

Homogen und doch so heterogen Nanokomposite: anorganisch + organisch

GUIDO KICKELBICK

Durch die homogene Verknüpfung anorganischer Baueinheiten mit organischen Matrices entstehen Materialien mit neuartigen strukturellen und physikalischen Eigenschaften sowie Funktionen, die sich aus der Synergie der beiden Komponenten ergeben. Die neuen Materialien eignen sich für eine Fülle von Anwendungen in Bereichen der Optik, Elektronik, Sensorik oder als Beschichtungen.

Nanokomposite sind Systeme, die aus räumlich identifizierbaren voneinander getrennten Nanometer-Domänen von anorganischen und organischen Komponenten bestehen.

Der Bedarf an neuen Materialien mit Eigenschaften, die zwischen denen konventioneller Werkstoffe wie Metalle, Keramiken und Kunststoffe liegen, wächst ständig. Exemplarisch seien hier Glas- oder Carbonfaser-verstärkte Kunststoffe genannt, die eine hohe Festigkeit bei geringem Gewicht aufweisen. Diese Materialien zählen zu den anorganisch-organischen Kompositen, bei denen ein strukturiertes anorganisches Material (hier die Glasfasern) in eine organische Matrix (z. B. ein Polymer) eingebettet ist. Die anorganische Komponente kann in diesen Materialien in den

unterschiedlichsten Formen auftreten, z. B. als Partikel, Kristallite oder Fasern; dabei soll sie ihre charakteristischen Eigenschaften in das Matrixmaterial einbringen.

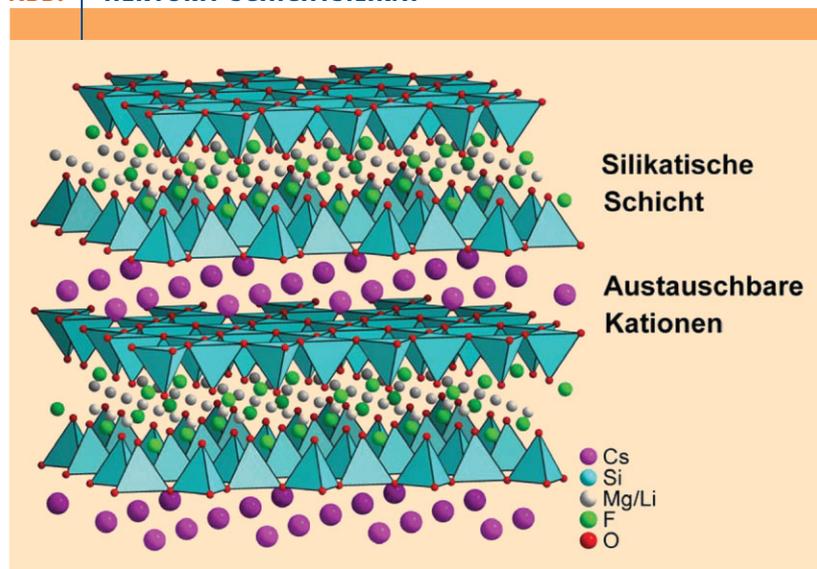
Wichtig bei der Herstellung von Kompositen sind die homogene Verteilung der anorganischen Einheiten in der Matrix und die gute chemische Verknüpfung der beiden Komponenten. Anorganisch-organische Komposite sind Grenzflächen-bestimmte Materialien, und da die Baueinheiten inhärent inkompatibel sind, lassen sich durch Anpassung der Grenzfläche die Materialeigenschaften wesentlich verbessern. Eine Verkleinerung der anorganischen Baueinheiten und damit eine Erhöhung der Grenzfläche zwischen den Komponenten sind häufig von Vorteil.

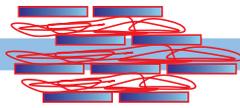
In den klassischen Kompositmaterialien liegt die Größenordnung der anorganischen Komponenten häufig im Mikrometermaßstab. In Nanokompositen weisen die strukturellen Komponenten eine Größenordnung in der unteren Nanometerskala auf (ca. 1 - 100 nm) [1]. Diese Materialien sind im Wesentlichen durch die Eigenschaften der anorganischen Baueinheiten gekennzeichnet, welche durch ihre Größenordnung eine wesentlich bessere homogene Verteilung aber auch, bedingt durch die große Grenzfläche, eine innigere Verknüpfung beider Komponenten zulässt. Weiterhin können aufgrund der außerordentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von anorganischen Nanobausteinen durch Kombination mit einer organischen Matrix völlig neuartige funktionelle Materialien entstehen.

Ein wesentlicher Aspekt in der Herstellung der Materialien ist das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf Nanometerebene, welches viele der neuen Eigenschaften hervorruft, aber auch Probleme in der Herstellung bereitet. Zum Beispiel haben viele Nanobausteine hohe Oberflächenenergien, die zu einer unerwünschten Agglomeration führen können. So aggregieren häufig anorganische Nanopartikel in klassischen organischen Lösungsmitteln, falls keine zusätzliche Stabilisierung der Dispersion erfolgt.

Dieser Beitrag will im ersten Teil fundamentale Konzepte der Herstellung von Nanokompositen aufzeigen. Im zweiten Teil soll auf spezifische Systeme eingegangen und im dritten Teil sollen bereits vorhandene Anwendungen angesprochen werden.

ABB. | HEKTORIT-SCHICHTSILIKAT





Anorganische Komponenten und deren Einbringung in eine organische Matrix

Definierte Nanobausteine können unterschiedlicher Natur sein. Es kann sich dabei um Cluster, Partikel, oder poröse Strukturen handeln. Bei letzteren sind die Poren die nanoskaligen Bauelemente. Ein wesentlicher Punkt beim Einsatz dieser Strukturen ist die Überwindung der Inkompatibilität an der Grenzfläche zwischen anorganischer und organischer Komponente. Zwei Dinge sind hierfür wichtig: die Oberflächenbeschaffenheit der anorganischen Komponente sowie die wechselwirkenden Funktionalitäten der organischen Matrix.

