

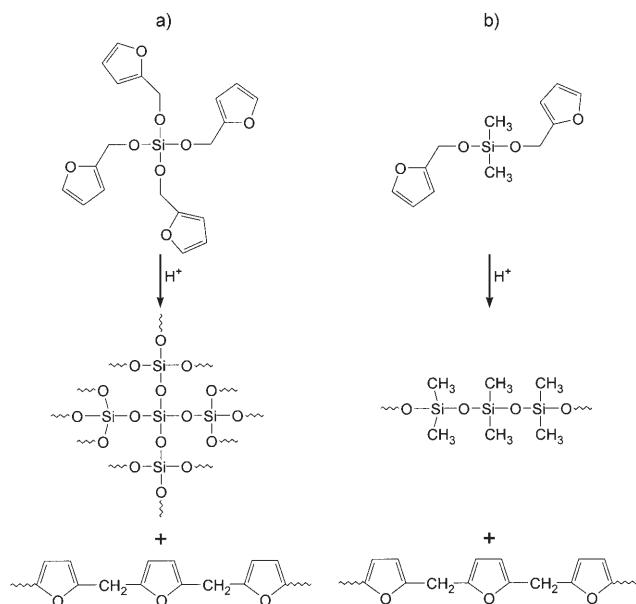
Zwillingsspolymerisation: ein Weg zur Synthese von Nanokompositen**

Silke Grund, Patrick Kempe, Gisela Baumann, Andreas Seifert und Stefan Spange*

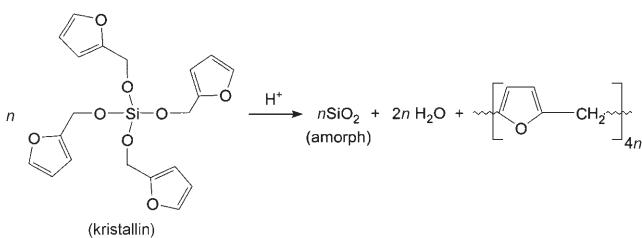
Wir stellen einen neuen Polymerisationstyp zur Synthese organisch-anorganischer Nanokomposite vor, bei dem ausgehend von einem einzigen Monomer gleichzeitig und auf derselben Zeitskala zwei unterschiedliche Polymerisationen ablaufen. Das eingesetzte Monomer wurde dabei so gewählt, dass durch einen einzigen Polymerisationsmechanismus zwei strukturell unterschiedliche Homopolymeren entstehen. Durch Festlegung der Zahl kovalent gebundener funktioneller Gruppen im Monomer können gezielt Netzwerke oder lineare Ketten hergestellt werden. Da zwei Polymerprodukte aus einem „Mutter-Monomer“ entstehen, bezeichnen wir diesen Prozess als Zwillingsspolymerisation.

Das Prinzip dieser Methode wird am Beispiel der kationischen Polymerisation von Tetrafuryloxydimethylsilan (TFOS) und Difuryloxydimethylsilan (DFOS) vorgestellt (Schema 1). Die Funktionalität zur Netzwerkbildung der Silaneinheit von TFOS beträgt vier, da alle vier Furfuryloxy-substituenten hydrolytisch abspaltbar sind. Dagegen weist DFOS nur eine Funktionalität von zwei auf, da die beiden Si-C-Bindungen unter den Reaktionsbedingungen stabil bleiben. Die Funktionalität der Furfuryleinheiten beträgt zwei, lässt sich in der Praxis jedoch schwer festlegen, da bei der kationischen Polymerisation Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen stattfinden.

Da die Bildung des SiO_2 -Netzwerks und die Polymerisation des Furfurylalkohols mechanistisch gekoppelt sind, entstehen Durchdringungsnetzwerke in Form eines Polymerblends. Diese Kopplung führt dazu, dass beide Polymerisationsprozesse zeitlich synchronisiert sind. Wie in Schema 2 gezeigt ist, beginnt die Stufenpolymerisation zunächst mit der Spaltung der Si-O-C-Bindung. Je nach Standpunkt ist Polyfurylalkohol (PFA) das Kondensationsnebenprodukt der SiO_2 -Bildung, oder SiO_2 ist das Nebenprodukt der PFA-Bildung. Beide Prozesse sind durch den kationischen Wachstumsprozess stark miteinander assoziiert, da das SiO_2 nur so



Schema 1. Die kationische Polymerisation von a) TFOS und b) DFOS liefert jeweils Polyfurylalkohol und ein SiO_2 -Netzwerk bzw. Polydimethylsiloxan.



