

Makromolekulare Chemie 1999

Im vergangenen Jahr standen in der Makromolekularen Chemie die Weiterentwicklung metallvermittelter Polymerisationsverfahren, dreidimensional selbstorganisierte Polymerstrukturen, Polymere an Ober- und Grenzflächen sowie funktionale Polymere (z. B. Polyelektrolyte und konjugierte Polymere) im Mittelpunkt. Daneben fanden verstärkt metallorganische Strukturen Eingang in wohldefinierte makromolekulare Verbindungen. Wirtschaftlich betrachtet zeigen die Kunststoffe weiter ein überdurchschnittliches Wachstum. Es gründet sich vor allem auf die Substitution bestehender Werkstoffe, auf die Entwicklung neuer Materialien und auf die Erschließung weiterer Anwendungsgebiete. Besonders großes Wachstumspotential initiieren die Metallocen-Katalyse und Polymer-Nanokomposite.

Polymerisationen

Neue Einsatzmöglichkeiten der kontrollierten radikalischen Polymerisation zu erschließen, war auch 1999 ein Ziel vieler Arbeitsgruppen. So konnte durch radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP)¹⁾ mit dem System CuCl/Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin/1-Phenylethyl-chlorid erstmals wohldefiniertes Poly(4-vinylpyridin) enger Molmassenverteilung erhalten werden.²⁾ Unter Einsatz fluoralkylsubstituierter 2,2'-Bipyridin-Kupfer-Komplexe gelang es, in überkritischem CO₂ via ATRP fluorierte (Meth)acrylate zu polymerisieren.³⁾ Ebenfalls zu Polymeren sehr enger Molmassenverteilung führte die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und Styrol unter Einsatz von Halbsandwich-Komplexen wie [Ru(Ind)Cl(PPh₃)₂].⁴⁾ Auch zur Synthese definierter Pfropfcopolymerer erwies sich die ATRP als sehr leistungsfähig.^{5,6)} Um die Metallrückstände in den durch ATRP dargestellten Polymeren zu verringern, entwickelten Schubert et al. ein auf Kupfer(II)-Bipyridin-Komplexen basierendes Reaktionssystem, das farblose Polymere mit Kupfergehalten von unter 210 ppm zugänglich macht.⁷⁾ Als noch effizienter erwies sich hierbei das RAFT-Verfahren (RAFT: reversible addition fragmentation chain transfer).⁸⁾ Diese in Gegenwart effektiver Kettenüberträger erfolgende radikalische Polymerisation macht engverteilte Homopolymere, Blockcopolymerer und andere Makromoleküle komplexer Kettenarchitektur zugänglich.

Synthetische Arbeiten auf dem Gebiet der anionischen Polymerisation galten beispielsweise den metallfreien Initiatoren.⁹⁾ Diese starten in einigen Fällen sehr schnell eine gut kontrollierbare Polymerisation etwa von MMA.¹⁰⁾ Zu erwähnen ist auch die von Titan-Bisphenolat-Komplexen katalysierte, ringöffnende lebend-anionische Polymerisation zyklischer Carbonate. Hiermit gelang es unter anderem, 1,3-Dioxepan-2-on zu Hydroxymethylen-terminierten Polymeren enger Molmassenverteilung umzusetzen.¹¹⁾ McAlvin und Fraser beschreiben die durch funktionalisierte Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplexe initiierte, kontrollierte kationische Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin zu Sternpolymeren (Gleichung 1).¹²⁾ Ähnliche Sternpolymere stellten auch Schubert et al. vor.^{13,14)}

Eine einfache, hochgradig stereoselektive, Ruthenium-katalysierte ringöffnende Metathesepolymerisation von 2,3-difunktionalisierten Norbornadien-Derivaten beschrieben Noels et al.¹⁵⁾ In Gegenwart von Trimethylsilyldiazomethan werden taktische *all-trans*-Poly(norbornadien)e erhalten. Andere Untersuchungen widmen sich dem Polymerisations-/Depolymerisations - Gleichgewicht während der Metathese-Polymerisation.¹⁶⁾ Eine elegante acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) mit anschließender katalytischer Reduktion nutzten Weder et al. zum Aufbau hochschmelzender Poly(*p*-phenylen-butylen)e.¹⁷⁾ Von einer neuen Strategie zum Maßschneiden thermoplastischer Elastomerer auf Polypropylen(PP)- Basis berichteten Rieger et al.¹⁸⁾ Unter Einsatz von Zirconocen-Katalysatoren mit zwei unterschiedlichen Koordinationsstellen („dual-side-catalysts“) erhielten sie isotaktisches PP mit einem über die Monomerkonzentration variabel einstellbaren Anteil an Stereofehlern. Die Eigenschaften der Produkte können damit leicht variiert werden. Greiner et al. berichteten über eine Vinylpolymerisation von Norbornen, die durch Nickelkomplexe wie [NiBr(NPMe₃)₄] ausgelöst wird¹⁹⁾ und gut lösliches Poly(norbornen) sehr hoher Molmasse ergibt.

Die enzymkatalysierte ringöffnende Polymerisation sechsgliedriger cyclischer Depsipeptide unter Verwendung von Lipase beschrieben Höcker et al., ebenso eine Dibutyldimethoxyzinn-katalysierte Polymerisation von *N*-(3-Hydroxypropionyl)- ϵ -amino-capronsäurelacton zu teilkristallinen Poly(esteramid)en.²⁰⁾ Letztere verläuft über Zinnalkoholate als aktiver Spezies.²¹⁾ Auch andere cyclische Esteramide konnten so polymerisiert werden.²²⁾

Eine elegante Methode, hydrophobe Monomere in homogener wässriger Lösung radikalisch zu polymerisieren, stellten Ritter et al. vor.²³⁾ Dazu überführten sie die Monomere zunächst mit β -Cyclodextrin in wasserlösliche Pseudorotaxane und polymerisierten diese dann unter Einsatz wasserlöslicher Azoinitiatoren. Dabei zeigte sich auch, daß die Gegenwart von β -Cyclodextrinen die Reaktivitätsverhältnisse während radikalischer Copolymerisationen verändert²⁴⁾ und die erreichten Molmassen höher sind. Schließlich schilderten Meijer et al. ein gut verallgemeinerbares Verfahren zur Synthese aliphatischer [n]-Polyurethane, das auf der Umsetzung aliphatischer ω -Aminoalkohole mit Di-*tert*-butyltricarboxylat zu α,ω -Isocyanatalkoholen basiert,²⁵⁾ die ihrerseits dann unter Zircon- oder Zinnkatalyse in situ zu Polyurethanen beachtlicher Molmasse reagieren.

