

Nanochemie

Anwendungen der Chemischen Nanotechnologie über Verfahren der Oberflächentechnik

H. Schmidt und M. Quilitz



1 Einleitung

Eigenschaften von Werkstoffen werden zu einem großen Teil von ihren Oberflächen und deren Eigenschaften bestimmt. Bei nanostrukturierten Werkstoffen ist die Grenzfläche zwischen Nanopartikeln und der Matrix sehr groß und daher von hoher Bedeutung. Im „Vorgängerartikel“ dieser Publikation von *H. Schmidt* aus 2002 [1] wurde bereits ausführlich über die Werkzeuge der Chemischen Nanotechnologie zur Maßschneidung der Oberflächen von Nanopartikeln berichtet. Die spezifischen Eigenschaften und die daraus resultierenden Vorteile von Nanopartikeln wurden angeführt. Die Nutzung des Sol-Gel-Prozesses zur Herstellung von nanoskaligen Kolloidteilchen wurde im Zusammenhang mit seinen kolloidchemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen, der Stabilisierung von Suspensionen und der Funktionalisierung von Partikeloberflächen dargestellt. Im Weiteren wurden die wichtigsten Nassbeschichtungstechniken jeweils mit Beispielen angeführt. Die damit erzielbaren Funktionen können beispielsweise spezielle chemische, optische oder mechanische Eigenschaften sein. Die Anwendungsbreite reicht sehr weit, von alltäglichen Anwendungen bei Gebrauchsgütern, in der Fertigungstechnik, in der Lebensmitteltechnologie, bis zu High-Tech-Anwendungen wie Mikroelektronik, Nachrichtentechnik und Displaytechnik. Von Bedeutung dabei ist, dass besonders durch den Einsatz von Nanopartikeln gewünschte Oberflächen- bzw. Schichteigenschaften für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden können. Dabei ist von besonderer Wichtigkeit, dass durch das geschilderte Prinzip nicht nur singuläre Eigenschaften, sondern multifunktionelle Eigenschaften, aber auch Gradientenstrukturen realisierbar sind. Während im früheren Beitrag [1] die Grundlagen beschrieben wurden, soll hier besonders die Anwendungsseite beleuchtet und an einigen ausgewählten Beispielen die Vielfalt der Anwendungen aufgezeigt werden, die durch die Oberflächentechnik auf der Basis der chemischen Nanotechnologie generiert werden kann.

2 Anwendungen

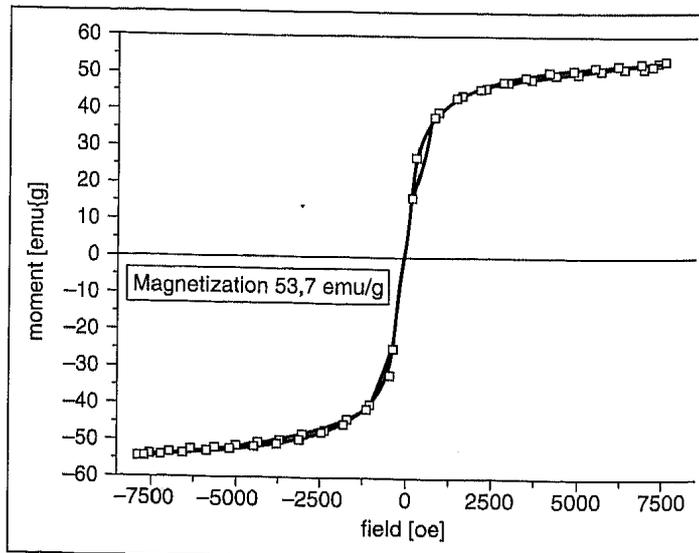
2.1 Anwendungen auf der Basis des größenbedingten superparamagnetischen Effektes

Mit abnehmender Größe ändern sich bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften bei Partikeln auch sprunghaft. Es kommt zu sogenannten Quanteneffekten

oder speziellen magnetischen Eigenschaften. So wird bei bestimmten Eisenoxiden statt des sonst verbreiteten Ferromagnetismus das Auftreten von Superparamagnetismus beobachtet [2]. Dies bedeutet unter anderem, dass die Partikel nur beim Einschalten eines Magnetfelds magnetisch werden, beim Ausschalten ihren Ordnungszustand, der für den Magnetismus verantwortlich ist, spontan verlieren und ihn letztlich in Wärmeenergie umwandeln. Voraussetzung hierfür ist eine sogenannte „Single-Domain-Struktur“. Abb. 1 zeigt das Magnetisierungsverhalten modifizierter Eisenoxidnanopartikel. Im Gegensatz zur Hysteresekurve bei Ferromagnetika, bei denen nach der Magnetisierung immer eine Restpolarisation zurückbleibt, ist die Magnetisierungskurve bei superparamagnetischen Materialien zentrosymmetrisch. Das heißt, es tritt ohne angelegtes Feld keine Polarisierung auf. Wird das angelegte Feld abgeschaltet, verschwindet auch die Magnetisierung wieder vollständig.

Eine besonders wichtige Anwendung der superparamagnetischen Nanopartikel ist die Nutzung zur gezielten thermischen Abtötung von Tumorzellen. Dabei wird der oben beschriebene Effekt genutzt, bei dem die Nanopartikel ihre „magnetische Ordnungsenergie“ beim Abschalten des Magnetfeldes in thermische Energie umwandeln. Wiederholt man diesen Vorgang schnell genug (z. B. mit einer Frequenz von 100 kHz), so lässt sich durch ein sogenanntes hochfrequentes, magnetisches Wechselfeld sehr viel Energie am Ort des Partikels erzeugen. Die einzige Voraussetzung, die man noch braucht, ist, die Nanopartikel zu „leihen“, nur in Tumorzellen, aber nicht in gesunde Zellen ein-

Abb. 1: Superparamagnetismus: Magnetisierungsverhalten modifizierter Eisenoxidnanopartikel



zudringen. Dies wurde mit einer geeigneten Oberflächenmodifikation der Nanopartikel geschafft. Solche Partikel, injiziert in einen Tumor, dringen zu mehreren Millionen in die Tumorzellen ein, nicht jedoch in die gesunden Zellen. Über diese Krebstherapie wird in dieser Ausgabe im Beitrag von A. Jordan et al. [3] ausführlich berichtet.