Der eleganteste Weg für die Herstellung von anorganischen Bausteinen für Nanokomposite ist deren gezielte Synthese, bei der gleichzeitig die Oberflächenfunktionalisierung eingeführt wird bzw. die Inkompatibilität an der anorganisch-organischen Grenzfläche herabgesetzt wird. Natürlich kann auch die organische Matrix so funktionalisiert werden, dass eine direkte Wechselwirkung mit der anorganischen Spezies möglich wird, beispielsweise durch funktionalisierte Polymere. Da viele anorganische Bausteine Ladungen oder OH-Gruppen an ihrer Oberfläche tragen, kommen bei der Einbettung dieser Bausteine meist Polymere zum Einsatz, die eine Wechselwirkung mit diesen eingehen können, dazu zählen z. B. Polyhydroxyethylmethacrylate, Polyethylenoxid, Polypyrrol, usw. Die Prinzipien der Wechselwirkung sind die gleichen wie bei der direkten Synthese von entsprechenden Bausteinen.

Molekulare anorganische Bausteine und Cluster, Silicium...

Zu den am besten untersuchten Elementen für Nanobausteine zählen das Silicium und seine Verbindungen. Gründe für deren häufige Verwendung sind die einfache Knüpfung von sehr stabilen Si-O-Si-Bindungen, die Strukturvielfalt der entstehenden Systeme und die hohe Stabilität der Si-C-Bindung bei gleichzeitig hoher Reaktivität von Si-Halogen bzw. Si-Alkoxid-Bindungen, welche die Anbindung organischer Funktionalitäten an anorganische Strukturen mittels einfacher Substitutionsreaktionen möglich machen.

Typische Vertreter von sehr definierten Nanobausteinen sind Käfigverbindungen, die sich von Silsesquioxanen oder Spherosilikaten ableiten [3]. Die meisten dieser Systeme lassen sich durch die allgemeine Formel $[XSiO_{1,5}]_n$ beschreiben, wobei n für eine gerade Zahl zwischen 6 und 18 steht. Der bekannteste Fall ist das Oktamer ($n = 8$), welches eine nahezu kubische Gestalt besitzt, bei der ein Siliciumatom jede Ecke besetzt. Dieses Oligomer hat einen Durchmesser von ca. 1 nm und kann als die kleinste existierende Einheit von SiO_2 verstanden werden. In Abhängigkeit von X unterscheidet man zwischen polyedrischen Oligohydrosilsesquioxanen mit $X = H$ (Abkürzung T_n^H), polyedrischen Oligosilsesquioxane (POSS), wenn X eine organische Gruppe ist, und Spherosilikaten, wenn X eine Siloxy-Gruppe darstellt ($-O-SiRR'R''$ mit $R' = R'' = Me$ als häufigsten Fall) (Abbildung 1). Die Synthesen der Moleküle beruhen auf der

DIE KLASSIFIKATION

Die Einteilung von Nanokompositen kann nach verschiedenen Kriterien erfolgen. Zugrundegelegt werden kann

- der Herstellungsprozess der anorganischen Komponente: Es können definierte anorganische Nanobausteine wie Cluster oder Partikel vorgeformt und anschließend in die Matrix eingebracht werden, oder die anorganischen Strukturen bilden sich in situ in der organischen Matrix aus [2].
- die Verknüpfung der anorganischen Bausteine mit der organischen Matrix: Dabei macht man sich die Art der chemischen Wechselwirkung zwischen den Komponenten zunutze und teilt die Materialien in zwei Klassen ein. Klasse 1 beschreibt Systeme, in denen die anorganische und organische Komponente nur schwache Wechselwirkungen miteinander eingehen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals Wechselwirkungen oder elektrostatische Kräfte), als Materialien der Klasse 2 werden hingegen Systeme beschrieben, in denen die Bausteine durch starke Wechselwirkungen wie kovalente oder koordinative Bindungen miteinander verknüpft sind.

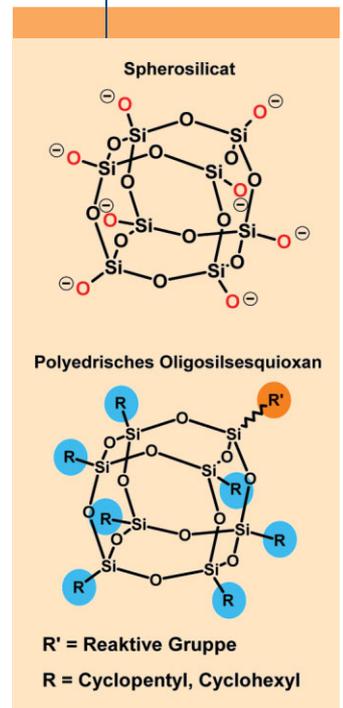
Hydrolyse und Kondensation von $RSiX_3$ -Vorstufen ($X = Cl, OMe, OEt$). Im Vergleich zu den anderen Systemen besteht der Vorteil von POSS darin, dass gezielt eine Ecke mit einer reaktiven funktionellen Gruppe belegt werden kann, während die anderen sieben Ecken durch Anbindung von Cycloalkyl-Gruppen zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln dienen.

Neben den einfach modifizierten Baueinheiten werden auch Spherosilikate und deren Derivate mit der allgemeinen Formel $[OSiO_{1,5}]_n^{n-}$ eingesetzt, die über eine Hydrolyse von $Si(OMe)_4$ gebildet werden. Die chemische Funktionalisierung dieser Käfige erfolgt in vielen Fällen durch Umsetzung mit Chlorsilanen des Typs RMe_2SiCl . Durch dieses Verfahren können die Ecken des Kubus mit Si-H-Bindungen ($R = H$) modifiziert werden. Diese lassen über Hydrosilylierungsreaktionen mit Molekülen, die ungesättigte Bindungen enthalten, eine Vielzahl von weiteren organischen Funktionalisierungen zu.

Ein wichtiges Merkmal von funktionalisierten Nanobausteinen ist die Anzahl ihrer funktionellen Gruppen. Abhängig davon, wie diese mit der Matrix reagieren, entstehen unterschiedliche Materialien: Sind ein bis zwei funktionelle Gruppen vorhanden, entstehen bei einer Einbindung in Polymere lineare Makromoleküle. Gibt es mehr als zwei solcher Gruppen, bilden sich vernetzte Systeme mit deutlich anderen Materialeigenschaften.

