

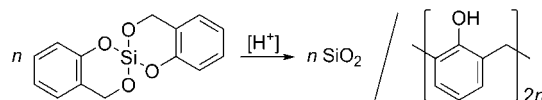
Ein modularer Ansatz zur gezielten Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien: die simultane Zwillingspolymerisation**

Tina Löschner, Alexander Mehner, Silke Grund, Andreas Seifert, Andreas Pohlers, Arno Lange, Gerhard Cox, Hans-Joachim Hähnle und Stefan Spange*

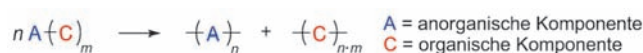
Die Zwillingspolymerisation (ZP) hat sich als elegante Methode zur templatfreien Synthese von nanostrukturierten Hybridmaterialien und nanoskaligen, porösen anorganischen Oxiden erwiesen.^[1] In einem Arbeitsschritt entstehen bei der ZP aus dem sogenannten Zwillingsmonomer (ZM) zwei verschiedene Polymere, welche organischer oder anorganischer Natur sein können. Im ZM sind die polymerisationsfähigen Bausteine kovalent miteinander verknüpft. Diese kovalenten Bindungen werden im Verlauf des Polymerisationsprozesses gespalten. Damit ist gewährleistet, dass das zeitlich nahe Wachstum der beiden unterschiedlichen Polymerketten in einem eingegrenzten Reaktionsvolumen räumlich und mechanistisch gekoppelt abläuft. Dadurch grenzt sich die ZP klar von der Polymerisation heterobifunktioneller Monomere ab, bei denen die beiden polymerisationsfähigen Gruppen unabhängig voneinander polymerisieren oder vorerst eine dieser Gruppen bei der Polymerisation vollständig erhalten bleibt.^[2–4]

Bei der ZP kann theoretisch als Grenzfall resultieren, dass die verschiedenen Polymerstränge unmittelbar nach ihrer Entstehung auf molekularer Längenskala nebeneinander platziert sind. Deshalb entstehen bei bestimmten ZM in einem definierten Zeitfenster kompakte, nanostrukturierte Hybridmaterialien mit einer sehr kleinen Längenskala (1–2 nm) der beiden Homopolymerdomänen.

Die bereits untersuchte ZP des ZM 2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (SBS) führt in nur einem Prozessschritt zu nanostrukturierten Hybridmaterialien, die aus Siliciumdioxid und Phenolharz bestehen (Schema 1).^[1a] Generell führt die ZP von n Molekülen des ZM A-(C)_m definitionsgemäß zur



Schema 1. Säurekatalysierte ZP von 2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (SBS).^[1a]



Schema 2. Die ZP eines Monomers A-(C)_m entspricht definitionsgemäß nicht der Homopolymerisation nach IUPAC.^[5]

Bildung zweier Homopolymere -(A)_n- und -(C)_{n-m}- (Schema 2).^[1a]

SBS entspräche demnach einem A-C₂-Zwillingsmonomer. Das Szenario, bei dem aus einem Monomer zwei Homopolymere entstehen, ist nach IUPAC nicht definiert und entspricht auch nicht einer Homopolymerisation.^[5] Deshalb haben wir für dieses Szenario den neuen Begriff Zwillingspolymerisation eingeführt.^[1d]

Hier zeigen wir, wie mithilfe eines modularen Konzepts gezielt komplexe Hybridmaterialien verschiedenster Zusammensetzung synthetisiert werden können, indem zwei oder mehrere verschiedene ZM in einem Arbeitsschritt simultan polymerisiert werden. Diese neue Methode bezeichnen wir als die simultane Zwillingspolymerisation (SZP). Eine Simultanpolymerisation ist demgegenüber die gleichzeitige Polymerisation von zwei unterschiedlichen Monomeren zu zwei Homopolymeren in einem System.^[6]

Die möglichen Szenarien der simultanen ZP müssen ebenfalls neu klassifiziert werden, da klassische Definitionen für Polymerisationsprozesse nicht einfach übernommen werden können. In Schema 3 sind die Reaktionsgleichungen für drei unterschiedliche ZM-Kombinationen aufgeführt. Je nachdem, ob die ZM die gleichen potentiell polymerisierbaren Gruppen tragen oder nicht, ergeben sich unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten und damit unterschiedliche Produkte.

