



Kolloidale Lego-Bausteine

Weiche, oberflächenstrukturierte Nanopartikel und ihre Anwendung

A. H. Gröschel und A. H. E. Müller

Oberflächenstrukturierte (engl. „patchy“) Partikel rücken mehr und mehr in den Fokus interdisziplinärer Forschung. Neben zahllosen neuartigen Herstellungsmöglichkeiten und der Erforschung ihrer überragenden Grenzflächeneigenschaften, haben sich bereits erste Anwendungen erfolgreich etabliert (z. B. in e-Book Readern). In der Arbeitsgruppe Müller an der Uni Mainz liegt der Fokus auf einer der kleinsten dieser Art von Partikeln: weiche, polymer-basierte patchy Nanopartikel. Obwohl seit einigen Jahren untersucht, wurden erst kürzlich interessante Fortschritte auf dem Gebiet der Herstellung und der Selbstaggregation sowie neuer Anwendungsmöglichkeiten erzielt.

Was sind weiche „patchy“ Nanopartikel?

Patchy Partikel sind ein heiß diskutiertes Thema, das in den letzten Jahren einen wahren Boom erlebt hat. Es handelt sich um kolloidale Partikel im Größenbereich von wenigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich, wobei die ersten patchy Partikel noch oberflächenbeschichtete Glasperlen [1] und später Mikrometer grobe Silica-Teilchen waren [2]. Unter dem Begriff patchy Partikel versteht man meist

sphärische Partikel deren Oberfläche mit unterschiedlichen chemischen Strukturen ausgestattet ist. Darunter fallen auch die bekanntesten und zugleich strukturell einfachsten Vertreter, die sogenannten Janus-Partikel (Abb. 1) [3]. Sie sind nach dem römischen Gott Janus benannt, dem Wächter für Zukunft und Vergangenheit, der oftmals mit zwei Gesichtern, die in entgegengesetzte Richtung blicken, abgebildet wird. Diese Art von Partikeln besitzt die Fähigkeit, sich zu größeren Einheiten zusammenzuschließen und insbesondere, sich an Grenzflächen anzusammeln. Beides ist auf den amphiphilen Charakter der Partikel zurückzuführen, da diese aus zwei komplett phasenseparierten Halbkugeln mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften bestehen (in Abb. 1 grau und orange dargestellt). Somit sind Janus-Partikel das kolloidale Analogon zu Tensiden und amphiphilen Block-Copolymeren, die ebenfalls aus zwei Segmenten unterschiedlicher Polarität bestehen. In ihrer Arbeit beschäftigen sich die Autoren dieses Artikels seit Jahren mit der Erschließung neuer Synthesewege, um Janus-Partikel im Nanometerbereich mit neuen Funktionalitäten auszustatten, sowie der Untersuchung der Grenzflächen-

und Selbstaggregationseigenschaften [4,5]. Erst kürzlich konnten neben Janus- auch weiche Nanopartikel mit komplexerer Oberflächenstrukturierung realisiert werden. Diese in Abbildung 1 dargestellten „Hamburger“- und „Kleeblatt“-Strukturen erlauben eine deutliche größere Vielfalt hinsichtlich Selbstaggregation [6].

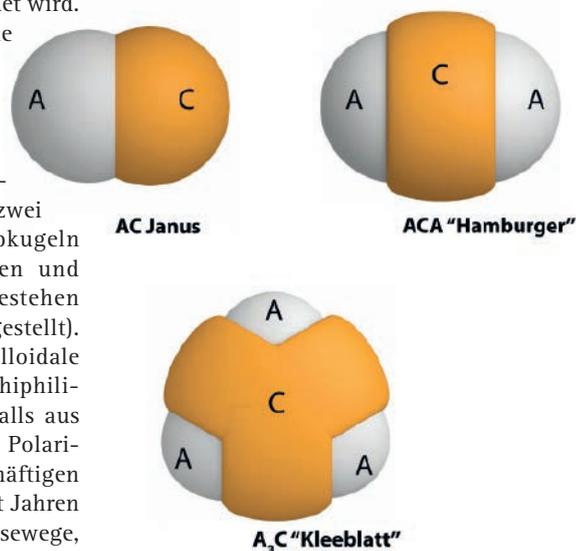


Abb. 1: Patchy Nanopartikel mit Janus-, „Hamburger“- und „Kleeblatt“-Konfiguration.

