Proben wurden 30 min bei 65% Leistung (ca. 130 Watt) homogenisiert. Bei der 157,1 mg Konzentration gab es einige CNT-Rückstände an den Seiten des Glases. Die 99,0 mg CNT-Konzentration war die höchste Konzentration, bei der sich die CNT rückstandslos lösten. Auch nach mehreren Wochen und Monaten blieben die Lösungen stabil [10]. Abbildung 24 zeigt die Zustände vor und nach dem Dispergieren.

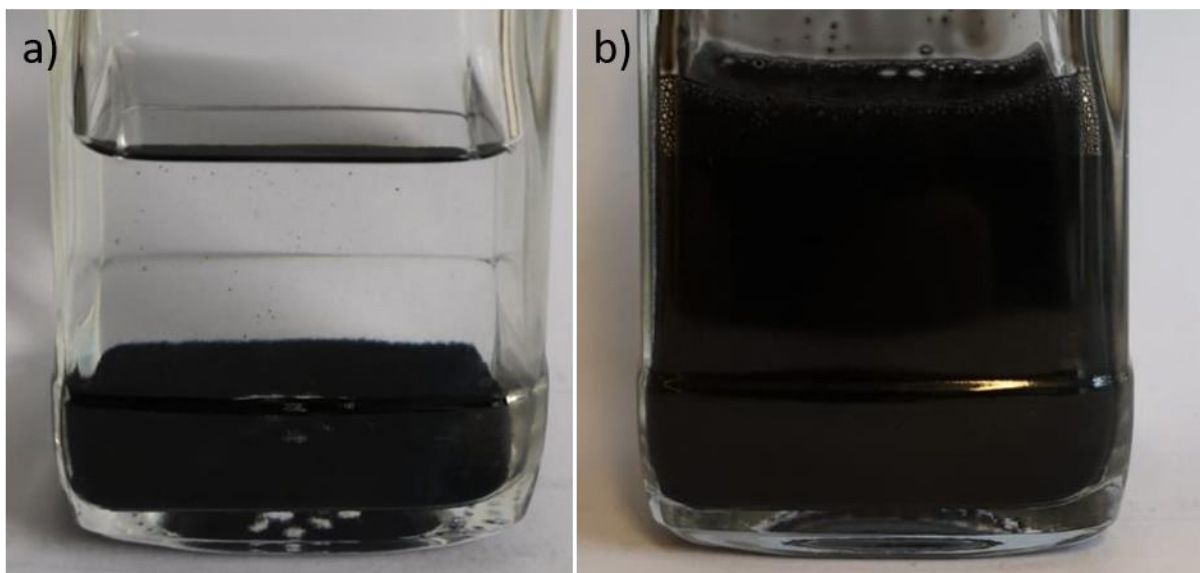


Abbildung 24: a) 99 mg CNT wurden in 45 ml destilliertem Wasser mit 5 ml 1% Triton-X-100 Stammlösung versetzt und mit 130 W für 30 Minuten mit einem Homogenisator dispergiert. b) zeigt den dispergierten Zustand nach dem Homogenisieren. Die CNT bleiben in Suspension.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Während Probe 2 und 3 noch keine Anzeichen einer Reagglomeration zeigten, wurde bei Probe 4 deutlich, dass Rückstände an den Rändern der Gläser zurückblieben. Zudem setzten sich nach einigen Tagen am Boden des Probegläschens Rückstände ab, welche mittels Pipette untersucht werden konnten. Mehrere gröbere Strukturen bildeten sich. Daraus ergab sich, dass alle weiteren Versuche jeweils mit 100 mg CNT bei einer 0,1% Triton-X-100-Wasser Lösung von 50 ml durchgeführt wurden.

4.3 Methoden zur Ermittlung eines Lösungsmittels für PDMS

4.3.1 Triton-X-100

Durch die Methylgruppen eignet sich Triton-X-100 auch für das Lösen von PDMS. Zur Beurteilung der Wasserlöslichkeit von PDMS wurden 4 g PDMS in 50 ml einer 0,1% Triton-X-100-Lösung gemischt und in einer Ultraschallbehandlung für 30 min bei 100 W bei 20 kHz homogenisiert. Anzumerken ist, dass nur der PDMS-Anteil von Sylgard 184 ohne Härter verwendet wurde. Abbildung 25 zeigt die PDMS-Dispersion in Wasser vor und nach der Behandlung.

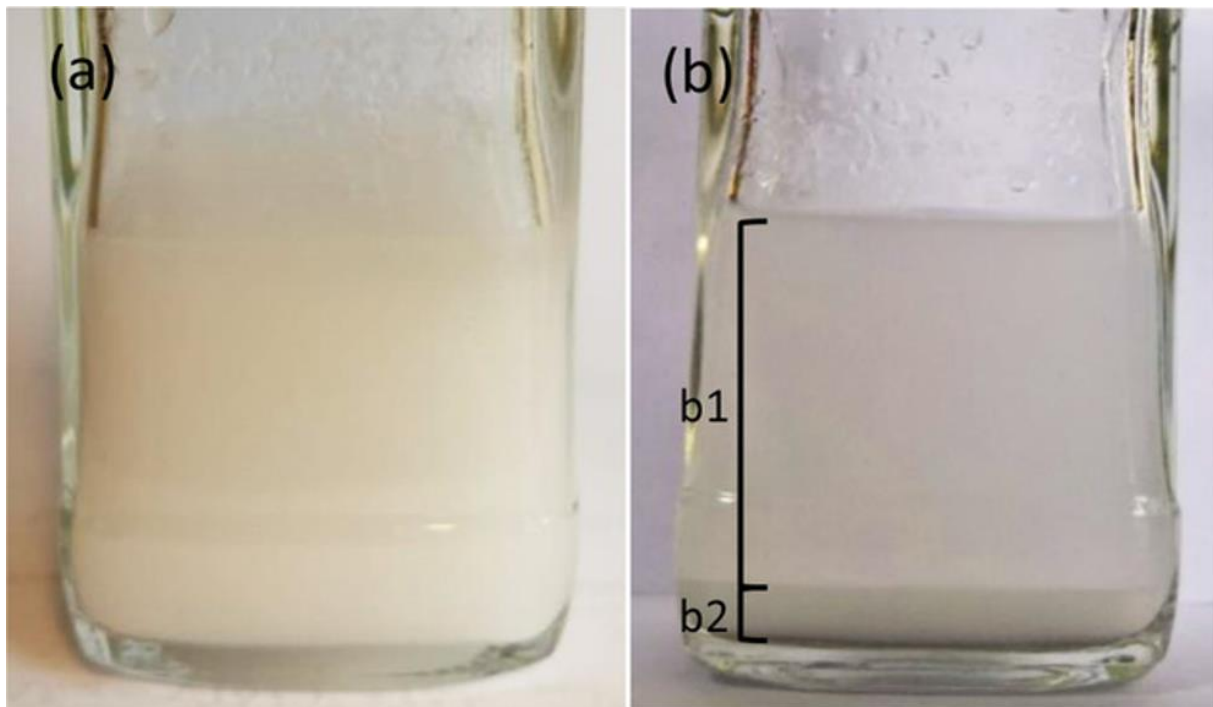


Abbildung 25: PDMS-Triton-X-100-Wasser-Lösung direkt nach dem Homogenisieren a) und nach mehreren Monaten b). In b) lagert sich überschüssiges PDMS ab b2) und es bleibt eine stabile b1) PDMS-Wasser-Lösung ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Nach der Behandlung wurde die Lösung bei Raumtemperatur belassen, bis keine weitere Sedimentation mehr stattfand. In diesem Fall wurde die Lösung für mehrere Monate im Labor bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Löslichkeit von PDMS in einer wässrigen 0,1% Triton-X-100-Lösung wurde durch eine gravimetrische Analyse bestimmt. Der gelöste Anteil von PDMS in der Lösung wurde durch Pipettieren von 5 ml in eine Verdunstungsschale und eine anschließende Behandlung im Trockenschrank bei 100°C gemessen, wo das Wasser verdunstete. Dieser Vorgang wurde nach einer Woche wiederholt, um zu überprüfen, dass sich kein weiteres PDMS als Sediment durch Bewegung der Lösung abgesetzt hat. Die folgenden Kontrollmessungen zeigten die gleichen Ergebnisse. $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ PDMS kann in einer 0,1% Triton-X-100-Lösung aus reinem deionisiertem Wasser gelöst werden.

4.3.2 Kurzkettige PDMS-Polymer-Tinte

Auf Basis eines sehr kurzkettigen Polydimethylsiloxan-Polymers, das die Viskosität von 1 mPa·s (cP) (wie Wasser) aufweist, wurde die Polymertinte entwickelt. Gleiche und kurzkettige PDMS-Ketten lösten sich sehr gut und eigneten sich als Lösungsmittel [224]. Für die Ermittlung der Löslichkeit von langkettigen PDMS in kurzkettigen PDMS wurden 20 ml des kurzkettigen Polymers in ein 50 ml Glasfläschchen gefüllt. Dann wurden 2 g Sylgard 184 PDMS und 9 mg (12 Tropfen) des Vernetzers zugegeben. Die Komponenten wurden ca. eine Minute lang gründlich von Hand geschüttelt. Die beiden Tinten waren getrennt stabil, zeigten keine Sedimentation und ließen sich pipettieren und drucken. Eine Polymerisation findet nur statt, wenn beide Tinten in Kontakt kommen oder bei falscher Lagerung. Die Polymer-Tinte wurde bei ca. 0°C in einem Kühlschrank gelagert. Bei Raumtemperaturen von 20-25°C ist diese Tinte in ca. einem Monat ausgehärtet. Bei Lagerung im Kühlschrank bei 0°C hatte die Tinte eine Haltbarkeit von bis zu 6 Monaten und konnte zum Drucken verwendet werden. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen 1 mm lange Linien auf Glas gedruckt. Die Druckparameter änderten sich nicht. Zudem konnte per Kipptest festgestellt werden, ob sich die Viskosität veränderte.

Um die erfolgreiche Infiltration und Integration der PDMS-CA-Tinte in das CNT-PDMS-Netzwerk zu testen, wurde ein Peeling-Test durchgeführt. Dazu wurde die CNT-PDMS-Tinte großflächig auf eine Glasplatte aufgetragen und auf einer Heizplatte getrocknet. Anschließend wurde ein kleiner Bereich der getrockneten CNT-PDMS-Schicht mit der PDMS-CA-Tinte mittels Tropfenverfahren beschichtet und bei 150°C für 10 Minuten auf der Heizplatte ausgehärtet. Die ausgehärtete Struktur wurde dann auf einer Seite mit einem Skalpell leicht von der Glasplatte abgelöst und der Rest abgeschält (Abbildung 26). Die Unterseite der Struktur wurde ausgehärtet und beim Berühren der Rückseite blieben keine Rückstände auf dem Glas oder am Handschuh zurück. Die Struktur war vollständig ausgehärtet und zeigte die erfolgreiche Integration und Infiltration der PDMS-CA-Tinte in das CNT-PDMS-Netzwerk.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

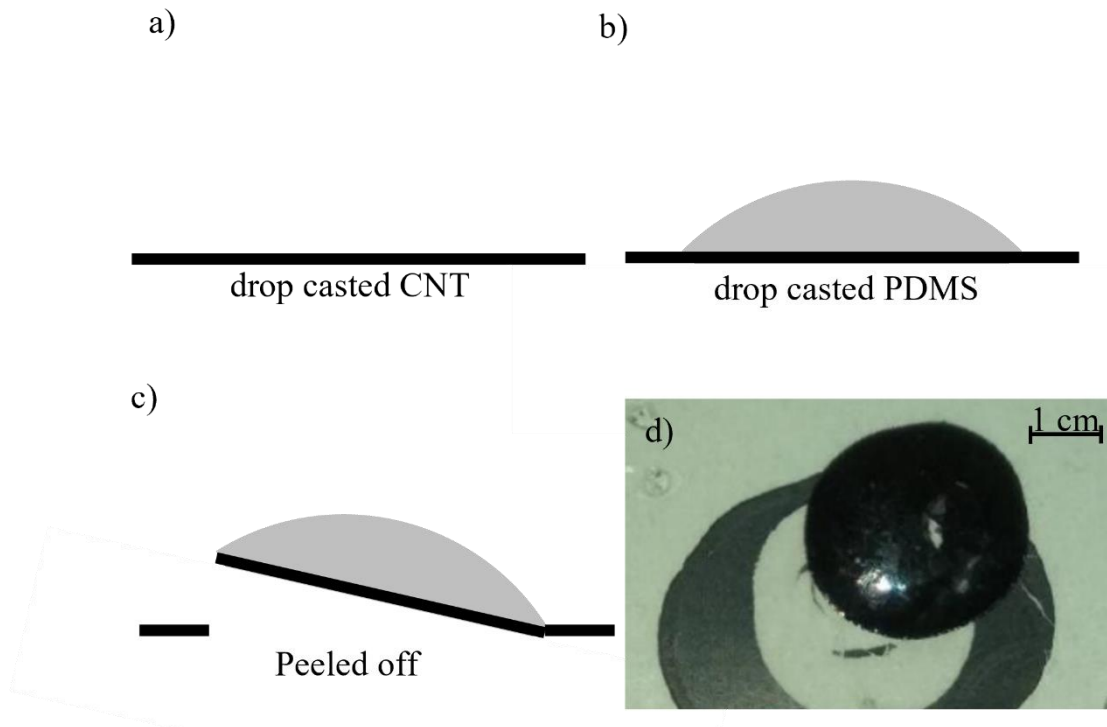


Abbildung 26: a) Die CNT-Schicht wurde durch einen Tropfenguss auf einer Glasplatte hergestellt. b) Anschließend wurde eine kleinere Fläche mit der PDMS-CA-Tinte mit einer Pipette beschichtet. c) Mit einem Skalpell wurde die MWCNT-PDMS-Struktur dann auf einer Seite leicht gelockert und mit einem Finger abgezogen. Weder auf dem Glas noch auf dem Skalpell oder der behandschuhten Hand befanden sich Rückstände von CNT. Ergebnis des Peelings in d). Kleine Strukturen waren vollständig infiltriert und konnten als elastische Struktur genutzt werden.

Diese Tinte eignet sich besonders gut für den Einsatz im Bereich des Tintenstrahldrucks, da durch die lange Standzeit keine Druckerdüsen verstopfen oder Änderungen in der Viskosität auftreten. Dadurch bleiben die Druckparameter stets konstant, was den Prozessschritt des Tintenstrahldrucks erheblich vereinfacht.

4.4 CNT und PDMS-Tinte

Für eine Aufbringung und Reduktion des Infiltrationsverhaltens von PDMS in CNT wird in diesem Schritt eine kombinierte Tinte hergestellt, welche für den Einsatz im Bereich Sprühbeschichtung, Tropfenbeschichtung und Tintenstrahldruck optimiert ist. Für die Herstellung einer CNT-PDMS-Lösung wurde eine 100 ml Glasflasche mit 45 ml reinem destilliertem Wasser, 100 mg MWCNT und 200 mg PDMS gefüllt. Der Mischung wurden 5 ml einer vorbereiteten 1% Triton-X-100-Stammlösung auf Basis von destilliertem Wasser zugegeben. Die ungelösten Komponenten wurden 30 Minuten lang mit einem Ultraschall-Homogenisator bei 130 W homogenisiert. Die hochhomogenisierte MWCNT-PDMS-Lösung war anschließend sehr stabil

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

für die Anwendung. Es sind auch nach längerer Zeit (mehrere Monate bis zu einem Jahr) keine Sedimentationseffekte von MWCNT oder PDMS feststellbar. Diese Tinte ist das optimierte Resultat und wird in dieser Form in allen weiteren Untersuchungen und Anwendungen eingesetzt [10].

4.5 Beschichtungsmethoden

Das nachfolgende Kapitel befasst sich zunächst mit den verschiedenen Methoden zur Beschichtung von Oberflächen. Das Hauptaugenmerk liegt wiederum bei der Umsetzung mit Carbon Nanotubes und Polydimethylsiloxan. Anschließend werden die in dieser Arbeit angewandten und eingesetzten Methoden und Experimente beschrieben. Da die Beschichtungstechnik ein sehr facettenreiches Thema ist, werden hier nur einige Beschichtungsmethoden erläutert, die in diesem Bereich eingesetzt werden. Eine oft verwendete Beschichtungsmethode in diesem Forschungsbereich ist die Rotationsbeschichtung (engl. „*spin coating*“ oder „*spin-on*“). Bei dieser Methode wird auf eine flache Oberfläche (z.B. Glasplatte) eine ausreichende Menge an Material gegeben, das sich durch schnelles Drehen der Glasplatte anschließend sehr gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Überschüssiges Material wird durch die Drehung automatisch von der Oberfläche entfernt. Typischerweise wird diese Methode in der Halbleitertechnologie zum Beschichten von Wafern eingesetzt. Diese Methode eignet sich gut für das Auftragen von Lacken und Polymeren. Für das Auftragen von homogenen hochdispersen Nanopartikel-Polymer-schichten, welche in einer wässrigen Lösung vorliegen, eignet sich das Verfahren weniger, da die Konzentration der Nanopartikel in der Lösung oftmals nicht hoch genug ist und deshalb eine mehrfache Anwendung dieses Prozesses nötig wäre. Die erzielte Schichtdicke und Homogenität hängen von verschiedenen Faktoren ab, wie Drehzahl des Trägers, Viskosität der Lösung, die zur Beschichtung eingesetzt wird und der Geschwindigkeit, mit welcher der Träger gedreht wird. Diese Technik eignet sich besonders gut für Beschichtungsverfahren von CNT und anschließender Beschichtung von PDMS. Im ersten Schritt werden die CNT homogen auf einen Träger, wie eine Glasplatte, eine Linse, etc. gebracht. Im zweiten Schritt wird diese homogene CNT-Schicht mit einer PDMS-Schicht mittels Spin Coating versehen. Das PDMS liegt dabei in reiner, unverdünnter Form oder in einer mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnter Form vor. Eine typische Methode für diese Art der Beschichtung ist das Beschichten eines Objekts mit CNT mittels CVD oder Filtration und anschließender Beschichtung mit PDMS durch das Spin Coating [175, 225, 226]. Die in dieser Arbeit verwendete Tinte bzw. Suspension eignet sich nicht für das Spin-Coating-Verfahren, da eine einmalige Anwendung eine sehr transparente Schicht erzeugt. Eine Wiederholung des Vorgangs ist unumgänglich, was durch den erhöhten Zeitaufwand andere Methoden attraktiver macht.

Eine weitere häufig eingesetzte Methode ist die Messerrakel-Beschichtungstechnik (auch engl. „*knife coating*“ oder „*doctor blading*“) oder auch das Beschichten mittels Klängenbeschichtung (engl. „*blade coating*“). Typischerweise wird das Rakeln oder das Klängenbeschichten in der Siebdrucktechnik verwendet. Dabei werden höherviskose (honigartige) bis zu pastösen Materialien auf eine Oberfläche gegeben und diese anschließend mit einer Klinge, einem Rakel

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

oder einer anderen Kante ausgestrichen. Mit einer Schablone können bestimmte Strukturen auf eine Oberfläche gegeben werden. Für die Herstellung von photoakustischen Generatoren werden typischerweise ganze Oberflächen ohne Strukturen beschichtet. Wie auch das Spin Coating, setzt dieses Verfahren voraus, dass genügend CNT in der Lösung vorhanden sind, damit beim Ausstreichen eine homogene und deckende Schicht entsteht. Die Folge davon ist, dass das auszustreichende Material eine sehr hohe Viskosität besitzt. Typischerweise wird der Rand der zu beschichtenden Oberfläche rundherum mit Klebeband abgeklebt, um eine definierte Höhe an den Rändern zu generieren, welche als Limitation für den Ausstreichprozess dient. Diese Methode eignet sich wiederum sehr gut für größere Flächen (Schichten von mehreren mm²), um so dünne, homogene Membrane [163] oder dünne Beschichtungen auf Oberflächen [227] für die Photoakustik nutzbar zu machen. Um eine hohe Konzentration von CNT in dem Beschichtungsmaterial zu erlangen, sind weitreichende Funktionalisierungen der CNT nötig, da eine solch hohe Konzentration mit üblichen Lösungsmitteln nicht zu erreichen ist. Eine weitere, in der Literatur beschriebene, Methode ist die Funktionalisierung von Carbon Nanotubes mittels 1-Buttersäure, welche mit Oleylamin -Liganden derivatisiert wurde. Eine anschließende Gelierung der Lösung führt zu einem hochviskosen, streichbaren Material mit ausgezeichneten Eigenschaften für diese Art der Verarbeitung. Der genaue Prozess der Herstellung ist in der Literatur beschrieben [51].

Die zwei gerade beschriebenen Methoden benötigen eine hohe CNT-Konzentration, um eine effektive und deckende Beschichtung einer Oberfläche zu erzielen. Eine weitere Methode, mit der mit sehr niedrigen Konzentrationen in der Suspension deckende und homogene Beschichtungen erreicht werden können, ist die Vakuum-Filtration und anschließender Übertrag auf ein Trägermaterial, wie Glas oder Kunststoff. Bei der Vakuum-Filtrationsmethode wird meist auf den Einsatz von giftigen und schädlichen Chemikalien verzichtet und die mangelnde Löslichkeit mit einem großen Volumen an Suspension ausgeglichen. Dabei werden sehr geringe Konzentrationen an Chemikalien, wie z.B. Natriumlaurylsulfat (Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)), eingesetzt [183]. Die Carbon Nanotubes werden in einer sehr geringen Konzentration meist in einer wässrigen Lösung mit Ultraschall dispergiert und anschließend in eine sog. Nutsche (oder auch Büchner Trichter engl. „*Büchner funnel*“), welche mit einem Filter ausgestattet ist, filtriert. Der Filter ist verantwortlich dafür, wie viel und in welcher Art die Nanopartikel gefiltert werden. Durch das Anlegen eines Vakuums im darunterliegenden Behälter wird die gering konzentrierte CNT-Suspension langsam durch den Filter gezogen, in dem sich homogen die Nanopartikel von der Suspension anlagern. Anschließend kann die homogene CNT-Schicht entnommen und weiterverarbeitet oder auf ein geeignetes Substrat übertragen werden. Oftmals wird der Prozess mittels Spin Coating oder Blade Coating von Polymeren abgeschlossen. Dieser Prozess eignet sich besonders gut für Anwendungen, bei welchen auf giftige Chemikalien verzichtet werden muss. Allerdings ist die Anwendung stark an den Prozess gebunden. Der Einsatz als photoakustischer Generator ist mit dieser Methode möglich. Ein detaillierter Herstellprozess sowie dessen Anwendung ist in der Literatur beschrieben [175, 184].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

4.5.1 Die Tauchbeschichtung

Die Tauchbeschichtung (engl. „*dip coating*“) ist die einfachste und neben der CVD-Methode für Flächen die meistverbreitete Methode für die Beschichtung von Fasern, die für die Anwendung als photoakustischer Generator eingesetzt wird. Dabei wird eine am distalen Ende geschliffene Faser in eine viskose Flüssigkeit getaucht, die sich an der Oberfläche ablagert und eine domartige Struktur bildet. In dieser Arbeit wurde Dip Coating vor allem dann angewendet, wenn die Viskosität der Flüssigkeit hoch war (hoch bedeutet hier nahe an der ursprünglichen Viskosität von PDMS – sirup- bis honigartig – $\sim 2\text{-}5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Typisch ist das bei Dispersionen von Nanopartikeln in Polymeren unter der Nutzung von organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran, Xylol, Toluol, etc. Die Tauchbeschichtung eignet sich gut für die Beschichtung von mehreren Fasern mit gleichen Parametern. Nach Vorbereitung der Lösung verläuft der Prozess immer nach den gleichen Schritten. Zuerst wird das zu beschichtende Objekt in die Lösung eingetaucht und eine kurze Zeit dort belassen. Anschließend wird das Objekt mehr oder weniger schnell aus der Lösung gezogen. Hier ereignet sich das eigentliche Beschichten. Abhängig von der Geschwindigkeit des Herausziehens lagert sich mehr oder weniger Material ab, was die Schichtdicke beeinflusst. Auf diesen Prozessschritt folgt das Abtropfen und Aushärten. Dabei verbleibt das Objekt, nach dem Eintauchen, an der Luft und verliert sowohl überschüssiges Material als auch das Lösungsmittel, welches an der Luft verdampft. Die Möglichkeit des Einsatzes von Tauchbeschichtungen hängt auch von dem zu beschichtenden Objekt ab. Polymerbeschichtungen von Glas mit z.B. PDMS sind gut durchführbar, da PDMS und Glas hydrophobe Eigenschaften besitzen. Eine Tauchbeschichtung in wässrigen Lösungen hätte keinen großen Erfolg, da sich kaum Material an der Oberfläche ansammeln würde. Eine vorausgegangene Hydroxylierung kann diesen Prozess verbessern. Allerdings weisen wässrige Lösungen (Kapitel 3.1.2) weniger Konzentration auf als organische Lösungsmittel. Die durch die Tauchbeschichtung resultierende Schichtdicke lässt sich durch die Viskosität des Tauchbades bzw. durch den Durchmesser des Objekts (hier Fasern) steuern. Eine niedrigere Viskosität wie auch eine dünnere Faser führen jeweils zu dünneren Schichten. Eine reine PDMS-Tauchbeschichtung erreicht Schichtdicken von 20%-25% der Dicke der Faser, während mit Tetrahydrofuran, Xylol, Toluol, etc. verdünnte PDMS-Lösungen bis zu 10% der Schichtdicke erreichen [228] (siehe Abbildung 27). Damit eignet sich diese Art der Beschichtung vor allem im Bereich von Sol-Gel-Beschichtungsprozessen [51]. Der Sol-Gel-Prozess beschreibt dabei das Verfahren zur Erzeugung von z.B. Nanopartikel-Polymerverbindungen (mit CNT) aus kolloidalen Dispersionen.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

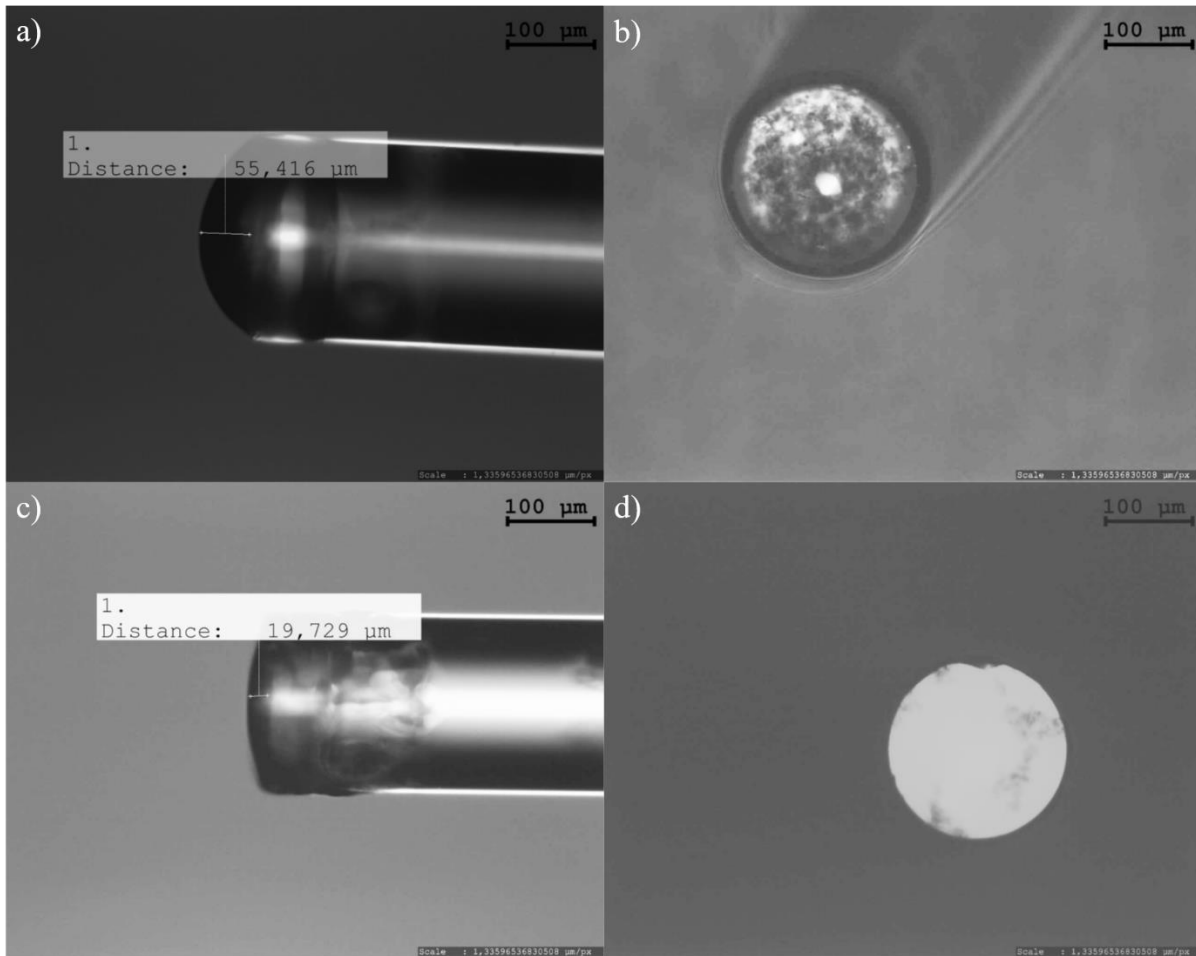


Abbildung 27: Eine 200 µm Multimode-Faser, welche mit einer CNT-PDMS-Schicht durch Tauchbeschichtung erreicht wurde. a) und b) zeigen die Seiten- und Draufsicht einer unverdünnten PDMS-Tauchbeschichtung, die etwa 25% des Faserradius misst, während c) und d) eine verdünnte PDMS-Lösung ist, welche 10% des Faserradius misst. Durch die Reduktion der Dicke reduziert sich auch die Absorption von Licht. Während in b) noch absorbierende Strukturen erkennbar sind, sind diese in d) kaum sichtbar.

4.5.2 Die Sprühbeschichtung

Die Sprühbeschichtung (engl. „*spray coating*“) ist ein typisches Verfahren für das homogene Auftragen verschiedener Materialien. Sie eignet sich vor allem für die Verarbeitung von niederviskosen Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen, was für alle selbstentwickelten und in dieser Arbeit angewandten Tinten zutrifft. Die Sprühbeschichtung wurde wegen der Verwendung von Carbon Nanotubes unter Laborbedingungen unter einer Dunstabzugshaube mit FFP3-Maske, Handschuhen, Laborkittel und Augenschutz durchgeführt. Zur Herstellung der Schichten kann eine Airbrushpistole verwendet werden, die durch den Venturi-Effekt die Tinte in kleinste Tropfen in der Luft zerstäubt. Dadurch können gleichmäßigere und dünnere Schichten als mit den anderen Verfahren hergestellt werden. Die vorbereitete CNT-PDMS-Lösung

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

wurde auf ein Glassubstrat als Ultraschallgenerator für Ultraschallmessungen aufgebracht. Als Substrat diente eine 20x20 mm breite und 130 μm dicke Glasplatte, die zur Beschleunigung des Verdampfungsprozesses auf eine Heizplatte ($\sim 100^\circ\text{C}$) gelegt wurde. Der Sprühabstand betrug ca. 30 cm zum Substrat. Die Sprühzeit betrug je nach Schichtdicke zwischen 5-20 Minuten, wodurch sich Schichtdicken zwischen 0,9 μm und 32,2 μm ergaben. Zur Aushärtung des Komposits wurde im gleichen Verfahren eine PDMS-Härter-Lösung auf Basis einer 0,1% Triton-X-100-Wasserlösung auf die Schicht aufgetragen. Das Verhältnis von PDMS zu Härter betrug ca. 10:1. Die so entstandenen Schichten wurden bei über 100°C für 30 Minuten ausgehärtet. Der Sprühprozess ist robust, einfach und führt zu dünnen homogenen Schichten in kurzer Zeit. Der Prozess der Beschichtung und die Ergebnisse sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 zu sehen.

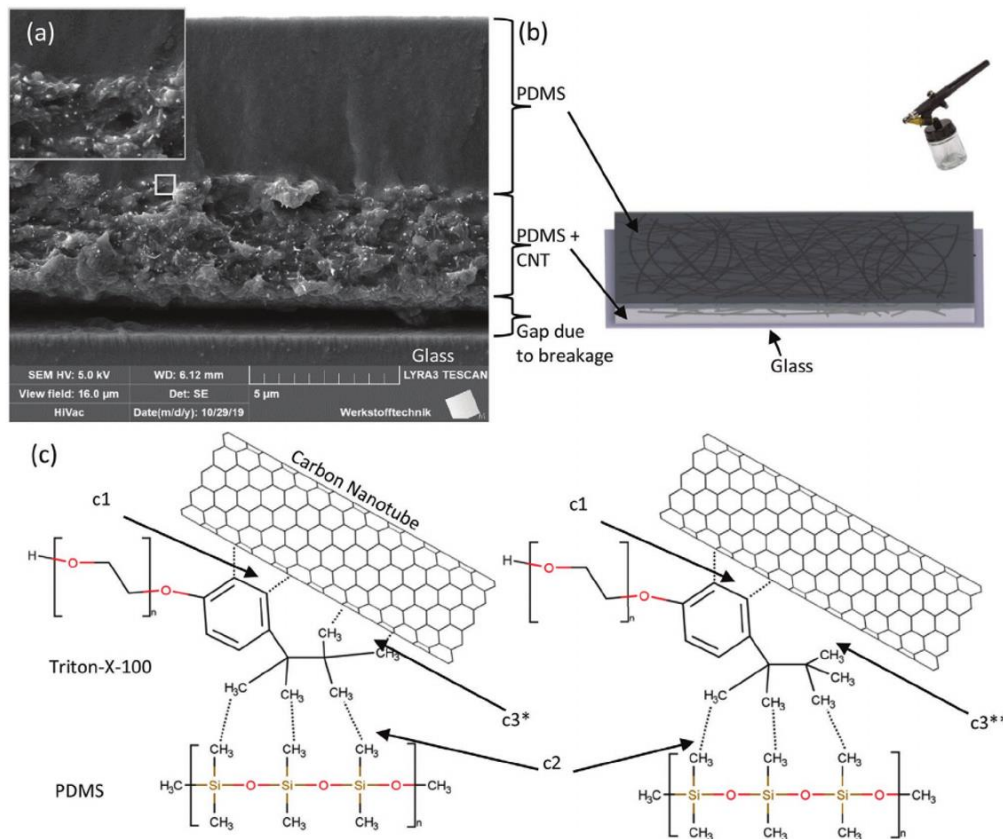


Abbildung 28: Endergebnis eines sprühbeschichteten MWCNT-PDMS-Komposits nach der Aushärtung. b) Schematische Darstellung eines Sprühbeschichtungsprozesses mit einer MWCNT-PDMS-Triton-X-100-Lösung auf Glas. c) Bindung von Triton-X-100 mit PDMS und MWCNT über pi-stacking (c1), Wasserstoffbrücken (c2) und mögliche Adsorption der Methylgruppen an der Oberfläche der CNT (c3*/c3**) [10].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

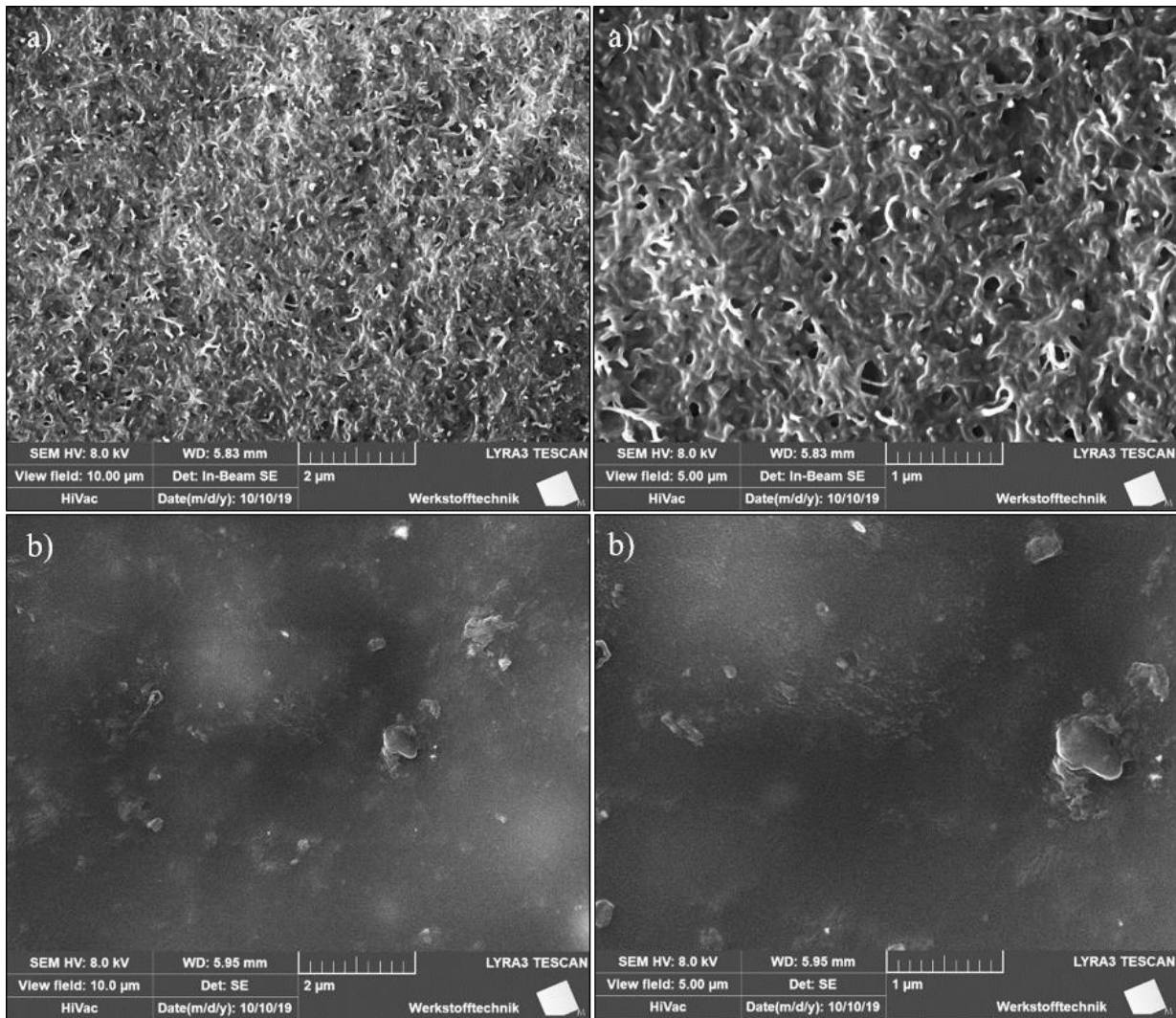


Abbildung 29: a) REM-Aufnahme einer CNT-PDMS-Schicht, in der die MWCNT sehr gut von den PDMS-Polymersträngen umschlossen sind. Ein Vergleich mit Abbildung 14 zeigt, dass alle CNT ohne Konglomerate verarbeitet sind. b) Einschluss einer CNT-PDMS-Schicht, die mit einer abschließenden Schutzschicht versehen ist. Die Verunreinigungen in b) stammen aus dem Herstellungsprozess, der nicht in einem speziellen Reinraum durchgeführt wurde. [10]

Die Eigenschaften des Ultraschallsignals sind sehr stark von der Schichtdicke abhängig. Nach der Theorie sollten die entstandenen Frequenzen umso mehr steigen, je dünner die Schicht wird [229].

Um die Schichtdicken der einzelnen Proben zu messen, werden kleine Kratzer in die Oberfläche geschnitten und diese mithilfe eines Profilometers (Dektak 150 Profiler) vermessen (Abbildung 30). Das Profilometer besitzt eine Diamantnadel, die mit Hilfe eines hochpräzisen Tragarms über die Kratzer bewegt wurde. Die Höhenänderungen der Nadel wurden als elektrische Signale aufgenommen und mit einem Programm an einem Computerbildschirm angezeigt.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

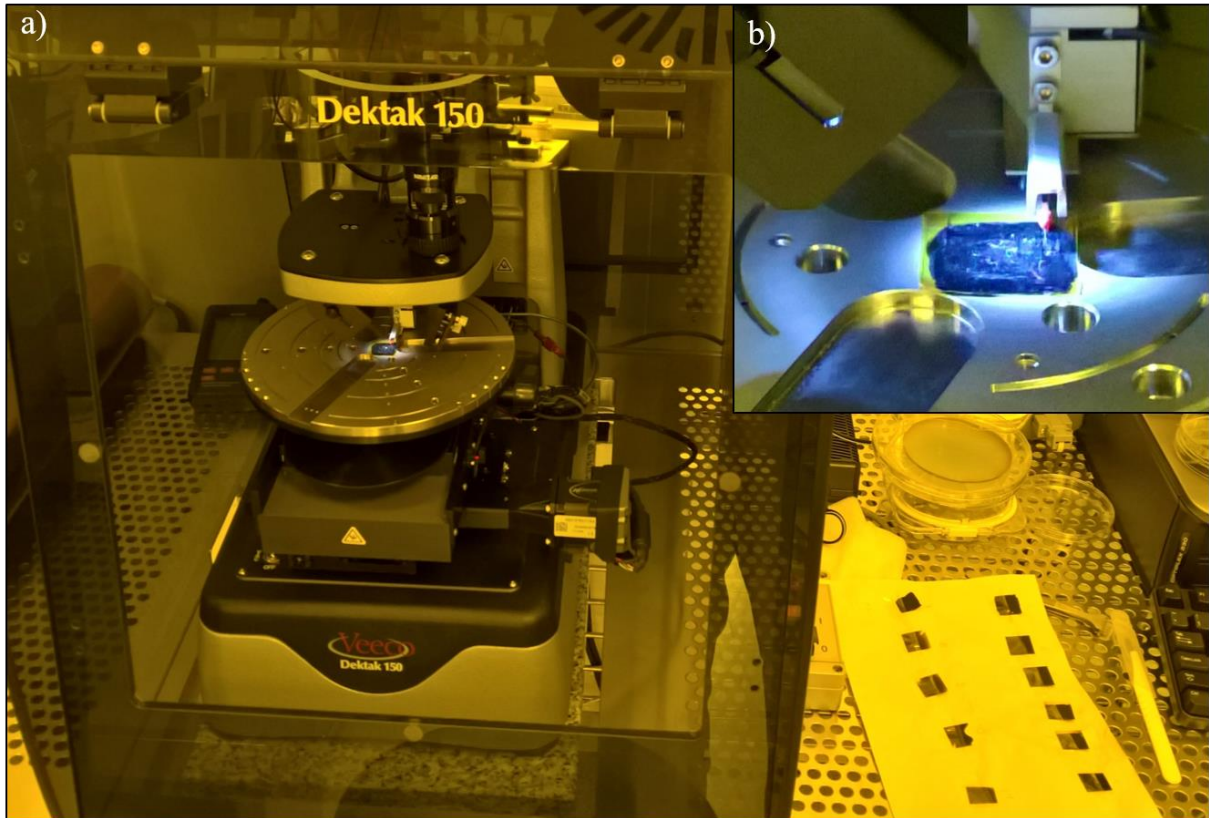


Abbildung 30: Ermittlung der Schichtdicke der mittels Sprühbeschichtung hergestellten Schichten. a) zeigt den Aufbau des Profilometers (Dektak 150 Profiler), b) eine vergrößerte Ansicht der Abtastung, bei welcher die Nadel die Oberfläche abtastet.

