

Supramolekulare Kontrolle der mechanischen Eigenschaften feuerabschirmender biomimetischer Perlmutteranaloge**

Andreas Walther,* Ingela Bjurhager, Jani-Markus Malho, Janne Ruokolainen, Lars Berglund und Olli Ikkala*

Biologische Materialien faszinieren uns mit ihrer Fähigkeit, extremen mechanischen Kräften unter komplexen Bedingungen standzuhalten. Ihre ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften haben ihren Ursprung in einer hierarchischen Struktur, die dank intensiver Forschungen in der Strukturbiologie und Biomechanik zunehmend gut verstanden wird. Vielen dieser Materialien gemeinsam ist ihr Aufbau aus „harten“ und „weichen“ Bausteinen.^[1–3] Die harte Komponente dient als tragender und verstärkender Teil, während in die weichen Segmente Energie abgeführt werden kann. Dementsprechend zeichnen sich viele dieser Materialien durch eine gute Bruchzähigkeit einhergehend mit außerordentlicher Festigkeit und Steifigkeit aus.

Im Fall von Perlmutter führt die mehrschichtige Anordnung von plättchenförmigen CaCO_3 -Kristallen (den „Backsteinen“) und Proteinen (dem „Mörtel“) in Form einer „Backsteinmauer“-Struktur zu einer synergistischen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^[5] Der Elastizitätsmodul und die Bruchspannung erreichen 40 bis 70 GPa bzw. 80 bis 135 MPa.^[6–8] Perlmutter ist erstaunlich zäh unter feuchten Bedingungen. Dynamische Prozesse, wie „opferbare“ nicht-kovalente Bindungen („sacrificial bonds“), und versteckte Längenskalen, die z.B. über die Entfaltung von Makromolekülkonformationen oder Proteinstrukturen zugänglich sind, tragen erheblich zur Erhöhung der Zähigkeit oder der Fähigkeit eines Materials zur Selbstheilung bei. In diesem Zusammenhang wurde kürzlich berichtet, wie die Infiltration von Metallionen die Zähigkeit von Spinnenseide drastisch steigern oder die Steifigkeit und Zugfestigkeit von LbL-Materialien (d.h. durch schichtweisen Aufbau (layer by layer) erzeugte Materialien) begünstigen kann.^[9,10] Des Weiteren zeigten Fratzl und Mitarbeiter in Modellrechnungen, wie zufällig verteilte multivalente Bindungsstellen in Schichtmaterialien zu dynamischen Bindungen führen und dadurch

höhere Scherdeformation und größere Verformungen, ähnlich wie in natürlichen Materialien, erlauben können.^[12] Somit erscheinen ionische Bindungen als ein vielversprechendes Werkzeug für ein gezieltes Einstellen der mechanischen Eigenschaften biologischer oder biomimetischer Systeme, und sie bieten Zugang zu wichtigen Merkmalen wie dynamischen Bindungen und versteckten Längenskalen.

Bedenkt man insbesondere das geringe spezifische Gewicht mechanisch robuster Biomaterialien, wäre eine weite Verbreitung biomimetischer Materialien für Konstruktions- und Beschichtungsanwendungen erstrebenswert. Allerdings ist die Umsetzung dieses Vorhabens eine große wissenschaftliche Herausforderung. Verschiedene Anstrengungen wurden unternommen, um die schichtartige Hart/Weich-Verbundstruktur des Perlmutter mit synthetischen Ansätzen nachzuahmen. So wurden Perlmutteranaloge über sequenzielle Abscheidungsverfahren wie LbL-Beschichtung^[9,13–16] und andere Mehrlagenabscheidungstechniken^[17] hergestellt, ebenso durch Eisstrukturierung und Sintern von Keramikpartikeln,^[18,19] durch unkontrolliertes Filmgießen von Polymer/Schichtsilicat-Mischungen^[20–22] sowie über Prozesse an Grenzflächen.^[23–25] Leider beschränken sich diese Arbeiten in ihrem Umfang oft auf die strukturelle Charakterisierung der Materialien auf der mikroskopischen Längenskala. Oft ist es sogar eine Herausforderung, überhaupt Proben zu erzeugen, die ausreichend groß für eine mechanische Charakterisierung jenseits der Nanointendation sind. So war es jedoch möglich, z.B. mit LbL-Beschichtung,^[26] d.h. der sequenziellen Abscheidung von entgegengesetzt geladenen Polymeren und Schichtsilicaten, Materialien herzustellen, die die Steifigkeit und maximale Zugfestigkeit natürlichen Perlmutter übertreffen.^[13–16] Dies zeigt deutlich, wie wertvoll solche biomimetische Verbundwerkstoffe sein können. Deutliche Fortschritte hinsichtlich Zähigkeit konnten für ein Hybridmaterial erreicht werden, das durch wiederholten Transfer von Al_2O_3 -Monoschichten und Spin-Coating hergestellt wurde.^[17]

Trotz der teilweise vielversprechenden Eigenschaften biomimetischer Materialien verbleiben jedoch große Herausforderungen, da die Synthesetechniken aufgrund ihrer repetitiven und sequenziellen Methodik sehr mühsam und zeitaufwändig sind. Sie sind außerdem limitiert auf Probenkörper mit wenigen μm Dicke und begrenzten lateralen Abmessungen der Probenkörper. Daraus wird deutlich, dass die Kombination aus überaus anspruchsvoller Probenherstellung und sehr vielversprechenden Materialcharakteristika nach neuen Synthesemethoden verlangt. Im besten Fall sollten solche Methoden auf größere Produktionsmaßstäbe übertragbar sein und eine kontinuierliche Fertigung erlauben.

