

# Selbstorganisation und kolloidale Polymerisation von Polymer-Nanopartikel-Hybriden zu mesoskopischen Ketten\*\*

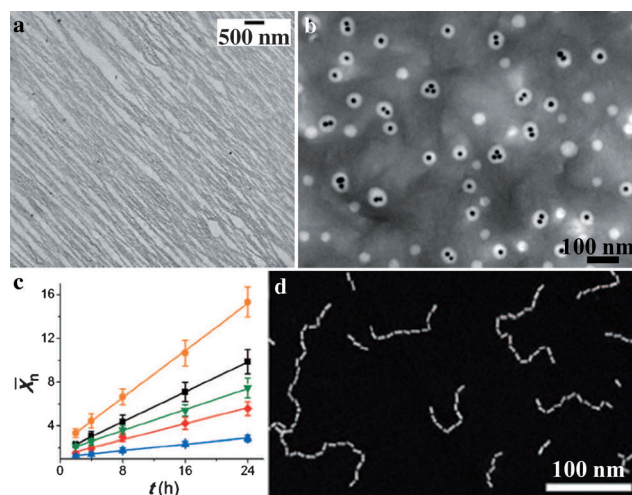
Jeffrey Pyun\*

Nanopartikel · Polymere · Selbstorganisation

Die Organisation von Polymerkolloiden, anorganischen Nanopartikeln und Polymer-Nanopartikel-Hybriden zu ein-dimensionalen (1D) Aggregaten wurde als Weg zu neuen Nanomaterialien umfassend untersucht. Die Selbstorganisation über nichtkovalente Assoziationen ist vermutlich die einzige Möglichkeit, um Nanopartikel effektiv zusammenzufügen, da die selektive Handhabung von sehr kleinen, isotropen Kolloiden in Top-Down-Verfahren schwierig ist. Ein Prinzip, das erhebliche Aufmerksamkeit erfahren hat, ist die Verwendung von Nanopartikeln als kolloidale Monomereinheiten zur Polymerisation in Analogie zur Polymerisation kleiner Moleküle oder Atome. Bestehende Herausforderungen bei der Verwendung von Nanopartikeln in der Polymerisation sind die selektive Funktionalisierung von Kolloiden sowie die effiziente 1D-Selbstorganisation zu mesoskopischen Nanopartikelketten. Entscheidende Fortschritte auf diesen Gebieten wurden mit der Herstellung von Janus-Nanopartikeln und der spezifischen Modifizierung von Nanopartikeln mit diskreten polymeren oder niedermolekularen Liganden erzielt. Diese Arten von Nanopartikeln können sich dann zu komplexen Mesostrukturen zusammenfügen, als direkte Folge der nichtkovalenten Assoziationen an den Kolloidoberflächen.<sup>[1]</sup>

Die Selbstorganisation von Nanopartikeln zu erweiterten Mesostrukturen im Mikrometerbereich erfordert hochselektive und gerichtete Assoziationen, die thermischen Schwankungen widerstehen müssen. Polymerbeschichtete ferromagnetische Cobalt-Nanopartikel wurden zum Aufbau von selbstorganisierten mesoskopischen Ketten als direkte Folge

der Dipol-Assoziation in Nord-Süd-Richtung verwendet (Abbildung 1a).<sup>[2]</sup> Bei nichtmagnetischen Nanopartikeln können Dipol- und/oder Ladungswechselwirkungen ebenfalls zur Kettenbildung führen.<sup>[3]</sup> Ein kontinuierliches Kettenwachstum ist jedoch wegen konkurrierender Verzweigungsreaktionen und Koagulationsprozesse schwer erreichbar.



**Abbildung 1.** Beispiele aus der Literatur. a) Lange Ketten von magnetischen Cobalt-Nanopartikeln, ausgerichtet in einem äußeren Magnetfeld.<sup>[2b]</sup> b) Goldnanopartikelaggregate, eingebettet in Polymerkapseln.<sup>[5a]</sup> c) Polymerisation von Goldnanostäbchen bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen. Änderung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades  $X_n$  mit der Zeit  $t$ .<sup>[6]</sup> d) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von Nanostäbchenketten nach 24 h.<sup>[6]</sup>

[\*] Prof. J. Pyun  
Department of Chemistry and Biochemistry  
The University of Arizona  
1308 East University Boulevard, Tucson, AZ 85721 (USA)  
und  
World Class University Program for Chemical Convergence for Energy & Environment  
Department of Chemical & Biological Engineering  
Seoul National University, Seoul 151-744 (Korea)  
E-Mail: jpyun@email.arizona.edu

[\*\*] J.P. dankt für die Unterstützung durch ONR-YIP (N00014-07-1-0796), das CAREER Program der NSF (DMR-0645618) und das World Class University Program der National Research Foundation of Korea, finanziert durch das Ministry of Education, Science and Technology (R31-10013).