4.5.3 Die Tropfenbeschichtung

Die Tropfenbeschichtung (engl. „*drop casting*“) wird für die Beschichtung von kleineren Flächen eingesetzt. Typischerweise sind Flächen von bis zu einem cm^2 mit dieser Methode gut zu beschichten. Die Schichtqualität und die Dicke der Schicht hängen sowohl mit der Beschaffenheit der Flüssigkeit und der Nanopartikel, die in der Flüssigkeit gelöst sind bzw. in Suspension vorliegen, als auch mit den Eigenschaften des Substrates zusammen. Bei hydrophilen Flüssigkeiten bietet ein hydrophobes Substrat das beste Ergebnis, sofern kein Verfließen der Tinte gewünscht ist. Die größte Herausforderung bei der Beschichtung von Substraten mittels Tropfenmethode ist die Vermeidung des Kaffee-Fleck-Effekts (engl. „*coffee stain effect*“). Der in Abbildung 31 gezeigte Vorgang verstärkt durch vermehrte Verdunstung an den Seiten eines Tropfens den Materialtransport an die Ränder und damit eine inhomogene Beschichtung. Durch eine langsame Verdunstung des Lösungsmittels wird ein erhöhter Stofftransport begünstigt, was Schwankungen in der Schichtdicke sowie der Qualität der Schicht hat. Wegen der Beschleunigung des Verdunstungsprozesses durch die Zugabe von thermischer Energie kann dieser Effekt vermindert werden.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

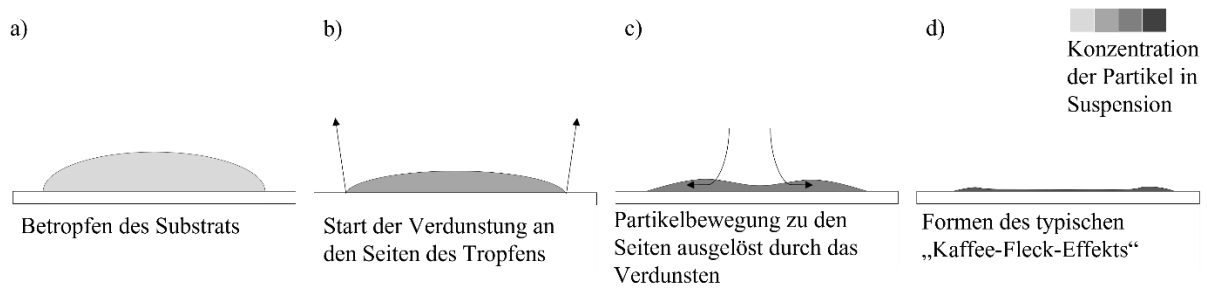


Abbildung 31: Vorgang bei Formen des Kaffee-Fleck-Effekts durch Verdunstung des Lösungsmittels der Suspension. a) Aufbringen der Lösung mit Nanopartikeln. b) stärkere Verdunstung des Lösungsmittels an den Seiten, da weniger Volumen vorhanden ist. c) Materialtransport der Nanopartikel in der Suspension zu den Seiten. d) Formung des typischen Kaffee-Fleck-Effekts.

Mit einer Pipette wurde ein Tropfen in einem in Abbildung 32 gezeigten Aufbau auf das distale Ende einer geschliffenen 1 mm Multimode-Faser aufgebracht. Nach dem Trocknen (ca. 10-20 Sekunden) wird erneut ein Tropfen auf das Ende gesetzt. Die Faser ist in einem Bohrfutter eingespannt, welches auf einer Platte mit vorgesehenem Loch für das Faserende steht. Der gesamte Aufbau wurde von einer Heizplatte mit Wärmeenergie versorgt, um die Faserspitze zu erhitzen (ca. 100°C), was zu einer Verringerung des Kaffee-Fleck-Effekts beitrug. Anschließend konnte die beschichtete Faser mit PDMS weiterbeschichtet werden. Dabei eignen sich alle in Kapitel 4.5 beschriebenen Methoden.

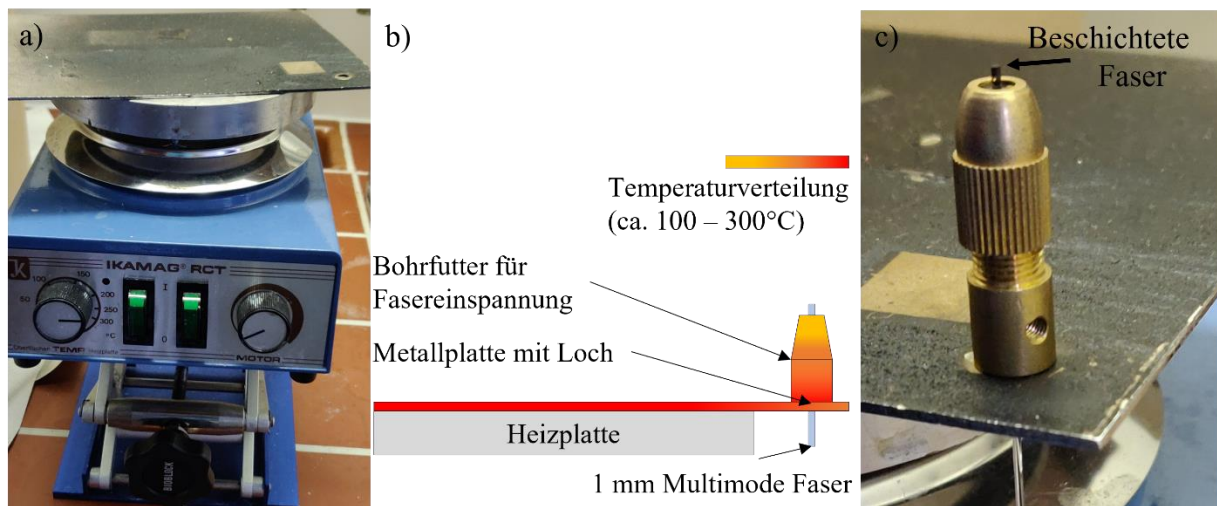


Abbildung 32: Systematischer Aufbau bei der Beschichtung von Fasern mittels der Tropfenbeschichtungsmethode. a) zeigt den Gesamtaufbau, b) systematische Funktionsweise und Seitenansicht und c) zeigt die Finale beschichtete Faser.

Diese Methode eignet sich vor allem, um Tinteneigenschaften, Deckkraft und Materialstabilität schnell und ohne großen Aufwand testen zu können. Sie dient als Vorreiter der Beschichtung mittels Tintenstrahldruck, welche im nächsten Kapitel beschrieben wird.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

4.5.4 Das Tintenstrahldrucken

Das Tintenstrahldrucken (engl. „*inkjet printing*“) von verschiedensten Strukturen wird in der Wissenschaft sowie in der Industrie immer häufiger eingesetzt. Zum einen bietet das Tintenstrahldrucken eine sehr einfache und schnelle Möglichkeit Strukturen ohne viel Materialkenntnisse zu gestalten zum anderen ist die Anforderung an Mensch und Maschine gering, da die Prozessschritte bis auf wenige Handgriffe von dem Tintenstrahldrucker ausgeführt werden. Die Entwicklung von Tinten und die Anwendung mittels Tintenstrahldrucker ist das Ziel dieser Arbeit. Die entwickelten Tinten wurden dazu mit einem Dimatix Materialdrucker (DMP) auf verschiedene Oberflächen aufgetragen. Bisher wird die Beschichtung von verschiedenen Oberflächen mit diesem Drucker hauptsächlich in der Forschung eingesetzt. Die Kartusche des Druckers, die für die Beschichtung eingesetzt wird, gibt es in einer 1 pl und 10 pl Ausführung. Für diese Arbeit wurde stets die 10 pl Kartusche verwendet. Durch eine leichte Modifikation (Abzwicken der Schnapphaken, die den Druckkopf und die Kartusche fest miteinander verbinden) des Druckkopfes war es möglich die Kartusche nach der Anwendung mit Isopropanol zu reinigen, was eine mehrmalige Anwendung ermöglichte. Dabei wurden die 16 Düsen der Kartusche mit einer Spritze durchgespült und etwaige Materialreste entfernt.

Für das Drucken von photoakustischen Wandlern wurden eine wasserbasierte CNT-PDMS-Tinte auf der Basis von Triton-X-100 und eine polymerbasierte PDMS-Härter-Tinte (CA) hergestellt. Triton-X-100 eignet sich gut zum Lösen von CNT [91, 129, 130, 222, 223] in Wasser. Darüber hinaus eignet es sich auch zum Lösen von PDMS in einer wasserbasierten Lösung, so dass Triton-X-100 ein hervorragender Vermittler bzw. Mediator zwischen CNT und PDMS in einer wasserbasierten Lösung ist, was zu einer nicht-toxischen CNT-PDMS-Tinte führte. Der Herstellungsprozess und die Analyse der PDMS-CNT-Tinte wurde in einer Veröffentlichung beschrieben und wurde in weniger als 2 Stunden erreicht [10]. Die PDMS-CA-Tinte (PDMS-Curing-Agent-Tinte) basiert auf einem hydrophoben, kurzkettigen PDMS mit einer niedrigen Viskosität von 1 cSt bei 25°C als Lösungsmittel, da sich PDMS sehr gut in anderen PDMS-Typen löst [224]. Die PDMS-CA-Tinte wurde mit einer kurzkettigen und viskosen Octamethyltrisiloxan-Lösung hergestellt. Die ungelösten Komponenten in der Lösung wurden mit einem 130 W Ultraschall-Homogenisator zwei Minuten lang homogenisiert. Die hochhomogenisierte kurzpolymere PDMS-Lösung war für die Anwendung sehr stabil und konnte auch nach mehr als einem halben Jahr mit unveränderten Eigenschaften verwendet werden. Dazu wurden die Tinten (CNT-PDMS und PDMS-CA) in einem Kühlschrank bei 0°C gelagert und periodisch untersucht, ob sich Eigenschaften wie Aushärtezeit, Form, Geschwindigkeit und Richtung der ausgestoßenen Tropfen oder die Bedruckbarkeit mit der Zeit verändern. Diese Tests wurden über einen Zeitraum von einem halben Jahr durchgeführt. Wie bei der CNT-Tinte war ein Nachfüllen der Druckerpatronen möglich, was zu einer deutlichen Reduzierung von Abfall und verbrauchten Materialien führte. Für die Drucktests wurden die selbstentwickelten Tinten aus dem Kühlschrank entnommen, die benötigte Menge in die Druckerpatrone gefüllt und die ungenutzte Tinte anschließend wieder im Kühlschrank bei ca. 0°C gelagert. Im Vergleich zu früheren Arbeiten, die von einer Stabilität der PDMS-Tinten von 2 Stunden [220] und zuletzt von 2 Tagen berichteten, konnte eine deutliche Verbesserung der Tintenstabilität erreicht werden

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

[86]. Die Aushärtezeit dieser Tinten übersteigt die von unbehandeltem bzw. unmodifizierten PDMS nicht.

Das Tintenstrahl-Drucken von CNT-PDMS-Photoakustik-Generatoren wurde mit dem Dimatix Materials Printer DMP-2831 mit einer Kartusche mit einem Tropfenvolumen von 10 μl und einer Düse mit einem Durchmesser von 21 μm bei Raumtemperatur 20-25°C durchgeführt. Die Düsen wurden durch ein Piezoelement angetrieben, das die Abscheidung eines einzelnen Tropfens durch einen Spannungsimpuls ermöglichte. Der eingebaute Drop-Watcher wurde verwendet, um Eigenschaften wie Ausstoßgeschwindigkeit, Tropfenform und Richtung der Tinte während des Drucks zu überwachen. Die Spannungseinstellungen der piezotriebenen Düsen wurden optimiert, um die Tropfenstabilität zu maximieren und die Bildung von Satellitentropfen zu minimieren. Form, Geschwindigkeit und Richtung der ausgestoßenen Tropfen wurden periodisch mit dem eingebauten Drop-Watcher überprüft, um festzustellen, ob die Eigenschaften der Tinte während des Druckvorgangs konstant blieben.

Der Inkjet-Druck erfolgte auf 16 mm bis 18 mm langen, polierten Glasfaserendflächen (Multi-mode-Faser mit 1 mm Durchmesser und 0,50 NA-Stufenindex, Thorlabs FP1000URT), die mit der Oberseite nach oben auf der Druckplatte in einem speziell angefertigten Faserhalter platziert wurden. Vor dem Inkjet-Drucken wurden die Faserendflächen mit 2-Propanol gereinigt. Eine schematische Darstellung wird in Abbildung 33 gezeigt:

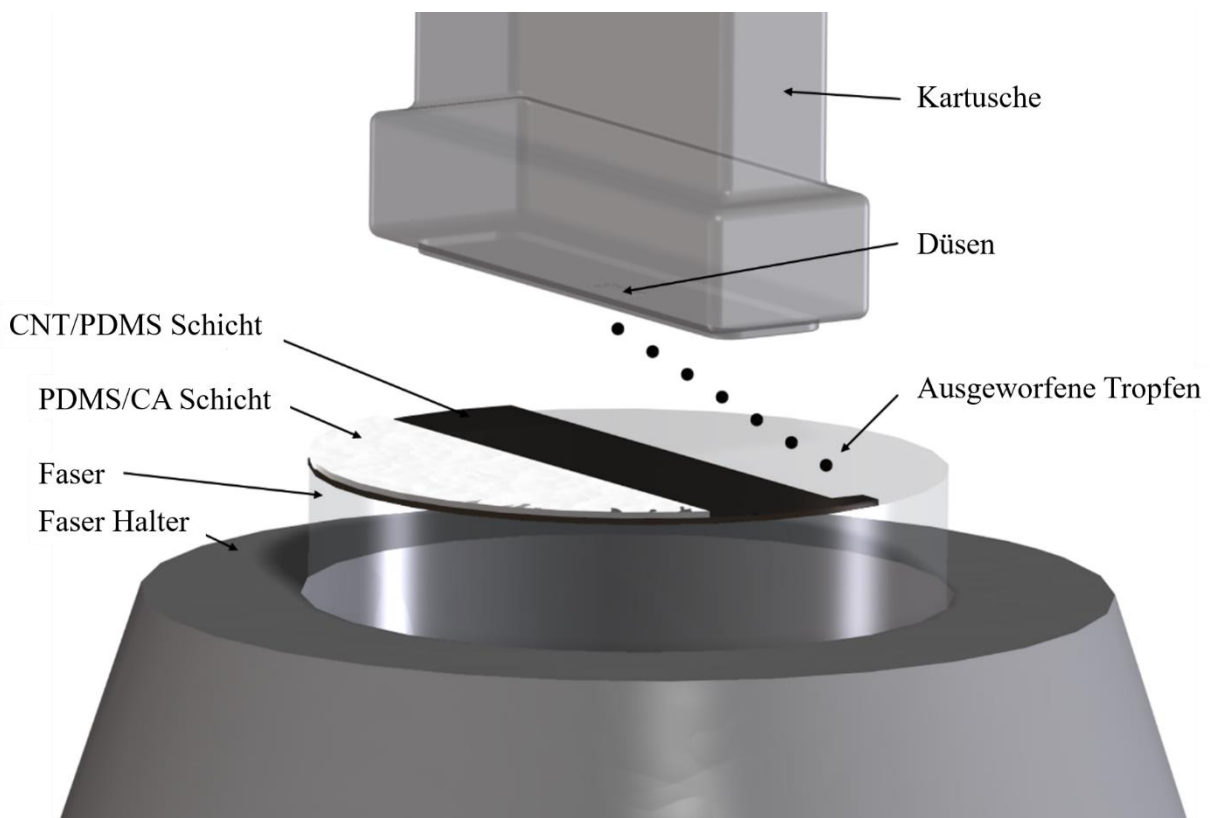


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses mittels Tintenstrahl-Drucks. Ein speziell angefertigter Faserhalter richtet die Faser (Durchmesser 1 mm) vertikal aus, während CNT-PDMS und PDMS-CA nacheinander auf die Faserendflächen gedruckt

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

wurden [230]. Der Druckvorgang dauerte etwa 30 – 60 Sekunden pro Schicht. Die Durchmesser der Düsen der Kartuschen betragen $\sim 21 \mu\text{m}$.

Da der Tintenstrahldruck dafür eingesetzt wird, dass Linien gedruckt werden, wurde das Überlappverhalten bzw. die Ausdehnung der gedruckten Tropfen auf Glas untersucht, um den besten Abstand der einzelnen Linien zu erhalten, mit dem eine optimale Schicht erreichbar ist. Dazu wurde der Abstand der Linien stetig von $25 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ in einem Abstand von $25 \mu\text{m}$ zwischen den einzelnen Versuchen erhöht. Die Untersuchung der Überlappung der gedruckten Linien wird in Abbildung 34 gezeigt.

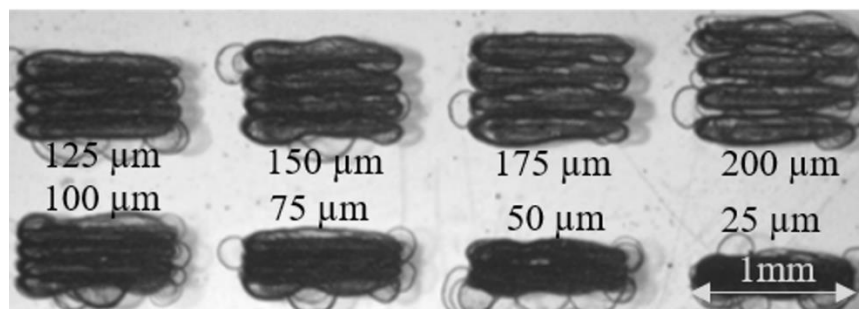


Abbildung 34: Untersuchung und Bestimmung eines geeigneten Linienabstands für homogene Beschichtungen. Es wurden vier 1 mm lange Linien mit einem Linienabstand von $25 \mu\text{m}$ bis zu $200 \mu\text{m}$ gedruckt. Der Linienabstand wurde im Uhrzeigersinn um jeweils $25 \mu\text{m}$ erhöht, beginnend bei $25 \mu\text{m}$ unten rechts. Die Linienbreite beträgt ca. $200 \mu\text{m}$ bei 20 – 40 Schichten. [230]

Der beste Druck der CNT-PDMS-Tinte wurde mit einem Linienabstand von $50 - 100 \mu\text{m}$ und einem Tropfenabstand von $10 \mu\text{m}$ erreicht, basierend auf einer visuellen Prüfung. Danach hatte die gedruckte PDMS-CA-Tinte einen Zeilenabstand von $10 \mu\text{m}$ und ebenfalls einen Tropfenabstand von $10 \mu\text{m}$, was die besten Inspektionsergebnisse zeigte. Die Druckparameter variierten mit Ausnahme des Tropfenabstands, der bei $10 \mu\text{m}$ blieb, um eine möglichst homogene Beschichtung zu erhalten (Tabelle 8). Das Drucklayout für eine $\varnothing 1 \text{ mm}$ Faser hatte eine Fläche von $1,5 \text{ mm}^2$, um eine gewisse Überlappung für eine homogene Beschichtung zu erhalten. Bei einem Zeilenabstand von $50 \mu\text{m}$ lag die Druckgeschwindigkeit für eine CNT-Tintendüse bei $0,05 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und bei einem Zeilenabstand von $100 \mu\text{m}$ bei $0,025 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die minimale Druckfläche war abhängig von der Anzahl der Schichten und wurde primär durch die Tropfengröße begrenzt, die etwa $50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ im Durchmesser betrug. Daraus ergab sich eine minimale Linienbreite von $50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$, abhängig von der Anzahl der Schichten. Die maximal bedruckbare Fläche war die Fläche der Druckplatte des Druckers. Der gesamte Druckvorgang konnte ca. 15 – 25 Minuten dauern, ebenfalls abhängig von der Anzahl der Schichten. Tabelle 8 zeigt die Parameter, die bei dem Prozess angewandt wurden. Dieser Prozess ist neuartig und wurde so bisher nicht durchgeführt. Der gesamte Prozess mit allen Hintergründen ist in der Literatur beschrieben [230].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Druckparameter zum Bedrucken der Faserstücke.

| | Faser 1 | Faser 2 | Faser 3 |
|----------------------------------|---------|---------|---------|
| MWCNT-PDMS Schichten | 20 | 40 | 20 |
| PDMS-CA Schichten | 3 | 6 | 6 |
| Linien Abstand [μm] | 100 | 100 | 50 |
| Druckzeit [min] | ~15 | ~25 | ~25 |

Die Homogenität der Beschichtungen sowie die Schichtdicken wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM-FIB LYRA von Tescan) bestimmt (Abbildung 35). Ein Teil der Beschichtung wurde mechanisch mit einem Skalpell von der Faserendfläche abgetragen. Die Schichtdicken lagen zwischen 2-4 μm . Eine vollständig inkjet-gedruckte Faserspitze ist in Abbildung 36 dargestellt.

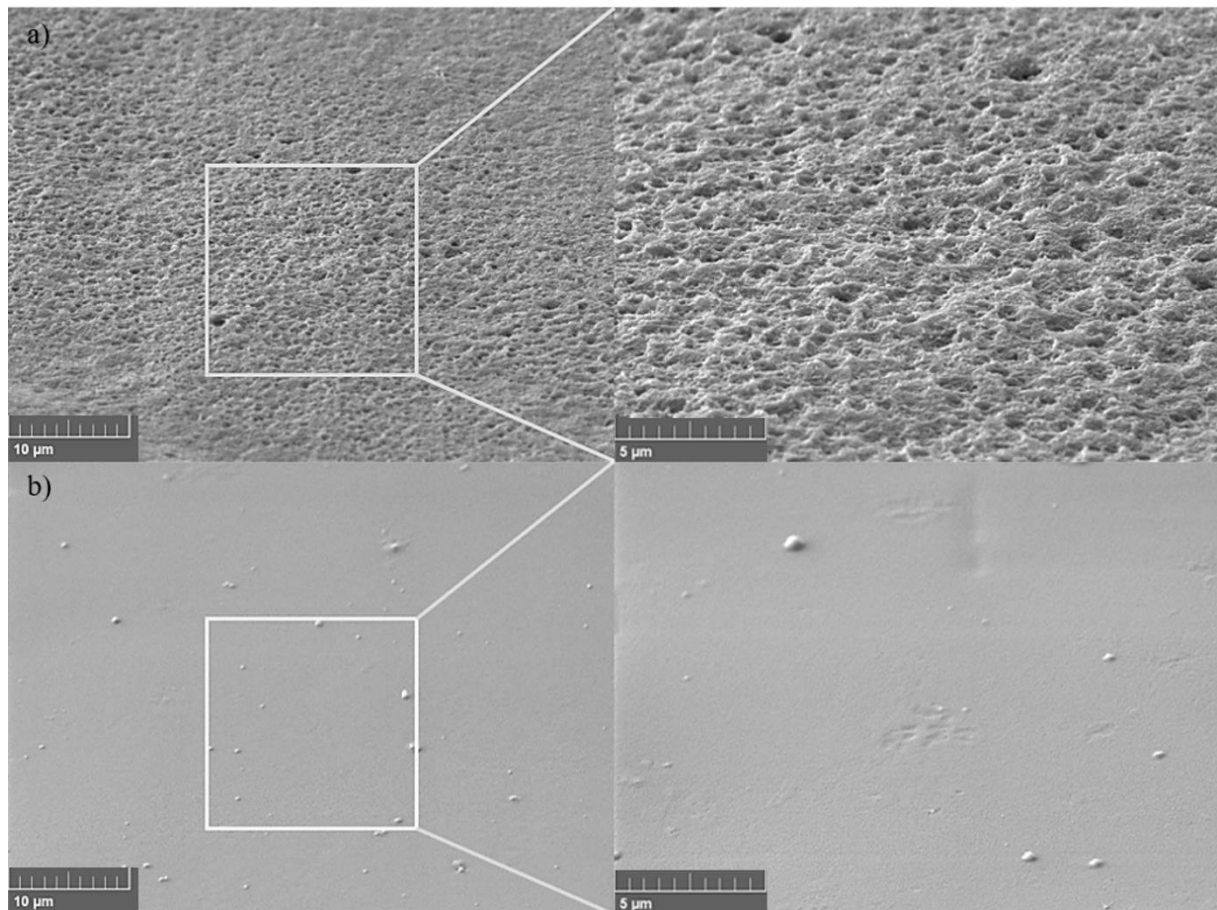


Abbildung 35: Homogenitätsanalyse der Schichten. a) eine ungehärtete CNT-PDMS-Schicht direkt nach dem Druck zeigt eine hohe homogene Verteilung ohne Klumpen. b) eine nachträglich aufgebraute PDMS-Schicht mit Härter zeigt eine homogene ausgehärtete Struktur (nach 150°C für 10 Minuten im Ofen). Die Verunreinigungen in b) stammen aus dem Herstellungsprozess, der nicht in einem speziellen Reinraum durchgeführt wurde [230].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

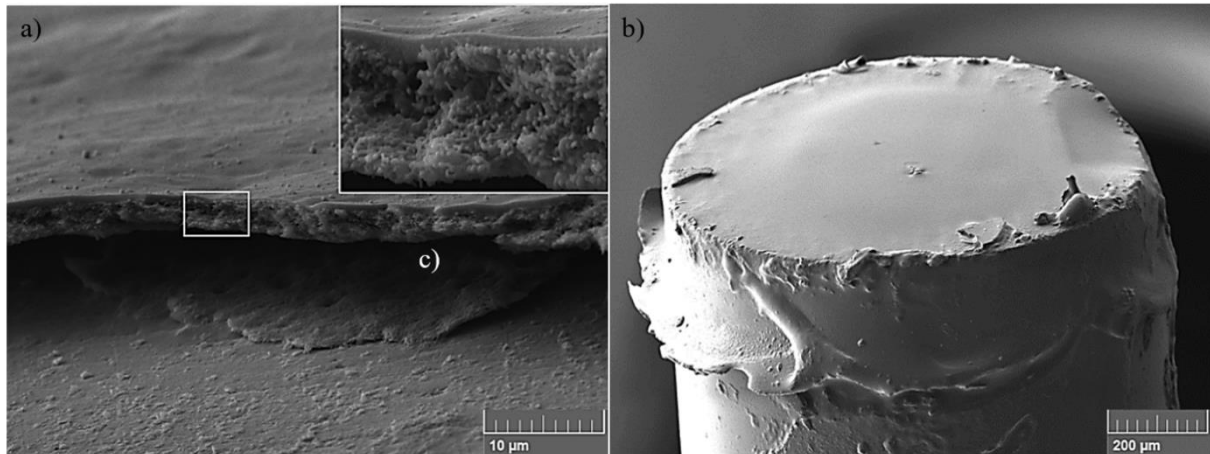


Abbildung 36: a) Messung der Dicke der Schichten in der REM-Aufnahme. Mechanisches Schaben ergab in allen Fällen einen Spalt zwischen Glasfaser und Schicht c). Die Gesamtdicke der Schichten liegt im Bereich von 2-4 μm . b) vollständig tintenstrahlbedruckte Faserendfläche nach dem Aushärten [230].

Der optische Transmissionskoeffizient der Fasern wurde durch Messung der Laser-Sendeleistungen bestimmt. Als Referenz diente eine Faser gleichen Aufbaus und mit der gleichen Art der Einkopplungen, jedoch ohne Beschichtung. Da sowohl die beschichtete Faser als auch die Referenzfaser baugleich waren und den gleichen Einkopplungsverlust der Laserleistung aufwiesen, wurde das Leistungsübertragungsverhältnis dieser beiden Messungen in der Absorptionsberechnung berücksichtigt. Die beschichteten Fasern mit Schichtdicken von 2-4 μm zeigten bei einer Wellenlänge von 1047 nm eine Reduktion der Laserleistung von 79% - 81% im Vergleich zu den Werten der Referenzfaser. Das optische Absorptionsniveau ($\sim 80\%$) stimmt auch mit anderen Anwendungen von sehr dünnen CNT-Filmen und ungerichteten CNT-Schichten überein [51, 142, 151, 169].

Nach dem Druckvorgang wurden die kurzen Faserstücke für 10 Minuten in einen Ofen bei 150°C gelegt bzw. aufrecht gestellt, um den Aushärtungsprozess des PDMS zu beschleunigen. Nach dem Aushärten wurden die kurzen Faserstücke mit einer Faserverlängerung gekoppelt, um sie für das Kopplungssystem geeignet zu machen (BFT1 Universal Bare Fibre Terminator, Thorlabs). Zum Verbinden der beiden Fasern wurde ein Fasermantel („*Ceramic Split Mating Sleeve*“) (ADAL1) mit $\text{\O}1,25$ mm (LC/PC) von Thorlabs verwendet, wie in Abbildung 37 dargestellt. Abschließend wurde ein Schrumpfschlauch aufgebracht, um die Teile fest in Position zu halten.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

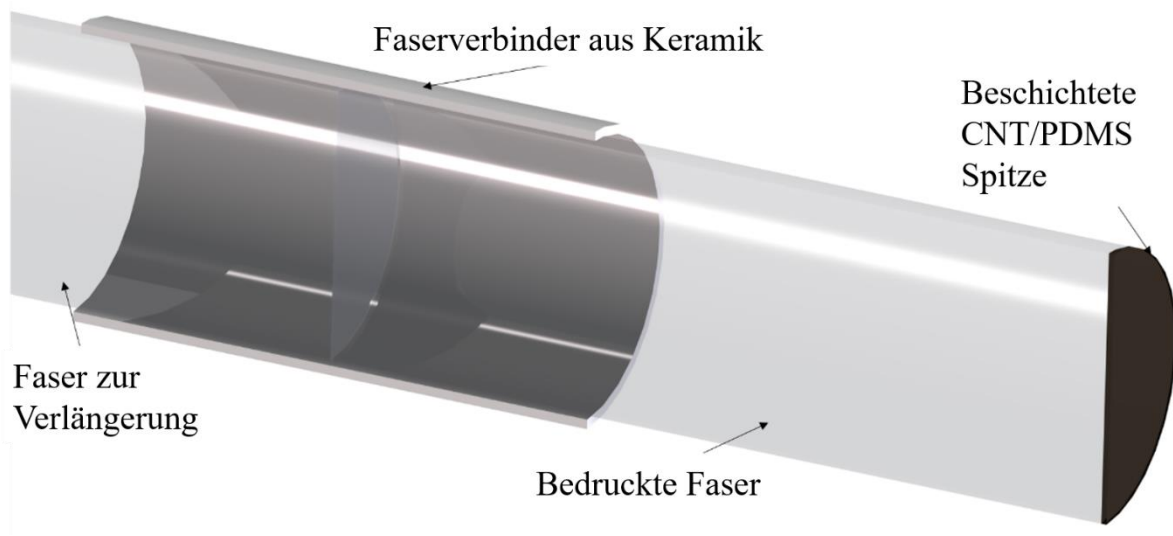


Abbildung 37: Der Querschnitt der Fasermontage zeigt die Methode des Aufbaus der kurzen, beschichteten Faser und der Faserverlängerung. Zur Ausrichtung wurde eine sog. Steckmuffe und zur Befestigung ein Schrumpfschlauch verwendet [230].

Die gedruckten PDMS-Schichten wiesen gute Aushärteeigenschaften auf und konnten auch ohne die CNT/PDMS-Tinte verwendet werden. Zur Ermittlung der Schichtdicke wurden mehrere Proben hergestellt und mit einem Mikroskop und Oberflächen-Profilometer untersucht. Dabei wurde eine kontaktlose Dickenmessung mit einem Mikroskop durchgeführt, was eine Dicke von 400 nm an der dicksten Stelle ergab. Durch das Gewicht der Profilometernadel (1 mg) konnte eine reversible Dickenreduktion von 200% gemessen werden (Abbildung 38). Eine hohe reversible Zug/Druckbelastung ist vor allem im Bereich der tragbaren Elektronik sowie für Zug- und/oder Drucksensoren relevant [186].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

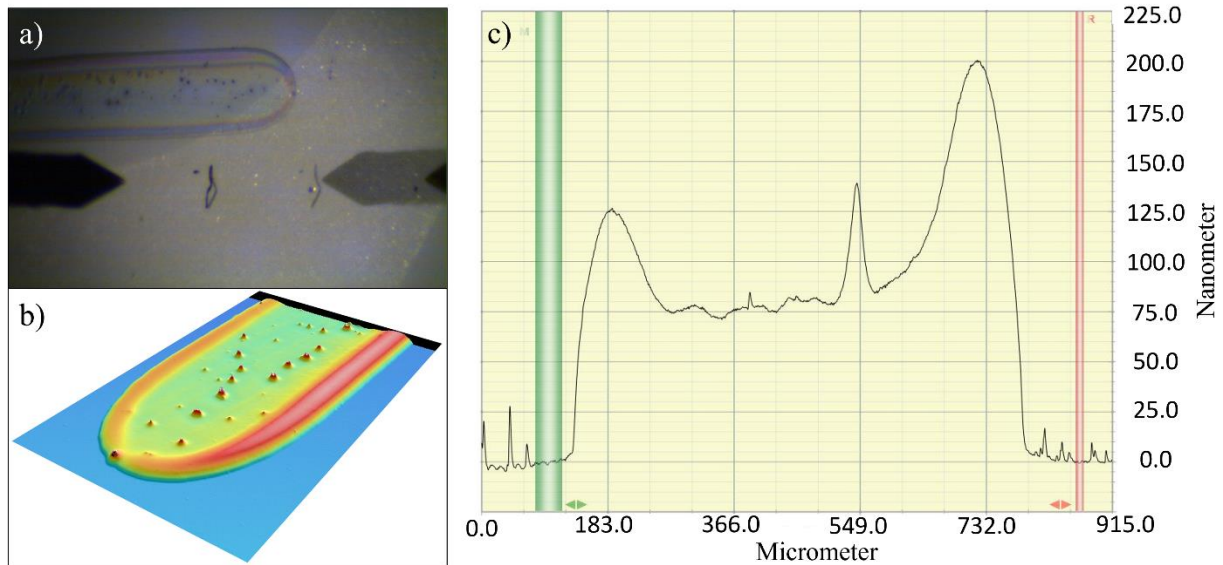


Abbildung 38: Untersuchung der tintenstrahlgedruckten PDMS-Linien. a) zeigt eine Linie in der Ansicht im Profilometer und b) zeigt die Oberflächenstruktur und Vermessung einer gedruckten Linie. Die Schichtdicke beträgt je nach Linie ca. 400 nm. c) zeigt die Untersuchung mittels Profilometers. Die Spitze des Profilometers hat einen Durchmesser von ca. 12 µm und ein Gewicht von 1 mg. Die Dickenmessung mittels Profilometer ergab ca. 200 nm. Eine reversible Reduktion von ca. 200% wurde bei allen Proben festgestellt. Die Erhebung (in c)) bei ca. 550 µm (x-Achse) wurde durch ein Staubkorn hervorgerufen (siehe b)).

Von der Synthese einer geeigneten Tinte für das Beschichten von Oberflächen mittels Tintenstrahl Druck bis hin zum fertigen Sensor bedarf es vieler Prozess und Prüfschritte (siehe Abbildung 39). Relevante Prozessparameter nehmen je nach Fortschritt in der Herstellung an Komplexität zu. Nach der Synthese einer Tinte wurde jeweils eine Sichtprüfung durchgeführt. Dabei lassen sich an der Oberfläche der Tinte kleine mit dem bloßen Auge erkennbare Rekonglomerationen der CNT erkennen, was eine unzureichende Dispersionsqualität aufzeigt. Bei Bestehen der Sichtprüfung wird die Homogenität im einfachsten Fall mit einem Spray-Coating-Verfahren geprüft. Relevante Kriterien sind sowohl die homogene Beschichtung von Glasplättchen als auch die Vermeidung von Klumpenbildung während des Sprühens. Bei Nichterreichen dieser Kriterien muss die Dispersion weiter verbessert oder die Synthese der Tinte neu durchgeführt werden. Beides wird im Kapitel 4.4 beschrieben. Bei Erreichen der Kriterien wurde die Tinte mit dem vorhin beschriebenen Druckkopf (Kartusche mit einem Tropfenvolumen von 10 µl) getestet. Die Druckbarkeit wurde anhand 1 cm langer Linien beurteilt (siehe Abbildung 39). Eine schlechte Druckbarkeit zeigte sich darin, dass überhaupt nicht gedruckt wurde oder ein inhomogener Auswurf der Tropfen stattfand, was in einer inhomogenen Linie resultierte. Bei Nichterreichen der Kriterien für eine gute Druckbarkeit erfolgte ein sehr aufwändiger Reinigungsschritt, der die Zerstörung des Druckkopfes nach sich ziehen konnte. Dabei wurde ein empirisches Verfahren angewendet, bei dem Isopropanol mit sanftem Druck mit einer Spritze durch den Druckkopf gedrückt wurde, was Verstopfungen und Materialreste löste. Bei zu starken Verstopfungen musste die Kartusche ausgetauscht werden, da eine Freilegung der Düsen

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

nicht mehr möglich war. Ein Austauschen des Druckkopfes ist kostenintensiv. Dieser Prozess- und Prüfschritt war der zeit- und arbeitsintensivste und teuerste Prüfschritt der gesamten Kette. Bei erfolgreicher Einhaltung der Druckkriterien wurde ein Sensor gedruckt. Der Druckvorgang erfolgte wie oben beschrieben. Anschließend an das Drucken wurde die photoakustischen Generatoren (PAG) auf ihren Schalldruck, ihre Ablationsgrenzen, den Widerstand gegenüber Dauerbelastung durch die Anregung des Lasers und die Homogenität der Schicht überprüft. Sensoren wurden wiederum auf ihre Temperatur- bzw. Biegecharakteristik untersucht sowie auf den elektrischen Widerstand. Diese Untersuchungen werden in späteren Kapiteln dieser Arbeit detailliert beschrieben.

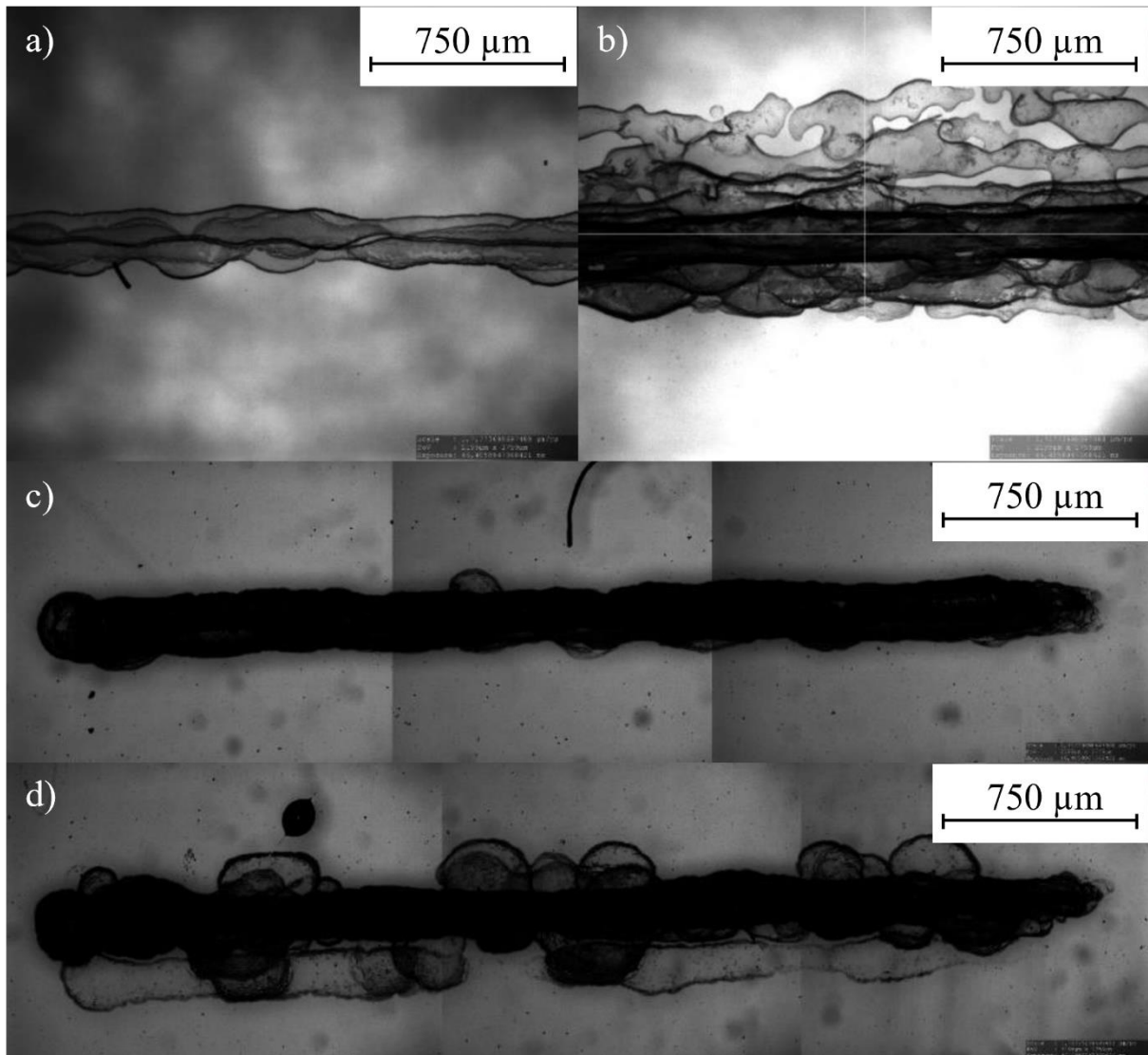


Abbildung 39: Testen der Kriterien für eine gute Druckbarkeit. a) nahezu homogene Linien, welche kaum Abweichungen bzw. Streuung aufzeigen. b) mehrmalige Wiederholung führt zu großer Abweichung in der Auswurfqualität der einzelnen Tropfen. c) Erfüllung der Kriterien bei mehrmaligem Drucken. d) wiederum große Abweichungen bei gleichen Druckparametern wie in b).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Während die PDMS-CA-Tinte stets eine sehr gute Druckbarkeit ausweisen konnte, da weder Verstopfungen noch eine Änderung der Tinteneigenschaften während des Drucks auftraten, zeigte die CNT-PDMS-Tinte je nach Herstellung größere Abweichungen. Abbildung 39 zeigt eine Übersicht über gute bzw. schlechte Druckbarkeit. Es konnte ein einfaches Prinzip entwickelt werden, noch vor dem Drucken die Druckbarkeit zu ermitteln. Dazu wurde das Prinzip der Tropfenbeschichtung auf einem Stück Glas angewendet. Dafür wurden zwei bis drei Tropfen auf ein Glas getropft, die einen Dom bildeten. Anschließend wurde die Glasplatte auf eine Heizplatte bei ca. 100°C gelegt. Das Lösungsmittel (Wasser) verdampfte und zurück blieb eine homogene Struktur, welche wenig Anzeichen des Kaffeering-Effekts (engl. „*Coffee ring effect*“ oder auch „*Coffee stain effect*“) zeigte (Abbildung 39a, Abbildung 40e und Abbildung 40d). Zeichneten sich Risse ab, so fehlt es an dem Mediator (Triton-X-100). In Abbildung 40 ist der Einfluss einer zu niedrigen Konzentration von 0,01% zu sehen, die signifikante Risse und eine geringe CNT-Konzentration aufwies. Durch Erhöhung der Triton-X-100-Konzentration in der Lösung auf 0,1%, reduziert sich der sichtbare Kaffeering-Effekt und die Beschichtungsqualität sowie Homogenität erhöhten sich.

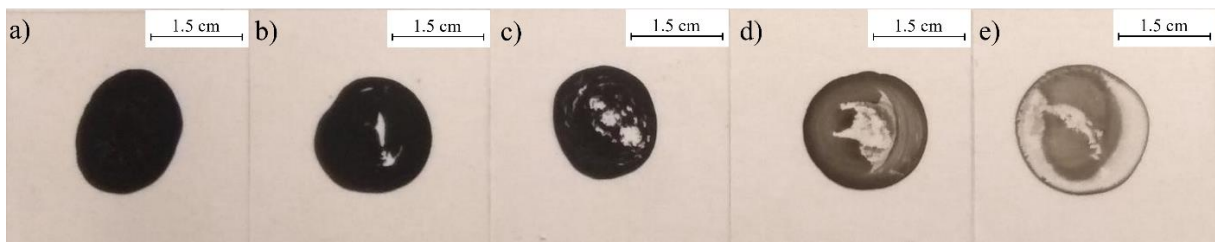


Abbildung 40: Einfluss der Triton-X-100-Menge auf die homogene Beschichtung der CNT-PDMS-Tinte auf Glas. Die besten Eigenschaften (Deckkraft, Homogenität) zeigt Probe a), die eine Triton-X-100 Konzentration von 0,1% in der CNT-PDMS-Wasser Suspension aufweist. Während e) eine zu geringe Konzentration des Mediators in der Lösung hat (0,01% Triton-X-100), führt eine minimale Zugabe dazu, dass sich die Beschichtungsqualität merklich verbessert b) - d). Diese Voruntersuchung gibt Aufschluss auf die Druckbarkeit von CNT-Tinten. Die Tropfen wurden auf einer Heizplatte bei ca. 100°C auf Glas behandelt.

Zu niedrige Konzentrationen von Triton-X-100 führten merklich zu inhomogenen Oberflächen sowie Rissbildungen in den Schichten. Das zeigte sich auch in der Druckbarkeit. Tinten mit zu geringen Konzentrationen verstopften die Düsen der Kartusche innerhalb der ersten Sekunden, da die hydrophoben Elemente sich an den Wänden der Düse abgelagerten und so kein Auswurf von Material mehr möglich war. Die Erhöhung der Konzentration auf ca. 0.1% führt zu einer guten Druckbarkeit, da die Ablagerungsvorgänge durch chemische Bindung innerhalb der Suspension verhindert wurden. Ein empirisch entwickeltes Verfahren zur Prüfung der Eignung einer CNT-PDMS-Tinte für ein Druck- oder Sprühverfahren konnte entwickelt und getestet werden (Abbildung 41). Dabei konnte mit einem Drop-Casting-Prozess die Druckbarkeit der Tinten im Vorhinein geprüft werden. Tinten, welche nach dem Drop Casting und dem Trocknen

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Eigenschaften wie in Abbildung 40a aufwiesen, waren viel wahrscheinlicher druckbar als andere (Abbildung 40b-e).