Dass eine neue Klassifizierung notwendig ist, wird nachvollziehbar, wenn man sich die theoretischen Möglichkeiten der Simultanen ZP von jeweils n Molekülen A-C und A-D betrachtet. Paradoxe Weise kann dabei, weil beide ZM die gleiche polymerisierbare Struktureinheit A tragen, ein Homopolymer -(A)_{2n}- entstehen, das laut der klassischen IUPAC-Definition eigentlich als Copolymer bezeichnet werden müsste.^[5] Deshalb sollte für die gemeinsame Polymerisation mehrerer ZM zukünftig die Definition simultane

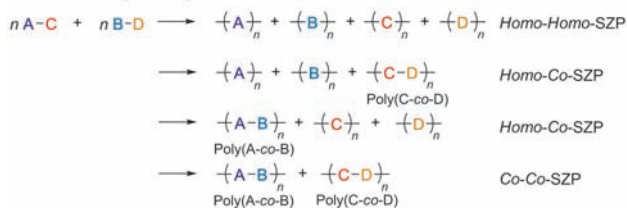
[*] T. Löschner, A. Mehner, Dr. S. Grund, Dr. A. Seifert, Prof. Dr. S. Spange
Institut für Chemie, Professur Polymerchemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de

Dr. A. Lange, Dr. G. Cox, Dr. H.-J. Hähnle
BASF SE, Carl-Bosch Straße 38, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Dr. A. Pohlers
Institut für Physik, Professur Röntgen- und Neutronendiffraktometrie, Technische Universität Chemnitz (Deutschland)

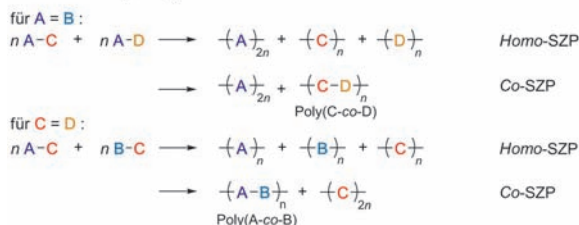
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschergemeinschaft FOR 1497, DFG Sp 392/34-1, DFG Sp 392/35-1) und der BASF SE für die finanzielle Unterstützung sowie dem Leibniz IFW und Dr. J. Thomas für die Anfertigung der EFTEM-Aufnahmen in Kooperation mit Dr. G. Cox. Weiterhin danken wir G. Baumann für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108011> zu finden.

Klassifizierung ohne gleiche Struktureinheiten:



Klassifizierung mit gleichen Struktureinheiten:



allgemeine Definition: A, B = anorganische Komponente; C, D = organische Komponente

Schema 3. Grenzfälle der simultanen Zwillingspolymerisation (SZP) von zwei ZM sowie die jeweiligen Reaktionsmöglichkeiten, Produktbildungen und Klassifizierungen.

Zwillingspolymerisation und nicht der Begriff Copolymerisation gebraucht werden.

Es ist aber möglich, dass im Falle von zwei ZM mit vier unterschiedlichen polymerisierbaren Einheiten die organischen Einheiten C und D z. B. ein Copolymer $-(\text{C-D})_n$ bilden können, die beiden anorganischen Komponenten A und B jedoch Homopolymere $-(\text{A})_n$ - und $-(\text{B})_n$ - bilden (*Homo-Co-SZP*, Schema 3).