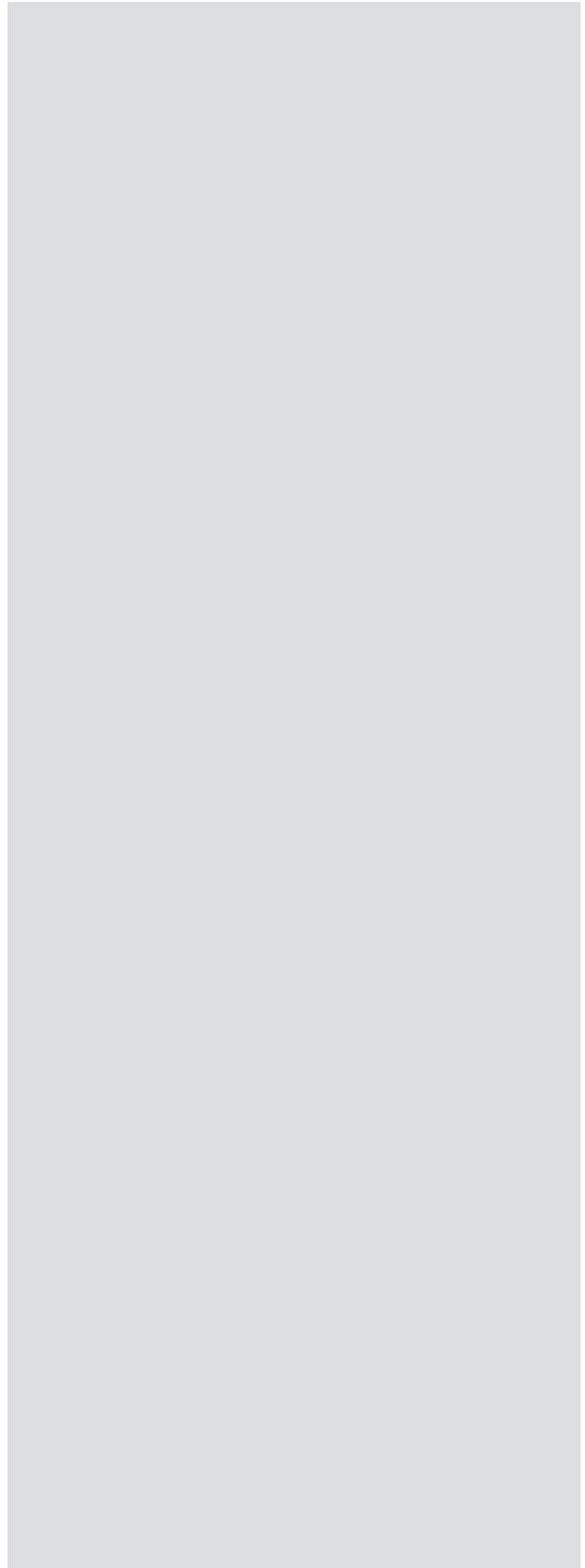
Strukturierung von Grund auf – Das „Bottom-Up“ Prinzip