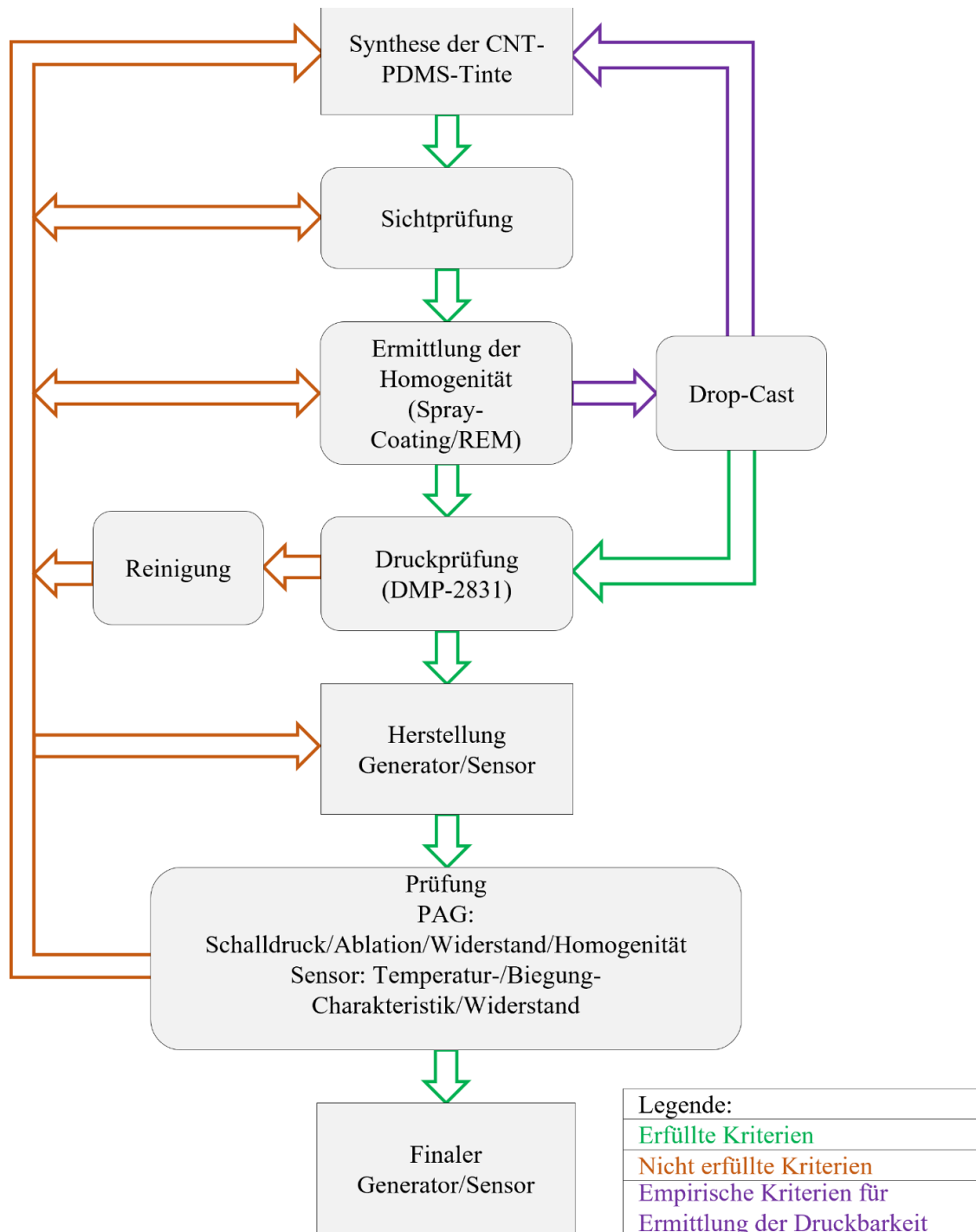


Abbildung 41: Prüf- und Prozessschritte von der Synthese der Tinte bis hin zum Einsatz eines finalen photoakustischen Generators (PAG) oder Sensors. Das empirisch entwickelte Prüfverfahren zur Ermittlung der Druckbarkeit konnte den Prozessschritt signifikant vereinfachen, da eine schlechte Druckbarkeit im Vorhinein besser ausgeschlossen werden konnte.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

4.6 Charakterisierung von photoakustischen Generatoren

Die Schalldruckmessung wurde in zwei Untergruppen aufgeteilt. Im ersten Schritt wurde der jeweilige Schalldruck der Schichten ermittelt, die mit der Sprühbeschichtungstechnik beschichtet wurden. Anschließend wurden die beschichteten Fasern untersucht, die mittels Tintenstrahl-druck hergestellt wurden. Der Ultraschall-druck der Sprühbeschichtungstechnik in Wasser wurde mit einem PVDF-Nadelhydrophon (Imotec Messtechnik - Typ 80-0,5-4,0, 1 mm Durchmesser) gemessen, das bis zu 10 MHz kalibriert war (siehe Anhang 11). Der Messaufbau ist in Abbildung 43 sowie Abbildung 44a und die empfangenen Ultraschallimpulse in Abbildung 45 dargestellt. Zur Laseranregung wurde eine Multimode-Faser (1 mm Durchmesser, 0,50 NA Step-Index Multimode Fiber - FP1000URT von Thorlabs) verwendet, die mit einem Faserkollimator (RC08FC-F01: Reflective Collimator, UV Enhanced, Ø 8,5 mm Beam, FC/PC) gekoppelt war. Der verwendete Laser war ein gütegeschalteter Laser (Mosquito Innolas, Krailling, Deutschland) mit einer Wellenlänge von 1047 nm, einer Pulsdauer von 11,4 ns und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Laserleistung wurde für die 1 mm Multimode-Faser auf ca. 135 mW (Fluenz von $17,2 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) eingestellt. Zur Datenerfassung und Signalverarbeitung wurde ein digitales Oszilloskop verwendet. Der Abstand zwischen der durch den Laser angeregten Schicht und dem Hydrophon betrug 1 mm. Das Faserende wurde direkt auf der Rückseite der beschichteten Glasplatte justiert. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der schnellen und robusten Herstellung von MWCNT-PDMS-Beschichtungen. Das Hydrophon (Bandbreite 10 MHz) kann zur Charakterisierung der MWCNT-PDMS-Verbunde für Ultraschallanwendungen in diesem Frequenzbereich eingesetzt werden. Die Ergebnisse der Messung wurden veröffentlicht [10].

Die Dicke der sprühbeschichteten MWCNT-PDMS-Schichten wurde mit einem Dektak 150 Surface Profiler gemessen. Der Referenzpunkt lag auf der beschichtungsfreien Glasoberfläche. Die gemessenen Dicken betragen 0,9 μm , 4,3 μm , 10,2 μm bzw. 32,2 μm .

Die Transmissionskoeffizienten der Schichten wurden mit einem UV-Vis-Spektrometer gemessen. Jede Probe zeigte eine geringe Transmission zwischen 13,9 und 0,0 % bei einer Wellenlänge von 1047 nm (Abbildung 42). Wie einleitend erwähnt, weist PDMS einen sehr hohen Transmissionsgrad auf (91,2 % bei einer Wellenlänge von 630 nm bis 1100 nm mit einer Dicke von 1 mm, beschichtet auf Glas).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

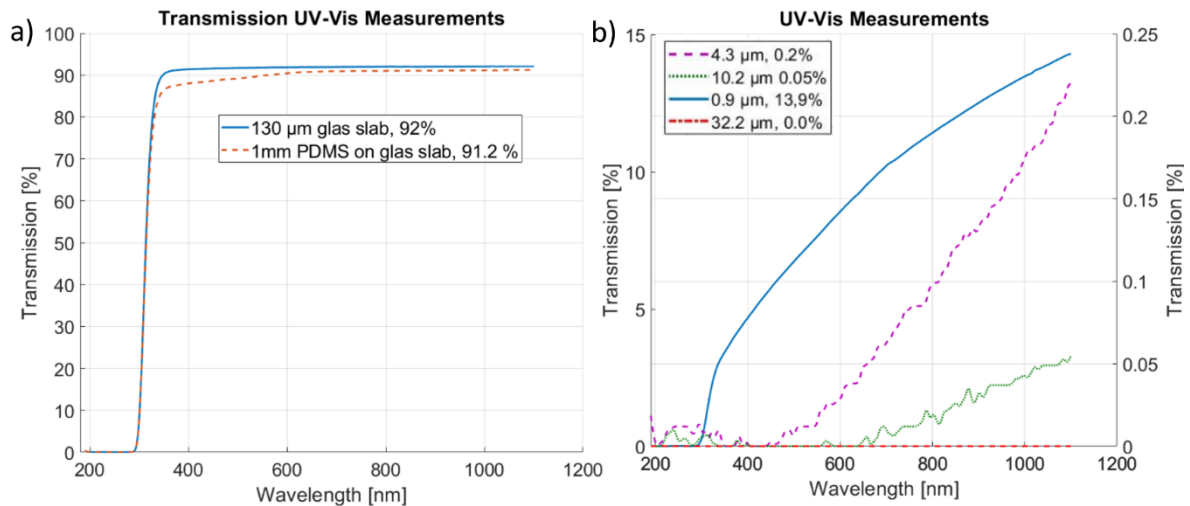


Abbildung 42: a) Transmission der 130 µm dicken Glasplatte (blau, durchgezogene Linie) und einer 1 mm dicken PDMS-Schicht, die auf die Glasplatte aufgetragen wurde (rot, gepunktete Linie). b) die Transmissionskurven der dickeren Schichten (grün, rot und lila (gepunktete Linien) - rechte Skala) zeigen Transmissionswerte von weniger als 0,25 % bei einer Wellenlänge von 1047 nm. Die 0,9 µm dicke Schicht (blau, durchgezogene Linie - linke Skala) zeigt Transmissionswerte von bis zu 13,9 % bei 1047 nm. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen gelten für bzw. beziehen sich nur auf die Wellenlänge von 1047 nm [10].

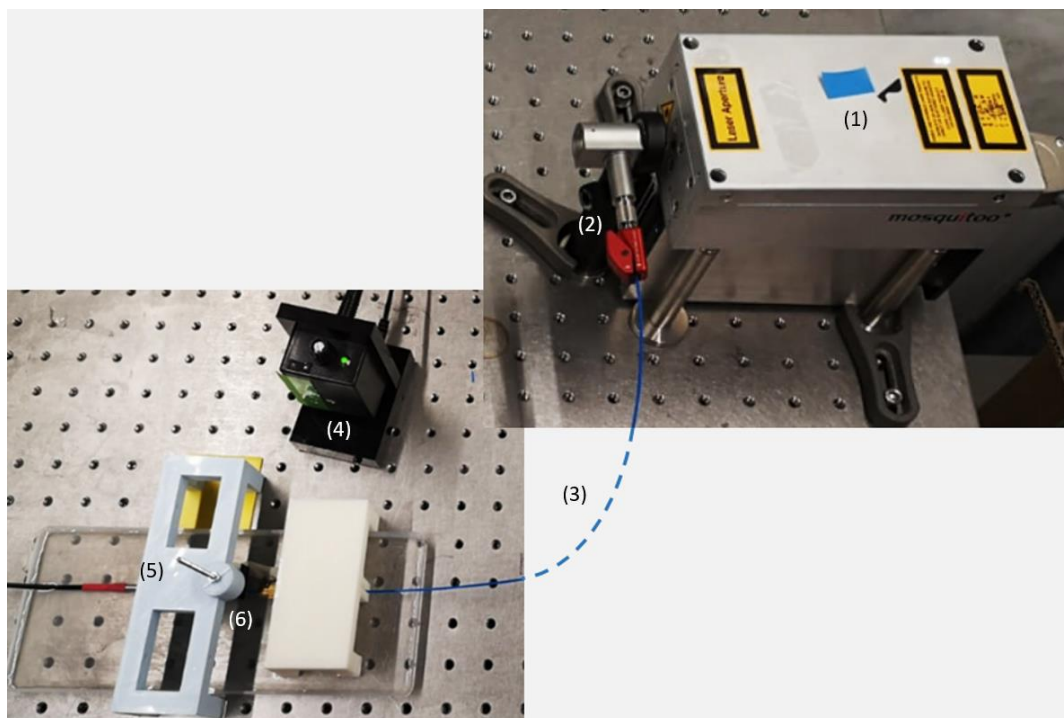


Abbildung 43: Messaufbau zur Bestimmung der erzeugten Ultraschall-Druckwellen in Wasser. Der Messabstand vom Hydrophon zur Probe betrug ca. 1 mm. (1) stellt die optische Quelle dar, die in (2) in eine Multimode-Faser (3) eingekoppelt wurde und die Laserpulse auf die Probe (6) leitete. Zur Triggerung wurde eine Photodiode (4) verwendet. Die Ultraschall-Druckwellen wurden mit dem Hydrophon (5) detektiert [10].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

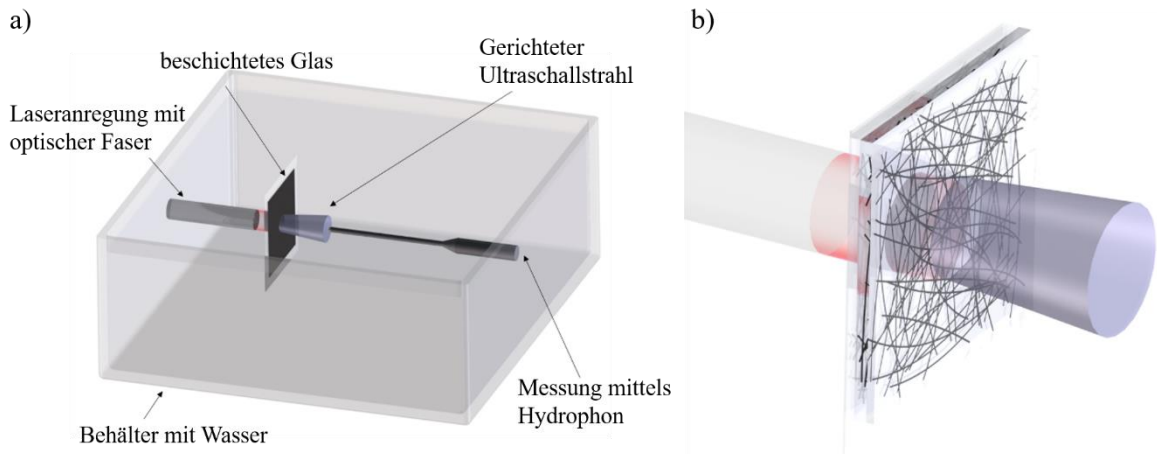


Abbildung 44: a) Messaufbau zur Bestimmung der Ultraschall-Druckwellen in Wasser. Der Messabstand betrug 1 mm und b) eine vergrößerte schematische Zeichnung des CNT-basierten photoakustischen Transmitters. Die homogenen MWCNT, die durch die Laserpulse erhitzt wurden, gaben die Wärme sofort an die umgebende PDMS-Schicht ab, die schnelle thermische Ausdehnungen durchführte und so Ultraschalldruckwellen in Wasser erzeugte [10].

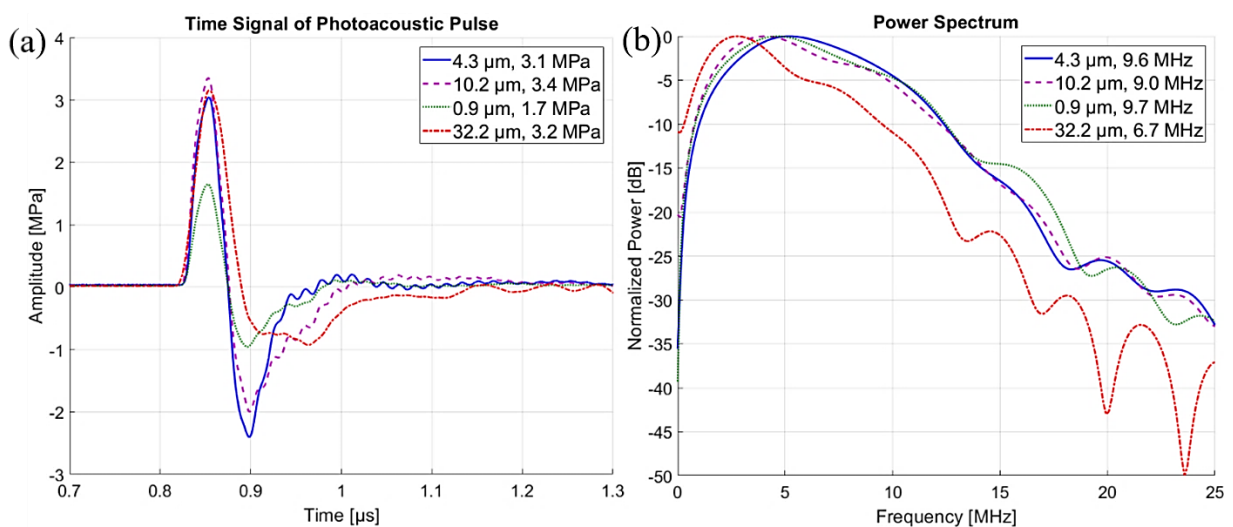


Abbildung 45: a) Der erzeugte Ultraschalldruck reichte von 1,7 MPa für die 0,9 µm Schichtdicke bis 3,4 MPa für die 10,2 µm Schichtdicke, gemessen 1 mm von der Stirnseite der beschichteten Glasplatte. b) die entsprechenden Ultraschall-Leistungsspektren reichen von 6,6 MHz bis 9,7 MHz [10].

Der auf diese Weise gemessene Schalldruck reichte von 1,7 MPa bis 3,4 MPa (siehe Abbildung 45a). Die entsprechenden Leistungsspektren (Abbildung 45b), bei denen der maximale Druck auf 0 dB bezogen war, reichte von 6,6 MHz bis 9,7 MHz bei voller Breite der Viertel-Maximum-Bandbreite (FWQM). Der geringere Schalldruck bei der 0,9 µm dünnen Probe wurde dadurch verursacht, dass mehr Transmission des Laserstrahls stattfand, in diesem Fall emittierte

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

eine dünne Schicht höherfrequente Ultraschallwellen [152, 159, 231]. Der Zusammenhang von Schichtdicken und Frequenzbereichen konnte an der 32,2 μm dicken Probe gezeigt werden, bei der sich das Spektrum von 6,7 MHz deutlich von den anderen im Bereich von 9,0 MHz bis 9,7 MHz unterschied. Der mit der 32,2 μm dicken Schicht gemessene Schalldruck (Abbildung 8b) war nicht signifikant höher (3,2 MPa), da die Abschwächung des Ultraschalldrucks in dickeren Schichten stärker ausfällt als in dünneren Schichten [159]. R. K. Poduval et al. beobachteten und beschrieben ähnliche Effekte, die die geringeren Schalldrücke bei 0,9 μm und 32,2 μm erklären [52].

In einer weiteren Untersuchung wurde geprüft, ob die MWCNT-PDMS-Schichten die Stabilitätskriterien im Vergleich zu anderen Methoden erfüllen. H. W. Baac konnte für MWCNT-PDMS-Kompositmaterialien einen maximalen Fluenz-Wert von $477 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermitteln [151]. Um die Fluenz deutlich zu erhöhen, wurde eine 200 μm Multimode-Faser (0,39 NA, \varnothing 200 μm Core Multimode Optical Fiber, High OH für 300 nm - 1200 nm, TECS Clad - FT200UMT von Thorlabs) verwendet (in diesem Fall eine Fluenz von $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Für die Ablationstests wurde eine MWCNT-PDMS-Schicht mit dem Laserstrahl bestrahlt und nach jedem Durchgang optisch auf Ablationseffekte oder andere Schäden untersucht. Die Fluenz wurde kontinuierlich erhöht, bis eine sichtbare Schädigung auftrat. Die MWCNT-PDMS-Schichten zeigten sichtbare Schäden bei einer Fluenz von über $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die in dieser Studie erzeugten Schichten korrelieren gut mit den Schädigungsschwellen in der Literatur. Abbildung 46 zeigt den Effekt der Schädigung durch erhöhte Laserleistung.

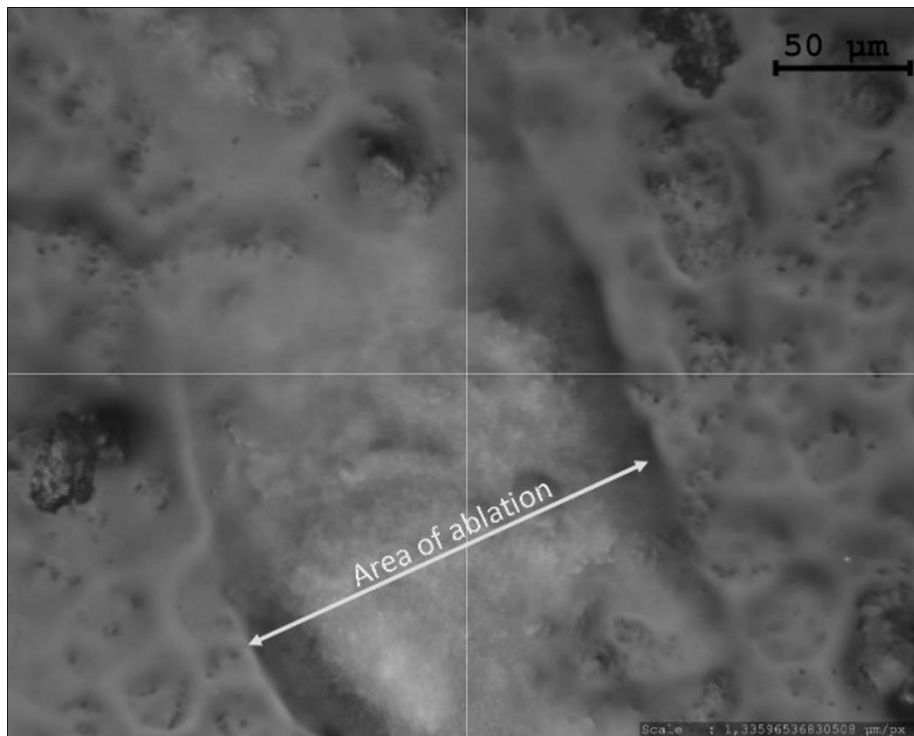


Abbildung 46: Bild der CNT-PDMS-Schicht und der Ablation, die bei $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ mit einer 200 μm Multimode-Faser erfolgte [10].

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Zusammenfassend zeigte sich, dass basierend auf der Studie zur Löslichkeit von PDMS und der Kombination von MWCNT und PDMS in einer wässrigen Triton-X-100-Lösung ein MWCNT-PDMS-Komposit erfolgreich für die Ultraschallwellenerzeugung hergestellt werden konnte. In der Lösung wurden die gemeinsamen Bindungsfähigkeiten von MWCNT und PDMS über π -Stacking und Adsorption von Methylgruppen direkt an die MWCNT genutzt. Die resultierende Lösung konnte mit einer Airbrush-Pistole präzise und bequem auf eine dünne Glasplatte aufgesprüht werden, wobei sich die Schichtdicken durch die Sprühzeit leicht steuern ließen. Die so hergestellten Schichten wiesen je nach Dicken (0,9 μm - 32,2 μm) eine geringe optische Transmission von 13,9% - 0,0% auf. Die Ultraschallmessungen wurden mit einem Hydrophon in einem Wassertank durchgeführt. Die mit dem aktuellen PVDF-Nadelhydrophon in 1 mm Abstand im Wasser gemessenen Ultraschalldruckpegel (1,7 MPa - 3,4 MPa) waren mit anderen photoakustischen Aktoren vergleichbar. Bei ähnlichen Schalldruckpegeln (siehe Tabelle 5) ist die Fluenz des Laserstrahls (17,2 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei unseren Messungen) niedriger als Fluenzen anderer berichteter Verfahren (36 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ – 96 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die mit dieser Methode hergestellten Schichten gut für Ultraschallanwendungen in der Medizin und in der zerstörungsfreien Materialprüfung geeignet sind.

Allerdings zeigte dieser Prozess auch großes Potential an Materialverschwendung, was durch die im Vergleich zu der sehr kleinen Faser (1 mm^2) großen zu beschichtenden Oberflächen (20x20 mm) verursacht wurde. Deshalb wurde der Prozess, wie oben beschrieben, verbessert und durch einen Tintenstrahl Druck ersetzt. Die Ergebnisse des Tintenstrahl Drucks werden in den nächsten Abschnitten erläutert.

Die Schalldruckmessung wurde unter denselben Voraussetzungen und mit demselben Aufbau wie oben durchgeführt. Lediglich die Laserleistung reduzierte sich auf 100 mW und somit auf eine Fluenz von 12,7 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Reduktion resultierte aus den verschiedenen Kopplungen. Der Abstand zwischen dem beschichteten Faserende und dem Hydrophon betrug etwa 4 mm. Die gemessenen Schalldruckpegel in diesem Aufbau reichten von 0,39 MPa bis 0,54 MPa (Abbildung 47a). Die entsprechenden Leistungsspektren (Abbildung 47b) mit maximalem Druck bezogen auf 0 dB, reichten von 1,5 MHz bis 12,7 MHz bei einer FWQM-Bandbreite (Full Width of Quarter Maximum).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

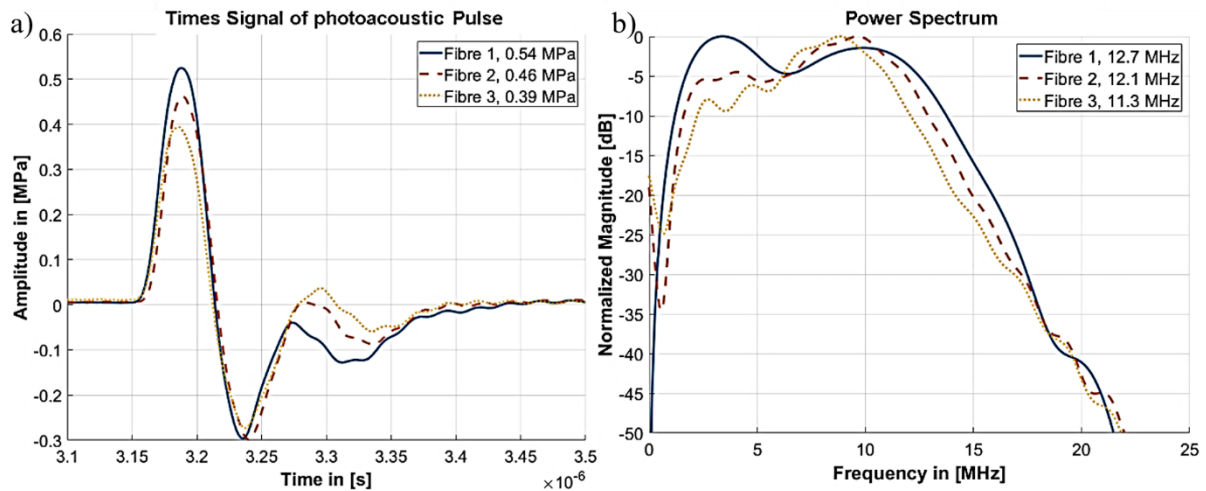


Abbildung 47: Die gemessenen Ultraschalldruckimpulse von drei vollständig mit Tintenstrahl-druckern bedruckten Faser-Ultraschallgeneratoren. a) die Ultraschalldruckamplituden reichten von 0,39 MPa bis 0,54 MPa, gemessen bei ~ 4 mm vom distalen Ende der beschichteten Faser-spitze. b) die entsprechenden Ultraschallleistungsspektren reichten von 1,5 MHz bis 12,7 MHz [230].

Die Signalverläufe bzw. die Frequenzspektren der drei Fasern waren sehr ähnlich, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit des Druckverfahrens hinwies.

Zusammenfassend zeigte dieses Verfahren das erfolgreiche Prinzip des vermutlich ersten Tintenstrahl-gedruckten photoakustischen Generators auf Basis von MWCNT und PDMS. Die selbstentwickelten Tinten zeigten eine hohe Langzeitstabilität und damit Haltbarkeit, konnten in unter 2 Stunden hergestellt werden und besaßen eine hohe Druckbarkeit, die eine wichtige Rolle für die Herstellbarkeit der dünnen gedruckten Strukturen spielt. Der Druckprozess selbst konnte in kurzer Zeit von 15 – 20 Minuten durchgeführt werden. Die Herstellung des photoakustischen Generators konnte in weniger als 3 Stunden von der Synthese der Tinten bis zum Drucken, Aushärten und Zusammenbau der Faser abgeschlossen werden. Die entwickelten Drucktinten waren gut für den Druck, das Handling und für industrielle Druckanwendungen geeignet. Die gedruckten CNT-PDMS-Schichten auf den Faserendflächen hatten eine Dicke von 2-4 μ m und ließen sich gut für Hochfrequenz-Ultraschall-Generatoren verwenden, die auf der Absorption von kurzen Laserpulsen basieren. Die gemessenen Schalldruckpegel reichten von 0,39 MPa bis 0,54 MPa bei einer Frequenz von 1,5 MHz bis 12,7 MHz. Der von einer Infrarot-Pulslaserquelle (Wellenlänge von 1047 nm, 11,4 ns Pulsdauer und einer Fluenz von $12,7 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) erzeugte Ultraschalldruck wurde mit einem PVDF-Nadelhydrophon gemessen, das in einem Abstand von ~ 4 mm von den Faserspitzen platziert wurde. Diese neuartige Methode zur Herstellung dünner 2 - 4 μ m photoakustischer Generatoren auf Basis von MWCNT und PDMS bietet neue Möglichkeiten für Ultraschallanwendungen in der zerstörungsfreien Materialprüfung und in der medizinischen Bildgebung. Die Form und Anzahl der Schichten der vollständig tintenstrahlgedruckten Schichten kann kontrolliert werden, was zu einer Reduzierung der Produktionszeit, geringeren Kosten und weniger Abfall bei dünnen Schichten führt.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Darüber hinaus bieten die hier beschriebenen, selbstentwickelten Tinten die Möglichkeit, über einen langen Zeitraum (mehr als ein halbes Jahr) gelagert zu werden, ohne dass sich ihre Druckeigenschaften ändern, was nicht nur für Laborumgebungen, sondern auch für industrielle Produktionen sehr interessant ist. Die Anwendung dieser Schichten in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung wird in einem späteren Kapitel durchgeführt.

4.7 Charakterisierung der Tinten in der gedruckten Elektronik

4.7.1 Beschreibung und Herstellung

Um die Anwendbarkeit bzw. den Nutzen auch in anderen Gebieten der Wissenschaft zu zeigen, wurde die Tinte auch im Bereich der gedruckten Elektronik eingesetzt, da seit vielen Jahren die gedruckte Elektronik für technische Anwendungen immer interessanter wird. Typischerweise werden leitfähige Tinten wie Kupfer [232–238], Silber [86, 239, 240], Silber-Nanodrähte [241–243], Polymer-Nanokomposite [244–247], Graphen [248–259], CNT-basierte Tinten [192, 194, 211, 212, 214, 215, 260–269] und andere Nanopartikel [270, 271] zum Drucken verwendet. In Kombination mit Polymeren wie PDMS lassen sich eine Vielzahl von Sensoren für Temperatur [192], Gas [193], Feuchtigkeit [194] sowie Spannungs- und Drucksensoren [186, 195–197] und Sensorsysteme zur Überwachung [198] realisieren. Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein viel verwendetes Polymer, da es durch seine hohe optische Transmission [177, 272], Biokompatibilität und geringe Kosten, einen großen volumetrischen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\beta = 300 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) [177, 272] sowie ein hohes Maß an Elastizität [186] aufweist. PDMS dient häufig als Trägermaterial für Sensoren [187–191] oder als Isolator zwischen leitfähigen Komponenten [273, 274]. Der Bereich, in dem PDMS eingesetzt wird, umfasst neben den Sensoren auch photoakustische Generatoren [10, 151, 163, 181], tragbare Elektronik (E-Skin) [86, 195, 196] und Mikrofluidik [199–202]. Die Herstellung dieser Strukturen erfolgte bisher mit verschiedenen Verfahren, wie Siebdruck [203–206], Schattenmaskendruck [192], Extruder- oder Dispenserdruck [207–209] oder Prooferdruck [194]. Ein vielversprechendes Verfahren ist der Tintenstrahldruck [86, 193, 211–215], da er im Vergleich zu den anderen Verfahren eine geringe Vorbereitungszeit hat, einfach zu handhaben ist und sowohl im kleinen Maßstab in Forschungslaboren, als auch in industriellen Anwendungen eingesetzt werden kann. Gleichzeitig sind jedoch die Anforderungen an die per Tintenstrahl gedruckte Tinten hoch, da sie unter Umständen den Einsatz gefährlicher Chemikalien im Prozess erfordern [216, 217]. Seit Jahren werden große Anstrengungen unternommen, um Tinten herzustellen, die ungiftig, langzeitstabil und einfach zu drucken sind, ohne die Düsen des Druckers zu verstopfen. Wie schon bei den photoakustischen Generatoren bietet die Kombination von CNT und PDMS eine gute Basis für Sensoren und Aktoren, da sie sehr gute mechanische Eigenschaften und Stabilität besitzen [275, 276]. PDMS ist aufgrund seines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und seiner Biokompatibilität ein hervorragendes Trägermaterial für Temperatur und wird bereits für diese Zwecke eingesetzt. Die Art und Weise wie diese Temperatursensoren hergestellt werden, ist sehr unterschiedlich (Tabelle 9).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Tabelle 9: Vergleich und Charakterisierung von kohlenstoffbasierten Temperatursensoren hinsichtlich Designs, Herstellungsprozess, Substrats, Empfindlichkeit und Temperaturbereiches.

| Design | Manufacturing / Processing Method | Substrate | Sensitivity | Temperature Range [°C] | Autor |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| PEDOT:PSS /CNT on polyimide (Kapton) | Shadow mask printing | Polyimide (Kapton) | $0,6 \% \cdot ^\circ C^{-1}$ | 22-50 | W. Honda [277] |
| CNT-AgNp/PE-DOT:PSS-CNT on PE/PET/Silicone | Screen Printing | PE/PET/Silicone | $0,63 \% \cdot ^\circ C^{-1}$ | 20-50 | S. Harada [278] |
| CNTs sandwiched in adhesive elastic polymer tape | deposition of CNT Powder on adhesive elastic polymer tape | Polymer tape | $-1,26 \% \cdot ^\circ C^{-1}$ | 20-70 | K. S. Karimov [279] |
| CNT on Paper | CNT Powder deposited with glue on Paper | Paper | $-0,24 \% \cdot ^\circ C^{-1}$ | 20-75 | K. S. Karimov [280] |
| PEDOT:PSS mixed with SWCNTs | Screen Printing | PET | $0,78 \% \cdot ^\circ C^{-1}$ | 20-55 | K. Kanao [281] |
| CNT on Si | Sputtering of Ni and CVD for CNT growth | Si | $1,03 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$ | 22-200 | S. Sarma [282] |
| CNT on Si/SiO2 | CVD followed by wetting transfer method to Si/SiO2 | Si/SiO2 | $7,74 \mu A \cdot ^\circ C^{-1}$ to nitroget | 20-110 | H. Song [283] |
| Lateral Growth of CNT between two electrodes | CVD (bridge growth) | Si/SiO2 | $0,0008152 \cdot K^{-1}$ | 25-135 | C. Y. Kuo [284] |
| Bridge-shaped arrangement of CNTs (micropillars) | CNT Growth (CVD), Self-Assembly Method | Si-Wafer | $-0,1 \% \cdot K^{-1}$ | 27-147 | M. De Volder [285] |
| Assembling of CNT Thin Film with CVD | Catalyst Gel on Si (Spin-Coating) followed by CVD | Si | $4,21 \cdot 10^{-4} \cdot ^\circ C^{-1}$ | 20-150 | K. Ali [286] |
| CNTs in Si-Wafer | Low Temperature CNT Growth with CVD (350°C) | Si-Wafer | $-800 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ | 25-190 | S. Vollebregt [287] |
| CNTs screen printed on Kapton | Screen Printing | Polyimide (Kapton) | $-1436 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ | 30-43 | S. Walczak [288] |
| Flexible Temperature Sensors on Fibers | Screen-Printing and Dip-Coating | PVDF mono-filament fibre | $0,13 \% \cdot K^{-1}$ | 30-45 | M. Sibinski [289] |
| electrophoretic technique to MWCNT bundles on Si/SiO2 | Dielectrophoresis and Drop-Casting (cnt growth on electrodes) | Si/SiO2 | $-0,1 \% \cdot K^{-1}$ $-0,2 \% \cdot K^{-1}$ | 25-80 | C. K. M. Fung [290] |
| SWCNT with Pt particles (Drop-Casting and Dielectrophoresis) | Drop-Casting | Sitall | $-1,478 \% \cdot K^{-1}$ | 2-77 K | B. F. Monea [291] |
| Cryogenic bolometer of SWCNT as absorber | Photolithographie | Si/SiO2 | $0,4 mV \cdot K^{-1}$ | 4,2 - 50K | M. Tarasov [292] |
| Temperature sensor based on a MWCNT/SEBS nanocomposite | Drop-Casting | Polyimide (Kapton) | $-0,005 K^{-1}$ | 20-50 | G. Matzeu [293] |
| MWCNT vanadium complex | Drop-Casting | Glass | $-0,9 \% \cdot K^{-1}$ $1,3 \% \cdot K^{-1}$ | 25-80 | K. S. Karimov [294] |
| MWCNT - Hero Gum (30-70 wt%) | Drop-Casting | Glass | $-0,53 \% \cdot K^{-1}$ $-0,74 \% \cdot K^{-1}$ | 27-72 22-91 | M. T. S. Chani [295] |

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------|---------------------------------|-------------|-----------------------------|
| MWCNT - Hero Gum -p-Si (20-40-40 wt%) Hero Gum-p-Si (50- 50 wt%) | | | $-0,72 \% \cdot K^{-1}$ | 23-82 | |
| n,A, | Drop-Casting (an- nealing in Ar&H2) | Si/SiO2 | n,A, | 6-293 K | A. L. Fried- man [296] |
| SWCNT in Sodium CMC | Spray-Coating | Si/SiO2 | $-0,002954 K^{-1}$ | 0-100 | E. Cagatay [297] |
| MWCNT films as small sized temperature sensors | Vakuum filtration (membrane) | n,A, | $-8 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1}$ | 4,2 - 420 K | A. Di Bar- tolomeo [298] |

In den folgenden Abschnitten wird die Sensorherstellung und Charakterisierung beschrieben. Diese Fertigungsmethode basiert auf vollständig tintenstrahlgedruckten Sensoren, die eine schnelle Produktion und einfache Handhabung liefern. Darüber hinaus basiert das Herstellungsverfahren auf selbst hergestellten Tinten, die wieder mit einem Dimatix Materials Printer DMP-2831 auf Polyimid verarbeitet werden. Zu den Methoden gehören die Temperatur- und Biegecharakterisierung des vollständig tintenstrahlgedruckten Sensors. Die beschriebene Methode der Tintenherstellung und des Druckens ist schnell und einfach zu handhaben. Die Tinten haben eine sehr hohe Stabilität (über 1 Jahr für die CNT-Tinte und über 6 Monate für die PDMS-Tinte), was den Gesamtverbrauch drastisch reduziert, indem die Produktion von unerwünschtem Abfall vermieden wird und sie können aufgrund ihrer sehr langen Druckfähigkeit sowohl in der Forschung als auch in der Industrie eingesetzt werden. Das Drucken von PDMS ist jedoch nicht einfach und es wurden mehrere Methoden untersucht. Die verwendeten Tinten wurden in Kapitel 4.4 beschrieben. Es wurden keine weiteren Änderungen durchgeführt.

Das Drucken der Mäanderstrukturen für die Temperatur- und Biegesensoren wurde mit dem Dimatix Materials Printer DMP-2831 und einer 10 pl-Kartusche durchgeführt. Der Druck wurde bei Raumtemperatur und Grauraumbedingungen durchgeführt. Mit dem eingebauten Tropfenbeobachter wurden die ausgeworfenen Tropfen periodisch überwacht, um zu prüfen, ob sich die Druckeigenschaften verändert haben. Die Form, die Richtung und die Geschwindigkeit blieben konstant, was zu einem sehr genauen Druckprozess führte. Das gedruckte Substrat, eine 125 µm dicke Polyimidfolie, wurde vor dem Druck mit 2-Propanol gereinigt und dann auf der Druckplatte befestigt, wie in Abbildung 48 dargestellt.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

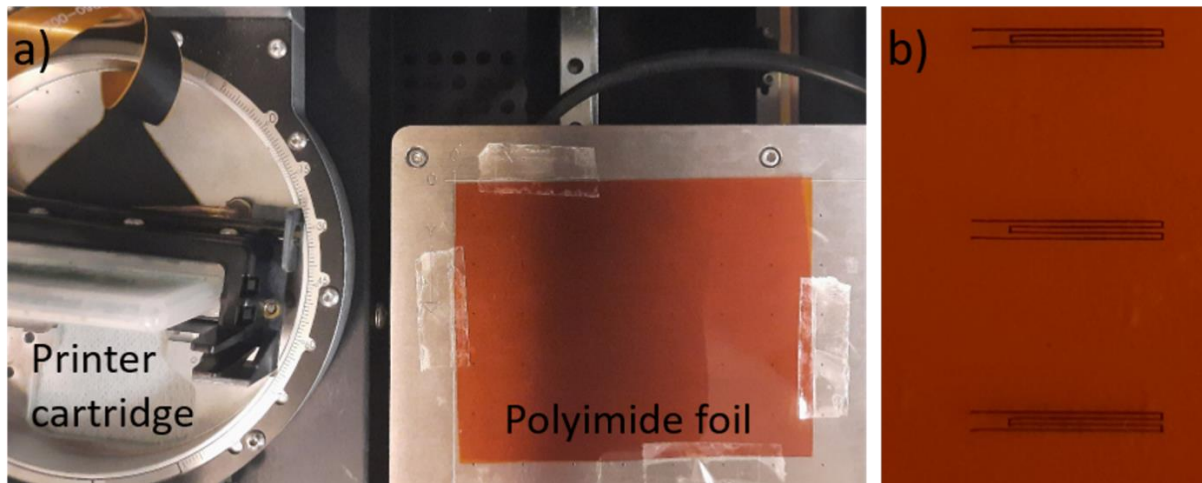


Abbildung 48: Bedrucken der Polyimid-Folie. a) Fixierung der Polyimid-Folie mit Klebefilm auf der Druckplatte. b) Das Ergebnis der parallel gedruckten Strukturen für den Einsatz als Multifunktionssensor.

Die Sensoren wurden mit einem Tropfenabstand von $25\ \mu\text{m}$ gedruckt. Die Druckeinstellungen wurden so gewählt, dass eine gleichmäßige Linie aus CNT-Tinte auf dem Polyimid-Substrat entstand und dabei Unterbrechungen oder Ausbeulungen der gedruckten CNT-Linie vermieden wurden. Alle Sensoren wurden mit den gleichen Voraussetzungen gedruckt. Zunächst wurden 10 Schichten der CNT-PDMS-Tinte auf das Polyimid-Substrat gedruckt. Anschließend wurde das Substrat 10 Minuten lang auf einer Heizplatte getrocknet, um eine Wechselwirkung der wasserbasierten CNT-PDMS-Tinte mit der polymerbasierten zweiten PDMS-CA-Tinte zu verhindern. Nach dem Trocknen wurden 3 Schichten der PDMS-CA-Tinte über die getrockneten CNT-PDMS-Linien gedruckt und bei über $150\ ^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte ausgehärtet, um zu polymerisieren, wie in Abbildung 49 dargestellt.

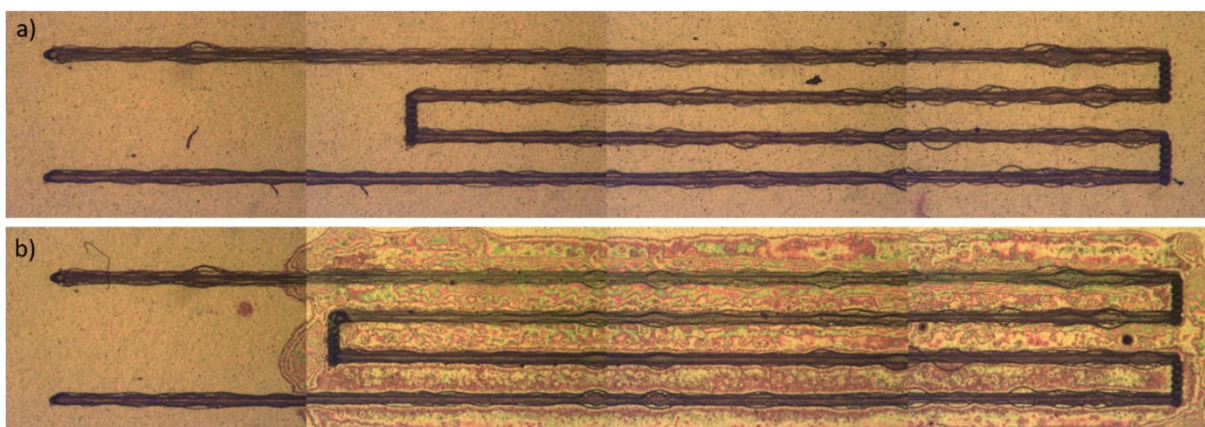


Abbildung 49: Untersuchung der gedruckten Strukturen mit einem Lichtmikroskop. Die Bilder wurden fragmentiert und zeigen nicht den kompletten Bereich des Sensors. In a) ist die Struktur nach dem Druck der CNT-PDMS-Tinte zu sehen. Nach dem Auftragen der PDMS-CA-Tinte in b) ist die Struktur ausgehärtet.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

Die gedruckten Strukturen wiesen kaum Ausbuchtungen oder Fehlstellen auf und bildeten homogene Linien, die in den meisten Fällen Dicken unter $100\ \mu\text{m}$ aufwiesen, wie in Abbildung 50 gezeigt.

