

ENTWICKLUNG, MIKROSTRUKTURIERUNG UND ANWENDUNG VON KERAMIK-POLYMER-NANOKOMPOSITEN

H. Schmidt*

1. Einleitung

Nanoskalige, nanodimensionierte oder nanostrukturierte Materialien sind seit mehreren Jahren aus dem rein naturwissenschaftlichen Interesse heraus in das Blickfeld der Anwendung gerückt. Während noch vor ca. 10 Jahren das Hauptinteresse bei den durch den hohen Grenzflächenanteil bedingten Eigenschaften von Einkomponentensystemen, meistens Metallen, lag [1], wurden später auch Mehrkomponentensysteme mit nanophasigen Gefügebestandteilen aus dem Bereich keramischer Werkstoffe intensiv untersucht [2]. Während bei den Herstellungsmethoden Gasphasenabscheidungen (Inertgasverdampfen, Laser, Plasmapyrolyse oder chemische Reaktionen von gasförmigen oder flüchtigen Komponenten) oder mechanische Verfahren (mechanisches Legieren) überwiegen, sind chemische Synthesemethoden aus Lösung kaum untersucht. Dabei scheinen sich jedoch gerade solche Prozesse anzubieten, da aus homogenen Lösungen über Nukleation und Wachstumsmechanismen Teilchen entstehen, deren Keime unterhalb 1 nm liegen und die bei der darauf folgenden Wachstumsreaktion nanoskalige Dimensionen bis hin zu Durchmessern von einem oder mehreren μm durchlaufen. Der Reiz der Gasphasenreaktionen liegt zunächst einmal darin, daß in der Regel kristalline Partikel entstehen, die als Pulver gewonnen werden können und die bei Raumtemperatur relativ unreaktiv sind, so daß eine weitere Verarbeitung einfach erscheint. Aus Lösung entstehende kleine Partikel dagegen wachsen in der Regel zusammen, wenn eine Stabilisierung der Oberfläche zur Verhinderung des Zusammenwachsens nicht erfolgt. Um Präzipitationsprozesse zur Herstellung nanoskaliger Teilchen verwenden zu können, ist es deshalb erforderlich, eine Oberflächendesaktivierung während der Reaktion durchzuführen, die so ausgelegt sein muß, daß sie den Wachstumsprozeß nicht, das Zusammenwachsen jedoch verhindert. Die Prinzipien der Herstellung von nanoskaligen Teilchen in Form von Suspensionen (kolloidalen Lösungen von anorganischen Systemen) sind im Zusammenhang mit Sol-Gel-Techniken seit langem bekannt [3]. Bei diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß es zwar möglich ist, solche Lösungen stabil herzustellen, und zwar durch die elektrostatische Aufladung der Teilchen (z. B. über eine geeignete Einstellung des pH-Wertes), eine Weiterverarbeitung zu kompakten Bauteilen ist aus solchen Systemen jedoch nur über sogenannte Gele möglich, die eine relativ niedrige Gründichte aufweisen (10 - 20 % der theoretischen Dichte) und sich zur Herstellung keramischer Bauteile z. B. sehr wenig eignen. Dünne Schichten auf Glas hingegen lassen sich mit solchen Solen sehr gut herstellen [4]. Bei der Überführung des Partikelsystems eines Sols in einen Festkörper ist es erforderlich, die elektrostatische Ladung zu entfernen (z. B. Einstellung des isoelektrischen Punktes). Da dann die Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Teilchen (Stern-Potential, [5]) ausgeschaltet werden, treten die Wechselwirkungskräfte (van der Waalsche Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder chemische Bindungen) in Aktion, so daß aus den kleinen Teilchen ein lockeres Netzwerk (Gel) entsteht. Die elektrostatische Stabilisierung ist auch der Grund für die Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung der Sole, z. B. in Richtung hochdispersierter Polymerkomposite. Will man dies erreichen, so muß man dafür sorgen, daß während der Destabilisierung der Partikel gleichzeitig die freie Grenzflächenenergie zur Monomer- oder Polymermatrix so niedrig wird, daß die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung demgegen-

*Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Im Stadtwald, Geb. 43 A, D-66 123 Saarbrücken

über energetisch benachteiligt ist. Die Dispersion nanoskaliger Teilchen in Polymermatrices ist aus verschiedenen Gründen von Interesse: In einer transparenten Matrix (Polymere, Gläser) wirken nanoskalige Teilchen, wenn Sie unterhalb der Rayleigh-Streugrenze liegen (ca. $1/20$ der verwendeten Lichtwellenlänge) nicht lichtstreuend, d. h. das System bleibt transparent. Dennoch werden die festkörperphysikalischen Eigenschaften der kleinen Teilchen wirksam. Dies sind z. B. der Brechwert, Quanteneigenschaften, wenn es sich um Halbleiter handelt, oder Plasmonresonanzen bei Metallen. Hinzu kommt eine nicht zu vernachlässigende Grenzfläche, deren „Volumen“ durch eine Grenzflächenphase gekennzeichnet ist. Grenzflächenphasen von Polymeren zu Metallen, keramischen Materialien oder anderen Feststoffen unterscheiden sich in der Regel in ihrer Struktur vom Rest des Polymeren, da die Grenzfläche auf die Polymerstruktur eine die Ordnung erhöhende oder erniedrigende Wirkung haben kann. Die entstehende Grenzflächenphase kann dabei ebenfalls zu den Eigenschaften der Werkstoffe beitragen. Damit eröffnet sich ein interessantes Werkstoffgestaltungsprinzip, das über das der molekularen, über chemische Synthesen hergestellten anorganisch-organischen Komposite (z. B. Ormocere) deutlich hinausgeht, da also ein weiteres wichtiges Gestaltungsmerkmal, die festkörperphysikalischen Eigenschaften der dispergierten Phase, sowie die Grenzflächenphase hinzukommen. Im folgenden werden im Rahmen einer kurzen Übersicht das grundlegende Herstellungsprinzip nanoskaliger Teilchen, deren Oberflächenmodifikation und einige Anwendungsbeispiele im Bereich der Optik gegeben.

2. Herstellung von stabilisierten nanoskaligen Teilchen über chemische Syntheseprozesse

Das Wachstum von Teilchen aus Lösungsphase erfordert zunächst einmal einen Keimbildungsprozeß, bei dem der kritische Keimbildungsradius überschritten werden muß, wenn Wachstum eintreten soll. Dies ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

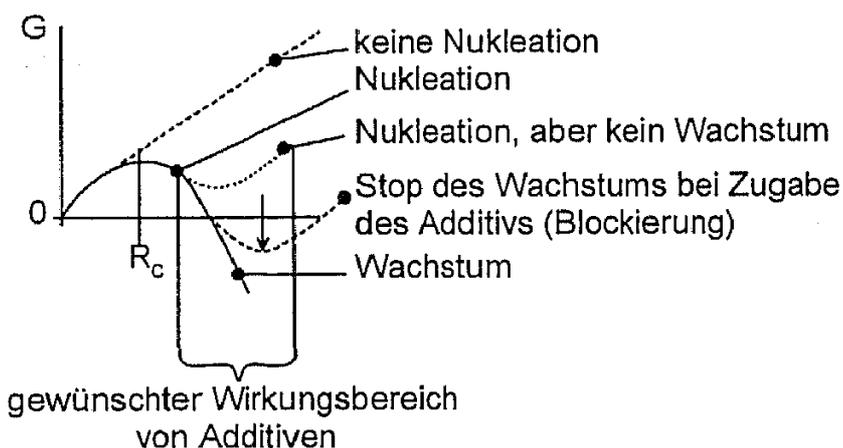


Bild 1: Schema der Keimbildung mit anschließendem Wachstum als Funktion der Wirkung von oberflächenaktiven Additiven; R_c : kritischer Keimbildungsradius.