Schema 2. Kationische Polymerisation von TFOS. Das Schema gibt nur die Bruttoumsetzung wieder und enthält keine Informationen über den Mechanismus der komplexen Einzelreaktionen. Detaillierte mechanistische Studien werden Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

schnell gebildet werden kann, wie die Furfuryleinheiten abgespalten werden. Die Energiebilanz der in Schema 2 gezeigten Polymerisation von TFOS wurde nach der Inkrementmethode berechnet [Gl. (1)–(3); D = Bindungsdissoziationsenergie].^[1] Treibende Kräfte der Reaktion sind der deutliche Unterschied zwischen den Bindungsenergien von amorphem Si-O und kristallinem Si-O und die Stärke der H-O-Bindung des bei der Kondensation der Silanolgruppen gebildeten Wassers.

$$\Delta H^\circ = 4D(\text{O-C}) + 4D(\text{Si-O}) - 2D(\text{Si-O}) - 4D(\text{H-O}) - 4D(\text{C-C}) \quad (1)$$

[*] S. Grund, P. Kempe, A. Seifert, Prof. Dr. S. Spange

Professur für Polymerchemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-5312-1239
E-Mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de

G. Baumann
Institut für Physik
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung sowie Prof. E. Klemm und M. Berger (Professur für Technische Chemie, TU Chemnitz) für die BET-Messungen und Dr. D. Jahnichen (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) für die SAXS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$$\Delta H^\circ = (4 \times 420 + 4 \times 480 - 2 \times 942 - 4 \times 480 - 4 \times 315) \quad (2)$$

[kJ mol⁻¹]

$$\Delta H^\circ = -1464 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

Die hier beschriebene Methode unterscheidet sich grundlegend von bisher bekannten Prozessen.^[2] Ein auf den ersten Blick analoges System wurde von Novak et al. beschrieben, die Tetraalkoxysilane mit radikalisch polymerisierbaren Alkoxygruppen ebenfalls zur Synthese von Nanokompositen einsetzten.^[3-6] Allerdings wurden Fluoridionen als Katalysator für den Sol-Gel-Prozess und ein Ruthenium-Katalysator für die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) der Alkoxygruppen verwendet. Es wird deutlich, dass bei diesem Polymerisationstyp die Kettenpolymerisation der organischen Gruppen und die Bildung der SiO₂-Phase nicht im gleichen Mechanismus assoziiert sind. Beide Polymerisationen erfolgen unabhängig voneinander, mit jeweils eigenem Initiator. In diesem Fall ist die Optimierung und Einstellung der Zeitskalen beider Prozesse sehr schwierig.

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen der Polymerisationen von TFOS.

Probe/Initiator	TFOS/Initiator ^[a]	Bedingungen	C-Gehalt [%] ^[b]
C1/HCl(aq)	1	60 °C, Schmelze	57
C2/HCl(aq)	10	60 °C, Schmelze	59
C3/HCl(aq)	50	60 °C, Schmelze	55
C4/HCl(aq)	100	60 °C, Schmelze	53
C5/CF ₃ COOH	10	60 °C, Schmelze	58
C6/CF ₃ COOH	50	60 °C, Schmelze	45
C7/CF ₃ COOH	10	25 °C, CH ₂ Cl ₂ ^[c]	57
C8/CF ₃ COOH	50	25 °C, CH ₂ Cl ₂ ^[c]	53

[a] Molares Verhältnis. [b] Kohlenstoffgehalt der resultierenden Komposite nach Extraktion mit Aceton und Trocknung. [c] $c = 1.534 \text{ mol L}^{-1}$.

Verschiedene kationische Initiatoren und Reaktionsbedingungen wurden in der Synthese der nanostrukturierten PFA/SiO₂-Komposite getestet. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Polymerisationen wurden entweder direkt in der Schmelze von TFOS oder verdünnt mit Dichlormethan in Lösung ausgeführt. In der Schmelze benötigen die Reaktionen je nach Art und Menge der verwendeten Säure wenige Minuten bis einige Stunden, während sie in Lösung bis zu fünf Tage dauern. Der Polymerisationsprozess ist stark exotherm, und als Produkte werden schwarze, unlösliche und sehr harte Materialien erhalten. Die schwarze Farbe ist typisch für kationisch hergestellte Polyfurfurylalkohole.^[7-9] Die Kohlenstoffgehalte der Produkte unterscheiden sich kaum von denen des eingesetzten Monomers. Die entstehenden PFA/SiO₂-Komposite sind nicht porös (BET < 1 m² g⁻¹) und völlig amorph, wie ein breites Signal bei $2\theta = 20^\circ$ im Röntgenbeugungsdiffraktogramm zeigt. Auch durch SAXS-Messungen (Kleinwinkelröntgenstreuung; kurze und lange Detektorlänge) konnten keine kristallinen Anteile nachgewiesen werden. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied zum kristallinen Monomer (siehe Hintergrundinformationen). Schmelzpunkte und

Glasübergangstemperaturen konnten durch DSC-Messungen nicht gefunden werden (siehe Hintergrundinformationen).

Die Thermogravimetrie(TG)- und Differentialthermalyse(DTA)-Kurven des PFA/SiO₂-Komposit (Hintergrundinformationen) zeigen einen merklichen Masseverlust ab 320 °C. Der T_{50} -Wert (die Temperatur, bei der die Hälfte des Kohlenstoffs verbrannte) liegt bei ca. 425 °C. Eine deutliche Zersetzung von reinem PFA beginnt bei 300 °C mit einem T_{50} -Wert von 400 °C (Hintergrundinformationen), wobei geringere Masseverluste bereits ab 100 °C beobachtet werden. Dieses Ergebnis bestätigt die höhere thermische Stabilität des PFA/SiO₂-Komposit gegenüber reinem PFA.

In elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Komposit zeigt sich eine sehr einheitliche Morphologie mit blumenkohlähnlichen fraktalen Mikrostrukturen bis in den Nanometerbereich (Abbildung 1). Wie energiedispersive Rönt-

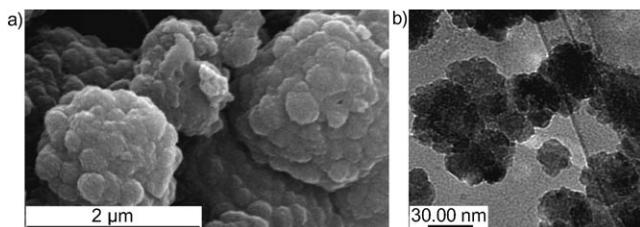


Abbildung 1. a) Rasterelektronenmikroskopie(REM)- und b) Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Bilder des PFA/SiO₂-Komposit C1.

genanalysen (EDX) des Komposit belegen, sind die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium sehr gleichmäßig verteilt (Abbildung 2).

Die vollständige Hydrolyse der Si-O-C-Bindungen von TFOS wird durch das Fehlen des Signals bei $\delta = -82 \text{ ppm}$ im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum bestätigt. Die charakteristischen Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Signale im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum belegen eindeutig die Bildung des SiO₂-Netzwerks (Abbildung 3). Das Festkörper-¹³C{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum des Komposit zeigt alle erwarteten Signale von PFA. Signale bei $\delta = 95, 130$ und 155 ppm können konjugierten Sequenzen zugeordnet werden, das breite Signal bei $\delta = 40 \text{ ppm}$ deutet dagegen auf verzweigte Strukturen des PFA-Polymers hin.^[8,10,11] Nicht mehr gefunden werden gegen Signale der Methylengruppen des Monomers TFOS, die bei 58 ppm erwartet werden (Abbildung 4).

Neben Vernetzungsreaktionen treten auch kationisch induzierte Ringöffnungsreaktionen des Furanrings auf. Das Signal bei 200 ppm kann der Carbonylgruppe der gebildeten Lävulinsäure zugeordnet werden.^[9] Untermauert wird dieses Resultat durch DRIFT-Messungen (Hintergrundinformationen).

Wie diese Ergebnisse belegen, führt die Zwillingspolymerisation von Tetrafurfuryloxsilan zu zwei sich durchdringenden Polymerketten mit unterschiedlicher Struktur. Durch Einsatz von Trifurfuryloxydimethylsilan oder Difurfuryloxydimethylfuran kann die Funktionalität der Silankomponente gezielt zu drei bzw. zwei verändert werden.

Bei der Zwillingspolymerisation von DFOS mit (CF₃SO₂)₂O als Katalysator findet eine Phasentrennung

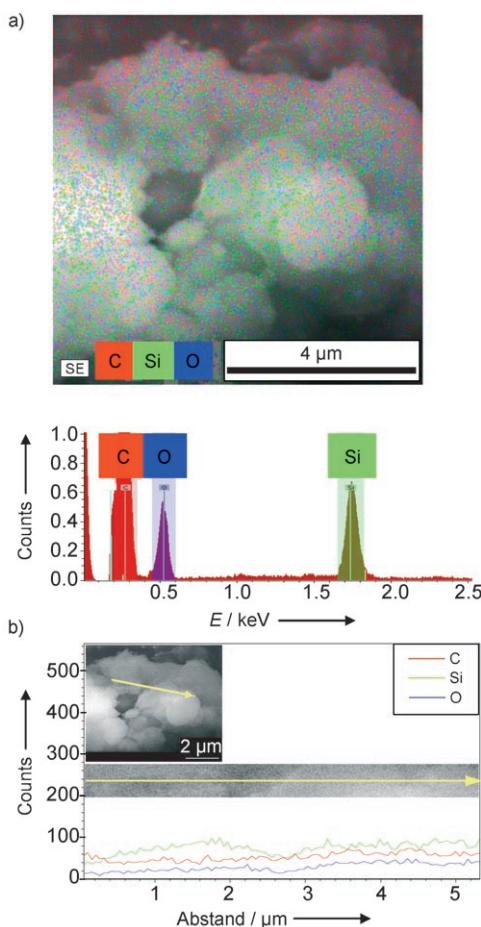


Abbildung 2. a) EDX-Spektrum des PFA/SiO₂-Komposit C1; b) EDX-Line-Scan-Analyse.

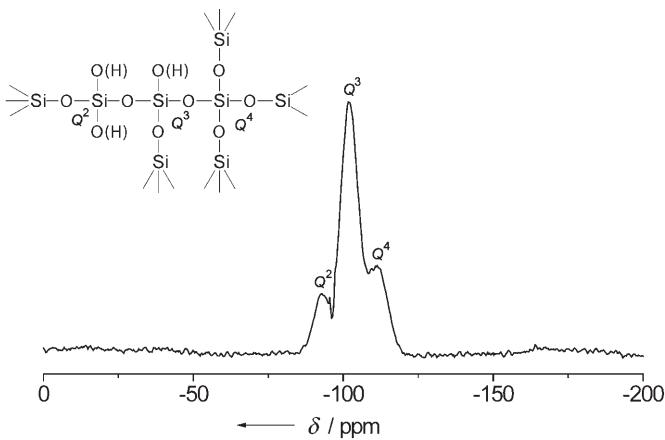


Abbildung 3. Festkörper-²⁹Si{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum des PFA/SiO₂-Komposit C2, aufgenommen mit 5 kHz Rotationsfrequenz.

während der Polymerisation statt. Es bilden sich schwarze, poröse PFA-Partikel (Abbildung 5a und Hintergrundinformationen) und farbloses, flüssiges Cyclooligodimethylsiloxan. Das Festkörper-¹³C{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum der PFA-

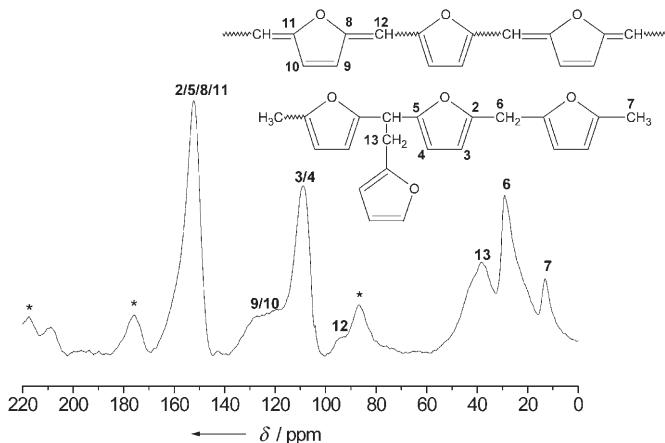


Abbildung 4. Festkörper-¹³C{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum des PFA/SiO₂-Komposit C2, aufgenommen mit 7 kHz Rotationsfrequenz. Sternchen (*) markieren Rotationsseitenbanden.

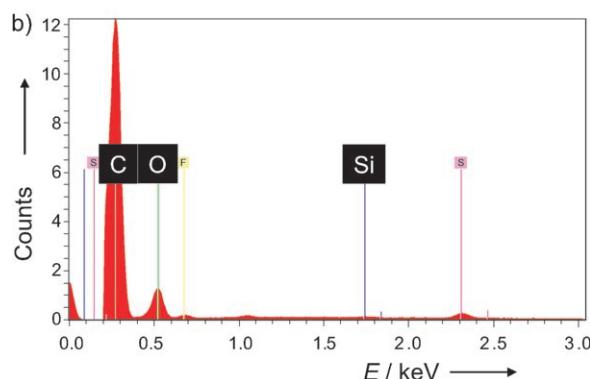
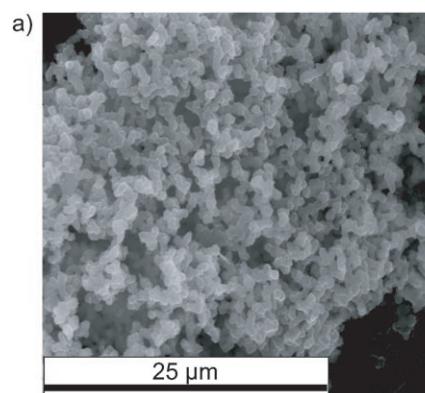


Abbildung 5. a) REM-Bild und b) EDX-Spektrum der PFA-Partikel, die durch kationische Polymerisation von DFOS (DFOS/(CF₃SO₂)₂O 10:1) in CH₂Cl₂ (*c* = 0.73 mol L⁻¹) bei 25 °C hergestellt wurden.

Komponente ist praktisch identisch mit dem des Komposit C2, das in Abbildung 4 gezeigt ist. Im REM-Bild der PFA-Komponente (Abbildung 5a) sind agglomerierte Partikel im Größenbereich von 600 nm zu erkennen. Die spezifische Oberfläche beträgt ca. 25 m² g⁻¹. Wie eine EDX-Analyse belegt, befindet sich in diesem organischen Polymer kein Silicium (Abbildung 5b). Bei der löslichen Fraktion handelt es sich um Cyclooligodimethylsiloxan, wie durch Massenspektrum-

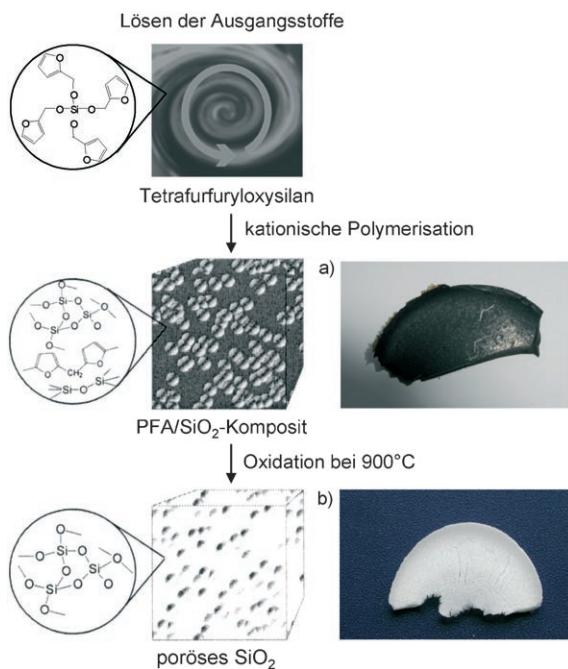


Abbildung 6. Verlauf der kationischen Polymerisation von TFOS und der nachfolgenden Oxidation des PFA/SiO₂-Nanokomposit bei 900°C: a) monolithisches Komposit C2; b) monolithisches SiO₂/C2-ox nach der Oxidation.

trometrie (Hintergrundinformationen) und ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen wurde.

Die durch Zwillingspolymerisation von TFOS synthetisierten PFA/SiO₂-Nanokomposite können durch thermische Oxidation mit Luftsauerstoff in mesoporöses SiO₂ überführt werden (Abbildung 6). Nach der Oxidation wird weißes SiO₂ erhalten, das eine einheitliche Porenstruktur (Hintergrundinformationen) und eine sehr enge Porenradienverteilung im Nanometerbereich (Hintergrundinformationen) aufweist.

Das Konzept der Zwillingspolymerisation kann durch Variation des Zentralatoms (Metalle anstelle von Silicium) und der Monomerkomponente (Schema 2) beliebig erweitert werden und bietet dadurch eine ganz neue Strategie für die Synthese poröser Metalloxide (TiO₂, B₂O₃, Mischoxide usw.). Die PFA/SiO₂-Komposite können als Vorstufen zur Herstellung von Siliciumcarbid und mikroporösen nanostrukturierten Kohlenstoffen dienen. Diese Materialien könnten beispielsweise Anwendung als Wasserstoffspeicher oder als poröse Katalysatorsysteme finden.^[12–24] Wir erwarten, dass die vorgestellte Polymerisationsmethode die Synthese einer großen Vielfalt an neuen Kompositmaterialien ermöglicht.

Experimentelles

Die IR-Messungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer Bio-Rad FTS165 durchgeführt. Flüssigkeiten wurden als dünne Filme zwischen KBr-Fenstern und feste Stoffe als KBr-Presslinge vermessen. Für die Festkörper-NMR-Experimente mit ¹³C{¹H}-CP-MAS (100.6 MHz) und ²⁹Si{¹H}-CP-MAS (79.5 MHz) (Bruker Digital Avance 400) wurden Rotoren aus ZrO₂ mit Durchmessern von 4 und 7 mm verwendet, die unter MAS-Bedingungen bei 12 bzw. 5 kHz rotiert wurden. Die Kontaktzeiten der Kreuzpolarisation von ¹H zu

¹³C und ²⁹Si betrugen 5.5 ms bzw. 3 ms, die Pulswiederholungszeiten 3 s bzw. 5 s. Zur Protonenentkopplung wurde eine TPPM-Sequenz eingesetzt. Die NMR-Spektren wurden mit Adamantan (¹³C, $\delta = 38.5$ ppm) und Kaolin (²⁹Si, $\delta = -92.5$ ppm) extern referenziert.

Folgende Messungen wurden ausgeführt: REM und EDX (Philips SEM515), TEM (Philips CM20 FEG; 200 kV), TG-Analysen (Perkin Elmer TGA 7), DSC (Mettler DSC 30), Elementaranalysen (Vario EL; Elementar Analysensysteme, Hanau), spezifische Oberfläche (Sorptomatic 1990), kleine spezifische Oberflächen (AREAMeter II; Ströhlein), XRD (Diffraktometer Seifert FPM XRD 7), SAXS (Dreilochsystem mit Detektorabstand 336–1643 mm).

Chemikalien: KOH, TEOS, Dimethoxydimethylsilan und FA sind kommerziell erhältlich. Furfurylalkohol wurde frisch destilliert, TEOS (Acros) wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Synthese von TFOS:^[25] 90 mL Tetraethoxysilan (0.4 mol) und 141 mL Furfurylalkohol (1.6 mol) wurden vermischt und mit 0.3 Gew.-% KOH versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei 80°C und 65 mbar gerührt, dann wurde der Druck innerhalb einer Stunde auf 3 mbar reduziert, und alle Nebenprodukte wurden durch Destillation abgetrennt. Das Produkt wurde bei 240°C und 0.4 mbar erhalten. Eine Umkristallisation aus Diethylether lieferte hellgelbe Kristalle ($T_{Schm.} = 58^\circ\text{C}$).

Polymerisation von TFOS in der Schmelze: 2 g (4.81 mmol) TFOS wurden geschmolzen und bei 25°C tropfenweise mit 41 µL konz. HCl versetzt. Polymerisation in Lösung: 2 g (4.81 mmol) TFOS wurden in 1.5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 35.7 µL CF₃COOH oder 41 µL konz. HCl versetzt (TFOS/Initiator 10:1). In beiden Fällen wurde die Lösung zunächst bei 25°C 2 h gerührt und dann ohne weiteres Rühren weiter polymerisiert. Nach 3 h Polymerisationszeit in der Schmelze oder nach 2 Tagen in Lösung wird ein schwarzes, sehr hartes Produkt erhalten. Die Proben wurden 24 h mit CH₂Cl₂ extrahiert und anschließend im Vakuum bei 40°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

Oxidation: Die Proben wurden an der Luft mit 2.3 K min⁻¹ auf 900°C erhitzt und bei dieser Temperatur 1 h getempert. PFA: Die PFA/SiO₂-Komposite wurden mit einer wässrigen HF-Lösung behandelt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt.

Synthese von DFOS: 37 g Dimethoxydimethylsilan (0.25 mol) und 49 g Furfurylalkohol (0.5 mol) wurden vermischt und mit 0.1 Gew.-% KOH versetzt. Die Mischung wurde 6 h bei 60°C gerührt, dann wurde der Druck während 6 h auf 100 mbar reduziert, und alle Nebenprodukte wurden durch Destillieren abgetrennt. Bei ca. 120°C und 0.3 mbar wurde eine hellgelbe Flüssigkeit in 72% Ausbeute erhalten.

Polymerisation von DFOS in Lösung: 1.1 g (4.4 mmol) DFOS wurden in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 73 µL (CF₃SO₂)₂O in 5 mL CH₂Cl₂ versetzt (DFOS/Initiator = 10:1). Die Lösung wurde 2 h gerührt und zur Polymerisation bei 25°C ohne Rühren aufbewahrt. Nach 2 Tagen war ein schwarzes Produkt entstanden, das mit CH₂Cl₂ extrahiert und im Vakuum bei 40°C getrocknet wurde.

Eingegangen am 6. Dezember 2005,
veränderte Fassung am 4. August 2006
Online veröffentlicht am 7. Dezember 2006

Stichwörter: Furfurylalkohol · Kationische Polymerisationen · Metalloxide · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Siliciumdioxid

- [1] B. Arkles, G. Larson, *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, Gelest, Morrisville, **2004**.
- [2] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83–114.
- [3] M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2756–2758.

- [4] B. M. Novak, C. Davies, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5481–5483.
- [5] M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *274*, 67–75.
- [6] B. M. Novak, M. W. Ellsworth, C. Verrier, *ACS Symp. Ser.* **1995**, *585*, 86–96.
- [7] A. H. Fawcett, W. Dadamba, *Macromol. Chem. Phys.* **1982**, *183*, 2799–2809.
- [8] M. Choura, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3839–3850.
- [9] A. Gandini, N. M. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1203–1379.
- [10] P. S. Chen, C.-H. Chon, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 251–255.
- [11] T. Itoh, I. Katoh, T. Satoh, S. Ivatsuki, *J. Polym. Sci.* **1995**, *33*, 1537–1543.
- [12] H. Müller, C. Jäger, P. Rehak, N. Meyer, J. Hartmann, S. Spange, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1671–1675.
- [13] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3397–3401.
- [14] T. Kyotani, *Carbon* **2000**, *38*, 269–286.
- [15] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19–21.
- [16] A. T. G. Zarbin, B. Berthold, M. A. Olivetra, *Carbon* **2002**, *40*, 2413–2422.
- [17] Y. Mastai, S. Polarz, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 197–202.
- [18] Z.-M. Wang, *AIST Today* **2003**, *3*, 31–32.
- [19] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaia, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1843–1846.
- [20] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 177–190.
- [21] A. B. Fuertes, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 449–455.
- [22] J. Pang, Q. Hu, Z. Wu, J. E. Hampsey, J. He, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 73–78.
- [23] J. Pang, J. E. Hampsey, Q. Hu, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4887–4889.
- [24] A.-H. Lu, F. Schüth, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 353–364.
- [25] N. Mukhamadaliev, E. G. Abduganiev, G. D. Varlamov, W. Kondakov, Y. M. Mamatov, USSR Patent No. SU 627134, **1978**.