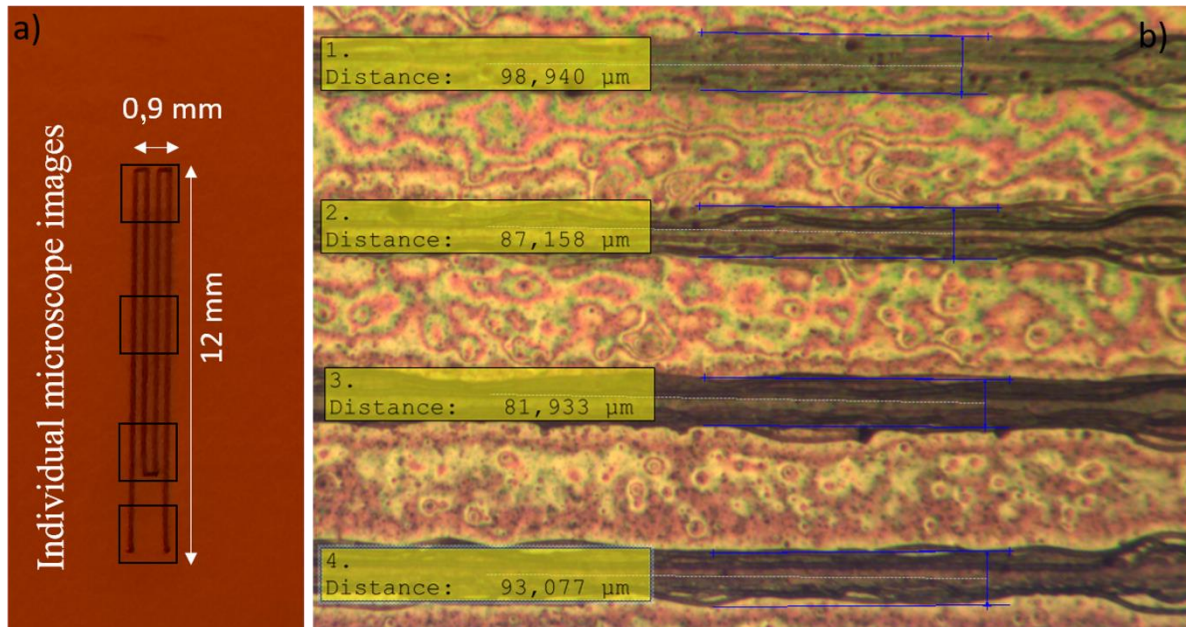


Abbildung 50: a) Bild eines Sensors und Bereiche der Teilbilder (siehe Abb. 3). Der $0,9\ \text{mm} \times 1,2\ \text{mm}$ große Sensor hat Linienstärken von ca. $100\ \mu\text{m}$ und bildet homogene Linien mit geringer Auswölbung.

4.7.2 Charakterisierung der Temperatursensoren

Die vollständig tintenstrahlgedruckten, flexiblen Sensoren wurden durch Temperatur- und Widerstandsmessungen charakterisiert. Um das Temperaturverhalten der gedruckten Sensoren zu messen, wurden der Anfang und das Ende des Sensors mit einer Silberleitpaste beschichtet, um den Kontakt mit den Messnadeln des Messsystems zu ermöglichen. Die Temperaturkontrolle wurde mit einem Wavertherm SP 53 A durchgeführt und gespeichert (Abbildung 51). Der gemessene Temperaturbereich wurde auf 30°C bis 80°C eingestellt. Die Temperatur wurde in Schritten von 5°C erhöht und für 10 Sekunden konstant gehalten. Die temperaturbedingten Änderungen des elektrischen Widerstands wurden mit einem Keithley-Multimeter aufgezeichnet und für eine spätere Analyse gespeichert.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

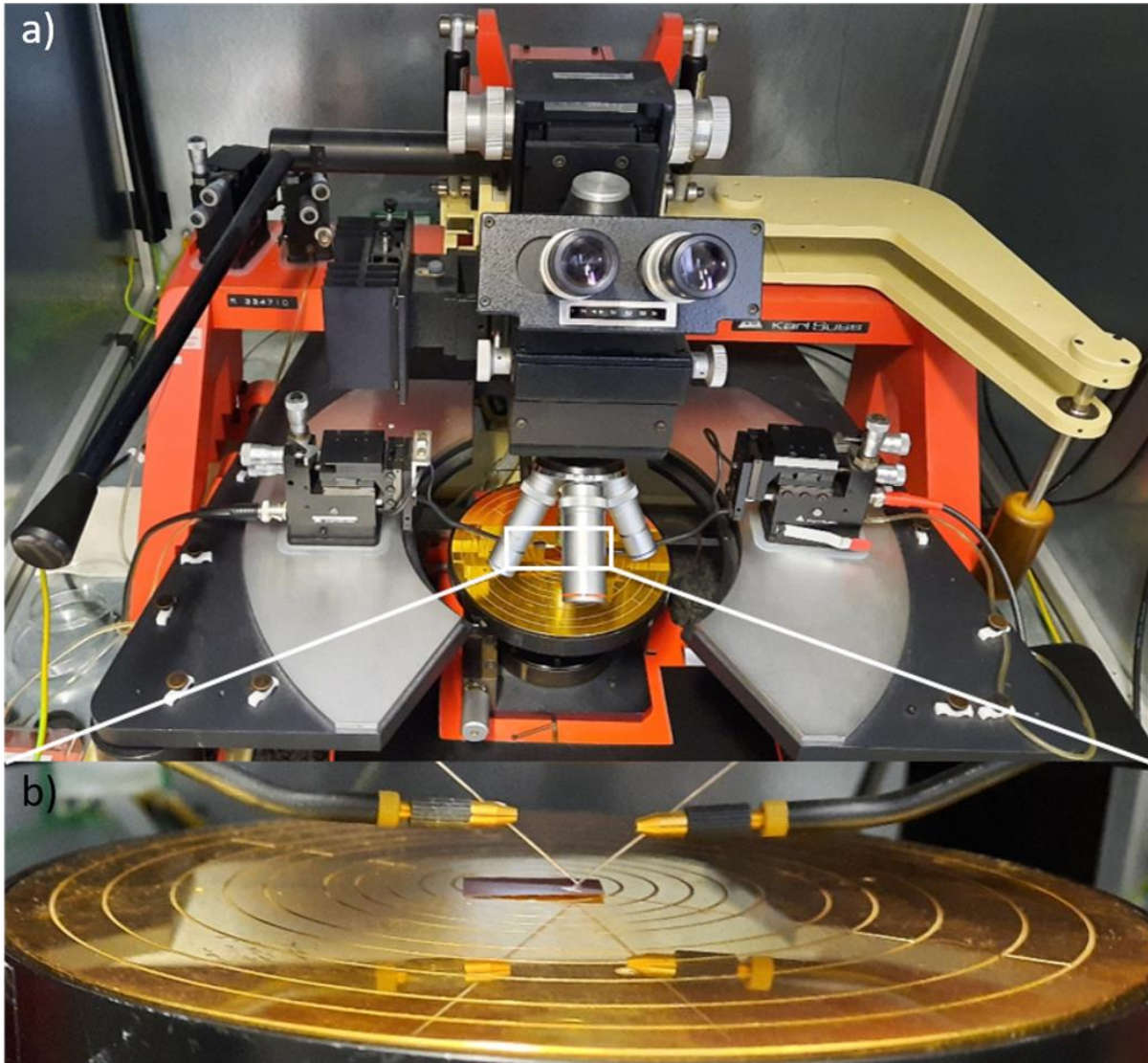


Abbildung 51: Messaufbau zur Messung des elektrischen Widerstandes bei Temperaturschwankungen. a) Messsystem und b) Kontaktierung des Sensors mit Kontaktiernadeln.

Um eine einheitliche Bewertung der Sensoren zu ermitteln, wird der TCR (engl. *Temperature Coefficient of Resistance*) bestimmt durch:

$$TCR = \frac{R_2 - R_1}{R_0 \cdot (T_2 - T_1)}$$

R_1 ist der Widerstand bei Raumtemperatur (T_1 in $^{\circ}\text{C}$) in Ω , R_2 der Widerstand nach der maximalen Erwärmung (T_2 in $^{\circ}\text{C}$) in Ω . Sensor 1 zeigte eine mittlere Widerstandsänderung von $-217,36 \Omega \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, Sensor 2 zeigte eine mittlere Änderung von $-216,06 \Omega \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ und Sensor 3 eine mittlere Widerstandsänderung von $-238,45 \Omega \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$. Damit lässt sich für Sensor 1, Sensor

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

2 und Sensor 3 jeweils ein TCR-Wert von $-0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $-0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ und $-0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ berechnen (Abbildung 52).

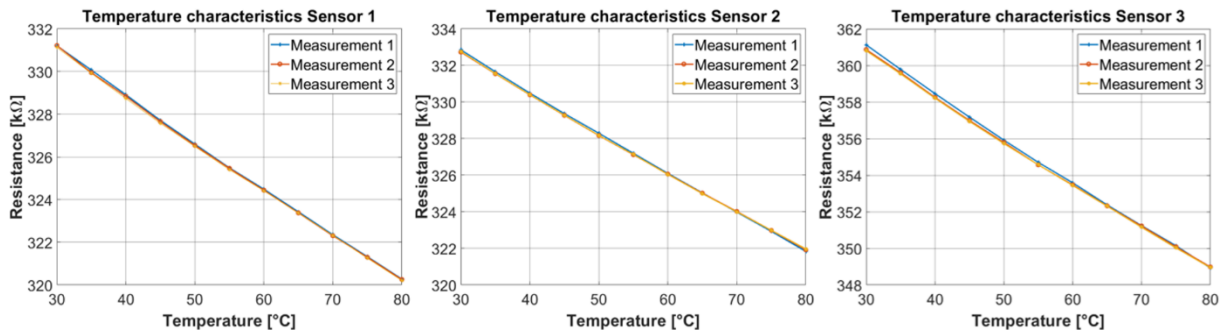


Abbildung 52: Bestimmung des Temperaturverhaltens der Sensoren. Sensor 1 hat ein durchschnittliches Temperaturverhalten von $-217,36\ \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, Sensor 2 ein durchschnittliches Temperaturverhalten von $-216,06\ \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ und Sensor 3 ein durchschnittliches Temperaturverhalten von $-238,45\ \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Aus diesen Werten lässt sich ein durchschnittlicher TCR-Wert von $-0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ für Sensor 1, $-0,065\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ für Sensor 2 und $-0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ für Sensor 3 ermitteln.

4.7.3 Charakterisierung der Biegesensoren

Nach der Charakterisierung der komplett tintenstrahlgedruckten Sensoren wurden diese auf ihr elektrisches Verhalten bei Beeinflussung durch Biegung untersucht. Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 53 dargestellt und wird in der Literatur [299] näher beschrieben. Um die Empfindlichkeit der Sensoren zu ermitteln, wurde zunächst ein Kupferkabel an die zuvor erstellten Silberkontaktstellen gelötet, um eine stabile Kontaktierung und Messung zu ermöglichen. Die Messungen wurden für jeden Sensor auf die gleiche Weise durchgeführt. Zunächst wurde der Sensor in das Biegesystem eingespannt und fixiert. Dann wurden die verlöteten Kupferkabel mit einem Keithley-Multimeter mit Hirschmann-Klemmen verbunden und der Biegetest und die Messung gestartet, wie in Abbildung 53 dargestellt.

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

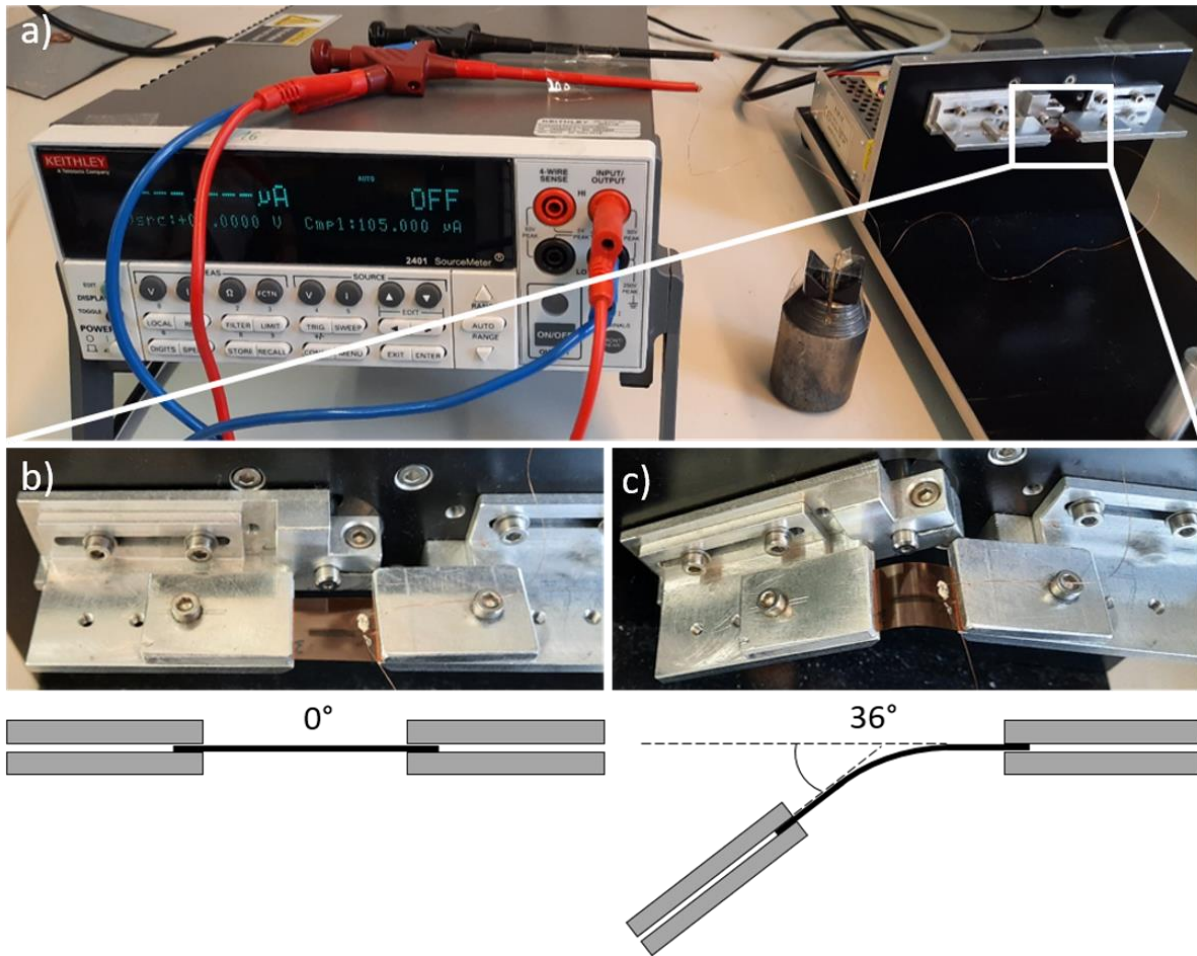


Abbildung 53: Messaufbau und Durchführung des Biegetests für den Einsatz als Multifunktionsensor a). Die Sensoren eingespannt und angeschlossen bei 0° b) und gebogene Sensoren bei 36° dargestellt in c).

Der Biegetest wurde pro Sensor dreimal durchgeführt. Sensor 1 zeigte einen Basiswiderstand von 345,4 k Ω und eine maximale durchschnittliche Änderung von 2100 Ω bei 0° - 36° Biegung, Sensor 2 zeigte einen Basiswiderstand von 333,4 k Ω und eine gesamte maximale durchschnittliche Änderung von 1300 Ω bei 0° - 36° Biegung, während Sensor 3 einen Basiswiderstand von 361,8 k Ω und eine maximale durchschnittliche Änderung von 600 Ω bei 0° - 36° Biegung zeigte (Abbildung 54).

4. Entwicklung von langzeitstabilen Tinten

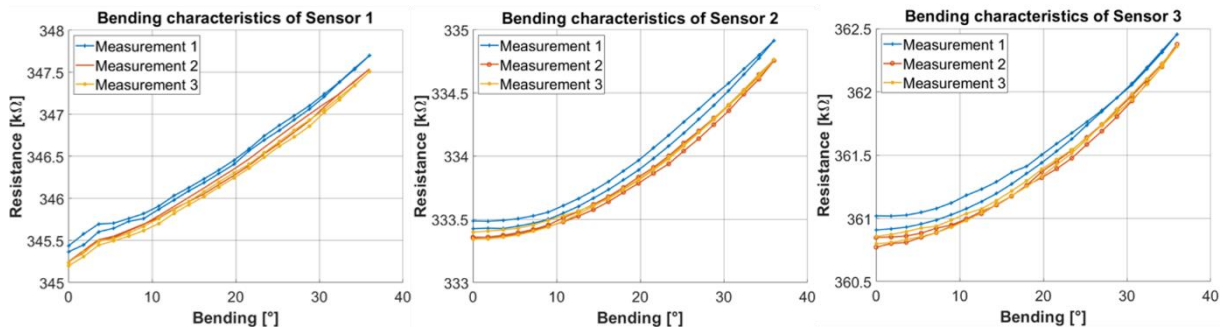


Abbildung 54: Sensor 1 zeigte einen Basiswiderstand von 345,4 k Ω und eine maximale mittlere Änderung von 2100 Ω bei 0° - 36° Biegung, Sensor 2 zeigte einen Basiswiderstand von 333,4 k Ω und eine maximale mittlere Änderung von 1300 Ω bei 0° - 36° Biegung, während Sensor 3 einen Basiswiderstand von 361,8 k Ω und eine maximale mittlere Änderung von 600 Ω bei 0° - 36° Biegung zeigte.

4.7.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wurden die zwei selbst entwickelten langzeitstabilen Tinten auf Wasser- und Polymerbasis zur Herstellung von multifunktionalen Sensoren untersucht. Dabei wird in einem zweistufigen Druckverfahren zunächst eine selbstentwickelte CNT-PDMS-Tinte auf Wasserbasis und im zweiten Schritt eine PDMS-CA-Tinte auf Polymerbasis verwendet, um flexible Sensoren zu drucken. Mit dem Einsatz als Temperatur- und Biegesensor konnte der Einsatz eines multifunktionalen Sensors demonstriert werden. Der Druckprozess führte zu sehr dünnen Drucklinien (ca. 100 μm - siehe Bild 4). Die Druckzeit der Sensoren betrug ca. 15 Minuten für die CNT-PDMS-Tinte und weitere 4 Minuten für die PDMS-CA-Tinte. Wie in dieser Arbeit gezeigt, ist es jedoch möglich mehrere Sensoren in einem Schritt zu drucken, was die Gesamtdruckzeit pro Sensor reduziert. Darüber hinaus konnte die Lagerzeit, der selbst hergestellten Tinten verbessert werden, was ihren Einsatz für industrielle Anwendungen interessanter macht. Die Ergebnisse der Temperaturmessung dieser tintenstrahlgedruckten Sensoren bieten eine gute Erweiterung zu bestehenden Methoden (vgl. Tabelle 9). Es konnte gezeigt werden, dass mit den selbst entwickelten Tinten eine Linienbreite von weniger als 100 μm gedruckt werden konnte, die eine homogene Struktur und bis auf wenige Stellen keine Ausbuchtungen aufwies. Die Temperaturmessergebnisse dieser vollständig im Tintenstrahlverfahren hergestellten Sensoren stellen eine gute Ergänzung zu bestehenden Verfahren dar. Im Vergleich (siehe Tabelle 9) ist der TCR-Wert mit $\sim -0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ etwas geringer als bei anderen Methoden. Durch den Einsatz eines Druckers wird der Aufwand jedoch deutlich reduziert. Darüber hinaus kann das Nachfüllen der Druckerpatronen und die kurze Verarbeitungszeit sowie die lange Lebensdauer der Tinten die Abfallprodukte weiter reduzieren. Eine detaillierte Langzeituntersuchung mit genauerer Charakterisierung ist in der Literatur beschrieben und wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Micro-Nano-Devices an der Hochschule München veröffentlicht [300].

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

5.1 Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

5.1.1 Entwicklung und Aufbau eines bildgebenden Scansystems

Für die Anwendung im Bereich der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung bzw. bildgebender Verfahren wird in diesem Abschnitt die Entwicklung und der Aufbau eines akustischen Mikroskops (engl. „*scanning acoustic microscope*“ (*SAM*) oder auch „*acoustic micro imaging*“ (*IAM*)) beschrieben. In Abbildung 55 ist das gesamte entwickelte System abgebildet.

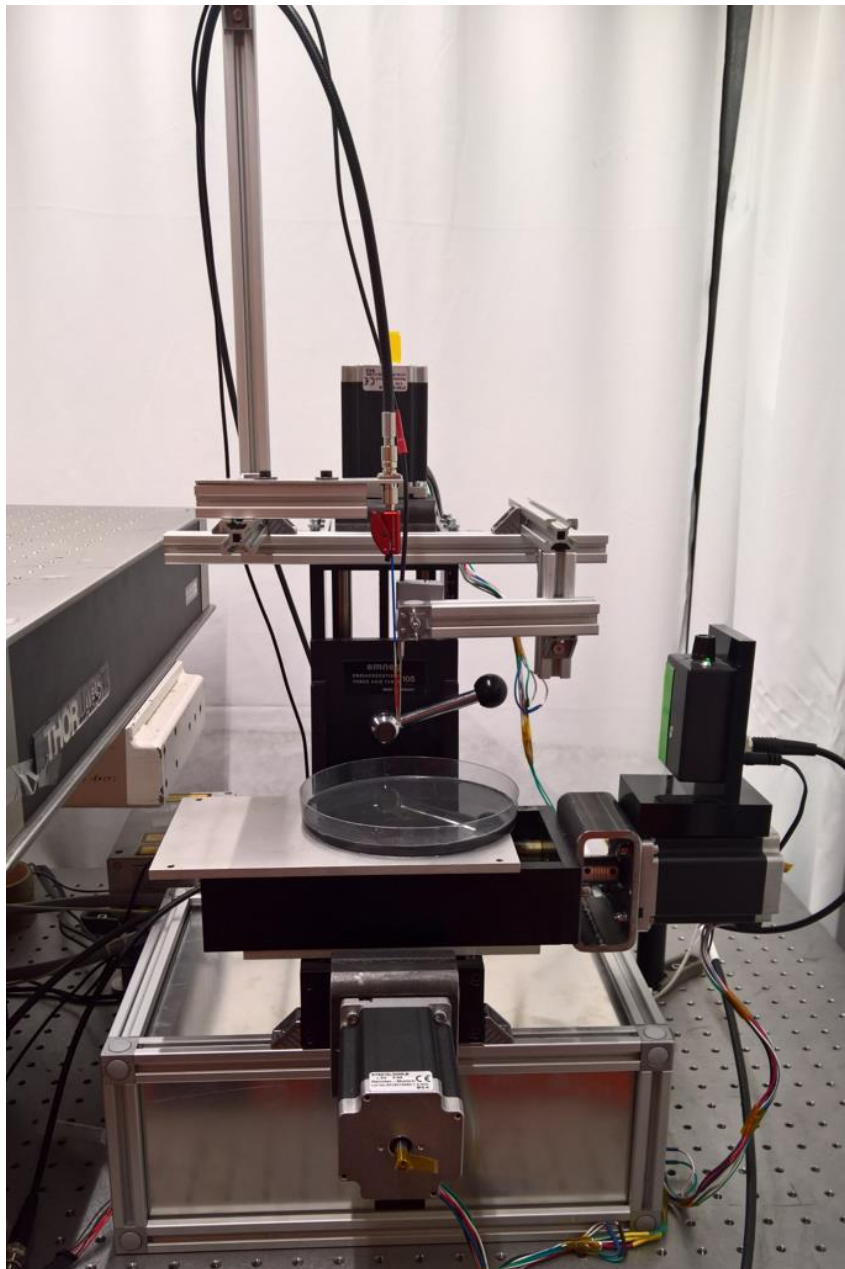


Abbildung 55: Abbildung der entwickelten Scanvorrichtung, die von drei Motoren angesteuert wird und das automatische Scannen in XY Richtung (in der Tischebene) erlaubt.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Um die Anwendbarkeit in medizinischen Bildgebungsanwendungen zu demonstrieren, wurde eine Silikon-Dummy-Probe hergestellt, die als Knorpelersatz verwendet werden kann [301]. Das Silikon wurde in eine Petrischale gegossen und in einem leichten Winkel platziert, um einen Dickengradienten zu erzeugen und anschließend für 48h ausgehärtet. Der Schichtaufbau der Silikon-Dummy-Probe wurde dann mit dem Messaufbau mittels eines 2D-Scanners im Reflexionsmodus abgetastet (Abbildung 56). Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 als B-Bild dargestellt.

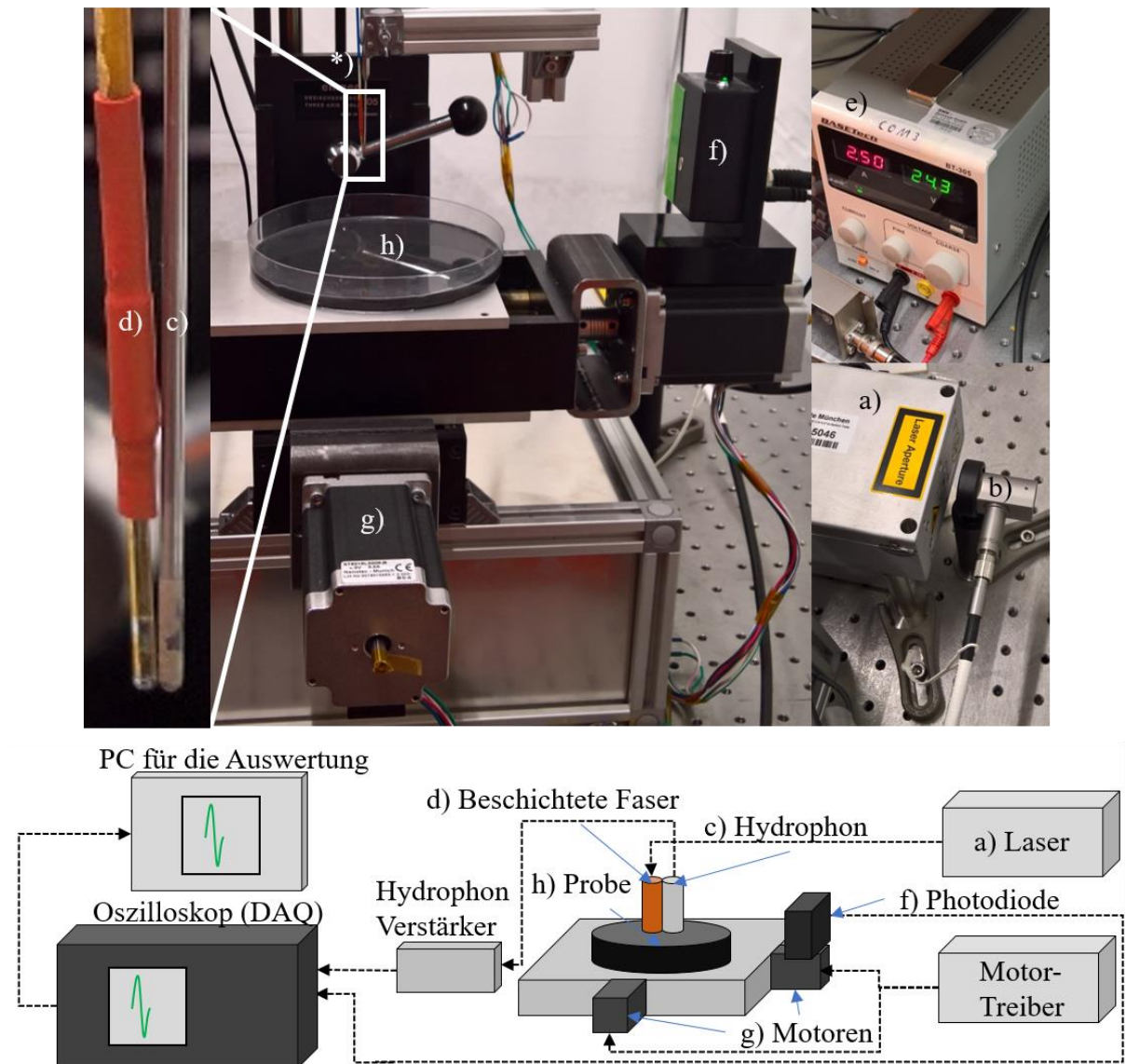


Abbildung 56: Abtastsystem für die Bildgebung mit dem Einsatz von Ultraschall. a) die Puls-laserquelle, b) Kopplungsvorrichtung für die Multimode-Faser und die beschichtete Faser, c) das PVDF-Nadelhydrophon und d) die beschichtete Faserspitze, e) die Stromversorgung für die Abtastvorrichtung (Motoren g), f) die Photodiode zur Signalauslösung. Die Dummy-Silikon-Probe in h) [230].

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

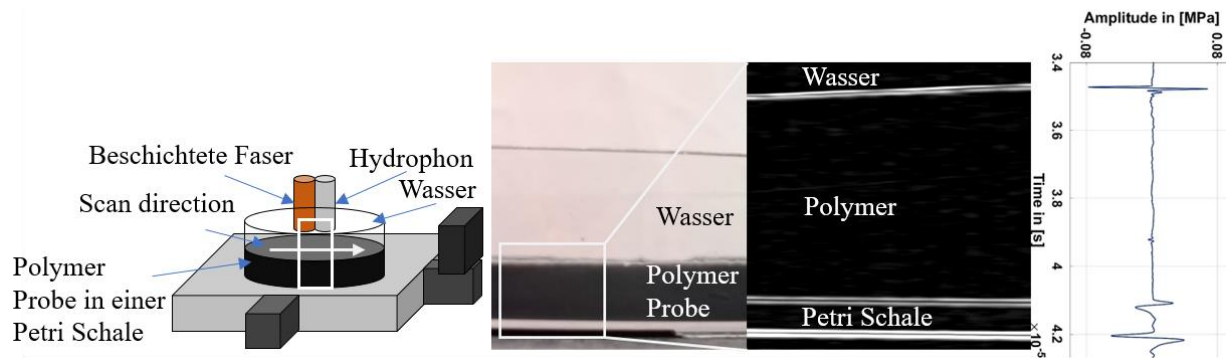


Abbildung 57: a) Schematische Darstellung des Scanvorgangs für die Bildgebung. Seitenansicht der Silikonprobe mit einer Petrischale (b), $\Delta_t a$: Laufzeit in der Silikonprobe. c) der gemessene B-Scan der Silikonscheibe. Der B-Scan, der die zunehmende Dicke des Polymers und die konstante Dicke des Bodens der Petrischale zeigt ($\Delta_t pd$: Laufzeit in der Petrischale) und d) ein entsprechendes Zeitsignal einer Einzelmessung [230].

Die gemessenen Signale der einzelnen Positionen des Abtastvorgangs wurden mit einem Matlab-Programm erfasst und ausgewertet. In der Datennachbearbeitung werden B-Scans oder C-Scans rekonstruiert. Die gezeigten Ergebnisse wurden hier detailliert beschrieben und veröffentlicht [230].

5.1.2 Datenverarbeitung und Analyse (Programm)

Für die Auswertung der Daten und die Steuerung des Zwei-Achs-Scansystems wurden jeweils Programme in LabVIEW und Matlab umgesetzt. Die Steuerung des Scansystems wurde mit Hilfe von LabVIEW, den Motoren (ST6018L3008-B Schrittmotor – NEMA 24) und den Motortreibern (CL3-E-2-0F Motor Controller für CANopen, Modbus RTU oder USB) durchgeführt. Die von einem Oszilloskop gespeicherten Daten wurden in folgender Form abgespeichert: Position $p-X \cdot Y$. Wobei p eine fortlaufende Nummer ist, welche lediglich die Anzahl der Messungen angibt. X beschreibt die Messung in X-Richtung, während Y die Messung in Y-Richtung beschreibt (XY-Raster). Das Programm wurde zusammen mit dem Studenten und Kollegen Ruben Burger entwickelt [302]. Abbildung 59 zeigt die Benutzeroberfläche des Programms zur Auswertung und Erzeugung von Bildern der Daten. Anschließend in Abbildung 60 wird der Programmablaufplan dargestellt. Es werden nur die grundlegenden und wichtigsten Funktionen aufgezeigt. In Abbildung 58 werden die Definitionen von Schnittebenen in der Ultraschalldiagnostik gezeigt.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

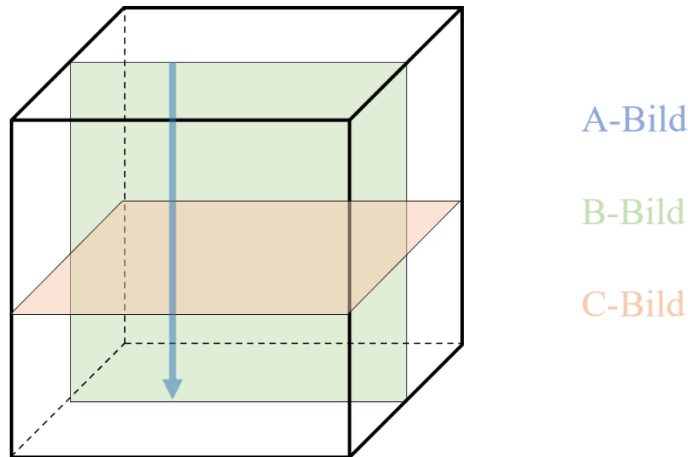


Abbildung 58: Definitionen der Schnittebenen. A-Bild (oder A-Scan – in blau) zeigt den Amplitudenverlauf einer Messung. Das B-Bild (in grün) zeigt die Frontal- bzw. Sagittalebene durch den Probekörper. Das C-Bild (orange) zeigt die Transversalebene.

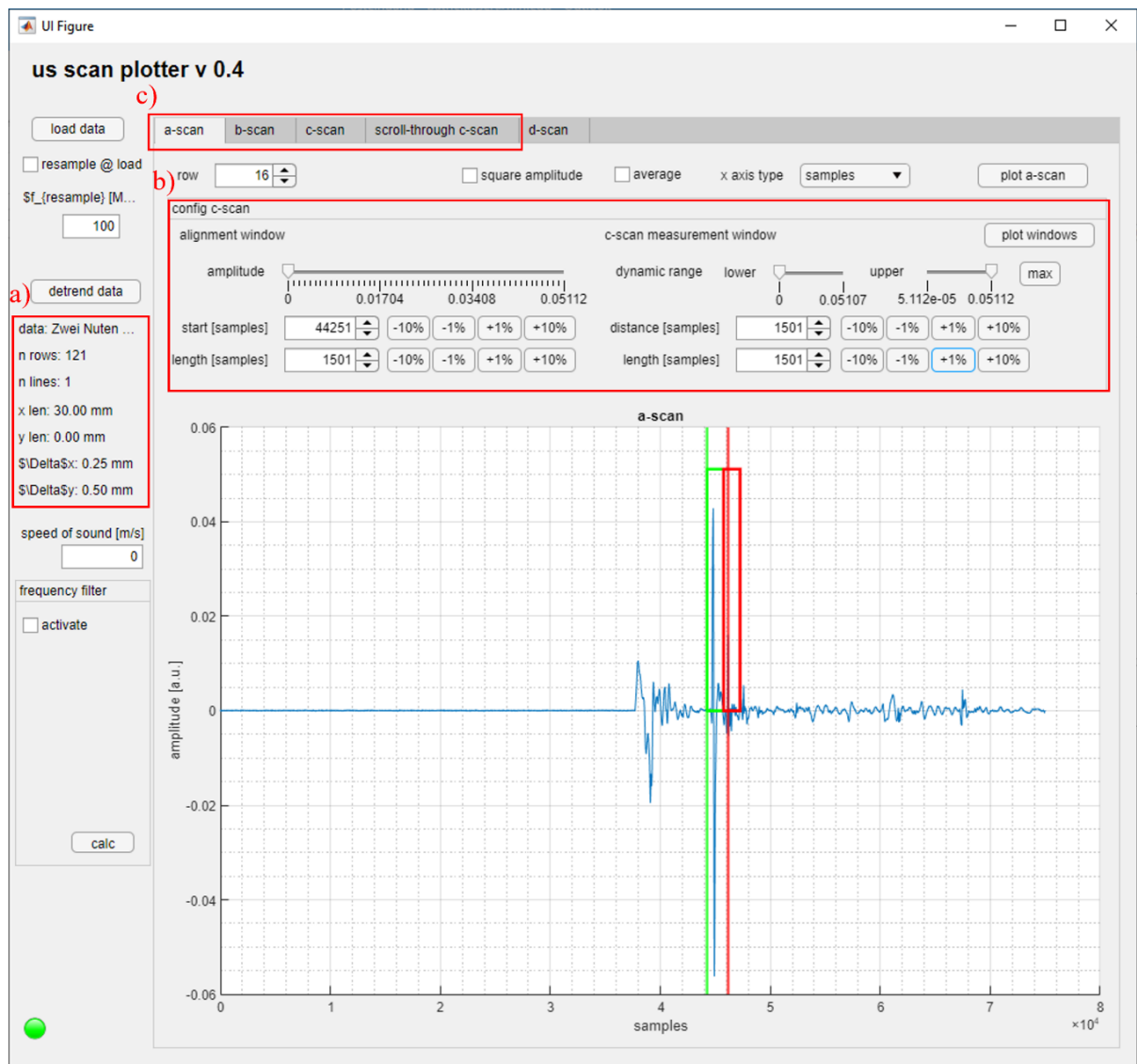


Abbildung 59: Benutzeroberfläche des Programms zur Auswertung der Daten und der Erstellung von A-, B-, und C-Bildern. Im Bereich a) werden die automatisch erstellten

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Abtastparameter des Scansystems dargestellt, wie Spalten und Zeilen, Abstände zwischen den Messungen, Speichername etc. Im Bereich b) sind die Konfigurationen für die Erstellung von C-Bildern dargestellt und im Bereich c) die Optionen für die Darstellung. Die farbigen Rahmen legen die Oberfläche (grün – erster Rahmen von links) und die Schnittebene bzw. Schnitttiefe (rot – zweiter Rahmen von links) für das C-Bild fest. Der Rahmen definiert dabei den Bereich, in dem die Oberfläche bzw. der Schnitt gelegt werden soll, während der jeweilige Strich das Maximum automatisch ermittelt.

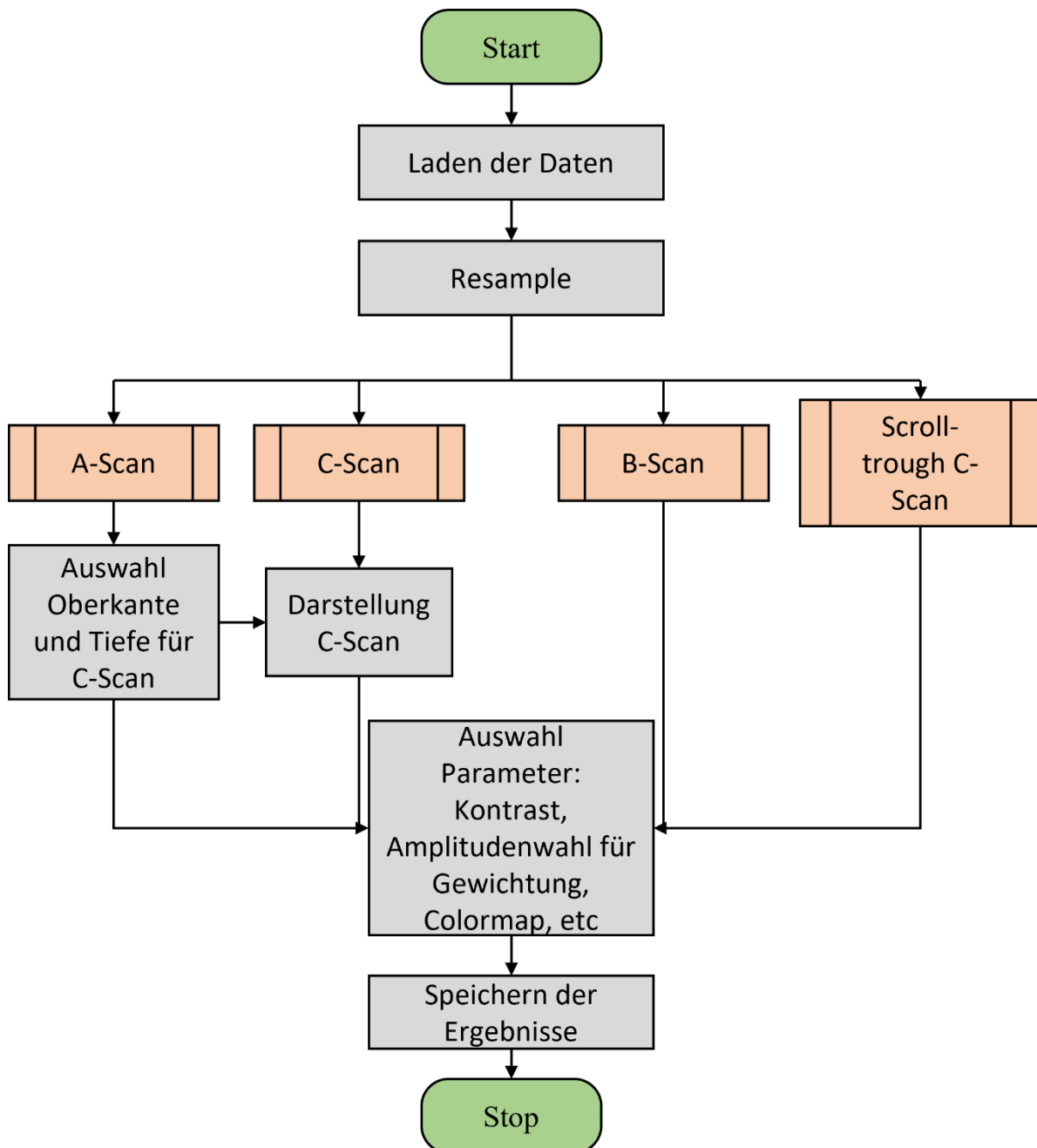


Abbildung 60: Ablauf und Strukturdiagramm des Programms zur Auswertung der von dem Scansystem selbständig hergestellten Messungen. Das Resample kann eingesetzt werden, wenn große Datenmengen verwendet werden, um Rechenzeit zu sparen.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

5.1.3 Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung / Bildgebung

In dem nächsten Abschnitt dieser Arbeit werden Möglichkeiten für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung sowie Bildgebung vorgestellt. Dazu angefertigte Proben aus Polyvinylchlorid (PVC) werden mit dem selbst entwickelten Scansystem untersucht. Dazu wurden Fasern in das Scansystem eingebaut, die zuvor mittels tintenstrahlgedruckter Beschichtungsmethode vorbereitet wurden. Der Schalldruck wurde wiederum mit einem Hydrophon aufgenommen (1,0 mm Nadelhydrophon von „Precision Acoustics“). Der Messaufbau entspricht dabei dem in Abbildung 56 gezeigten Prinzip. Die ersten Objekte, die mittels des akustischen Rastermikroskops untersucht wurde, bestehen aus einem typischen Stufenbauteil sowie einem Stegbauteil aus PVC. Untersucht wurde die Möglichkeit Kanten aufzulösen, da dies für bildgebende Verfahren oftmals eine Herausforderung ist. An den Kanten kommt es oft zu Teilreflexionen oder zu keinen Reflexionen in Richtung des Empfängers. Dazu wurde ein Stufenbauteil (Abbildung 61a) und ein Nutenbauteil (Abbildung 61b) untersucht. Die Proben wurden mit einer Schrittweite in X-Richtung von 250 μm zwischen jeder Messung vermessen.