Im Vergleich zu polyedrischen Oligosilsesquioxanen (POSS) besitzen die modifizierten Spherosilikate einen höheren Funktionalisierungsgrad, da eine gezielte Reakti-

ABB. 1 | BAUSTEINE



Nanobausteine auf der Basis von Silicium.

on von bestimmten Ecken nicht oder nur schwer möglich ist. POSS-Derivate mit beispielsweise einer polymerisierbaren organischen Gruppe an einer Ecke, z. B. Methacrylester-Gruppen, können damit ähnlich wie herkömmliche Monomere eingesetzt werden und durch Homo- oder Copolymerisation lineare Polymere mit daran angehängten anorganischen Gruppen ausbilden. Die so entstehenden Nanokomposite zeigen zum Teil bereits bei relativ kleinen Anteilen der anorganischen Verbindungen erhebliche Eigenschaftsveränderungen. So konnte die Erhöhung der Glasübergangstemperatur um bis zu 200 °C beobachtet werden und auch die mechanischen Eigenschaften ändern sich drastisch. Statt der polymerisierbaren Gruppe kann der POSS-Käfig auch mit einer Initiatorgruppe funktionalisiert werden, die für die Initiierung einer Pfropf- oder „Grafting From“-Polymerisation vom anorganischen Kern weg und damit zur Bildung einer Polymerkette mit einem anorganischen System an dessen einem Ende verwendet werden kann.

Der typische Spherosilikat-Kubus kann mit bis zu acht funktionellen Gruppen modifiziert werden. Handelt es sich

um polymerisierbare Gruppen, wie Epoxide oder (Meth)Acrylatgruppen, führt dies bei einer (Co)Polymerisation zur Ausbildung von unlöslichen dreidimensionalen Netzwerken (Abbildung 2). Die Eigenschaften der entstehenden Nanokomposite hängen stark vom Vernetzungsgrad und damit vom Anteil der anorganischen Komponente ab. Häufig zeigen diese Materialien eine große Härte und hohe thermische Stabilität. In Abhängigkeit von der organischen Matrix und mittels eines geeigneten Lösungsmittels zeigen sie ebenfalls ein hohes Quellvermögen durch Diffusion des Lösungsmittels in die vernetzte Struktur. Völlig andere Materialien entstehen, wenn der Spherosilikat-Kubus mit Initiatorgruppen funktionalisiert wird. Durch Initiierung von freier oder kontrollierter radikalischer Polymerisation wachsen von der Oberfläche des anorganischen Bausteins Polymerketten. Bei der entsprechenden „Grafting From“-Polymerisation entstehen Kern-Schale Systeme, die aus einem anorganischen Kern und einer Polymerhülle bestehen.

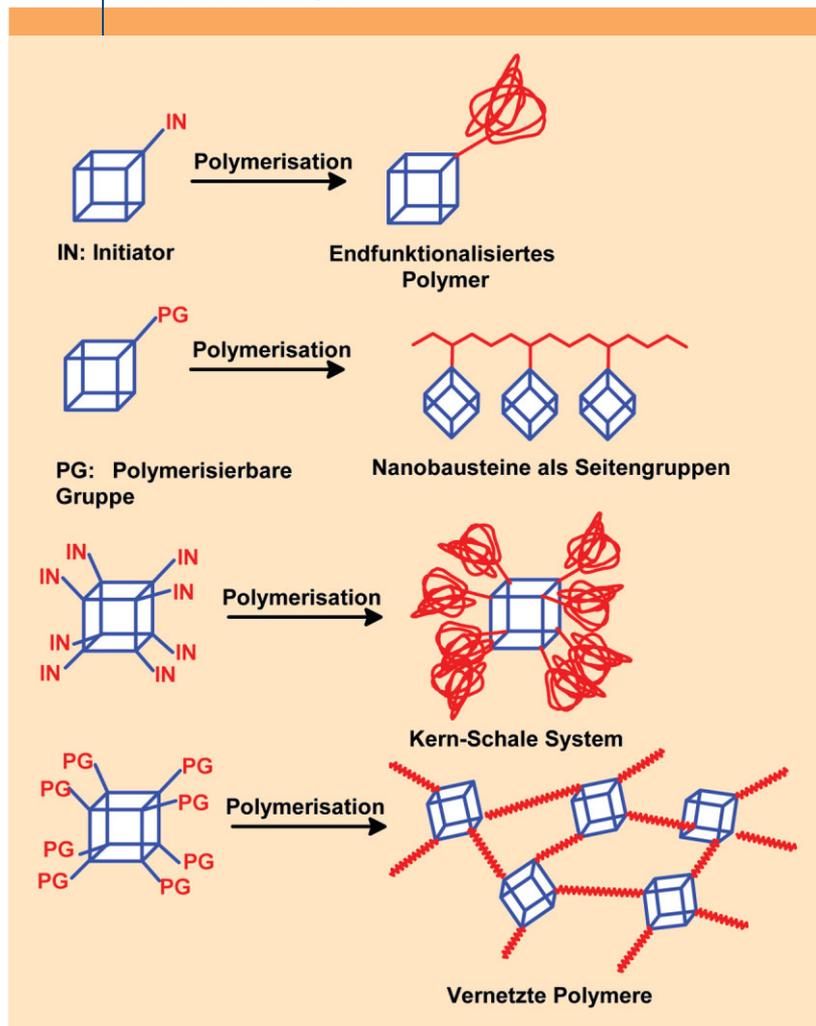
... und andere Elemente

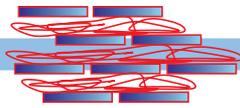
Die genannten Prinzipien können natürlich auch auf andere Elemente und deren Verbindungen ausgedehnt werden. Allerdings muss dann vielfach auf andere Mechanismen der Oberflächen-Funktionalisierung zurückgegriffen werden. Eine Substanzklasse, die in letzter Zeit häufig in der Herstellung von Nanokompositen eingesetzt wird, sind Metalloxocluster [4]. Diese können über verschiedene Wege definiert hergestellt werden und besitzen eine große Variabilität in ihrer Zusammensetzung, eine hohe Strukturvielfalt und interessante optische, elektronische und magnetische Eigenschaften. Reaktive organische Gruppen für die Anbindung an die Matrix können *in situ* während der Clustersynthese als Liganden, z. B. (Meth)Acrylate oder β -Diketone, aufgebracht werden. Häufig verwendete Metalle für diese Oxocluster sind Sn, Ti, Zr, Ta, Hf, Ce, Nb [5]. Ein typischer Vertreter dieser Spezies mit Methacrylatliganden auf der Oberfläche ($Zr_6O_4(OH)_4(OMC)_{12}$; OMC = Methacrylat) ist in Abbildung 3 zu sehen.