Dieser sogenannte „schaltbare“ Magnetismus ermöglicht nun eine weitere Anzahl überaus interessanter Anwendungen. Durch das Einschalten eines Magnetfeldes lassen sich Komponenten, die mit derartigen Nanopartikeln bestückt sind, aus Lösungen herausfischen. Interessant wird die ganze Geschichte dann, wenn diese Komponenten mit Zusatzfunktionen, z. B. einer selektiven Absorptionsfähigkeit für zu entfernende Komponenten ausgestattet sind. Dies wurde dazu genutzt, um z. B. Schwermetalle aus Industrierwässern abzutrennen [4,5]. Schwermetalle werden heute gemäß dem Stand der Technik in der Regel über Fällungsverfahren abgetrennt. Im Zuge der verbesserten analytischen Methoden sowie vertiefter Erkenntnisse über die toxische Wirkung von Schwermetallen sind deren Grenzwerte sukzessive nach unten korrigiert worden, so dass mitunter die gängigen Fällungsverfahren die neuen Grenzwerte nicht mehr gewährleisten können. Besonders jedoch für die Abtrennung von Schadstoffen mit sehr niedrigen Konzentrationen sind die gängigen Verfahrenstechniken sehr schwierig anzuwenden, da z. B. sehr große Absorbereinheiten erforderlich wären. Vor diesem Hintergrund wurde ein Konzept entwickelt, bei dem der schaltbare Magnetismus in Verbindung mit mikrometergroßen, porenfreien Partikeln, die an der Oberfläche mit selektiv adsorbierenden Liganden ausgestattet sind, genutzt wird. Wegen der geringen Schadstoff-Konzentrationen reichen die geometrischen Oberflächen von mikrometergroßen Partikeln in der Regel aus, dagegen ist die Adsorptionskinetik, und dies ist von entscheidender Bedeutung, wegen der Porenfreiheit des Systems sehr groß (keine Porendiffusion). Die Beladung erfolgt in Sekundenschnelle, wie man zum Beispiel beim Einrühren eines solchen, pulverförmigen Adsorbensystems, in eine farbige, wässrige Cr(III)-Lösung sehr einfach zeigen kann. Mit einem Magneten werden die Partikel ebenfalls in Sekundenschnelle aus dem Wasser entfernt. In Abb. 2 wird der Aufbau eines solchen komplexen Adsorberpartikels gezeigt. Damit können Cr(III)-Gehalte von bis zu < 3 ppm in Industrieabwässern realisiert werden. Neben der Abwasserreinigung und Dekontamination von Schadstoffen kann dieses Prinzip auch zur Immobilisierung von Enzymen und Zellen und ihrer gezielten Abtrennung aus dem Reaktionsmedium genutzt werden.

Auf der Basis des beschriebenen Trennprinzips wurde für Roche Diagnostics eine Methode zum Abtrennen viraler DNA aus dem Lyolysat der biochemischen Komponenten von Viren entwickelt. Während man bei bisher üblichen Aidstests frühestens drei Monate nach der Infektion menschliche Antikörper im Blut, oder – mit höherer Fehlerquote – nach einigen Wochen das vom Aidsvirus gebildete Eiweiß p24 nachweisen kann, zielt der neue Nachweis direkt auf die Identifizierung der Erbinformation des Aidsvirus, die in der Ribonukleinsäure (RNS) enthalten ist. Es ging also darum, die RNS einer am Anfang extrem niedrigen Zahl von Aidsviren möglichst rein aus einer Blutprobe zu isolieren. Dazu wurden feinste Glimmerpartikel verwendet, die mit den oben beschriebenen magnetischen Eisenoxid-Partikeln und einer speziellen, über einen Sol-Gel-Beschichtungsprozess erhaltenen Glasschicht überzogen sind, die imstande ist, die virale DNA selektiv

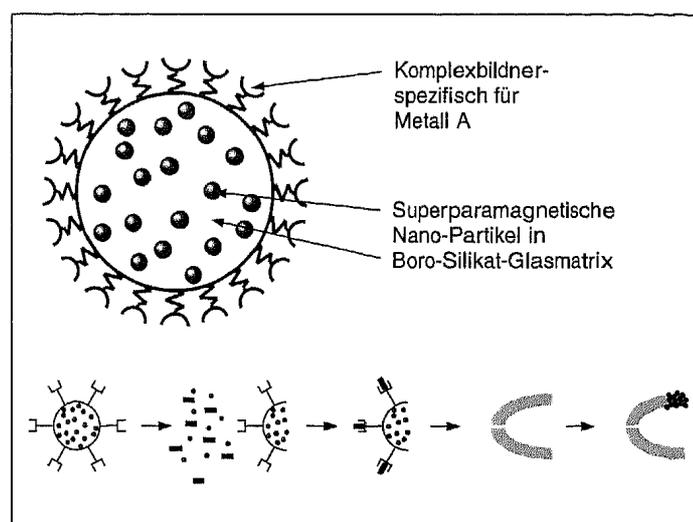


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines selektiv adsorbierenden superparamagnetischen Nanokomposit-Partikels und das Prinzip der magnetischen Entfernung aus Flüssigkeiten [nach Th. Müller, private Mitteilung]

zu binden. Nach der Adsorption der DNA kann diese nun wieder magnetisch sehr einfach entfernt und, frei von weiteren ggfs. störenden biochemischen Komponenten, einfach identifiziert werden. Damit wird der kritischste Engpass solcher Nachweisverfahren über eine selektive Adsorption und magnetische Abtrennung elegant umgangen. Roche Diagnostics bietet inzwischen Automaten und Reagenz-Kits an, mit denen nicht nur Aidsviren, sondern auch eine breite Palette weiterer Nukleinsäuren automatisch abgetrennt und mit sehr hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