Stufenbauteil / Nutenbauteil

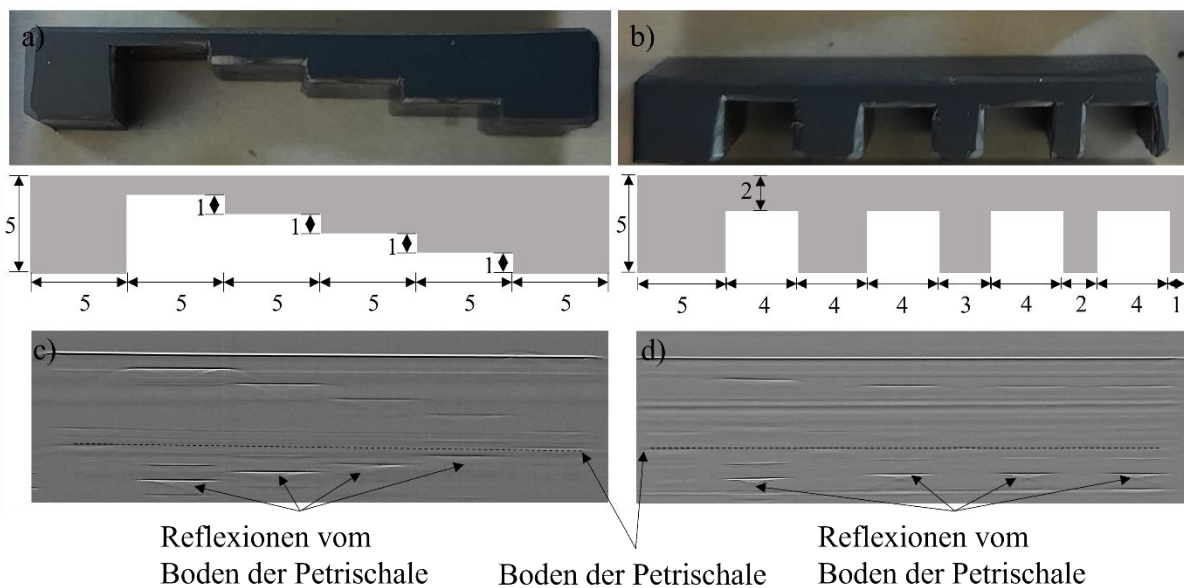


Abbildung 61: Vermessung des Stufenbauteils in a) und Nutenbauteils in b). Die Ergebnisse nach Auswertung mittels Matlab Programm zeigen gut erkennbare Kanten und Unterschiede in den einzelnen Strukturen. c) und d) zeigen die Ergebnisse des Stufenbauteils und des Nutenbauteils. Alle Einheiten sind in mm. Der Scan wurde mit einer Auflösung von 250 μm pro Schritt durchgeführt.

Zur Ermittlung und Untersuchung des sehr präzisen Schallstrahls wurde die Halbwertsbreite der einzelnen Stufen bzw. Nuten untersucht. Dazu wurde das jeweilige Maximum der einzelnen

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Stufen ermittelt und untersucht, wann die zurückgeworfene Schalldruckamplitude auf 50% ihres Maximums abgesunken ist. Abbildung 62 zeigt die Überführung der Schallamplituden in einem B-Bild in die Halbwertsbreite. Mit dem Rasterabstand von 250 μm zwischen den Messungen lässt sich der Abstand errechnen.

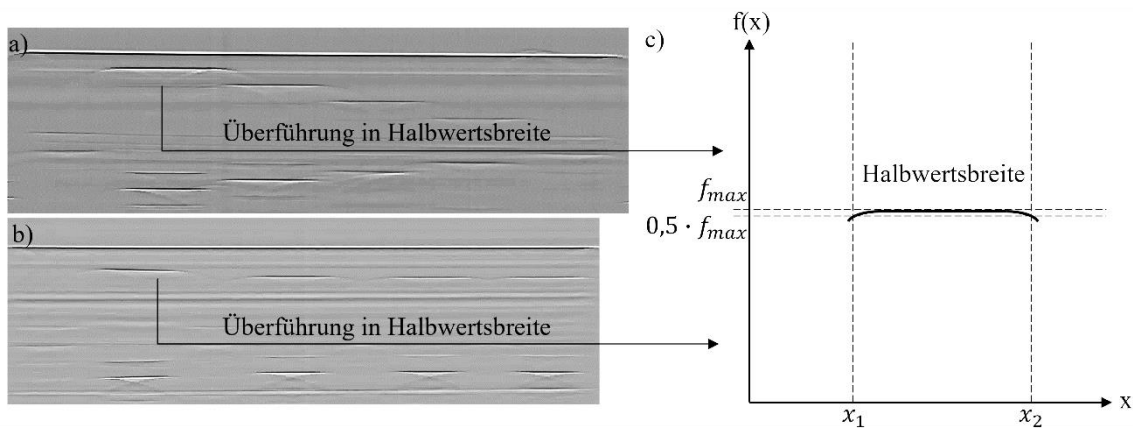


Abbildung 62: Überführung der Schallamplituden in den B-Bildern in eine Halbwertsbreite in c). Die Nichtlinearität an den Rändern der Stufen bzw. Nuten in a) und b) lassen Rückschlüsse auf den Schallstrahl des photoakustischen Fasergenerators zu.

Um die Abmessungen des Probekörpers mit der Halbwertsbreite darzustellen, wurden die Positionen ermittelt (Tabelle 10,

Tabelle 11), bei welchen die Amplitude auf 50% ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist.

Tabelle 10: Ermittlung der Abmessung des Stufenbauteil-Probekörpers in Abhängigkeit der Halbwertsbreite. Eingetragen wurden die Minima links (MinLi) und rechts (MinRe). Dazwischen lagen die Positionen, bei welchen das Maximum konstant maximal blieben (Max). Mit dem Rasterabstand von 250 μm zwischen den Messungen ließ sich der Abstand errechnen. Die Stufen hatten jeweils eine Breite von 5 mm.

| | Stufe 1 | Stufe 2 | Stufe 3 | Stufe 4 | Stufe 5 |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|----------|-----------|
| Pos_{Max} | 22 - 43 | 43 - 64 | 65 - 85 | 85 - 101 | 101 - 121 |
| $\text{Pos}_{\text{MinLi}} [x_1]$ | 21 | 44 | 66 | 84 | 102 |
| $\text{Pos}_{\text{MinRe}} [x_2]$ | 44 | 65 | 86 | 102 | 122 |
| Pos_{Ges} | 23 | 21 | 20 | 19 | 20 |
| $\Delta x_{\text{Pos}} [\mu\text{m}]$ | 250 | | | | |
| $x [\text{mm}]$ | 5,75 | 5,25 | 5,00 | 4,75 | 5,00 |

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Tabelle 11: Analog zu Tabelle 10 die Ermittlung der Abmessungen der Nuten mittels Halbwertsbreite. Die Nuten hatten jeweils eine Breite von 4 mm.

| | Nut 1 | Nut 2 | Nut 3 | Nut 4 |
|------------------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| POS _{Max} | 27 - 41 | 59 - 74 | 87 - 101 | 109 - 125 |
| POS _{MinLi} [x_1] | 26 | 58 | 86 | 110 |
| POS _{MinRe} [x_2] | 42 | 75 | 102 | 126 |
| POS _{Ges} | 16 | 17 | 16 | 16 |
| Δx_{Pos} [μm] | 250 | | | |
| x [mm] | 4,00 | 4,25 | 4,00 | 4,00 |

Um zu ermitteln, ob das System die Geschwindigkeiten in jeder Tiefe richtig aufnehmen kann, wurden die Schallgeschwindigkeiten des Stufenbauteils (Abbildung 61a) ermittelt und in Abbildung 63 dargestellt:

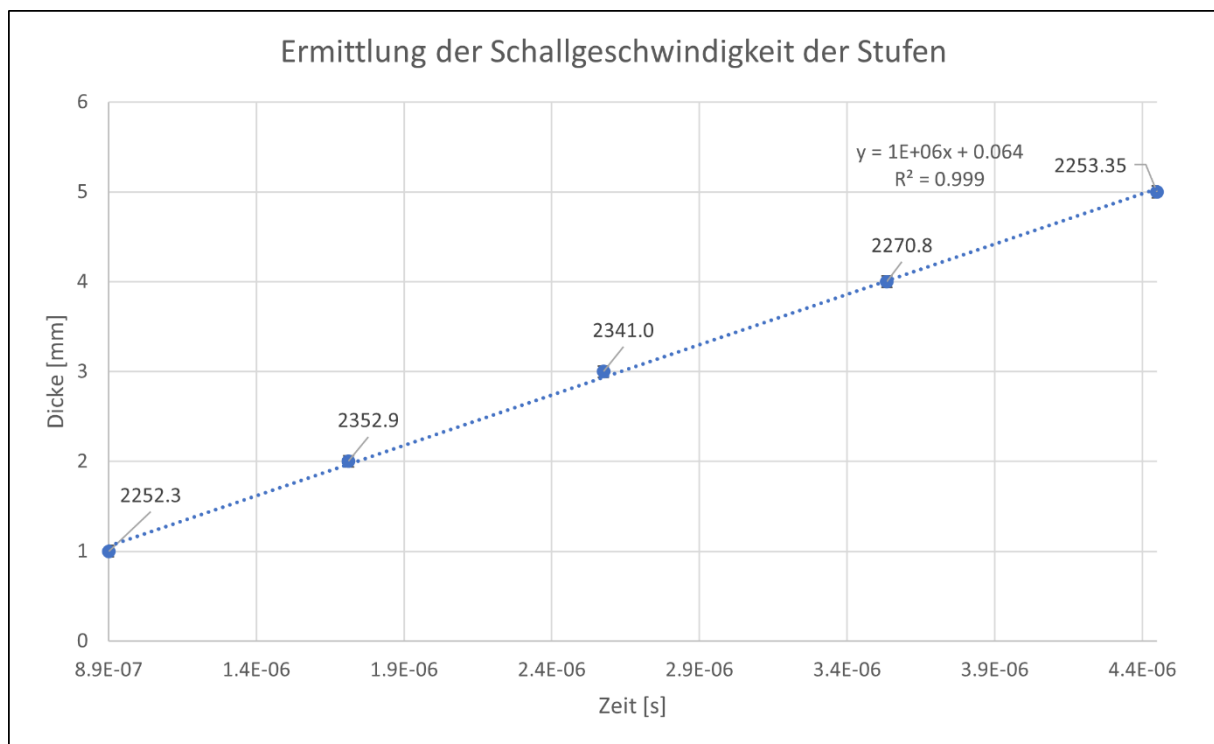


Abbildung 63: Ermittlung der Schallgeschwindigkeiten in PVC der fünf Stufen. Die Schallgeschwindigkeiten liegen bei hartem PVC ca. bei $2250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Mittelwert und der Fehler des Mittelwerts der Schallgeschwindigkeit liegt bei $\bar{c} \pm \Delta\bar{c} = (2294,1 \pm 22,0) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Lochplatte

Als zweiter Prüfkörper wurde ein aus PVC gefertigtes Bauteil mit den Maßen 30x30 mm untersucht. In diese Platte wurden mehrere Bohrungen unterschiedlicher Größe eingebracht. Der Bohrungsdurchmesser sowie die Bohrungstiefe variierten zwischen 1 - 4 mm \varnothing und einer Tiefe von 1 - 4 mm. Zudem waren die Durchmesser 2 - 4 mm gefräste Bohrungen, hatten also eine gerade Grundfläche, während die Bohrungen mit 1 mm Durchmesser Sacklochbohrungen waren, welche Grundlöcher sind, also durch den Bohrer definiert schräge Grundflächen haben. Zuerst sollten in einem Schnellverfahren, das mit einer Abtastung von 1 mm pro Schritt vorgenommen wurde, alle Fehlstellen gefunden werden. Die Lochplatte und die Ergebnisse der Bildgebung werden in Abbildung 64 dargestellt. Eine genauere Untersuchung mit einer feineren Abraasterung von 1 mm, 0,5 mm und 0,25 mm Schrittweite ist in Abbildung 65 dargestellt.

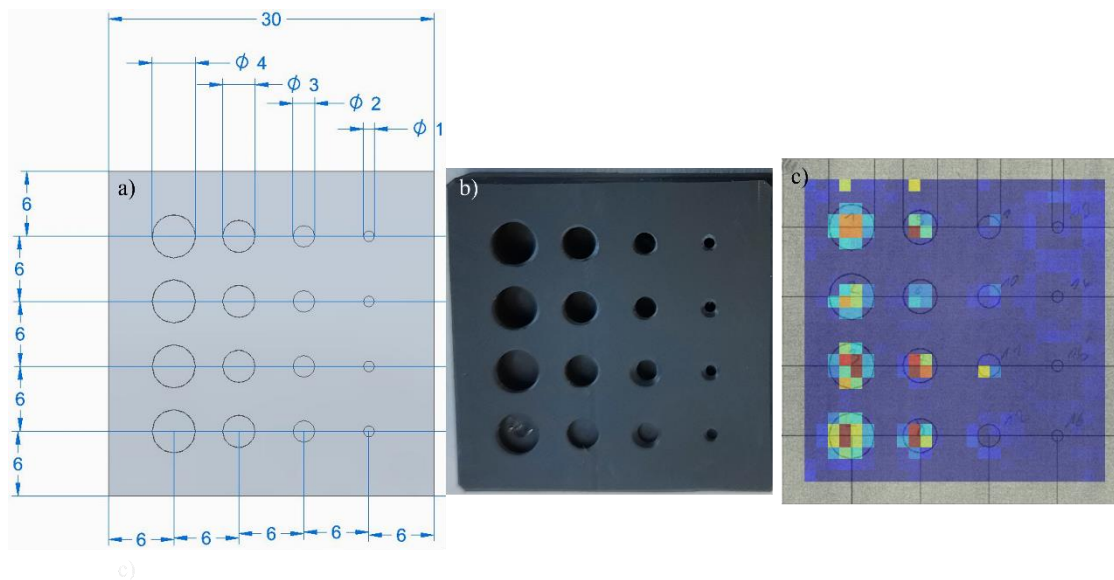


Abbildung 64: a) Schematische Zeichnung der Lochplatte mit Bemaßung. b) gefertigte Lochplatte. c) Vermessung und Darstellung der Abtastung mit 1 mm Schrittweite und Überlagerung mit technischer Zeichnung.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

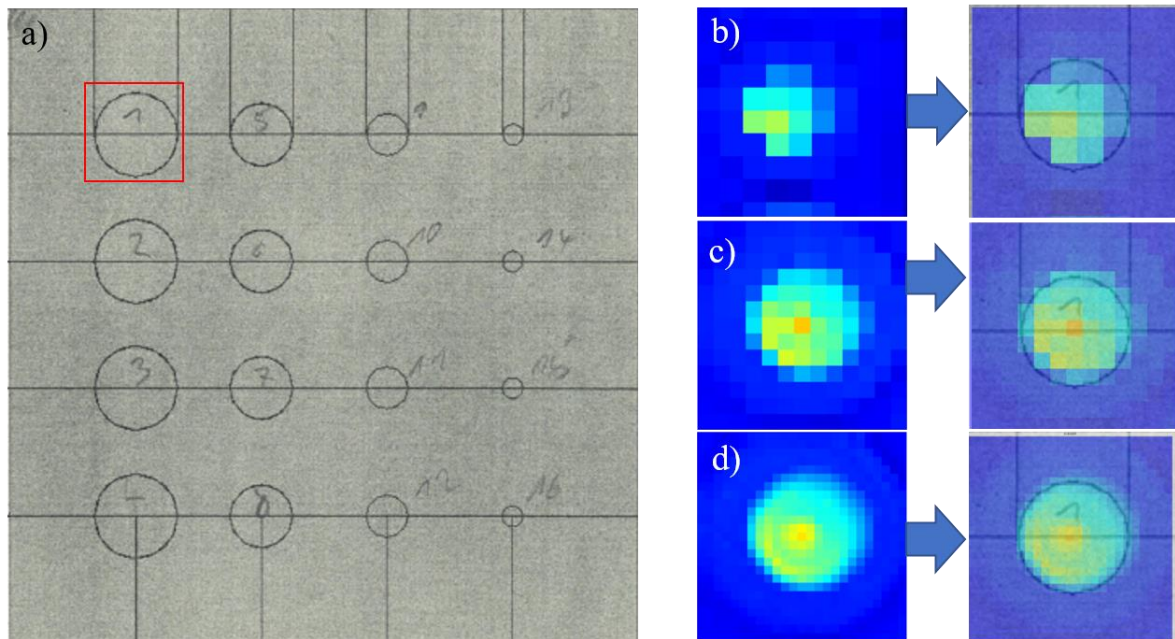


Abbildung 65: a) genauere Untersuchung des 4 mm Lochs. Anwendung von verschiedenen Schrittweiten b) 1 mm, c) 0,5 mm und d) 0,25 mm. Die Zeit der Messung und Darstellungsgenauigkeit steigen signifikant.

Zweinutenbauteil

Das Zweinutenbauteil wurde mit einem 1 mm Steg zwischen den Nuten gefertigt. Die Tiefe der Nut wurde mit einem Gradienten über die Dicke gefertigt, sodass eine stetige Änderung vorhanden war. Wie in Abbildung 66a und Abbildung 66b gezeigt, wurden mehrere Schnitte sowie ein C-Scan angefertigt. Das Bauteil wurde mit einer Schrittweite von 500 μm in X-Richtung und einer Schrittweite von 1000 μm in Y-Richtung vermessen. Das Messfeld (Abbildung 66, in blau) war 13,5 mm in die X-Richtung und 30 mm in die Y-Richtung ausgedehnt. Die Nuten wurden fertigungsbedingt nicht gleich hergestellt und wiesen einen Unterschied in der Tiefe von ca. 500 μm auf (erkennbar in dem B-Schnittbild in Abbildung 66c und dem C-Schnittbild in Abbildung 66d). Ein B-Schnittbild in Richtung Y der linken Nut zeigt den Dickengradienten. Dieser variiert von ca. 1,1 mm (links) bis zu ca. 1,7 mm (rechts). Die Steigung des Gradienten $\alpha = 1,2$ Grad. Das X-Y-Feld der Messung begann 2 - 3 mm hinter der Körperkante (blaue Fläche).

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

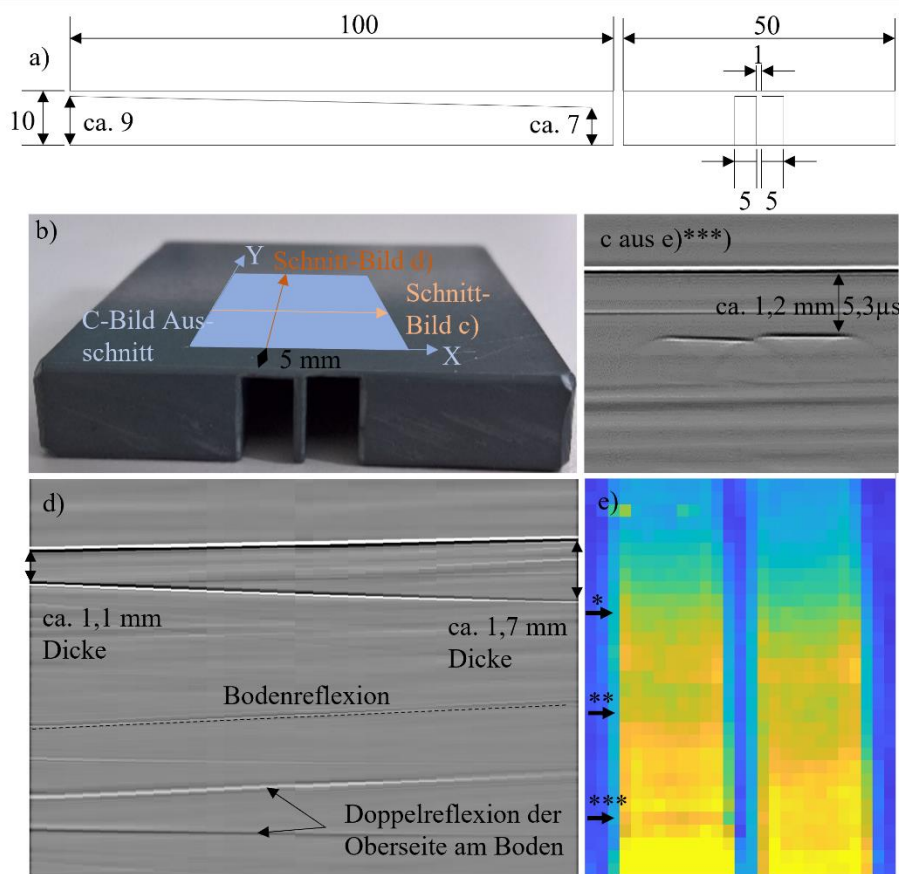


Abbildung 66: a) schematische Abbildung des Zweinutenbauteils mit Doppelnut und ansteigender bzw. abfallender Tiefe der Nut. Alle Angaben sind in mm. b) das gefertigte Bauteil aus PVC. Das X-Y-Feld der Messung begann 5 mm nach der Körperkante, also nicht direkt am Rand des Probekörpers. Ergebnisse des bildgebenden Verfahrens als B-Bild in c) und d) (Schnitt in X und Y Richtung), bei welchen die Änderung der Dicke der Nut sichtbar wurde und als C-Bild in e), bei welcher ebenfalls die Dicke sichtbar wurde. Diese variierte von ca. 1,1 mm (links) bis zu ca. 1,7 mm (rechts). Die Steigung des Gradienten betrug $\alpha = 1,2$ Grad. Mit Sternen (*, **, ***) gekennzeichnet in e) die Schnitte für die Ermittlung der Halbwertsbreite.

Analog zu der Berechnung der Halbwertsbreite der Nuten bei dem Stufenbauteil und Nutenbauteil (Tabelle 10 und

Tabelle 11), wurde dieses Vorgehen hier angewandt (

Tabelle 12). Wiederum wurden die Maxima und Minima ermittelt und eingetragen. Bei einer Abtastung von $250 \mu\text{m}$ zwischen den jeweiligen Messungen ergab sich in folgender Tabelle:

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

Tabelle 12: Ermittlung der Halbwertsbreite der Nuten in Abhängigkeit der Messpositionen. Ermittelt wurden die maximalen Amplituden und die jeweiligen Amplituden rechts bzw. links vom Maximum, bei welchen die Amplitude auf 50% ihres Maximums abgefallen ist. Anschließend konnte mit dem Rasterabstand der Messung die Breite der Nut errechnet werden. Die tatsächliche Nutbreite betrug 5 mm.

| | Nut links | Nut rechts |
|--------------------------|-----------|------------|
| POS_{Max} | 23 - 42 | 46 – 65 |
| $POS_{MinLi} [x_1]$ | 22 | 45 |
| $POS_{MinRe} [x_2]$ | 43 | 66 |
| POS_{Ges} | 21 | 21 |
| $\Delta x_{Pos} [\mu m]$ | 250 | |
| $x [mm]$ | 5,25 | 5,25 |

Diese Messung wurde an drei Stellen durchgeführt, unterschieden sich vom Wert jedoch nicht.

Eine weitere Untersuchung der Schallausbreitung im Wasser der gedruckten Faser wurde durchgeführt. Dazu wurde in drei unterschiedlichen Abständen (2 mm, 5 mm und 10 mm) die bedruckte Faser und das Hydrophon senkrecht zueinander ausgerichtet und anschließend in einem 250 μm Raster abgerastert. Abbildung 67 zeigt den Messaufbau. Ermittelt wurde analog zu den vorherigen Messungen die Halbwertsbreite des Schallstrahls.

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

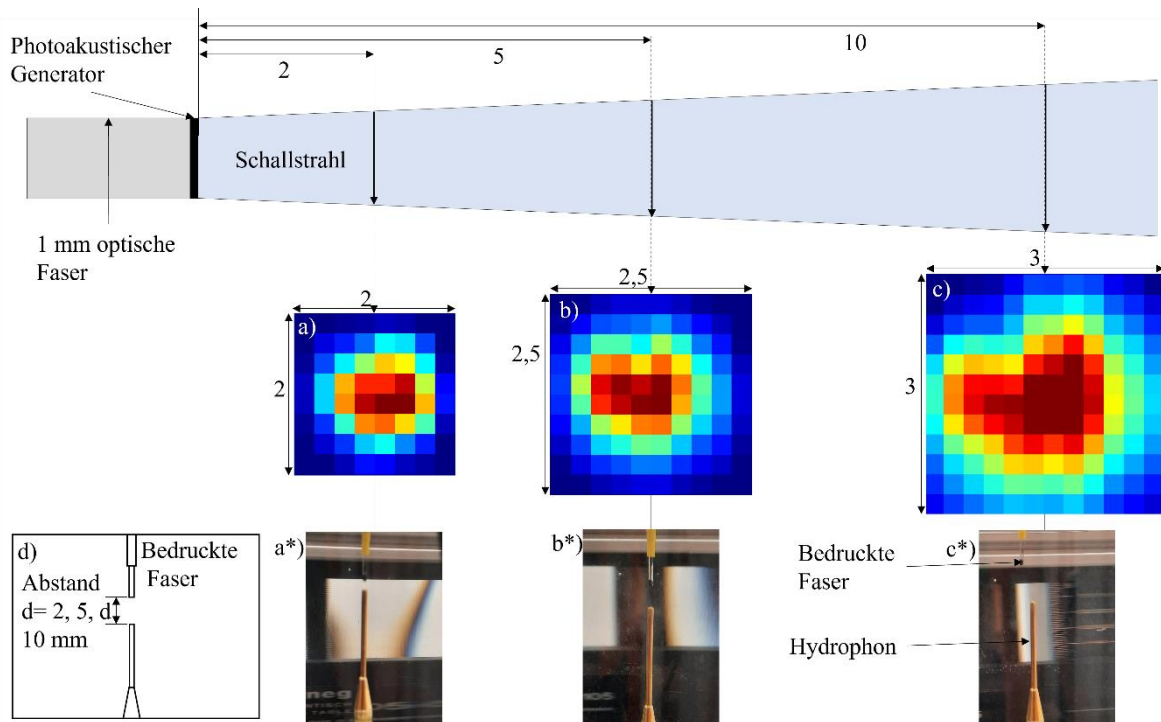


Abbildung 67: Schallausbreitung des photoakustischen Ultraschalls im Wasser. Nach a*) 2 mm ergibt sich eine Halbwertsbreite des Schallkegels von a) 1 mm. Nach b*) 5 mm ergibt sich eine Halbwertsbreite von b) 1,25 mm und nach c*) 10 mm Abstand von der Faser ergibt sich eine Halbwertsbreite von c) 2,25 mm. Die Ermittlung der Halbwertsbreite erfolgt analog zu den vorangegangenen Messungen. In d) ist der Aufbau des Messaufbaus von Hydrophon und bedruckter Faser skizziert.

Es wurde zudem ermittelt, in welchem Maße die Laserleistung in die Schalleistung überführt wird. Dazu wurden zwei verschiedene Spitzen getestet. Zum einem wurde eine Spitze getestet, die mit dem „*dropcast – dipcoat*“ Verfahren und eine, die vollständig mit dem „*inkjet-printing*“ Verfahren hergestellt wurde. Dazu wurden die Spitzen gegenüberliegend von einem Hydrophon in Wasser in einem Abstand von 5 mm positioniert und die Laserleistung in 5% Schritten moduliert. Da es sich um einen alten Laser handelte, funktionierte der Laser erst ab 35% - 40% Leistung. In Abbildung 68 werden die Ergebnisse gezeigt:

5. Anwendungen für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und Bildgebung

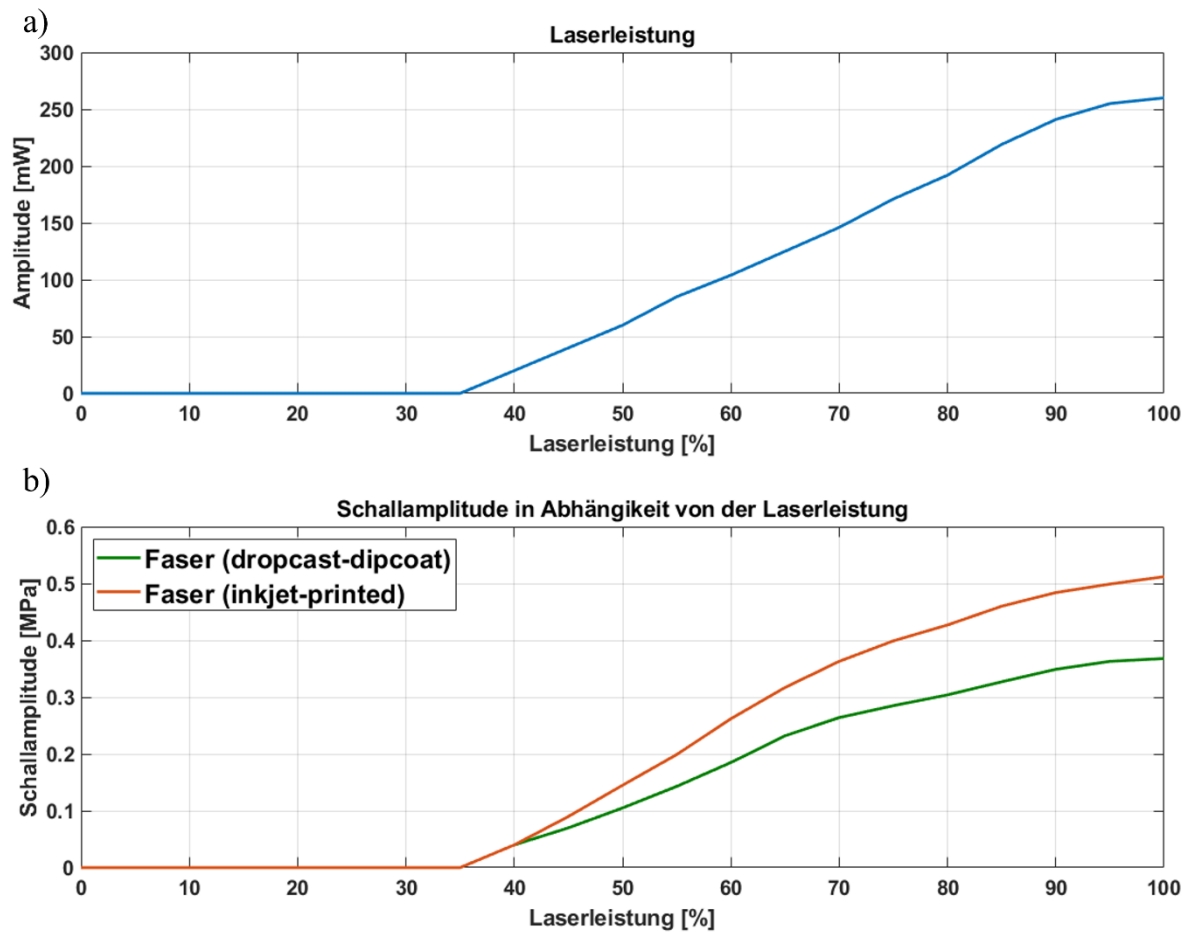


Abbildung 68: a) Ermittlung der Laserleistung durch Modulation der Leistung in 5% Schritten. Da es sich um einen älteren Laser handelte, wurden erst ab einer Leistung von 35%-40% Laserstrahlen emittiert. Die Laserleistung bezog sich dabei auf eine in eine 1 mm Multimode gekoppelte Faser. Der Aufbau entsprach Abbildung 43. In Abhängigkeit zu der Laserleistung wurden die Schalldrücke von zwei unterschiedlichen Fasern ermittelt b). Dazu wurden die Fasern 5 mm frontal vor einem Hydrophon aufgebaut und anschließend die Laserleistung moduliert und die resultierenden Schalldrücke gemessen. Die Schallamplitude hatte dabei eine mittlere maximale Frequenz bei 5 - 7 MHz.

Die Modulation der Schalleistung in Abhängigkeit von der Laserleistung zeigte, dass es zu einem Sättigungsverhalten in den oberen Laserleistungen kommt. Es kam zu Hitzeakkumulation durch die hohe Repetitionsrate von 1000 Hz bzw. das Material hatte eine maximale Ausdehnung erfahren, was zu keiner Steigerung der Schalleistung führte. Eine Kalibrierkurve des verwendeten Hydrophons kann im Anhang 11 gefunden werden.

6. Diskussion

Das in dieser Arbeit gezeigte Verfahren beschreibt die Herstellung von Nanopartikel-Polymer-schichten für den Einsatz in der druckbaren Elektronik und vor allem als photoakustischer Generator. Bisherige Methoden stützen sich auf komplizierte und langwierige Herstellprozesse, unter anderem durch die Verwendung von toxischen Chemikalien und Prozessen, die eine Gefahr für Mensch und Umwelt bedeuten und nicht den Leitlinien der grünen Chemie folgen. Dadurch ergibt sich eine Notwendigkeit für die Entwicklung und Etablierung einer handhabbaren Herstellungsmethode von Nanopartikel-Polymerverbindungen. Diese weisen gute physikalische Eigenschaften, wie einen hohen thermischen Expansionskoeffizienten, breit absorbierendes Spektrum mit 80% - 100% Lichtabsorption, eine hohe Ablationsgrenze von $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, effiziente Umwandlung von Lichtenergie zu Schall (Siehe Abbildung 68) sowie einen hohen Schalldruck auf. Gleichzeitig greifen sie auch die sicherheitsrelevanten Komponenten auf und gewährleisten den Schutz von Mensch und Umwelt. Mit dieser Motivation wurden verschiedene Möglichkeiten für eine homogene Dispersion von Carbon Nanotubes in verschiedenen nicht-toxischen Lösungen erprobt. Das Resultat davon war eine wasserbasierte und damit hydrophile nicht-toxische 0,1% Triton-X-100 Lösung, in welcher Carbon Nanotubes und Polydimethylsiloxan gleichermaßen in eine stabile Suspension gebracht wurden. Dieses Teilergebnis war die Grundlage für die erste entwickelte Tinte und wurde in verschiedenen Veröffentlichungen genutzt [10, 230, 300]. Im zweiten Schritt wurde eine hydrophobe Polydimethylsiloxan-Tinte auf Basis eines kurzkettigen Octamethyltrisiloxans entwickelt, die die Komponenten von PDMS, des Katalysators und des Härter (Cyclosiloxan) stabil in Lösung hielt und bei geeigneter Lagerung bis zu 6 Monate lagerbar machte. Dieses Teilergebnis lieferte den zweiten Prozessschritt für die sequenzielle Beschichtung von Oberflächen, für die Anwendung als photoakustischer Generator oder für gedruckte Elektronik. Die Anwendungen konnten wiederum in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben werden [230, 300]. Auf dieser Grundlage wurde ein gedruckter photoakustischer Generator angefertigt und erfolgreich eingesetzt [230]. Ebenso konnte der Einsatz der Tinte in anderen Bereichen der Wissenschaft gezeigt werden. Sowohl die Vorgehensweise als auch die Prozessschritte zur Herstellung solcher Tinten eignen sich für vielseitige Anwendungen. Durch die Kombination der photoakustischen Schichten mit einem geeigneten Ultraschalldetektor (Hydrophon) wurden im letzten Schritt der Arbeit mittels Rasterultraschallmikroskopie bildgebende Methoden eingesetzt, um das System zu erproben. Die Synthese der Tinten für die Anwendbarkeit konnte mehrfach nachgewiesen werden und eignet sich auch für industrielle Anwendungen, da eine Langzeitstabilität gewährleistet ist. Verbesserungsmöglichkeiten und weitere Maßnahmen werden im Ausblick beschrieben. Damit konnten alle Forschungsfragen aus Kapitel 1 beantwortet werden.

Forschungsfrage 1: Mit welchen Verfahren und Chemikalien ist es möglich, eine nicht-toxische Carbon Nanotube-Polydimethylsiloxan Dispersion und anschließend Schicht herzustellen ohne aufwändige Prozesse oder giftige Chemikalien zu verwenden und dabei trotzdem eine langzeitstabile Tinte zu generieren?

6. Diskussion

Die Antwort auf diese Forschungsfrage wird in Kapitel 2 und 3 beschrieben. In einem zweistufigen Prozess wurden zwei verschiedene Tinten entwickelt, welche durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften eine gute Symbiose erzielten. Durch eine gründliche Untersuchung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes in einer 0.1% Triton-X-100 wasserbasierten Suspension konnte eine langzeitstabile CNT-PDMS-Tinte entwickelt werden. Durch die hydrophilen Eigenschaften der Tinte war das Beschichten auf rein hydrophoben Oberflächen sehr einfach, da es zu keinem ungewünschten Verfließen oder Ausbreiten der Tinte kam. Dadurch blieb die Tinte immer an dem gewünschten Ort bei Einhalten der Sprüh- bzw. Druckparameter. Der zweite Schritt des zweistufigen Beschichtungsprozesses beinhaltete die Entwicklung einer langzeitstabilen PDMS-CA-Tinte, die auf einem kurzkettigen Polymer basierte und dadurch stark hydrophobe Eigenschaften hatte. Die Tinte führte nicht nur selbst PDMS mit, sondern auch den dazugehörigen Härter, was sie auch ohne die CNT-PDMS-Tinte einsetzbar machte. Ihre hohen hydrophoben Eigenschaften erlaubten es der PDMS-CA-Tinte in die CNT-PDMS-Struktur einzudringen und ermöglichten so eine komplette Aushärtung der kompletten Schicht. Die verwendeten Materialien waren, anders als die Materialien, die sonst eingesetzt werden, für Mensch und Umwelt unbedenklich und konnten so unter normalen Umgebungsbedingungen mittels Tintenstrahldruck auf Oberflächen aufgebracht werden. Die Langzeitstabilität wurde anhand von Untersuchungen bei verschiedener Lagerungsbedingungen ermittelt. Die CNT-PDMS-Tinte ist bei Lagerung bei 0°C über 2 Jahre haltbar. Bei einer Lagerung bei Raumtemperatur kam es zu Verdunstungsprozessen, was die Verhältnisse von Wasser, Triton-X-100, PDMS und CNT veränderte. Hier kam es bei genügend Verdunstung zu Ausfallserscheinungen der CNT und des PDMS in Form von Klumpenbildung. Die PDMS-CA-Tinte war bei geeigneter Lagerung von 0°C maximal 6 Monate haltbar, da der Aushärteprozess von PDMS und dem Härter lediglich durch das Umschließen des kurzkettigen Polymers der einzelnen Bestandteile stark verlangsamt wurde. Nach einer bestimmten Zeit wird die Tinte immer aushärten. Bei Lagerung bei Raumtemperatur war diese Tinte maximal einen Monat haltbar. Beide Tinten stellen eine Neuheit dar und tragen zur Schließung von wissenschaftlichen Lücken bei, da es vor allem bei der PDMS-CA-Tinte bisher keine langzeitstabilen Tinten gab.

Forschungsfrage 2: Welche Beschichtungstechniken eignen sich zur Aufbringung der entwickelten nicht-toxischen Tinten zur Herstellung dünner CNT-PDMS Schichten für den Einsatz in der Photoakustik, welche schnell und effizient durchzuführen sind?

Die Frage geeigneter Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen wird in Kapitel 3 und 4 einschlägig beschrieben. Der Fokus lag anfangs auf der Beschichtung mit einem Sprühbeschichtungsverfahren, das als Vorläufer für den Tintenstrahldruck diente. Bisherige Beschichtungsverfahren wurden in Kapitel 3 untersucht und durch die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren konnten wissenschaftliche Lücken geschlossen werden. Diese entwickelten Verfahren unterschieden sich deutlich von bisherigen Methoden. Durch die Beantwortung der Forschungsfrage 1 durch Anwendung der Ansätze der grünen Chemie konnte das Risiko für Mensch und Maschine deutlich gesenkt und neue Möglichkeiten für Beschichtungsmethoden gefunden werden. Die Umsetzung für die Erzeugung von Carbon Nanotube-Polydimethylsiloxan Schichten für die Anwendung in der Photoakustik wurde das erste Mal mit einem

6. Diskussion

Tintenstrahldrucker erprobt, analysiert und durchgeführt, was über den aktuellen Stand des Wissens hinausgeht. Zusammenfassend konnten sehr dünne Schichten von 0,9 – 32,2 μm mit der Sprühbeschichtung erreicht werden, wobei die Transmissionskoeffizienten von 13,9% – 0,0% bei einer Wellenlänge von 1047 nm lagen. Der erreichte Schalldruckpegel von bis zu 3,4 MPa ist vergleichbar mit anderen Methoden und eignet sich so hervorragend als vereinfachte Methode zur Herstellung von CNT-PDMS-Schichten. Die Erweiterung dieses Verfahrens durch Ersetzen der Sprühbeschichtung mit einer Beschichtung mittels Tintenstrahldruck erzeugte Schichten von 2 – 4 μm bei Transmissionskoeffizienten von 19% – 21%. Der erzeugte Schalldruck lag bei 0,39 MPa – 0,54 MPa und bei Bandbreiten von 11,3 MHz – 12,7 MHz. Diese erfolgreiche Umsetzung der Beschichtungsmethoden mit den neu entwickelten Tinten beantwortet die Forschungsfrage vollständig.

Forschungsfrage 3: Welche Anwendungen und Möglichkeiten bietet diese Art der Tinten und Schichten? Gibt es weitere Anwendungs- und Nutzungsmöglichkeiten auch außerhalb des direkten Forschungsgebietes? Ist diese Art der Tinte auch nutzbar für die Industrie?

Im letzten Schritt wurden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Tinten und des Tintenstrahldruckverfahrens aufgezeigt. Der Einsatz der Tinten in einem anderen Forschungsgebiet wurde gründlich analysiert und findet sich in Kapitel 4 und Kapitel 5 wieder. Sowohl Tinte als auch Druckverfahren wurden in der gedruckten Elektronik erfolgreich angewandt. Dazu wurden Mäanderstrukturen auf Polyimid (Kapton) gedruckt und auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Mehrere Sensoren wurden dazu als Temperatursensor zwischen 30°C - 80°C untersucht. Der dabei ermittelte TCR-Wert von $\sim -0,066\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ war etwas geringer als bei anderen Methoden, konnte aber durch die Einfachheit in der Herstellung überzeugen. Eine anschließende Untersuchung der gedruckten Mäanderstrukturen auf ihre Eigenschaften bei mechanischer Verformung zeigte, dass auch eine Anwendung als Biegesensor möglich ist. Eine Langzeituntersuchung wurde ebenfalls durchgeführt. Im zweiten Schritt der Anwendung wurden die gedruckten Schichten für den Einsatz in der Photoakustik untersucht und für bildgebende Maßnahmen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können in Kapitel 5 gefunden werden. Dazu wurden mehrere Prüfkörper gefertigt und untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass diese Art der Schichten sehr einfach, handhabbar, ohne viel Aufwand und erfolgreich für verschiedenste Möglichkeiten einsetzbar sind.

7. Ausblick

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden bieten eine Vielzahl von Möglichkeiten für neue Sensoren und Ultraschall-Generatoren. Zusätzlich tragen die Methoden und Materialien durch ihren nicht-toxischen Ansatz zu einer einfachen, gut handhabbaren, leichten Umsetzung und der Möglichkeit ohne Fachkenntnisse der chemischen Zusammensetzung bei vollständig tintenstrahlgedruckten photoakustischen Generatoren sowie Sensoren zu fertigen. Einmalige Anwendungsmöglichkeiten konnten erfolgreich gezeigt und veröffentlicht werden. Trotzdem gibt es noch einige Verbesserungs- und Erweiterungsmöglichkeiten.

a) Verbesserung der Beschichtung von Glasplatten für die Verwendung mit Fasern

Durch die Beschichtungsmöglichkeit von Glasplatten mittels Tintenstrahldrucken würde der enorme Aufwand wegfallen kurze Faserstücke zu beschichten. Anstatt der Beschichtung einzelner Fasern sollte eine Glasplatte mit einem Array ausgestattet und über ein Glasfaserbündel angesteuert werden. In Abbildung 69 wird ein erstes Konzept gezeigt.

