Kapitel 1 Einleitung und Motivation

Die Anforderungen, die in Bezug auf verbesserte Eigenschaften und erhöhte Leistungsfähigkeit an moderne Materialien gestellt werden, steigen stetig. Die oft sehr spezifischen Eigenschaften können in der Regel nicht durch ein reines Material realisiert werden, sondern nur durch die Kombination verschiedener Materialien. Der Schlüssel zum Erfolg liegt dabei in der Nutzung von Synergieeffekten. Dadurch können Materialien geschaffen werden, deren Eigenschaften die Summe der Eigenschaften der Komponenten übertreffen. Dieses Konzept ist nicht neu und wurde bereits in der Antike genutzt. So wurden schon die ersten primitiven Vorläufer der Kompositmaterialien, die Lehmziegeln, aus einer Mixtur aus Lehm und Stroh gefertigt. Durch die Zugabe von faserförmigem Stroh konnte die Bildung von Rissen, insbesondere während der Aushärtung, vermieden werden.[1]

Bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts, kurz nach der ersten Synthese organischer Polymere, wurde dieses Konzept auf Polymere übertragen. Die ersten Kompositmaterialien auf Polymerbasis wurden durch Einmischen anorganischer Komponenten wie Mineralien und Talk dargestellt.[2] Die Vorteile dieser Materialien waren einmal die niedrigeren Kosten und zum anderen der Anstieg des Moduls und der Zerreißfestigkeit. Wichtige Anwendungen ähnlicher Komposite sind auch heute noch faserverstärkte Werkstoffe und Beschichtungsmassen. Die Nachteile dieser Materialien liegen in ihrer Sprödigkeit und ihrer fehlenden optischen Transparenz. Verbesserte Eigenschaften können erreicht werden, indem man die Partikel- bzw. Phasengröße vom Mikrometerbereich auf den Nanometerbereich verkleinert. Möglich wird dies u.a. durch den Einsatz des Sol-Gel Prozesses.[3] Über dieses Verfahren ist es möglich siliziumhaltige organisch-anorganische Netzwerke zu synthetisieren deren Domänen im Nanometerbereich liegen oder bei denen gar keine Phasentrennung mehr vorhanden ist.[1,4,5,6,7,8] Die so erhaltenen Materialien sind unter den Namen ORMOCER®,[9] Hybrid,[10] Ceramer[11] oder Nanokomposit[9,12] bekannt.

Da die Partikelgrößen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen oder gar keine Phasengrenzen auftreten, sind derartige Hybridmaterialien transparent. Ihr Anwendungsfeld geht daher über dasjenige herkömmlicher Komposite hinaus und umfasst auch die Oberflächenvergütung transparenter Substanzen (Gläser, reine Polymere). Weitere verbesserte und neue Eigenschaften sind z.B. Supraleitung,[13] Magnetismus[14] und Ionenleitfähigkeit.[15] Außerdem werden sie zunehmend als Membranen zur Gastrennung,[16] in der Katalyse[17] und der nicht-linearen Optik[18,19] eingesetzt.

Für ihre potentielle Anwendung ist neben dem molekularen Aufbau der Materialien auch die Möglichkeit einer gezielten Steuerung der Morphologie von entscheidender Bedeutung. Ein großes Vorbild für eine solch gezielte Strukturierung anorganischer Materialien stellen die Schalen und Muscheln einfacher Lebewesen, wie z.B. der Diatomeen (makroskopische Kieselalgen) dar. Diese Organismen haben Mechanismen entwickelt, um mittels einer organischen Matrix die Kieselsäure in extrem vielfältiger Weise zu formen und zu prägen. Aus materialwissenschaftlicher Perspektive ist die Erzeugung der Diatomeenschalen eine Leistung, für die es auf Seiten der klassischen Synthesechemie gegenwärtig noch keine Entsprechung gibt.[20]

Bei den ersten synthetischen Ansätzen zur Strukturierung anorganischer Materialien wurden kleine organische Moleküle oder Tenside eingesetzt, durch die vor allem Einfluss auf die Porosität der Materialien genommen werden konnte. In der weiteren Entwicklung wurden die verwendeten Template zunehmend komplexer. So werden heute zunehmend Blockcopolymere und sogar Proteine zur Strukturierung eingesetzt.[21] Die Proteine sind dabei denen nachempfunden, die in den Zellwänden der Kieselalgen identifiziert wurden. Die damit erzielten Morphologien sind im Vergleich zur Natur in ihrer Vielfalt aber noch sehr begrenzt.