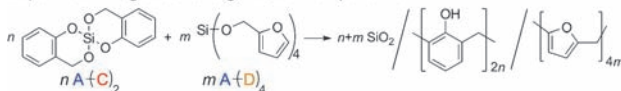
Mithilfe ausgewählter Monomerkombinationen möchten wir hier die theoretischen Grenzfälle des neuen Synthesekonzeptes (Schema 3) experimentell verifizieren. Die Experimente sind so gewählt, dass grundlegende Kombinationen von ZM abgedeckt werden: A-(C)₂ und A-(D)₄ als ZM-Kombination mit gleicher anorganischer Komponente A, die Kombination A-(C)₂ und B-C mit gleicher organischer Komponente C sowie Monomere ohne gleiche Struktureinheiten A-(C)₄ und B-(D)₄. Die untersuchten simultanen ZP zeigt Schema 4.

Experiment 1 – gleiche anorganische Komponente

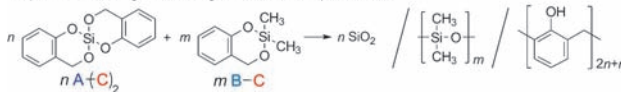
Die SZP der Monomere A-(C)₂ und A-(D)₄ (Experiment 1, Schema 4) kann theoretisch zu zwei Produktkombinationen führen. Die strukturell unterschiedlichen, organischen Bausteine C und D können entweder im Reaktionsgemisch zwei Homopolymere $-(\text{C})_n$ - und $-(\text{D})_n$ - bilden (*Homo-SZP*) oder zu $-(\text{C-D})_n$ - copolymerisieren (*Co-SZP*). Letzteres wurde jedoch für Polyfurfurylalkohol(PFA)/Phenolharz Kombinationen bisher nicht nachgewiesen, sodass eine *Homo-SZP* erwartet wurde.^[7,8]

Die CF₃CO₂H-katalysierte SZP von SBS mit Tetra-furfuryloxysilan (TFOS) in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel ergibt demnach erwartungsgemäß SiO₂, PFA und das Phenolharz. Die SZP wird durch die entsprechenden ²⁹Si- und ¹³C-[¹H]-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Hybridmaterialien belegt (Details siehe Hintergrundinformationen).

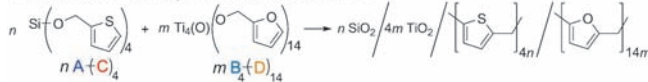
Experiment 1 - gleiche anorganische Komponente:



Experiment 2 - gleiche organische Komponente:



Experiment 3 - ohne gleiche Struktureinheiten:



Definition: A, B = anorganische Komponente; C, D = organische Komponente

Schema 4. Drei Experimente zur SZP zweier ZM. In der Reaktionsgleichung sind sowohl der Monomertyp als auch die theoretischen Hybridmaterialien der entstehenden Homopolymere aufgeführt. Die Entstehung möglicher Copolymere kann Schema 3 entnommen werden.

Die Herstellung entsprechender reiner Kohlenstoffmaterialien aus den SiO₂/PFA/Phenolharz-Hybridmaterialien erfolgt durch thermische Behandlung bei 800 °C in Schutzgasatmosphäre und anschließende Entfernung der SiO₂-Phase mit 40-proz. HF-Lösung. Hierbei kann eine spezifische Oberfläche des resultierenden Kohlenstoffmaterials von 1290 m² g⁻¹ erhalten werden (Details siehe Hintergrundinformationen). Die spezifische Oberfläche liegt damit deutlich höher als bei den Einzelkomponentensystemen (TFOS: S_g = 160 m² g⁻¹,^[1f] SBS: S_g = 1018 m² g⁻¹^[1a]). Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis sehen wir in der höheren kationischen Reaktivität der Furan- im Vergleich zur Phenolharzkomponente, die zu einer kinetisch kontrollierten Polymerisation der organischen Komponente und damit einer kleineren Dimension der SiO₂-Phase führt, wodurch höhere Oberflächen des daraus erzeugten Kohlenstoffmaterials resultieren.