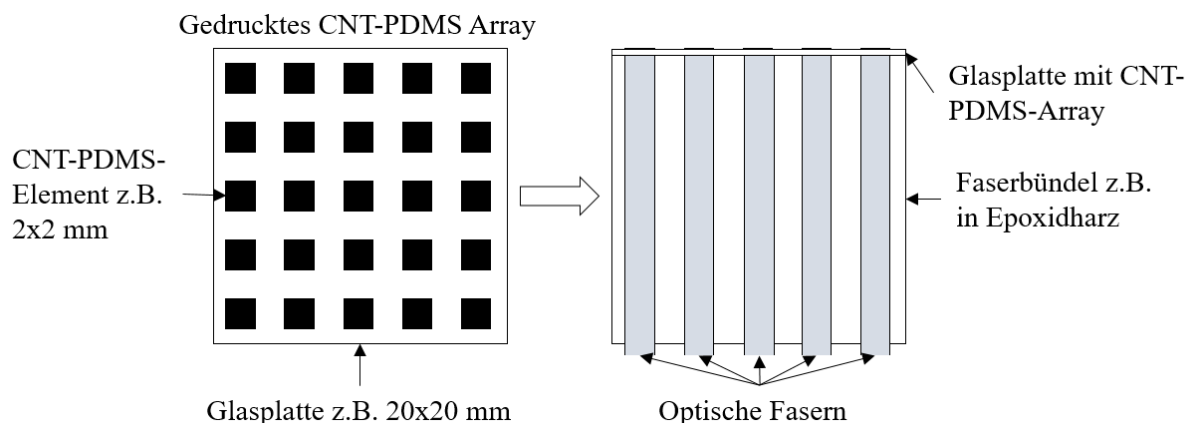


Abbildung 69: Konzept zur Umsetzung von gedruckten Arrays und Kopplung mit einem Faserbündel, welches an einem geeigneten Laser angeschlossen ist

b) Entwicklung eines faserbasierten Fabry-Perot-Interferometers zur Verbesserung der Kompaktheit des Komplettsystems

Die Erfassung von Ultraschallwellen in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung und medizinischen Bildgebung wird heute noch immer vor allem mit piezoelektrischen Sensoren durchgeführt. Piezoelektrische Ultraschallsensoren stellen zwar den aktuellen Stand der Technik dar, weisen aber zwei signifikante akustische Grenzen auf. Erstens erfordert die Erzielung der hohen akustischen Empfindlichkeit, die für große Abbildungstiefen erforderlich ist, piezoelektrische Elementgrößen im Millimeter- bis Zentimetermaßstab, die aufgrund der räumlichen Mittelung zu einer hohen Richtungsabhängigkeit bei MHz-Frequenzen führen. Das kann den kontraproduktiven Effekt einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR) und der

7. Ausblick

Bildqualität bei der photoakustischen Tomographie, der Puls-Echo-Bildgebung mit synthetischer Apertur und anderen Techniken haben, die eine nahezu omnidirektionale Reaktion erfordern. Zweitens erfordert die Erzielung hoher Empfindlichkeiten normalerweise Detektoren, die aus piezokeramischen Materialien hergestellt werden und in einer akustischen Resonanz betrieben werden müssen. Dies kann zu einem scharf begrenzten Frequenzgang führen, was eine getreue Darstellung der einfallenden akustischen Welle verhindert und letztlich die Bildqualität negativ beeinflussen kann. Optisch basierte Ultraschallsensoren bieten daher eine interessante und vielseitige Alternative zu den piezoelektrischen Sensoren, die bis heute noch dominant eingesetzt werden. Ein Aufbau eines Fabry-Perot-Interferometers ist in Abbildung 70 gezeigt. Die Fertigung eines stabilen Transimpedanzwandlers ist dabei der Fokus [303, 304].

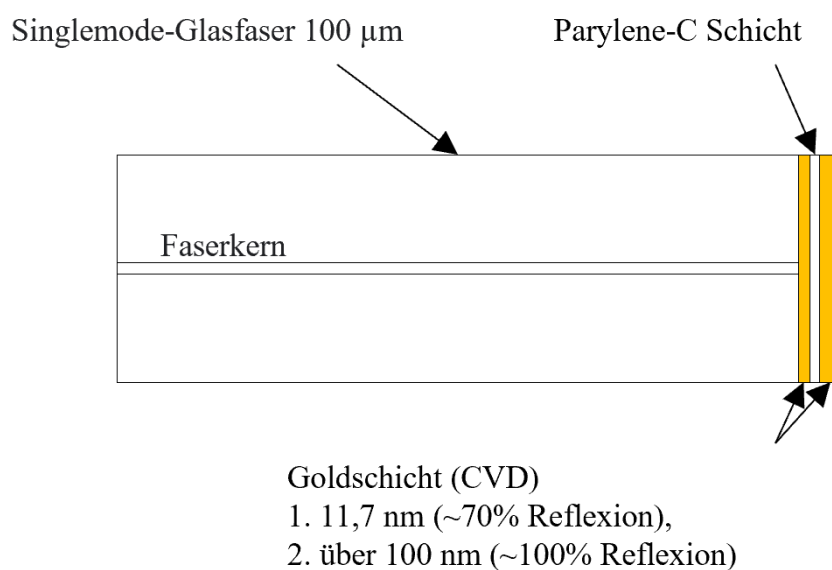


Abbildung 70: Konzept zur Umsetzung eines faserbasierten Fabry-Perot-Interferometers per Goldbeschichtung (CVD) und Parylene-C Zwischenschicht [303, 304]. Dieses Hydrophon wird auch in dieser Form von der Firma „Precision Acoustics“ vertrieben.

c) Verbesserung des Scansystems und der Auswertung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden zur Herstellung einer CNT-PDMS Schicht zur Nutzung in der Photoakustik konnte zufriedenstellend durchgeführt werden. Das Scansystem konnte erfolgreich geplant und umgesetzt werden. Allerdings ist die Messzeit stark an die Ansteuerung der Motoren gekoppelt. Pro Minute sind deshalb je nach Auslastung des PCs zwischen 6 und 10 Messungen möglich. Eine Nutzung von Motoren mit deutlich höherer Drehzahl kann diesen Prozess beschleunigen. Die Hauptzeit wird allerdings vom Speichervorgang mittels Oszilloskops benötigt, da das Programm auf Finalisierung der Mittelungen wartet. Bei dem bisherigen Stand ist eine Messgeschwindigkeit von bis zu 10 Messungen pro Minute möglich. Eine Nachauswertung der gespeicherten Dateien ist problemlos möglich, da diese nach einem

7. Ausblick

geordneten, in Kapitel 5 beschriebenen System, gespeichert werden. Das bisher einfache Programm zur Auswertung kann mit einem komplexen Programm ersetzt werden, mit dem Nachauswertungen wie SAFT („*Synthetic aperture focusing technique*“) oder FMC („*Full Matrix Capture*“) (mit Arrays) möglich sind. Ein so umgesetztes System bietet Spielraum für vielseitige Anwendungsmöglichkeiten.

d) Verbesserung des Druckvorgangs mit dem Dimatix Materials Printer DMP-2831

Eine Optimierung des Druckvorgangs mit dem Materialdrucker wäre eine Verbesserung. Da schon ein Nachfüllen und Reinigen der Druckerpatronen bzw. des Druckkopfs nicht vorgesehen ist und trotzdem in dieser Arbeit verwendet wurde, wäre eine Möglichkeit einen anderen Drucker mit auffüllbaren Patronen zu verwenden. Da die Viskosität der entwickelten Tinten bei ca. 1 cP liegt, würden auch andere Drucker in Frage kommen. Die Kosten einer Kartusche und eines Druckkopfs sind relativ hoch (60 – 100€ pro Kartusche), was zu erhöhten Kosten bei einer fehlerhaften Handhabung führt. Ein System, welches getestet werden sollte, ist der Epson Surecolor P400.

8. Literatur

1. Bell, Alexander Graham (1880). On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science*, (118), 305–324.
2. Manohar, S., & Razansky, D. (2016). Photoacoustics: a historical review. *Advances in Optics and Photonics*, 8(4), 586. doi:10.1364/AOP.8.000586.
3. Tan Liu, Jing Wang, Georgi I. Petrov and Vladislav V. Yakovleva and Hao F. Zhanga (2010). Photoacoustic generation by multiple picosecond pulse excitation. *Med Phys.*, (37(4)), 1518–1521.
4. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot (2001). Transport Phenomena.
5. Zhou, Y., Yao, J., Wang, L. V. (2016). Tutorial on photoacoustic tomography. *Journal of biomedical optics*, 21(6), 61007. doi:10.1117/1.JBO.21.6.061007.
6. Da-Kang Yao, Chi Zhang, Konstantin I. Maslov, Lihong V. Wang (2014). Photoacoustic measurement of the Grüneisen parameter of tissue. *Journal of biomedical optics*, (19(1)), 17007.
7. Taehwa Lee, Hyoung Won Baac ,Qiaochu Li, L. Jay Guo (2018). Efficient photoacoustic conversion in optical nanomaterials and composites. *Advanced Optical Materials*, (Volume 6, Issue 24), 1800491.
8. Wang, S., Kallur, A., & Goshu, A. (2011). Fabrication and characterization of PDMS thin film. In R. L. Nelson, F. Kajzar, T. Kaino, & Y. Koike (Eds.), *SPIE OPTO, San Francisco, California, Saturday 22 January 2011* (79350M, SPIE Proceedings): SPIE. doi:10.1117/12.875247.
9. Urone, P. P., & Hinrichs, R. (2015). *College physics* . Rice University.
10. Oser, P., Düttmann, O., Schmid, F., Schulte-Spechtel, L., Große, C. U., & Wu, D. (2020). Synthesis and Characterization of CNT Composites for Laser-Generated Ultrasonic Waves. *Macromolecular Materials and Engineering*, 1900852. doi:10.1002/mame.201900852.
11. Xu, M., & Wang, L. V. (2006). Photoacoustic imaging in biomedicine. *Review of Scientific Instruments*, 77(4), 41101. doi:10.1063/1.2195024.
12. Lee, T., Baac, H. W., Li, Q., & Guo, L. J. (2018). Efficient Photoacoustic Conversion in Optical Nanomaterials and Composites. *Advanced Optical Materials*, 6(24), 1800491.
13. Zhou, Y., Yao, J., & Wang, L. V. (2016). Tutorial on photoacoustic tomography. *Journal of biomedical optics*, 21(6), 61007. doi:10.1117/1.JBO.21.6.061007.
14. Wang, Lihong V. (Eds.) (2009). *Photoacoustic Imaging and Spectroscopy* .
15. Möser, M. (2012). *Technische Akustik* . Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
16. Diebold, Sun, & Khan (1991). Photoacoustic monopole radiation in one, two, and three dimensions. *Physical review letters*, 67(24), 3384–3387. doi:10.1103/PhysRevLett.67.3384.
17. Samuel J. Ling, William Moebs, Jeff Sanny (2016). University Physics Volume 1. *Open-Stax, Rice University*.
18. Liu, N. N., Cui, Y. D., Khoo, B. C., & Zhang, A. M. (2018). Damage characteristics of elastic material through a thin membrane using high-intensity focused ultrasound (HIFU). *AIP Advances*, 8(11), 115123. doi:10.1063/1.5050432.
19. Sumio Iijima (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, (354), 56–58.

8. Literatur

20. Sumio Iijima, & Toshinari Ishihashi (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, (363), 603–605.
21. Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, Charles M. Lieber (2001). Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotube Intramolecular Junctions. *SCIENCE*, (Vol 291, Issue 5501), 97–100.
22. L. Chico, * Vincent H. Crespi, Lorin X. Benedict, Steven G. Louie, & and Marvin L. Cohen (1995). Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions. *Physical review letters*, (Vol. 76, Iss. 6), 971–974.
23. Kim, H., Lee, J., Kahng, S.-J., Son, Y.-W., Lee, S. B., Lee, C.-K., et al. (2003). Direct observation of localized defect States in semiconductor nanotube junctions. *Physical review letters*, 90(21), 216107. doi:10.1103/PhysRevLett.90.216107.
24. Meguid, S. A., & Weng, G. J. (2018). *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids* . Cham: Springer International Publishing.
25. Han, Z., & Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 914–944. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
26. Hayashi, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Nishiyama, T., Takata, Y., & Zhang, X. (2014). Direct evaluation of ballistic phonon transport in a multi-walled carbon nanotube. *Applied Physics Letters*, 104(11), 113112. doi:10.1063/1.4869470.
27. Shiomi, J., & Maruyama, S. (2010). Diffusive-Ballistic Heat Conduction of Carbon Nanotubes and Nanographene Ribbons. *International Journal of Thermophysics*, 31(10), 1945–1951. doi:10.1007/s10765-008-0516-8.
28. O'Connell, M. (2006). *Carbon nanotubes: Properties and applications* . Boca Raton FL: CRC/Taylor & Francis.
29. Vander Wal, R. L., Berger, G. M., & Tichich, T. M. (2003). Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77(7), 885–889. doi:10.1007/s00339-003-2196-3.
30. Ali Eatemadi, Hadis Daraee, Hamzeh Karimkhanloo, Mohammad Kouhi Nosratollah Zarghami, Abolfazl Akbarzadeh, Mozghan Abasi, Younes Hanifehpour and Sang Woo Joo (2014). Carbon nanotubes - properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nano Research Letters*, (9), 393.
31. Grobert, N. (2007). Carbon nanotubes – becoming clean. *Materials Today*, 10(1-2), 28–35. doi:10.1016/S1369-7021(06)71789-8.
32. Mohammad, M. I., Moosa, A. A., Potgieter, J. H., & Ismael, M. K. (2013). Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Yttria Catalyst. *ISRN Nanomaterials*, 2013, 1–7. doi:10.1155/2013/785160.
33. Kuskova, N. I., Syzonenko, O. M., & Torpakov, A. S. (2020). Electric discharge method of synthesis of carbon and metal–carbon nanomaterials. *High Temperature Materials and Processes*, 39(1), 357–367. doi:10.1515/htmp-2020-0078.
34. Sharma, R., Sharma, A. K., & Sharma, V. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics. *Cogent Engineering*, 2(1), 1094017. doi:10.1080/23311916.2015.1094017.
35. Guldi, D. M., & Martin, N. (2010). *Carbon nanotubes and related structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications* . Weinheim: Wiley-VCH.

8. Literatur

36. Cheol Jin Lee, Dae Woon Kim, Tae Jae Lee, Young Chul Choi, Young Soo Park, Young Hee Lee, Won Bong Choi, Nae Sung Lee, Gyeong-Su Park, Jong Min KimSunGLeedGyeong-SuParkeJong MinKimd (1999). Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition, *Chemical Physics Letters*(312), 461–468.
37. Ci, L., Manikoth, S. M., Li, X., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2007). Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films. *Advanced Materials*, 19(20), 3300–3303. doi:10.1002/adma.200602974.
38. Chhowalla, M., Teo, K. B. K., Ducati, C., Rupesinghe, N. L., Amaratunga, G. A. J., Ferrari, A. C., et al. (2001). Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5308–5317. doi:10.1063/1.1410322.
39. Smajda, R., Andresen, J. C., Duchamp, M., Meunier, R., Casimirius, S., Hernádi, K., et al. (2009). Synthesis and mechanical properties of carbon nanotubes produced by the water assisted CVD process. *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2457–2460. doi:10.1002/pssb.200982269.
40. Masako Yudasaka, Toshiki Komatsu, Toshinari Ichihashi, Sumio Iijima (1997). Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal, (278), 102–106.
41. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 72(5), 573–580. doi:10.1007/s003390100761.
42. Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, Richard E. Smalley (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes: Science Vol Issue 5274 26 July. *SCIENCE*, (273), 483–487.
43. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., & Santiesteban, J. G. (1993). Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62(6), 657–659. doi:10.1063/1.108857.
44. Peng, H. Y., Wang, N., Zheng, Y. F., Lifshitz, Y., Kulik, J., Zhang, R. Q., et al. (2000). Smallest diameter carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(18), 2831–2833. doi:10.1063/1.1320869.
45. Wang, X., Li, Q., Pan, H., Lin, Y., Ke, Y., Sheng, H., et al. (2015). Size-controlled large-diameter and few-walled carbon nanotube catalysts for oxygen reduction. *Nanoscale*, 7(47), 20290–20298. doi:10.1039/c5nr05864c.
46. Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., et al. (2009). Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano letters*, 9(9), 3137–3141. doi:10.1021/nl901260b.
47. Zhang, R., Zhang, Y., Zhang, Q., Xie, H., Qian, W., & Wei, F. (2013). Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. *ACS nano*, 7(7), 6156–6161. doi:10.1021/nn401995z.
48. Hong, J., Lee, J., Hong, C. K., & Shim, S. E. (2010). Effect of dispersion state of carbon nanotube on the thermal conductivity of poly(dimethyl siloxane) composites. *Current Applied Physics*, 10(1), 359–363. doi:10.1016/j.cap.2009.06.028.

8. Literatur

49. Liu, C.-X., & Choi, J.-W. (2012). Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2(4), 329–347. doi:10.3390/nano2040329.
50. Sianipar, M., Kim, S. H., Khoiruddin, K., Iskandar, F., & Wenten, I. G. (2017). Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges. *RSC Advances*, 7(81), 51175–51198. doi:10.1039/C7RA08570B.
51. Noimark, S., Colchester, R. J., Blackburn, B. J., Zhang, E. Z., Alles, E. J., Ourselin, S., et al. (2016). Carbon-Nanotube-PDMS Composite Coatings on Optical Fibers for All-Optical Ultrasound Imaging. *Advanced Functional Materials*, 26(46), 8390–8396. doi:10.1002/adfm.201601337.
52. Poduval, R. K., Noimark, S., Colchester, R. J., Macdonald, T. J., Parkin, I. P., Desjardins, A. E., et al. (2017). Optical fiber ultrasound transmitter with electrospun carbon nanotube-polymer composite. *Applied physics letters*, 110(22), 223701. doi:10.1063/1.4984838.
53. Ciofani, G., Raffa, V., Pensabene, V., Menciassi, A., & Dario, P. (2009). Dispersion of Multi-walled Carbon Nanotubes in Aqueous Pluronic F127 Solutions for Biological Applications. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 17(1), 11–25. doi:10.1080/15363830802515840.
54. Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*, 4(1), 275–295. doi:10.3390/polym4010275.
55. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 44(9), 1624–1652. doi:10.1016/j.carbon.2006.02.038.
56. Fei Fang, F., Jin Choi, H., & Joo, J. (2008). Conducting Polymer/Clay Nanocomposites and Their Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 1559–1581. doi:10.1166/jnn.2008.036.
57. Ray, S. S., Vaudreuil, S., Maazouz, A., & Bousmina, M. (2006). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biodegradable poly(butylene succinate) matrix. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(7), 2191–2195. doi:10.1166/jnn.2006.368.
58. C. F. Schmid and D. J. Klingenberg (2000). Mechanical Flocculation in Flowing Fiber Suspensions. *Physical review letters*, (84), 290–293.
59. Huang, Y. Y., Knowles, T. P. J., & Terentjev, E. M. (2009). Strength of Nanotubes, Filaments, and Nanowires From Sonication-Induced Scission. *Advanced Materials*, 21(38-39), 3945–3948. doi:10.1002/adma.200900498.
60. Lucas, A., Zakri, C., Maugey, M., Pasquali, M., van der Schoot, P., & Poulin, P. (2009). Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(48), 20599–20605. doi:10.1021/jp906296y.
61. Guan, S., Song, S., Li, H., Mo, G., Zhao, S., & Guo, L. (2018). Development of carboxyl-functionalized multi-walled nanotube/polydimethylsiloxane novel polymeric nanodielectric material. *Materials Letters*, 216, 281–286. doi:10.1016/j.matlet.2018.01.128.
62. Hsieh, B.-Y., Kim, J., Zhu, J., Li, S., Zhang, X., & Jiang, X. (2015). A laser ultrasound transducer using carbon nanofibers–polydimethylsiloxane composite thin film. *Applied Physics Letters*, 106(2), 21902. doi:10.1063/1.4905659.
63. Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*, 4(1), 275–295. doi:10.3390/polym4010275.

8. Literatur

64. Ciofani, G., Raffa, V., Pensabene, V., Menciassi, A., & Dario, P. (2009). Dispersion of Multi-walled Carbon Nanotubes in Aqueous Pluronic F127 Solutions for Biological Applications. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 17(1), 11–25. doi:10.1080/15363830802515840.
65. M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, F. H. Gojny & K. Schulte (2006). Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process. *Mechanics of Composite Materials*, (Vol. 42, No. 5), 395–406.
66. Park, J. H., Alegaonkar, P. S., Jeon, S. Y., & Yoo, J. B. (2008). Carbon nanotube composite: Dispersion routes and field emission parameters. *Composites Science and Technology*, 68(3-4), 753–759. doi:10.1016/j.compscitech.2007.08.030.
67. Rodney Andrews, David Jacques, Mickael Minot, Terry Rantell (2002). Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. *Macromolecular Materials and Engineering*, (Volume 287, Issue 6), 395–403.
68. Detlef Lohse (2005). Cavitation hots up. *Nature*, (434), 33–34.
69. Tuan Q. Nguyen, Qi Z. Liang, Henning-H. Kausch (1997). Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation: a comparative study. *Polymer*, (Volume 38, Issue 15), 3783–3793.
70. KENNETH S. SUSLICK (1990). Sonochemistry. *SCIENCE*, (Vol. 247, Issue 4949), 1439–1445.
71. Dumée, L., Sears, K., Schütz, J., Finn, N., Duke, M., & Gray, S. (2013). Influence of the Sonication Temperature on the Debundling Kinetics of Carbon Nanotubes in Propan-2-ol. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 3(1), 70–85. doi:10.3390/nano3010070.
72. B. Kim, E.T.K. Peterson, & I. Papautsky (2004). Long-Term Stability of Plasma Oxidized PDMS Surfaces. *The 26th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, (San Francisco, CA, USA), 5013–5016.
73. Koo, N., Bender, M., Plachetka, U., Fuchs, A., Wahlbrink, T., Bolten, J., et al. (2007). Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by Soft UV-Nanoimprint lithography using diluted PDMS material. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8), 904–908. doi:10.1016/j.mee.2007.01.017.
74. Zhao, Y., Wen, J., Ge, Y., Zhang, X., Shi, H., Yang, K., et al. (2019). Fabrication of stable biomimetic coating on PDMS surface: Cooperativity of multivalent interactions. *Applied Surface Science*, 469, 720–730. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.056.
75. Cocchi, G., Angelis, M. G. de, & Doghieri, F. (2015). Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: II. Experimental data on mixtures. *Journal of Membrane Science*, 492, 612–619. doi:10.1016/j.memsci.2015.04.062.
76. Noimark, S., Colchester, R. J., Blackburn, B. J., Zhang, E. Z., Alles, E. J., Ourselin, S., et al. (2016). Carbon-Nanotube-PDMS Composite Coatings on Optical Fibers for All-Optical Ultrasound Imaging. *Advanced Functional Materials*, 26(46), 8390–8396. doi:10.1002/adfm.201601337.
77. Wan Ibrahim, W. A., Abdul Keyon, A. S., Prastomo, N., & Matsuda, A. (2011). Synthesis and characterization of polydimethylsiloxane-cyanopropyltriethoxysilane-derived hybrid coating for stir bar sorptive extraction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59(1), 128–134. doi:10.1007/s10971-011-2470-3.
78. Yu, X., Yang, Y., Yang, W., Wang, X., Liu, X., Zhou, F., et al. (2020). Solvent-driven migration of highly polar monomers into hydrophobic PDMS produces a thick graft layer

8. Literatur

- via subsurface initiated ATRP for efficient antibiofouling. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 56(37), 5030–5033. doi:10.1039/d0cc00768d.
79. Ogieglo, W., van der Werf, H., Tempelman, K., Wormeester, H., Wessling, M., Nijmeijer, A., et al. (2013). n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Membrane Science*, 437, 313–323. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.039.
 80. Wei, W., Xia, S., Liu, G., Dong, X., Jin, W., & Xu, N. (2011). Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 334–344. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.059.
 81. Xue, C., Du, G.-Q., Chen, L.-J., Ren, J.-G., Sun, J.-X., Bai, F.-W., et al. (2014). A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery. *Scientific reports*, 4, 5925. doi:10.1038/srep05925.
 82. P. J. Flory/Hsiang Shih. Thermodynamics of Solutions of Poly(dimethylsiloxane) in Benzene, Cyclohexane, and Chlorobenzene.
 83. Heo, J., Biswas, D., Park, K. K., Son, D., Park, H. J., & Baac, H. W. (2021). Laser-generated focused ultrasound transducer using a perforated photoacoustic lens for tissue characterization. *Biomedical optics express*, 12(3), 1375–1390. doi:10.1364/BOE.416884.
 84. Lee, J. N., Park, C., & Whitesides, G. M. (2003). Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical chemistry*, 75(23), 6544–6554. doi:10.1021/ac0346712.
 85. Peng, Y., Xiao, S., Yang, J., Lin, J., Yuan, W., Gu, W., et al. (2017). The elastic microstructures of inkjet printed polydimethylsiloxane as the patterned dielectric layer for pressure sensors. *Applied Physics Letters*, 110(26), 261904. doi:10.1063/1.4990528.
 86. Mikkonen, R., Puistola, P., Jönkkäri, I., & Mäntysalo, M. (2020). Inkjet Printable Polydimethylsiloxane for All-Inkjet-Printed Multilayered Soft Electrical Applications. *ACS applied materials & interfaces*. doi:10.1021/acsami.9b19632.
 87. Detriche, S., Nagy, J. B., Mekhalif, Z., & Delhalle, J. (2009). Surface state of carbon nanotubes and Hansen solubility parameters. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(10), 6015–6025. doi:10.1166/jnn.2009.1568.
 88. Nguyen, T. T., Nguyen, S. U., Phuong, D. T., Nguyen, D. C., & Mai, A. T. (2011). Dispersion of denatured carbon nanotubes by using a dimethylformamide solution. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 35015. doi:10.1088/2043-6262/2/3/035015.
 89. Priya, B. R., & Byrne, H. J. (2008). Investigation of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Assisted Dispersion and Debundling of Single-Wall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(2), 332–337. doi:10.1021/jp0743830.
 90. Zhang, J., & Gao, L. (2007). Dispersion of multiwall carbon nanotubes by sodium dodecyl sulfate for preparation of modified electrodes toward detecting hydrogen peroxide. *Materials Letters*, 61(17), 3571–3574. doi:10.1016/j.matlet.2006.11.138.
 91. Bai, Y., Lin, D., Wu, F., Wang, Z., & Xing, B. (2010). Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions. *Chemosphere*, 79(4), 362–367. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.023.
 92. Hofmann, T. (2004). Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. *Chemie in unserer Zeit*, 38(1), 24–35. doi:10.1002/ciuz.200400294.

8. Literatur

93. Peng, H., Alemany, L. B., Margrave, J. L., & Khabashesku, V. N. (2003). Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(49), 15174–15182. doi:10.1021/ja037746s.
94. Park, H., Zhao, J., & Lu, J. P. (2006). Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes. *Nano letters*, 6(5), 916–919. doi:10.1021/nl052488d.
95. van Trinh, P., Anh, N. N., Tam, N. T., Hong, N. T., Hong, P. N., Minh, P. N., et al. (2017). Influence of defects induced by chemical treatment on the electrical and thermal conductivity of nanofluids containing carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *RSC Adv*, 7(79), 49937–49946. doi:10.1039/C7RA08552D.
96. Holzinger, M., Steinmetz, J., Samaille, D., Glerup, M., Paillet, M., Bernier, P., et al. (2004). [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs. *Carbon*, 42(5-6), 941–947. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.019.
97. Holzinger, M., Abraham, J., Whelan, P., Graupner, R., Ley, L., Hennrich, F., et al. (2003). Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(28), 8566–8580. doi:10.1021/ja029931w.
98. Roh, S., Lee, J., Jang, M., Shin, M., Ahn, J., Park, T., et al. (2010). Characteristic Features of Stone-Wales Defects in Single-Walled Carbon Nanotube; Adsorption, Dispersion, and Field Emission. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1–6. doi:10.1155/2010/398621.
99. Sui, X.-M., Giordani, S., Prato, M., & Wagner, H. D. (2009). Effect of carbon nanotube surface modification on dispersion and structural properties of electrospun fibers. *Applied Physics Letters*, 95(23), 233113. doi:10.1063/1.3272012.
100. Gao, B., Yuan, C., Su, L., Chen, S., & Zhang, X. (2009). High dispersion and electrochemical capacitive performance of NiO on benzenesulfonic functionalized carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 54(13), 3561–3567. doi:10.1016/j.electacta.2008.12.057.
101. Usrey, M. L., Chaffee, A., Jeng, E. S., & Strano, M. S. (2009). Application of Polymer Solubility Theory to Solution Phase Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9532–9540. doi:10.1021/jp810992u.
102. Erik Dujardin Thomas W. Ebbesen Ajit Krishnan Michael M. J. Treacy (1998). Purification of Single-Shell Nanotubes. *Advanced Materials*, (Volume 10, Issue 8), 611–613.
103. Yang, S. J., & Park, C. R. (2008). Facile preparation of monodisperse ZnO quantum dots with high quality photoluminescence characteristics. *Nanotechnology*, 19(3), 35609. doi:10.1088/0957-4484/19/03/035609.
104. Yu, H., Jin, Y., Peng, F., Wang, H., & Yang, J. (2008). Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 6758–6763. doi:10.1021/jp711975a.
105. Goh, P. S., Ismail, A. F., & Aziz, M. (Eds.) (2008) *NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY: International Conference on Nanoscience and Nanotechnology—2008, Shah Alam, Selandor (Malaysia), 18–21 November 2008* : AIP.
106. Jeongwoo Lee, Deok Ryul Hwang, Jinho Hong, Dongsoo Jung & Sang Eun Shim (2009). Significance of the Dispersion Stability of Carbon Nanotubes on the Thermal Conductivity of Nylon 610 Nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, (Volume 31, Issue 9), 1230–1235.
107. Kuznetsova, A., Popova, I., Yates, J. T., Bronikowski, M. J., Huffman, C. B., Liu, J., et al. (2001). Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS

8. Literatur

- and vibrational spectroscopic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 123(43), 10699–10704. doi:10.1021/ja011021b.
108. Liu, Rinzler, Dai, Hafner, Bradley, Boul, et al. (1998). Fullerene pipes. *Science (New York, N.Y.)*, 280(5367), 1253–1256. doi:10.1126/science.280.5367.1253.
109. Tong, X., Zheng, J., Lu, Y., Zhang, Z., & Cheng, H. (2007). Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels. *Materials Letters*, 61(8-9), 1704–1706. doi:10.1016/j.matlet.2006.07.115.
110. Yan, D., Wang, F., Zhao, Y., Liu, J., Wang, J., Zhang, L., et al. (2009). Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes using an electrostatic technique. *Materials Letters*, 63(2), 171–173. doi:10.1016/j.matlet.2008.09.018.
111. Yang, S. J., Choi, J. Y., Chae, H. K., Cho, J. H., Nahm, K. S., & Park, C. R. (2009). Preparation and Enhanced Hydrostability and Hydrogen Storage Capacity of CNT@MOF-5 Hybrid Composite. *Chemistry of Materials*, 21(9), 1893–1897. doi:10.1021/cm803502y.
112. Ziegler, K. J., Gu, Z., Peng, H., Flor, E. L., Hauge, R. H., & Smalley, R. E. (2005). Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5), 1541–1547. doi:10.1021/ja044537e.
113. Banerjee, S., & Wong, S. S. (2002). Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(47), 12144–12151. doi:10.1021/jp026304k.
114. Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. (2000). Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, 122(10), 2383–2384. doi:10.1021/ja994094s.
115. C. G. Salzmann, S. A. Llewellyn, G. Tobias, M. A. H. Ward, Y. Huh, M. L. H. Green (2007). The Role of Carboxylated Carbonaceous Fragments in the Functionalization and Spectroscopy of a Single-Walled Carbon-Nanotube Material. *Advanced Materials*, (Volume 19, Issue 6), 883–887.
116. Wang, Z., Shirley, M. D., Meikle, S. T., Whitby, R. L., & Mikhalovsky, S. V. (2009). The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*, 47(1), 73–79. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.038.
117. Worsley, K. A., Kalinina, I., Bekyarova, E., & Haddon, R. C. (2009). Functionalization and dissolution of nitric acid treated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(50), 18153–18158. doi:10.1021/ja906267g.
118. Chen, Hamon, Hu, Rao, Eklund, & Haddon (1998). Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science (New York, N.Y.)*, 282(5386), 95–98. doi:10.1126/science.282.5386.95.
119. Wassei, J. K., Cha, K. C., Tung, V. C., Yang, Y., & Kaner, R. B. (2011). The effects of thionyl chloride on the properties of graphene and graphene–carbon nanotube composites. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3391. doi:10.1039/c0jm02910f.
120. Zhao, B., Hu, H., Yu, A., Perea, D., & Haddon, R. C. (2005). Synthesis and characterization of water soluble single-walled carbon nanotube graft copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22), 8197–8203. doi:10.1021/ja042924i.

8. Literatur

121. Sun, Y.-P., Huang, W., Lin, Y., Fu, K., Kitaygorodskiy, A., Riddle, L. A., et al. (2001). Soluble Dendron-Functionalized Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization, and Properties. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2864–2869. doi:10.1021/cm010069l.
122. Yang, C.-F., Hsu, W.-C., Wu, S.-M., & Su, C.-C. (2015). Elucidating How Surface Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube Affects Nanostructured MWCNT/Titania Hybrid Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–7. doi:10.1155/2015/952797.
123. Basiuk V.A., B. E. (2006). *Micromanufacturing and nanotechnology*. Berlin, New York: Springer.
124. Li, X., Qin, Y., Picraux, S. T., & Guo, Z.-X. (2011). Noncovalent assembly of carbon nanotube-inorganic hybrids. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21), 7527. doi:10.1039/c1jm10516g.
125. Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Schmidt, J., et al. (2003). Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters*, 3(10), 1379–1382. doi:10.1021/nl034524j.
126. Vilčáková, J., Moučka, R., Svoboda, P., Ilčíková, M., Kazantseva, N., Hřibová, M., et al. (2012). Effect of surfactants and manufacturing methods on the electrical and thermal conductivity of carbon nanotube/silicone composites. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 17(11), 13157–13174. doi:10.3390/molecules171113157.
127. Zhang, X., Zhang, J., Wang, R., & Liu, Z. (2004). Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Carbon*, 42(8-9), 1455–1461. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.003.
128. O'Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, C. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., et al. (2002). Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science (New York, N.Y.)*, 297(5581), 593–596. doi:10.1126/science.1072631.
129. Geng, Y., Liu, M. Y., Li, J., Shi, X. M., & Kim, J. K. (2008). Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(12), 1876–1883. doi:10.1016/j.compositesa.2008.09.009.
130. Vaisman, L., Marom, G., & Wagner, H. D. (2006). Dispersions of Surface-Modified Carbon Nanotubes in Water-Soluble and Water-Insoluble Polymers. *Advanced Functional Materials*, 16(3), 357–363. doi:10.1002/adfm.200500142.
131. Britz, D. A., & Khlobystov, A. N. (2006). Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chemical Society reviews*, 35(7), 637–659. doi:10.1039/b507451g.
132. Ding, K., Hu, B., Xie, Y., An, G., Tao, R., Zhang, H., et al. (2009). A simple route to coat mesoporous SiO₂ layer on carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 19(22), 3725. doi:10.1039/b821386k.
133. Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in colloid and interface science*, 128-130, 37–46. doi:10.1016/j.cis.2006.11.007.
134. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., & Yodh, A. G. (2003). High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters*, 3(2), 269–273. doi:10.1021/nl025924u.
135. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., & Yodh, A. G. (2003). High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters*, 3(2), 269–273. doi:10.1021/nl025924u.

8. Literatur

136. Kar, T., Bettinger, H. F., Scheiner, S., & Roy, A. K. (2008). Noncovalent π - π Stacking and CH-- π Interactions of Aromatics on the Surface of Single-Wall Carbon Nanotubes: An MP2 Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 20070–20075. doi:10.1021/jp807809u.
137. Benda, R., Zucchi, G., Cancès, E., & Lebental, B. (2020). Insights into the π - π interaction driven non-covalent functionalization of carbon nanotubes of various diameters by conjugated fluorene and carbazole copolymers. *The Journal of chemical physics*, 152(6), 64708. doi:10.1063/1.5133634.
138. Alexander Star Dr., J. Fraser Stoddart Prof., David Steuerman, Mike Diehl, Akram Boukai, Eric W. Wong Dr., Xin Yang Dr., Sung-Wook Chung, Hyeon Choi Dr., James R. Heath Prof. (2001). Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, (Volume 40, Issue 9), 1721–1725.
139. Giulianini, M., Waclawik, E. R., Bell, J. M., Crescenzi, M. de, Castrucci, P., Scarselli, M., et al. (2009). Regioregular poly(3-hexyl-thiophene) helical self-organization on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 95(1), 13304. doi:10.1063/1.3173825.
140. Kang, Y., & Taton, T. A. (2003). Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. *Journal of the American Chemical Society*, 125(19), 5650–5651. doi:10.1021/ja034082d.
141. Pyrene-POSS nanohybrid as a dispersant for carbon nanotubes in solvents of various polarities - its synthesis and application in the preparation of a composite membrane.
142. Colchester, R. J., Mosse, C. A., Bhachu, D. S., Bear, J. C., Carmalt, C. J., Parkin, I. P., et al. (2014). Laser-generated ultrasound with optical fibres using functionalised carbon nanotube composite coatings. *Applied Physics Letters*, 104(17), 173502. doi:10.1063/1.4873678.
143. Roterman, I., & Konieczny, L. (Eds.) (2018). *Self-Assembled Molecules – New Kind of Protein Ligands: Supramolecular Ligands*. Cham (CH).
144. Mirza, M. S., Liu, Q., Yasin, T., Qi, X., Li, J.-F., & Ikram, M. (2016). Dice-and-fill processing and characterization of microscale and high-aspect-ratio (K, Na)NbO₃-based 1–3 lead-free piezoelectric composites. *Ceramics International*, 42(9), 10745–10750. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.198.
145. Liu, C., Djuth, F. T., Zhou, Q., & Shung, K. K. (2013). Micromachining techniques in developing high-frequency piezoelectric composite ultrasonic array transducers. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 60(12), 2615–2625. doi:10.1109/TUFFC.2013.2860.
146. Han, J. S., Gal, C. W., Kim, J. H., & Park, S. J. (2016). Fabrication of high-aspect-ratio micro piezoelectric array by powder injection molding. *Ceramics International*, 42(8), 9475–9481. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.011.
147. Biagi, E., Margheri, F., & Menichelli, D. (2001). Efficient laser-ultrasound generation by using heavily absorbing films as targets. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 48(6), 1669–1680. doi:10.1109/58.971720.
148. Buma, T., Spisar, M., & O'Donnell, M. (2001). High-frequency ultrasound array element using thermoelastic expansion in an elastomeric film. *Applied Physics Letters*, 79(4), 548–550. doi:10.1063/1.1388027.
149. Nan Wu, Ye Tian, Xiaotian Zou, Vinicius Silva, Armand Chery and Xingwei Wang (2012). High-efficiency optical ultrasound generation using one-pot synthesized

8. Literatur

- polydimethylsiloxane-gold nanoparticle nanocomposite. *Opt. Soc. Am.*, 2012(Vol. 29, No. 8), 2016–2020.
150. Chang, W.-Y., Huang, W., Kim, J., Li, S., & Jiang, X. (2015). Candle soot nanoparticles-polydimethylsiloxane composites for laser ultrasound transducers. *Applied Physics Letters*, 107(16), 161903. doi:10.1063/1.4934587.
 151. Baac, H. W., Ok, J. G., Lee, T., & Guo, L. J. (2015). Nano-structural characteristics of carbon nanotube-polymer composite films for high-amplitude optoacoustic generation. *Nanoscale*, 7(34), 14460–14468. doi:10.1039/c5nr03769g.
 152. Noimark, S., Colchester, R. J., Poduval, R. K., Maneas, E., Alles, E. J., Zhao, T., et al. (2018). Polydimethylsiloxane Composites for Optical Ultrasound Generation and Multimodality Imaging. *Advanced Functional Materials*, 28(9), 1704919. doi:10.1002/adfm.201704919.
 153. Biagi, E., Margheri, F., & Menichelli, D. (2001). Efficient laser-ultrasound generation by using heavily absorbing films as targets. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 48(6), 1669–1680. doi:10.1109/58.971720.
 154. Tian, Y., Wu, N., Zou, X., Felemban, H., Cao, C., & Wang, X. (2013). Fiber-optic ultrasound generator using periodic gold nanopores fabricated by a focused ion beam. *Optical Engineering*, 52(6), 65005. doi:10.1117/1.OE.52.6.065005.
 155. Baac, H. W., Ling, T., Ashkenazi, S., Huang, S.-W., & Guo, L. J. (2010). Photo-acoustic concave transmitter for generating high frequency focused ultrasound. *Proceedings of SPIE--the International Society for Optical Engineering*, 7564(1), 75642M. doi:10.1117/12.841089.
 156. Lee, T., & Guo, L. J. (2017). Highly Efficient Photoacoustic Conversion by Facilitated Heat Transfer in Ultrathin Metal Film Sandwiched by Polymer Layers. *Advanced Optical Materials*, 5(2), 1600421. doi:10.1002/adom.201600421.
 157. Kozhushko, V. V., & Hess, P. (2007). Nondestructive evaluation of microcracks by laser-induced focused ultrasound. *Applied Physics Letters*, 91(22), 224107. doi:10.1063/1.2819088.
 158. Hou, Y., Kim, J.-S., Ashkenazi, S., Huang, S.-W., Guo, L. J., & O'Donnell, M. (2007). Broadband all-optical ultrasound transducers. *Applied Physics Letters*, 91(7), 73507. doi:10.1063/1.2771058.
 159. Buma, T., Spisar, M., & O'Donnell, M. (2003). A high-frequency, 2-D array element using thermoelastic expansion in PDMS. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 50(9), 1161–1176. doi:10.1109/TUFFC.2003.1235327.
 160. Shi-Yao Hung, Wen-Shao Wu, Bao-Yu Hsieh, Pai-Chi Li (2015). Concurrent photoacoustic-ultrasound imaging using single-laser pulses. *Journal of Biomedical Optics* 20(8), (086004), 1–9.
 161. Wu, N., Tian, Y., Zou, X., & Wang, X. Fiber optic photoacoustic ultrasound generator based on gold nanocomposite, Vol. 8694, 1-6. doi:10.1117/12.2012241.
 162. Zou, X., Wu, N., Tian, Y., & Wang, X. (2014). Broadband miniature fiber optic ultrasound generator. *Optics express*, 22(15), 18119–18127. doi:10.1364/OE.22.018119.
 163. Alles, E. J., Noimark, S., Maneas, E., Zhang, E. Z., Parkin, I. P., Beard, P. C., et al. (2018). Video-rate all-optical ultrasound imaging. *Biomedical optics express*, 9(8), 3481–3494. doi:10.1364/BOE.9.003481.

8. Literatur

164. Hsieh, B.-Y., Kim, J., Zhu, J., Li, S., Zhang, X., & Jiang, X. (2015). A laser ultrasound transducer using carbon nanofibers–polydimethylsiloxane composite thin film. *Applied Physics Letters*, 106(2), 21902. doi:10.1063/1.4905659.
165. Hou, Y., Ashkenazi, S., Huang, S.-W., & O'Donnell, M. (2007). Improvements in optical generation of high-frequency ultrasound. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 54(3), 682–686. doi:10.1109/TUFFC.2007.292.
166. Li, Y., Guo, Z., Li, G., & Chen, S.-L. (2018). Miniature fiber-optic high-intensity focused ultrasound device using a candle soot nanoparticles-polydimethylsiloxane composites-coated photoacoustic lens. *Optics express*, 26(17), 21700–21711. doi:10.1364/OE.26.021700.
167. Chang, W.-Y., Zhang, X. A., Kim, J., Huang, W., Bagal, A., Chang, C.-H., et al. (2018). Evaluation of Photoacoustic Transduction Efficiency of Candle Soot Nanocomposite Transmitters. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 17(5), 985–993. doi:10.1109/TNANO.2018.2845703.
168. Kim, J., Kim, H., Chang, W.-Y., Huang, W., Jiang, X., & Dayton, P. A. (2019). Candle Soot Carbon Nanoparticles in Photoacoustics: Advantages and Challenges for Laser Ultrasound Transmitters. *IEEE nanotechnology magazine*, 13(3), 13–28. doi:10.1109/MNANO.2019.2904773.
169. Won Baac, H., Ok, J. G., Park, H. J., Ling, T., Chen, S.-L., Hart, A. J., et al. (2010). Carbon nanotube composite optoacoustic transmitters for strong and high frequency ultrasound generation. *Applied physics letters*, 97(23), 234104. doi:10.1063/1.3522833.
170. Kohei Mizunoo, Juntaro Ishiib, Hideo Kishidac, Yuhei Hayamizua, Satoshi Yasudaa, Don N. Futabaa, Motoo Yumuraa, and Kenji Hataa (2009). A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *PNAS*, (vol. 106 no. 15), 6044–6047.
171. Wang, X. J., Flicker, J. D., Lee, B. J., Ready, W. J., & Zhang, Z. M. (2009). Visible and near-infrared radiative properties of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 20(21), 215704. doi:10.1088/0957-4484/20/21/215704.
172. Los Arcos, T. de, Oelhafen, P., & Mathys, D. (2007). Optical characterization of alignment and effective refractive index in carbon nanotube films. *Nanotechnology*, 18(26), 265706. doi:10.1088/0957-4484/18/26/265706.
173. Cui, K., & Wardle, B. L. (2019). Breakdown of Native Oxide Enables Multifunctional, Free-Form Carbon Nanotube-Metal Hierarchical Architectures. *ACS applied materials & interfaces*, 11(38), 35212–35220. doi:10.1021/acsami.9b08290.
174. Bowden, N., Huck, W. T. S., Paul, K. E., & Whitesides, G. M. (1999). The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. *Applied Physics Letters*, 75(17), 2557–2559. doi:10.1063/1.125076.
175. Moon, C., Fan, X., Ha, K., & Kim, D. (2017). Generation of planar blast waves using carbon nanotubes-poly-dimethylsiloxane optoacoustic transducer. *AIP Advances*, 7(1), 15107. doi:10.1063/1.4974748.
176. Baac, H. W., Ok, J. G., Maxwell, A., Lee, K.-T., Chen, Y.-C., Hart, A. J., et al. (2012). Carbon-nanotube optoacoustic lens for focused ultrasound generation and high-precision targeted therapy. *Scientific reports*, 2, 989. doi:10.1038/srep00989.
177. Cai, D. K., Neyer, A., Kuckuk, R., & Heise, H. M. (2008). Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication. *Optical Materials*, 30(7), 1157–1161. doi:10.1016/j.optmat.2007.05.041.