2.2 Photokatalytische Schichten

Das Prinzip der photokatalytischen Eigenschaften von TiO_2 -Nanopartikeln ist seit langem bekannt. Bereits in [1] wurden photokatalytische Schichten behandelt, die auf der Eigenschaft von TiO_2 -Nanopartikeln als Fotohalbleiter beruhen. Bei UV-Einwirkung entstehen positive Löcher und Elektronen, die infolge der, aus der Defektstruktur von TiO_2 resultierenden, hohen Diffusionsgeschwindigkeit und damit relativ geringen Rekombinationswahrscheinlichkeit beim Erreichen der Partikeloberfläche mit Wasser und Sauerstoff ein Oxidationspotenzial von bis zu 3,2 eV erzeugen. Damit wird ein Oxidationsprozess in Gang gesetzt, mit dem jegliches tote und lebende organische Material (Fette, Öle, Tenside, Kunststoffe, Pflanzenmaterial, Bakterien, Pilze, Viren etc.) oxidativ zerstört wird und anorganische Oberflächen komplett entfettet und sterilisiert werden können. Sie werden hydrophil und können dann mit einfachem Wasser, zum Beispiel beim Beregnen, saubergewaschen werden. Oberflächen, die mit solchen TiO_2 -Nanopartikeln beschichtet sind, bleiben sauber und keimfrei. Auf transparenten Oberflächen bildet sich infolge der absoluten Entfettung beim Beaufschlagen mit Wasserdampf keine Tröpfchenkondensation, sondern eine Film-Kondensation aus, und es wird der Eindruck der Beschlagsfestigkeit erweckt. Organische und Polymeroberflächen werden jedoch angegriffen und oxidativ zerstört. Um dieses zu vermeiden, müssen anorganische Zwischenschichten aufgebracht werden, die jedoch mit vielen Problemen, insbesondere bei der Schichthaftung aufwarten. Hier nun wurde das Konzept der „thermodynamisch bedingten Phasenseparation“ entwickelt [6]: Dazu werden die Titandioxid-Nanopartikel in ei-

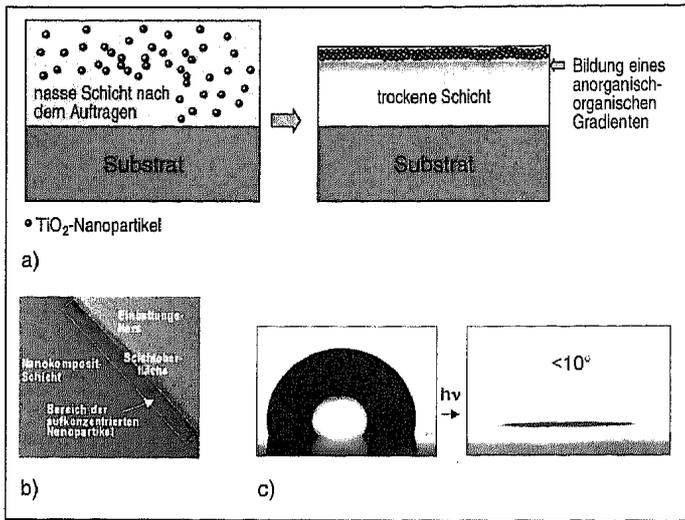


Abb. 3: Photokatalytische Gradientenbeschichtung für Beschichtungen auf Polymer substraten [b) und c) siehe auch O-E]

ner Weise oberflächenbeschichtet (z. B. mit Silanen mit perfluorierten Seitenketten), die beim Abdampfen des Lösungsmittels der Beschichtungs-Suspension zu einer Art Entmischung führt, bei der die Nanopartikel zur Oberfläche der Schicht diffundieren, weil dies dann der thermodynamisch stabilere Zustand ist. Dies ist in Abb. 3a schematisch dargestellt. Abb. 3b (O-E) zeigt die Transmissionselektronenmikroskopaufnahme einer Schicht, die sehr deutlich Aufkonzentration der Nanopartikel an der Schichtoberfläche bestätigt. Wegen der Ummantelung der Nanopartikel mit fluorierten Seitenketten ist die Schicht sehr hydrophob, wie Abb. 3c, links (O-E) zeigt. Die Seitenketten werden durch Einwirkung von Licht autooxidativ entfernt, die Schicht wird hydrophil und photokatalytisch aktiv (Abb. 3c, rechts). Abb. 4 (O-E) zeigte die Effekte solcher Schichten an zwei Beispielen: eine beschichtete Polycarbonatplatte hält aufgrund ihrer hydrophilen Oberfläche die Partikel einer Ruß-Suspension nicht fest und bleibt nach dem Eintauchen sauber, im Gegensatz zum nichtbeschichteten Teil der Oberfläche. Eine photokatalytisch beschichtete Zeltbahn ist in der Lage, sich schon nach sechs Wochen im Außenraum selbst von ihrer beaufschlagten Rußschicht „zu befreien“.