[*] Dr. A. Walther, J.-M. Malho, Prof. J. Ruokolainen, Prof. O. Ikkala
Molecular Materials, Department of Applied Physics
Aalto University
00076 Aalto/Helsinki (Finnland)
E-Mail: andreas.walther@tkk.fi
olli.ikkala@tkk.fi

I. Bjurhager, Prof. L. Berglund
Division of Biocomposites
Royal Institute of Technology, Stockholm (Schweden)

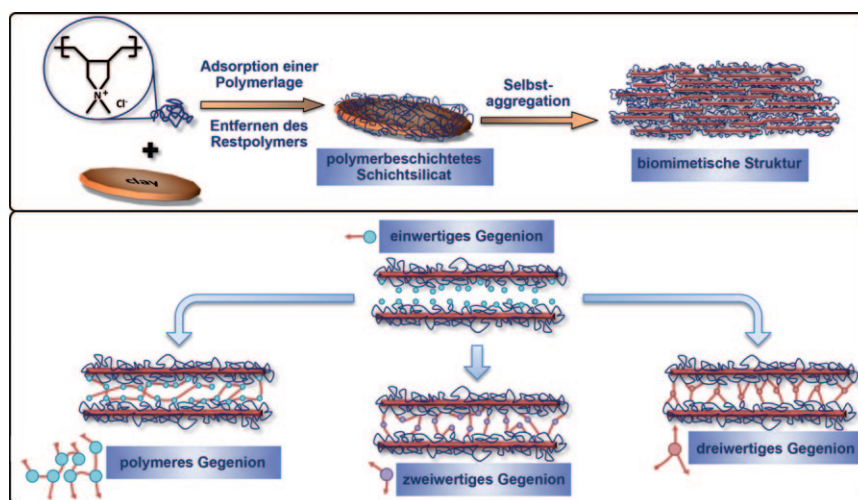
[**] Wir danken der Finnish Academy, der Wallenberg-Stiftung, dem Nordic Hysitron Lab und Dr. V. Asseyev für die Unterstützung unserer Arbeiten.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001577> zu finden.

Kürzlich haben wir eine der Papierherstellung ähnliche Methode für die einfache und schnelle Herstellung von Perlmutter-analogen submillimeterdicken Folien, Laminaten und Beschichtungen vorgeschlagen. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Proben mit potenziell unendlichen lateralen Ausdehnungen und hervorragenden mechanischen Eigenschaften.^[27] Entscheidend dabei ist, dass bei dieser Technik die Erzeugung von Kompositmaterialien mit alternierenden harten und weichen Schichten nicht auf die sequenzielle Ablagerung von Materialien begrenzt ist. Vielmehr können wir vorgefertigte Kern-Schale-Bausteine mit intrinsischem Hart/Weich-Charakter in großem Maßstab in Wasser herstellen, unter der Verwendung von Konzepten aus der Kolloidwissenschaft. Die Generierung dieser „Ziegel“ beruht auf der Beschichtung der dispergierten harten Schichtsilicatplättchen (Montmorillonit, MTM, Na-Cloisite, Dicke ca. 1 nm, Durchmesser ca. 50–1000 nm) durch Polymere, die spezifisch an die Oberfläche binden und eine weiche Oberflächenschicht bilden. Die so hergestellten, vollständig exfoliierten Bausteine werden anschließend in einem zur Papierherstellung verwandten Prozess auf einer zweiten Längenskala mittels Selbstaggregation angeordnet (Schema 1 oben). Die Papierherstellung selbst ist ein gut verstandenes, robustes und skalierbares Verfahren, bei dem Zellstoff unter Zusatz verschiedener Additive auf eine Filtrationsmatte gesaugt wird. Nach Erhitzen und Pressen wird das Papier schließlich auf gigantischen Rollen gesammelt. Das Übertragen eines solchen Konzepts auf biomimetische Materialien würde einen großen Technologiefortschritt bedeuten. Die hier beschriebene Technik bietet den wohl derzeit schnellsten und einfachsten Zugang zu biomimetischen Filmen mit hervorragenden Materialeigenschaften. Sie ist außerdem umweltfreundlich und wirtschaftlich und kann auch auf größere Produktionsmaßstäbe übertragen werden.

Die mechanischen Eigenschaften solcher biomimetischer Strukturen hängen entscheidend von der Konnektivität in der Polymerphase ab, wie wir es für die kovalente Vernetzung von Polyvinylalkohol (PVA) beobachtet hatten.^[27] Hier zeigen wir nun, wie ionische supramolekulare Bindungen anstelle kovalenter Bindungen genutzt werden können und zu einer deutlichen Verstärkung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Supramolekulare und dynamische Bindungen sind ein wesentliches Kennzeichen biologischer Materialien, und im Hinblick auf zukünftige biomimetische Werkstoffe ist es notwendig, unser Verständnis im Umgang mit solchen Bindungen zu erweitern. Bei unseren Bausteinen handelt es sich um genau definierte Polykation-beschichtete Schichtsilicatplättchen, deren nahezu konstante Größenverteilung vor und nach der Beschichtung durch dynamische Lichtstreuung nachgewiesen wurde (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Als kationischen Polyelektrolyt (PE) haben wir



Schema 1. Oben: Hierarchische Selbstaggregation von plättchenförmigen Kolloiden und Polymeren zu Perlmutter-artigen Strukturen über intermediäre Kern-Schale-Bausteine bestehend aus harten Schichtsilicaten mit weicher Polymerbeschichtung. Unten: Supramolekulare Manipulation der Wechselwirkungen zwischen benachbarten polymerbeschichteten Plättchen, gezeigt anhand einer Zwischenlage. Höher geladene Gegenionen liegen in geringerer Zahl vor, haben dafür aber höhere Konnektivitäten. Ein polymeres Gegenion ist links gezeigt.