Bis zu dem Punkt, an dem der kritische Keimbildungsradius überschritten wird, nimmt die freie Enthalpie des Systems zu, dann nimmt sie ab. Die beiden wichtigsten Faktoren sind dabei die Zunahme der freien Oberflächenenergie durch die sich vergrößernde Oberfläche der Teilchen und die Abnahme der inneren Energie des Systems durch den Aufbau einer festen Phase. Solange die Erniedrigung der freien Energie über den letzten Schritt überwiegt und in der Lösung ausreichend an kompensierbarer Komponente vorhanden ist, wächst das System. Wird der Beitrag der freien Oberflächenenergie in bezug auf die Energieabsenkung jedoch größer als der Beitrag der Kondensation, dann stoppt die Wachstumsreaktion. Damit lassen sich je nach Zugabezeitpunkt und Art des Additivs die Keimbildung verhindern, das Wachstum verhindern oder es zu einem gewünschten Zeitpunkt stoppen. Aus dieser Überlegung ergibt sich, daß zur

Kontrolle des Wachstums ein Eingriff in die freie Oberflächenenthalpie des Systems als der richtige Weg erscheint.

In den Gleichungen 1 und 2 ist dies noch einmal gezeigt. Die Keimbildungsrate hängt im wesentlichen von der freien Enthalpie der Diffusion und der freien Enthalpie der Nukleation ab.

$$I = A \cdot e^{-\frac{(\Delta G_n + \Delta G_D)}{kT}} \quad (1)$$

$$A = 2 n_v \cdot v^{1/3} \frac{kT}{\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \quad (2)$$

ΔG_n : freie Enthalpie der Keimbildung

ΔG_D : freie Enthalpie der Diffusion

n_v : Anzahl der keimbildenden Teilchen

v : Volumen des keimbildenden Teilchen

σ : freie Oberflächenenthalpie

Der präexponentielle Faktor A läßt sich nach Gleichung 2 im wesentlichen durch die freie Oberfläche und volumenbedingte Faktoren darstellen. Geht man von einer Betrachtung aus, bei der diese Faktoren sich nur wenig ändern, dann wird der präexponentielle Faktor im wesentlichen durch die freie Oberflächenenthalpie σ beeinflusst. Dies gilt nicht nur für die Keimbildung, sondern genauso für das Wachstum.

Es müssen nun Wege gefunden werden, mit denen σ beeinflusst werden kann. Dazu bietet die Chemie eine Reihe von grundsätzlichen Möglichkeiten, nämlich die der Anbindung von Ionen oder Molekülen an die Oberfläche.

Entwickelt man diesen Gedanken weiter, so läßt sich die Hypothese aufstellen, daß durch die Belegung der Oberfläche mit geeigneten Molekülen eine optimale (d. h. mit dem niedrigsten G-Term ausgestatteten) Belegung erreicht werden kann. Dieser optimalen Belegung sollte dann ein definierter Flächenbedarf pro absättigende Einheit zugerechnet werden können. Für den Fall, daß dies zutrifft und die Annahme, daß das System durch die Belegung nicht am Wachstum gehindert wird und mit der Lösung im Gleichgewicht steht, sollte sich dann eine einfache Beziehung zwischen Teilchengröße und Verhältnis der wachsenden Komponente zur oberflächenmodifizierenden Komponente ergeben (Bild 2).

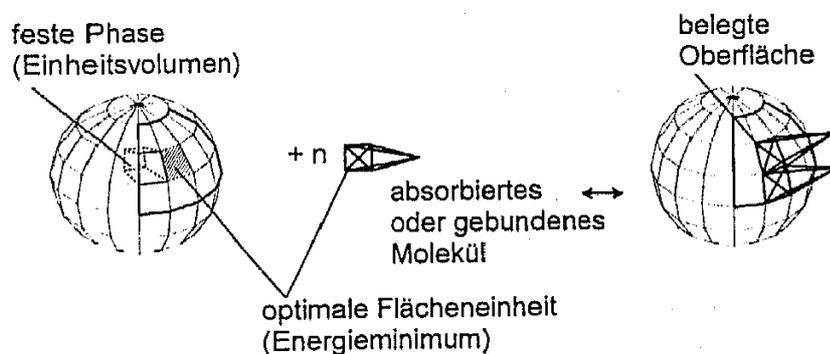


Bild 2: Modell der Oberflächenbelegung von Teilchen.

Da Oberfläche und Volumen in einem einfachen Zusammenhang stehen, müßte sich für die Teilchengröße eine $y = 1/x \cdot K$ -Abhängigkeit

von der eingesetzten Menge an Oberflächenmodifikator ergeben. In Bild 3 ist eine solche Abhängigkeit aufgezeigt.

Hier wurde ein Zirkonium-Alkoxid mit einer komplexierenden Komponente, in diesem Fall einem β -Diketon (Acetylaceton) umgesetzt. Dabei entsteht eine Komplexverbindung, die infrarotspektroskopisch einfach nachgewiesen werden kann. Gibt man zu dieser Komponente Wasser, so wird das Alkoxid hydrolysiert, und es findet ein Kondensationsprozeß zu ZrO_2 statt. Die Teilchengröße des entstehenden Produktes

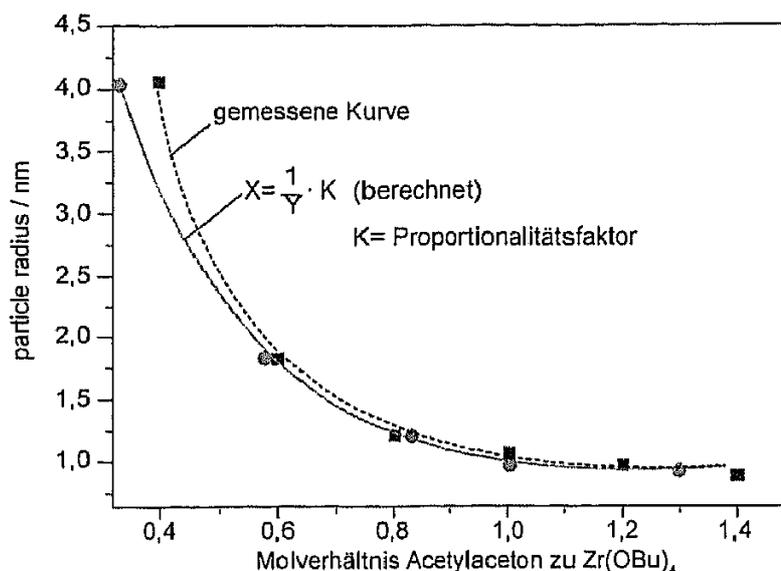


Bild 3: Vergleich der berechneten mit der gemessenen Größenverteilung von über Hydrolyse und Kondensation hergestellten ZrO₂-Nanopartikeln.

ist, wie in Bild 2 gezeigt, vom Verhältnis von eingesetztem Alkoxid zu Acetylaceton abhängig. Wie die Kurve zeigt, ist die Abweichung von der berechneten Kurve minimal. Vor-

aussetzung für diese Zusammenhänge ist jedoch, daß die Bindung der Oberflächenmodifikatoren möglichst quantitativ erfolgt. Anderenfalls ist dem Prozeß eine Adsorptions-/Desorptionsisotherme überlagert, so daß die $y = 1/x$ -Funktion nicht mehr voll zutrifft. Allerdings lassen sich aus den experimentellen Daten dennoch Eichkurven ermitteln, nach denen die Teilchengröße vorgewählt werden kann. Entsprechende Untersuchungen zeigen, daß dies für sehr viele Systeme gilt, u. a. auch für die Herstellung von Metallkolloiden [6]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß für alle untersuchten Systeme der Ansatz tragfähig ist. Ebenso zeigt sich, daß mit abnehmender Absorptions- bzw. Bindungsstärke eine Abweichung von dem $y = 1/x$ -Zusammenhang auftritt.