8. Literatur

178. Stankova, N. E., Atanasov, P. A., Nikov, R., Nikov, R. G., Nedyalkov, N. N., Stoyanchov, T. R., et al. (2016). Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing. *Applied Surface Science*, 374, 96–103. doi:10.1016/j.apusc.2015.10.016.
179. Finlay, M. C., Mosse, C. A., Colchester, R. J., Noimark, S., Zhang, E. Z., Ourselin, S., et al. (2017). Through-needle all-optical ultrasound imaging in vivo: a preclinical swine study. *Light, science & applications*, 6(12), e17103. doi:10.1038/lsa.2017.103.
180. Colchester, R. J., Mosse, C. A., Nikitichev, D. I., Zhang, E. Z., West, S., Beard, P. C., et al. Real-time needle guidance with photoacoustic and laser-generated ultrasound probes, Vol. 9323, 1-5. doi:10.1117/12.2080772.
181. Colchester, R. J., Little, C., Dwyer, G., Noimark, S., Alles, E. J., Zhang, E. Z., et al. (2019). All-Optical Rotational Ultrasound Imaging. *Scientific reports*, 9(1), 5576. doi:10.1038/s41598-019-41970-z.
182. Lee, T., Ok, J. G., Guo, L. J., & Baac, H. W. (2016). Low f -number photoacoustic lens for tight ultrasonic focusing and free-field micro-cavitation in water. *Applied Physics Letters*, 108(10), 104102. doi:10.1063/1.4943369.
183. Fan, X., Baek, Y., Ha, K., Kim, M., Kim, J., Kim, D., et al. (2017). Propagation characteristics of shock waves from a plane carbon-nanotube-coated optoacoustic transducer in water. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(7S1), 07JB05. doi:10.7567/JJAP.56.07JB05.
184. Fan, X., Ha, K., Kim, M., Kang, G., Choi, M. J., & Oh, J. (2018). Fabrication and application of a carbon nanotube/poly(dimethylsiloxane) coated optoacoustic film transducer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(7S1), 07LB10. doi:10.7567/JJAP.57.07LB10.
185. Stankova, N. E., Atanasov, P. A., Nikov, R., Nikov, R. G., Nedyalkov, N. N., Stoyanchov, T. R., et al. (2016). Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing. *Applied Surface Science*, 374, 96–103. doi:10.1016/j.apusc.2015.10.016.
186. Gong, X. X., Fei, G. T., Fu, W. B., Fang, M., Gao, X. D., Zhong, B. N., et al. (2017). Flexible strain sensor with high performance based on PANI/PDMS films. *Organic Electronics*, (47), 51–56. doi:10.1016/j.orgel.2017.05.001.
187. Arregui, F. J. (2014). *2014 IEEE sensors: 2 - 5 Nov. 2014, Valencia, Spain ; the 13th IEEE Sensors Conference ; proceedings* . Piscataway, NJ: IEEE.
188. Chiolerio, A., Rivolo, P., Porro, S., Stassi, S., Ricciardi, S., Mandracci, P., et al. (2014). Inkjet-printed PEDOT:PSS electrodes on plasma-modified PDMS nanocomposites: quantifying plasma treatment hardness. *RSC Adv*, 4(93), 51477–51485. doi:10.1039/C4RA06878E.
189. Kim, Y., Ren, X., Kim, J. W., & Noh, H. (2014). Direct inkjet printing of micro-scale silver electrodes on polydimethylsiloxane (PDMS) microchip. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(11), 115010. doi:10.1088/0960-1317/24/11/115010.
190. Sun, J., Jiang, J., Bao, B., Wang, S., He, M., Zhang, X., et al. (2016). Fabrication of Bendable Circuits on a Polydimethylsiloxane (PDMS) Surface by Inkjet Printing Semi-Wrapped Structures. *Materials (Basel, Switzerland)*, (4), 1–11. doi:10.3390/ma9040253.
191. Wu, J., Wang, R., Yu, H., Li, G., Xu, K., Tien, N. C., et al. (2015). Inkjet-printed microelectrodes on PDMS as biosensors for functionalized microfluidic systems. *Lab on a chip*, (3), 690–695. doi:10.1039/c4lc01121j.
192. Wataru Honda, Shingo Harada, Takayuki Arie, Seiji Akita, Kuniharu Takei (Ed.) (2014) *2014 IEEE Sensors, Valencia, Spain, 02.11.2014 - 05.11.2014* : IEEE.

8. Literatur

193. Kholghi Eshkalak, S., Chinnappan, A., Jayathilaka, W., Khatibzadeh, M., Kowsari, E., & Ramakrishna, S. (2017). A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications. *Applied Materials Today*, 9, 372–386. doi:10.1016/j.apmt.2017.09.003.
194. V. S. Turkani, B. B. Narakathu, D. Maddipatla, B. J. Bazuin, & M. Z. Atashbar (Eds.) (2018) *17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018, Vienna, Austria, 15.07.2018 - 19.07.2018*.
195. Kurian, A. S., Giffney, T., Lee, J., Travas-Sejdic, J., & Aw, K. C. (Eds.) (2016) *SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, Las Vegas, Nevada, United States, Sunday 20 March 2016* (SPIE Proceedings): SPIE.
196. N. Yogeswaran, S. Tinku, S. Khan, L. Lorenzelli, V. Vinciguerra, & R. Dahiya (Eds.) (2015) *2015 11th Conference on Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME), Glasgow, United Kingdom, 29.06.2015 - 02.07.2015* : IEEE.
197. Schneider, F., Draheim, J., Kamberger, R., & Wallrabe, U. (2009). Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS. *Sensors and Actuators A: Physical*, 151(2), 95–99. doi:10.1016/j.sna.2009.01.026.
198. Kim, D.-H., Ghaffari, R., Lu, N., & Rogers, J. A. (2012). Flexible and stretchable electronics for biointegrated devices. *Annual review of biomedical engineering*, 14, 113–128. doi:10.1146/annurev-bioeng-071811-150018.
199. Backman, D. E., LeSavage, B. L., Shah, S. B., & Wong, J. Y. (2017). A Robust Method to Generate Mechanically Anisotropic Vascular Smooth Muscle Cell Sheets for Vascular Tissue Engineering. *Macromolecular bioscience*, (6), 1600434. doi:10.1002/mabi.201600434.
200. Comina, G., Suska, A., & Filippini, D. (2014). PDMS lab-on-a-chip fabrication using 3D printed templates. *Lab on a chip*, (2), 424–430. doi:10.1039/c3lc50956g.
201. Femmer, T., Kuehne, A. J., Torres-Rendon, J., Walther, A., & Wessling, M. (2015). Print your membrane: Rapid prototyping of complex 3D-PDMS membranes via a sacrificial resist. *Journal of Membrane Science*, 478, 12–18. doi:10.1016/j.memsci.2014.12.040.
202. Hwang, Y., Paydar, O. H., & Candler, R. N. (2015). 3D printed molds for non-planar PDMS microfluidic channels. *Sensors and Actuators A: Physical*, (226), 137–142. doi:10.1016/j.sna.2015.02.028.
203. Gerlach, C., Lange, J., & Kanoun, O. (Eds.) (2012 - 2012) *2012 IEEE 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD), Chemnitz, Germany, 20.03.2012 - 23.03.2012* : IEEE.
204. Kim, J. H., Hwang, J.-Y., Hwang, H. R., Kim, H. S., Lee, J. H., Seo, J.-W., et al. (2018). Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics. *Scientific reports*, 8(1), 1375. doi:10.1038/s41598-017-18209-w.
205. Pyo, S., Lee, J.-I., Kim, M.-O., Chung, T., Oh, Y., Lim, S.-C., et al. (2014). Development of a flexible three-axis tactile sensor based on screen-printed carbon nanotube-polymer composite. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(7), 75012. doi:10.1088/0960-1317/24/7/075012.
206. Wu, L., Qian, J., Peng, J., Wang, K., Liu, Z., Ma, T., et al. (2019). Screen-printed flexible temperature sensor based on FG/CNT/PDMS composite with constant TCR. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10), 9593–9601. doi:10.1007/s10854-019-01293-1.

8. Literatur

207. C.r S. O'Bryan, T. Bhattacharjee, S. Hart, Christopher P. Kabb, Kyle D. Schulze, Indrasena Chilakala, Brent S. Sumerlin, W. Gregory Sawyer, Thomas E. Angelini (2017). Self-assembled micro-organogels for 3D printing silicone structures. *American Association for the Advancement of Science*, (Vol. 3 no. 5), 1–8.
208. Hinton, T. J., Hudson, A., Pusch, K., Lee, A., & Feinberg, A. W. (2016). 3D Printing PDMS Elastomer in a Hydrophilic Support Bath via Freeform Reversible Embedding. *ACS biomaterials science & engineering*, 2(10), 1781–1786. doi:10.1021/acsbomaterials.6b00170.
209. Kim, K., Park, J., Suh, J., Kim, M., Jeong, Y., & Park, I. (2017). 3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments. *Sensors and Actuators A: Physical*, (263), 493–500. doi:10.1016/j.sna.2017.07.020.
210. Sturgess, C., Tuck, C. J., Ashcroft, I. A., & Wildman, R. D. (2017). 3D reactive inkjet printing of polydimethylsiloxane. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(37), 9733–9743. doi:10.1039/C7TC02412F.
211. Kordás, K., Mustonen, T., Tóth, G., Jantunen, H., Lajunen, M., Soldano, C., et al. (2006). Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2(8-9), 1021–1025. doi:10.1002/sml.200600061.
212. Shimoni, A., Azoubel, S., & Magdassi, S. (2014). Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by "coffee ring effect". *Nanoscale*, 6(19), 11084–11089. doi:10.1039/c4nr02133a.
213. Tortorich, R. P., & Choi, J.-W. (2013). Inkjet Printing of Carbon Nanotubes. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 3(3), 453–468. doi:10.3390/nano3030453.
214. Wei, T., Ruan, J., Fan, Z., Luo, G., & Wei, F. (2007). Preparation of a carbon nanotube film by ink-jet printing. *Carbon*, 45(13), 2712–2716. doi:10.1016/j.carbon.2007.08.009.
215. Zhao, Y. J., Beisteiner, C., Gschossmann, S., & Schagerl, M. (2016). An Inkjet-Printed Carbon Nanotube Strain Distribution Sensor for Quasi Real-Time Strain Monitoring of Lightweight Design Materials. *Advances in Science and Technology*, (Vol. 101), 3–8. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.101.3.
216. Grosberg, A., Alford, P. W., McCain, M. L., & Parker, K. K. (2011). Ensembles of engineered cardiac tissues for physiological and pharmacological study: heart on a chip. *Lab on a chip*, (24), 4165–4173. doi:10.1039/c1lc20557a.
217. Qin, D., Xia, Y., & Whitesides, G. M. (2010). Soft lithography for micro- and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5(3), 491–502. doi:10.1038/nprot.2009.234.
218. Naserifar, N., Yerneni, S. S., Weiss, L. E., & Fedder, G. K. (2020). Inkjet Printing of Curing Agent on Thin PDMS for Local Tailoring of Mechanical Properties. *Macromolecular rapid communications*, 41(5), e1900569. doi:10.1002/marc.201900569.
219. Sturgess, C., Tuck, C. J., Ashcroft, I. A., & Wildman, R. D. (2017). 3D reactive inkjet printing of polydimethylsiloxane. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(37), 9733–9743. doi:10.1039/C7TC02412F.
220. Mamidanna, A., Lefky, C., & Hildreth, O. (2017). Drop-on-demand printed microfluidics device with sensing electrodes using silver and PDMS reactive inks. *Microfluidics and Nanofluidics*, 21(11), R15. doi:10.1007/s10404-017-2010-8.
221. Peng, Y., Xiao, S., Yang, J., Lin, J., Yuan, W., Gu, W., et al. (2017). The elastic microstructures of inkjet printed polydimethylsiloxane as the patterned dielectric layer for pressure sensors. *Applied Physics Letters*, 110(26), 261904. doi:10.1063/1.4990528.

8. Literatur

222. Wang, H., Zhou, W., Ho, D. L., Winey, K. I., Fischer, J. E., Glinka, C. J., et al. (2004). Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study. *Nano Letters*, 4(9), 1789–1793. doi:10.1021/nl048969z.
223. Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S. K., Sharma, A. L., Kaur, I., & Bharadwaj, L. M. (2008). Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 328(2), 421–428. doi:10.1016/j.jcis.2008.09.015.
224. Lee, J. N., Park, C., & Whitesides, G. M. (2003). Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical chemistry*, 75(23), 6544–6554. doi:10.1021/ac0346712.
225. Baac, H. W., Lee, T., Ok, J. G., Hall, T., & Jay Guo, L. (2013). Dual-frequency focused ultrasound using optoacoustic and piezoelectric transmitters for single-pulsed free-field cavitation in water. *Applied Physics Letters*, 103(23), 234103. doi:10.1063/1.4836315.
226. Lee, T., Luo, W., Li, Q., Demirci, H., & Guo, L. J. (2017). Laser-Induced Focused Ultrasound for Cavitation Treatment: Toward High-Precision Invisible Sonic Scalpel. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 13(38). doi:10.1002/sml.201701555.
227. Pham, K., Noimark, S., Huynh, N., Zhang, E., Kuklis, F., Jaros, J., et al. (2021). Broadband All-Optical Plane-Wave Ultrasound Imaging System Based on a Fabry-Perot Scanner. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 68(4), 1007–1016. doi:10.1109/TUFFC.2020.3028749.
228. Mosse, C. A., Colchester, R. J., Bhachu, D. S., Zhang, E. Z., Papakonstantinou, I., & Desjardins, A. E. (2014). Fiber optic ultrasound transducers with carbon/PDMS composite coatings. In A. A. Oraevsky & L. V. Wang (Eds.), *SPIE BiOS, San Francisco, California, United States, Saturday 1 February 2014* (89430P, SPIE Proceedings): SPIE. doi:10.1117/12.2037283.
229. Buma, T., Spisar, M., & O'Donnell, M. (2003). A high-frequency, 2-D array element using thermoelastic expansion in PDMS. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 50(9), 1161–1176. doi:10.1109/TUFFC.2003.1235327.
230. Oser, P., Jehn, J., Kaiser, M., Düttmann, O., Schmid, F., Schulte-Spechtel, L., et al. (2021). Fiber-Optic Photoacoustic Generator Realized by Inkjet-Printing of CNT-PDMS Composites on Fiber End Faces. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000563. doi:10.1002/mame.202000563.
231. Erwin J. Alles, Jeongmin Heo, Sacha Noimark, Richard J. Colchester, Ivan P. Parkin, Hyoung Won Baac and Adrien E. Desjardins (2017). Acoustical characterisation of carbon nanotube-loaded polydimethylsiloxane used for optical ultrasound generation. *IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, (1948-5727), 1–4.
232. Chan, H.-J., Huang, B.-C., Wang, L.-W., Liao, K.-H., & Lo, C.-Y. (2017). Porosity reduction in inkjet-printed copper film by progressive sintering on nanoparticles. *Thin Solid Films*, (627), 33–38. doi:10.1016/j.tsf.2017.02.062.
233. Cheong Min Hong and S. Wagner (2000). Inkjet printed copper source/drain metallization for amorphous silicon thin-film transistors. *IEEE Electron Device Letters*, (vol. 21, no. 8), 384–386.
234. Jang, S., Seo, Y., Choi, J., Kim, T., Cho, J., Kim, S., et al. (2010). Sintering of inkjet printed copper nanoparticles for flexible electronics. *Scripta Materialia*, 62(5), 258–261. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.11.011.

8. Literatur

235. Kim, H. S., Kang, J. S., Park, J. S., Hahn, H. T., Jung, H. C., & Joung, J. W. (2009). Inkjet printed electronics for multifunctional composite structure. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1256–1264. doi:10.1016/j.compscitech.2009.02.034.
236. Kwon, Y.-T., Lee, Y.-I., Kim, S., Lee, K.-J., & Choa, Y.-H. (2017). Full densification of inkjet-printed copper conductive tracks on a flexible substrate utilizing a hydrogen plasma sintering. *Applied Surface Science*, (396), 1239–1244. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.122.
237. Li, D., Sutton, D., Burgess, A., Graham, D., & Calvert, P. D. (2009). Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing. *Journal of Materials Chemistry*, (19), 3719–372. doi:10.1039/b820459d.
238. Norita, S., Kumaki, D., Kobayashi, Y., Sato, T., Fukuda, K., & Tokito, S. (2015). Inkjet-printed copper electrodes using photonic sintering and their application to organic thin-film transistors. *Organic Electronics*, (25), 131–134. doi:10.1016/j.orgel.2015.06.026.
239. Perelaer, J., Klokkenburg, M., Hendriks, C. E., & Schubert, U. S. (2009). Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 21(47), 4830–4834. doi:10.1002/adma.200901081.
240. Shen, W., Zhang, X., Huang, Q., Xu, Q., & Song, W. (2014). Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale*, (3), 1622–1628. doi:10.1039/c3nr05479a.
241. Cui, Z., Han, Y., Huang, Q., Dong, J., & Zhu, Y. (2018). Electrohydrodynamic printing of silver nanowires for flexible and stretchable electronics. *Nanoscale*, 10(15), 6806–6811. doi:10.1039/c7nr09570h.
242. Finn, D. J., Lotya, M., & Coleman, J. N. (2015). Inkjet printing of silver nanowire networks. *ACS applied materials & interfaces*, (17), 9254–9261. doi:10.1021/acsami.5b01875.
243. Shuai, X., Zhu, P., Zeng, W., Hu, Y., Liang, X., Zhang, Y., et al. (2017). Highly Sensitive Flexible Pressure Sensor Based on Silver Nanowires-Embedded Polydimethylsiloxane Electrode with Microarray Structure. *ACS applied materials & interfaces*, (31), 26314–26324. doi:10.1021/acsami.7b05753.
244. Crowley, K., Morrin, A., Shepherd, R. L., het Panhuis, M. in, Wallace, G. G., Smyth, M. R., et al. (2010). Fabrication of Polyaniline-Based Gas Sensors Using Piezoelectric Inkjet and Screen Printing for the Detection of Hydrogen Sulfide. *IEEE Sensors Journal*, 10(9), 1419–1426. doi:10.1109/JSEN.2010.2044996.
245. Girolamo Del Mauro, A. de, Diana, R., Grimaldi, I. A., Loffredo, F., Morvillo, P., Villani, F., et al. (2013). Polymer solar cells with inkjet-printed doped-PEDOT: PSS anode. *Polymer Composites*, 34(9), 1493–1499. doi:10.1002/pc.22449.
246. Mire, C. A., Agrawal, A., Wallace, G. G., Calvert, P., & het Panhuis, M. in (2011). Inkjet and extrusion printing of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) tracks on and embedded in biopolymer materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(8), 2671. doi:10.1039/c0jm03587d.
247. Yan, H., Chen, Z., Zheng, Y., Newman, C., Quinn, J. R., Dötz, F., et al. (2009). A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, (7230), 679–686. doi:10.1038/nature07727.
248. Dua, V., Surwade, S. P., Ammu, S., Agnihotra, S. R., Jain, S., Roberts, K. E., et al. (2010). All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(12), 2154–2157. doi:10.1002/anie.200905089.

8. Literatur

249. Finn, D. J., Lotya, M., Cunningham, G., Smith, R. J., McCloskey, D., Donegan, J. F., et al. (2014). Inkjet deposition of liquid-exfoliated graphene and MoS₂ nanosheets for printed device applications. *J. Mater. Chem. C*, 2(5), 925–932. doi:10.1039/C3TC31993H.
250. Huang, L., Huang, Y., Liang, J., Wan, X., & Chen, Y. (2011). Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research*, 4(7), 675–684. doi:10.1007/s12274-011-0123-z.
251. Kong, D., Le, L. T., Li, Y., Zunino, J. L., & Lee, W. (2012). Temperature-dependent electrical properties of graphene inkjet-printed on flexible materials. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28(37), 13467–13472. doi:10.1021/la301775d.
252. Le, L. T., Ervin, M. H., Qiu, H., Fuchs, B. E., & Lee, W. Y. (2011). Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. *Electrochemistry Communications*, 13(4), 355–358. doi:10.1016/j.elecom.2011.01.023.
253. Li, J., Naiini, M. M., Vaziri, S., Lemme, M. C., & Östling, M. (2014). Inkjet Printing of MoS₂. *Advanced Functional Materials*, 24(41), 6524–6531. doi:10.1002/adfm.201400984.
254. Li, J., Ye, F., Vaziri, S., Muhammed, M., Lemme, M. C., & Östling, M. (2013). Efficient inkjet printing of graphene. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(29), 3985–3992. doi:10.1002/adma.201300361.
255. Lim, S., Kang, B., Kwak, D., Lee, W. H., Lim, J. A., & Cho, K. (2012). Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide/Poly(Vinyl Alcohol) Composite Electrodes for Flexible Transparent Organic Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13), 7520–7525. doi:10.1021/jp203441e.
256. Secor, E. B., Prabhumirashi, P. L., Puntambekar, K., Geier, M. L., & Hersam, M. C. (2013). Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns. *The journal of physical chemistry letters*, 4(8), 1347–1351. doi:10.1021/jz400644c.
257. Shin, K.-Y., Hong, J.-Y., & Jang, J. (2011). Flexible and transparent graphene films as acoustic actuator electrodes using inkjet printing. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 47(30), 8527–8529. doi:10.1039/c1cc12913a.
258. Shin, K.-Y., Hong, J.-Y., & Jang, J. (2011). Micropatterning of graphene sheets by inkjet printing and its wideband dipole-antenna application. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(18), 2113–2118. doi:10.1002/adma.201100345.
259. Torrisi, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., et al. (2012). Inkjet-printed graphene electronics. *ACS nano*, 6(4), 2992–3006. doi:10.1021/nn2044609.
260. Beecher, P., Servati, P., Rozhin, A., Colli, A., Scardaci, V., Pisana, S., et al. (2007). Inkjet printing of carbon nanotube thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 102(4), 43710. doi:10.1063/1.2770835.
261. Kim, T., Song, H., Ha, J., Kim, S., Kim, D., Chung, S., et al. (2014). Inkjet-printed stretchable single-walled carbon nanotube electrodes with excellent mechanical properties. *Applied Physics Letters*, 104(11), 113103. doi:10.1063/1.4868633.
262. Michelis, F., Bodelot, L., Bonnassieux, Y., & Lebalat, B. (2015). Highly reproducible, hysteresis-free, flexible strain sensors by inkjet printing of carbon nanotubes. *Carbon*, (95), 1020–1026. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.103.
263. Qin, Y., Kwon, H.-J., Subrahmanyam, A., Howlader, M. M., Selvaganapathy, P. R., Adronov, A., et al. (2016). Inkjet-printed bifunctional carbon nanotubes for pH sensing. *Materials Letters*, (176), 68–70. doi:10.1016/j.matlet.2016.04.048.

8. Literatur

264. Sajed, F., & Rutherglen, C. (2013). All-printed and transparent single walled carbon nanotube thin film transistor devices. *Applied Physics Letters*, 103(14), 143303. doi:10.1063/1.4824475.
265. Small, W. R., & het Panhuis, M. in (2007). Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 3(9), 1500–1503. doi:10.1002/sml.200700110.
266. Song, J.-W., Kim, J., Yoon, Y.-H., Choi, B.-S., Kim, J.-H., & Han, C.-S. (2008). Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern. *Nanotechnology*, 19(9), 95702. doi:10.1088/0957-4484/19/9/095702.
267. Takagi, Y., Nobusa, Y., Gocho, S., Kudou, H., Yanagi, K., Kataura, H., et al. (2013). Inkjet printing of aligned single-walled carbon-nanotube thin films. *Applied Physics Letters*, 102(14), 143107. doi:10.1063/1.4801496.
268. Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y., Yomogida, Y., Izadi-Najafabadi, A., Futaba, D. N., et al. (2011). A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature nanotechnology*, (5), 296–301. doi:10.1038/nnano.2011.36.
269. Yingjun Zhao, M. S. (2016). Shear Stress Monitoring of a Single-Lap Joint Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Strain Distribution Sensor. *8th European Workshop On Structural Health Monitoring (EWSHM 2016)*.
270. Lee, H.-H., Chou, K.-S., & Huang, K.-C. (2005). Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology*, 16(10), 2436–2441. doi:10.1088/0957-4484/16/10/074.
271. Wood, V., Panzer, M. J., Chen, J., Bradley, M. S., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., et al. (2009). Inkjet-Printed Quantum Dot-Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays. *Advanced Materials*, 21(21), 2151–2155. doi:10.1002/adma.200803256.
272. Cai, D. K., Neyer, A., Kuckuk, R., & Heise, H. M. (2008). Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication. *Optical Materials*, 30(7), 1157–1161. doi:10.1016/j.optmat.2007.05.041.
273. Nam, Y., Musick, K., & Wheeler, B. C. (2006). Application of a PDMS microstencil as a replaceable insulator toward a single-use planar microelectrode array. *Biomedical microdevices*, 8(4), 375–381. doi:10.1007/s10544-006-9145-9.
274. Schneider, F., Draheim, J., Kamberger, R., & Wallrabe, U. (2009). Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS. *Sensors and Actuators A: Physical*, 151(2), 95–99. doi:10.1016/j.sna.2009.01.026.
275. Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, Charles M. Lieber (1997). Nanobeam Mechanics - Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *SCIENCE*, (Vol. 277), 1971–1975.
276. Li, W., Kamtekar, S., Xiong, Y., Sarkis, G. J., Grindley, N. D. F., & Steitz, T. A. (2005). Structure of a synaptic gammadelta resolvase tetramer covalently linked to two cleaved DNAs. *Science (New York, N.Y.)*, (5738), 1210–1215. doi:10.1126/science.1112064.
277. Honda, W., Harada, S., Arie, T., Akita, S., & Takei, K. (2014). Printed wearable temperature sensor for health monitoring. In Wataru Honda, Shingo Harada, Takayuki Arie, Seiji Akita, Kuniharu Takei (Ed.), *2014 IEEE Sensors, Valencia, Spain, 02.11.2014 - 05.11.2014* (pp. 2227–2229): IEEE. doi:10.1109/ICSENS.2014.6985483.
278. Harada, S., Honda, W., Arie, T., Akita, S., & Takei, K. (2014). Fully printed, highly sensitive multifunctional artificial electronic whisker arrays integrated with strain and temperature sensors. *ACS nano*, 8(4), 3921–3927. doi:10.1021/nn500845a.

8. Literatur

279. KH. S. KARIMOV, F. A. KHALID, M. TARIQ SAEED CHANI, A. MATEEN, M. ASIF HUSSAIN, A. MAQBOOL (2012). Carbon nanotubes based flexible temperature sensors. *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS*, 2012(Vol. 6, No. 1-2), 194–196.
280. Karimov, K. S., Chani, M. T. S., & Khalid, F. A. (2011). Carbon nanotubes film based temperature sensors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43(9), 1701–1703. doi:10.1016/j.physe.2011.05.025.
281. Kanao, K., Harada, S., Yamamoto, Y., Honda, W., Arie, T., Akita, S., et al. (2015). Highly selective flexible tactile strain and temperature sensors against substrate bending for an artificial skin. *RSC Advances*, 5(38), 30170–30174. doi:10.1039/C5RA03110A.
282. Sarma, S., & Lee, J. H. (2018). Developing Efficient Thin Film Temperature Sensors Utilizing Layered Carbon Nanotube Films. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 18(10). doi:10.3390/s18103182.
283. Song, H., Zhang, Y., & Cao, J. (2017). Sensing mechanism of an ionization gas temperature sensor based on a carbon nanotube film. *RSC Advances*, 7(84), 53265–53269. doi:10.1039/C7RA09551A.
284. Kuo, C. Y., Chan, C. L., Gau, C., Liu, C.-W., Shiau, S. H., & Ting, J.-H. (2007). Nano Temperature Sensor Using Selective Lateral Growth of Carbon Nanotube Between Electrodes. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 6(1), 63–69. doi:10.1109/TNANO.2006.888531.
285. Volder, M. de, Reynaerts, D., van Hoof, C., Tawfick, S., & Hart, A. J. (2010 - 2010). A temperature sensor from a self-assembled carbon nanotube microbridge. In *2010 Ninth IEEE Sensors Conference (SENSORS 2010), Kona, HI, 01.11.2010 - 04.11.2010* (pp. 2369–2372): IEEE. doi:10.1109/ICSENS.2010.5690868.
286. Ali, K., & Hafez, M. (2013). Growth and structure of carbon nanotubes based novel catalyst for ultrafast nano-temperature sensor application. *Superlattices and Microstructures*, 54, 1–6. doi:10.1016/j.spmi.2012.10.007.
287. Vollebregt, S., Tichelaar, F. D., Schellevis, H., Beenakker, C., & Ishihara, R. (2014). Carbon nanotube vertical interconnects fabricated at temperatures as low as 350°C. *Carbon*, 71, 249–256. doi:10.1016/j.carbon.2014.01.035.
288. Walczak, S., & Sibiński, M. (2014). Flexible, textronic temperature sensors, based on carbon nanostructures. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 62(4), 759–763. doi:10.2478/bpasts-2014-0082.
289. Sibinski, M., Jakubowska, M., & Sloma, M. (2010). Flexible temperature sensors on fibers. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 10(9), 7934–7946. doi:10.3390/s100907934.
290. Fung, C., Wong, V., Chan, R., & Li, W. J. (2004). Dielectrophoretic Batch Fabrication of Bundled Carbon Nanotube Thermal Sensors. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 3(3), 395–403. doi:10.1109/TNANO.2004.834156.
291. Monea, B. F., Ionete, E. I., Spiridon, S. I., Leca, A., Stanciu, A., Petre, E., et al. (2017). Single Wall Carbon Nanotubes Based Cryogenic Temperature Sensor Platforms. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 17(9). doi:10.3390/s17092071.
292. Tarasov, M., Svensson, J., Kuzmin, L., & Campbell, E. E. B. (2007). Carbon nanotube bolometers. *Applied Physics Letters*, 90(16), 163503. doi:10.1063/1.2722666.
293. Matzeu, G., Pucci, A., Savi, S., Romanelli, M., & Di Francesco, F. (2012). A temperature sensor based on a MWCNT/SEBS nanocomposite. *Sensors and Actuators A: Physical*, 178, 94–99. doi:10.1016/j.sna.2012.02.043.

9. Abbildungsverzeichnis

294. Karimov, K. S., Mahroof-Tahir, M., Saleem, M., Chani, M. T. S., & Niaz, A. K. (2015). Temperature sensor based on composite film of vanadium complex (VO₂ (3-fl)) and CNT. *Journal of Semiconductors*, 36(7), 73004. doi:10.1088/1674-4926/36/7/073004.
295. Muhammad Tariq Saeed Chani, Abdullah M. Asiri, Kh. S. Karimov, Mehran Bashir, Sher Bahadar Khan, Mohammed M. Rahman. Carbon Nanotubes-Silicon Nanocomposites Based Resistive Temperature Sensors.
296. Friedman, A. L., Chun, H., Heiman, D., Joon Jung, Y., & Menon, L. (2011). Investigation of electrical transport in hydrogenated multiwalled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 406(4), 841–845. doi:10.1016/j.physb.2010.12.009.
297. Cagatay, E., Falco, A., Abdellah, A., & Lugli, P. (2014 - 2014). Carbon nanotube based temperature sensors fabricated by large-scale spray deposition. In *2014 10th Conference on Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME), Grenoble, 30.06.2014 - 03.07.2014* (pp. 1–4): IEEE. doi:10.1109/PRIME.2014.6872731.
298. Di Bartolomeo, A., Sarno, M., Giubileo, F., Altavilla, C., Iemmo, L., Piano, S., et al. (2009). Multiwalled carbon nanotube films as small-sized temperature sensors. *Journal of Applied Physics*, 105(6), 64518. doi:10.1063/1.3093680.
299. Huber, B., Schober, J., Kaiser, M., Ruediger, A., & Schindler, C. (2018). Rotate-to-bend setup for fatigue bending tests on inkjet-printed silver lines. *Flexible and Printed Electronics*, 3(3), 35005. doi:10.1088/2058-8585/aad5a4.
300. Jehn, J., Oser, P., Maz Courrau, M. A., Kaiser, M., Wu, D., Grosse, C. U., et al. (2021). Fully Inkjet-Printed Carbon Nanotube-PDMS-based Strain Sensor: Temperature Response, Compressive and Tensile Bending Properties, and Fatigue Investigations. *IEEE Access*, 1. doi:10.1109/ACCESS.2021.3078799.
301. Hong, J.-Y., Yun, S., Wie, J. J., Zhang, X., Dresselhaus, M. S., Kong, J., et al. (2016). Cartilage-inspired superelastic ultradurable graphene aerogels prepared by the selective gluing of intersheet joints. *Nanoscale*, 8(26), 12900–12909. doi:10.1039/c6nr01986b.
302. Ruben Burger. Private Kommunikation.
303. Guggenheim, J. A., Li, J., Allen, T. J., Colchester, R. J., Noimark, S., Ogunlade, O., et al. (2017). Ultrasensitive plano-concave optical microresonators for ultrasound sensing. *Nature Photonics*, 11(11), 714–719. doi:10.1038/s41566-017-0027-x.
304. Morris, P., Hurrell, A., Shaw, A., Zhang, E., & Beard, P. (2009). A Fabry-Perot fiber-optic ultrasonic hydrophone for the simultaneous measurement of temperature and acoustic pressure. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 125(6), 3611–3622. doi:10.1121/1.3117437.

9. Abbildungsverzeichnis

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Gliederung und Strukturdiagramm dieser Arbeit. Eine graue Darstellung bedeutet die Bereitstellung von Grundlagen. Eine blaue Einfärbung zeigt eine Veröffentlichung zu diesem Thema an, während orange finale Ergebnisse, Diskussionen und Ausblicke anzeigt. | 17 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchens (SWCNT). Die erkennbare sechseckige Wabenstruktur, durch die sp^2 -Hybridisierung, gibt die Form und Eigenschaft der Carbon Nanotubes vor..... | 24 |
| Abbildung 3: Benennungsschema der Kohlenstoff Nanoröhrchen in Abhängigkeit des Winkels, unter welchem das Carbon-Nanoröhrchen gewachsen ist..... | 25 |
| Abbildung 4: Die Struktur von Carbon Nanotubes wird je nach Wachstum in drei verschiedene Kategorien unterteilt (unabhängig von einwandigen- oder mehrwandigen Carbon Nanotubes): a) die achiral helikale-, b) die achiral nicht-helikale- und die c) chiral helikale Struktur. Die achiral helikale-, und die achiral nicht-helikale Struktur weisen metallische Eigenschaften auf, während alle anderen, sowie die chiral helikale Struktur Halbleiter-Eigenschaften besitzen.. | 26 |
| Abbildung 5: Das Anlegen einer hohen Spannung führt zur Sublimation des hochreinen Trägermaterials. Die Kohlenstoffdämpfe lagern sich vorzugsweise auf der Kathode ab und bilden dort Carbon Nanotubes..... | 27 |
| Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Erzeugung von Carbon Nanotubes mit dem Verfahren der chemischen Gasabscheidung. Ein Trägergas und ein Prozessgas werden in die geheizte Kammer geführt. Kohlenstoff wird aus dem Trägermaterial herausgelöst und lagert sich in Form von Carbon Nanotubes auf der Oberfläche des Katalysators ab. Nebenprodukte werden anschließend aus der Kammer geführt. | 28 |
| Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Herstellung von Carbon Nanotubes mit dem Laser Ablationsverfahren. Ein Laser löst mit Hilfe von kurzen Pulsen Kohlenstoffatome aus einem Trägermaterial heraus, welche sich auf einem Kollektor ablagern. | 29 |
| Abbildung 8: Typischer Ablauf eines Prozesses zur Herstellung einer Dispersion mit einem CNT-Polymer-Gemisch. a) Vorbereiten einer Lösung (Lösungsmittel hier: Tetrahydrofuran (THF)). Zugabe von THF und PDMS (ohne Härter) und Rühren bei Raumtemperatur. b) Zugabe von CNTs und verdampfen von THF bei ca. 70°C für ca. 15 Minuten. c) Vorbereitung mittels Pipettieren für eine Beschichtungsmethode (hier Dip-Coating). Durch Zugabe des Härters und anschließendem 5-minütigem intensiven Rührens. | 33 |
| Abbildung 9: Vorgehen bei einem Versuch der Dispersion mittels auf Ultraschall basierendem Tauchreiniger. a) Einbringen der Probekörper in das Ultraschallbecken. Die Intensität der Ultraschallverteilung im Medium ist nicht überall gleich hoch. b) Probekörper von 7 wt% CNT in 1 ml THF in einem 1,5 ml Behälter. c) Unzureichende Dispersion, selbst nach Stunden, was sich durch inhomogenen Aussehen der Behälter zeigt. Eine gleichmäßige, homogene Beschallung würde ein homogenes Ergebnis erzeugen. | 34 |
| Abbildung 10: Typische CNT Verteilung nach Verdampfen des Lösungsmittels (hier THF) bei einer Ultraschallbehandlung mittels ultraschallgestütztem Tauchreiniger bei $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Es erfolgte keine homogene Dispersion. | 35 |
| Abbildung 11: Typischer Aufbau und Vorgehen beim Arbeiten mit einem Homogenisator. a) Gesamtaufbau des Systems. Steuereinheit, Schallschutzgehäuse, Treiber und Sonotrode sowie Probebehälter (hier gekühlt). b) Probebehälter und Aufnahme einer CNT & THF Probe für die Untersuchung der Dispersionsstabilität und -qualität. c) Probe vor dem Dispergieren und d) Probe nach dem Dispergieren (30 Minuten bei 100 W)..... | 36 |
| Abbildung 12: Untersuchung zur Abhängigkeit der Dispersionsdauer der Schallamplitude. Abbildung a) wurde mit 2 Stunden und Abbildung b) mit 6 Stunden bei jeweils $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ | |

9. Abbildungsverzeichnis

beschallt. Eine lange Beschallungszeit (bis zu 2 – 6 Stunden) mittels Ultraschallbad hat keinen Einfluss auf die Verbesserung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes im Lösungsmittel. In diesem Fall wurden 1,1 wt% Carbon Nanotubes auf 0,5 mL THF dispergiert. 37

Abbildung 13: Untersuchung des Dispersionsverhaltens von Carbon Nanotubes in THF bei unterschiedlichen Leistungen. Gezeigt sind 4 Leistungsstufen a) $17,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, b) $35,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, c) $53,1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ und d) $70,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Vergrößerungsstufen des Bildausschnitts (rot) von (v. l. n. r.) 250, 50, 20 und $8 \mu\text{m}$ zeigen in jedem Schritt kleine Partikelansammlungen (a), b) und c) jeweils rechts bzw. ganz rechts mit bloßem Auge erkennbar), welche auf eine unvollständige Dispersion hindeuten. 38

Abbildung 14: Die Auswirkungen einer jeweils 30-minütigen Ultraschallbehandlung mit a) 0,3 W, b) 80 W und c) 130 W untersucht mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Bild a) zeigt einen Bildausschnitt von $50 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$, während b) und c) einen Maßstab von $10 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ zeigen. Bild c) zeigt, dass hohe Scherkräfte sind notwendig, um homogene CNT-Lösungen und -Schichten zu erzeugen [10]. 40

Abbildung 15: Überblick über die Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation von Carbon Nanotubes. 45

Abbildung 16: a) Schematische Darstellung der Reaktion von Nitren mit der Nanoröhren-Seitenwand. b) Reaktion von Di-Nitrenen mit den Nanoröhren unter Verwendung von Di-Azidocarbonat-Polyglykolen als Ausgangsmaterial, welche mittels Polyglycerinester-Synthese funktionalisiert wurden. Neben der Verknüpfung der Nanoröhren kann die Anlagerung des difunktionellen Moleküls an der Seitenwand einer Nanoröhre, unter Bildung von Schlaufen, erfolgen c). 47

Abbildung 17: a) Illustration der in situ Diazonium-Reaktion mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen. 4-Aminophenol-Reaktant erzeugt Arylhydroxyl-funktionelle Gruppen (OH-SWNT). 4-Aminobenzoesäure erzeugt Arylcarbonsäuregruppen (COOH-SWNT) b). Der Rest ist meist eine Carboxylgruppe (-COOH) oder eine Hydroxygruppe (OH), welche die Löslichkeit erhöht. 48

Abbildung 18: Der Prozess der CNT-Oxidation mit Nitriersäure. Die linke und rechte Spalte stellt die Funktionalisierungsprozesse von SWCNTs und FWCNTs bzw. MWCNTs dar. Zunächst werden die Defekte der sp^3 -Kohlenstoffatome im Graphen-Gitter zur Oxidation angegriffen. Anschließend auch die sp^2 -Kohlenstoffatome. Dieser Vorgang muss durch Waschen gestoppt werden, wenn der gewünschte Grad an Funktionalisierung erreicht ist. An den entstehenden Fehlstellen können Carboxylgruppen kovalent verbunden werden. Diese erhöhen die Löslichkeit mit den meisten Lösungsmitteln. 49

Abbildung 19: Schematischer Prozess der Konjugation von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen. Diese werden durch die Carboxylierung eingebracht und anschließend mit Stearinsäure (Octadecanoate) durch Thionylchlorid konjugiert. 50

Abbildung 20: Schematische Darstellung von a) einem einzelnen Triton X-100-Molekül; b) einem von Triton X-100-Molekülen umhüllten CNT. Der hydrophobe, methylhaltige Teil des Triton-X-100 Moleküls bindet sich über Adsorption an die Oberfläche des CNTs und sorgt für Stabilität. Der Benzolring interagiert nicht kovalent über π -Stacking mit den Benzolringen der CNT Struktur. Der hydrophile Teil sorgt für eine verbesserte Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln. 52

Abbildung 21: a) Schematische Darstellung des chemischen Prozesses zur Funktionalisierung von mehrwandigen CNTs für deren Dispersion in Xylol. a) Derivatisierung von 1-Buttersäure

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| mit Thionylchlorid zur Generierung einer Chlorid-Gruppe. b) Derivatisierung der Chlorid-Gruppe mit Oleylamin unter Nutzung von Triethylamin. Nicht-kovalente Funktionalisierung der CNTs über den Mechanismus des π -Stackings..... | 53 |
| Abbildung 22: Aufbau einer Polydimethylsiloxan-Struktur. Je nach Viskosität wiederholt sich der Bereich n. | 60 |
| Abbildung 23: a) 6,0 mg CNT in 50,2 g IPA wurden für 30 Minuten in einem Eisbad homogenisiert. Nach wenigen Minuten begann der Zerfallsprozess, welcher nach 24 Stunden komplett war, wie b) zeigt..... | 63 |
| Abbildung 24: a) 99 mg CNT wurden in 45 ml destilliertem Wasser mit 5 ml 1% Triton-X-100 Stammlösung versetzt und mit 130 W für 30 Minuten mit einem Homogenisator dispergiert. b) zeigt den dispergierten Zustand nach dem Homogenisieren. Die CNT bleiben in Suspension. | 64 |
| Abbildung 25: PDMS-Triton-X-100-Wasser-Lösung direkt nach dem Homogenisieren a) und nach mehreren Monaten b). In b) lagert sich überschüssiges PDMS ab b2) und es bleibt eine stabile b1) PDMS-Wasser-Lösung ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)..... | 65 |
| Abbildung 26: a) Die CNT-Schicht wurde durch einen Tropfenguss auf einer Glasplatte hergestellt. b) Anschließend wurde eine kleinere Fläche mit der PDMS-CA-Tinte mit einer Pipette beschichtet. c) Mit einem Skalpell wurde die MWCNT-PDMS-Struktur dann auf einer Seite leicht gelockert und mit einem Finger abgezogen. Weder auf dem Glas noch auf dem Skalpell oder der behandschuhten Hand befanden sich Rückstände von CNT. Ergebnis des Peelings in d). Kleine Strukturen waren vollständig infiltriert und konnten als elastische Struktur genutzt werden. | 67 |
| Abbildung 27: Eine 200 μm Multimode-Faser, welche mit einer CNT-PDMS-Schicht durch Tauchbeschichtung erreicht wurde. a) und b) zeigen die Seiten- und Draufsicht einer unverdünnten PDMS-Tauchbeschichtung, die etwa 25% des Faserradius misst, während c) und d) eine verdünnte PDMS-Lösung ist, welche 10% des Faserradius misst. Durch die Reduktion der Dicke reduziert sich auch die Absorption von Licht. Während in b) noch absorbierende Strukturen erkennbar sind, sind diese in d) kaum sichtbar. | 71 |
| Abbildung 28: Endergebnis eines sprühbeschichteten MWCNT-PDMS-Komposits nach der Aushärtung. b) Schematische Darstellung eines Sprühbeschichtungsprozesses mit einer MWCNT-PDMS-Triton-X-100-Lösung auf Glas. c) Bindung von Triton-X-100 mit PDMS und MWCNT über π -stacking (c1), Wasserstoffbrücken (c2) und mögliche Adsorption der Methylgruppen an der Oberfläche der CNT ($c3^*/c3^{**}$) [10]..... | 72 |
| Abbildung 29: a) REM-Aufnahme einer CNT-PDMS-Schicht, in der die MWCNT sehr gut von den PDMS-Polymersträngen umschlossen sind. Ein Vergleich mit Abbildung 14 zeigt, dass alle CNT ohne Konglomerate verarbeitet sind. b) Einschluss einer CNT-PDMS-Schicht, die mit einer abschließenden Schutzschicht versehen ist. Die Verunreinigungen in b) stammen aus dem Herstellungsprozess, der nicht in einem speziellen Reinraum durchgeführt wurde. [10]..... | 73 |
| Abbildung 30: Ermittlung der Schichtdicke der mittels Sprühbeschichtung hergestellten Schichten. a) zeigt den Aufbau des Profilometers (Dektak 150 Profiler), b) eine vergrößerte Ansicht der Abtastung, bei welcher die Nadel die Oberfläche abtastet. | 74 |
| Abbildung 31: Vorgang bei Formen des Kaffee-Fleck-Effekts durch Verdunstung des Lösungsmittels der Suspension. a) Aufbringen der Lösung mit Nanopartikeln. b) stärkere Verdunstung des Lösungsmittels an den Seiten, da weniger Volumen vorhanden ist. c) Materialtransport der Nanopartikel in der Suspension zu den Seiten. d) Formung des typischen Kaffee-Fleck-Effekts. | 75 |