Durch die hohe Anzahl an polymerisierbaren Gruppen können mit diesem Clustertyp in Copolymerisationen z. B. mit Methylmethacrylat lediglich vernetzte Nanokomposite entstehen. Ähnlich wie bei den Spherosilikaten führt die Aufbringung von Initiatorgruppen auf Oxoclustern zu sternförmigen partikelartigen Nanokompositen. Auch Polyoxometallate (POMs) von Mo, W und V zählen zu anorganischen Bausteinen für Nanokomposite. Sie besitzen viele potentielle elektronische, magnetische, redoxchemische oder photonische Anwendungen [6]. Durch ihren polyanionischen Charakter können einfache ionische Wechselwirkungen für Wechselwirkungen mit kationisch geladenen organischen Gruppen zur Bildung von Klasse-1-Materialien verwendet werden. Heteropolyanionen vom Keggin-Typ mit der Summenformel $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (M = W, Mo mit X = Si^{IV}, n = 4; mit X = P^V oder As^V, n = 3; mit X = Co^{II}, n = 6) können z. B. in eine elektrisch leitfähige Polymermatrix (z. B. aus Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen) eingebettet

Einbringung von funktionalisierten anorganischen Clustern in organische Polymere.

ABB. 2 | NETZWERKBILDUNG





und das entstehende Nanokomposit als leitfähige Elektrode verwendet werden. Dabei kommen dem Material die Redoxeigenschaften beider Komponenten zu Gute.

Der ionische Charakter der Polyoxometallate macht diese zugänglich für Wechselwirkungen mit kationisch funktionalisierten Polymeren. Dies kann für die Herstellung von Multischicht-Filmen durch die schrittweise Abscheidung von gegenläufig geladenen Monoschichten von Polymeren und anorganischen Komponenten genutzt werden [7]. Die Organisation in solchen Systemen wird durch elektrostatische Wechselwirkungen von anionischen geladenen Teilchen und organischen Polymeren mit kationischen Gruppen herbeigeführt. Potentielle Anwendungen für diese sehr gut kontrollierbaren Mono- und Multischichten sind elektrochromer Art, etwa in der Photoelektrochemie, in Sensoren, Katalysatoren und weiteren Anwendungen, die auf dünnen Filmen beruhen.

Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen ist auch bei POMs die kovalente Einbindung der anorganischen Bausteine in organische Systeme ein wesentlicher Aspekt in der Herstellung von Nanokompositen. Eine Schwierigkeit, die dabei auftritt ist, dass in vielen Fällen POMs eine nicht lokalisierte, sondern über den gesamten Cluster verteilte negative Ladung besitzen, was die nucleophile Reaktivität der Oberfläche deutlich herabsetzt. Um bestimmte Stellen der Clusteroberfläche zu aktivieren, können z. B. Heteroatome in die Struktur eingebracht werden. Diese bewirken die Ausbildung von Ladungszentren, die für weitere Modifizierungen zugänglich sind. Zudem können durch Herauslösen einzelner Metallatome aus dem Clusterverbund Defektstrukturen gebildet werden, die ihrerseits nucleophile Zentren, etwa OH-Gruppen, enthalten, welche sich mit Organosilanen weiter umsetzen lassen. Die so entstandenen Nanobausteine können über radikalische Polymerisationen in Polymere kovalent eingebunden werden.

Einbettung von Nanopartikeln in eine organische Matrix

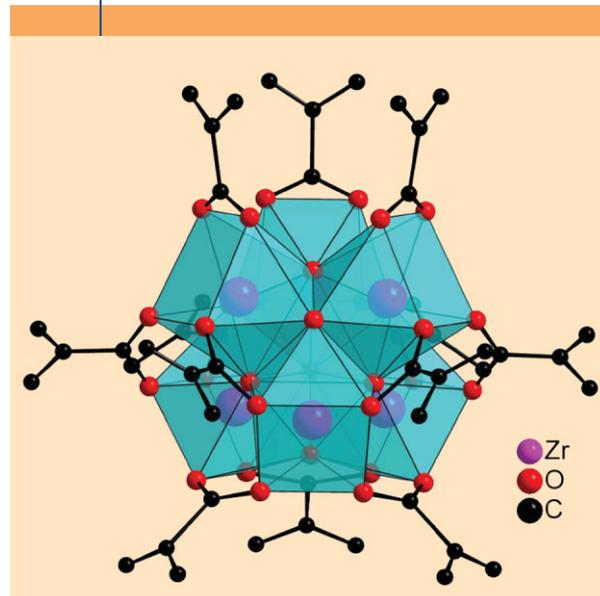
Der Übergang von Clustern zu Nanopartikeln als Bausteine von Nanokompositen ist fließend, und im Prinzip können alle erwähnten Techniken zur Oberflächenfunktionalisierung auch für die größeren Nanopartikel angewandt werden. Im Vergleich zu Clustern werden anorganische Nanopartikel, die eine Größe zwischen 2 und 100 nm haben, bei weitem häufiger als anorganische Bausteine für die Herstellung von Nanokompositen eingesetzt. Funktionalisierte Nanopartikel spielen in vielen heutigen Anwendungen bereits eine große Rolle, z. B. beim pharmazeutischen Wirkstofftransport, in Farbdispersionen, als Füller für Kunststoffe und in Beschichtungen. Ähnlich wie bei den bereits erwähnten Nanobausteinen sind auch bei ihnen die Kontrolle der Zusammensetzung, Größe und Gestalt wichtige Parameter für die Synthese.