Durch die Auswahl der Oberflächenmodifikatoren lassen sich jedoch noch weitere interessante Aspekte diskutieren. Dies betrifft besonders sogenannte bifunktionelle Moleküle, bei denen eine funktionelle Gruppe R vorhanden ist. Damit lassen sich die Oberflächen der nanoskaligen Teilchen mit gezielten chemischen Reaktivitäten ausstatten. Mit diesem Konzept sind dann nanoskalige Precursor zugänglich, die z. B. polymerisierbare Eigenschaften haben, Säuregruppen oder basische Gruppen tragen und entsprechend weiterreagieren oder -reagiert werden können. Ein kleiner Einblick in die Flexibilität des Konzeptes ist in Bild 4 dargestellt. Diese Übersicht könnte um fast beliebige weitere funktionelle Gruppen erweitert werden.

Damit liegen die Vorteile des Konzeptes nahe. Zusammengefaßt sind dies: Mit dem vorgestellten chemischen Syntheseprozess existiert eine einfache Möglichkeit, eine sehr große Anzahl von nanoskaligen Teilchen herzustellen. Dies sind Oxide, Hydroxide, Halbleiterteilchen oder auch Metalle. Die Einstellung der Teilchengröße gelingt über die Kontrolle der Nukleation und Wachstumsreaktion durch Komponenten, die in die freie Oberflächenenthalpie eingreifen. Durch die gezielte Auswahl der Oberflächenmodifikatoren können diese Teilchen mit zusätzlichen Reaktivitäten ausgestattet werden, die für nachgeschaltete Weiterverarbeitungsprozesse höchst interessant sind. Ein weiterer Vorteil soll hier noch diskutiert werden. Durch eine gezielte Belegung der Oberfläche mit bekannten Molekülen oder Ionen gelingt es, Kontamination weitestgehend auszuschließen. Dies unterscheidet solche Prozesse von anderen Herstellungsprozessen, bei denen z. B. aus der Umgebung unkontrolliert Absorption von Reaktionsprodukten, Atmosphärenteilchen oder unbekanntem Bestandteilen des Vakuums erfolgen. Im Gegensatz zum äußeren Anschein ist damit die chemische Herstellungsmethode eine äußerst saubere Methode. Aus dem oben Gesagten ergibt sich als Konsequenz letztendlich ein vorgegebener Weg zur Herstellung nanoskaliger Teilchen. Im weiteren Verlauf soll lediglich über die Nutzung dieses Reak-

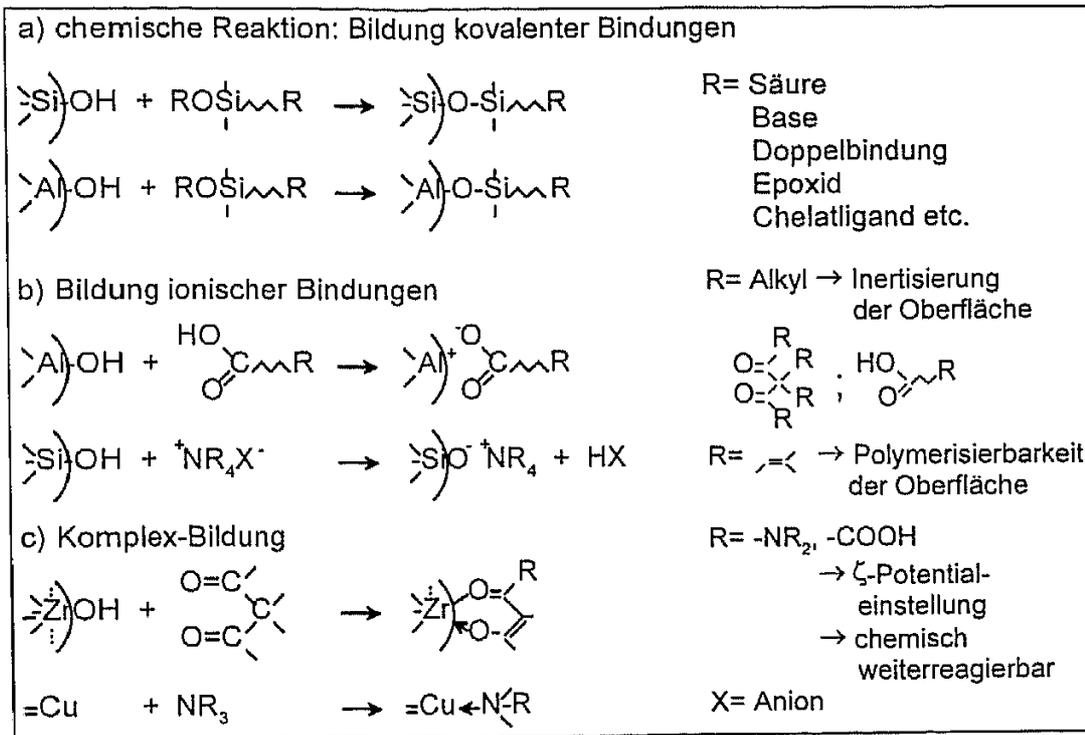


Bild 4: Übersicht über Möglichkeiten zur Oberflächenmodifikation nanoskaliger Teilchen.

tionsprinzips zur Einbindung dieser Teilchen in organische Matrices diskutiert werden.

3. Herstellung von Nanokompositen

Nanokomposite können über modifizierte Partikel auf verschiedene Weise erhalten werden. Als Ausgangsverbindungen können molekulare (Bild 5a, b), aber auch kolloidale Precursoren (c) eingesetzt werden, und das oberflächenmodifizierende Agens kann vor (a) oder nach (b) dem Nukleations- und Wachstumsprozeß zugegeben werden (bei letzterem wird dann die elektrostatische durch die sterische Stabilisierung ersetzt); dies ist ebenfalls in Bild 5 schematisch dargestellt.

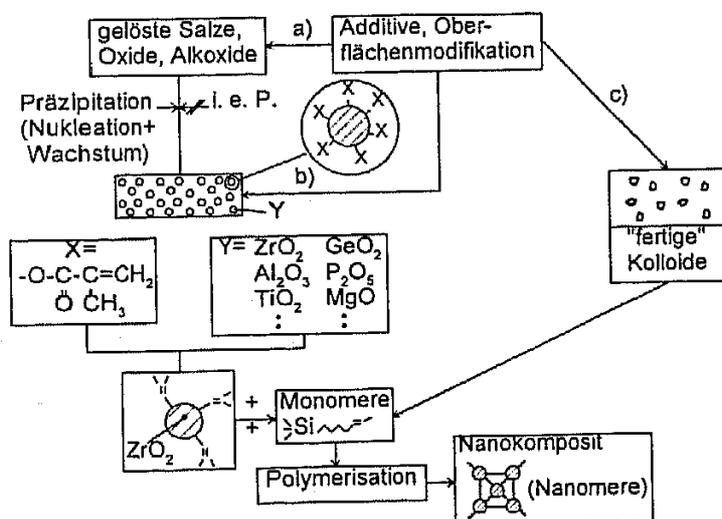


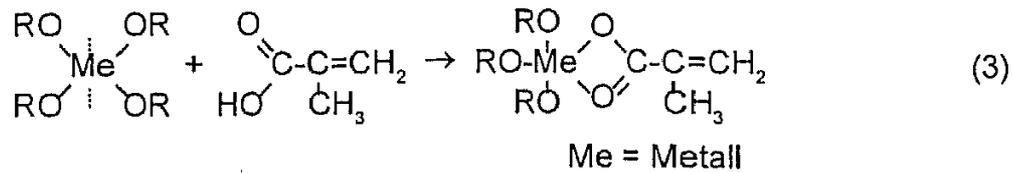
Bild 5: Reaktionsschema zur Herstellung von Nanomeren.

Diese Werkstoffe können auch als nanopartikelhaltige Polymere betrachtet werden und werden daher im folgenden als „Nanomere“ bezeichnet.