2.3 Prägetechniken mit Nanokomposit-Schichten

In [1] wurde über die kontinuierliche Prägetechnologie mit thixotropen, zum Teil hochbrechenden Nanokompositen berichtet [7,8]. Inzwischen wurde auf Basis dieser Technologien am INM ein weltweit erstes Pilotverfahren zum kostengünstigen Rotationsdruck flexibler CDs entwickelt. CDs bzw. CD-ROMs werden von sehr feinen Lasern gelesen. Dies setzt jedoch voraus, dass ihre Mikrostrukturen mit möglichst steilen Flanken ins Material eingeprägt werden. Der Clou der beschriebenen Entwicklung ist, dass es mit Hilfe einer gleichmäßigen Verteilung von Nanopartikeln in Polymermatrices gelungen ist, das sogenannte rheologische Verhalten der oben genannten Nanokomposite maßgeschneidert einzustellen. Prägt man Schichten, so müssen sie weich genug sein, um die Strukturen des Prägewerkzeuges zu übernehmen. Entfernt man das Prägewerkzeug, so verformen die geprägten Strukturen infolge der Oberflächenspannung. Dies lässt sich nur vermeiden, wenn man die Schicht unter dem Prägewerkzeug aushärten lässt. Dies ist

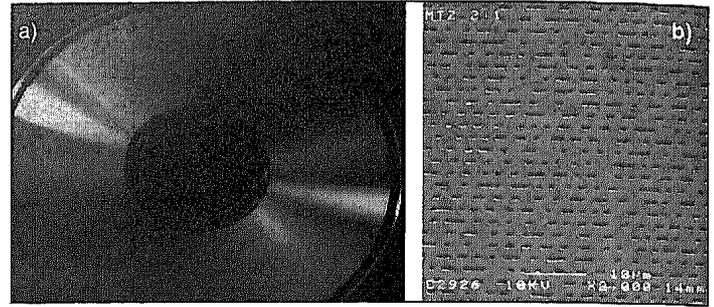


Abb 5: Geprägte CD-ROM auf flexibler Folie; a): Geprägte CD-ROM auf der Folie; b): Abbildung des Prägemusters im Rasterelektronenmikroskop (siehe auch O-E)

jedoch ein sehr zeitaufwändiges Verfahren und für die Massenproduktion nicht geeignet. Baut man nun die oben erwähnten Nanopartikel in die Polymermatrix ein und versieht sie mit einer Oberflächenmodifikation, die eine schwache, vernetzende Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln erzeugt, so erhält man ein relativ festes Polymer. Unter mechanischer Belastung, zum Beispiel beim Prägedruck, können diese schwachen Bindungen wieder gelöst werden, und die Viskosität kann um bis zu vier Zehnerpotenzen sinken. Damit lassen sich sehr scharfe Strukturen abbilden. Nach dem Entfernen des Prägewerkzeugs steigt die Viskosität wieder spontan auf ihren ursprünglichen Wert an, und die geprägten Strukturen bleiben in voller Schärfe erhalten. Sie sind auch gegen einen noch zu erfolgenden Nachhärteschritt völlig unempfindlich. Mit der entwickelten Technologie lassen sich Prägegeschwindigkeiten mit bis zu 60 Metern pro Minute erreichen. Damit wird zum Beispiel die Fertigung von flexiblen, auf Kunststoffolie geprägten CDs ermöglicht. Die verwendeten Werkstoffe sind so genannte Nanomer®-Werkstoffe, die im wesentlichen aus einem methacrylatfunktionalisiertem Silan und weiteren Acrylaten bestehen, und in die oberflächenmodifizierte Zirkonoxid-Nanopartikel eindispersiert sind. In einem nachgeschalteten Prozess wird die Schicht durch UV-Licht vollständig ausgehärtet. Die Abb. 5a und b (O-E) zeigen Prägestrukturen auf flexibler Folie (geprägte CD-ROM, hergestellt von dem BERTELSMANN-Tochterunternehmen TOPAC). Die Aufnahme in Abb. 5b wurde mittels eines Hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM) angefertigt.

2.4 Fotoinduzierte Nanopartikeldiffusion zur Herstellung von Lichtlenk-Systemen

Lichtlenk-Systeme werden in optischen Bauteilen und Systemen (z. B. TFT-Flüssigkristall-Displays oder als Projektionsschirme) vielfältig benötigt. So bedient man sich zur Darstellung von Bildern aus einem Projektionsstrahl einer sogenannten Mattscheibe, die das Licht gleichmäßig und ungerichtet nach allen Seiten ausstreut. Außerdem streut sie nicht nur das Licht aus der gewünschten Quelle, sondern auch ggfs. Licht anderer Quellen. Dies alles geht zu Lasten von Bildhelligkeit und -kontrast. Ein modernes LCD-Display enthält über 100 verschiedene Schichten, die alle mehr oder weniger Licht absorbieren oder streuen, so dass nur noch circa 5 % der erzeugten Lichtenergie das Auge des Betrachters erreichen. Durch Hochleistungs-Lichtlenkschichten lässt sich dies so weit reduzieren und die Lichtausbeute so weit steigern, dass bis zu 30 % Energie für den Betrieb des Displays eingespart werden können. Da das Display eines der größten Energieverbraucher darstellt, schlägt dies

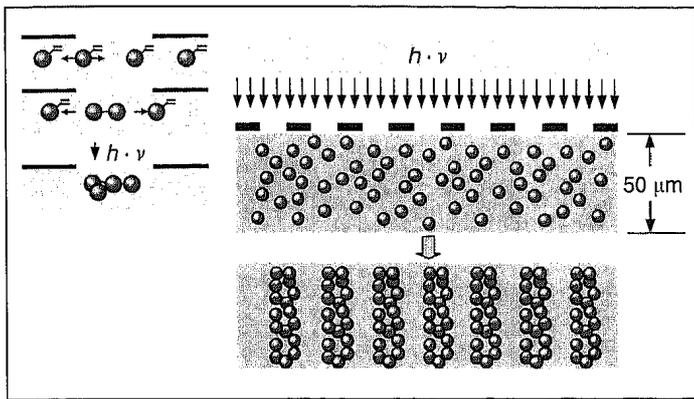


Abb. 6: Schematische Darstellung des Mechanismus der lichtinduzierten Nanopartikel-Vernetzung; a) Mechanismus; b) Entstehung von Lichtlenksäulen bei Belichtung durch eine Maske

bei Batterie betriebenen Systemen (zum Beispiel Mobiltelefonen oder Laptops) besonders stark zu Buche.

