

Makromolekulare Chemie 2000

Immer stärker dringt die Grundlagenforschung der makromolekularen Chemie – neben ihren klassischen Domänen – in entferntere Gebiete wie die anorganische Materialforschung, die Biologie, Medizin, Umwelt- und Informationstechnologie vor. In der angewandten Polymerchemie gab es sowohl technische Neuheiten als auch besondere Entwicklungen. Restrukturierungen und Konsolidierungen kennzeichnen den trotz gestiegener Rohölpreise und Margenproblemen weiterhin dynamisch wachsenden Markt.

Grundlagenforschung

Neue Polyreaktionen

Große Aufmerksamkeit galt im Jahr 2000 der Katalyse von Polymerisationsprozessen durch Metallocene. Höcker et al.^{1,2)} untersuchten die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit einkomponentigen Zirconocenen. Mit Komplexen wie (1) entsteht z. B. isotaktisches PMMA. Die geringe Polydispersität und andere Indizien sprechen für eine lebende Polymerisation.

Fink et al. untersuchen das Copolymerisationsverhalten von Ethylen und Norbornen NMR-spektroskopisch.³⁾ Triadenverteilung und Copolymerisationsparameter werden bestimmt. Auch ein vereinfachtes kinetisches Modell für das Wachstum von PP auf silicatgeträgerten Metallocen-Katalysatoren wurde entwickelt.⁴⁾ Chaffin et al.⁵⁾ beobachteten ein ungewöhnlich festes Verschweißen bei PE/i-PP Laminaten. Die gemessene Stärke der Bindung zwischen den Laminatschichten übersteigt dabei die Kohäsionsenergie der beiden Polymere. Die Autoren führen diese ungewöhnliche Festigkeit auf Verschlaufungen durch die Grenzfläche hindurch zurück.

Auch zur kontrollierten radikalischen Polymerisation sind wegweisende Arbeiten erschienen. Haddleton et al.⁶⁾ beschreiben die Kuper(I)-medierte Reaktion von MMA im ionischen Lösungsmittel 1-Butyl-3-methylimidazolinhexafluorophosphat. Die Polymerisation verläuft sehr schnell, enge Molmassenverteilungen werden erreicht, und der Katalysator kann einfach und vollständig abgetrennt werden. Auch zu erwähnen sind die Synthese neuer segmentierter Copolymerer durch Kombination der ionischen und kontrollierten radikalischen Polymerisation,⁷⁾ neuer amphiphiler Blockcopolymer-Tenside durch kontrollierte radikalische Polymerisation⁸⁾ und die Atomtransferpolymerisation (ATRP) von *n*-Butylmethacrylat als Mini-emulsionspolymerisation in wässrigem Medium.⁹⁾ Guan et al. beschreiben den Einfluss von Licht auf die ATRP. Die Polymerisation wird hierdurch beschleunigt, der lebende Charakter verbessert, ein höherer Endumsatz erzielt und weniger Katalysator benötigt.¹⁰⁾

Bei den ionisch induzierten Polymerisationen wird die kationinduzierte Oligomerisation von *N*-Vinylformamid kritisch beleuchtet.¹¹⁾ Ein Wachstum über *N*-Formylimid-Kettenenden und protonierte Monomere ist wahrscheinlich. Kricheldorf et al.¹²⁾ und Penczek et al.¹³⁾ studieren die Mechanismen der Sn(Oct)₂-initiierten Polymerisation von L-Lactid bzw. L,L-Dilactid. Sie zeigen, dass die auf Sn(Oct)₂ basierenden Initiatoren ein komplexes dynamisches System bilden, das auf Änderungen der Reaktionsbedingungen empfindlich mit Wechsel von Struktur und Konzentration der aktiven Spezies reagiert. Reihmann und Ritter^{14,15)} beschreiben die enzymkatalysierte oxidative Oligomerisation von Phenolderivaten in Wasser. Diese gelingt, da die hydrophoben Monomere durch Komplexbildung mit 2,6-di-*O*-methyltem β-Cyclodextrin wasserlöslich gemacht werden. Wulff et al.¹⁶⁾ gelang bei ihren Untersuchungen zur Synthese hauptkettenchiraler Polymerer mit der Templat-induzierten stereoselektiven Cyclopolymerisation von (R,R)-TADDOL-Dimethacrylat ein schöner Erfolg. Bei dieser anionischen Polymerisation entsteht im ersten Schritt ein elfgliedriger Ring, wie die Modellreaktion nach Gleichung 1 verdeutlicht. Anschließend lagert das Monocyclus-Anion mit bereits recht hoher Stereoselektivität ein weiteres Monomer an, wobei zwei neue stereogene Zentren entstehen. Die analogen Folgeschritte verlaufen dann immer schneller und mit immer höherer Stereoselektivität, da die Kette nun eine Helix zu bilden beginnt, die dem Angriff nachfolgender Monomere zusätzlich eine bestimmte Stereochemie aufzwingt (helixkontrollierter Angriff). In einer anderen Arbeit untersuchen Wulff et al. die katalytische Aktivität molekular-geprägter Polymerer zur selektiven Hydrolyse von Diphenylcarbonat und Diphenylcarbamat.¹⁷⁾