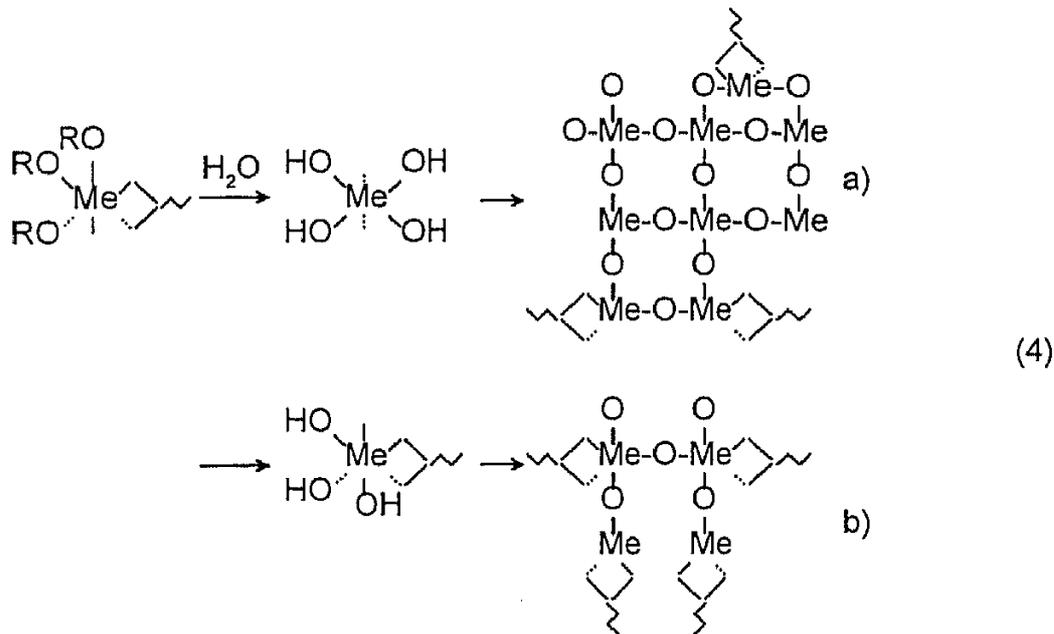
Eine wichtige Frage in diesem Zusammenhang ist, inwieweit sich stabile Oberflächenbindungen erzeugen lassen, und darüber hinausgehend, inwie-

weit Modifikationen molekularer Precursor beim Nukleations- und Wachstumsprozeß an der Oberfläche bleiben oder inwieweit sie mit in das Netzwerk eingebaut werden. Diese Fragestellung wurde an mehreren Beispielen, am ausführlichsten jedoch am

System Zirkonalkoxid/Methacrylsäure, untersucht. Alkoxide können mit organischen Säuren Komplexverbindungen eingehen [7]. Dabei wird eine Alkoxygruppe substituiert (Gleichung 3).



Bei der nachfolgenden Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) tritt auch ein Kondensationsprozeß auf, der nach mehreren Möglichkeiten ablaufen kann (Gleichung 4).



Dabei ist prinzipiell von Bedeutung, ob der „Ligand“ mit in das Netzwerk eingebaut wird (Gl. 4b) oder an die Oberfläche „geschoben“ wird (Gl. 4a).

Für die obengenannte Zielsetzung ist es jedoch wichtig, daß die reaktiven Gruppen an die Oberfläche des sich ausbildenden Oxids wandern. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß der letztere Reaktionsmechanismus auch in Anwesenheit von weiteren polymerisierbaren Monomeren dominierend ist. In Bild 6 ist das Ergebnis einer solchen Untersuchung gezeigt.

In Bild 6a ist das Infrarotspektrum von Methacrylsäure gezeigt. Die Carbonylfrequenz der freien Säure liegt bei etwas über 1.700 cm^{-1} . Kurve (b) zeigt die Methacrylsäure nach der Umsetzung mit Zirkonbutylat. Die Carbonylfrequenz ist jetzt in dem für „Salze“ typischen Frequenzbereich bei ca. 1.550 cm^{-1} . Kurve (c) zeigt das System nach Hydrolyse, Kondensation und Polymerisation der Doppelbindung mit Hilfe eines Photoinitiators. Die Doppelbindung ist weitgehend abreagiert, während die Carbonylfrequenz immer noch die für Carboxylatanionen typische ist. In Bild 6b ist eine Elektronenbeugungsaufnahme des Systems dargestellt, und man erkennt deutlich die Kristallinität, wobei die Gitterkonstanten weitgehend dem monoklinen Zirkondioxid entsprechen. Unabhängig davon konnte gezeigt werden, daß durch Umsetzung von Sub- μm -Pulvern (Degussa) mit organischen Säuren eine entsprechende Verschie-

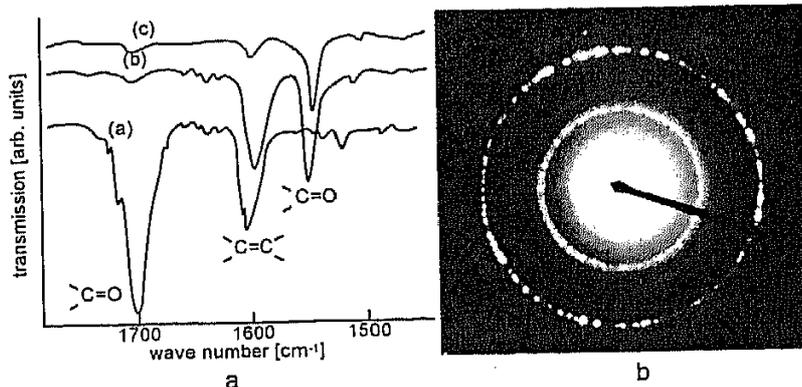


Bild 6a - b: IR-Spektren von komplexierter und nicht gebundener Methacrylsäure und Elektronbeugungsbild von ZrO_2 in der Matrix.

bung der Carboxylatfrequenz auftritt (gemessen über DRIFT-Spektroskopie [8]).

Das Herstellungsprinzip kann fast beliebig modifiziert werden. Grundsätzlich lassen sich auch andere Schutzfunktionen verwenden, z. B. handelsübliche Emulgatoren. Wichtig dabei ist nur, daß das Wachstum nicht gestoppt wird und daß die Agglomeration vermieden wird. Auf diese Art und Weise sind nanoskalige agglomeratfreie ZrO_2 -Pulver zugänglich, wie in Bild 7 gezeigt wird [9].



Bild 7: Nanoskaliges ZrO_2 -Pulver, hergestellt über einen kontrollierten Wachstumsprozeß mit Emulgatoren als Schutzfunktionen.

Wie man aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme entnehmen kann, ist die Teilchengrößenverteilung relativ eng bei ca. 8 nm Durchmesser. Diese Pulver lassen sich zu keramischen Werkstoffen verarbeiten, und es zeigt sich, daß die Sintertemperaturen sehr niedrig liegen ($< 1.100 \text{ }^\circ\text{C}$). Damit werden Dichten bis zu 98 % mit einer reinen monoklinen Phase erreicht, da die Verdichtung unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt. Dabei tritt nur ein relativ schwaches Kornwachstum auf mit Kristallitgrößen von 50 bis 100 nm. Die Darstellung der Nutzung nanokristalliner Pulver für keramische Prozeßtechnik ist jedoch nicht Ziel dieser Arbeit.

Dennoch sei darauf hingewiesen, daß durch die Oberflächenmodifizierung in Grünkörpern wesentlich höhere Packungsdichten erreicht werden können als üblicherweise mit Solen. Dies wurde verschiedentlich gezeigt, bei ZrO_2 [9] über 40 Vol.-%, bei Titanitrid [10] (30 nm) bis zu 60 Vol.-% und bei Böhmit (15 nm) bis zu 50 Vol.-% [11].