Die technische Realisierung von Hochleistungs-Lichtlenksystemen gelingt durch die Kombination eines geeignet lichtempfindlichen Werkstoffes mit einem geeigneten lithographischen Strukturierungsprozess. Der Werkstoff ist ein Polymermatrix-Nanokompositwerkstoff, der Nanopartikel mit hohem Brechungsindex enthält, die mit chemisch gebundenen, polymerisierbaren Gruppen oberflächenmodifiziert sind. Diese Gruppen können unter Mitwirkung eines UV-Initiators miteinander vernetzt werden. Im unvernetzten Zustand sind die Nanopartikel infolge der noch nicht ausgehärteten Polymermatrix beweglich und weisen hohe Diffusionskoeffizienten auf [9]. In den Abb. 6a und b ist schematisch dargestellt, wie durch die Photo-Induzierte Diffusion (PID-Prozess) [10] eine Schicht mit Brechzahlgradienten, z. B. in Form von kolumnaren Strukturen, erzeugt werden kann. Durch die Vernetzungen werden Partikel in den belichteten Stellen in der Matrix immobilisiert, während weitere Partikel durch Diffusion entlang des sich bildenden Konzentrationsgradienten aus den Nachbarregionen antransportiert werden. So kommt es zu einer Anreicherung hochbrechender Partikel im belichteten Bereich. Schließlich wird die Matrix nach Entfernung der Masken thermisch oder durch einen ganzflächigen UV-Polymerisationsschritt ausgehärtet. Durch die geeignete Wahl der Prozessparameter lassen sich nun verschiedene Eigenschaften des Lichtlenksystems gezielt einstellen. In Abb. 7 (O-E) ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines realen Diffusers (asymmetrischer Diffuser) gezeigt. Die Lichtlenksäulen sind aufgrund des Kontrastes des Bildes klar erkennbar. Abb. 8 (O-E) zeigt das Schema und die Wirkung eines reflektierenden Diffusers. Die Reflexion erfolgt durch Hinterlegung mit einer spiegelnden Aluminiumschicht. Deutlich ist die Kontrast erhöhende Wirkung erkennbar. Die Wirkung basiert auf der „Ausblendung“ des Seitenlichtes, wie in Abb. 8b schematisch gezeigt ist. Zur rationellen Herstellung der Lichtlenkelemente in Form von holographischen Schichten auf Folien wurde eine voll mechanisierte Produktionstechnik entwickelt, bei der die Schichten mit einem Präzisions-Walzenauftragswerk aufgetragen, mit einer Maske versehen und kontinuierlich belichtet werden.

Auf diese Weise konnten Lichtmanagementfolien hergestellt werden, die erhebliche Vorteile gegenüber konventionellen Partikeldiffusern aufweisen. Anwendungen liegen neben den erwähnten Projektionsschirmen z. B. bei allen Arten von Displays, in denen neben den oben genannten

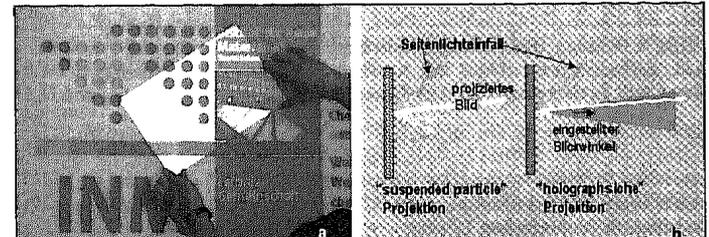
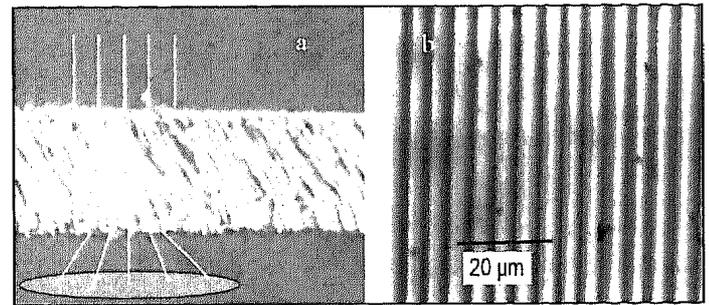


Abb. 7 (oben): a) Transmissionselektronenmikroskopbild eines Querschnitts durch eine Diffuserschicht; b) holographisch erzeugtes optisches Gitter

Abb. 8 (unten): a) Darstellung der Kontrastverstärkung durch eine holographische Projektionsleinwand (heller Ausschnitt); b) schematische Darstellung der Wirkung des „Ausblendens“ von Seitenlicht und Erzeugung einer bevorzugten Reflexionsrichtung des Projektionsstrahls

Eigenschaften zum Beispiel auch die Winkelselektivität von Interesse ist, wie z. B. im Fall von Bankautomaten, vor.