Den ersten diskotischen Flüssigkristall mit starrer Peripherie und flexiblem Kern beschreiben Höger et al.¹⁸⁾ Bei Verbindung (2) agiert in der bei ca. 200 °C beobachtbaren nematischen Mesophase der Makrocyclus als Gerüst für die nach innen weisenden, flexiblen Seitenketten.

Daneben sind Arbeiten zur Synthese von Polyanilinen¹⁹⁾ und Polyamiden²⁰⁾ als herausragend zu werten. Schubert et al. stellen interessante Bis(terpyridin)-Monomere für den Aufbau von Koordinationspolymeren vor.²¹⁾ Auch konnten Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren (3)^{22,23)} erhalten werden (Gleichung 2), die ausgehend von metallocsupramolekularen Initiatoren entstehen, sternartig aufgebaut sind und eine enge Molmassenverteilung aufweisen.

Wichtige Fortschritte sind auch bei der Cellulose-Derivatisierung erkennbar. Arbeiten von Klemm et al. zur Funktionalisierung von Cellulosederivaten mit Redoxchromophoren sowie Enzym-immobilisierenden Einheiten²⁴⁾ und die Studien von Burchard et al. zum Verhalten von Cellulose in metallkomplexhaltigen wässrigen Lösungen²⁵⁾ sind hervorzuheben.

Dendrimere und hyperverzweigte Polymere

Auch im Jahr 2000 setzte sich der Trend weg von den aufwendig herzustellenden Dendrimern hin zu den einfacher zugänglichen hyperverzweigten Polymeren fort. Einzig bei der Charakterisierung durch z. B. Streumethoden sind die wohldefinierten Dendrimere klar überlegen. So konnten Ballauff et al.²⁶⁾ die Struktur eines Polyamin-basierten Dendrimers vierter Generation mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung (small angle neutron scattering, SANS) analysieren. Dieses Dendrimer weist ein Dichtemaximum im Molekülzentrum auf und ist gut mit fluktuierenden Polymerstrukturen zu vergleichen. Bei den hyperverzweigten Polymeren verdienen die von Moore publizierten Synthesen²⁷⁾ und die Studien zur Kinetik der nichtidealen hyperverzweigenden Polymerisation von Voit et al.²⁸⁾ Erwähnung. Hinzu kommen Arbeiten von Frey et al.²⁹⁾ und Mecking et al.,³⁰⁾ in denen aus hyperverzweigtem Polyglycerin enger Molmassenverteilung – dieses wurde durch anionische Ringöffnungs-Verzweigungs-Polymerisation (ROMBP) von Glycidol erhalten – durch einfache Veresterung mit Fettsäuren molekulare Nanokapseln mit hydrophilem Inneren aufgebaut wurden. In diesen kann eine definierte Zahl polarer Moleküle (z. B. Farb- oder Wirkstoffe) oder katalytisch aktiver Palladium-Nanocluster eingeschlossen werden. Auch die Rolle der Cyclisierung bei der Synthese hyperverzweigter aliphatischer Polyester wird studiert.³¹⁾ Danach sollte es kaum möglich sein, alleine durch Wahl der Polykondensationsbedingungen die Molekulargewichte der Produkte zu kontrollieren. Aus Untersuchungen von Haag et al. wird deutlich, dass hyperverzweigte Polymere in nur zwei Stufen in vollverzweigte „Pseudodendrimere“ überführt werden können.³²⁾ Damit werden dendritische Polyglycerine in großer Menge und hohen Ausbeuten sehr einfach verfügbar. Zusätzlich gelang es, über Polyglycerine einen Zugang zu Kern-Schale-artigen Architekturen zu schaffen. Hierfür werden Reaktionen zum Einsatz gebracht, die zwischen den inneren und den terminalen Hydroxygruppen unterscheiden.³³⁾ Auch auf Studien zur Rolle hyperverzweigter Polymere als Blendkomponente^{34–36)} soll verwiesen werden. Schließlich verdienen Arbeiten von Schlüter et al. zu PPP-Derivaten mit lateralen Dendron-Substituenten vierter Generation sowie die „Attached-to“-Strategie zu dendronisierten Makromolekülen auf z. B. PS-Basis Erwähnung.³⁸⁾