In Bild 5 wurde dargestellt, daß die Nanomere über verschiedene Wege hergestellt werden können. Wählt man den Weg c), das heißt, die Dispergierung fertiger Kolloide in Polymer- oder Monomermatrizes, dann ist der entscheidende Faktor für die Dispergiereigenschaften die Grenzflächenenergie zwischen Teilchen und Matrix und zwischen Teilchen und Teilchen. Je nachdem, welche ΔG -Funktion den größeren negativen Wert annimmt, wird sich entscheiden, ob eine Agglomeration eintritt oder nicht. Dies ist am Beispiel eines in einer PMMA-Matrix dispergierten kolloidalen SiO_2 von ca. 10 nm Durchmesser gezeigt. Bild 8a zeigt einen Komposit, bei dem die

Oberfläche nicht modifiziert ist, und Bild 8b zeigt die oberflächenmodifizierte Variante. Die Oberflächenmodifizierung wurde dabei über ein quarternäres Amin durchgeführt, wie es in Bild 4b dargestellt ist. Die Wirkung des Oberflächenmodifikators ist klar zu erkennen. Durch die in ihrer Polarität an die Matrix angepaßte Oberfläche wird die Grenzflächenenergie so weit erniedrigt, daß eine Teilchenagglomeration unterbleibt. Wird die Grenzfläche nicht angepaßt, tritt Agglomeration ein. Diese läßt sich auch durch intensive mechanische Prozesse, wie z. B. Kneten oder Rühren, selbst mit Ultraschalleinwirkung nicht mehr rückgängig machen.

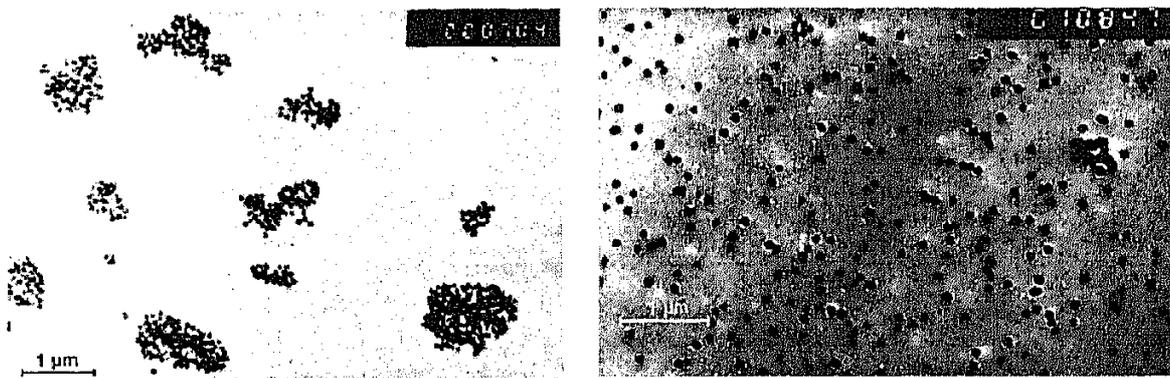


Bild 8a - b: 10 nm SiO₂, dispergiert in einer PMMA-Matrix, hergestellt durch Polymerisation von MMA; a: nicht oberflächenmodifiziert, b: oberflächenmodifiziert.

Über die Herstellung von Nanokompositen über das Prinzip der in Lösung gewachsenen und mit polymerisierbaren Methacrylgruppen versehenen oberflächenmodifizierten ZrO₂-Nanopartikel wurde schon verschiedentlich berichtet [12 - 15]. Dabei hat sich gezeigt, daß die nanoskaligen Teilchen über die angebundene Methacrylsäure mit anderen Methacrylaten copolymerisiert werden können (z. B. Tetraethylglykoldimethacrylat oder γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan). Durch die Verwendung von Photokatalysatoren lassen sich Photopolymerisationsprozesse durchführen sowie ein Resistverhalten in solche Systeme integrieren. In den obengenannten Veröffentlichungen konnte auch gezeigt werden, daß der Sol-Gel-Prozeß zum Aufbau eines anorganischen Netzwerkes bei der Verwendung von Silanen herangezogen werden kann und dieses anorganische, weitmaschige, noch weiche Netzwerk über Polymerisationsprozesse (thermisch oder photochemisch) polymerisiert werden kann. Führt man diese Reaktion während eines Prägeprozesses aus, so können strukturierte Bauteile hergestellt werden (Bild 9a - c).

Vorteilhafte Eigenschaften dieser Werkstoffe sind eine hohe Oberflächenhärte, die Einstellbarkeit des Brechwertes durch den ZrO₂-Anteil, eine hohe Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln und eine verringerte thermische Ausdehnung im Vergleich zu reinen Polymeren (ca. $60 \cdot 10^{-6}/K$). Hinzu kommt, daß inzwischen Dämpfungswerte von < 1 dB/cm erreicht werden können (in Wellenleiterstrukturen). Durch die Verwendung anderer „Füller“ lassen sich aktive Funktionen integrieren. Dies wurde sehr intensiv an Metallkolloiden (Silber, Gold) untersucht [16]. Dabei zeigte sich, daß mit Goldkolloiden außerordentlich interessante χ^3 -Werte bis zu 10^{-6} esu erzielt werden konnten. Derartige Materialien sind für nichtlinear-optische Anwendungen von Interesse.

Das hier aufgezeigte Nanokompositprinzip ist grundsätzlich nicht auf einzelne Stoffklassen begrenzt, da die grundlegenden Prinzipien von Nukleation und Wachstum

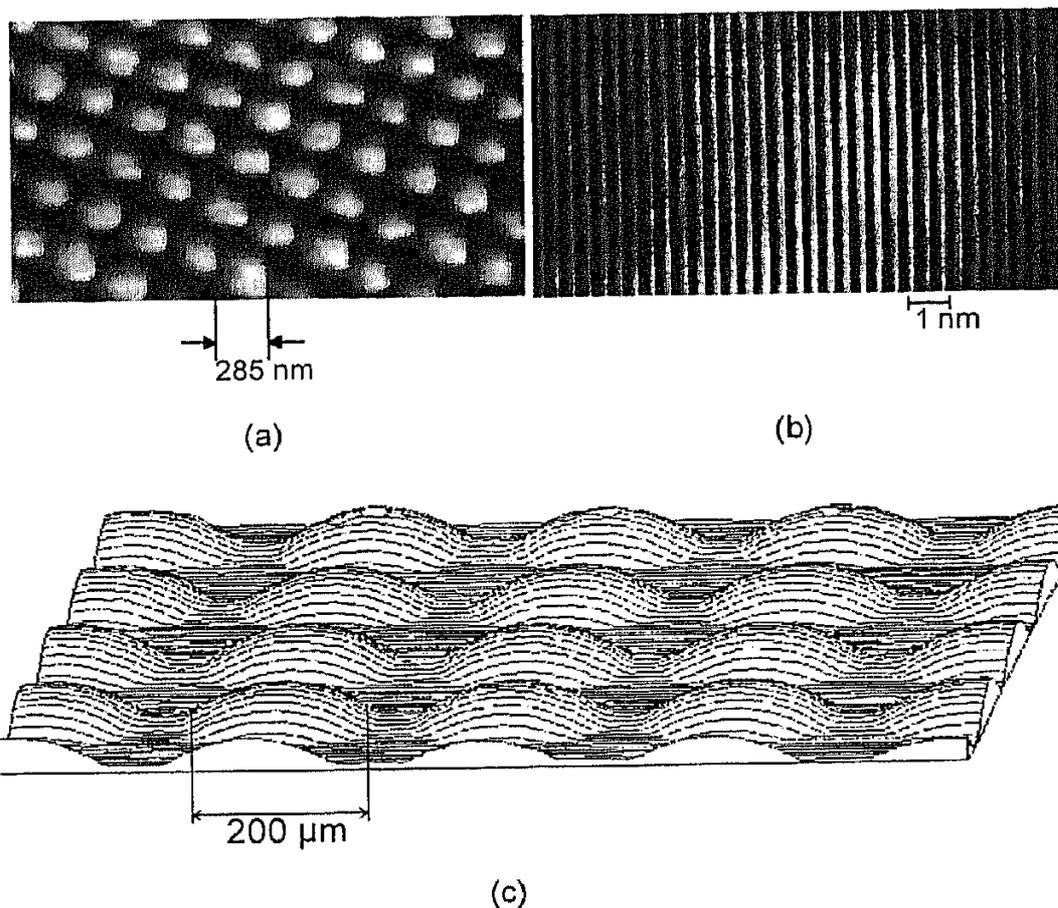


Bild 9a - c: (a): geprägte Mottenaugenstruktur (285 nm), (b): geprägtes optisches Gitter, (c): Mikrolinsenarray (Profilometerplot).

mit sehr vielen Werkstoffen durchgeführt werden und viele verschiedene Polymermatrices herangezogen werden können.