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 32: Systematischer Aufbau bei der Beschichtung von Fasern mittels der Tropfenbeschichtungsmethode. a) zeigt den Gesamtaufbau, b) systematische Funktionsweise und Seitenansicht und c) zeigt die Finale beschichtete Faser. | 75 |
| Abbildung 33: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses mittels Tintenstrahldrucks. Ein speziell angefertigter Faserhalter richtet die Faser (Durchmesser 1 mm) vertikal aus, während CNT-PDMS und PDMS-CA nacheinander auf die Faserendflächen gedruckt wurden [230]. Der Druckvorgang dauerte etwa 30 – 60 Sekunden pro Schicht. Die Durchmesser der Düsen der Kartuschen betragen ~21 μm | 77 |
| Abbildung 34: Untersuchung und Bestimmung eines geeigneten Linienabstands für homogene Beschichtungen. Es wurden vier 1 mm lange Linien mit einem Linienabstand von 25 μm bis zu 200 μm gedruckt. Der Linienabstand wurde im Uhrzeigersinn um jeweils 25 μm erhöht, beginnend bei 25 μm unten rechts. Die Linienbreite beträgt ca. 200 μm bei 20 – 40 Schichten. [230] | 78 |
| Abbildung 35: Homogenitätsanalyse der Schichten. a) eine ungehärtete CNT-PDMS-Schicht direkt nach dem Druck zeigt eine hohe homogene Verteilung ohne Klumpen. b) eine nachträglich aufgebraute PDMS-Schicht mit Härter zeigt eine homogene ausgehärtete Struktur (nach 150°C für 10 Minuten im Ofen). Die Verunreinigungen in b) stammen aus dem Herstellungsprozess, der nicht in einem speziellen Reinraum durchgeführt wurde [230]. | 79 |
| Abbildung 36: a) Messung der Dicke der Schichten in der REM-Aufnahme. Mechanisches Schaben ergab in allen Fällen einen Spalt zwischen Glasfaser und Schicht c). Die Gesamtdicke der Schichten liegt im Bereich von 2-4 μm . b) vollständig tintenstrahlbedruckte Faserendfläche nach dem Aushärten [230]. | 80 |
| Abbildung 37: Der Querschnitt der Fasermontage zeigt die Methode des Aufbaus der kurzen, beschichteten Faser und der Faserverlängerung. Zur Ausrichtung wurde eine sog. Steckmuffe und zur Befestigung ein Schrumpfschlauch verwendet [230]. | 81 |
| Abbildung 38: Untersuchung der tintenstrahlgedruckten PDMS-Linien. a) zeigt eine Linie in der Ansicht im Profilometer und b) zeigt die Oberflächenstruktur und Vermessung einer gedruckten Linie. Die Schichtdicke beträgt je nach Linie ca. 400 nm. c) zeigt die Untersuchung mittels Profilometers. Die Spitze des Profilometers hat einen Durchmesser von ca. 12 μm und ein Gewicht von 1 mg. Die Dickenmessung mittels Profilometer ergab ca. 200 nm. Eine reversible Reduktion von ca. 200% wurde bei allen Proben festgestellt. Die Erhebung (in c)) bei ca. 550 μm (x-Achse) wurde durch ein Staubkorn hervorgerufen (siehe b))..... | 82 |
| Abbildung 39: Testen der Kriterien für eine gute Druckbarkeit. a) nahezu homogene Linien, welche kaum Abweichungen bzw. Streuung aufzeigen. b) mehrmalige Wiederholung führt zu großer Abweichung in der Auswurfqualität der einzelnen Tropfen. c) Erfüllung der Kriterien bei mehrmaligem Drucken. d) wiederum große Abweichungen bei gleichen Druckparametern wie in b)..... | 83 |
| Abbildung 40: Einfluss der Triton-X-100-Menge auf die homogene Beschichtung der CNT-PDMS-Tinte auf Glas. Die besten Eigenschaften (Deckkraft, Homogenität) zeigt Probe a), die eine Triton-X-100 Konzentration von 0,1% in der CNT-PDMS-Wasser Suspension aufweist. Während e) eine zu geringe Konzentration des Mediators in der Lösung hat (0,01% Triton-X-100), führt eine minimale Zugabe dazu, dass sich die Beschichtungsqualität merklich verbessert b) - d). Diese Voruntersuchung gibt Aufschluss auf die Druckbarkeit von CNT-Tinten. Die Tropfen wurden auf einer Heizplatte bei ca. 100°C auf Glas behandelt..... | 84 |
| Abbildung 41: Prüf- und Prozessschritte von der Synthese der Tinte bis hin zum Einsatz eines finalen photoakustischen Generators (PAG) oder Sensors. Das empirisch entwickelte | |

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Prüfverfahren zur Ermittlung der Druckbarkeit konnte den Prozessschritt signifikant vereinfachen, da eine schlechte Druckbarkeit im Vorhinein besser ausgeschlossen werden konnte..... | 85 |
| Abbildung 42: a) Transmission der 130 µm dicken Glasplatte (blau, durchgezogene Linie) und einer 1 mm dicken PDMS-Schicht, die auf die Glasplatte aufgetragen wurde (rot, gepunktete Linie). b) die Transmissionskurven der dickeren Schichten (grün, rot und lila (gepunktete Linien) - rechte Skala) zeigen Transmissionswerte von weniger als 0,25 % bei einer Wellenlänge von 1047 nm. Die 0,9 µm dicke Schicht (blau, durchgezogene Linie - linke Skala) zeigt Transmissionswerte von bis zu 13,9 % bei 1047 nm. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen gelten für bzw. beziehen sich nur auf die Wellenlänge von 1047 nm [10]..... | 87 |
| Abbildung 43: Messaufbau zur Bestimmung der erzeugten Ultraschall-Druckwellen in Wasser. Der Messabstand vom Hydrophon zur Probe betrug ca. 1 mm. (1) stellt die optische Quelle dar, die in (2) in eine Multimode-Faser (3) eingekoppelt wurde und die Laserpulse auf die Probe (6) leitete. Zur Triggerung wurde eine Photodiode (4) verwendet. Die Ultraschall-Druckwellen wurden mit dem Hydrophon (5) detektiert [10]. | 87 |
| Abbildung 44: a) Messaufbau zur Bestimmung der Ultraschall-Druckwellen in Wasser. Der Messabstand betrug 1 mm und b) eine vergrößerte schematische Zeichnung des CNT-basierten photoakustischen Transmitters. Die homogenen MWCNT, die durch die Laserpulse erhitzt wurden, gaben die Wärme sofort an die umgebende PDMS-Schicht ab, die schnelle thermische Ausdehnungen durchführte und so Ultraschalldruckwellen in Wasser erzeugte [10]. | 88 |
| Abbildung 45: a) Der erzeugte Ultraschalldruck reichte von 1,7 MPa für die 0,9 µm Schichtdicke bis 3,4 MPa für die 10,2 µm Schichtdicke, gemessen 1 mm von der Stirnseite der beschichteten Glasplatte. b) die entsprechenden Ultraschall-Leistungsspektren reichen von 6,6 MHz bis 9,7 MHz [10]. | 88 |
| Abbildung 46: Bild der CNT-PDMS-Schicht und der Ablation, die bei 400 mJ · cm ⁻² mit einer 200 µm Multimode-Faser erfolgte [10]..... | 89 |
| Abbildung 47: Die gemessenen Ultraschalldruckimpulse von drei vollständig mit Tintenstrahldruckern bedruckten Faser-Ultraschallgeneratoren. a) die Ultraschalldruckamplituden reichten von 0,39 MPa bis 0,54 MPa, gemessen bei ~4 mm vom distalen Ende der beschichteten Faserspitze. b) die entsprechenden Ultraschalleistungsspektren reichten von 1,5 MHz bis 12,7 MHz [230]. | 91 |
| Abbildung 48: Bedrucken der Polyimid-Folie. a) Fixierung der Polyimid-Folie mit Klebefilm auf der Druckplatte. b) Das Ergebnis der parallel gedruckten Strukturen für den Einsatz als Multifunktionssensor..... | 95 |
| Abbildung 49: Untersuchung der gedruckten Strukturen mit einem Lichtmikroskop. Die Bilder wurden fragmentiert und zeigen nicht den kompletten Bereich des Sensors. In a) ist die Struktur nach dem Druck der CNT-PDMS-Tinte zu sehen. Nach dem Auftragen der PDMS-CA-Tinte in b) ist die Struktur ausgehärtet. | 95 |
| Abbildung 50: a) Bild eines Sensors und Bereiche der Teilbilder (siehe Abb. 3). Der 0,9 mm x 1,2 mm große Sensor hat Linienstärken von ca. 100 µm und bildet homogene Linien mit geringer Auswölbung. | 96 |
| Abbildung 51: Messaufbau zur Messung des elektrischen Widerstandes bei Temperaturschwankungen. a) Messsystem und b) Kontaktierung des Sensors mit Kontaktiernadeln. | 97 |
| Abbildung 52: Bestimmung des Temperaturverhaltens der Sensoren. Sensor 1 hat ein durchschnittliches Temperaturverhalten von $-217,36 \Omega \cdot ^\circ\text{C} - 1$, Sensor 2 ein | |

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| durchschnittliches Temperaturverhalten von $-216,06 \Omega \cdot ^\circ\text{C} - 1$ und Sensor 3 ein durchschnittliches Temperaturverhalten von $-238,45 \Omega \cdot ^\circ\text{C} - 1$. Aus diesen Werten lässt sich ein durchschnittlicher TCR-Wert von $-0,066 \% \cdot ^\circ\text{C} - 1$ für Sensor 1, $-0,065 \% \cdot ^\circ\text{C} - 1$ für Sensor 2 und $-0,066 \% \cdot ^\circ\text{C} - 1$ für Sensor 3 ermitteln..... | 98 |
| Abbildung 53: Messaufbau und Durchführung des Biegetests für den Einsatz als Multifunktionssensor a). Die Sensoren eingespannt und angeschlossen bei 0° b) und gebogene Sensoren bei 36° dargestellt in c)..... | 99 |
| Abbildung 54: Sensor 1 zeigte einen Basiswiderstand von $345,4 \text{ k}\Omega$ und eine maximale mittlere Änderung von 2100Ω bei $0^\circ - 36^\circ$ Biegung, Sensor 2 zeigte einen Basiswiderstand von $333,4 \text{ k}\Omega$ und eine maximale mittlere Änderung von 1300Ω bei $0^\circ - 36^\circ$ Biegung, während Sensor 3 einen Basiswiderstand von $361,8 \text{ k}\Omega$ und eine maximale mittlere Änderung von 600Ω bei $0^\circ - 36^\circ$ Biegung zeigte. | 100 |
| Abbildung 55: Abbildung der entwickelten Scanvorrichtung, die von drei Motoren angesteuert wird und das automatische Scannen in XY Richtung (in der Tischebene) erlaubt..... | 101 |
| Abbildung 56: Abtastsystem für die Bildgebung mit dem Einsatz von Ultraschall. a) die Puls laserquelle, b) Kopplungsvorrichtung für die Multimode-Faser und die beschichtete Faser, c) das PVDF-Nadelhydrophon und d) die beschichtete Faserspitze, e) die Stromversorgung für die Abtastvorrichtung (Motoren g), f) die Photodiode zur Signalauslösung. Die Dummy-Silikon-Probe in h) [230]..... | 102 |
| Abbildung 57: a) Schematische Darstellung des Scanvorgangs für die Bildgebung. Seitenansicht der Silikonprobe mit einer Petrischale (b), Δt_a : Laufzeit in der Silikonprobe. c) der gemessene B-Scan der Silikonscheibe. Der B-Scan, der die zunehmende Dicke des Polymers und die konstante Dicke des Bodens der Petrischale zeigt (Δt_{pd} : Laufzeit in der Petrischale) und d) ein entsprechendes Zeitsignal einer Einzelmessung [230]..... | 103 |
| Abbildung 58: Definitionen der Schnittebenen. A-Bild (oder A-Scan – in blau) zeigt den Amplitudenverlauf einer Messung. Das B-Bild (in grün) zeigt die Frontal- bzw. Sagittalebene durch den Probekörper. Das C-Bild (orange) zeigt die Transversalebene. | 104 |
| Abbildung 59: Benutzeroberfläche des Programms zur Auswertung der Daten und der Erstellung von A-, B-, und C-Bildern. Im Bereich a) werden die automatisch erstellten Abtastparameter des Scansystems dargestellt, wie Spalten und Zeilen, Abstände zwischen den Messungen, Speichername etc. Im Bereich b) sind die Konfigurationen für die Erstellung von C-Bildern dargestellt und im Bereich c) die Optionen für die Darstellung. Die farbigen Rahmen legen die Oberfläche (grün – erster Rahmen von links) und die Schnittebene bzw. Schnitttiefe (rot – zweiter Rahmen von links) für das C-Bild fest. Der Rahmen definiert dabei den Bereich, in dem die Oberfläche bzw. der Schnitt gelegt werden soll, während der jeweilige Strich das Maximum automatisch ermittelt. | 104 |
| Abbildung 60: Ablauf und Strukturdiagramm des Programms zur Auswertung der von dem Scansystem selbständig hergestellten Messungen. Das Resample kann eingesetzt werden, wenn große Datenmengen verwendet werden, um Rechenzeit zu sparen. | 105 |
| Abbildung 61: Vermessung des Stufenbauteils in a) und Nutenbauteils in b). Die Ergebnisse nach Auswertung mittels Matlab Programm zeigen gut erkennbare Kanten und Unterschiede in den einzelnen Strukturen. c) und d) zeigen die Ergebnisse des Stufenbauteils und des Nutenbauteils. Alle Einheiten sind in mm. Der Scan wurde mit einer Auflösung von $250 \mu\text{m}$ pro Schritt durchgeführt. | 106 |

9. Abbildungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 62: Überführung der Schallamplituden in den B-Bildern in eine Halbwertsbreite in c). Die Nichtlinearität an den Rändern der Stufen bzw. Nuten in a) und b) lassen Rückschlüsse auf den Schallstrahl des photoakustischen Fasergenerators zu. | 107 |
| Abbildung 63: Ermittlung der Schallgeschwindigkeiten in PVC der fünf Stufen. Die Schallgeschwindigkeiten liegen bei hartem PVC ca. bei $2250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Mittelwert und der Fehler des Mittelwerts der Schallgeschwindigkeit liegt bei $c \pm \Delta c = 2294,1 \pm 22,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 108 |
| Abbildung 64: a) Schematische Zeichnung der Lochplatte mit Bemaßung. b) gefertigte Lochplatte. c) Vermessung und Darstellung der Abtastung mit 1 mm Schrittweite und Überlagerung mit technischer Zeichnung. | 109 |
| Abbildung 65: a) genauere Untersuchung des 4 mm Lochs. Anwendung von verschiedenen Schrittweiten b) 1 mm, c) 0,5 mm und d) 0,25 mm. Die Zeit der Messung und Darstellungsgenauigkeit steigen signifikant. | 110 |
| Abbildung 66: a) schematische Abbildung des Zweinutenbauteils mit Doppelnut und ansteigender bzw. abfallender Tiefe der Nut. Alle Angaben sind in mm. b) das gefertigte Bauteil aus PVC. Das X-Y-Feld der Messung begann 5 mm nach der Körperkante, also nicht direkt am Rand des Probekörpers. Ergebnisse des bildgebenden Verfahrens als B-Bild in c) und d) (Schnitt in X und Y Richtung), bei welchen die Änderung der Dicke der Nut sichtbar wurde und als C-Bild in e), bei welcher ebenfalls die Dicke sichtbar wurde. Diese variierte von ca. 1,1 mm (links) bis zu ca. 1,7 mm (rechts). Die Steigung des Gradienten betrug $\alpha = 1,2$ Grad. Mit Sternen (*, **, ***) gekennzeichnet in e) die Schnitte für die Ermittlung der Halbwertsbreite. | 111 |
| Abbildung 67: Schallausbreitung des photoakustischen Ultraschalls im Wasser. Nach a*) 2 mm ergibt sich eine Halbwertsbreite des Schallkegels von a) 1 mm. Nach b*) 5 mm ergibt sich eine Halbwertsbreite von b) 1,25 mm und nach c*) 10 mm Abstand von der Faser ergibt sich eine Halbwertsbreite von c) 2,25 mm. Die Ermittlung der Halbwertsbreite erfolgt analog zu den vorangegangenen Messungen. In d) ist der Aufbau des Messaufbaus von Hydrophon und bedruckter Faser skizziert. | 113 |
| Abbildung 68: a) Ermittlung der Laserleistung durch Modulation der Leitung in 5% Schritten. Da es sich um einen älteren Laser handelte, wurden erst ab einer Leistung von 35%-40% Laserstrahlen emittiert. Die Laserleistung bezog sich dabei auf eine in eine 1 mm Multimode gekoppelte Faser. Der Aufbau entsprach Abbildung 43. In Abhängigkeit zu der Laserleistung wurden die Schalldrücke von zwei unterschiedlichen Fasern ermittelt b). Dazu wurden die Fasern 5 mm frontal vor einem Hydrophon aufgebaut und anschließend die Laserleistung moduliert und die resultierenden Schalldrücke gemessen. Die Schallamplitude hatte dabei eine mittlere maximale Frequenz bei 5 - 7 MHz. | 114 |
| Abbildung 69: Konzept zur Umsetzung von gedruckten Arrays und Kopplung mit einem Faserbündel, welches an einem geeigneten Laser angeschlossen ist. | 118 |
| Abbildung 70: Konzept zur Umsetzung eines faserbasierten Fabry-Perot-Interferometers per Goldbeschichtung (CVD) und Parylene-C Zwischenschicht [303, 304]. Dieses Hydrophon wird auch in dieser Form von der Firma „Precision Acoustics“ vertrieben. | 119 |

10. Tabellenverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 1: typische Volumetrische Expansionskoeffizienten im Überblick [9]: | 21 |
| Tabelle 2: Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Materialien [17]:..... | 23 |
| Tabelle 3: Gegenüberstellungen von Lösungspotential des Lösungsmittels und PDMS im Verhältnis zur Gefahrenbeurteilung bei Nutzung des Lösungsmittels hinsichtlich typischer Beschichtungsmethoden wie Dip-Coating, Spray-Coating, Drop-Casting und Inkjet-Printing. | 42 |
| Tabelle 4: Gegenüberstellungen von Lösungspotential des Lösungsmittels bzw. Mediator und CNTs im Verhältnis zur Gefahrenbeurteilung bei Nutzung des Lösungsmittels hinsichtlich typischer Beschichtungsmethoden wie Dip-Coating, Spray-Coating, Drop-Casting und Inkjet-Printing..... | 44 |
| Tabelle 5: Vergleich und Charakterisierung der bisher hergestellten mehrwandige Carbon Nanotubes (MWCNT) mit Polydimethylsiloxan (PDMS) für photoakustische Wandler hinsichtlich Designs, erzeugtem Schalldruck, Bandbreite, Schichtdicke sowie des verwendeten Lasers [10]..... | 55 |
| Tabelle 6: Ermittlung des Koeffizienten zur Übertragung von Lichteintrag zu Schall..... | 57 |
| Tabelle 7: Versuchsdurchführung zur Ermittlung der maximalen Aufnahmefähigkeit von CNTs in einer 0,1% Trinton-X-100-Wasser Lösung. Eine Variation der Konzentration in einem sonst konstanten Medium ergibt die Grenze der Suspensionsmöglichkeit. | 64 |
| Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Druckparameter zum Bedrucken der Faserstücke..... | 79 |
| Tabelle 9: Vergleich und Charakterisierung von kohlenstoffbasierten Temperatursensoren hinsichtlich Design, Herstellungsprozess, Substrat, Empfindlichkeit und Temperaturbereich. | 93 |
| Tabelle 10: Ermittlung der Abmessung des Stufenbauteil-Probekörpers in Abhängigkeit der Halbwertsbreite. Eingetragen werden die Minima links (MinLi) und rechts (MinRe). Dazwischen liegen die Positionen, bei welchen das Maximum konstant maximal bleibt (Max). Mit dem Rasterabstand von 250 µm zwischen den Messungen lässt sich der Abstand errechnen. Die Stufen haben jeweils eine Breite von 5 mm. | 107 |
| Tabelle 11: Analog zu Tabelle 10 die Ermittlung der Abmessungen der Nuten mittels Halbwertsbreite. Die Nuten haben jeweils eine Breite von 4 mm. | 108 |
| Tabelle 12: Ermittlung der Halbwertsbreite der Nuten in Abhängigkeit der Messpositionen. Ermittelt werden die Maximalen Amplituden und die jeweiligen Amplituden rechts bzw. links vom Maximum bei welcher die Amplitude auf 50% ihres Maximums abgefallen ist. Anschließend kann mit dem Rasterabstand der Messung die Breite der Nut errechnet werden. Die Tatsächliche Nutbreite beträgt 5 mm. | 112 |

11. Anhang

PRECISION ACOUSTICS LTD

Hampton Farm Business Park
Dorchester, DT2 8QH
UNITED KINGDOM

HYDROPHONE CALIBRATION CERTIFICATE

This certificate provides traceability of measurement to recognised national standards and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. Precision Acoustics Ltd is certified to the ISO 9001 standard.

Device Identification

| | |
|-----------------|----------|
| Hydrophone SN | 3299A |
| Sensor Type | Needle |
| Sensor Diameter | 1.0 mm |
| Preamplifier SN | PA20082 |
| DC Coupler SN | DCPS0083 |

Calibration Conditions

| | |
|-------------------------|---------------------------------|
| Date | 10Nov2020 |
| Water Temperature | 22.0 degC |
| Water Treatment | De-ionised, de-gassed, filtered |
| Acoustic Path Length | 375-420 mm |
| Source Signal Type | 25 cycle Toneburst |
| Source Signal Amplitude | 300mVpp |
| Calibration Frequency | 1MHz |
| Cable Type | RG58, 1.5m |
| Electrical Impedance | 50 Ohms |

Test Equipment Used

| | |
|------------------|-------------------------------|
| Oscilloscope | DSOX3024A SN:MY58491268 |
| Signal Generator | KeySight 33500B SN:MY52500465 |
| Power Amplifier | PA40-12 SN:176 |

 Calibrated by:

 Checked by:



Ellen Hall



David Bell

HYDROPHONE CALIBRATION PROCEDURE

All hydrophones are calibrated using a substitution calibration technique. Substitution techniques are well established from one device to another, and the technique used for this calibration is based upon a shocked wave method (Smith and Bacon (1990)). In summary, a transducer is driven at sufficiently high power that the resultant acoustic pressure within the water exceeds the limit of linearity of the medium. The subsequent non-linear propagation process causes the shape of the acoustic waveform to change, and significant harmonic content to be generated within the acoustic signal as it propagates. A reference hydrophone that has been previously calibrated at the UK National Physical Laboratory (NPL) is placed at a number of locations within the acoustic field and the waveforms obtained at each of these positions are stored. The waveforms produced by the hydrophone to be calibrated at the same measurement locations are also recorded. The frequency response of the test device can then be calculated from the comparison of the two sets of measurement data. A second reference hydrophone that has been independently calibrated at NPL is then measured, which allows a direct comparison of the two sets of derived sensitivity data to be carried out.

The accuracy of this calibration method is dependent on the ability to accurately place both the reference and test hydrophones at the same position within the acoustic field. Hydrophones are placed at a pre-specified propagation delay away from the source transducer. Measurement positions are then uniquely obtained by moving the hydrophone in the two directions orthogonal to the acoustic axis of the source transducer, in order to maximize the received the hydrophone signal. The hydrophone is rotated about the same two orthogonal axes (centered on the active element of the hydrophone) to correct for any directional response that the hydrophone may exhibit. Maximum sensitivity occurs when the incident waveforms are normally incident upon the active element of the hydrophone. The source transducer has a broad beam profile at its fundamental frequency, but the beam width becomes increasingly narrow at higher harmonic frequencies. This fact is exploited to improve the accuracy of the repositioning operation. A 35 MHz band-pass filter is inserted between the data acquisition unit and the hydrophone, to allow the hydrophone to be aligned to the maximum of the much narrower beam of the 35 MHz harmonic component. The filter is removed once alignment is complete.

Measurement uncertainty is calculated from the quadrature combination of both Type A and Type B uncertainties. Type A uncertainties are established via statistical methods, and in the case of this calibration are derived from the standard deviation of at least four separate measurements of hydrophone frequency response. Type B uncertainties are obtained via other (non-statistical) methods and in this case includes, but is not limited to, the calibration of the reference hydrophone used in the substitution calibration. The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a level of confidence of approximately 95%. The calculation of uncertainties follows the guidelines established in publication JCGM 100: 2008.

Smith R.A and Bacon D.R. (1990). A Multiple-Frequency Hydrophone Calibration Technique. *J. Acoust.Soc.Am.* Vol 87 (5), pp. 2231-2243.

M3003 (1997), *The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurements*. Edition 1, United Kingdom Accreditation Service, London.

JCGM 100: 2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.

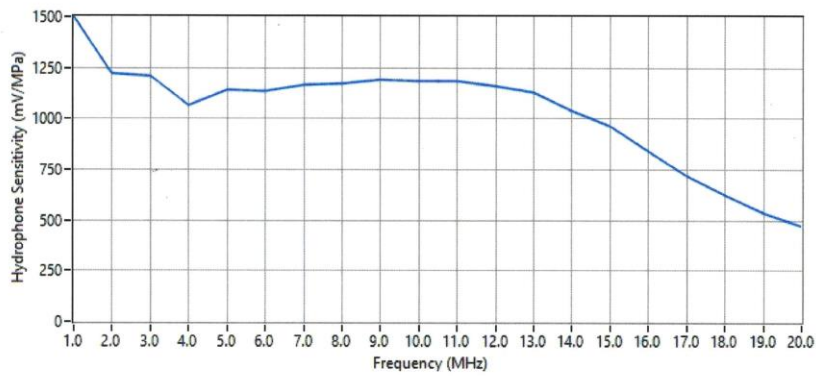
HYDROPHONE CALIBRATION DATA

Hydrophone SN 3299A
Sensor Type Needle
Sensor Diameter 1.0 mm
Preamplifier SN PA20082
DC Coupler SN DCPS0083

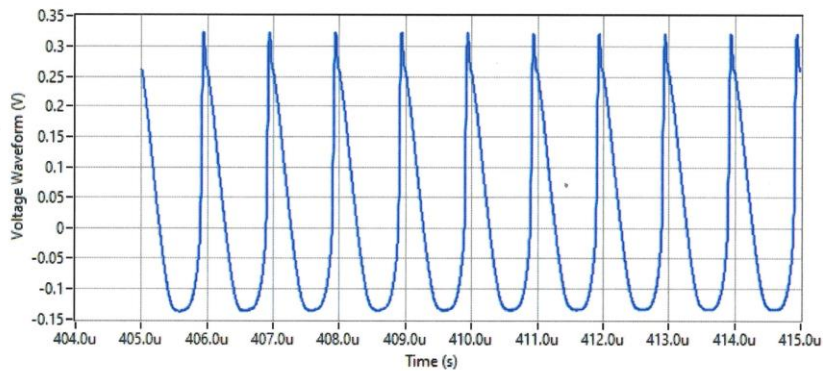
| Frequency (MHz) | Measured Sensitivity (mV/MPa) | Measured Uncertainty (%) |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 | 1498 | 17 |
| 2 | 1225 | 17 |
| 3 | 1211 | 17 |
| 4 | 1068 | 17 |
| 5 | 1138 | 17 |
| 6 | 1137 | 17 |
| 7 | 1166 | 17 |
| 8 | 1174 | 17 |
| 9 | 1193 | 18 |
| 10 | 1188 | 18 |
| 11 | 1182 | 18 |
| 12 | 1157 | 18 |
| 13 | 1128 | 18 |
| 14 | 1042 | 18 |
| 15 | 964 | 18 |
| 16 | 842 | 18 |
| 17 | 721 | 19 |
| 18 | 626 | 20 |
| 19 | 537 | 20 |
| 20 | 472 | 20 |

11. Anhang

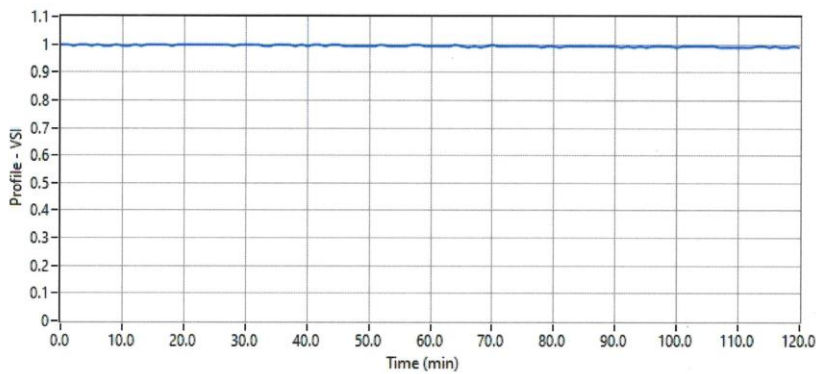
Hydrophone Sensitivity (mV/MPa) vs. Frequency (MHz) for system comprising preamplifier SN: PA20082, DC Coupler SN: DCPS0083 and 1.0 mm Needle hydrophone SN: 3299A.



Voltage Waveform (V) vs. Time (s) for system comprising preamplifier SN: PA20082, DC Coupler SN: DCPS0083 and 1.0 mm Needle hydrophone SN: 3299A.



Profile - VSI vs. Time (min) for system comprising preamplifier SN: PA20082, DC Coupler SN: DCPS0083 and 1.0 mm Needle hydrophone SN: 3299A.





Technical Data Sheet

SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer**FEATURES & BENEFITS**

- Flowable
- Room temperature and heat cure
- ▲ Good dielectric properties
- Rapid, versatile cure processing controlled by temperature
- High transparency allows easy inspection of components

COMPOSITION

- Two-part
- 10 to 1 mix ratio
- Polydimethylsiloxane elastomer

Transparent encapsulant with good flame resistance

APPLICATIONS

SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer is suitable for:

- LED Lighting encapsulation
- Power supplies
- Connectors
- Sensors
- Industrial controls
- Transformers
- Amplifiers
- High voltage resistor packs
- Relays
- Adhesive/encapsulant for solar cells
- Adhesive handling beam lead integrated circuits during processing

TYPICAL PROPERTIES

Specification Writers: These values are not intended for use in preparing specifications.

| Property | Unit | Result |
|-----------------------------------------|--------------|-----------|
| One or Two Part | | Two |
| Color | | Colorless |
| Viscosity (Base) | cP | 5100 |
| | Pa-sec | 5.1 |
| Viscosity (Mixed) | cP | 3500 |
| | Pa-sec | 3.5 |
| Thermal Conductivity | btu/hr ft °F | 0.15 |
| | W/m °K | 0.27 |
| Specific Gravity (Cured) | | 1.03 |
| Working Time at 25°C (Pot Life - Hours) | hours | 1.5 |
| Cure Time at 25°C | hours | 48 |
| Heat Cure Time at 100°C | minutes | 35 |
| Heat Cure Time at 125°C | minutes | 20 |
| Heat Cure Time at 150°C | minutes | 10 |
| Durometer Shore | | 43 |
| Dielectric Strength | volts/mil | 500 |
| | kV/mm | 19 |

TYPICAL PROPERTIES (Continued)

| Property | Unit | Result |
|--------------------------------|--------------------|---------|
| Volume Resistivity | ohm*cm | 2.9E+14 |
| Dissipation Factor at 100 Hz | | 0.00257 |
| Dissipation Factor at 100kHz | | 0.00133 |
| Dielectric Constant at 100 Hz | | 2.72 |
| Dielectric Constant at 100 kHz | | 2.68 |
| Linear CTE (by DMA) | ppm/°C | 340 |
| Tensile Strength | PSI | 980 |
| | MPa | 6.7 |
| | Kg/cm ² | 69 |
| Refractive Index | @ 589 nm | 1.4118 |
| Refractive Index | @ 632.8 nm | 1.4225 |
| Refractive Index | @1321 nm | 1.4028 |
| Refractive Index | @ 1554 nm | 1.3997 |
| UL RTI Rating | °C | 150 |

DESCRIPTION

Dow silicone 10 to 1 encapsulants are supplied as two-part liquid component kits. When liquid components are thoroughly mixed, the mixture cures to a flexible elastomer, which is well suited for the protection of electrical/PCB system assembly applications. Dow silicone encapsulants cure without exotherm at a constant rate regardless of sectional thickness or degree of confinement.

Dow silicone elastomers require no post cure and can be placed in service immediately following the completion of the cure schedule. Standard silicone encapsulants require a surface treatment with a primer in addition to good cleaning for adhesion while primerless silicone encapsulants require only good cleaning.

APPLICATION METHODS

- Automated metered mixing and dispensing
- Manual mixing

MIXING AND DE-AIRING

The 10 to 1 mix ratio these products are supplied in gives one latitude to tune the modulus and hardness for specific application needs and production lines. In most cases de-airing is not required.

PREPARING SURFACES

In applications requiring adhesion, priming will be required for many of the silicone encapsulants. For best results, the primer should be applied in a very thin, uniform coating and then wiped off after application. After application, it should be thoroughly cured prior to application of the silicone elastomer. Additional instructions for primer usage can be found in the information sheets specific to the individual primers.

PROCESSING/CURING

Thoroughly mixed Dow silicone encapsulant may be poured/dispensed directly into the container in which it is to be cured. Care should be taken to minimize air entrapment. When practical, pouring/dispensing should be done under vacuum, particularly if the component being potted or encapsulated has many small voids.

If this technique cannot be used, the unit should be evacuated after the silicone encapsulant has been poured/dispensed. Dow silicone encapsulants may be either room temperature (25°C/77°F) or heat cured. Room temperature cure encapsulants may also be heat accelerated for faster cure. Ideal cure conditions for each product are given in the product selection table.

POT LIFE AND CURE RATE

Cure reaction begins with the mixing process. Initially, cure is evidenced by a gradual increase in viscosity, followed by gelation and conversion to a solid elastomer. Pot life is defined as the time required for viscosity to double after base and curing agent are mixed and is highly temperature and application dependent. Please refer to the data table.

USEFUL TEMPERATURE RANGES

For most uses, silicone elastomers should be operational over a temperature range of -45 to 200°C (-49 to 392°F) for long periods of

UNRESTRICTED – May be shared with anyone
 *™Trademark of The Dow Chemical Company (“Dow”) or an affiliated company of Dow
 SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer
 © 2017 The Dow Chemical Company. All rights reserved.

time. However, at both the low and high temperature ends of the spectrum, behavior of the materials and performance in particular applications can become more complex and require additional considerations and should be adequately tested for the particular end-use environment. For low-temperature performance, thermal cycling to conditions such as -55°C (-67°F) may be possible, but performance should be verified for your parts or assemblies. Factors that may influence performance are configuration and stress sensitivity of components, cooling rates and hold times, and prior temperature history. At the high-temperature end, the durability of the cured silicone elastomer is time and temperature dependent. As expected, the higher the temperature, the shorter the time the material will remain useable.

COMPATIBILITY

Certain materials, chemicals, curing agents and plasticizers can inhibit the cure of addition cure gels. Most notable of these include: Organotin and other organometallic compounds, silicone rubber containing organotin catalyst, sulfur, polysulfides, polysulfones or other sulfur containing materials, unsaturated hydrocarbon plasticizers, and some solder flux residues. If a substrate or material is questionable with respect to potentially causing inhibition of cure, it is recommended that a small scale compatibility test be run to ascertain suitability in a given application. The presence of liquid or uncured product at the interface between the questionable substrate and the cured gel indicates incompatibility and inhibition of cure.

REPAIRABILITY

In the manufacture of electrical devices and PCB system assemblies it is often desirable to salvage or reclaim damaged or defective units.

With most non-silicone rigid potting/encapsulating materials, removal or entry is difficult or impossible without causing excessive damage to internal circuitry. Dow silicone encapsulants can be selectively removed with relative ease, depending on the chosen remove method and technique and repairs or changes accomplished, and the repaired area repotted in place with additional product. To remove silicone elastomers, simply cut with a sharp blade or knife and tear and remove unwanted material from the area to be repaired. Sections of the adhered elastomer are best removed from substrates and circuitry by mechanical action such as scraping or rubbing and can be assisted by applying DOWSIL™ OS Fluids to swell the elastomer. Before applying additional encapsulant to a repaired device, roughen the exposed surfaces of the cured encapsulant with an abrasive paper and rinse with a suitable solvent and dry. This will enhance adhesion and permit the repaired material to become an integral matrix with the existing encapsulant. Silicone prime coats are not recommended for adhering products to themselves.

PACKAGING INFORMATION

Multiple packaging sizes are available for this product.

USABLE LIFE AND STORAGE

Shelf life is indicated by the "Use Before" date found on the product label. Refer to the product label for storage temperature requirements. Special precautions must be taken to prevent moisture from contacting these materials. Containers should be kept tightly closed and head or air space minimized. Partially filled containers should be purged with dry air or other gases, such as nitrogen.

HANDLING

PRECAUTIONS

PRODUCT SAFETY INFORMATION REQUIRED FOR SAFE USE IS NOT INCLUDED IN THIS DOCUMENT. BEFORE HANDLING, READ PRODUCT AND SAFETY DATA SHEETS AND CONTAINER LABELS FOR SAFE USE, PHYSICAL AND HEALTH HAZARD INFORMATION. THE SAFETY DATA SHEET IS AVAILABLE ON THE DOW WEBSITE AT WWW.CONSUMER.DOW.COM, OR FROM YOUR DOW SALES APPLICATION ENGINEER, OR DISTRIBUTOR, OR BY CALLING DOW CUSTOMER SERVICE.

LIMITATIONS

This product is neither tested nor represented as suitable for medical or pharmaceutical uses.

HEALTH AND ENVIRONMENTAL INFORMATION

To support customers in their product safety needs, Dow has an extensive Product Stewardship organization and a team of product safety and regulatory compliance specialists available in each area.

For further information, please see our website, www.consumer.dow.com or consult your local Dow representative.

LIMITED WARRANTY INFORMATION – PLEASE READ CAREFULLY

The information contained herein is offered in good faith and is believed to be accurate. However, because conditions and methods of use of our products are beyond our control, this information should not be used in substitution for customer's tests to ensure that our products are safe, effective, and fully satisfactory for the intended end use. Suggestions of use shall not be taken as inducements to infringe any patent.

11. Anhang

Dow's sole warranty is that our products will meet the sales specifications in effect at the time of shipment.

Your exclusive remedy for breach of such warranty is limited to refund of purchase price or replacement of any product shown to be other than as warranted.

TO THE FULLEST EXTENT PERMITTED BY APPLICABLE LAW, DOW SPECIFICALLY DISCLAIMS ANY OTHER EXPRESS OR IMPLIED WARRANTY OF FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR MERCHANTABILITY.

DOW DISCLAIMS LIABILITY FOR ANY INCIDENTAL OR CONSEQUENTIAL DAMAGES.

HOW CAN WE HELP YOU TODAY?

Tell us about your performance, design, and manufacturing challenges. Let us put our silicon-based materials expertise, application knowledge, and processing experience to work for you.

For more information about our materials and capabilities, visit www.consumer.dow.com.

To discuss how we could work together to meet your specific needs, go to www.consumer.dow.com for a contact close to your location. Dow has customer service teams, science and technology centers, application support teams, sales offices, and manufacturing sites around the globe.

www.sylgard.com



*Trademark of The Dow Chemical Company

Form No. 11-3184-01 C

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

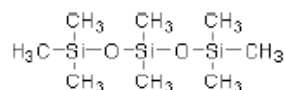
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Poly(dimethylsiloxane) - viscosity 1.0 cSt (25 °C)

Product Number: 469319
CAS Number: 107-51-7
MDL: MFCD00008264
Formula: C₈H₂₄O₂Si₃
Formula Weight: 236.53 g/mol



| TEST | Specification |
|-----------------------------------------|-----------------------|
| Appearance (Color) | Colorless |
| Appearance (Form) | Liquid |
| Infrared spectrum | Conforms to Structure |
| Refractive index at 20 °C | 1.381 - 1.387 |
| Viscosity cst, at 25 Degrees Celsius | 0.90 - 1.10 |

Specification: PRD.1.ZQ5.10000003661

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

11. Anhang

6.777J/2.751J Material Property Database

Material: PDMS (polydimethylsiloxane)

| Property | Value | Reference | Image/URL (optional) |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | Polymer Data Handbook, Mark J., Oxford Univ. Press, New York (1999) | |
| Mass density | 0.97 kg/m ³ | | |
| Young's modulus | 360-870 KPa | Re-configurable Fluid Circuits by PDMS Elastomer Micromachining | http://mass.micro.uvic.edu/publications/papers/26.pdf |
| Poisson ratio | 0.5 | Polymer Data Handbook | |
| Stiffness Constants | | | |
| Tensile or fracture strength | 2.24 MPa | Polymer Data Handbook | |
| Residual stress on silicon | | | |
| Specific heat | 1.46 kJ/kg K | Polymer Data Handbook | |
| Thermal conductivity | 0.15 W/m K | Polymer Data Handbook | |
| Dielectric constant | 2.3-2.8 | Polymer Data Handbook | |
| Index of refraction | 1.4 | Polymer Data Handbook | |
| Electrical conductivity | 4x10 ¹³ Ωm | Polymer Data Handbook | |
| Magnetic permeability | 0.6x10 ⁶ cm ³ /g | Polymer Data Handbook | |
| Piezoresistivity | N/A | | |
| Piezoelectricity | N/A | | |
| Wet etching method | tetrabutylammonium fluoride (C ₁₆ H ₃₆ FN) + n-methyl-2-pyrrolidinone (C ₅ H ₉ NO) 3:1 | J. Garra, T. Long, J. Currie, T. Schneider, R. White, M. Paranjape, "Dry Etching of Polydimethylsiloxane for Microfluidic Systems", Journal of | http://scitation.aip.org/journals/doc/JVTAD6-ft/vol_20/iss_3/975_1.html |
| Plasma etching method | CF ₄ +O ₂ | J. Garra, T. Long, J. Currie, T. Schneider, R. White, M. Paranjape, "Dry Etching of Polydimethylsiloxane for Microfluidic Systems", Journal of Vacuum Science and Technology, A20, pp 975-982, 2002. | http://scitation.aip.org/journals/doc/JVTAD6-ft/vol_20/iss_3/975_1.html |
| Adhesion to silicon dioxide | Excellent | Re-configurable Fluid Circuits by | http://mass.micro.uvic.edu/publications/papers/26.pdf |

11. Anhang

| | | PDMS Elastomer Micromachining | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Biocompatibility | Nonirritating to skin, no adverse effect on rabbits and mice, only mild inflammatory reaction when implanted | Polymer Data Handbook; Belanger MC, Marois Y Hemocompatibility, biocompatibility, inflammatory and in vivo studies of primary reference materials low-density polyethylene and polydimethylsiloxane: a review. J Biomed Mater Res 2001;58(5):467-77. | |
| Hydrophobicity | Highly hydrophobic, contact angle 90-120° | Re-configurable Fluid Circuits by PDMS Elastomer Micromachining | http://mass.micro.wisc.edu/publications/papers/26.pdf |
| Melting Point | -49.9–40° | Knovel Critical Tables | |
| | | | |