Polymere für die Optik und Elektronik

Im vergangenen Jahr setzte sich die intensive Forschung zu polymeren Leuchtdioden fort. Stellvertretend für die Vielzahl exzellenter Arbeiten soll auf die weißes Licht emittierenden Dioden verwiesen werden, die durch Blenden von blau emittierendem m-LPPP (4) mit kleinen Mengen am orange emittierenden Polymer RS19 (5) zu erhalten sind.^{39,40)}

Diese interne Farbumwandlung wird als Folge der Migration von Anregungsenergie und/oder Ladungsträgern vom Wirt (4) zum Gast (5) diskutiert. Auch die polarisierte Photo- und Elektrolumineszenz spielte eine große Rolle. So beobachteten Bauer et al.⁴¹⁾ polarisierte Photolumineszenz bei orientierten dünnen Polyfluoren-Filmen. Bei flüssigkristallinen chiralen Polyfluorenen fanden Neher et al. circular-polarisierte Elektrolumineszenz.⁴²⁾ Lieser et al. studierten die Ordnung, die graphoepitaktische Orientierung und die Konformation stäbchenförmiger Polyfluoren-Derivate auf orientierten Polyimid-Substraten.⁴³⁾ Erwähnenswert ist auch eine Studie, in der die Strukturabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften stark fluoreszierender konjugierter Moleküle auf PPP-Basis untersucht wird.⁴⁴⁾ Drücke von bis zu 80 kbar werden dabei zur Veränderung der molekularen Geometrie sowie der intermolekularen Wechselwirkungen eingesetzt. Die beobachteten Druckeffekte können theoretisch sehr gut erklärt werden.

Große Bedeutung hat der optimierte Diodenaufbau. Durch Dotierung von Polyfluoren-basierenden Systemen kann die Barriere zur Lochinjektion kontinuierlich verringert und die Arbeitsspannung bei gleichzeitigem Anstieg von Lichtoutput und Effizienz gesenkt werden.⁴⁵⁾ Durch kombinatorische Methoden ist das optimale Dotier-Level schnell zu finden. Einen anderen Ansatz wählen Friend et al.,⁴⁶⁾ die die Grenzfläche zwischen Indiumzinnoxid (ITO)-Elektrode und lösungsgegossenem Polymerfilm durch Schicht-für-Schicht-Assemblierung der drei Polyelektrolyte PEDT (6), PSS (7) und PXT (8) bilden. Es wird eine nahezu ausgewogene Elektron-Loch-Injektion erreicht und es gelingt, grün emittierende PPV-Leuchtdioden (LEDs) mit einer externen Effizienz von 6 % (intern geschätzte 15 – 20 %) und einer Lumineszenz von 1 600 Cd·m⁻² (5 V Arbeitsspannung) herzustellen.

Polyelektrolyte

Ein zentraler Aspekt der Polyelektrolytforschung galt der Korrelation von Makroion und Gegenionen in Lösung. Am Beispiel stäbchenförmiger PPP-Polyelektrolyte in salzfreier Lösung prüften Ballauff et al. durch Messung des osmotischen Koeffizienten Φ das Poisson-Boltzmann-Zellmodell.⁴⁷⁾ Dieses erwies sich als zur qualitativen, nicht jedoch zur quantitativen Beschreibung der experimentellen Befunde geeignet; es unterschätzt entweder die Makroion-Gegenion-Korrelation oder vernachlässigt andere wichtige Wechselwirkungen. Wandrey et al. studierten die Gegenionenaktivität hochgeladener starker Polyelektrolyte mit flexibler Hauptkette. Es zeigen sich auch hier von den bisherigen Theorien nicht vorhergesagte Effekte.⁴⁸⁾ Dies bekräftigt den großen Bedarf an verfeinerten Polyelektrolyt-Theorien. Hier wurden interessante Ansätze von Deserno et al.^{49,50)} publiziert. Diese ergeben zumindest für einwertige Gegenionen und kleine Manning-Parameter sehr gute Resultate. Diese und andere Arbeiten werden ergänzt durch theoretische und experimentelle Studien an geladenen Kolloid-Partikeln^{50,51)} sowie Polyelektrolyt-Mikrogelen.^{53–55)} Vilgis et al. entwickelten eine theoretische Beschreibung für Polyelektrolyte, die in schlechten Lösungsmitteln eine perlenkettenartige Struktur bilden.⁵⁶⁾ In einer anderen Arbeit studieren Johannsmann et al.⁵⁷⁾ den Kollaps von Polyelektrolytbürsten mit Hilfe der Rauschanalyse eines Kraftmikroskop(AFM)-Cantilevers. Die Resultate suggerieren, dass Polyelektrolytbürsten unter Bedingungen nahe des Kollapspunktes effektive Rheologie-Modifizierer für kolloidale Suspensionen sein könnten.