Blockcopolymerer

Das Strukturieren von Polymermaterialien ist für die Realisierung spezieller elektrischer oder mechanischer Eigenschaften oder zur Integration in biologische Systeme von großer Bedeutung. Eine beachtliche Strukturvariation ist dabei mit Blockcopolymeren möglich. Theoretisch wurden Blockcopolymerer vor allem mit Monte-Carlo-Simulationen behandelt.²⁶⁾ Molekulardynamische Simulationen symmetrischer Diblockcopolymerer haben es erlaubt, den Nicht-Gauss'schen Charakter der Ketten in der ungeordneten und der lamellaren Phase quantitativ zu beschreiben, wobei sich zeigt, daß die Ketten in der lamellaren Phase stäbchenartig deformiert sind.²⁷⁾

Eine überraschende übermolekulare Struktur ohne Zentrosymmetrie wurde durch Selbstaggregation einer Mischung eines ternären Triblockcopolymeren mit einem Diblockcopolymeren erhalten.^{28,29)} Sie hat das Potential für makroskopische elektrische Polarisierung, Piezo- und Pyroelektrizität sowie nichtlineare optische Aktivität zweiter Ordnung.

In verdünnter Lösung bilden viele Blockcopolymerer Mizellen, die eine wohldefinierte Kern-Schale-Struktur besitzen. Diese Kompartimentierung kann man zur Durchführung räumlich begrenzter chemischer Reaktionen oder zum Transport von Wirkstoffen nutzen. Als Träger von Wirkstoffen dienen vor allem Polykation-PEO-Blockcopolymermizellen [z. B. Poly(L-lysin)-*b*-PEO-Mizellen; PEO = Poly(ethylenoxid)].^{30,31)} In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, daß aufgrund der geforderten Ladungsneutralität bei der Bildung von Polyanion-Polykation-Komplex-(Simplex-)Mizellen die Komplexierung entgegengesetzt geladener Blockcopolymerer spezifisch nur bei Polykationen und Polyanionen derselben Kettenlänge erfolgt.³²⁾

Amphiphile Blockcopolymerer bilden neben kugelförmigen Mizellen auch Zylindermizellen oder Vesikel. So wurde bei PB-*b*-PEO [PB = Poly(butadien)] in Wasser über die Bildung mehrerer μm langer Zylindermizellen berichtet, die durch Vernetzung des PB-Kerns fixiert werden konnten.³³⁾ Diese Lösungen weisen ein ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten auf. Außergewöhnlich ist auch die innere Struktur von Zylindermizellen, die aus einem Poly(peptid)-*b*-PEO-Blockcopolymeren entstanden sind.³⁴⁾ Im Mizellkern des Zylinders sind die Polypeptide lamellar als β -Faltblätter angeordnet. Zylindermizellen konnten ebenfalls bei PDMS - *b* - PEO - Blockcopolymeren [PDMS = Poly(dimethylsiloxan)] beobachtet werden.³⁵⁾

Poly(ethylethylen)-*b*-PEO-Blockcopolymerer mit sehr kurzen PEO-Blöcken bilden in wässriger Lösung Vesikel mit Durchmessern von 100 nm bis zu mehreren Mikrometern³⁶⁾ (Abbildung 1). Die Elastizität dieser Vesikel ist mit der von Lipidvesikeln vergleichbar, die Festigkeit ist jedoch etwa eine Größenordnung höher. Aus mehreren Mikrometern großen, mehrschaligen Vesikeln von PEO-*b*-PPO-*b*-PEO [PPO = Poly(propylenoxid)] in Wasser können durch eine Membranextrusion desweiteren monodisperse, einschalige Vesikel von 100 nm Durchmesser erzeugt werden.³⁷⁾ Über vesikuläre Strukturen wurde auch bei Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren aus Poly(phenylchinolin)-*b*-Poly(styrol) berichtet.^{38,39)} Durch Bildung hochgeordneter, dichter Vesikelpackungen entstanden iridiszierende, mikroporöse Materialien.

In lyotropen Phasen oder in Substanz führt die Mikrophasenseparation bei Blockcopolymeren zur Ausbildung hochgeordneter Strukturen. Es wurde das Phasenverhalten untersucht von Poly(styrol)-*b*-Poly(isopren)-A₃B-Miktoarm-Sternblockcopolymeren,⁴⁰⁾ von asymmetrischen ABC-Miktoarm-Sternblockcopolymeren aus Poly(styrol) (PS), Poly(1,2-butadien) und Poly(2-vinylpyridin),⁴¹⁾ von PS-*b*-Poly(propylenimin)-Dendrimeren⁴²⁾ und von Diblockcopolymeren aus zwei thermotrop-flüssigkristallinen Blöcken.⁴³⁾ Dabei beobachtete man hierarchische Ordnungen auf zwei unterschiedlichen Längenskalen, beispielsweise Lamelle-in-Lamelle-Strukturen. Gleiches gilt für PS-*b*-Poly(4-vinylpyridin)-Blockcopolymerer mit über Wasserstoffbrücken angeordneten langkettigen Phenolen.^{44,45)} Eine komplizierte Kern-Schale-Gyroid-Morphologie wurde bei Poly(isopren)-*b*-PS-*b*-PDMS-Triblockcopolymeren nachgewiesen.⁴⁶⁾

ABC-Triblockcopolymerer mit einer Kombination von glasartigen, elastischen und kristallinen Domänen zeigen ein besonderes mechanisches Verhalten. So erreichte man am System PS-*b*-PB-*b*-Poly(ϵ -caprolacton) extrem hohe Dehnungen von bis zu 800 %.⁴⁷⁾ Diese „Superduktilität“ resultiert aus der besonderen Kettenkonformation der Blockcopolymerer an den Grenzflächen zu den kristallinen Domänen.

Für viele Anwendungen ist die Erzeugung großer, geordneter Domänen wichtig. Dabei sind intensiv der Einfluß des Temperns,⁴⁸⁾ von Temperaturgradienten,⁴⁹⁾ von Zonenschmelzverfahren⁵⁰⁾ und des langsamen Kristallisierens⁵¹⁾ untersucht worden. Verbreitet ist auch die Erhöhung des Ordnungsgrades und der makroskopischen Orientierung durch Scherfelder.⁵²⁾ Eine perfekte Orientierung ist nötig, um beispielsweise Lamellen als eindimensionale periodische Reflektoren einsetzen zu können.⁵³⁾ Für Anwendungen ist es oft notwendig, die erhaltene Struktur etwa chemisch zu fixieren. So ist die

lyotrope Ordnung von PEO-*b*-Biphenyl-Blockcopolymeren in Acrylamid durch Polymerisation des Acrylamids zu fixieren und so ein festes, mesomorphes Material zu erhalten.⁵⁴⁾ γ -Strahlen können lyotrope Phasen von PB-*b*-PEO in Wasser vernetzen.⁵⁵⁾ Durch thermische Vernetzung des PB ließen sich lyotrope Phasen von PS-*b*-PB-*b*-Biphenyl-Triblockcopolymeren pilzförmiger Strukturen und enger Größenverteilung fixieren.⁵⁶⁾ Aus der hexagonalen Phase von UV-vernetzbaaren Triblockcopolymeren erhielt man dünne Filme mit geordneten Nanokanälen.⁵⁷⁾ Durch Extraktion von zugesetztem Homopolymer aus den Zylinderdomänen entstanden einheitlich geordnete Membranporen von ca. 30 nm Durchmesser. Auch Mischungen von Blockcopolymeren sind von großem Interesse. So führt die Selbstorganisation von Blends aus PS-*b*-PB-*b*-Poly(*tert*-butylmeth-acrylat) und PS-*b*-Poly(*tert*-butylmethacrylat) zu nicht-zentrosymmetrischen Materialien faszinierender Morphologie.^{58,59)}