2.5 Antimikrobielle Beschichtungen

In [1] wurden Schichten vorgestellt, bei denen über den Aufbau eines „Fluorgradienten“ Oberflächen mit einer sehr niedrigen Oberflächenenergie (≤ 20 mJ/m²) erzeugt wurden. Die gezeigten Beschichtungen mit Antigrffiti-Wirkung gehören zur Familie der Easy-to-clean-Beschichtungen, deren zahlreiche Anwendungen auch im täglichen Gebrauch z. B. auf Sanitärkeramik genutzt werden. Nachfolgende Entwicklungen [11–13] nutzten die Tatsache, dass Schmutz an diesen Oberflächen nicht fest anhaftet und sehr einfach entfernt werden kann, in weiteren Anwendungen. So werden beispielsweise in vielen Fertigungsprozessen klebrige, teigige Medien verarbeitet, die dann unerwünscht fest an den Verarbeitungswerkzeugen ankleben. Beispiele hierfür sind das Anhaften von Schokolade oder Teigmassen an Knetern in der Lebensmitteltechnologie. Interessante Anwendungen ergeben sich auch bei vielfältigen Gießprozessen in der Fertigung, so z. B. dem Guss von Polyurethanbauteilen in Stahlformen, wo das Problem des Anklebens am Formwerkzeug besonders gravierend ist. In all diesen Fällen konnten oder können gezielt entwickelte Antiadhesivbeschichtungen die Lösung des Anhaftungsproblems bieten. Hierbei ist zu vermerken, dass besonders neue Entwicklungen, bei denen die niedrige Oberflächenenergie mit hohen Abriebsfestigkeiten kombiniert werden, einen breiten Bereich neuer Anwendungsfelder, besonders in der industriellen Fertigung, eröffnen.

Nicht nur unliebsamer Schmutz, sondern auch Mikroben haften auf solchen Oberflächen deutlich schlechter. Dies war nun die Grundlage der Idee, das Antihafverhalten mit der mikrobiziden Wirkung von mikrobiziden Wirkstoffen zu vereinen und somit einen deutlich verbesserten Schutz vor Mikroben zu gewährleisten. Damit sollten mikrobizide

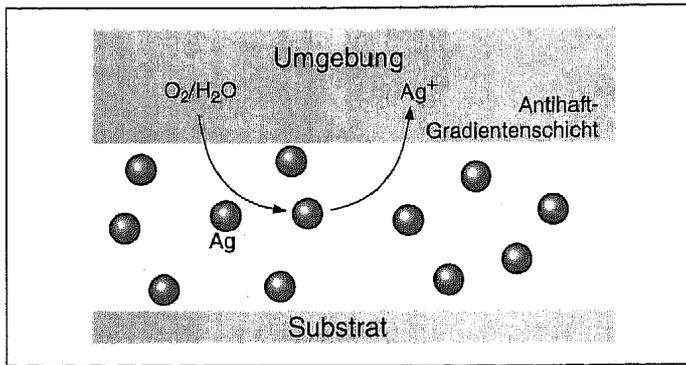


Abb. 9: Schema des Aufbaus einer antimikrobiellen Ag-Nanopartikel enthaltenden Schicht mit Antihafteffekt und Mechanismus der Bildung und Freisetzung von Ag⁺-Ionen unter Einwirkung von O₂ und H₂O

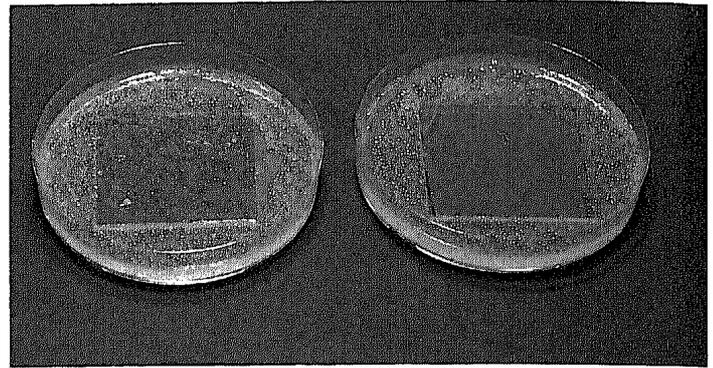
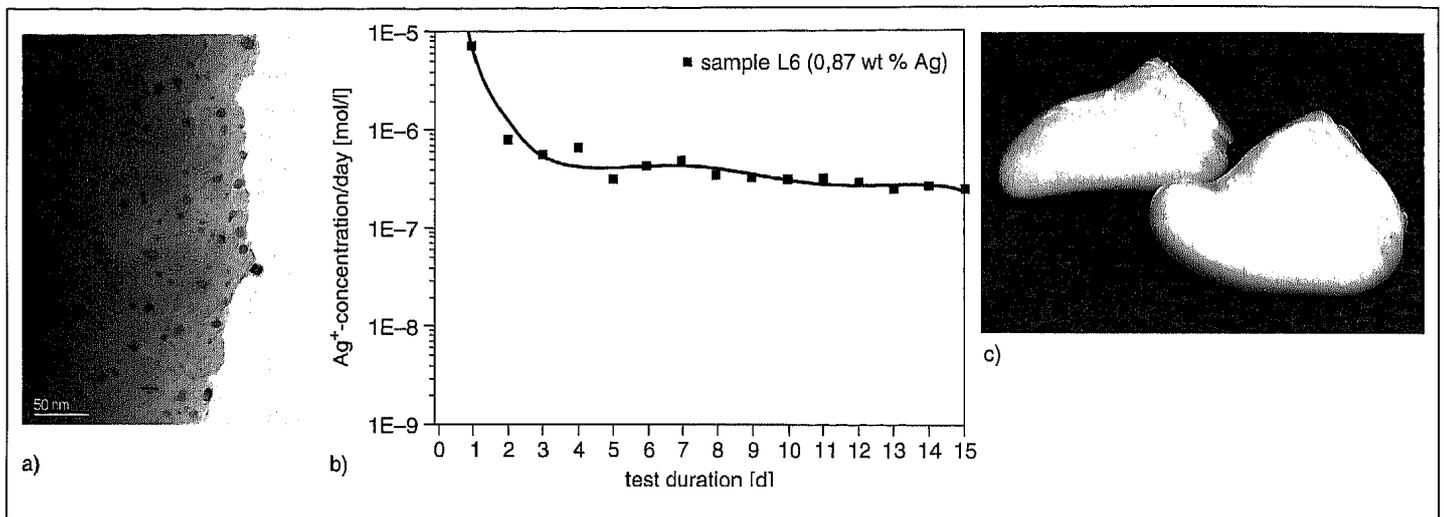


Abb. 11: Antimikrobielle Schicht: Wachstum von Escherichia coli auf festem Medium, das unbeschichtete (links) und mikrobizid beschichtete (rechts) Polycarbonatsubstrate enthält. Inkubation: 72 h bei 30 °C. Der fehlende Bakterienbewuchs auf der rechten Seite ist deutlich zu erkennen.