Großen Raum nimmt die Bildung von Polyelektrolyt-Multischichten durch wechselweise Adsorption anionischer und kationischer Spezies auf einem festen Träger ein. Castelnovo und Joanny schlagen einen Mechanismus für diesen Prozess vor.⁵⁸⁾ Mit dieser Schicht-für-Schicht-Adsorption^{59,60)} erzeugen Kotov et al. Filme aus Magnetit-Nanopartikeln,^{61,62)} Rubner et al. mikroporöse Filme.⁶³⁾ Diese könnten für die Mikroelektronik, als Biomaterialien oder als Nanoreaktoren für metallische oder halbleitende Partikel Anwendung finden. Tieke et al.⁶⁵⁾ nutzen diese Filmaufbautechnik zur Herstellung multi-bipolarer Membranen, die mono- und divalente Ionen gut trennen. Fischer und Laschewsky⁶⁶⁾ studieren die Erweiterung des Konzeptes der Schicht-für-Schicht-Adsorption auf gleichartig geladene Polyelektrolyte. Eine schöne Arbeit von Sukhorukov et al. befasst sich mit der kontrollierten Abscheidung von Farbstoffen in hohlen Polyelektrolytkapseln auf der Basis von Kolloiden und Biokolloiden.⁶⁷⁾ Theoretische Studien von Netz und Joanny⁶⁸⁾ gelten der Adsorption von semiflexiblen Polyelektrolyten auf geladenen planaren Oberflächen sowie deren Komplexierung mit entgegengesetzt geladenen Kugeln. Effekte wie Ladungskompensation, Ladungsumkehr und Multischichtbildung werden betrachtet. Theoretisch wie experimentell nähern sich Klitzing et al.⁶⁹⁾ der Frage nach der mesoskopischen Ordnung von Polyelektrolytketten in freistehenden wässrigen Schaumfilmen. Sehr aktuell ist schließlich auch die Betrachtung der Nukleierung und des Wachstums anorganischer Kristalle in polyelektrolythaltiger Umgebung.^{70,71)}

Hydrogele

Hydrogele sind in pharmakologischen Anwendungen weit verbreitet. Insbesondere ihre Funktionsweisen als thermo- oder pH-responsive Aktuatoren werden intensiv erforscht. Ein generelles Problem solcher Aktuatoren ist ihre lange Schaltzeit. Durch Miniaturisierung der Hydrogelstrukturen und damit der Verkürzung der Diffusionswege lassen sich nun die Schaltzeiten entscheidend verringern. Beebe et al.⁷²⁾ konnten durch Miniaturisierung der Hydrogelstrukturen auf bis zu 25 μm die Responsezeiten bis in den Sekundenbereich verringern und belegen, dass sich solche Hydrogelstrukturen zur pH-abhängigen Steuerung von Flüssen durch Mikrokanäle verwenden lassen, wie Abbildung 1 zeigt.

Laser-Pinzetten (optical tweezers) sind in der Grundlagen- und anwendungsorientierten Forschung weit verbreitet. Mit Hilfe der Strahlungskräfte fokussierter Laserstrahlung lassen sich Partikel gegen Brownsche Molekularbewegung und Konvektion immobilisieren. Juodkakis et al.⁷³⁾ konnten zeigen, dass PNIPAAm-Hydrogele bei Laserbestrahlung infolge der Strahlungskräfte reversible Volumenänderungen zeigen und deswegen als Aktuatoren eingesetzt werden können. So konnten Domänen von wenigen μm innerhalb von 0,1 – 1 s reversibel geschrumpft werden. Diese Volumenänderungen könnten für das Speichern von Bildern und vorprogrammierten Mustern verwendet werden.

Nicht nur lithographisch hergestellte Mikrostrukturen (Top-down-Verfahren), sondern auch mit kolloidalen Kristallen erzeugte Mikrostrukturen (Bottom-up-Verfahren) eignen sich für die Herstellung miniaturisierter Hydrogele. Lee et al. beschäftigten sich in diesem Zusammenhang mit photonischen Kristallen aus Polyacrylamid-Hydrogelen.⁷⁴⁾ Die selektive Reflektion/Absorption des Kristalls bei bestimmten Lichtwellenlängen kann dabei über den pH-Wert oder die Salzkonzentration gesteuert werden.