Emulsionspolymerisation und kolloidale Polymerstrukturen

Durch moderne Verfahren der Heterophasenpolymerisation lassen sich strukturierte Polymersysteme herstellen wie Kern-Schale-Partikel oder Hohlkugeln. Kern-Schale-Partikel sind vor allem aufgrund ihrer guten Filmbildungseigenschaften von Bedeutung. Zur Strukturbestimmung von Kern-Schale-Systemen hat sich auch die Festkörper-NMR bewährt.^{60,61)} Die Verfilmung von Partikeln aus hartem Kern und weicher Schale zu mechanisch sehr stabilen Filmen kann man beispielsweise mit der Röntgenstreuung verfolgen.⁶²⁾ Die für die Filmbildung relevanten rheologischen Eigenschaften der Dispersionen wurden anhand von temperatursensitiven Kern-Schale-Latices modellhaft untersucht.⁶³⁾ Mittels AFM (atomic force microscopy) ließ sich der Filmbildungsprozeß von Kern-Schale-Latices aus weichem Kern und vernetzter Elastomerhülle studieren.⁶⁴⁻⁶⁶⁾ Durch Photoemulsions-Polymerisation von Acrylsäure auf einem Polystyrol-Saatlatexkern gelang es, sphärische Polyelektrolyt-Bürsten mit definierter Kern-Schale-Struktur darzustellen.⁶⁷⁾ Weitere Schwerpunkte bildeten die Mini-emulsionspolymerisationen,⁶⁸⁻⁷⁰⁾ der Einsatz kationischer „Zwillingstenseide“ bei der Polymerisation von Styrol in ternären Mikroemulsionen⁷¹⁾ und der Einsatz von Blockcopolymermizellen aus Poly(acrylsäure)-*b*-PMMA [PMMA = Poly(methylmethacrylat)] als Saatsysteme (Saatlatices).

Auch bei Mikrogelen lassen sich Kern-Schale-Morphologien erzeugen. So wurden in Mikroemulsion schalenvernetzte, monodisperse Silikonmikrogele hergestellt. Der Kern dieser Mikrogele läßt sich zur Einlagerung von Farbstoffen für Tracerdiffusionsmessungen⁷³⁾ oder für die Herstellung von Nanokolloiden nutzen.⁷⁴⁾ Die Herstellung monodisperser polymerer Hohlkugeln ist ebenfalls möglich.⁷⁵⁾ Hohlkugeln mit Durchmessern zwischen 10 nm und 1 μ m sind als Mikroreaktoren, Wirkstofftransportsysteme und Ultraschallkontrastmittel von Bedeutung. Daher entwickelte man eine allgemeine Strategie zu deren Herstellung.^{76,77)} Die Schalen der Systeme können mit Proteinen, Immunglobulinen,⁷⁸⁾ Magnetitpartikeln⁷⁹⁾ oder Fluoreszenzmarkern^{80,81)} funktionalisiert werden. Kleinere Hohlkugeln lassen sich mit Hilfe von hüllenvernetzten Silikonmikrogelen erzeugen.⁸²⁾ Schließlich können Hohlkugeln auch aus hüllenvernetzten Blockcopolymermizellen hergestellt werden.⁸³⁾

Hyperverzweigte Polymere und Dendrimere

Hochverzweigte Polymere – sehr regelmäßig aufgebaute Dendrimere⁸⁴⁾ ebenso wie weniger strukturperfekte hyperverzweigte Polymere – unterscheiden sich in einigen Eigenschaften grundlegend von linearen Polymeren. Beide haben unter anderem als Vernetzer, Additive, Träger von Wirkstoffen und Katalysatoren sowie als Sensoren großes Potential. Für flexible Dendrimere konnten Ballauff et al. durch SANS (small angle neutron scattering, Neutronenkleinwinkelstreuung) zeigen,⁸⁵⁾ daß deren radiales Dichteprofil nicht der zeichnerischen Intuition folgt und daß sie kein weitgehend ausgedünntes Inneres besitzen. Vielmehr weisen die Partikel in Lösung eine kompakte Struktur mit einem Dichtemaximum im Zentrum auf. Dendrimere finden großes aktuelles Interesse auch auf dem Gebiet multinuklearer Koordinationsverbindungen (s.u.) sowie in der Einzelmolekülspektroskopie.⁸⁶⁾ Aufgrund ihrer aufwendigen Synthese treten sie allerdings allmählich zugunsten der weniger perfekt gebauten, jedoch viel einfacher zugänglichen und für viele Anwendungen ebenso geeigneten hyperverzweigten Polymere in den Hintergrund.⁸⁷⁾ Beispiele für letztere sind die aus Glycidol zu erhaltenden, hyperverzweigten Poly(glycerin)e,^{88,89)} die durch Polymerisation von AB₃-Monomeren erstmals gelungene Synthese aromatischer hyperverzweigter Poly(carbosilan)e,⁹⁰⁾ hyperverzweigte Polyether-Polyole mit terminalen Mesogenen⁹¹⁾ und die durch nukleophile Ringöffnungsreaktion aus 2-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1,3-oxazolin zugänglichen Poly(etheramid)e.⁹²⁾ Desweiteren wurde zur Darstellung von Sternpolymeren an hyperverzweigten Polyestern 3-(Chlormethyl)benzoylchlorid angebracht, wodurch ein hyperverzweigter Makroinitiator entstand. Auf diesem wuchsen dann via kationischer ringöffnender Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin Polymerarme auf.⁹³⁾ Auch das Mischen von Polyolefinen mit hyperverzweigten Polyestern wurde untersucht.⁹⁴⁾ Schließlich wurde aus Studien zur Kinetik der selbstkondensierenden Vinylpolymerisation deren großes Potential für den Aufbau sehr hochverzweigter Strukturen abgeleitet.⁹⁵⁾

Unkonventionelle Polymerisationsverfahren und Kettenarchitekturen

Neue Syntheseverfahren eröffneten den Zugang zu Makromolekülen spezieller Kettenarchitektur. So gelang Kricheldorf et al. die Darstellung von Supermakrozyklen durch einfachen Ringschluß von Oligo- und Poly(ethylenglycol)en mit $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2]$ in hohen Ausbeuten (Gleichung 2).⁹⁶

Auch andere polymere Dirole, z. B. Poly(THF)-Dirole (1) sind dieser Zyklisierung zugänglich.⁹⁷ Die zinnhaltigen Makrozyklen können anschließend als Initiatoren in Ringerweiterungs-Polymerisationen unter anderem von ϵ -Caprolacton dienen (Gleichung 3). Die Ringöffnung der so erhaltenen, zyklischen Blockcopoly(ether-ester) (2) mit Terephthaloylchlorid ergab hochmolekulare Multiblockcopolymere (3) mit Anwendungspotential z. B. bei bioabbaubaren Polymeren (Gl. 4). Einen anderen Makrozyklentyp, starre, formtreue Makrozyklen, erhält man nach Höger et al.^{98,99} in einer Templatsynthese via Glaser-Kupplung in Ausbeuten von über 90 %. (Gl. 5).