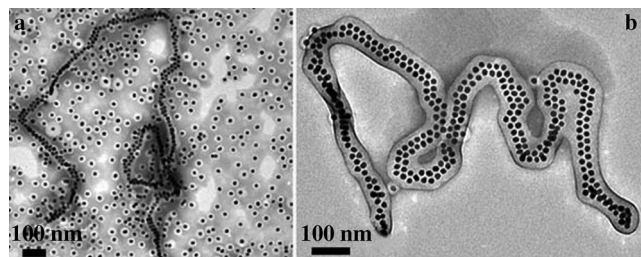
Bei der kolloidalen Polymerisation<sup>[4]</sup> können zahlreiche Analogien aus dem Gebiet der organischen Polymere gezogen und genutzt werden. Bei der organischen Polymerisation müssen sich die Monomere durch günstige zufällige Zusammenstöße „finden“, damit neue chemische Bindungen gebildet werden können. Bei der Kolloidpolymerisation kann die kontrollierte Aggregation von Nanopartikeln durch kinetische Kontrolle bewirkt werden, wobei die zufälligen Zusammenstöße zwischen den Monomeren zu Clustern führen, die sich durch physikalische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen und hydrophobe Wechselwirkungen assoziieren. Es ist denkbar, dass die beiden Vorgänge

Ähnlichkeiten aufweisen. In diesem Fall wird die Untersuchung der Aggregationskinetik, wie in der Polymerchemie, wichtige Erkenntnisse für die Syntheseplanung liefern.

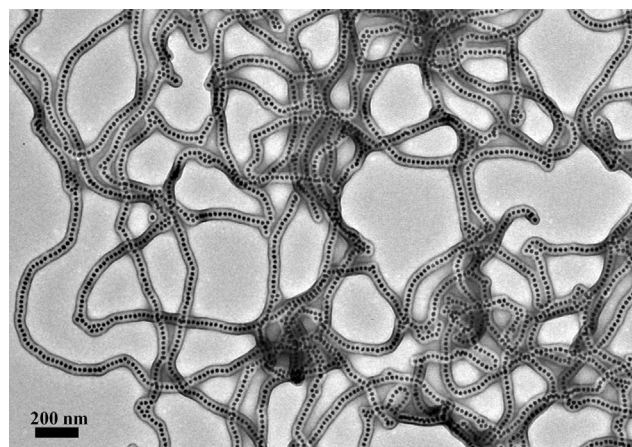
Wenn die aggregierten Cluster räumlich gerichtet aggregieren (d.h. 1D), dann kann die Aggregationskinetik so gesteuert werden, dass eindimensionale Aggregate von Nanopartikeln entstehen. Dieser Vorgang sollte über eine Stufenwachstumspolymerisation ablaufen. Unter der Annahme einer vergleichbaren Reaktivität der Cluster unterschiedlicher Größe simulierten Chen und Mitarbeiter die Größenverteilung und das Wachstum von Nanopartikelaggregaten.<sup>[5]</sup> In den Versuchen schützten die Polymerhüllen zur Einbettung der Nanopartikel auch die Kolloidaggregate, und die Ergebnisse befanden sich in angemessener Übereinstimmung mit der Simulation (Abbildung 1b). In diesem System tritt aber auch eine Ladungsabstoßung zwischen den Clustern auf, die stark zur Abweichung von theoretischen Vorhersagen beiträgt. Es wurde beobachtet, dass die Kolloidladungsabstoßung mit der Clustergröße zunimmt,<sup>[6]</sup> was eine verbesserte elektrostatische Stabilisierung von größeren Nanopartikelaggregaten zur Folge hat. Kumacheva und Mitarbeiter modifizierten in einem anderen System selektiv die beiden Enden von Goldnanostäbchen mit Polystyrol und untersuchten deren Aggregationskinetik.<sup>[6]</sup> Derartige Monomere durchliefen eine selektive End-zu-End-Aggregation nach einer Stufenwachstumskinetik und ergaben gut definierte Ketten (Abbildung 1c,d).

In einem wegweisenden Bericht verwendeten nun Chen et al. ein Diblockcopolymer, Polystyrol-*block*-polyacrylsäure (PS-*b*-PAA), zur Beschichtung von Goldnanopartikeln und zur Herbeiführung der Bildung langer mesoskopischer Ketten.<sup>[7]</sup> Unter geeigneten Bedingungen wandelten sich die kugelförmigen Polymerhüllen in zylinderförmige Micellen um. Dieser Vorgang vermittelte die Verbindung der Polymerhüllen und führte gleichzeitig zur Assemblierung der Nanopartikel (Abbildung 2a). Das gleichzeitige Vorliegen von Monomeren und langen Ketten ist hierbei ein überzeugendes Indiz für eine ungewöhnliche Art der Nanopartikel-Selbstorganisation, bei der sich Blockcopolymerliganden, die Goldnanopartikeleinschlüsse enthalten, in Lösung umordnen. Abbildung 3b zeigt eine Doppelkette nach der Reinigung, wobei die einheitliche Breite der Ketten und die gleichmäßigen Abstände zwischen den Partikeln deutlich erkennbar sind.

Solch eine hochselektive eindimensionale Assemblierung von nichtmagnetischen Nanopartikeln ist außergewöhnlich.



**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen von Doppelketten von Goldnanopartikeln, a) vor der Reinigung und b) nach der Reinigung.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 3.** TEM-Aufnahmen von Einzelketten von Goldnanopartikeln nach der Reinigung; diese Ketten können in Doppelketten umgewandelt werden. Die Autoren lieferten außerdem den wichtigen morphologischen und kinetischen Beweis, dass das Wachstum der Ketten nicht durch willkürlichen Einschub in die Mitte der Ketten, sondern durch selektive Aggregation am Ende abläuft. Unter diesen Voraussetzungen erörterten sie die Mechanismen der selektiven Kettenbildung.<sup>[7]</sup>

Da die Hülle aus PS-*b*-PAA vor und nach der Aggregation auf der Oberfläche der Goldnanopartikel verbleibt, steuert sie nicht nur die lineare Aggregation, sondern begrenzt auch die Breite der Ketten. Durch einfaches Einstellen des DMF/Wasser-Lösungsmittelverhältnisses wurden auch Einzelketten aufgebaut (Abbildung 3). Am beeindruckendsten ist, dass die Einzelketten durch bloße Abstimmung des Lösungsmittels in Doppelketten umgewandelt werden können. Deshalb war bei der Festlegung der Breite der Nanopartikelketten die Quellung der Polymerhüllen ausschlaggebend.

Die Fähigkeit, die Art des Kettenwachstums bei der Aggregation von Nanopartikeln festzulegen, stellt eine außerordentliche Erweiterung der bekannten Stufenwachstumsverfahren dar. Diese Methoden bringen unsere fundierten Kenntnisse der Polymerchemie in die Welt der Assemblierung von Nanopartikeln ein. Noch interessanter ist, dass Chen und Mitarbeiter Polymere, entweder als Hülle oder als Abdeckung der Enden, als Hilfsmittel zur Unterstützung der Assemblierung von Nanopartikeln verwendeten.<sup>[7]</sup> Somit ist zu erwarten, dass die Verbindung von Nanopartikeln mit Polymeren neue Möglichkeiten der Erzeugung von „Polymeren“ von Nanopartikeln eröffnen wird.

Eingegangen am 3. August 2012

Online veröffentlicht am 19. November 2012

- [1] a) S. C. Glotzer, M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 557–562; b) G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, F. Stellacci, *Science* **2007**, 315, 358–361; c) T. Chen, M. Yang, X. Wang, L. H. Tu, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11858–11859; d) Y. Wang, G. Chen, M. Yang, G. Silber, S. Xing, L. H. Tan, F. Wang, Y. Feng, X. Liu, S. Li, H. Chen, *Nat. Commun.* **2010**, 1, 87; e) M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2010**, 4, 3591–3605.

- [2] a) B. D. Korth, P. Y. Keng, I.-B. Shim, S. E. Bowles, C. Tang, T. Kowalewski, K. W. Nebesny, J. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6562–6563; b) P. Y. Keng, I. Shim, B. D. Korth, J. F. Douglas, J. Pyun, *ACS Nano* **2007**, *1*, 279–292; c) J. J. Benkoski, S. E. Bowles, B. D. Korth, R. L. Jones, J. F. Douglas, A. Karim, J. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6291–6297.
- [3] a) H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452–2468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350–2365; b) H. Zhang, D. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4048–4051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3984–3987; c) M. Yang, G. Chen, Y. Zhao, G. Silber, Y. Wang, S. Xing, Y. Han, H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11850–11860.
- [4] a) P. Y. Keng, B.-Y. Kim, I.-B. Shim, R. Sahoo, P. E. Veneman, N. R. Armstrong, H. Yoo, J. E. Pemberton, M. M. Bull, J. J. Griebel, E. L. Ratcliff, K. W. Nebesny, J. Pyun, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3143–3157; b) B.-Y. Kim, I.-B. Shim, Z. O. Araci, S. S. Saavedra, O. L. A. Monti, N. R. Armstrong, R. Sahoo, D. N. Srivastava, J. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3234–3235; c) P. Y. Keng, M. M. Bull, I.-B. Shim, N. R. Armstrong, Y. Sung, K. Char, J. Pyun, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1120–1129.
- [5] a) X. J. Wang, G. P. Li, T. Chen, M. X. Yang, Z. Zhang, T. Wu, H. Y. Chen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2643–2647; b) G. Chen, Y. Wang, L. H. Tan, M. Yang, L. S. Tan, Y. Chen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4218–4219.
- [6] K. Liu, Z. H. Nie, N. N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva, *Science* **2010**, *329*, 197–200.
- [7] H. Wang, L. Chen, X. Shen, L. Zhu, J. He, H. Chen, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 8145–8149; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8021–8025.