Abb. 10: a) TEM-Aufnahme einer UV-gehärteten antimikrobiellen Schicht mit Ag-Nanopartikeln; b) Zeitabhängigkeit der Freisetzung von Ag⁺-Ionen in einer physiologischen Lösung



Oberflächen von neuer Qualität entstehen. Als mikrobizide Komponente wurde wegen der vielen schon existierenden Erfahrungen Silber ausgewählt, das allerdings in nanoskaliger Form in diese Schichten eingebracht werden musste, um eine gezielte und steuerbare Depotwirkung zu entfalten. Aufgrund der vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten einer anorganisch-organischen Hybridmatrix, in welche auch Silber liefernde Komplexverbindungen einkondensiert werden können, wurde diese als Matrixmaterial ausgesucht. Durch einen UV-initiierten Prozess wird beim Aushärten der Schicht ein Nukleations¹- und Wachstumsprozess in Gang gesetzt, mithilfe dessen Silber-Nanopartikel in maßgeschneiderter Form (Größe und Menge) erzeugt werden können. Da jedoch zur Entfaltung der mikrobiziden Wirkung Silberionen erforderlich sind, müssen diese erst durch einen Oxidationsprozess an der Nanopartikeloberfläche erzeugt werden. Dazu ist Wasser und Sauerstoff erforderlich. Ist die Matrix diffusionsdurchlässig, so tritt unter Feuchteeinwirkung in Anwesenheit von Luft der Oxidationsprozess ein. Die Matrix muss dann nur noch so eingestellt sein, dass die entstehenden Silberionen auch an die Oberfläche diffundieren können. Auch dies lässt sich über die einstellbare Hydrophilie des Schichtmatrixmaterials erreichen. Der Vorteil dieses Systems ist, dass es in trockenem Zustand keine Wirkung entfaltet (hier wachsen allerdings auch weder Bakterien noch Pilze, da sie immer Wasser be-

nötigen); erst unter Feuchteeinwirkung tritt das System in Aktion und durch die mangelnde Anhaftung wird die so genannte Biofilmbildung durch abgetötete Bakterien vermieden. In Abb. 9 sind der Mechanismus der Silberionenbildung und die Diffusion an die Oberfläche schematisch dargestellt. Abb. 10a (O-E) zeigt ein transmissionselektronenmikroskopisches Bild (TEM) einer UV-gehärteten anorganisch-organischen Hybridbeschichtung mit nanoskaligen Ag-Partikeln, die als kleine schwarze Punkte erkennbar sind. In Abb. 10b ist das Abgabeverhalten der Ag⁺-Ionen über einen längeren Zeitbereich dargestellt; die Zeiten bis zur Erschöpfung der Ionenabgabe können inzwischen zwischen ein und fünf Jahren eingestellt werden. Eine sehr erfolgreich in die industrielle Praxis umgesetzte Anwendung sind mit solchen Schichten versehene In-Ohr-Hörgeräte, die beim Träger fast vollständig jede Entzündung im Ohr vermeiden. Abb. 11 zeigt die oben beschriebene Biofilmverhindernde Eigenschaft der Beschichtung an Hand von zwei beschichteten Polycarbonat-Platten. Man sieht deutlich die drastisch reduzierte Filmbildung an der beschichteten Platte rechts im Bild.

2.6 Effizienter Brandschutz in der Architektur

Im Zeichen des zunehmenden Sicherheitsbewusstseins wird auch der Brandschutz immer wichtiger. Verglasungen sind dabei von jeher ein kritischer Punkt, da normales Glas beim Brand zu Bruch geht und Flammen und Rauch freien

¹ Nukleation = Keimbildung



Abb. 12a: Laborentwicklung der ersten Brandschutzscheibe auf Nanopartikelbasis (b, c und d siehe O-E)

Lauf lässt. Daher sind im Laufe der letzten 50 Jahre sehr viele Systeme entwickelt worden, die besonders auf Wasserglasfüllungen zwischen zwei oder mehreren Scheiben beruhen. Das Wasserglas erhitzt sich und der Inhalt verzehrt durch Kochen Energie. Diese Systeme sind durchaus effizient, haben aber den Nachteil, dass sie das Mehrfache normaler Scheiben wiegen und gerade beim Hochhausbau eben wegen des hohen Gewichtes kaum Einsatz finden können. Vor diesem Hintergrund lag es nahe, Systeme auf der Basis von refraktären Nanopartikeln zu entwickeln, die ihre Brandschutzwirkung durch die Ausbildung einer refraktären, schaumartigen Schutzschicht unter Hitzeeinwirkung entfalten. In einer mehrjährigen Entwicklungsarbeit ist es gelungen, solche Scheiben mit bis zu 50 % Gewichtsersparnis und einer nahezu verdoppelten Wirkung gegenüber dem Stand der Technik zu entwickeln. Basis sind refraktäre Nanopartikel, die schon in der Füllmasse „vorgefertigt“ vorliegen, und durch ihre Kleinheit und damit geringe Lichtstreuung eine hervorragende Transparenz gewährleisten. In Verbindung mit weiteren Komponenten bildet dieses System unter Hitzeeinwirkung eine thermische Strahlungsisolierung, die dem derzeitigen Stand der Technik weit überlegen ist. In der Zwischenzeit wurde eine Fertigungsstätte mit einem hohen Investitionsaufwand errichtet, und das Produkt wird weltweit vertrieben. Erstes Objekt ist der neue Flughafen von Dubai, der mit diesem System brandsicher ausgerüstet wird. In den Abb. 12a–d (O–E) sind die erste Laborscheibe und die kommerziellen Scheiben vor und nach dem Test gezeigt. Wie klar erkennbar ist, bleibt die Scheibe intakt. Sie färbt sich schwarz und dies ergibt einen effizienten Schutz vor dem Energiedurchtritt durch Strahlung.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im vorangehenden Artikel [1] konnte gezeigt werden, dass nanostrukturierte Werkstoffe ein hohes Entwicklungspotenzial aufweisen. In diesem Beitrag wurde zum ersten Mal eine Auswahl aus einer Produktpalette aufgezeigt, die entweder schon erfolgreich am Markt ist oder kurz vor ihrer Einführung. Trotzdem steht die Nutzung dieses Potenzials jedoch nach wie vor erst am Anfang. Neuheiten sind daher noch immer in fast allen Bereichen zu erwarten, wie zum Beispiel im Fahrzeugbau, in der Medizintechnik,