Über einfache Synthesen wohldefinierter Poly(dimethylsiloxan)e mit Fullergehalten von bis zu 30 Gew.-% und exzellenten Filmbildungseigenschaften berichteten Müllen et al.¹⁰⁰ Geerts et al. beschrieben weiterhin lösliche Poly([2]-catenan)e aus starren Catenansegmenten und semiflexiblen Spacergruppen,^{101,102} die aus dihydroxyfunktionalisierten [2]-Catenanen und Terephthalsäure-Derivaten erhalten wurden. Ein neues Konzept zu Großring-Poly(catenan)en stellten Godt et al. vor.¹⁰³ Die Synthese perfekter Hauptkettenpolyrotaxane gaben Tuncel und Steinke wieder.¹⁰⁴ Hier erfolgen Polymerisation und Rotaxanbildung simultan. Dies gelingt, da der aufzufädelnde Makrocyclus Cucurbituril den Polymerwachstumsschritt, eine 1,3-dipolare Cycloaddition, katalysiert (Gleichung 6).

Ungewöhnliche supramolekulare Strukturen (5) hoher Molmasse, deren Wiederholungseinheiten von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, beschrieben auch Meijer et al.^{105,106}

Über die erste Synthese optisch aktiver, C_3 -symmetrischer Polymerer berichteten Wulff und Zweering.¹⁰⁷ Sie stellten enantiomerenreine oder -angereicherte Poly(methylmethacrylat)e mit reaktiver Amino-Endgruppe dar, deren optische Aktivität erst ab einer Kettenlänge von $P_n > 300$ vernachlässigbar wird. Die nachfolgende Verknüpfung je dreier solcher Ketten über 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid zu dreiarmligen Sternpolymeren mit C_3 -Symmetrie und deren Umsetzung mit achiralem, syndiotaktischen PMMA zu helicalen Stereokomplexen ergab Produkte sehr hoher optischer Drehwerte. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist auch, daß die Helicität – in Polymere durch Anwesenheit niedermolekularer, optisch aktiver Amine induziert – im Polymer erhalten bleibt, selbst wenn man das zur Induktion der Helicität eingesetzte chirale Amin durch ein achirales ersetzt.¹⁰⁸

Über die Bildung kristalliner Nanofasern ultrahoher Molmasse ($> 6\,000\,000$) und mit Durchmessern von 30 bis 50 nm durch Polymerisation von Ethylen unter der Katalyse von in Silikaröhren fixierten Titanocen-Katalysatoren berichteten Aida et al.¹⁰⁹ Diese und andere Autoren¹¹⁰ diskutieren die Möglichkeit, das bienenwabenartige, poröse Netzwerk des Silikas analog makroskopischen Extrudern zur Nanosynthese polymerer Materialien zu nutzen.

Kettensteife und flüssigkristalline Polymere

Fortschritte in Syntheseverfahren und die Möglichkeiten moderner mikroskopischer Techniken erlauben die Charakterisierung und Manipulation auch einzelner Makromoleküle. Nach wie vor ist etwa die Synthese hochmolekularer Polymerer mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen, die zu einer Versteifung der Polymerkette führen, eine Herausforderung. Mit Hilfe von AFM, Rastertunnel- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist es möglich, solche Makromoleküle direkt abzubilden.^{111,112} Die Kettensteifigkeit ermöglicht auch, auf Oberflächen laterale Überstrukturen entstehen zu lassen.^{113,114} Durch sorgfältige Analyse dendronisierter Polymerer mittels Gelpermeationschromatographie und SANS ist es weiterhin möglich, nun zuverlässigere Aussagen zu erreichbaren Kettenlängen zu erhalten.¹¹⁵

Auf der Längenskala einiger nm besitzen viele der oben genannten Polymere zylindrische Symmetrie. Durch geschickte Anordnung der Seitengruppen ist diese jedoch zu brechen. So wurden Poly(*p*-phenylen)e mit hydrophilen und hydrophoben Dendrons synthetisiert,¹¹⁶ die sich zu stabilen Langmuir-Monoschichten organisieren und in Lösung zylindrische Mizellen bilden.¹¹⁷ Dies deutet darauf hin, daß sich die hydrophilen und hydrophoben Teile dieser nanometergroßen Zylinder entlang des Polymerrückgrats entmischen.

Hochmolekulare amphipolare Polyblockcomakromonomere besitzen infolge der Mikrophasenseparation eine Kern-Schale-Struktur senkrecht zur Zylinderachse. Solche Polymere wurden mit einem Kern aus Poly(2-vinylpyridin) und einer Hülle aus Polystyrol synthetisiert.¹¹⁸ AFM-Aufnahmen verdeutlichten die kettensteife Struktur („Flaschenbürsten“) der einzelnen Moleküle, in deren polaren Kern man nanometergroße Goldkolloide herstellen konnte. Werden die Zylinderkerne auf diese Weise elektrisch leitfähig, so stellen sie isolierte Nanodrähte dar. Die Herstellung von Nanodrähten motivierte auch das Einfädeln von nach Dotierung elektrisch leitfähigem Poly(anilin) in Cyclodextrine.¹¹⁹ Darüberhinaus wurden isolierte molekulare Drähte auf der Basis dendronisierter Poly(triacetylen)e beschrieben.¹²⁰

Aufwendig ist nach wie vor die Bestimmung der Kettensteifigkeit solcher Makromoleküle in Lösung. Eine detaillierte Konformationsanalyse mit Hilfe von Lichtstreuung und AFM konnte am Beispiel polymerisierter PMMA-Makromonomerer eine wurmartige Kettenkonformation nachweisen.¹²¹ Die Analysen deuten weiter darauf hin, daß die enorme sterische

Beanspruchung durch die Seitenketten die Polymerhauptketten zu einer Art Helix krümmen. Dieser Effekt konnte auch bei Poly(styrol) mit Maltopentose-Seitenketten¹²²⁾ und bei dendronisierten Poly(styrol)en gezeigt werden.¹²³⁾ Die sich mit zunehmender Dendrongeneration systematisch erhöhende Kettensteifheit ließ sich durch Neutronenstreuung verfolgen.