Nasschemische Methoden der Herstellung von Nanopartikeln sind dabei bevorzugt, weil sie eine kostengünstige Alternative zu den teuren Vakuumsynthesen darstellen und

die Herstellung weit größerer Mengen erlauben. Eine gute Kontrolle über Größe und Zusammensetzung wird bei nasschemischen Methoden erreicht durch (1) die Abstimmung von Keimbildung und Wachstum, (2) die Beschränkung des Wachstums durch die Konkurrenz zwischen Wachstum und Abbruchmechanismen mit Oberflächen-koordinierenden Liganden oder (3) das Wachstum in räumlich beschränkter Umgebung wie in Micellen oder Mikroemulsionen, erreicht. Für viele technologische Anwendungen ist es wichtig, dass die Nanopartikel auch nach Oberflächenfunktionalisierung und Einbindung in ein Nanokomposit ihre spezifischen aus ihrer Größe resultierenden Eigenschaften beibehalten (z. B. Quantenpunkte, Bandlückenreduktion, Plasmonresonanz, Superparamagnetismus). Dies ist nicht immer der Fall, weil die Oberflächenmodifizierung und der Einbau in eine organische Matrix durchaus einen Einfluss auf diese Eigenschaften haben kann.

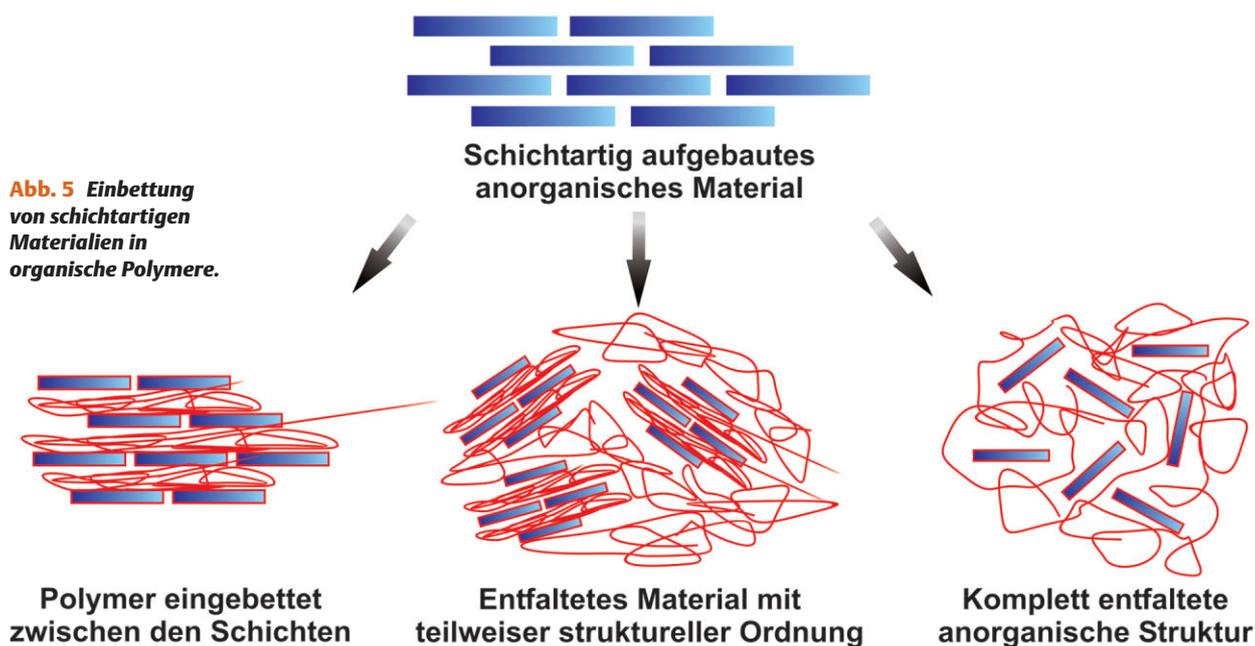
Im Moment zählen Gold-Nanopartikel, Halbleiternanokristalle und superparamagnetische Partikel zu den am besten untersuchten Systemen. Die Prinzipien für die Herstellung von Nanokompositen sind die Gleichen wie bei den kleineren Clusterverbindungen. Wie beschrieben, spielt die Funktionalisierung der Nanopartikel-Oberfläche und damit der Grenzfläche zwischen Organik und Anorganik eine wesentliche Rolle. Im Vergleich zu den viel kleineren Clusterverbindungen können bei Nanokompositen zur Kompatibilisierung auch größere, sterisch anspruchsvollere Moleküle wie oberflächenaktive Makromoleküle (Tenside, Blockcopolymere) auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden, auch wurden selbstanordnende Monoschichten (Self-assembled Monolayers: SAMs) für die Modifizierung herangezogen. Idealerweise wird diese Funktionalisierung während ihrer nasschemischen Synthese durchgeführt, um die Nanopartikel am weiteren Wachstum zu hindern und sie in Dispersion zu halten. Ein Beispiel dafür sind Ferrofluide

ABB. 3 | METALLOXOCLUSTER ...



... der Summenformel $Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$ ($OMc =$ Methacrylat Liganden), bei dem alle Doppelbindungen für weitere chemische Reaktionen zugänglich sind.

Abb. 5 Einbettung von schichtartigen Materialien in organische Polymere.



(magnetische Flüssigkeiten), die aus Eisenoxid-Nanopartikeln in einer inerten Flüssigkeit, meist einem Öl bestehen. Die Partikel werden in Dispersion gehalten, indem deren negativ geladene Oberfläche mit kationischen organischen Molekülen (Organoammonium Verbindungen) belegt wird.

Metallische Nanopartikel werden normalerweise durch chemische Reduktion ihrer Salze synthetisiert. Geschieht dies in Gegenwart von Verbindungen, die eine Wechselwirkung mit der entstehenden Oberfläche eingehen können, werden funktionalisierte Nanopartikel erhalten. Dieser Weg wird bei der Anbindung von Thiolen an die Oberfläche von Goldnanopartikeln für deren Funktionalisierung ausgenutzt [8]. Die erhaltenen Partikel bilden – in Abhängigkeit der Oberflächenfunktionen – stabile Dispersionen in organischen Lösungsmitteln oder Monomeren, was zur kontrollierten Herstellung von homogenen Nanokompositen bedeutend beiträgt.