Eine andere interessante Frage ist, wie fest die photochemisch einpolymerisierten nanoskaligen Teilchen in die Matrix eingebunden sind, und weiter, inwieweit sie vor dem Polymerisationsschritt noch beweglich sind. Letzteres ist notwendig, wenn hohe Konversionsraten angestrebt werden. Untersuchungen zeigten [17], daß bei Polymerisationstemperaturen von 100 - 120 °C Konversionsraten von über 95 % erzielbar sind. Damit müssen die Teilchen über Diffusionskoeffizienten verfügen, die denen von Monomeren nahestehen. Dies konnte experimentell bestätigt werden [18]. Weiterhin ist nun die Frage interessant, ob sich durch eine gerichtete Diffusion der Teilchen Werkstoffe mit Gradienten herstellen lassen. Dies wurde an partiell belichteten Schichten eingehend untersucht. Eine Möglichkeit, die partielle Belichtung durchzuführen, bietet der Zweiwellenmischproze, bei dem durch zwei interferierende Laserstrahlen ein „Lichtgitter“ erzeugt wird, dessen Interferenzschwankungen durch die Lichtintensittsschwankungen representiert wird. Diese Lichtintensittsschwankungen können in ihrem lateralen Abstand in weiten Bereichen eingestellt werden, so daß entlang der Linien hoher Lichtintensität ein Polymerisationsprozeß rascher verlaufen sollte. Dies ist schematisch in Bild 10 wiedergegeben.

Belichtet man ein organisches Monomer, dem ein Photokatalysator zugesetzt wird, mit einem solchen zweiwellengemischten Lichtstrahl, so wird in den Bereichen hoher Lichtintensitäten stärker polymerisiert. Durch die mit der Polymerisation verbundenen Schrumpfung wird die optische Dichte in diesen Bereichen erhöhet, und es entsteht ein Gitter. Dies wird auch als Colburn-Haines-Effekt bezeichnet. Eine nachträgliche

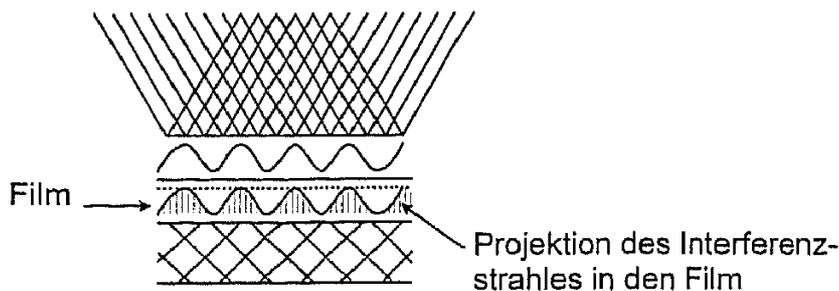


Bild 10: Prinzip des Zweiwellenmischprozesses mit der Erzeugung von Interferenzlinien.

flächige Belichtung mit totaler Auspolymerisation lässt solche Gitterlinien wieder verschwinden. Belichtet man jedoch ein Nanokomposit mit integrierten Partikeln, die Doppelbindungen tragen, so verschwindet nach flächiger Belichtung die Gitterstruktur nicht mehr. Der Prozess lässt sich durch die Messung der Beugungseffizienz verfolgen. In Bild 11 ist das experimentelle Schema zur Bestimmung der Beugungs-

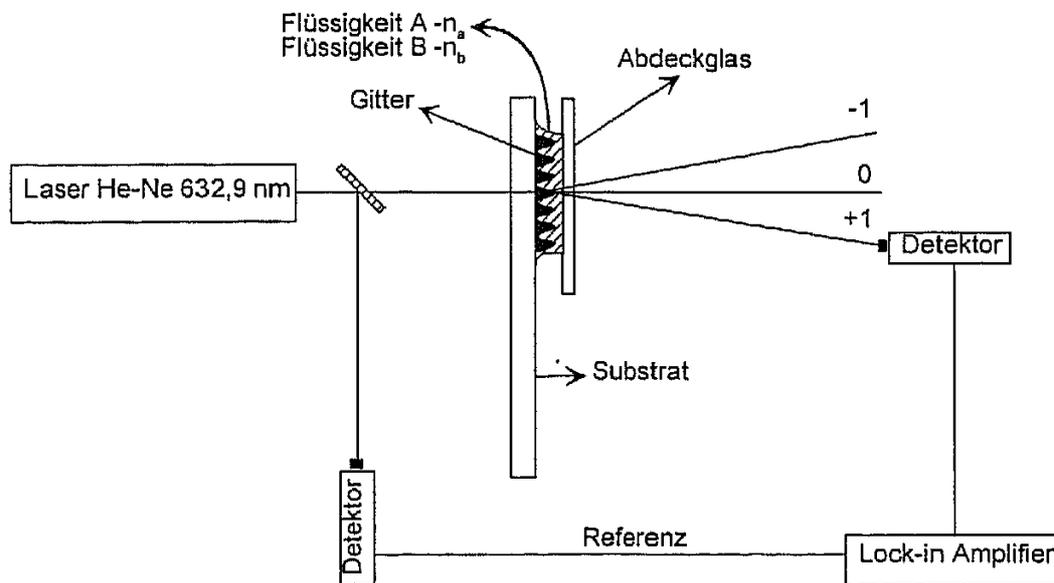


Bild 11: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung der Beugungseffizienz [19]

effizienz in situ aufgezeigt, mit der es möglich ist, die Entwicklung des optischen Gitters direkt zu messen. Die Beugungseffizienz η errechnet sich gemäß Gleichung (5) und der Brechwert n gemäß Gleichung (6).

$$\eta = |J_1(\phi_1)|^2$$

$$\phi_1 = \frac{2\pi \Delta n_1 d}{\lambda} \quad \Delta n_1 = n_m - n_a \quad (5)$$

$$\phi_2 = \frac{\pi \Delta n_2 d}{\lambda} \quad \Delta n_2 = n_m - n_b$$

$$n_m = \frac{n_1 - n_2 \left[\frac{\phi_1}{\phi_2} \right]}{\left[1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} \right]} \quad (6)$$

In Bild 12a ist die Beugungseffizienz als Funktion verschiedener Zusammensetzungen dargestellt, in Bild 12b das Verhalten der Beugungseffizienz bei vollständiger Belichtung.

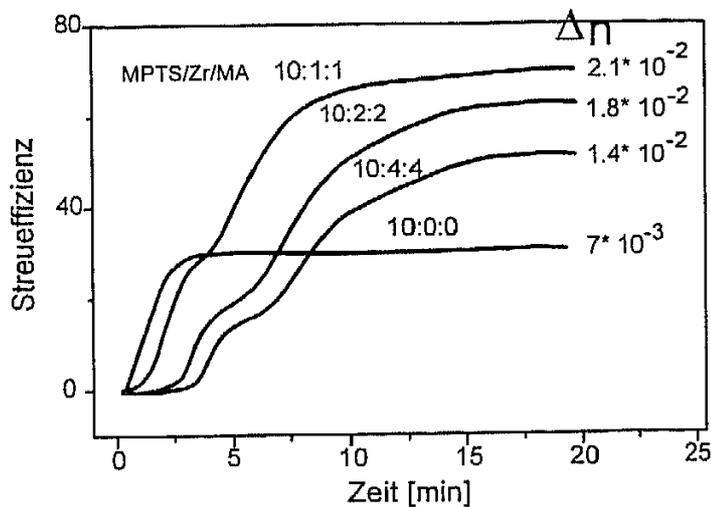


Bild 12a: Entwicklung der Streuintensität als Funktion der Zeit. MPTS: Methacryloxypropyltriethoxysilan; Zr/MA: ZrO_2 , hergestellt über Hydrolyse und Kondensation von $Zr(OR)_4$, komplexiert mit Methacrylsäure.