Bis heute hat sich eine Vielzahl von Strukturierungsmethoden etabliert, die auf dem „Top-Down“ Prinzip basieren, also dem Herausarbeiten einer Mikrostruktur aus einem größeren Block. Dieses Prinzip könnte in absehbarer Zukunft an seine Grenzen stoßen, da Strukturen im Nanometerbereich oder mit komplexen inneren Symmetrien und Periodizitäten nur in den seltensten Fällen realisierbar sind. Im Gegensatz dazu bedient sich die Natur des „Bottom-Up“ Konzepts. Hier werden komplexe Architekturen vom Nanometer- bis hin zum Zentimeter-Bereich schrittweise aus kleinsten Bausteinen aufgebaut. Prominente Beispiele solcher von der Natur entwickelten Multikomponenten-Organisation sind Knochen, Holz oder Muschelschalen. Die heutige Nanotechnologie versucht dieses Prinzip zu kopieren, indem durch orthogonale Wechselwirkung zwischen den Grundbausteinen über mehrere Hierarchie-Ebenen hinweg defektfrei komplexe Gebilde konstruiert werden. Hierzu müssen Stärke und Richtung der Baustein-Baustein Wechselwirkungen vor dem Start der Selbstaggregation genau geplant und in der chemischen Struktur implementiert werden. Konzeptionell, könnte man diesen Ablauf mit Lego-Bausteinen vergleichen die immer größere Gebilde aufbauen, mit dem Unterschied, dass die Bausteine von selbst die für Sie energetisch günstigste Position einnehmen. Die Auflösungsgrenze des Gesamtkonstrukts ist somit letztendlich über die Dimensionen der Bausteine definiert, welche wesentlich kleiner als ein Mikrometer sein können; in kürzlich veröffentlichten Arbeiten sogar kleiner als 100 nm [6,7]. Ausgehend von sog. ABC Triblock-Terpolymeren, also kettenartigen Makromolekülen, die aus drei linearen, miteinander verknüpften Abschnitten („Blöcken“) beste-

hen, wurden hierbei die patchy Nanopartikel in selektiven Lösungsmitteln ebenfalls gezielt hierarchisch aus noch kleineren Bausteinen aufgebaut [6].

Hierarchische Strukturierung veranschaulicht

„Raupenmizellen“ veranschaulichen das Potential der hierarchischen Strukturierung mittels patchy Nanopartikeln. Heutzutage ist die Synthese von ABC Triblock-Terpolymeren durch „lebende“/kontrollierte Polymerisation ein etablierter Bestandteil der Makromolekularen Chemie. Eine gezielte Auswahl der chemischen Strukturen A, B und C wurde nun verwendet, um ungeahnt komplexe Strukturen aufzubauen (Abb. 2) [7]. Nutzt man die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Blöcke sowie deren Unverträglichkeit untereinander aus, können sich die ca. 10-20 nm großen Makromolekülketten durch geschickte Abfolge von selektiven Lösungsmitteln zu „weichen“ Nanopartikeln definierter Größe (ca. 50 nm) und Symmetrie organisieren (Positionierung der Blöcke). Diese Partikel besitzen einen Kern aus Block B oder D und ein bzw. zwei Patches aus Block A (grau), die gezielt miteinander wechselwirken, sowie eine Korona(-Patch) aus Block C (orange), welches die Löslichkeit kontrolliert (B und D sind in Abbildung 2 nicht sichtbar, da diese Blöcke den Kern bilden). Die Struktur dieser Partikel ist allein durch die Synthese des zu Grunde liegenden Makromoleküls vorprogrammiert, in stark vereinfachter Weise wie die Struktur eines Proteins durch die Abfolge der Aminosäuren vorherbestimmt wird. Benutzt man nun zwei Makromoleküle, die sich nur in der Chemie des mittleren Blocks und der Länge der Blöcke unterscheiden (ABC + ADC), dann entstehen zunächst Nanopartikel mit unterschiedlicher Oberflächenstruktur, hier AC Janus und ACA „Hamburger“. Separat gehalten können