Eine andere Strategie wird verfolgt, wenn die Nanopartikel zunächst in einem ersten Schritt hergestellt und in einem zweiten Schritt Oberflächenfunktionalisiert werden. Besitzen die Partikel nucleophile Oberflächenfunktionen wie OH-Gruppen, werden häufig Alkoxysilane $[R'Si(OR)_3]$ bzw. Chlorsilane $[R'SiCl_3]$ für deren kovalente Funktionalisierung eingesetzt. Ein vielfach verwendetes Silan ist dabei Trimethoxysilylpropylmethacrylat, welches die Anbindung polymerisierbarer Gruppen auf die Partikeloberfläche erlaubt. Dadurch entstehen reaktive Füller beispielsweise für Polymethylmethacrylat-basierte Nanokomposite. Bei metallischen Partikeln bietet sich auch die Möglichkeit, koordinative Wechselwirkungen für die Oberflächenfunktionalisierung anzuwenden, z. B. Carboxylate oder funktionalisierte bidentate Liganden.

Poröse und schichtartig aufgebaute Materialien als Nanobausteine

Neben dreidimensionalen Strukturen wie Clustern oder Nanopartikeln können auch schichtartige zweidimensionale Materialien in eine organische Matrix eingebettet werden und zur Ausbildung von Nanokompositen führen. Dafür eig-

nen sich besonders Mineralien mit schichtartigem Aufbau, welche schon seit mehreren Jahrzehnten als einfache Füller für organische Polymere herangezogen werden, um deren Eigenschaften wie Schrumpfungsverhalten, Steifheit, Hitzebeständigkeit und Entflammbarkeit, elektrische Leitfähigkeit, Durchlässigkeit für Gase, usw., zu verändern.

Diese eher klassische Füllerchemie, bei der die anorganischen Komponenten Größen im Mikrometerbereich besitzen, wurde in den letzten Jahren um die Herstellung von Nanokompositen erweitert [9]. Dies geschieht durch Einlagerung (Interkalation) von organischen Substanzen zwischen die Schichten, bei der die strukturelle Integrität des schichtartigen Materials nicht aufgehoben wird, oder dem Aufbrechen dieser Schichten (Delaminierung) durch die Überwindung der attraktiven Kräfte zwischen ihnen. Durch Delaminierung werden die einzelnen Schichten in der Matrix verteilt, und es bildet sich ein Nanokomposit. Materialien, die sich hierfür eignen, sind Schichtsilikate wie Montmorillonit und Hektorit (Abbildung 4) oder Oxide wie Vanadiumoxid und Molybdäntrioxid. Beispiele für die unterschiedlichen Typen der entstehenden Nanokomposite in Abhängigkeit ihrer Struktur sind in Abbildung 5 dargestellt.

Drei Methoden können zur Synthese solcher Polymer-Schichtmaterial-Nanokomposite herangezogen werden: (1) die Einlagerung von Monomeren gefolgt von einer *in-situ*-Polymerisation, (2) die direkte Interkalation von Polymerketten aus der Lösung, (3) die Polymerschmelzen-Interkalation. Jede dieser Methoden hat ihre Vor- und Nachteile: So benötigt man für die *in-situ*-Polymerisation Monomere, die sich gut zwischen die Schichten einlagern können, während fertige Polymerketten den Nachteil besitzen, dass die Diffusion zwischen die Schichten durch sterische Einflüsse recht langsam ist.

Um in einem Lösungsmittel organische Moleküle zwischen den Schichten einzubetten, ist häufig der Austausch der Metallkationen gegen organische Kationen wie Alkylammonium-Kationen von großem Vorteil. Diese setzen die Oberflächenenergie herab und verbessern damit die Benetzungsfähigkeit des anorganischen Materials in

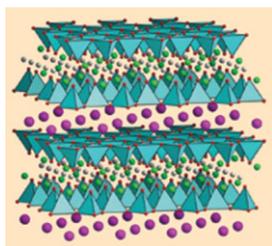
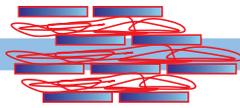


Abb. 4 Hektorit-Schichtsilikat. Vgl. S. 46.



Bezug auf die organische Komponente. Auch können so zusätzliche funktionelle Gruppen eingebracht werden, die chemische Reaktionen mit Monomeren, Oligomeren und Polymeren zulassen und damit die Haftung zwischen den beiden Komponenten verbessern. Beispiele sind die Verwendung von kationisch funktionalisierten Monomeren oder Initiatoren, die zwischen die Schichten eingebracht werden und für *in-situ*-Polymerisationen verwendet werden. Durch das Wachstum des Polymers zwischen den Schichten entsteht ein sterischer Druck, der zur Delaminierung führen kann.

Sollen gelöste Polymere in die Schichtmineralien eingebettet werden, müssen sie in einem Lösungsmittel löslich sein, welches zwischen die Schichten diffundieren kann. Meist handelt es sich um polare Lösungsmittel, welche die Schichtminerale quellen lassen und eventuell bereits zu einer Entfaltung der Schichten beitragen und damit zu Lösungsmittel-dispergierten Einzelschichtkolloiden führen. Die Delaminierung kann dabei durch grenzflächenaktive Substanzen wie langkettige Alkylamine oder Ammoniumsalze sowie amphiphile Blockcopolymere unterstützt werden.

Unter Gesichtspunkten des Umweltschutzes und der durchaus absehbaren Verwendung von Schichtmineral-Polymer-Nanokompositen ist die Schmelzinterkalation die Methode der Wahl, da bei ihr auf Lösungsmittel vollkommen verzichtet wird. Stattdessen wird eine Mischung des Polymers und des Schichtminerals über den Glas- bzw. Schmelzpunkt des Polymers erhitzt, und das Polymer diffundiert zwischen die Schichten des Minerals.

Ähnliche Verfahren wie bei der Herstellung von 2D-Polymer-Nanokompositen müssen auch zur Herstellung von Interkalationsverbindungen in porösen 3D-Netzwerken wie Zeoliten, Molekularsieben und geordneten mesoporösen Materialien verwendet werden (Abbildung 6) [10]. Diese Materialien besitzen im Fall von Zeolithen Porendurchmesser von wenigen hundert Pikometern, im Fall von geordneten mesoporösen Materialien Porenkanäle von 2-10 nm und können nicht wie die Schichtmineralien auf die Interkalation durch Entfaltung reagieren. Daher können die entstehenden Nanokomposite eher als Wirt-Gast-Materialien angesehen werden. Durch die Größenlimitierung der Poren ist die direkte Interkalation von Polymeren durch sterische Effekte und Diffusion sehr eingeschränkt. Daher werden hier meist die Monomere in die Poren eindiffundiert und anschließend wird eine *in-situ*-Polymerisation durchgeführt.

Bildung der anorganischen Komponente in der organischen Matrix

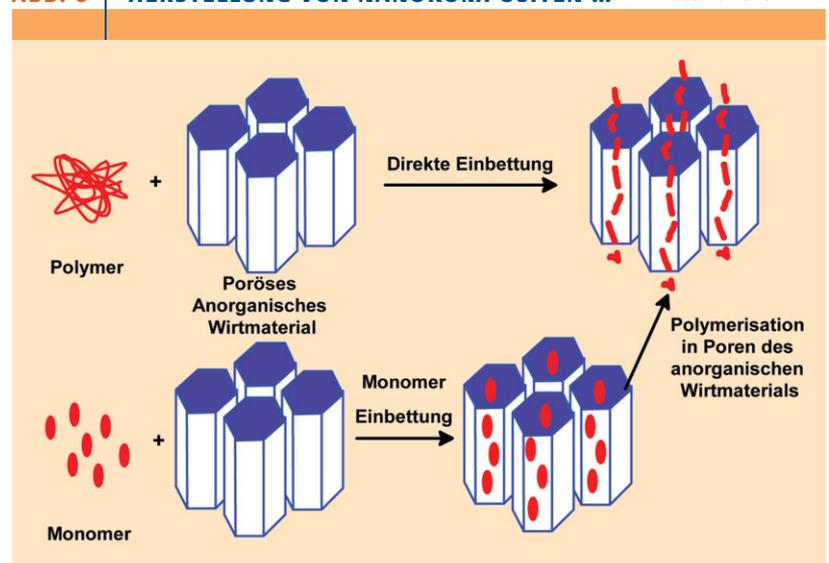
Neben dem Einbau von vorgefertigten definierten anorganischen Nanobausteinen ist die Bildung der anorganischen Komponente während oder nach der Ausbildung der organischen Matrix eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Nanokompositen. Eine entscheidende Limitierung für diesen Prozess ist, dass er bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C) ablaufen sollte, da organische Komponenten bei höheren Temperaturen Schaden nehmen können.

Das dominierende Verfahren ist der Sol-Gel-Prozess, bei dem aus molekularen Verbindungen in einem Lösungsmittel unter milden Bedingungen durch Hydrolyse und Kondensationsreaktionen dreidimensionale Strukturen im Nanometerbereich ausgebildet werden [11]. Am besten untersucht ist der Silicium-basierte Sol-Gel-Prozess, dessen Produkt ein silikatisches Netzwerk darstellt (Abbildung 7). Die Sol-Gel-Methode ist so mild, dass selbst empfindliche Biomoleküle zur Herstellung von Nanokompositen Verwendung finden [12]. Im Prinzip kann diese Technik für die Erzeugung vieler oxidischer Materialien, z.B. Metalloxide, verwendet werden, wenn die entsprechenden Vorstufen zum Einsatz kommen.

Ein positiver Aspekt für die Herstellung von Nanokompositen ist die erwähnte hohe Hydrolysestabilität der kovalenten Si-C- und Sn-C-Bindungen, die einen direkten Einbau von organischen Gruppen in das anorganische Netzwerk, beispielsweise durch Verwendung von $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ (Silankupplungsreagenzien), erlaubt. Falls R' eine einfache nicht hydrolysierbare organische Gruppe ist, besitzen solche Moleküle lediglich einen netzwerkmodifizierenden Effekt (z. B. Si-CH_3). R' kann allerdings auch eine netzwerkbildende Gruppe, z. B. eine Methacryl-Gruppe, sein, welche die Ausbildung eines zweiten Netzwerks (Polymers) zulässt (Abbildung 8). Diese netzwerkmodifizierenden bzw. netzwerkbildenden Gruppen können zusätzliche physikalische Eigenschaften (mechanische, hydrophobe, elektrochemische, optische, usw.) induzieren. Bei Metalloxiden muss, durch die häufig hydrolyselabilen ionischen M-C-Bindungen, die stabile Netzwerkmodifikation durch alternative Mechanismen durchgeführt werden, beispielsweise über stabile M-O-Si-C-Bindungen oder über Metall-komplexierende organische Funktionalitäten wie Carboxylate, β -Diketonate, Phosphonsäurederivate, usw.

Da der Sol-Gel-Prozess im Lösungsmittel abläuft, kann dieses zusätzliche Komponenten enthalten, die ins Materi-

ABB. 6 | HERSTELLUNG VON NANOKOMPOSITEN ... **... aus porösen Materialien.**



al eingebaut werden sollen, z.B. organische Moleküle, Biomoleküle oder Polymere. Dadurch steht der Weg für weitere Strukturierungen der anorganischen Komponenten offen. Eine wichtige Methode zur Strukturierung von Nanokompositen ist die Verwendung von sich selbstanordnenden Molekülen wie Tenside als Template für die anorganische Netzwerkbildung. Die erhaltenen Nanokomposite zeigen häufig geordnete Strukturen im Nanometerbereich und können nach Entfernung der Template in poröse Strukturen überführt werden, welche die durch das Template erzeugte Ordnung beibehalten [10, 13]. Dieses Thema wird ausführlich im Aufsatz auf den Seiten 36 ff. behandelt.

Durch die leichte Verarbeitbarkeit Sol-Gel-basierter Materialien können neben herkömmlichen Festkörpern auch dünne Filme, Partikel oder Fasern hergestellt werden.

Anwendungen

Während in anderen Bereichen der Nanotechnologie potentielle Anwendungen erst in der Entwicklung sind, kommen Nanokomposite als Werkstoffe bereits zum Einsatz.

Einige der Anwendungen basieren auf der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Nanokomposites im Vergleich zu rein organischen Systemen. Dies wird z.B. bei Zahnfüllmaterialien ausgenutzt, die neben photopolymerisierbaren Verbindungen auch Nanopartikel enthalten, um eine höhere Abriebhärte aber auch eine niedrigere Schrumpfung während der Polymerisation zu erreichen.

Da die Nanokomposite als „high-tech“-Materialien häufig relativ teure Komponenten enthalten, ist eine ökonomische

Anwendung derzeit nur in Einzelfällen gegeben. Beschichtungstechnologien spielen hier eine große Rolle, da nur sehr wenig Material verwendet werden muss. Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffoberflächen können durch eine Beschichtung mit einem Nanokomposit wesentlich verbessert werden. Dies kommt bei der Herstellung von Kratzfestbeschichtungen zum Tragen. Ein wichtiger Aspekt, der für den Einsatz von Nanokompositen für optische Anwendungen spricht, ist die Größenskala der anorganischen Einheiten. Da diese häufig unterhalb von 100 nm liegen, sind sie wesentlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, wodurch keine Streueffekte in den Materialien entstehen und diese optisch transparent erscheinen.

Viele Anwendungen sind im Bereich der elektronischen Materialien zu finden, bei denen Nanokomposite, speziell Mischungen von unterschiedlichen Polymeren mit Nanopartikeln, in Batterieelektroden, Mikroelektronik, nicht-linear optischen Materialien und Sensoren eingesetzt werden. Durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten und die herausragenden Eigenschaften der entstehenden Materialien kann diesem Gebiet der Nanotechnologie eine erfolgreiche Zukunft prognostiziert werden.

Schlagworte

Nanokomposite, Hybridmaterialien, Polymere, Nanopartikel.

Zusammenfassung

Durch die Kombination von anorganischen und organischen Komponenten, wobei mindestens eine der Komponenten Dimensionen in der Nanometer-Längenskala besitzt, werden anorganisch-organische Nanokomposite erhalten. In diesem Beitrag werden insbesondere Prinzipien für die Herstellung stabiler und homogener Materialien erläutert. Anhand verschiedener Beispiele, von molekularen Bausteinen über Nanopartikeln bis hin zu schichtartig aufgebauten Mineralien und porösen Strukturen, wird auf die Verbindung der anorganischen Nanobausteine mit organischen Einheiten eingegangen. Die Eigenschaften der entstehenden Materialien sind durch die Kombination verschiedener Bausteine auf der Nanometerskala in einem Material vielfältig einstellbar.

Summary

Materials derived by the combination of inorganic and organic building blocks in one material, containing at least one of the components in the nanometer length scale, are entitled inorganic-organic nanocomposites. This contribution focuses in particular on principles of the preparation of stable and homogeneous materials. Several examples show how inorganic nanobuilding blocks, such as molecules, clusters, nanoparticles, clays and porous structures, can be combined with organic moieties. The properties of the resulting materials can be tailored via the combination of the different building blocks on the nanometer length scale over a wide range.

Beim Silicium-basierten Sol-Gel-Prozess entsteht ein silikatisches Netzwerk.

ABB. 7 | DIE GRUNDSCHRITTE DES SOL-GEL-PROZESSES

Hydrolyse:

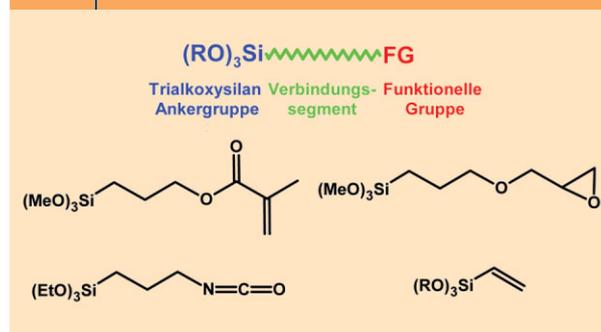


Kondensation:



... zum Aufbau von Nanokompositen.

ABB. 8 | FUNKTIONELLE TRIALKOXY-SILANE ...





Literatur

- [1] Einen guten Überblick über verschiedene Nanokomposite gibt das Sonderheft *Chem. Mater.* **2001**, 13(10), 3059-3809.
- [2] G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
- [3] Übersichten zur Herstellung und dem Einbau von Silsesquioxan- und Spherosilikat-Bausteinen für unterschiedliche Materialien: A. Provatas, J.G. Matison, *Trends Polym. Sci.* **1997**, 5, 327; R.M. Laine, C. Zhang, A. Sellinger, L. Viculis, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 715; J.J. Schwab, J.D. Lichtenhan, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 707; F.J. Feher, R. Terroba, R.-Z. Jin, K.D. Wyndham, S. Lucke, R. Brutchey, F. Nguyen, Frank, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 82, 301; G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U. Pittman Jr., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2002**, 11, 123.
- [4] C. Sanchez, G.J. de Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
- [5] G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.*, **2001**, 132, 13.
- [6] Eine Zusammenfassung von Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von Polyoxometallaten gibt das Sonderheft *Chem. Rev.* **1998**, 98(1), 1-389.
- [7] J. Liu, L. Cheng, Y. Song, B. Liu, S. Dong, Shaojun, *Langmuir* **2001**, 17, 6747; J.F. Hicks, S.-S. Young, R.W. Murray, *Langmuir* **2002**, 18, 2288.
- [8] R. Shenhar, V.M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 549.
- [9] A. Okada, A. Usuki, Arimitsu, *Mater. Sci. Eng. C* **1995**, C3, 109; P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11; E.P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29; D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 205.
- [10] J.-L. Shi, Z.-L. Hua, L.-X. Zhang, Ling-Xia; *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 795.

[11] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.

[12] I. Gill, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3404.

[13] G. Kickelbick, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3164.

Der Autor



Guido Kickelbick, 1968 in Hamm geboren, studierte von 1988 bis 1993 Chemie an der Universität Würzburg. Seine Promotion fertigte er in der Arbeitsgruppe von Prof. Ulrich Schubert an den anorganisch-chemischen Instituten der Universität Würzburg und der Technischen Universität Wien an. Nach einem einjährigen Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Krzysztof Matyjaszewski an der Carnegie Mellon University in Pittsburgh, kehrte er 1998 an die Technische Universität Wien zurück, an der er sich 2003 mit einer Arbeit über die Einbettung anorganischer Baueinheiten in organische Polymere habilitierte. Seine Arbeitsgebiete umfassen anorganisch-organische Hybridmaterialien und die Herstellung oberflächenfunktionalisierter Nanopartikel.

Korrespondenzadresse:

Dr. Guido Kickelbick
 Institut für Materialchemie
 Technische Universität Wien
 Getreidemarkt 9, A1060 Wien, Österreich
 E-Mail: guido.kickelbick@tuwien.ac.at