Experiment 2 – gleiche organische Komponente

Werden Monomere des Typs A-(C)₂ und B-C mit gleicher organischer Komponente, dem Phenolformaldehydharz-Baustein, kombiniert (Experiment 2, Schema 4), so können wiederum zwei Grenzfälle entsprechend Schema 3 auftreten. Die SZP der Monomere SBS und 2,2-Dimethyl-4H-1,3,2-benzodioxasilin (DBS) wurde in der Schmelze unter CF₃CO₂H-Katalyse durchgeführt (Experimentelles siehe Hintergrundinformationen).

Die von beiden Monomeren stammenden Phenolharzeinheiten bilden ein Phenolharz-Homopolymer. Die während der SZP gebildeten reaktiven Intermediate von SiO₂ und Dimethylsiloxan-Zwischenstufen sind zur Bildung kovalenter Bindungen befähigt, wie in zahlreichen Publikation über Sol-Gel-Prozesse unter Bildung von SiO₂/Dimethylsiloxan-Hybridmaterialien bekannt ist.^[9–12] Der strukturelle Nachweis der Produkte im Festkörper erfolgte mithilfe der ²⁹Si- und ¹³C-[¹H]-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (Abbildung 1). Extraktionsversuche bestätigten, dass die gemeinsame Polymerisation der Monomere SBS und DBS den theoretischen Fall der *Co-SZP* vollständig erfüllt, da im löslichen Anteil nahezu kein Poly- oder Oligodimethylsiloxan

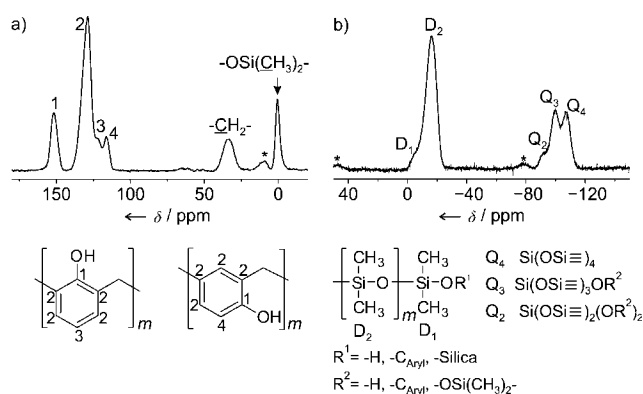


Abbildung 1. a) $^{13}C\{-^1H\}$ -CP-MAS-NMR- und b) $^{29}Si\{-^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren des SiO_2 /Dimethylsiloxan-Phenolharz-Hybridmaterials des Experiments 2. Der Stern * markiert Rotationsseitenbanden.

enthalten ist. Die Co-SZP von SBS und DBS des Experiments 2 ist demnach eine neue Methode zur Synthese von Hybridmaterialien aus Phenolharz und SiO_2 /Dimethylsiloxan.

Die energiegefilterten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (EFTEM) belegen, dass in nur einem Prozessschritt ein monolithisches und nanostrukturiertes Hybridmaterial erzeugt wird, wobei die Domänenengröße der Nanostrukturen für die Elemente Silicium und Sauerstoff in der Größenordnung von 2–3 nm liegt (Abbildung 2). Während der SZP kam es zu keinerlei Agglomeration oder makroskopischer Separation der einzelnen Komponenten.

Experiment 3 – ohne gleiche Struktureinheiten

Die beiden Monomere (μ_4 -Oxido)hexakis(μ -furfuryloxo)-octakis(furfuryloxo)tetratitan (TiFu) und Tetrathenyloxysilan

(TTOS) besitzen jeweils unterschiedliche anorganische und organische Struktureinheiten (Experiment 3, Schema 4). Bei der SZP von TiFu und TTOS können vier mögliche Grenzfälle der Produktbildung nach Schema 3 resultieren: a) Gemische von SiO_2 , TiO_2 , PFA und Polythethylalkohol (PTA) (*Homo-Homo-SZP*); b) ein Titanosilicat und ein Copolymer aus PFA und PTA (*Co-Co-SZP*); c) ein Titanosilicat und ein Gemisch aus PFA und PTA (*Homo-Co-SZP*); d) ein Gemisch aus SiO_2 und TiO_2 und ein Copolymer aus PFA und PTA (*Homo-Co-SZP*). Weiterhin sind Gemische der Produkte resultierend aus den verschiedenen Optionen denkbar.

Experimentell wird bei der säurekatalysierten SZP des TiFu und des TTOS-Monomers ein schwarz gefärbtes, festes Hybridmaterial erhalten, dessen $^{13}C\{-^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 3 und Weitwinkel-Röntgenstreuungskurven (WAXS) in Abbildung 4 gezeigt sind.

Anhand der $^{13}C\{-^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Experimente können beide organischen Harze, PFA und PTA, nebeneinander nachgewiesen werden. Der Vergleich der $^{13}C\{-^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren des Hybridmaterials der SZP mit den Materialien, die durch eine getrennte ZP von TiFu oder TTOS erhalten wurden, zeigt die jeweils kompletten NMR-Signalsätze von PFA und PTA im Produkt der SZP.

Die anorganische Komponente des Hybridmaterials wurde durch Röntgenbeugungsexperimente (WAXS) untersucht. Die Diffraktogramme des Hybridmaterials und des oxidierten Rückstandes sind in Abbildung 4b und c im Vergleich zum Al-Probenhalter (Abbildung 4d) und den Vergleichsreflexen von Anatas (Abbildung 4a) gezeigt.

Das Material nach der SZP ist röntgenamorph. Die Oxidation dieses Materials bei 600 °C ergibt ein weißes Pulver, das teilkristallin ist. Als kristalline Phase konnte Anatas nach-

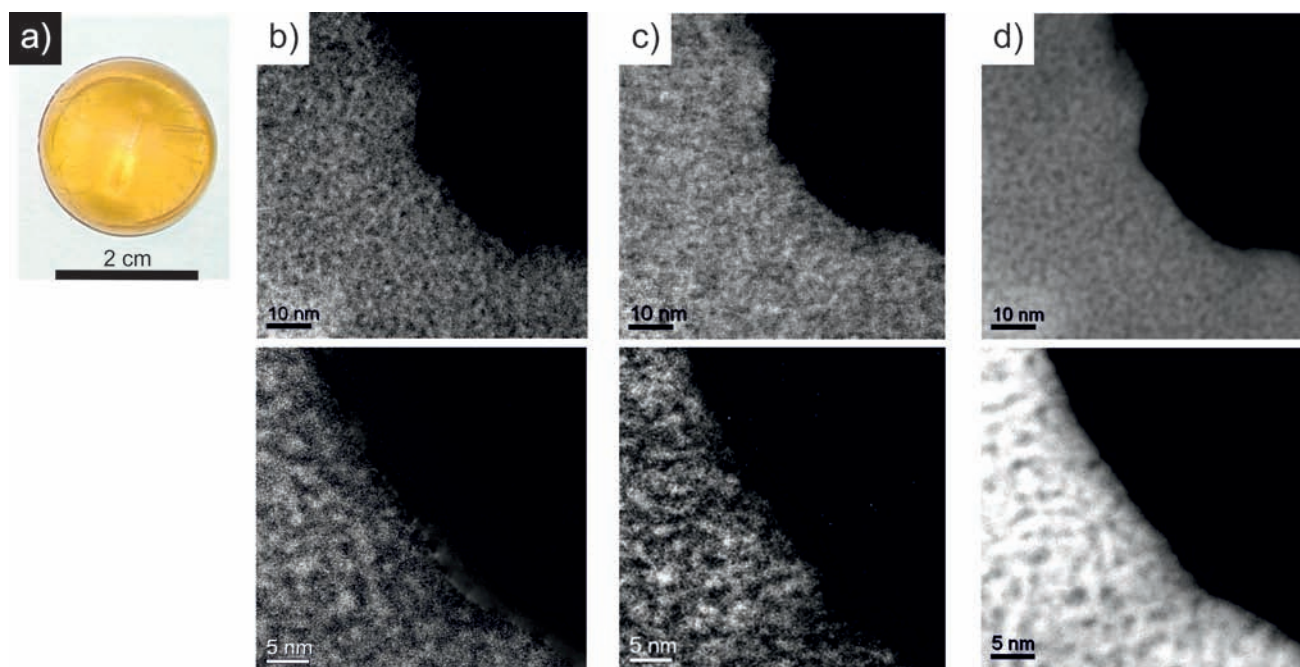


Abbildung 2. Aus Experiment 2 erhaltenes, transparentes, monolithisches SiO_2 /Dimethylsiloxan-Phenolharz-Hybridmaterial (a) und dazugehörige EFTEM-Aufnahmen mit Elementverteilungen von b) Sauerstoff, c) Silicium und d) Kohlenstoff. Helle Bereiche in der Abbildung entsprechen dem jeweiligen Element.

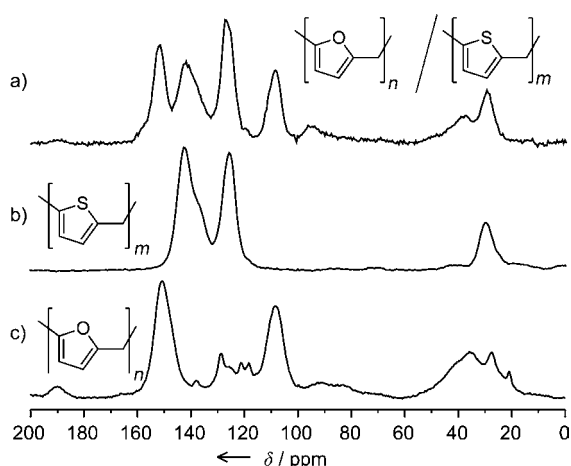


Abbildung 3. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR Spektren der Hybridmaterialien a) aus Experiment 3 mit dem Monomerverhältnis TiFu:TTOS = 1:3.5 und dem Katalysator Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TiF_2O), ([Furfuryl + Thienyl]:(CF_3SO_2) $_2\text{O}$ = 35:1; 16 h bei RT); b) erhalten aus der ZP des ZM TTOS und dem Katalysator TiF_2O , (Thienyl:(CF_3SO_2) $_2\text{O}$ = 20:1; 16 h bei RT); c) erhalten aus der ZP des ZM TiFu und dem Katalysator TiF_2O , (Furfuryl:(CF_3SO_2) $_2\text{O}$ = 10:1; 16 h bei RT).

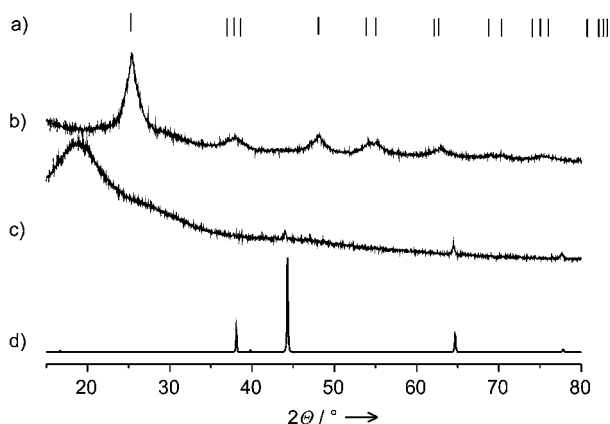


Abbildung 4. a) Beugungsreflexlagen von Anatase; b) oxidiertes Hybridmaterial aus Experiment 3 (10 h, 600 °C, Luftatmosphäre); c) Hybridmaterial aus Experiment 3; d) Diffraktogramm des Al-Probenhalters.

gewiesen werden. Die Abmessungen der kohärent streuenden Bereiche wurden mittels der Debye-Scherrer-Beziehung auf 6 nm bestimmt.

Das Ergebnis ähnelt der ZP von TiFu, bei der auch röntgenamorphe Materialien erhalten werden, die erst nach der Oxidation hochkristalline Titanoxide ergeben.^[1e] Nach der Oxidation liegt Anatase (TiO_2) als Reinphase in einer SiO_2 -Matrix vor.

Die SZP des Typs A-(C) $_4$ und B $_4$ -(D) $_{14}$ (Experiment 3, Schema 4) kann wahrscheinlich vollständig dem Grenzfall Homo-Homo-SZP zugeordnet werden. Die organische Phase besitzt einen polymeren Aufbau, bei dem PFA und PTA hauptsächlich als Homopolymere vorliegen. Die anorganische Phase des oxidierten Materials besteht aus einer Mischung aus TiO_2 (Anatas) und SiO_2 (röntgenamorph), wobei röntgenamorphe Mischphasen von $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Inwieweit durch Anglei-

chung der Reaktivität der organischen Monomerkomponenten im ZM zukünftig Titanosilicate zugänglich sind, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Die vorgestellten Beispiele belegen, dass das Konzept der simultanen ZP ein enormes Potential für die Konzipierung von nanostrukturierten Hybridmaterialien unterschiedlichster Zusammensetzung aufweist.

Eingegangen am 14. November 2011

Online veröffentlicht am 17. Februar 2012

Stichwörter: Nanostrukturen ·

Organisch-anorganische Hybridmaterialien · Polymerisationen · Synthesemethoden · Zwillingspolymerisation

- [1] a) S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8403–8408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8254–8258; b) S. Spange, S. Grund, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2111–2116; c) F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Meh-ring, S. Spange, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9039–9043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8878–8881; d) S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 636–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 628–632; e) A. Mehner, T. Rüffer, H. Lang, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4113–4117; f) S. Grund, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2010**.
- [2] P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3726–3732.
- [3] a) B. M. Novak, C. Davies, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5481–5483; b) M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *274*, 67–75; c) B. M. Novak, M. W. Ellsworth, C. Verrier, *ACS Symp. Ser.* **1995**, *585*, 86–96.
- [4] N. Chagneux, S. Camerlynck, E. Hamilton, F. M. L. Vilela, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3183–3189.
- [5] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287–2311. Originalzitat der IUPAC-Definitionen: „Homopolymer: A polymer derived from one species of monomer.“ Weiterhin handelt es sich laut IUPAC bei Copolymeren um Polymere, die sich aus mehr als einer Monomerspezies ableiten. Originalzitat der IUPAC-Definitionen: „Copolymer: A polymer derived from more than one species of monomer.“ Für die Grenzfälle A = B oder C = D tritt ein Widerspruch zu dieser Definition auf.
- [6] Der Begriff Simultanpolymerisation wird nach IUPAC bisher nicht explizit als besondere Polymerisationsmethode aufgeführt. Als Beispiel einer simultanen Homopolymerisation wäre die gleichzeitig stattfindende kationische Polymerisation von Epoxiden und radikalische Polymerisation von Acrylaten in einem Arbeitsprozess zu nennen: a) C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, *Polymer* **2001**, *42*, 5531–5541; b) J. D. Oxman, D. W. Jacobs, M. C. Trom, V. Sipani, B. Ficek, A. B. Scranton, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 1747–1756.
- [7] X. Zhang, D. Solomon, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1833–1840.
- [8] I. R. Salabarría, P. A. Oyanguren, D. P. Fasce, R. J. J. Williams, *Polym. Int.* **1995**, *37*, 21–26.
- [9] H. Huang, B. Orler, G. L. Wilkes, *Polym. Bull.* **1985**, *14*, 557–564.
- [10] H. Huang, B. Orler, G. L. Wilkes, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1322–1330.
- [11] G. Kim, D. Lee, J. Moon, J. Kim, J. Park, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 361–371.
- [12] Y. Hu, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 4415–4420.