Ein Sonderstellung bei kettensteifen Polymeren nimmt die DNA ein. Hier sind bemerkenswerte Experimente an Einzelmolekülen durchgeführt worden. Abbildung 2 zeigt, wie man mit Hilfe optischer Pinzetten einen Knoten in ein einzelnes DNA-Molekül knüpfen kann.¹²⁴⁾ Diese Untersuchung diente der Bestimmung der Biegesteifigkeit von DNA. Die Dynamik einzelner Makromoleküle unter Scher- und Dehnströmung ließ sich ebenfalls beispielhaft mit Hilfe fluoreszenzmarkierter DNA und der Videomikroskopie nachvollziehen.^{125,126)}

Auf Seiten polymerer Flüssigkristalle wurden im vergangenen Jahr neue ferroelektrische, mit mesogenen sowie photovernetzbaaren Seitengruppen versehene Polymere unter anderem auf Polysiloxan-Basis dargestellt und in hoch anisotrope Elastomere umgesetzt.¹²⁷⁾ Daneben zeigte sich, daß durch lebende Terpolymerisation von Hexylisocyanat, (R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat und 2-Isocyanatoethylmethacrylat hergestellte Poly(isocyanat)e in Styrollösung lyotrop-cholesterische Phasen bilden. Diese können unter Erhalt der supramolekularen Ordnung und den damit verbundenen Eigenschaften durch Photopolymerisation des Styrols eingefroren werden.¹²⁸⁾ Daneben werden seitenkettenflüssigkristalline Polymere mit photochromen Seitengruppen beschrieben,¹²⁹⁻¹³¹⁾ die bei der lichtinduzierten Datenspeicherung interessant sein könnten. Schließlich zeigten Eisenbach et al.,¹³²⁾ wie sich Säure-Base-Wechselwirkungen nutzen lassen, um homogene Blends aus starren, stäbchenförmigen und statisch geknäulten Makromolekülen zu erhalten: Mischen eines stäbchenförmigen Poly(diacetylen)s mit Pyridin-Seitengruppen und eines sulfonierten Poly(styrol)s lieferte auf molekularem Niveau homogene Blends mit interessanten Eigenschaften.

Konjugierte und lumineszente Makromoleküle

Konjugierte Polymere für Anwendungen etwa im Bereich der Elektro-Optik sind nach wie vor ein wichtiges Thema der Polymerforschung.^{133,134)} Bemerkenswert ist die zuletzt starke Belebung auf dem Gebiet der organischen lichtemittierenden Dioden (OLED). Insbesondere Poly(*p*-phenylen-vinyl)en waren hier von größtem Interesse.¹³⁵⁻¹⁴¹⁾ Daneben fanden große Beachtung: Poly(*p*-phenylen)-,^{142,143)} Poly(*p*-phenylen-ethynyl)en,¹⁴⁴⁻¹⁴⁶⁾ Thiophen-verbrückte Poly(phenylchinoxalin)-,¹⁴⁷⁾ hetero-aromatenverbrückte Oligo(thiophen)-¹⁴⁸⁾ und Poly(flouren)-Derivate¹⁴⁹⁾ sowie Leiterpolymere.¹⁵⁰⁻¹⁵²⁾ Die hohe Effektivität insbesondere von Poly(*p*-phenylen-vinyl)en (π) beim Elektronentransfer konnte anhand von Modellsystemen gezeigt werden.¹⁵³⁾ Als Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme (D- π -A) kamen Tetracene (D) und Pyromellitimide (A) zum Einsatz. Der photoinduzierte Elektronentransfer fand bei Brücken bis zu einer Länge von 4 nm mit sehr hohen Geschwindigkeiten (10^{11} s^{-1}) statt.

Die hohe Effektivität dieser Brücken bei Elektronentransferprozessen kann auch zur Photoinitiation nach Zweiphotonenabsorption verwendet werden.¹⁵⁴⁾ Polymermaterialien, die mit Zweiphotonenprozessen härtbar sind, spielen bei der optischen Datenspeicherung und Mikrolithographie eine große Rolle. Auch hochgeordnete dreidimensionale, für die Photonik geeignete Strukturen können realisiert werden (Abbildung 3, S.333).

Wichtig für den Elektronentransport über makroskopische Entfernungen ist die optimale räumliche Anordnung der einzelnen konjugierten Systeme. Bilden konjugierte Polymere anisotrope lamellare Überstrukturen, so hängt die Leitfähigkeit stark von deren Richtung ab. Siringhaus et al.¹⁵⁵⁾ zeigten, daß sich je nach Orientierung der Lamellen zum Substrat die Mobilität der Ladungsträger um einen Faktor von mehr als 100 unterscheidet. Durch eine einheitliche molekulare Orientierung der Schichten ist es auch möglich, polarisiertes Licht zu erzeugen.^{156,157)} Die Komplexierung konjugierter Polymerer mit Eu^{3+} führte zu elektro- und photolumineszenten Polymeren mit enger Lumineszenzbandbreite. Dabei findet ein Energietransfer auf das Eu-Atom statt. Auch auf nanokristallines TiO_2 ist ein solcher Transfer möglich.¹⁵⁸⁾

Polyelektrolyte

Durch das Wechselspiel von Elektrostatik, Entropie und spezifischen Wechselwirkungen entziehen sich Polyelektrolyte nach wie vor dem umfassenden Verständnis der Polymerforscher. Diese konzentrieren sich gegenwärtig vor allem auf das Verhalten dichter Polyelektrolytschichten sowie auf die Komplexbildung mit entgegengesetzt geladenen Molekülen. Daneben gilt aber auch den Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten große Aufmerksamkeit.

Komplexe von Polyelektrolyten mit fluorierten, entgegengesetzt geladenen Tensiden finden als Beschichtungen für niederenergetische Oberflächen Anwendung.¹⁵⁹⁾ Die Komplexierung gegensätzlich geladener Polyelektrolyte ist auch bei der Gentherapie oder der Herstellung von Hohlkugeln und torusförmigen Überstrukturen von Bedeutung.¹⁶⁰⁾ In festen Materialien kann diese Komplexbildung auch zur Stabilisierung phasenseparierter Polymerblends verwendet werden.¹⁶¹⁾

Polyelektrolytbürsten oder „brushes“ sind weiterhin wichtige Modelle für dichte Polyelektrolytschichten. Beispielsweise ließen sich planare Polyelektrolytschichten durch „Grafting-from“-Technik¹⁶²⁾ und sphärische durch zweistufige Emulsionspolymerisation herstellen.¹⁶³⁾ Zur Untersuchung stark gekrümmter, sphärischer Polyelektrolytschichten können Polyelektrolytmizellen dienen. Erste Untersuchungen zeigen hier ein ungewöhnliches

Aggregationsverhalten, bei dem durch die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen fraktale Torusnetzwerke gebildet werden.^{164,165)}

Die Lösungseigenschaften flexibler Polyelektrolyte wurden unter anderem anhand teilneutralisierter Poly(acrylsäure) studiert und mit Hilfe theoretischer Modelle korrekt angenähert.¹⁶⁶⁾ Weitere Arbeiten widmen sich der Gegenionenkondensation, der Coionenverteilung und der lokalen Ordnung von Polyelektrolytmolekülen in Lösung.¹⁶⁷⁻¹⁷¹⁾

Abgewandelte Biopolymere, biomimetische Polymere und Polymere für die Medizin

Neue Verfahren zur Modifizierung von Biopolymeren entwickelten verschiedene Arbeitsgruppen insbesondere anhand der Cellulose. Beispiele sind die vollständige Silylierung von Cellulose mit Hexamethyldisilazan¹⁷²⁾ und ihre Carboxymethylierung in wäßriger Ni(tren)(OH)₂-Lösung [tren = Tris(2-aminoethyl)amin], in [LiClO₄·3H₂O]- und in *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-(NMMNO-)Schmelzen.¹⁷³⁾ Durch Reaktion mit Natriummonochloracetat/wäßriger NaOH gelang erstmals die homogene Carboxy-methylierung von Cellulose in [LiClO₄·3H₂O], bei der eine statistische Substituentenverteilung entlang der Kette festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu führt die Carboxymethylierung von Cellulose in NMMNO oder in NMMNO/DMSO-Mischungen in Gegenwart fester NaOH-Partikel zu einer blockartigen Verteilung der Substituenten entlang der Ketten. Neue maßgeschneiderte Polysaccharid-Derivate mit redoxchromogenen und Enzym-immobilisierenden Eigenschaften beschrieben Klemm et al.¹⁷⁴⁾ Benzoylcellulosemembranen erwiesen sich unter bestimmten Bedingungen als geeignet zur Auftrennung etwa von Benzol/Cyclohexan-Mischungen.¹⁷⁵⁾

Biomimetische Polymere – Makromoleküle, die bestimmte Funktionen von Biopolymeren imitieren – können beispielsweise als Aktuatoren Wirkstoffe gezielt zu bestimmten Zellen transportieren oder die Biomineralisierung von Proteinen nachahmen. Aktuatoren sind Hydrogele, die durch Veränderungen in der Umgebung mit Quellung oder Schrumpfung reagieren. Um hochspezifische Aktuatoren zu erhalten, wurden z. B. Kinesinproteine an Methacrylamid-Hydrogele angebunden.¹⁷⁶⁾ Diese Hydrogele schrumpften bei Überschreitung einer bestimmten, nur durch das Protein definierten Temperatur durch eine kooperative Konformationsänderung des Proteins. Die Anbindung von Immunoglobulinen führt zu Aktuatoren, die nur auf spezielle Proteine (Antigene) reagieren.^{177,178)} Die Reaktion des Aktuators auf die Antigenkonzentration ist dabei reversibel.

Auch die durch Biopolymere induzierte Biomineralisierung läßt sich mit synthetischen Polymeren nachahmen. So wurden an Calcitkristalle adsorbierte Methacrylsäureamid-Monomere polymerisiert und quervernetzt. Nach Entfernen der Kristallite befinden sich in der Polymermatrix die Abdrücke der Kristallflächen,¹⁷⁹⁾ auf denen man neue Kristallite nukleieren und aufwachsen lassen kann. Die Verwendung unterschiedlich funktionalisierter Blockcopolymere ermöglicht eine erstaunliche Bandbreite von Kristallformen. So entstehen in Abhängigkeit vom pH-Wert ungewöhnliche Kristallite von BaSO₄.¹⁸⁰⁾

Weitere Polymersysteme wurden auch für biomedizinische Anwendungen entwickelt. Eine Übersicht hierüber gibt Ledlein.¹⁸¹⁾ Neuentwicklungen sind unter anderem hochmolekulare, flüssigkristalline Copolyester, die sich durch Copolykondensation aromatischer Diole und Diacylchloride mit Oligolactiden darstellen ließen. Diese kann man durch Abschrecken aus der flüssigkristallinen Phase als nematische Gläser erhalten.¹⁸²⁾

Organisch-anorganische Hybridpolymere und Polymertemplate für anorganische Materialien

Polymere mit teilweise oder vollständig anorganischem Rückgrat gewinnen derzeit stark an Interesse. So wurden auf der Basis der „lebenden“ kationischen Polymerisation von Phosphoranionen neue Methoden entwickelt. Diese eröffneten erstmals den Zugang zu linearen A-B-, A-B-A- und B-A-B-Blockcopolymeren aus Poly(phosphazen)- und Poly(siloxan)-Blöcken sehr enger Blocklängenverteilung.¹⁸³⁾ Auch Blockcopolymere mit Poly(1,1'-ferrocenylen-dimethylsilan)-Blöcken sind nun in den verschiedensten Facetten gut zugänglich.^{184,185)} In Lösung bilden sie viele neuartige Morphologien aus. Eine sehr effiziente photokatalysierte ringöffnende Polymerisation von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-cyclobutan führte in Gegenwart von [Pt(acac)₂] als Photokatalysator zu hochmolekularen Poly(carbosilan)en (Gleichung 7).¹⁸⁶⁾

Eine elegante Methode zur Herstellung von Triblockcopolymeren auf Polysilanbasis referierten Möller et al.¹⁸⁷⁾ TEM- und AFM-Studien dieser Triblockcopolymere zeigen, daß sie phasensepariert vorliegen und nach Tempern eine Zylindermorphologie einnehmen.

Neben Hybridpolymeren mit nur Hauptgruppenelementen im Rückgrat wurde über zahlreiche Übergangsmetall-haltige Systeme referiert. So berichteten Manners et al.¹⁸⁸⁾ über die lebende anionische Polymerisation von Phosphor-verbrückten [1]Ferrocenophanen zu wohldefinierten Poly(1,1'-ferrocenylen-phosphin)en. Der lebende Charakter dieser Polymerisation ließ auch Poly(1,1'-ferrocenylen-phosphin)-*b*-Poly(dimethylsiloxan)-Blockcopolymere entstehen. Ebenso wurden die erstmalige stereospezifische Synthese chiraler Ruthenium(II)-Koordinationspolymere PRu1 (6) unter teilweiser Kontrolle der Hauptkettentopologie¹⁸⁹⁾ sowie stäbchenförmige Koordinationspolymere PRu2 (7) vorgestellt.¹⁹⁰⁾

Neben linearen Koordinationspolymeren gewinnen dendritische und hyperververzweigte Systeme an Interesse.¹⁹¹⁾ Verwiesen sei hier auf hochverzweigte Metallomakromoleküle auf Basis von 2,2':6',2''-Terpyridin-Ruthenium(II)-

Komplexen, die ihre Gegenionen kovalent eingebunden enthalten und daher nach außen neutral sind.¹⁹²⁾ Schließlich wurden einige neuartige makromolekulare Liganden und deren Metallkomplexpolymere beschrieben.^{193,194)}

Poröse Festkörper mit Porengrößen im Bereich von wenigen nm bis zu mehreren μm finden Anwendungen in der Katalyse, in der Chromatographie, in der Photonik sowie als leichte Struktur- und Kompositmaterialien. Viele der neuen Methoden zur Erzeugung poröser Strukturen nutzen PEO-Blockcopolymere oder Polymerlatices als Template. Die anorganische Komponente wird meist über Sol-Gel-Prozesse gebildet, wobei intermediär interessante Kompositmaterialien entstehen. So lassen sich in gut kontrollierbarer Weise mesoskopisch geordnete, transparente monolithische Polymer/Hybrid-Materialien herstellen.¹⁹⁵⁾ Eine wichtige Rolle spielt dabei der PEO-Block, welcher sich mit dem Silikamaterial homogen mischt.¹⁹⁶⁾ Silikat/Polymer-Nanokomposite kann man auch aus Schichtsilikaten gewinnen.¹⁹⁷⁻¹⁹⁹⁾ Ist das Polymer zusätzlich kovalent an das Silikat gebunden, steigert es die mechanische Stabilität. Auf diese Weise entstanden stabile Silika/Polymer-Hybride mit Poly(1,3-divinyl-imidazolid-2-on) oder Poly(2-vinylfuran) durch kationische Polymerisation mit der „Grafting-from“-Methode auf Silikapartikeln.^{200,201)} Die Einlagerung von Silika-Nanokolloiden in eine Polymerschicht erhöht den Brechungsindex beträchtlich. Es gelang so die Einstellung des Brechungsindex von Poly(*p*-phenylen-vinylen)/Silika-Compositen über einen Bereich von 1,6 bis 2,7.²⁰²⁾ Darum könnten die Composite künftig als effiziente Bragg-Reflektoren und Wellenleiter dienen. Dies ermöglichte es, großflächige optoelektronische Strukturen aus rein polymeren photonischen Elementen mit hoher Brechzahl herzustellen, die ausreichend hohe Stromdichten aufweisen. Die Silika-Nanopartikel erhöhen auch den Ladungstransfer an der Polymer/Elektroden-Grenzfläche. Das kann die Effizienz und Luminanz lichtemittierender Dioden steigern.²⁰³⁾ Schließlich gab es vor kurzem einen Bericht über Mikrolaser, bei denen organische Farbstoffe in nanoporöse Kristalle eingelagert sind.²⁰⁴⁾

Calcinierung entfernt die organischen Polymere aus den Hybridmaterialien. Dabei entstehen mesoporöse anorganische Strukturen, die in ihrer Morphologie den Zeolithen ähneln.²⁰⁵⁾ So gelang die Erzeugung geordneter mesoporöser Materialien mit Hilfe lyotroper Phasen von PEO-*b*-PPO-*b*-PEO als Templat.²⁰⁶⁾ Mesoporöse Oxide wie TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , HfO_2 , SnO_2 wie auch gemischte Oxide konnten auf diese Weise hergestellt werden. Das Hinzufügen von organischen Lösungsmitteln kann den Porendurchmesser weiter vergrößern, was oft zu schaumartigen Mesostrukturen führt.²⁰⁷⁾ Noch größere Poren von über 60 nm erhielt man aus den lyotropen Phasen von PB-PEO-Blockcopolymeren.²⁰⁸⁾ In invers-lyotropen Systemen lassen sich Silikakugeln und -zylinder erzeugen.²⁰⁹⁾

Aus Dispersionen monodisperser Latexpartikel können makroporöse anorganische Strukturen entstehen, die als photonische Materialien interessant sind. So erhielt man poröses NiO und Ni ,²¹⁰⁾ TiO_2/Cu ,²¹¹⁾ SiO_2 ,²¹²⁾ und Au ²¹³⁾ mit Poren zwischen 300 und 1000 nm. Zur Synthese hochgeordneter, für photonische Bandlücken geeigneter Porenstrukturen sind auch kolloidale Oxide vorteilhaft.²¹⁴⁾ Die dabei erreichbare Strukturkontrolle zeigt Abbildung 4 am Beispiel von porösem TiO_2 . Die Poren stammen von den verwendeten Poly(styrol)-Partikeln. Photonische Materialien mit Bandlücken im sichtbaren Bereich lassen sich auch mit reinen Polymerdispersionen realisieren.²¹⁵⁾ Den dafür nötigen Brechungsindexunterschied bewirkt die Beschichtung von Poly(styrol)-Latices mit organischen Farbstoffen. Für Poly(styrol)-Latices von 215 nm Durchmesser bedeutete dies photonische Bandlücken im Bereich zwischen 450 und 710 nm.

Polymere auf Oberflächen

Dünne Polymerfilme spielen bei Lacken und Farben, Schutzschichten, lithographischen Oberflächenbeschichtungen, als Kleber oder als aktive elektronische und optische Elemente eine wichtige Rolle. Dabei sind die lateralen Strukturierungen solcher Schichten durch neue Entwicklungen sehr vielfältig geworden. Auch die gezielte Steuerung der mechanischen Eigenschaften von Polymerfilmen ist in einigen Fällen realisierbar.

Kontrollierte Kristallisation von Diblockcopolymeren führte zu geordneten ultradünnen Polymerfilmen.²¹⁶⁾ Neben der Kraftmikroskopie kamen Kernanalyse-Methoden bei der Charakterisierung zur Anwendung.²¹⁷⁾ Sehr detailliert wurde die Strukturbildung in Polymermischungen und Blockcopolymeren an Grenzflächen und in dünnen Filmen theoretisch mit Monte-Carlo-Simulationen und Mean-Field-Theorien untersucht.²¹⁸⁻²²⁴⁾ Besondere Situationen stellen dabei Oberflächenmizellen aus kurzen asymmetrischen Diblockcopolymeren²²⁵⁾ oder auch das Entweichen einer einzelnen Kette aus einer Monolage endfixierter Polymerer unter einem Stempel²²⁶⁾ dar.

Zu den durch Oberflächen dominierten mechanischen Eigenschaften von Polymeren gehört die Adhäsion, die bei großen Adhäsionsenergien zu stark nichtlinearen Kraft-Abstandskurven führt. Ein Modell von Leibler dient zu ihrer quantitativen Interpretation auf der Basis von Oberflächenrauigkeiten und Luftpfeilschlüssen.²²⁷⁾ Eine andere von Oberflächen dominierte Eigenschaft ist die Benetzbarkeit. Ihre Abhängigkeit von der Polymerphase nutzte man in einem flüssigkristallinen Polymer zum Schalten aus.²²⁸⁾

Mit Hilfe von Blockcopolymeren lassen sich dünne Schichten lateral und senkrecht zur Oberfläche strukturieren. Die selektive Adsorption von Blockcopolymeren aus Lösung erzeugt lateral strukturierte Polymerschichten. Die Strukturbildung kann dabei direkt mit der AFM verfolgt werden. Durch die Blocklängen lassen sich sowohl die Morphologie der Struktur (Streifen oder Löcher) als auch die Periodizität gezielt einstellen.^{229,230)} Eine so erhaltene Streifenstruktur mit einer Langperiode von 100 nm zeigt Abbildung 5. Bei sehr dünnen Blockcopolymerfilmen kann die extreme räumliche Begrenzung zur Durchmischung der beiden Blöcke führen, wie am Beispiel von PS-*b*-PMMA

demonstriert wurde.²³¹⁾ In die Mikrodomänen lassen sich Nanoteilchen einlagern, die die Domänen funktionalisieren. So ist es möglich, monodisperse Goldkolloide in Poly(pyrrol)-Domänen einzulagern.²³²⁾ Auch Kupfernanoteilchen adsorbieren selektiv in eine der Streifendomänen.²³³⁾ Diese Untersuchungen weisen den Weg zu elektrisch leitfähigen Streifen von wenigen Nanometern Durchmesser.

Auch Schichtstrukturen senkrecht zur Oberfläche lassen sich mit Blockcopolymeren herstellen. UV-Bestrahlung kann diese Schichten nachträglich vernetzen und damit fixieren.²³⁴⁾ Dabei sind sogar nicht-centrosymmetrische Schichtstrukturen realisierbar.²³⁵⁾ Solche Strukturen können makroskopische Polarisierungen aufweisen, die eine Voraussetzung für Piezo- und Pyroelektrizität und für Anwendungen in der nicht-linearen Optik sind. Die Mischung eines PS-*b*-PB-*b*-Poly-(*tert*-butylmethacrylat)-Triblockcopolymeren mit einem PS-*b*-Poly-(*tert*-butylmethacrylat)-Diblockcopolymeren erzeugte diese Strukturen. Die derart gestaltete Schichtstruktur besitzt eine Periodizität von 60 nm.

Hochgradig strukturierte, dünne Polymerschichten auf anorganischen Trägeroberflächen lassen sich darüber hinaus auch mit kettensteifen, konjugierten Polymeren wie dem Poly(*p*-phenylen-ethynylen)en,²³⁶⁾ substituierten Oligo- und Poly(*p*-phenylen)en²³⁷⁾ sowie mit supramolekularen Metallgittern²³⁸⁾ realisieren. Im letzten Fall wurden bereits erste Versuche zur Nanomanipulation der Strukturen vorgenommen.

Durch Phasenseparation von Polymerblends kann eine laterale Strukturierung im Bereich einiger μm erhalten werden. Eine interessante Anwendung solcher Polymerblendfilme ergibt sich, wenn man eines der Polymere durch selektive Lösungsmittel wieder aus der Polymerschicht entfernt.²³⁹⁾ So ließen sich aus PS und PMMA dünne Filme auf Glassubstraten herstellen. Nach Entfernung der PS-Domänen mit einem selektiven Lösungsmittel entstand ein poröser PMMA-Film mit einem sehr niedrigen mittleren Brechungsindex, wie er für Anwendungen als Antireflexionsbeschichtungen optimal ist ($n = 1,22$). Niedrige Reflektivitäten sind unter anderem in der Solartechnik von Bedeutung.

Die Strukturierung von Oberflächen auf Größenskalen von 5 bis 500 μm ist mit Hilfe der von Whitesides entwickelten Stempeltechnik möglich. Aus der breiten Palette von Anwendungsmöglichkeiten wurden Mikrostrukturen mit besonderen mechanischen Eigenschaften wie negativer Poissonzahl²⁴⁰⁾ oder hoher spezifischer Festigkeit,²⁴¹⁾ elektrisch leitfähige^{242,243)} elektrolumineszente²⁴⁴⁾ Polymermikrostrukturen und optische Wellenleiter²⁴⁵⁾ erzeugt. Auch Templat-geprägte, nanostrukturierte Oberflächen zur Proteinerkennung wurden kürzlich beschrieben.²⁴⁶⁾

Wulff et al. gelang es schließlich, auf Standardpolymeren wie dem Poly(styrol) hydrophile Oberflächen zu erzeugen: Dazu wurden bei der Synthese geringe Mengen an Isopropyl-inden-geschützten Vinylzuckern zugefügt und anschließend die hydrophoben Schutzgruppen der Zuckerbausteine durch saure Hydrolyse entfernt.²⁴⁷⁾ Die so erzielte Bildung von Hydroxygruppen auf der Oberfläche verbesserte Eigenschaften wie Anfärbbarkeit und Oberflächenleitfähigkeit deutlich.

Polymeranalytik

Gegenwärtig ist die Kombination verschiedener Trenn- und Detektionstechniken weit vorangeschritten. Für die Analytik der chemischen Heterogenität komplexer Polymersysteme wie Epoxidharze und Copolymere haben sich multidimensionale Analysetechniken etabliert.^{248,249)} In der Grundlagenforschung führte man interessante Experimente zum direkten Nachweis des Größenausschlußprinzips durch.^{250,251)} Dazu wurden zunächst Polymergele mit hochgeordneten, sphärischen Poren hergestellt. Dies war möglich, da einheitliche, elektrostatisch stabilisierte Silikateilchen in Acrylamid hochgeordnete Phasen ausbilden, die anschließend polymerisiert und quervernetzt wurden. Nach Entfernen der Silika-Teilchen mit HF entstanden an deren Stelle mit Wasser gefüllte, sphärische Poren einheitlicher Größe. Die relative Konzentration eines zugesetzten Polyelektrolyten [Natrium-Poly(styrolsulfonat)] ließ sich mit der Intensität der Bragg-Streuung an dem Porengitter bestimmen. Die mit zunehmendem Molekulargewicht exponentiell abnehmende Konzentration in den Poren bestätigt das theoretische Modell der Größenausschlußchromatographie. Weitere Fortschritte sind auf Seiten der „Field-flow-fractionation“-Techniken^{252,253)} sowie der Kapillarelektrophorese²⁵⁴⁾ zu bemerken.

Die Arbeiten von Blümich et al. verhalfen im vergangenen Jahr zu großen Fortschritten in der NMR-Bildgebung. Diese besitzt in der Materialforschung und hier vor allem in der Analytik weicher Materialien wie Elastomeren, aber auch für die Untersuchung biologischen Gewebes wie dem Hautgewebe, enormes Potential.²⁵⁵⁻²⁵⁸⁾ Auch führte man eine detaillierte Untersuchung über die Latexherstellung im antiken Mittelamerika durch. Die Festkörper-¹³C-NMR konnte zeigen, daß der Latex speziell behandelt wurde, um die Elastizität und Festigkeit des damit hergestellten Gummimaterials zu erhöhen.²⁵⁹⁾ Die Forscher stellten insbesondere fest, daß bestimmte organische Substanzen aus der Kletterpflanze *Ipomoea alba* die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten erhöhten. Mit diesen optimierten elastischen Materialien konnten leistungsfähige Bälle für Ballspiele hergestellt werden, die eine zentrale Rolle im Leben der mittelamerikanischen Gesellschaft spielten.

Stephan Förster, Heimo Schnablegger, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Jürgen P. Rabe, Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin,

Matthias Rehahn, Technische Universität Darmstadt und Deutsches Kunststoff-Institut;

E-Mail: MRehahn@dki.tu-darmstadt.de

Die Liste der Literaturzitate finden Sie im Internet (www.gdch.de/nch/index.htm). Sie ist in gedruckter Form auch über die Redaktion erhältlich.

- Abb. 1. **Vesikel aus amphiphilen Polyethylenoxid-Blockcopolymeren: A) schematische Darstellung einer Blockcopolymer- und Lipid-Doppelschicht; B) Cryo-Elektronenmikroskopische Aufnahme von Blockcopolymer-vesikeln. Der Durchmesser der Doppelschicht beträgt ca. 8 nm.**
- Abb. 2. **Einzelne Stadien der Verknotung eines einzelnen DNA-Strangs unter dem Fluoreszenzmikroskop (scale bar = 10 μ m).**
- Abb. 3. **Dreidimensionale Mikrostrukturen, die durch 2-Photonen-initiierte Polymerisation hergestellt wurden: a) Struktur mit photonischer Bandlücke; b) vergrößerte Aufsicht der Struktur in a); c) dünne Wellenleiterstruktur; d) Anordnung von freitragenden Cantilevern.**
- Abb. 4. **Makroporöses Titandioxid, das durch Templatierung einer Polymerdispersion hergestellt wurde.**
- Abb. 5. **AFM-Aufnahme einer Labyrinth-ähnlichen Streifenphase von Blockcopolymeren auf einer Oberfläche (Scanbereich: 5 x 5 μ m).**