Mikroelektronik, Mikrosystemtechnik, in der Umwelt- und Energietechnik, in der Architektur und bei einer großen Vielfalt von Gebrauchsgütern, um nur einige wenige Bereiche zu nennen. Da die Eigenschaften der Werkstoffe in den funktionellen Schichten zumeist maßgeblich durch ihre Oberflächen bestimmt werden, spielt die Oberflächentechnik in Verbindung mit der Chemischen Nanotechnologie für diese Beschichtungswerkstoffe und die daraus gewonnenen Beschichtungen eine herausragende Rolle.

Anmerkung des Herausgebers

Leider konnten nicht alle Abbildungen gedruckt oder nur verkleinert gedruckt werden. Diese Abbildungen haben den Verweis „O-E“ im Text und werden in den Online-Ergänzungen mit einer Kurzfassung des Beitrags veröffentlicht.

Literatur

- [1] H. Schmidt, Nanochemie – Oberflächentechnik über chemische Verfahren mit Nanotechnologie, PdN-ChiS 51(4), 2 (2002)
- [2] H. Schmidt, Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications, Appl. Organomet. Chem. 15, 331 (2001)
- [3] A. Jordan, R. Scholz, U. Gnevckow, K. Maier-Hauff, M. Johansen und P. Wust, MagForce® Nano-Krebs therapie – Fortschritt in der Krebsbekämpfung, PdN-ChiS 55(1), S. 8 (2006)
- [4] T. S. Müller, P. Rogin, M. Mennig und H. K. Schmidt, Zur Herstellung von glasgekapselten superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln für die Entfernung von Schwermetallionen aus Industrieabwässern, in: Glas-technische Tagung 77 Leipzig, DGG, 309 (2003)
- [5] T.S. Müller, P. Rogin, M. Mennig und H. K. Schmidt, Zur Entwicklung von superparamagnetischen Kompositpartikeln zur Entfernung von Schwermetallionen aus Industrieabwässern, in: GVC-Abwasser-Kongress 2003, Bremen: Prozessintegrierte und additive Verfahren der Abwasser- und Schlammbehandlung, Preprints Band 1. VDI-Verlag, Düsseldorf 2003, S. 249
- [6] H. Schmidt, M. Naumann, T.S. Müller und M. Akarsu, Photocatalytic gradient coatings on plastics by spray techniques, in: Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass ICCG5: Advanced Coatings on Glass and Plastics for large-area or high-volume products, July 4–8, 2004, Saarbrücken, Bliesdruckerei GmbH, Blieskastel 2004, S. 361
- [7] M. Mennig, P. W. Oliveira und H. Schmidt, Embossing, in: M. A. Aegeger und M. Mennig (Ed.), Sol-gel Technologies for Glass producers and Users, Kluwer Academic Publishers, Boston 2004, S. 109
- [8] M. Mennig, A. Gier, P. W. Oliveira, H. Schmidt, N. Kunze, S. Sepeur und B. Schäfer, Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Oberflächenreliefs durch Prägen thixotroper Schichten, Patentschrift DE 100 01 135 A1 (2001)
- [9] P. W. Oliveira, M. Geerkens, P. Rogin, M. Mennig und H. Schmidt, Light Management films for Display Applications, Poster Publication, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken (2005)
- [10] H. K. Schmidt, Das Sol-Gel Verfahren: Anorganische Synthesemethoden, ChiuZ 35(3), 176 (2001)
- [11] C. Becker-Willinger, G. Heppel, P. Krämer und H. Schmidt, Easy to clean nanocomposite metal coatings for food processing, in: Hygienic coatings: Brussels, Belgium, 8–9 July 2002; conference papers [The First Global Conference Dedicated to Hygienic Coatings], Paint Research Association Teddington, Middlesex 2002, S. 21
- [12] C. Becker-Willinger, Z. Csögör, J. Gerwann und H. Schmidt, Antimicrobial low surface-free energy nanocomposite coatings, in: Hygienic coatings: Brussels, Belgium, 8–9 July 2002; conference papers [The First Global Conference Dedicated to Hygienic Coatings], Paint Research Association Teddington, Middlesex 2002, S. 7
- [13] D. Buxmann, C. Becker-Willinger und H. Schmidt, Mikrobizid beschichteter Gegenstand, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung, Patentschrift DE 101 28 625 A1 (2001)

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Helmut Schmidt*, Dr. Mario Quilitz, Lehrstuhl Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Campus Dudweiler, Beethovenstraße Z 4, D 66125 Saarbrücken-Dudweiler
*privat: Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen