

Biologisch inspirierte Materialwissenschaften in Hochform – flexible Calcit-Mesokristalle**

Denis Gebauer*

Biomineralisation · Calciumcarbonat · Hybridmaterialien · Materialwissenschaften · Proteine

Forschung im Bereich der Biomineralisation^[1] beschäftigt sich mit den Designprinzipien natürlicher Hybridmaterialien, die hervorragende Materialeigenschaften zeigen. Diese sogenannten Biomaterialien sind eine Inspiration für die Wissenschaft, die verspricht, (bislang?) unerreichte Eigenschaften auch in künstlichen Kompositmaterialien zu verwirklichen. Die organischen und anorganischen Bestandteile sind in Biomaterialien in Hinblick auf Festigkeit, Flexibilität und biologische Funktion ausgeklügelt hierarchisch strukturiert.^[2] Ein bekanntes Beispiel ist Perlmutt, die innere schillernde Schicht von Muschelschalen, die aus pseudohexagonalen, 10–20 µm langen und 200–500 nm dicken Aragonitplättchen besteht. Die Plättchen machen ungefähr 95 % des Kompositmaterials aus und sind in eine organische Matrix eingebettet, die hauptsächlich aus Chitin und verschiedenen Proteinen aufgebaut ist. Diese Strukturierung führt zu einer 3000-fach verbesserten Bruchfestigkeit gegenüber der des reinen Minerals. Die hohe Belastbarkeit beruht auf der Behinderung der Rissfortpflanzung in der Mineralphase und der Verteilung der Bruchenergie innerhalb der organischen Phase, wo Biopolymere als Klebstoffe mit sich opfernden Bindungen und versteckter molekularer Länge eine wichtige Rolle spielen.^[3] Biokomposite sind im Nanometerbereich strukturiert, wo Störstellen und Defekte die Materialfestigkeit nicht negativ beeinflussen.^[4] Dennoch sind wir heute noch weit davon entfernt, die bekannten Designstrategien der Biomineralisation bei der zielgerichteten Herstellung synthetischer Materialien umzusetzen. Die Mittel und Wege, Kristallisationsprozesse zu kontrollieren, sind mechanistisch nicht gut verstanden, und Aufwärtsmethoden (Bottom-up-Methoden) zur Herstellung von Kristallen mit komplexer Gestalt, (Über-)Struktur und maßgeschneiderten Eigenschaften beruhen auf empirischen Vorgehensweisen, die das Abstimmen der zu-

grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den organischen und anorganischen Bestandteilen umfassen.^[5]

Natalio et al.^[6] haben vor kurzem ein biologisch inspiriertes Material vorgestellt, bei dem hohe Festigkeit mit bemerkenswerter Flexibilität kombiniert ist. Die über Selbstorganisation gebildeten synthetischen Nadeln aus Calcit (10–300 µm lang und 5–10 µm im Durchmesser; Abbildung 1) sind denen aus dem Schwamm *Sycon* sp. ähnlich, die in der Studie als biologisches Referenzmaterial fungierten. Die Synthese der künstlichen Nadeln beruht auf dem Protein Silicatein- α , das in anderen Arten von Schwämmen vorkommt, die Siliciumdioxidstrukturen bilden.^[7] In dieser Arbeit wurden die Silicateinfibrillen mit Calciumcarbonat anstatt Siliciumdioxid mineralisiert. Das anfangs amorphe Calciumcarbonat wandelte sich innerhalb von fünf bis sechs Monaten um, und die erhaltenen Nadeln streuten Röntgenstrahlen wie ein verzwilligter Calcitkristall. Tatsächlich waren die Nadeln Calcit-Mesokristalle,^[8] die aus 5–7 nm großen, kristallographisch

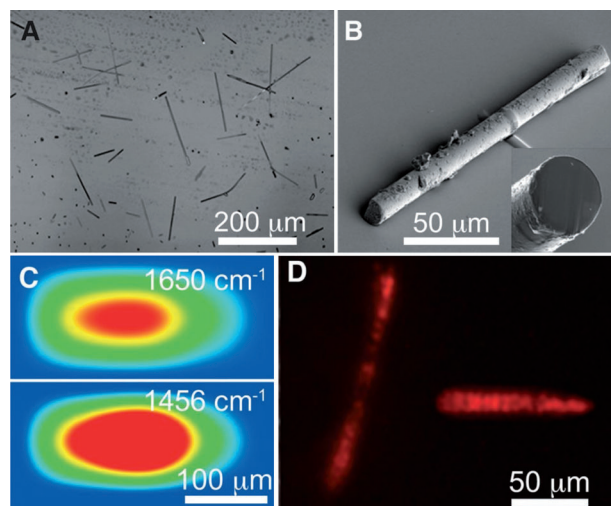


Abbildung 1. Synthetische Nadeln aus Calcit/Silicatein- α . A) Übersicht (lichtmikroskopische Aufnahme). B) Rasterelektronenmikroskopische (SEM)-Aufnahme einer einzelnen Nadel und eines Querschnitts (Einschub), präpariert mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls. C) Intensitäten der Amid-I-Bande (oben, 1650 cm^{-1}) und des ν_3 -Schwingungsmodus des Carbonations (unten, 1456 cm^{-1}), dargestellt mithilfe von FT-IR-Kartierung einer einzelnen Nadel (rot entspricht höchster Intensität). D) Die Immunfärbung zeigt Silicatein- α über rote Fluoreszenz (konfokale Mikroskopie). Wiedergabe aus Lit. [6] mit Genehmigung der AAAS.

[*] Dr. D. Gebauer
Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie
Universität Konstanz
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: Denis.Gebauer@uni-konstanz.de
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/gebauer>

[**] Ich danke Helmut Cölfen (Universität Konstanz) für seine Unterstützung und fruchtbare Diskussionen sowie Lennart Bergström (Universität Stockholm) und John Berg (Universität Konstanz) für hilfreiche Kommentare und dem Zukunftscolleg der Universität Konstanz für ein Forschungsstipendium und finanzielle Unterstützung.

ausgerichteten Nanodomänen bestanden. Während der organische Anteil in den Nadeln aus *Sycon* sp. 1.5% betrug, enthielten die synthetischen 16% organisches Material. Der Youngsche Modul der biologischen Proben war 9 GPa, wohingegen die synthetischen Nadeln ein Alterungsverhalten zeigten und sich der Youngsche Modul ausgehend von 3 GPa für frisch präparierte Nadeln auf 14 und 19 GPa für einen Monat bzw. sieben Monate alte synthetische Proben vergrößerte. Man kann die synthetischen Nadeln deshalb als doppelt so steif wie die biologischen betrachten. Darüber hinaus haben Natalio et al.^[6] das Bruchverhalten untersucht. Die biologischen Nadeln waren spröde und zerbrachen wie Glas, aber die synthetischen Nadeln konnten im Mikromanipulator nicht zerbrochen werden – selbst bei extremer Auslenkung – und zeigten ein elastisches Biegeverhalten (Abbildung 2).

Die Arbeit von Natalio et al. ist ein bedeutender und wichtiger Schritt nach vorn in der biologisch inspirierten Materialsynthese. Sie zeigt, dass Komponenten von einem System (Silicatein- α /Siliciumdioxid) auf eine andere – chemisch recht verschiedene – Kombination (Silicatein- α /Calciumcarbonat) übertragbar sind und dass dabei ein unerwartetes Material mit bislang unübertroffener Flexibilität erhalten werden kann. Dieser Befund unterstreicht, dass allgemeine Prinzipien der Biomineralisation nicht streng auf eine spezifische Chemie beschränkt sind und zur Herstellung neuer Materialien genutzt werden können. Weiterhin kommen die Materialeigenschaften der synthetischen Nadeln denen des biologischen Gegenstücks gleich – oder übertreffen sie sogar. Der genaue Grund hierfür bleibt noch unklar, scheint aber mit der mesokristallinen Struktur zusammenzuhängen. Auf jeden Fall sind überragende Materialeigenschaften in künstlichen Kompositen tatsächlich über biologisch inspirierte Herangehensweisen realisierbar – dies ist bislang nur recht selten geglückt.^[9,10] Die Synthese beruht dabei auf einem einfachen Ansatz, der ohne harsche Versuchsbedingungen oder mehrstufiges Vorgehen auskommt.

Die extreme Flexibilität der synthetischen Nadeln ist äußerst bemerkenswert (Abbildung 2) und ist wohl auf den recht hohen organischen Anteil zurückzuführen (16% gegenüber 1.5% bei den natürlichen Nadeln). Tatsächlich wird Flexibilität in vielen Anwendungen benötigt. Natalio et al.^[6] konnten erfolgreich zeigen, dass die synthetischen Calcitna-

deln als optische Fasern genutzt werden könnten. Außerdem wird die auf der Mikrometerlänge beobachtete Flexibilität höchstwahrscheinlich eine überragende makroskopische Bruchfestigkeit mit sich bringen, mit offensichtlichen Konsequenzen für das Design flexibler und belastbarer Mineralkomposite. Beispielsweise könnten derartige Nadeln eine Anwendung in faserverstärktem Beton finden.

Es ist allerdings schwierig, Proteine in großem Maßstab herzustellen. Dies schränkt mit Sicherheit wirtschaftlich sinnvolle Anwendungen ein. Zum Beispiel dominieren billige Siliciumdioxid- oder Kunststoff-basierte Lösungen den Markt für optische Fasern. Die Mikrometerdimensionen der synthetischen Calcitnadeln beeinträchtigen die Anwendbarkeit weiterhin, wenn größere Fasern benötigt werden. Aus wissenschaftlicher Sicht stellt sich die entscheidende Frage, ob die herausragende Flexibilität von Silicatein- α abhängt. Ist es möglich, sie in Calciumcarbonat-Hybridmaterialien mithilfe kostengünstiger Polymere zu erreichen?

Kleinste Nanodomänen sind in Mesokristallen mithilfe wahrlich künstlicher Polymere realisierbar.^[5,8] Der recht hohe organische Anteil – der wesentlich für die ausgeprägte Flexibilität zu sein scheint – ist jedoch ungewöhnlich und ist möglicherweise mit künstlichen Polymeren schwierig zu verwirklichen. Kohäsion der organischen Matrix im Mesokristall sowie Adhäsion am anorganischen Bestandteil sind ebenfalls wichtig. Die inhärenten Eigenschaften der Kombination Silicatein- α /Calciumcarbonat könnten sich opfernde Bindungen, versteckte molekulare Längen sowie möglicherweise selbstheilende Merkmale aufweisen, die mit künstlichen Polymeren eventuell nicht ohne Weiteres umsetzbar sind. Der nächste große Schritt der biologisch inspirierten Materialchemie ist daher, Mesokristalle mithilfe wahrlich künstlicher (möglicherweise biologisch inspirierter) Polymere zu synthetisieren, die mit der Festigkeit und Flexibilität der synthetischen Nadeln von Natalio et al.^[6] mithalten können.

Eingegangen am 8. Mai 2013

Online veröffentlicht am 21. Juni 2013

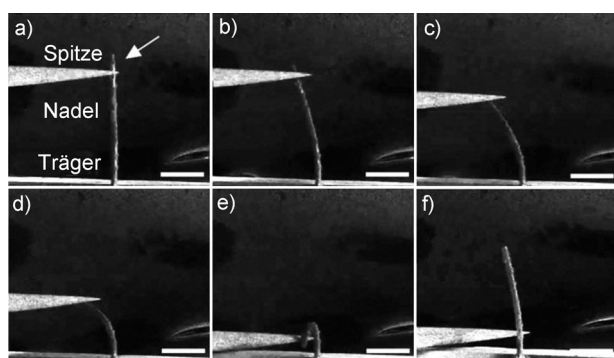


Abbildung 2. Zeitserie (a–f) von SEM-Aufnahmen, die einen Biegetest in einem Mikromanipulator zeigen. Die synthetische Calcitnadel bricht selbst bei extremer Auslenkung nicht, wobei eine kleine plastische Verformung nach dem Experiment erhalten bleibt (f). Maßstabsleiste 50 μm . Wiedergabe aus Lit. [6] mit Genehmigung der AAAS.

- [1] H. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] M. A. Meyers, J. McKittrick, P.-Y. Chen, *Science* **2013**, 339, 773–779.
- [3] B. L. Smith, T. E. Schaffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Nature* **1999**, 399, 761–763.
- [4] H. J. Gao, B. H. Ji, I. L. Jäger, E. Arzt, P. Fratzl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 5597–5600.
- [5] F. C. Meldrum, H. Cölfen, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4332–4432.
- [6] F. Natalio, T. P. Corrales, M. Panthöfer, D. Schollmeyer, I. Lieberwirth, W. E. G. Müller, M. Kappl, H.-J. Butt, W. Tremel, *Science* **2013**, 339, 1298–1302.
- [7] R. L. Brutchey, D. E. Morse, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4915–4934.
- [8] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5714–5730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5576–5591.
- [9] L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, *Science* **2008**, 319, 1069–1073.
- [10] E. Munch, M. E. Launey, D. H. Alsem, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Science* **2008**, 322, 1516–1520.