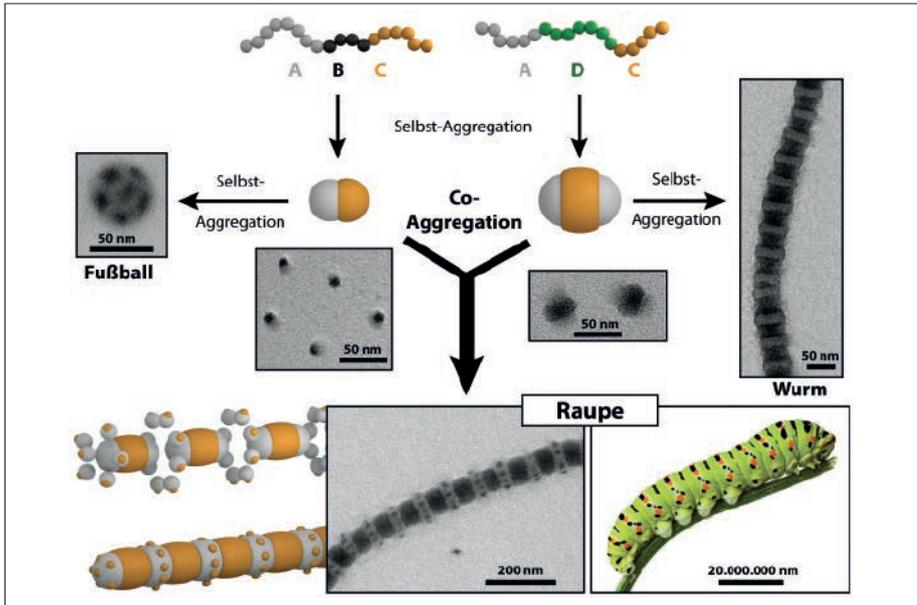


Abb. 2: Aus zwei unterschiedlichen Polymerketten aufgebaute „Raupenmizellen“. Die Makromoleküle ABC und ADC werden gelöst und finden auf intelligente Weise selbständig ihren Platz (B (schwarz) und D (grün) bilden den nicht sichtbaren Partikelkern). Separat gehalten finden sich die Partikel zu Aggregaten zusammen, die einem Fußball ähneln (links) oder einem Wurm (rechts). Gemischt, aggregieren beide Partikel in nahezu defektfrei strukturierte Raupenmizellen („caterpillar micelles“) von bis zu 30 Mikrometer Länge, bei der die Kompartimente auf mehreren Längenskalen mit Nanometerpräzision angeordnet sind. Foto einer Schwalbenschwanz-Raupe im Zentimeterbereich. (Quelle: <http://www.shutterstock.com>).

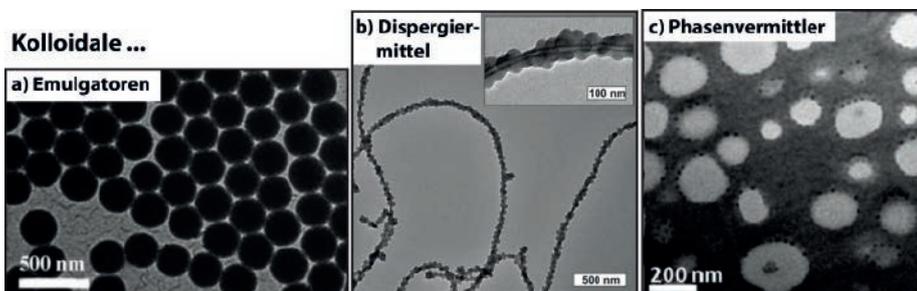


Abb. 3: Bisherige Anwendungen von weichen patchy Nanopartikeln. Vor allem Anwendungen mit Bezug auf Grenzflächenstabilisierung profitieren vom sogenannten Pickering-Effekt der amphiphilen Janus-Partikel. Darunter fallen die Stabilisierung von Emulsionströpfchen z. B. in der Emulsionspolymerisation, die Dispergierung von Kohlenstoff-Nanoröhren oder die Verträglichkeitsvermittlung von Homopolymer-Mischungen.

diese Partikel in geeigneten Lösungsmitteln eigene Überstrukturen ausbilden, die durch die Partikelgeometrie oder besser die geometrische Verteilung der Oberflächen-segmente vorgegeben ist. Somit bilden AC Janus-Partikel über A sphärische Aggregate, die einem Fußball ähneln, während die ACA „Hamburger“ aufgrund der beiden endständigen A-Patches zu eindimensionalen, segmentierten Zylinderstrukturen heranwachsen, die mehrere Mikrometer Länge erreichen. Mischt man nun beide Partikel vor dem Start der Aggregation, finden sich diese auf einer hierarchisch höheren Ebene in eine neue Überstruktur zusammen und sind hier exakt positioniert. Die Positionierung wird über die Größe und Form des A-Segments vorherbestimmt. Wie in Abbildung 2 anhand einer „Raupenmizelle“ gezeigt, können dabei ohne weiteres mehrere Mikrometer große Strukturen realisiert werden, die eine Auflösung von wenigen Nanometern besitzen. Der neu geprägte Begriff „Raupenmizelle“ erschließt sich aus der offensichtlichen Ähnlichkeit mit den segmentierten Raupen aus der Natur.