Polymer/DNS-Konjugate

Nachdem das Humangenom-Projekt weitgehend abgeschlossen ist, rückt der nächste Schritt einer Gentherapie, die Übertragung der Gene in die zu therapierenden Zellen (Gentransfektion), in das Zentrum des Interesses. Als Alternative zur nicht unproblematischen Gentransfektion mit Retroviren wird der Transport und die Übertragung von Genen in Form von Kation-DNS-Komplexen diskutiert. Neben kationischen Lipiden kommen dafür auch kationische Polymere, wegen ihrer besseren Löslichkeit insbesondere kationische Copolymere in Frage.

Bronich et al.⁷⁵⁾ untersuchten quaternisierte P4VP-PEO-Blockcopolymere und PEO-PEI-Pfropfcopolymere im Hinblick auf die spezifische Komplexierung von Plasmid-DNS unterschiedlicher Tertiärstruktur (supercoiled (sc), linear (l)). Blockcopolymere binden selektiv scDNS, während die Propfcopolymere beide Formen der Plasmid-DNS binden. Die Unterschiede lassen sich auf Differenzen in den Ladungsdichten der Copolymerstrukturen zurückführen. Solche Ladungseffekte wurden auch bei der Verwendung von Triblockcopolymeren (Poly-L-lysin-Dendrimer-*b*-Polyethylenglycol-*b*-Poly-L-lysin-Dendrimer) beobachtet; Dendrimere der dritten Generation (niedrige Ladungsdichte) und der vierten Generation (hohe Ladungsdichte) zeigten unterschiedlich starke Bindungen an Plasmid-DNS.⁷⁶⁾ Rasterkraftmikroskopisch konnten die gebildeten Komplexpartikel charakterisiert werden. Die Partikel haben Durchmesser von ca. 50 – 150 nm, was in etwa dem wünschenswerten Größenbereich für den therapeutischen Einsatz entspricht. Ergänzend gab es auch wegweisende Untersuchungen mit DNS-komplexierenden, bioabbaubaren Polymeren wie Polyaminoestern.⁷⁷⁾

Polymere Kolloide

Landfester et al.⁷⁸⁾ führen Polyadditionen von Di-, Tri- und Tetra-epoxiden mit Diaminen, Dithiolen und Bisphenolen in Miniemulsion durch. Auch Acetonitril, das nicht durch klassische Emulsionspolymerisation zugänglich ist, wurde in Miniemulsion polymerisiert.⁷⁹⁾ Für die in überkritischem CO₂ als Dispersionspolymerisation verlaufende Polymerisation von MMA wird die Kinetik in der Frühphase mit Trübungsmessungen studiert.⁸⁰⁾ Es scheint, dass sich die Teilchen durch Coagulation von Polymeren bilden, die zuvor in homogener Phase entstanden sind. Für eine physikalisch vernetzte, nichtionische Mikroemulsion studierten Schwab und Stühn Relaxationsphänomene und Strukturbildung mit Photonenkorrelationsspektroskopie, Röntgen-Kleinwinkelstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) und dynamischer Lichtstreuung.⁸¹⁾ Ein in der dynamischen Lichtstreuung beobachteter Relaxationsprozess wird der charakteristischen Lebenszeit der physikalischen Netzpunkte im System zugeordnet. Ballauff et al.⁸²⁾ untersuchten die Schichten nichtionischer Tenside

auf Polystyrol-Latices. Es zeigt sich, dass die SAXS wertvolle Daten zur räumlichen Struktur der Oberflächenschichten liefern kann. Horn und Mitarbeiter⁸³⁾ analysieren die hydrodynamischen und kolloidalen Wechselwirkungen in konzentrierten, ladungsstabilisierten Polymerdispersionen durch Messung von Rheologie und Selbstdiffusion als Funktion der Salzkonzentration, der Partikelgröße und der Konzentration. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass der Wert der effektiven Oberflächenladung, der durch hochfrequente Torsionsmessungen bestimmbar ist, ein gutes Maß für die Salzstabilität ladungsstabiler Dispersionen ist.