Ein Ansatz zur *gezielten* Einstellung der Morphologie beruht auf dem Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren als strukturdirigierenden Hilfsmitteln. Dabei wird ausgenutzt, dass bei linearen amphiphilen Blockcopolymeren eine Phasenseparation eintritt. Durch Variation des Volumenverhältnisses der beiden Blöcke können verschiedene Morphologien erhalten werden. Erhöht man also den Anteil einer Komponente relativ zur anderen, so wird ein Übergang in eine andere Morphologie induziert. Dazu ist allerdings für jede Morphologie eine separate Polymersynthese nötig. Die Grundidee besteht nun darin, Übergänge zwischen Morphologien dadurch zu erreichen, dass man selektiv eine Komponente eines amphiphilen Diblockcopolymers durch eine anorganische Komponente quillt. Dies konnte erfolgreich am Beispiel des Polyisopren-*block*-Polyethylenoxid Blockcopolymers (PI-*b*-PEO) gezeigt werden. Durch selektives Quellen des hydrophilen Polyethylenoxid-Blocks mit einer vorkondensierten Mischung aus Aluminium-sec.-butoxid und 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GLYMO) konnten alle aus dem Phasendiagramm der Diblockcopolymere bekannten Morphologien erhalten werden.[22] Hier wird die Morphologiesteuerung nach einer einmaligen Polymersynthese durch einfaches Zumischen der anorganischen Komponente im geeigneten Verhältnis erreicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ausweitung dieses Ansatzes auf andere amphiphile Di- und Triblockcopolymersysteme. Ausgehend von dem bekannten System Polyisopren-*block*-

Polyethylenoxid (PI-*b*-PEO) sind dabei mehrere Ansätze möglich, wie in *Abbildung 1.1* schematisch dargestellt.

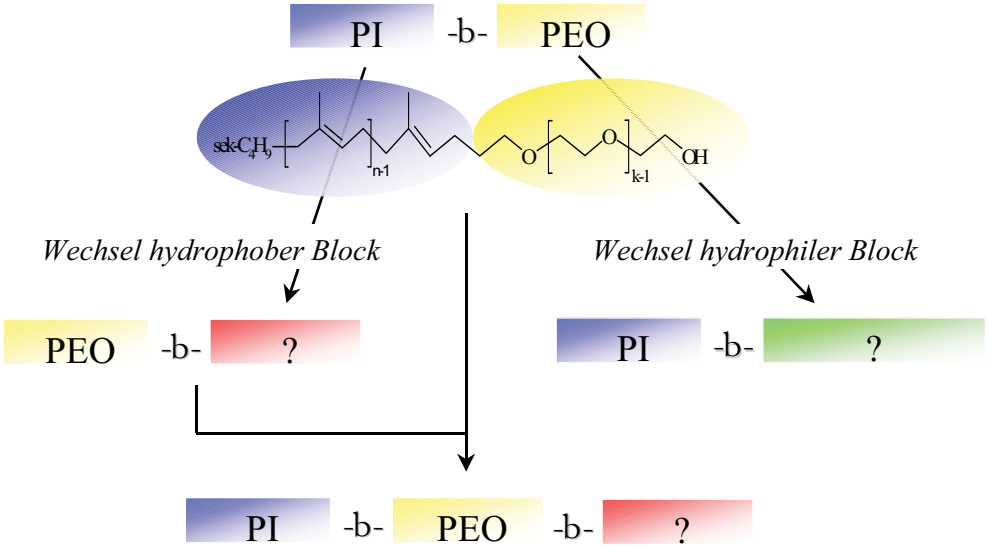

Abbildung 1.1 Mögliche Weiterentwicklung des Blockcopolymer-Templat-Ansatzes auf andere Di- und Triblockcopolymersysteme durch Austausch des hydrophoben (Kapitel 3) bzw. hydrophilen (Kapitel 4) Blocks und der Kombination zweier Diblockcopolymere zu einem geeigneten Triblockcopolymer (Kapitel 5).

Zum einen erscheint der Austausch des hydrophoben Polyisopren-Blocks gegen ein anderes adäquates Polymer sinnvoll. Unter der Voraussetzung, dass das neue Polymer eine Phasenseparation mit dem Polyethylenoxid eingeht und eine möglichst niedrige Glasübergangstemperatur besitzt, sollte das keine drastischen Auswirkungen auf die Methodik haben, da der hydrophobe Block nicht in direkter Wechselwirkung mit dem Hybridmaterial steht. Auf diese Weise könnten licht- und temperaturstabilere Hybridmaterialien erhalten werden. Diese Möglichkeit wird in Kapitel 3 untersucht.

Eine andere Möglichkeit ist der Austausch des hydrophilen Polyethylenoxid-Blocks. Sie wird in Kapitel 4 untersucht. Neben den bereits genannten Kriterien (niedrige Glasübergangstemperatur und Phasenseparation mit dem anderen Block) muss hier der Wechselwirkung der hydrophilen Komponente mit dem anorganischen Netzwerk besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Sie ist entscheidend für das Gelingen der Strukturierung. Durch Vergleich der variierten Diblockcopolymersysteme mit dem PI-*b*-PEO Blockcopolymer sollte es möglich sein, allgemeine Prinzipien der Strukturierung solcher Materialien zu erkennen. Außerdem könnten durch eine veränderte Reaktivität des hydrophilen Blocks Nachfolgesynthesen erleichtert werden.

Eine weitere sehr interessante Möglichkeit ist der Übergang zu einem Triblockcopolymer, weil dadurch theoretisch eine erheblich größere Vielfalt von Morphologien erzielt werden könnten (Kapitel 5). Grundlage dafür ist die erfolgreiche Synthese eines Diblockcopolymers mit einem neuen hydrophoben Block (Kapitel 3). Ein erfolgversprechendes Triblockcopolymer könnte dann formal aus diesem neuen Diblockcopolymer und PI-*b*-PEO aufgebaut werden.

Den Hauptkapiteln 3 bis 5 ist zum besseren Verständnis Kapitel 2 vorangestellt, in dem einige Grundlagen zu den verwendeten Synthesetechniken und Charakterisierungsmethoden näher dargelegt werden. Zum Abschluss werden in Kapitel 6 die Ergebnisse zusammengestellt und in Kapitel 7 die experimentellen Details näher erläutert.

---

1 P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163
2 L. H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 149
3 C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, **1990**
4 B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422
5 D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431
6 P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511
7 K. G. Sharp, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1243
8 C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 35
9 H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 681
10 J. E. Mark, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 2905
11 G. L. Wilkes, B. Orler, H. Huang, *Polym. Prepr.* **1985**, *26*, 300
12 H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *178*, 302
13 K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.* **1984**, *22*, 659
14 F. Palacio, M. C. Maron, J. Garin, J. Reyes, J. Fontcuberta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 415
15 E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, J. C. Galvan, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 180
16 S. P. Nunes, J. Schultz, K.-V. Peinemann, *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 1139
17 M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7708
18 G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 283
19 B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1012
20 D. Volkmer, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 6
21 J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, T. J. Demning, *Nature* **2000**, *403*, 289
22 a) M. Templin, A. Franck, A. Du Chense, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* **1997**, *278*, 1795; b) R. Ulrich, *Dissertation*, Mainz, **2000**; c) P. F. W. Simon, R. Ulrich, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3464