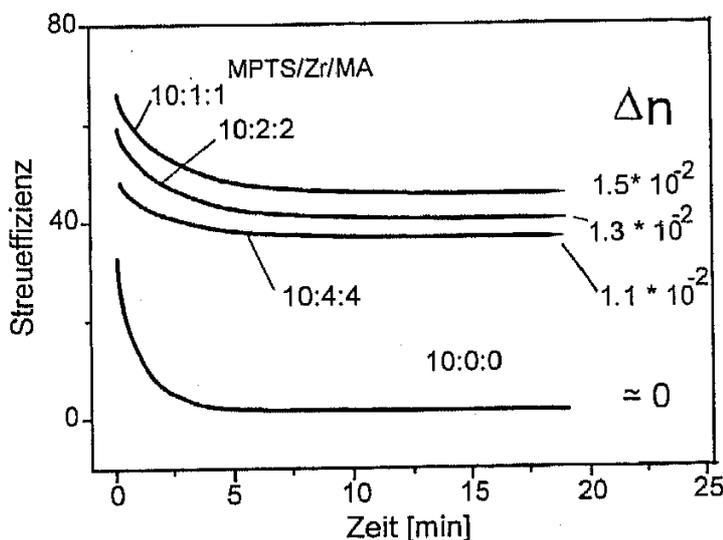


Bild 12b: Streueffizienz nach flächiger Nachbelichtung [20]. Δn : Brechwerthub gegenüber dem ZrO_2 -freien System.

Aus den Bildern kann man erkennen, daß alle Kompositionen unabhängig vom ZrO_2 -Gehalt beim Zweiwellenmischprozeß eine ansteigende Beugungseffizienz zeigen. Jedoch nur in ZrO_2 -haltigen Systemen bleibt die Beugungseffizienz bei Nachbelichtung erhalten. Dies läßt sich damit interpretieren, daß durch den Colburn-Haines-Effekt nanoskalige ZrO_2 -Teilchen in die intensiver belichteten Partien wandern, die sich in ihrem Brechwert von der Matrix unterscheiden. Durch die Aufkonzentration der Partikel und nachträgliche flächige Vernetzung bleiben die Brechwertunterschiede erhalten, und es entsteht ein permanentes holografisches Gitter (Bild 13).

In Bild 14 ist der Linien-Scan dieses Gitters in einer EDX-Aufnahme dargestellt, und es zeigt sich, daß die Beugungsgitterabstände im EDX reproduziert werden können (ZrO_2 -Scan).

In Bild 15 ist eine holographisch hergestellte Fresnellinse gezeigt.

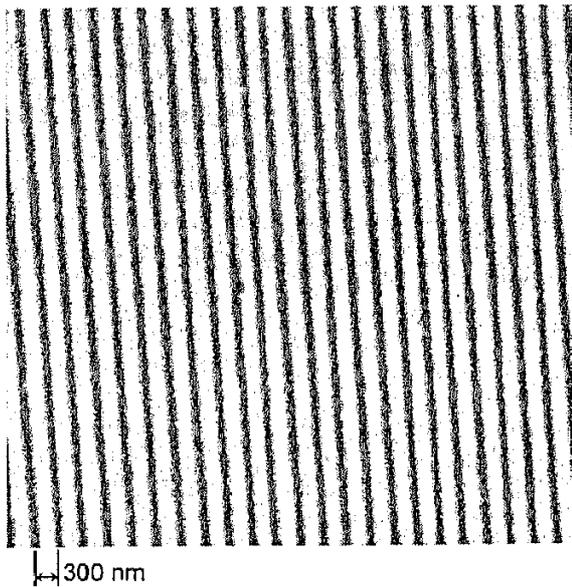


Bild 13: Holographisch erzeugtes Gitter.

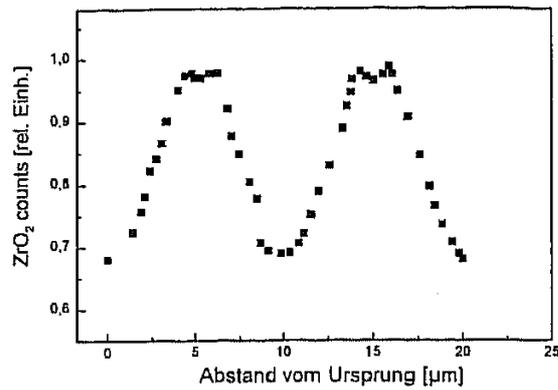


Bild 14: EDX-Linienscan des Gitters von Bild 13.

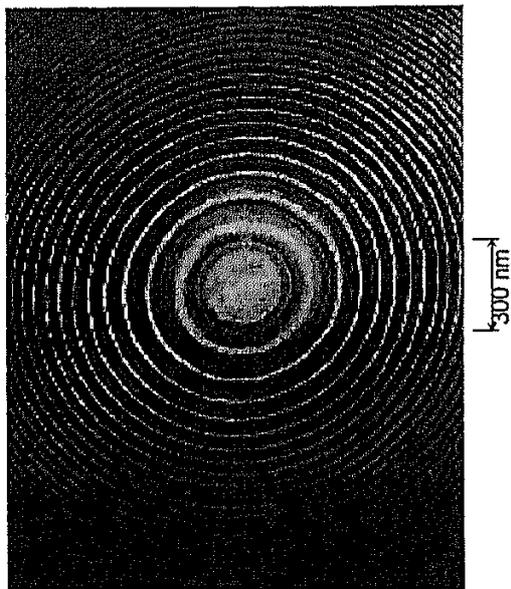


Bild 15: Holographisch erzeugte Fresnel-linse

In Bild 16 ist der Ablauf der Herstellung von holographischen Bauteilen noch einmal schematisch zusammengefaßt.

Die Möglichkeit zur Herstellung von kompakten Gradientenmaterialien wurde in einem anderen Experiment auch in größerer Dimension realisiert, wie in Bild 17 am Beispiel eines Gradientenzylinders dargestellt ist. Durch das Anlegen einer Elektrode in einem zylindrischen Gefäß mit einem 50 µm dicken Golddraht als zentraler Elektrode lassen sich die nano-

skaligen Teilchen zur Anode bewegen, da sie eine entsprechende Oberflächenladung tragen, wie in Bild 17 schematisch dargestellt ist. Der Golddraht läßt sich nach dem Eintreten des Gel-Stadiums mühelos aus dem System entfernen. Härtet man den Formkörper anschließend aus, so entsteht senkrecht zur Längsachse ein Brechwertprofil mit einem Brechwerthub von 0,07 (Bild 17). Dieser Brechwerthub ist ausreichend, um bei planar geschliffenen Scheiben einen optischen Effekt im Sinne einer Fokussierung zu bewirken. Damit besteht eine elegante Möglichkeit der Herstellung von Gradientenlinsenwerkstoffen. Eine entsprechende technologische Ausarbeitung dieses Prozesses muß jedoch noch durchgeführt werden.

Aus der Tatsache, daß die Teilchen zur Anode wandern, läßt sich eine negative Oberflächenladung postulieren. Zwei Modelle dafür sind in Bild 18 gezeigt:

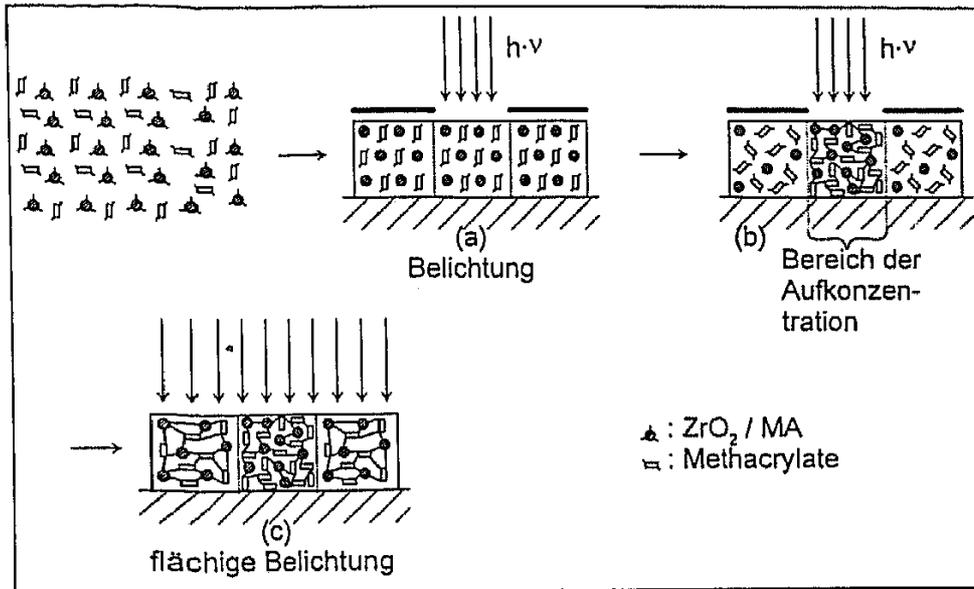


Bild 16: Herstellungsprinzip einer planaren Gradientenlinse mit optischer Wirkung

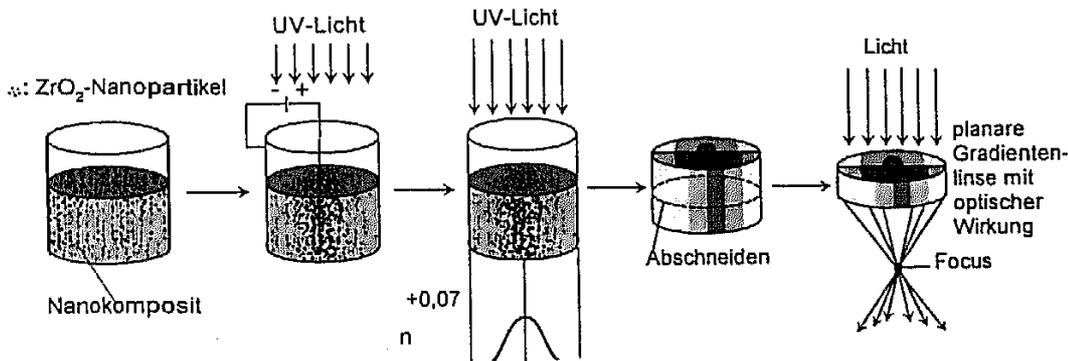


Bild 17: Schema der Herstellung von planaren Gradientenlinsen; Durchmesser ca. 10 mm.

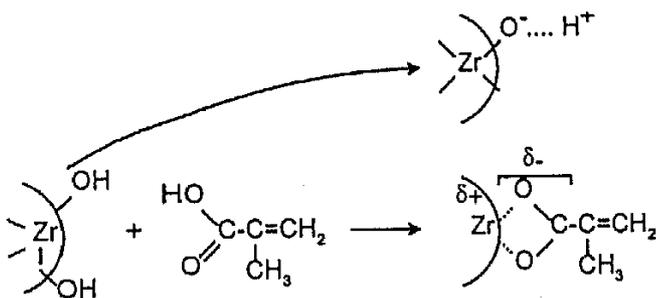


Bild 18: Modell der Ausbildung von negativen Oberflächenladungen auf ZrO_2/MA -Nanopartikeln.

4. Schlußfolgerung

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß es mit Hilfe der Methode der Kontrolle der Grenzflächenenthalpie möglich ist, nanoskalige Partikel in flüssigen Systemen auf eine sehr elegante Weise herzustellen und sie mit entsprechenden Oberflächenreaktivitäten auszustatten. Der Vorteil dieses Prozesses ist die Verwendung kostengünstiger Verfahrenstechniken und die Vermeidung von Oberflächenkontaminationen durch die Belegung mit ausgewählten Molekülen. Die entsprechenden Reaktivitäten können verschiedentlich genutzt werden: zur Herstellung von keramischen Formkörpern, zur Einstellung einer gewünschten Oberflächenladung, aber auch zur Herstellung von Nanokompositen (Nanomeren) durch Einpolymerisation in Polymermatrices. Eine neue Perspektive bietet die Möglichkeit, diese nanoskaligen Partikel in der Matrix wandern zu lassen und damit auf eine neue Art und Weise Gradientennanokomposite für optische, aber auch andere Zwecke herstellen zu können.

Literatur

- [1] H. Gleiter,
Nanocrystalline Materials. Pergamon Press, Oxford (1989).
- [2] K. Niihara,
Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi **99** (1991), p. 974.
- [3] G.W. Scherer, C.J. Brinker, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, New York - Boston, 1990.
- [4] H. Dislich,
Angew. Chem. **83** (1971), 428.
- [5] O.Z. Stern, Electrochem. **30** (1924) 508.
- [6] N. Schwarz, Diplomarbeit, University of Saarland, Saarbrücken, 1994
- [7] D. C. Bradley, R. G. Mehrotra and D. P. Gaur,
Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978.
- [8] H. Schmidt, in: Proc. 8th Intl. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal, 18.-22.09.95. Hrsg.: R. M. Almeida, J. Sol-Gel Science and Technology (im Druck).
- [9] D. Burgard, C. Kropf, R. Naß und H. Schmidt,
in: Proceedings 1994 MRS Spring Meeting, Symposium "Better Ceramics Through Chemistry", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **346** (1994), 101.
- [10] R. Naß, S. Albayrak, M. Aslan und H. Schmidt
in: Advances in Science and Technology 11: Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies. Hrsg.: P. Vincenzini und G. C. Righini, Techna Srl., Faenza, Italien, 1995, 47.
- [11] K.-P. Schmitt, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 1993
- [12] H. Schmidt und H. Krug,
in: ACS Symposium Series **572** „Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced Materials and Intermediates“. Hrsg.: P. Wisian-Neilson, H. R. Allcock, K. J. Wynne, American Chemical Society, Washington, 1994, 183.
- [13] P. W. Oliveira, H. Krug, H. Künstle und H. Schmidt,
in: SPIE Vol. **2228** „Sol-Gel Optics III-“, Hrsg.: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/Washington, 1994, 554.
- [14] H. Schmidt,
J. Non-Cryst. Solids **178** (1994), 302.
- [15] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart, G. Wagner, E. Arpac und E. Geiter,
in: ACS Symposium Series No. 585: Hybrid Organic-Inorganic Composites. Hrsg.: J. E. Mark, C. Y.-C. Lee und P. A. Bianconi, American Chemical Society, Washington, 1995, 331.
- [16] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung und H. Schmidt,
in: SPIE Vol. „Sol-Gel Optics III“, Hrsg.: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/Washington, 1994, 130 - 139.
- [17] C. Becker, M. Zahnhausen, H. Krug und H. Schmidt,
in: Ceramic Transactions Volume 55: Sol-Gel Science and Technology. Hrsg.: E. Pope, S. Sakka und L. Klein. American Ceramic Society, 1995, 299.
- [18] C. Becker, M. Zahnhausen, H. Krug und H. Schmidt,
in: Extended Abstracts of the Fourth Saar-Lor-Lux Meeting on Functional Advanced Materials. Hrsg.: G. Kugel, CLOES-SUPELEC, Technopole de Metz/Frankreich, November 1994.
- [19] P. W. Oliveira, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (im Druck)
- [20] P. W. Oliveira, H. Krug und H. Schmidt,
in: Proceedings 1996 MRS Spring Meeting, San Francisco, April 08 - 12, 1996 (im Druck).