PDADMAC (Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)) gewählt, und zwar aus zwei Gründen: Zum einen ist PDADMAC leicht verfügbar, und zum anderen haben wir damit die Möglichkeit, unsere durch Selbstaggregation erhaltenen Verbundmaterialien mit den früheren Perlmutteranaloge zu vergleichen, die ihrerseits über sequenzielle LbL-Beschichtung erhalten wurden.^[9,16]

Die Polyelektrolytforschung lehrt uns, wie Gegenionen verschiedener Wertigkeit, Architektur und Größe verwendet werden können, um die molekularen Strukturen und Wechselwirkungen zwischen geladenen Makromolekülen zu manipulieren.^[28–32] Schema 1 (unten) skizziert die Art der Wechselwirkungen verschiedener Gegenionen mit unterschiedlichen Architekturen und Wertigkeiten innerhalb eines MTM-Stapels und veranschaulicht ihre Auswirkungen auf die Verstärkung des Bindungsgerüsts. Im Vergleich mit anderen LbL-basierten Materialien ist zu beachten, dass unsere Perlmuttermimetika eine größere Zahl an ionischen Gruppen besitzen (Abbildung S4). Die Modulation der supramolekularen Wechselwirkungen sollte einen beträchtlichen Einfluss haben und eine potenziell „schlüpfrige“ Grenzschicht zwischen den MTM-Stapeln verfestigen. Prinzipiell kann der innere Zusammenhalt in einem Polyelektrolyten durch Erhöhen der Ladung der Gegenionen vervielfacht werden.

Abbildung 1 zeigt einen Überblick über verschiedene Perlmutter-analoge Papiere. Die Gesamtdicke der Filme kann leicht eingestellt werden, und die geordnete Struktur ist über die gesamte Dicke des Films gut ausgebildet. Die Fotos auf der rechten Seite von Abbildung 1 belegen die hohe optische Qualität (Lichtdurchlässigkeit) und Biegsamkeit der Komposite. Die Strukturen enthalten, ähnlich dem Perlmutter, einen Hauptanteil an anorganischer Komponente von ca. 70 Gew.-%. Man beachte, dass in einem normalen LbL-Prozess Wochen bis Monate benötigt würden, um biomimetische Filme vergleichbarer Dicke mit vergleichbarem MTM-Anteil

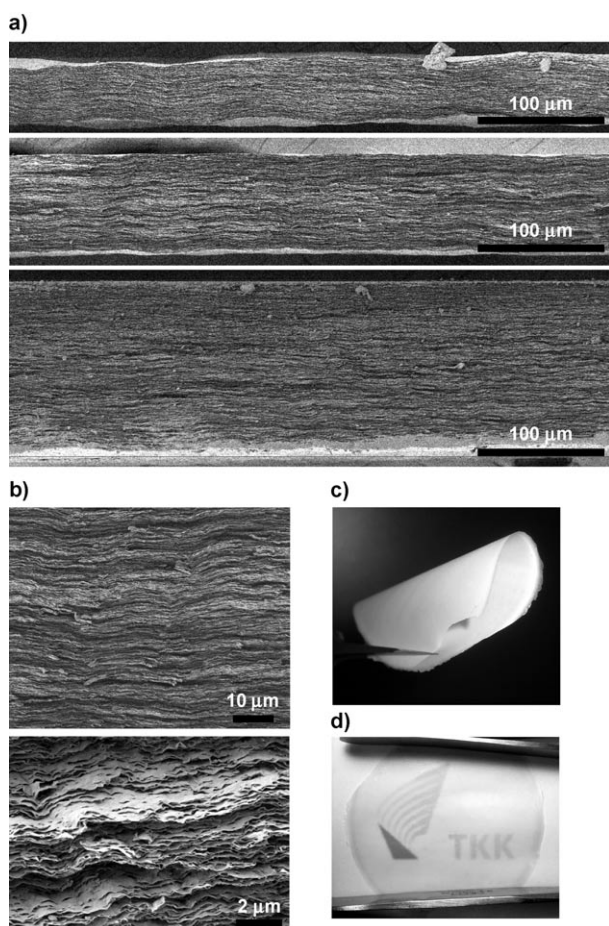


Abbildung 1. a, b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, die die Möglichkeit zur gezielten Einstellung der Filmdicke sowie die ausgeprägte schichtartige Kompositstruktur der Perlmuttermimetika belegen. c, d) Diese Fotos verdeutlichen die hohe Biegsamkeit (c) und gute optische Transparenz (d) eines 0,03 mm dicken Films.

herzustellen. Wir benötigen nur einen Bruchteil dieser Zeit. Das Stoffmengenverhältnis von Chlor zu Stickstoff (ermittelt durch Elementaranalyse) weist darauf hin, dass 20 bis 25 % der ionischen Gruppen des PDADMAC-Polymers nicht an die Oberfläche der Silicatplättchen binden. Diese ungebundenen Gruppen stehen zur Verfügung, um die supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den MTM-Stapeln zu manipulieren. Die detaillierte Elementkartierung eines Filmquerschnitts (durch energiedispersive Röntgenanalyse, EDX) belegt eine homogene Verteilung der Komponenten (Abbildung 2a–c). C und N sowie Si und O entsprechen jeweils den Positionen von PDADMAC bzw. den Schichtsilicatplättchen. Die Elementkarte für Cl belegt eine gleichmäßige Verteilung der Gegenionen in der Polymerphase. Das integrierte EDX-Spektrum (Abbildung 2d) zeigt des Weiteren keine Anzeichen für Natrium (ursprüngliches Gegenion der Schichtsilicate), was als Nachweis für eine feste Verankerung der ionischen Gruppen des PDADMAC-Polymers an der MTM-Oberfläche zu verstehen ist.

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abbildung 2e) belegt den Aufbau aus regelmäßig alternierenden Lagen von harten (Schichtsilicat) und weichen

Schichten (Polymer), was zusätzlich durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung bestätigt wird (SAXS, Abbildung S2). In der Tat führen die wohldefinierten hart/weich strukturierten kolloidalen Plättchen zum Aufbau einer sehr homogenen mikroskopischen Struktur. Zum Vergleich würde ein simples Filmgießen von Mischungen aus Polymer und Schichtsilicat ohne deren Vorbeschichtung leicht zu einer ungleichen Verteilung der Komponenten führen. Die Struktur der Kompositmaterialien erinnert somit stark an Perlmutter, jedoch mit einer geringeren Dicke der anorganischen Plättchen.

Die positiv geladenen PDADMAC-Einheiten, die noch mit Cl^- -Gegenionen versehen sind, können nun für die Manipulation der supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerschichten herangezogen werden. Um die Materialien zu verstärken, indem man den Zusammenhalt zwischen den Schichten erhöht, bot es sich an, die einwertigen Cl^- -Ionen durch zwei- (SO_4^{2-}) oder dreiwertige Ionen (PO_4^{3-}) zu ersetzen oder ein Durchdringungsnetzwerk der Gegenionen aufzubauen. Ein solches Netzwerk kann unter Verwendung eines polymerisierbaren Gegenions wie Styrolsulfonat, das ähnlich wie Styrol thermisch polymerisiert werden kann (bezeichnet als StSO_3^-), erstellt werden.^[33] Der Gegenionenaustausch erfolgt durch Infiltration der Perlmutteranaloge und kann über die Elementzusammensetzung (EA) sowie mithilfe einer Elementkartierung (EDX) verfolgt werden. Nach der Infiltration ist laut EDX kein Cl^- mehr vorhanden, stattdessen können nun der Schwefel oder Phosphor der neuen Gegenionen detektiert werden (Abbildung 3d–f). Die Elementkartierung der infiltrierten Gegenionen zeigt, unabhängig vom verwendeten Gegenion, eine gleichmäßige Verteilung entlang des ganzen Querschnitts (siehe Abbildung S5 für weitere EDX-Kartierungen). Darüber hinaus zeigen die EDX-Spektren keine Hinweise auf zusätzliche Kationen (Na, Cu), die aus den für den Austausch verwendeten Salzlösungen stammen könnten. Daraus lässt sich auf das Vorliegen von gut definierten Schichtkompositen schließen, die frei von unerwünschten Verunreinigungen durch Elektrolyte sind. Vergleicht man die molaren Anteile (EA) der Gegenionen vor und nach der Infiltration, so deuten die Werte ebenfalls auf einen nahezu quantitativen Austausch hin. Die Stoffmengenverhältnisse zwischen Cl^- im Ausgangsmaterial und StSO_3^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} betragen 0,94, 0,54 bzw. 0,40 und liegen somit sehr nahe an den idealen Werten von 1, 0,5 bzw. 0,33. Der Austausch des Gegenions hat nur einen geringen Einfluss auf den Korrelationsabstand der Schichtsilicatplättchen, wie durch SAXS gezeigt werden kann (Tabelle 1). Einzig die Einbeziehung des größeren organischen Gegenions StSO_3^- führt zu einer leichten Vergrößerung der Zwischenschicht. Die Austauschreaktionen gehen auch mit einer leichten Veränderung des thermischen Abbaubehaltens einher (Abbildung 3a). Den stärksten Effekt beobachtet man mit StSO_3^- , das im beobachteten Temperaturfenster einen leicht verstärkten Abbau bewirkt.

Wir führten Zugversuche durch, um den Einfluss der supramolekularen Bindungsmotive auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Materialeigenschaften wie der Elastizitätsmodul, die maximale Zugfestigkeit und Zugdehnung und der Korrelationsabstand der Schichtsilicatplättchen sind in Tabelle 1 und Abbildung 3c zusammengefasst. Die

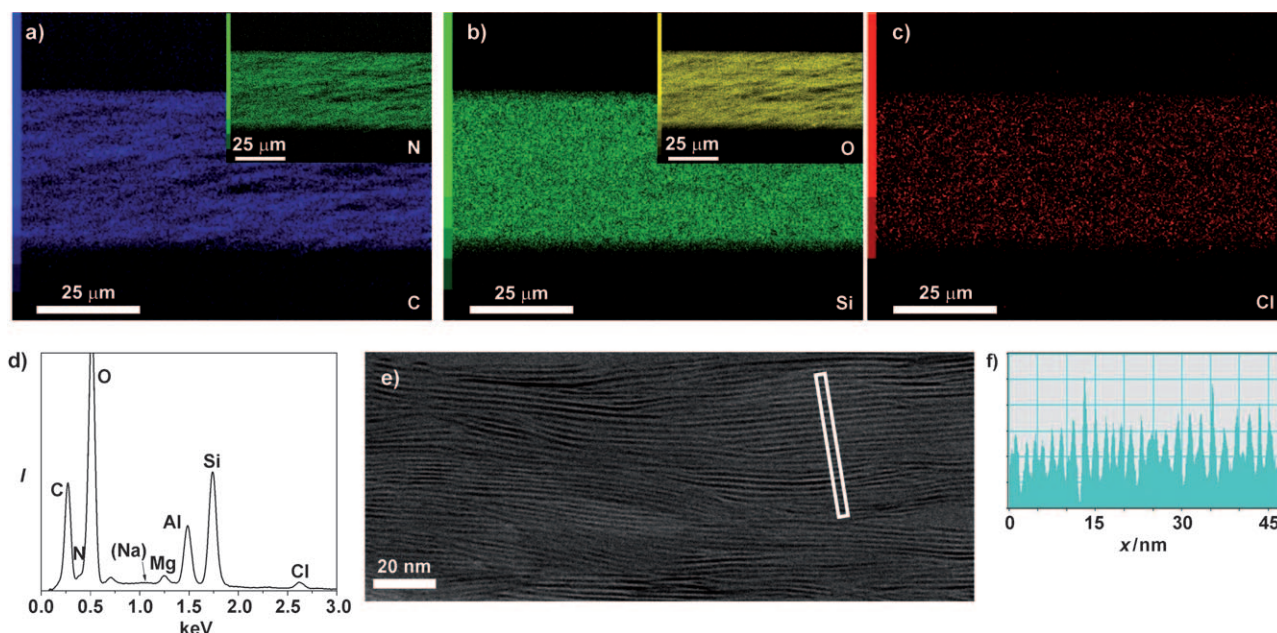


Abbildung 2. Oben: Durch EDX ermittelte Elementkarten: a) C und N (Einschub) in PDADMAC, b) Si und O (Einschub) in MTM, c) Cl-Gegenionen. Einige dunkle Flecken sind durch den unebenen Querschnitt des Materials und die Orientierung zum EDX-Detektor bedingt (Schattenwurf). Bei niedrigerer Energie der Röntgenstrahlen ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, wie ein Vergleich der Si- und O-Verteilungen zeigt. d) EDX-Spektrum zusammen mit den entsprechenden Elementen. e) Hochauflösende TEM-Aufnahme, die einen homogenen Schichtabstand der alternierenden harten und weichen Lagen belegt, was durch die Graustufenanalyse (rechts) untermauert werden kann.

Tabelle 1: Übersicht über die Materialeigenschaften von PDADMAC-MTM-Perlmutteranaloge, bestimmt durch Zugversuche und SAXS-Messungen.^[a]

Gegenion	Young-Modul E [GPa]	Bruchspannung σ_{UTS} [MPa]	Bruchdehnung [%]	Abstand MTM [nm] ^[b]
Cl^-	12.9 ± 2.8	106 ± 13.7	2.1 ± 0.5	1.86
SO_4^{2-}	24.2 ± 2.7	110 ± 8.7	0.7 ± 0.1	1.85
PO_4^{3-}	32.9 ± 2.2	151 ± 17	0.8 ± 0.1	1.90
$(\text{StSO}_3^-)_x$ (X-Link)	29.3 ± 2.4	119 ± 8.7	0.6 ± 0.1	2.33
reines PDADMAC ^[c]	0.16 ± 0.03	12 ± 4	48 ± 9	–

[a] Jeweils Mittelwert von 5–7 Proben. [b] Ermittelt durch SAXS (Abbildung S2). Die basalen Abstände von MTM betragen 0.97 nm und 1.21 nm im trockenen bzw. feuchten Zustand. [c] Daten für einen gegossenen Polymerfilm.^[16]

maximale Bruchspannung und die Steifigkeit zeigen exzellente Werte. Während die Young-Module den halben Wert von Perlmutter erreichen, überschreiten die maximalen Zugfestigkeiten der Analoga teilweise die Werte von natürlichem Perlmutter.

In ihrem Eigenschaftsverhalten übertreffen unsere Komposite einige der besten Hochleistungspolymere wie Polyimide oder Polyparaphenylene sowie bei weitem die klassischen Schichtsilicat-Polymer-Komposite. Ein Vergleich der spezifischen Materialeigenschaften nach Ashby und Wegst^[4] offenbart, dass unsere biomimetischen Perlmutteranaloge in der Nähe der Hochleistungsbiomaterialien liegen und darüber hinaus mit Metallen, porösen Keramiken und unidirektional

verstärkten Polymerverbundwerkstoffen konkurrieren können (Abbildung 3b < xfigr3.^[3–5,11] All diese Materialien erfordern jedoch anspruchsvolle und energieintensive Verarbeitungswege.

Mit Blick auf den detaillierten Einfluss der supramolekularen Bindungsmotive auf die Materialeigenschaften können wir sehen, dass die nichtmodifizierten PDADMAC(Cl)-MTM-Perlmutteranaloge einen Elastizitätsmodul von ca. 13 GPa und eine Zugfestigkeit von 106 MPa aufweisen. Diese Werte liegen schon zwei Größenordnungen jenseits derer des reinen Polymers. Der Young-Modul ist fast 20 % höher als für vergleichbare Materialien, die mittels LbL-Beschichtung hergestellt wurden ($E = 11$ GPa, $\sigma_{\text{UTS}} = 100$ MPa).^[9] Unsere biomimetischen Komposite zeigen eine höhere Steifigkeit als Al_2O_3 -Chitosan-Mehrschichtsysteme, deren Duktilität sie aber nicht erreichen.^[17]

Eine weitere Erhöhung der Bruchfestigkeit wird dadurch verhindert, dass es in größeren Materialkörpern relativ leicht zu Sprödbbruch kommt. Unsere typischen Probenkörper sind ca. 50-mal dicker und auch etwas länger als die extrem größenbeschränkten Probenkörper LbL-basierter Perlmuttermimetika.^[13–16] Aus diesem Grund betrachten wir unsere Zugversuchsdaten als relevanter im Hinblick auf die Werte in echten Festkörpermateriale, da unsere dickeren Proben schlichtweg eine höhere Wahrscheinlichkeit für vorhandene Einrisse haben. Dies ist typisch mit ansteigender Probengröße. Wir schlagen vor, dass die bessere Steifigkeit dadurch zustande kommt, dass die selbstaggregierten beschichteten Schichtsilicatplättchen stärker in sich verschlossen sind, sodass ein Herausziehen der Plättchen wirksamer verhindert wird als bei den nahezu perfekten Schichten der LbL-Komposite. Dies und weitere Unterschiede zwischen LbL-Mate-

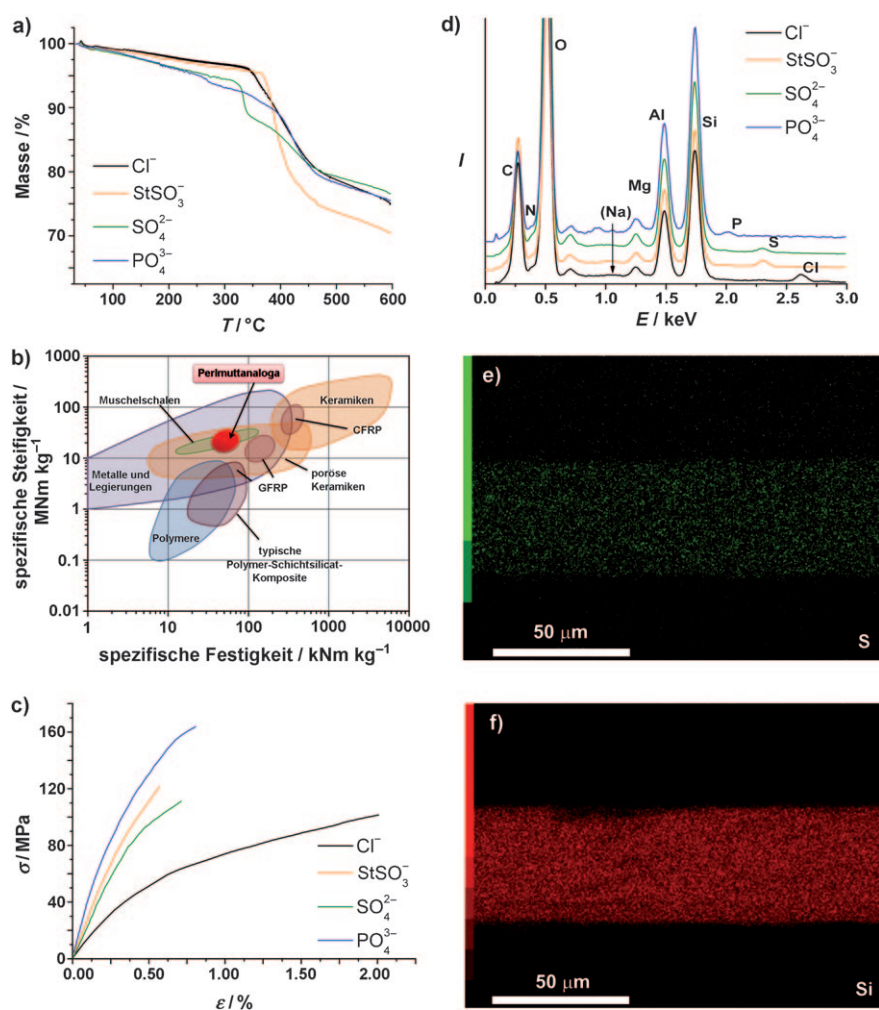


Abbildung 3. a) TGA-Analyse der Komposite vor und nach Gegenionenaustausch. b) Spezifisches Materialdiagramm nach Ashby und Wegst^[4] für verschiedene Werkstoffklassen unter Berücksichtigung ihrer Dichte. Die Daten für typische Polymer-Schichtsilicat-Komposite^[33] wurden einem Übersichtsartikel^[11] entnommen. c) Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente (σ gegen ϵ). d) EDX-Spektren der biomimetischen Komposite vor und nach der Infiltration mit Gegenionen. e, f) Elementkartierungen für Schwefel (e) und Silicium (f) zeigen die homogene Infiltration mit SO_4^{2-} . Weitere Elementkartierungen für die anderen Gegenionen befinden sich in Abbildung S5.

rialien und unseren Perlmutter-analogen Filmen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Der Einfluss der Wertigkeit und Konnektivität der Gegenionen auf die mechanischen Eigenschaften ist bemerkenswert. Beim Übergang vom einwertigen Cl^- zu SO_4^{2-} und PO_4^{3-} wird eine Verdoppelung des Elastizitätsmoduls auf 24 GPa bzw. eine Verdreifachung auf 33 GPa beobachtet (Tabelle 1). Auch die Bruchspannung steigt im Fall von PO_4^{3-} auf 151 MPa. Diese maximale Zugfestigkeit übertrifft die der natürlichen Perlmuttervarianten signifikant. Offensichtlich führt die zunehmende Ladung der Gegenionen zu einer stärkeren physikalischen Vernetzung innerhalb der PE-Schichten. Insbesondere wird die Haftung zwischen den Polylaktion-beschichteten Plättchen verstärkt, da sich die meisten der unkoordinierten ionischen PDADMAC-Gruppen an der Peripherie der Kern-Schale-Bausteine befinden.

Auch durch Polymerisation der StSO_3^- -Gegenionen wird eine Verstärkung der mechanischen Eigenschaften erreicht. Die Vernetzung der einwertigen Ionen führt zu einem höheren Young-Modul von 29 GPa und zu einer moderaten Verstärkung der Bruchspannung auf 119 MPa. Somit ist der Aufbau eines Durchdringungsnetzwerks von Gegenionen ein weiteres effizientes Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ein wesentlicher Vorteil der Vernetzung der Gegenionen liegt auf der Hand: die einfache Postmodifikation bestehender Materialien.

Wir halten fest, dass die mechanische Leistung unserer PE-basierten Perlmuttermimetika durch Manipulation von ionischen supramolekularen Bindungen in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Sowohl die Struktur und Konnektivität der Ionen als auch ihre Ladung bieten Möglichkeiten zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften. Vergleicht man dies mit den Anstrengungen, die aufgebracht werden müssten, um eine Polymerstruktur entsprechend zu verändern, erscheint dieser Ansatz als einfach und logisch. Unsere Studie zeigt ferner ein wichtiges Konstruktionsprinzip für zukünftige Perlmuttermimetika auf: die kontrollierte Selbstaggregation von Kern-Schale-Bausteinen mit intrinsischem Hart/weich-Charakter. Wenn man überdies bedenkt, dass die mechanischen Eigenschaften über thermische Polymerisation oder möglicherweise über photoinduzierte Ladungsveränderung gesteuert werden können,^[34–36] so sollten mittels Photo-

masken auch Filme mit strukturierten mechanischen Eigenschaften herstellbar sein.

Aufgrund der Anwesenheit von Stickstoff, Phosphor und Chlor sowie eines hohen Anteils an Tonmineralen erwarteten wir für die PDADMAC-MTM-Komposite ein noch besseres Brandverhalten als beim bisher untersuchten PVA-MTM-System.^[27] Wenn die PDADMAC-MTM-Komposite der Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt werden (ca. 2000 °C), entsteht für einen kurzen Moment eine Flamme, da der geringe Anteil an Polymer verbrennt. Wird der Gasbrenner entfernt, sind die Materialien instantan selbstlöschend. Qualitativ entwickeln die PDADMAC-MTM-Komposite weniger Flammen als die PVA-MTM-Materialien. Die Entflammbarkeit sinkt in dieser Reihenfolge der Gegenionen: $\text{SO}_4^{2-} \approx \text{StSO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ (Videofilm 1 in den Hintergrundinformationen). Dieses Verhalten kann der typischen feuerhemmenden Wirkung der beteiligten Elemente zugeschrieben

werden. Wir sind überzeugt, dass die Entflammbarkeit in der Zukunft noch deutlich weiter verringert werden kann, indem noch besser maßgeschneiderte Polymere, z. B. Polyphosphazene, verwendet werden. Nachdem das interkalierte Polymer entfernt ist, behalten diese Komposite, auch bei fortwährender Flammenexposition, nahezu vollständig ihre Form.

Des Weiteren zeigen unsere Materialien ausgezeichnete Flamm- und Hitzeschildeigenschaften, sobald die organische Komponente entfernt ist. In Abbildung 4 und im Videofilm 2

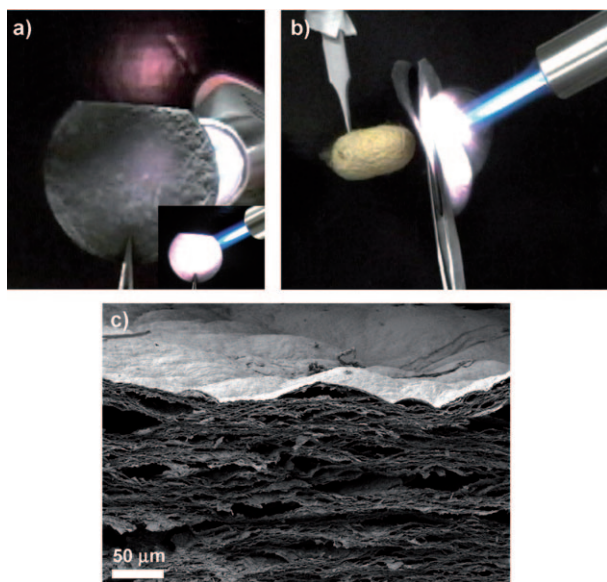


Abbildung 4. Flamm- und Hitzeschildeigenschaften der biomimetischen Kompositmaterialien: a) Fotografie eines ursprünglich 0,08 mm dicken Films (Polymer ist schon entfernt), der von der Rückseite einem Gasbrenner ausgesetzt ist (ca. 2000 °C). Ein hellroter Fleck ist als Spiegelbild im Hintergrund sichtbar, wohingegen die der Kamera zugewandte Seite nur eine leichte Rötung zeigt. b) Ein Hitzeschild zum Schutz eines Seidenraupenkokons (ca. 8 mm hinter dem Hitzeschild, Videofilm in den Hintergrundinformationen). c) SEM-Aufnahme eines Perlmutteranaloges nach einem Feuer-test; zu erkennen ist die Entstehung einer porösen Struktur im Inneren und einer kondensierten, gepanzerten Epidermis.

(Hintergrundinformationen) ist deutlich zu erkennen, wie die direkte Einwirkung der Gasbrennerflamme eine leuchtend rote Oberfläche auf der exponierten Vorderseite des Probenkörpers erzeugt, während auf der Rückseite eine viel geringere Helligkeit auszumachen ist, was auf eine deutliche Hitze- und Flammenisolation schließen lässt. Diese Hitzeschildeigenschaft kann auf die schichtartige mikro-/nanoporöse anorganische Schaumstruktur im Inneren und die deutlich kondensierte, gepanzerte Epidermis auf der Außenseite zurückgeführt werden (Abbildung 4c). Die Bildung der porösen Struktur geht einher mit einer deutlichen und erwünschten Verdickung (ca. 5-fach) des Materials während der Verbrennung des interkalierten Polymers. Ein solches Verhalten ist insbesondere deshalb attraktiv, weil es die Verteilung der thermischen Energie verbessert. Ein Seidenraupenkokon, der hinter einem solchen Hitzeschild (von ursprünglich weniger als 0,1 mm Dicke) platziert wurde, ist auch nach

längerer Flammenexposition gut geschützt (Videofilm 3 und Abbildung 4b). Interessanterweise behalten die Materialien nicht nur ihre laterale Form, sondern verfügen danach auch noch über eine angemessene mechanische Stabilität. Selbst nach längerer Feuerbehandlung halten die Proben problemlos einen Fall aus 30 cm Höhe aus, und sie können auch ohne Weiteres mit spitzen Pinzetten gehandhabt werden (Videofilm 4). Die Kondensation der Silanolgruppen an der Oberfläche der Schichtsilicate verstärkt offensichtlich das anorganische Netzwerk deutlich, es bildet sich ein stabiles poröses Material mit einer dicht gepanzerten Schutzschicht. Wegen des welligen und porös-spröden Charakters der verbrannten Probenkörper konnten keine Standardzugversuche unternommen werden. Erste Messungen mittels Nanointendation zeigen ein komplexes mechanisches Verhalten aufgrund der orientierten vielschichtigen und porösen Struktur. Bedenkt man, dass unsere Strategie die Herstellung von keramikartigen Materialien aus kostengünstigen Ausgangsstoffen und mit deutlich weniger Energieaufwand als bei Keramiken selbst ermöglicht, erwarten wir ein großes Interesse an unseren Materialien als Beschichtungen oder für Lamine in Feuer- und Hitzeschutzfolien.

Die Kombination aus formbeständiger Feuer- und Hitzeschirmung, zusammen mit dem geringen Gewicht und den hervorragenden mechanischen Eigenschaften, die zum Teil sogar die von Perlmutter selbst übertreffen, ist von größter Bedeutung im Konstruktions- und Transportwesen (Luft-, See-, Land- und Raumfahrt) und im Verteidigungssektor. Durch Steuerung der supramolekularen Bindungsmotive lassen sich auf relativ einfache Weise gezielte Verstärkungen der mechanischen Eigenschaften vornehmen. Wir erwarten, dass solche multifunktionellen Materialien, die durch eine einfache, schnelle, skalierbare und sowohl wirtschaftliche als auch umweltfreundliche Methode zugänglich sind, in einem relativ kurzen Zeitrahmen das Konzept der biomimetischen Materialien im 21. Jahrhundert verankern werden. Wir rechnen zudem mit der Entwicklung einer Vielzahl von Anwendungen und neuen Konzepten für die hier beschriebenen biomimetischen Perlmutteranaloga.

Eingegangen am 16. März 2010,
veränderte Fassung am 15. Mai 2010
Online veröffentlicht am 27. Juli 2010

Stichwörter: Biomimetische Materialien ·
Feuerhemmende Materialien · Hierarchische Selbstaggregation ·
Perlmutter · Supramolekulare Chemie

- [1] G. Mayer, *Science* **2005**, *310*, 1144.
- [2] P. Fratzl, H. S. Gupta, F. D. Fischer, O. Kolednik, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2657.
- [3] M. A. Meyers, P. Y. Chen, A. Y. M. Lin, Y. Seki, *Prog. Mater. Sci.* **2008**, *53*, 1.
- [4] M. F. Ashby, L. J. Gibson, U. Wegst, R. Olive, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1995**, *450*, 123.
- [5] H. D. Espinosa, J. E. Rim, F. Barthelat, M. J. Buehler, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 1059.
- [6] F. Barthelat, C. M. Li, C. Comi, H. D. Espinosa, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 1977.

- [7] A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, R. M. Turner, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1988**, 234, 415.
- [8] R. Z. Wang, Z. Suo, A. G. Evans, N. Yao, I. A. Aksay, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 2485.
- [9] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, B. S. Shim, A. Agarwal, Z. Tang, A. M. Waas, E. M. Arruda, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14359.
- [10] S. M. Lee, E. Pippel, U. Gosele, C. Dresbach, Y. Qin, C. V. Chandran, T. Brauniger, G. Hause, M. Knez, *Science* **2009**, 324, 488.
- [11] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
- [12] M. A. Hartmann, P. Fratzl, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3603.
- [13] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplun, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science* **2007**, 318, 80.
- [14] P. Podsiadlo, M. Michel, K. Critchley, S. Srivastava, M. Qin, J. W. Lee, E. Verploegen, A. J. Hart, Y. Qi, N. A. Kotov, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7073.
- [15] P. Podsiadlo, B. S. Shim, N. A. Kotov, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2835.
- [16] P. Podsiadlo, M. Michel, J. Lee, E. Verploegen, N. W. S. Kam, V. Ball, J. Lee, Y. Qi, A. J. Hart, P. T. Hammond, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1762.
- [17] L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, *Science* **2008**, 319, 1069.
- [18] E. Munch, M. E. Launey, D. H. Alsem, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Science* **2008**, 322, 1516.
- [19] S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia, *Science* **2006**, 311, 515.
- [20] M. M. Malwitz, A. Dundigalla, V. Ferreiro, P. D. Butler, M. C. Henk, G. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2977.
- [21] T. Ebina, F. Mizukami, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2450.
- [22] H. Tetsuka, T. Ebina, H. Nanjo, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3545.
- [23] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9.
- [24] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. F. Lu, R. A. Assink, W. L. Gong, C. J. Brinker, *Nature* **1998**, 394, 256.
- [25] T.-H. Lin, W.-H. Huang, I.-K. Jun, P. Jiang, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2039.
- [26] G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232.
- [27] A. Walther, I. Bjurhager, J.-M. Malho, J. Pere, J. Ruokolainen, L. Berglund, O. Ikkala, *Nano Lett.* **2010**. DOI: 10.1021/nl1003224.
- [28] A. V. Dobrynin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 376.
- [29] P. Grochowski, J. Trylska, *Biopolymers* **2008**, 89, 93.
- [30] M. Ballauff, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1135.
- [31] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 1049.
- [32] G. S. Manning, J. Ray, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1998**, 16, 461.
- [33] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4. Aufl., Wiley, New York, **2004**.
- [34] F. A. Plamper, J. R. McKee, A. Laukkanen, A. Nykanen, A. Walther, J. Ruokolainen, V. Aseyev, H. Tenhu, *Soft Matter* **2009**, 5, 1812.
- [35] F. A. Plamper, A. Walther, A. H. E. Mueller, M. Ballauff, *Nano Lett.* **2007**, 7, 167.
- [36] F. A. Plamper, L. Murtomaki, A. Walther, K. Kontturi, H. Tenhu, *Macromolecules* **2009**, 42, 7254.