Anwendungsbereiche weicher, patchy Nanopartikel

Weiche, patchy Partikel dienen nicht nur der Erforschung fundamentaler Strukturierungsprozesse, sondern bieten auch interessante Anwendungsmöglichkeiten. Vor allem die amphiphilen Janus Partikel weisen eine außerordentliche Grenzflächenaktivität auf, was sie zu wertvollen kolloidalen Stabilisatoren für unterschiedlichste Anwendungen macht. Die Minimierung der Grenzflächenenergie spielt die entscheidende Rolle bei Homogenisierung heterogener Systeme (flüssig/flüssig, flüssig/fest, fest/fest; siehe Abb. 3). Es konnte bereits gezeigt werden, dass Janus-Partikel mit

Halbkugeln aus dem hydrophoben Polystyrol und der hydrophilen Polymethacrylsäure bereits in geringer Konzentration Emulsionströpfchen effizient, d. h. mit sehr enger Größenverteilung, stabilisieren können (Abb. 3a) [8]. Hier kommen auch die kleinen Dimensionen der Nanopartikel zum Tragen, da Mikropartikel nicht in der Lage wären Submikrometer-Phasen effektiv zu stabilisieren. Aber auch bei der Stabilisierung anderer kolloidaler Objekte wie z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNTs) zeigen Janus-Partikel aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat außerordentliche Grenzflächenaktivität. Hierbei ist der weiche Charakter der Partikel entscheidend für eine quantitative Adsorption an die stark hydrophobe Oberfläche der CNTs [9]. Die Partikel schmiegen sich in einer nahezu helikalen Art und Weise an die CNTs an und sorgen mit dem chemisch unterschiedlichen zweiten Patch für effiziente Stabilisierung (Abb. 3b). Ebenso wie in Lösung, bedarf das Vermengen von unverträglichen Homopolymeren in der Schmelze oftmals Phasenvermittler, welche die auf der Nano-Skala enormen,

unvorteilhaften Grenzflächenenergien durch Einbringen attraktiver Wechselwirkungen stark verringern. Fortgeschrittene Phasenvermittler sind neben Block-Copolymeren Janus Partikel, die auf den relevanten Längenskalen arbeiten und deren Blöcke/Hemisphären zu den jeweiligen Homopolymeren passen [10].

Ausblick

Das gewonnene Verständnis über die gezielte Bildung oberflächenstrukturierter Nanopartikel wird helfen, Bibliotheken aus funktionellen Partikeln zu errichten, um Architekturen mit einer Vielzahl an ansonsten unvereinbaren physikalischen und chemischen Nano-Umgebungen zu entwerfen. Die große Zahl an synthetisch verfügbaren Block-Copolymeren erlaubt das Einführen vielseitiger Funktionalität, wie Ansprechbarkeit auf Umgebungseinflüsse (Temperatur, Licht, Felder, etc.) oder Schaltbarkeit (Wirkstoffaufnahme/-abgabe, reversible Aggregation/Zersetzung, etc.). In Kombination mit anorganischen

und/oder biologischen Partikeln ließen sich wiederum neue funktionelle Materialien entwickeln. Die Kombinationsmöglichkeiten mit diesen polymer-basierten, weichen Nanopartikeln sind ein unerschlossenes weites Feld. Zukünftige Technologien, seien es maßgeschneiderte künstliche Zellen, Transistoren oder Elemente für Mikro/Nano-Robotik könnten von solch einer erhöhten strukturellen Auflösung profitieren. Zusätzlich versucht man, unterschiedliche Funktionen in räumlich getrennten Kompartimenten unterzubringen. Dies können z. B. Wirkstoffe oder magnetische Nanopartikel sein.

KONTAKT |

Dr. André H. Gröschel

Post-doc

Department of Applied Physics

Aalto University, Finland

andre.groschel@aalto.fi

Prof. Dr. Axel H. E. Müller

Institut für Organische Chemie

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

axel.mueller@uni-mainz.de