Binäre Mischungen von isotropen Flüssigkeiten mit Flüssigkristallen haben bei niedrigen Temperaturen eine Mischungslücke. Werden Mischungen aus der homogenen Phase in den Bereich der Mischungslücke abgekühlt, bilden sich meist Tröpfchen des Flüssigkristalls in einer Matrix der isotropen Flüssigkeit. Loudet et al.⁸⁴⁾ untersuchten nun den umgekehrten Fall, dass der Flüssigkristall (E7, nematisch) den Hauptbestandteil der Mischung bildet, in dem die isotrope Flüssigkeit (PDMS) gelöst ist. Bei der Abkühlung beobachteten sie überraschenderweise die Bildung monodisperser, 2 µm großer PDMS-Tröpfchen, die sich zu parallel angeordneten Tropfenketten zusammenlagern. Mit Hilfe dirigierender Oberflächen ließen sich mm-lange Ketten parallel mit einheitlichem Abstand ausrichten. Andere Arbeiten befassen sich mit photonischen Kristallen aus submikrometergroßen Polystyrol-Latexkugeln, die mit lumineszenten Polyelektrolyt/Nanokristallschalen beschichtet sind.⁸⁵⁾ Auch Filme photonischer Kristalle aus PMMA-Kugeln werden beschrieben.^{86,87)}

Im Gegensatz zu kugel- und zylinderförmigen Kolloiden ist das Ordnungsverhalten von scheibenförmigen Kolloiden kaum untersucht. F. M. van der Kooij⁸⁸⁾ gelang erstmals die Synthese polymerstabiler, monodisperser Al(OH)₃-Plättchen. In Lösung zeigen diese Kolloide mit zunehmender Konzentration die Bildung flüssigkristalliner nematischer und columnarer Phasen. Bei sehr hohen Konzentrationen bilden sich smektische Phasen. Somit bestehen viele Parallelen zum Ordnungsverhalten thermotroper diskotischer Flüssigkristalle.

Die Dynamik kolloidaler Partikel bestimmt das Fließverhalten vieler technisch und biologisch relevanter Flüssigkeiten. Mit Hilfe der konfokalen Lasermikroskopie wird das dynamische Verhalten einzelner Kolloide bei hohen Konzentrationen direkt verfolgbar. Weeks et al.⁸⁹⁾ untersuchten so die Beweglichkeit einzelner Kolloide in Suspensionen bei hohen Konzentrationen in der Nähe des Glasübergangs. Interessanterweise sind an den schnellsten Ortsveränderungen diejenigen Partikel beteiligt, die sich kooperativ in Clustern bewegen. Die Clustergröße nimmt bei Annäherung an den Glaspunkt in charakteristischer Weise zu, bis sie sich bei Erreichen des Glaspunktes plötzlich stark verringert. Dieses Verhalten von Clustern oder dynamischen Heterogenitäten wurde auch von van Blaaderen et al.⁹⁰⁾ untersucht und weiter quantifiziert. Ähnlich wie in konzentrierten Suspensionen ist auch die Dynamik von Kolloiden in engen Kanälen stark behindert. Das Diffusionsverhalten von Kolloiden in engen Kanälen wurden von Wie et al.⁹¹⁾ näher untersucht, wobei ungewöhnliche Abweichungen von den Fickschen Diffusionsgesetzen beobachtet wurden.

Flüssigkristalline Systeme und Selbstorganisation

Donnio et al.⁹²⁾ schlagen einen vielseitigen Weg zur Darstellung hauptkettenflüssigkristalliner Elastomere vor. Dieser basiert auf der Pt-katalysierten Hydrosilylierung von niedermolekularen divinylischen Nematogenen mit Di- und Tetrasilanen. Anwendungen im Bereich künstlicher Muskeln werden diskutiert. Finkelmann et al.⁹³⁾ beschreiben das Verhalten von AB-Blockcopolymeren aus einem flüssigkristallinen A- und einem isotropen B-Block nach Lösen in einem niedermolekularen nematischen Lösungsmittel, das den A-Block löst, jedoch nicht den nematophoben B-Block. Die Autoren zeigen, dass sich die Blockcopolymeren hier analog polymeren Tensiden in wässriger Lösung verhalten: Bei geringer Konzentration entstehen Zylindermicellen, die bei höheren Konzentrationen ihrerseits nematische und hexagonale Phasen bilden. In einer anderen Studie wird die Konkurrenz zwischen flüssigkristalliner Phasensymmetrie und Mikrophasenmorphologie in einem Blockcopolymer untersucht, das aus einem chiral-smektischen Flüssigkristall (LC)-Block und einem isotropen Block besteht.⁹⁴⁾ Weiterhin zu erwähnen sind Arbeiten von Noirez⁹⁵⁾ zum scher-induzierten Smektisch-A → smektisch-C-Übergang in seitenkettenflüssigkristallinen Polymeren und von Wilhelm et al. zum Übergang zwischen linearem und nichtlinearem mechanischen Verhalten von Polymerlösungen, der durch Fourier-Transform-Rheologie feststellbar ist.⁹⁶⁾

Blockcopolymeren

Die Assoziation von Blockcopolymeren zu nicht-sphärischen Lösungsstrukturen war bis vor wenigen Jahren ein wenig untersuchtes Gebiet. Inzwischen werden jedoch viele Blockcopolymeren im Hinblick auf bestimmte Anwendungen chemisch so strukturiert, dass die entsprechenden Assoziatstrukturen leicht in funktionelle Strukturen wie Drähte, Röhren, Hohlkugeln und photonische Schichten überführt werden können. So synthetisierten Wang et al.⁹⁷⁾ amphiphile PPV-PEO-Blockcopolymeren, die in Lösung Zylindermizellen mit einem PPV-Kern und einer PEO-Hülle bilden. Der PPV-Kern lässt besondere optoelektronische Eigenschaften erwarten, insbesondere die Funktion eines „Nanodrahtes“. Auch „Nanoröhren“ lassen sich mit Blockcopolymeren herstellen. Hierzu wurden Zylindermizellen aus PI-PCEMA-PtBA zunächst mit UV-Strahlung photovernetzt und die PI-Kerne anschließend durch Ozonolyse entfernt.⁹⁸⁾ Beginn et al.⁹⁹⁾ beschreiben die kontrollierte Herstellung nanometergroßer supramolekularer Zylinder aus PEO in einer PMMA-Matrix. Abetz et al. berichten über Kern-Schale-Doppelgyroid-Morphologien in ABC-Triblockcopolymeren mit unterschiedlichsten Kettentopologien¹⁰⁰⁾ und den Einfluss der Blocksequenz auf die morphologischen Eigenschaften von ABC-Triblockcopolymeren.¹⁰¹⁾ Weidisch et al.¹⁰²⁾ untersuchen schwach segregierte Blockcopolymeren, deren Dehnverhalten massiv vom Phasenverhalten beeinflusst wird.

Auch Vesikel oder Hohlkugeln lassen sich mit Blockcopolymeren bilden. Stellvertretend sei die Arbeit von Shen und Eisenberg genannt.¹⁰³⁾ Interessanterweise sind auch statistische Copolymeren bei geschickter chemischer Funktionalisierung in der Lage, Vesikel zu bilden¹⁰⁴⁾ (Abbildung 2). Die starke H-Brückenbildung zwischen den komplementären Basen Diaminopyridin und Thymin stabilisiert dabei die Grenzschicht zwischen Polymer (9) und Polymer (10) in der Vesikelwand.

Für einige mögliche Anwendungen haben selbstorganisierte Nano-strukturen oft den Nachteil zu niedriger Ordnungs- und Orientierungsgrade. So sind z. B. bei photonischen Kristallen und magnetischen Speichermedien einheitliche Orientierungen und hohe Ordnungsgrade zur genauen Lokalisierung des Lichtstrahls bzw. der gespeicherten Information nötig. Ähnlich wie beim Einsatz dirigierender Oberflächen bei LC-Displays wird auch bei Blockcopolymeren untersucht, ob durch Anbindung an speziell präparierte Oberflächen der Ordnungsgrad erhöht werden kann. C. de Rosa et al.^{105,106)} entwickelten nun ein Verfahren, das das epitaktische Aufwachsen von Polyethylen auf Benzoesäure ausnutzt. Auf diese Weise lassen sich auch Flächen von einheitlich orientierten, hexagonal gepackten PE-Zylindern in einer PS-Matrix erzeugen.

Hybride aus Polymeren und anorganischen Materialien

In Natur und Technik kommen oft Polymere in Verbindung mit anorganischen Materialien zum Einsatz. Dabei ist die Nutzung selbstorganisierter Polymerstrukturen zur Herstellung nanostrukturierter anorganischer Materialien nach dem Vorbild der Natur (Biomimetik) eine besondere Herausforderung.¹⁰⁷⁾ In einigen Arbeiten wurden beispielhaft biologische Funktionalisierungsmuster, z. B. bestimmte Aminosäuresequenzen für die kontrollierte Kristallisation anorganischer Materialien, genutzt.

Die Biomineralisierung von Silicatstrukturen findet in der Natur bei Diatomeen und Schwämmen unter sehr milden Bedingungen in Wasser unter Neutralbedingungen statt. Cha et al.¹⁰⁸⁾ fanden, dass das Protein Silicatein aus Schwämmen einen häufig verwendeten Silica-Precursor (Tetraethoxysilan, TEOS) hydrolysiert und kontrolliert kristallisiert. Silicatein besteht zu einem großen Teil aus den Aminosäuren Cystein und Lysin. In einem biomimetischen Ansatz wurden an Stelle des Silicateins PCys-PLys-Blockcopolymeren verwendet, mit denen sich unter denselben Bedingungen aus TEOS

Silicapartikel mit definierter Kristallmorphologie (Kugeln, Kolumnen) herstellen ließen. Einen noch größeren Formenreichtum an Kristallmorphologien beobachteten Qi et al.¹⁰⁹⁾ bei der Mineralisierung von BaSO₄ in Gegenwart von Blockcopolymeren. Je nach pH-Wert ließen sich neben den bekannten quaderförmigen Kristallen auch solche mit ungewöhnlichen „Stäbchen“- , „Erdnuss“- , „Aprikosen“- und „Blüten“-Formen herstellen.

Auch bei der Herstellung von Keramiken werden Polymere zur Kontrolle der Mikrostruktur eingesetzt. Hier werden die Polymere jedoch anschließend durch Pyrolyse aus dem Material entfernt. So lassen sich z. B. mikrostrukturierte Silica-Wellenleiter herstellen: Poröse Silicate eignen sich als Trägermaterial für eine Vielzahl von Substanzen, wobei oft hohe Beladungen erreicht werden können. Yang et al.¹¹⁰⁾ verwendeten mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G beladene mesoporöse Silicate als Wellenleiter. Die Silicate wurden mit einem Sol/Gel-Verfahren aus lyotropen Polymerphasen hergestellt und mit Mikrokontakt-Drucken während des Aushärtens zu Wellenleitern geformt. Wegen des hohen Beladungsgrades und des niedrigen Brechungsindex der Silicate ist eine Lokalisierung von Lichtwellen in den Wellenleitern leicht möglich. Sie werden zur Herstellung von integrierten optischen Schaltkreisen diskutiert. Mit Hilfe von Polymeren hergestellte mesoporöse Silicate können ebenfalls zur Synthese von mesoporösem Kohlenstoff¹¹¹⁾ und von superparamagnetischen Domänen¹¹²⁾ genutzt werden. Durch Veränderung der Pyrolysebedingungen können die magnetischen Eigenschaften zwischen superparamagnetisch und ferromagnetisch variiert werden.

Dünne Filme und Membranen

Whitesides et al.¹¹³⁾ berichten über die Synthese geometrisch wohldefinierter, molekular dünner Polymerfilme, die eine kontrollierbare Zusammensetzung senkrecht zur Filmebene aufweisen. Vom Aufbau funktioneller Membranen hoher Ionenselektivität berichten U. Beginn et al.^{114,115)} Basis ist ein Kronenether (11), der durch geeignete Stapelung die Kanalstruktur ausbildet. Diese Stapel lassen sich in der Membran so orientieren, dass ein Großteil der Kanäle durch sie hindurchführt.

Hoffmann et al.¹¹⁶⁾ konnten mit molekulardynamischen Simulationen erstmals Vorhersagen zur Beweglichkeit von Permeanden in polymeren Festkörpern machen. Hinrichsen et al. berichten über die Möglichkeit, polymere Nanofilme kontinuierlich herzustellen. Endlose Polymerfilme mit einer Dicke von 10 bis 100 nm werden so bei einer Breite von > 10 cm mit einer Geschwindigkeit von 1–10 m·min⁻¹ zugänglich.¹¹⁷⁾

Das Verhalten von Polymeren und Polymerlösungen an Oberflächen hat vielfach großen Einfluss auf die Anwendungstechnik. Zu zwei Beispielen, der Besprühung von Oberflächen und der Reissfestigkeit von Kunststofflaminaten, gab es bemerkenswerte Untersuchungen. Das Aufprallverhalten von Tropfen auf festen Oberflächen ist z. B. in der Beschichtungs-technik oder bei der Behandlung von Pflanzen mit Herbiziden und Pestiziden wichtig. Im Falle der Besprühung von Pflanzen mit wässrigen Lösungen besteht das Problem, dass wegen der wachsartigen, hydrophoben Oberfläche der Pflanzen bis zu 50 % der Spraytröpfchen wieder abprallen. Bergeron et al.¹¹⁸⁾ beschreiben, dass durch Zusatz sehr kleiner Mengen PEO zur wässrigen Phase der Abprall der Tröpfchen unterdrückt werden kann. Der Effekt ist auf die Erhöhung der nicht-Newtonschen Elongationsviskosität zurückzuführen, die einen hohen Widerstand gegen die Rückdeformation des Tropfens nach dem Aufprall bewirkt.

Die Stabilisierung sehr hydrophober Grenzflächen spielt bei Synthesen in überkritischem CO₂ eine wichtige Rolle. Oft können nur teure, fluorierte Verbindungen (z. B. Perfluorether) zu diesem Zweck eingesetzt werden. Sarbu et al.¹¹⁹⁾ gelang es, fluorfreie Polyethercarbonate durch Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂ herzustellen, die sich leicht in CO₂ bei niedrigen Drücken lösen.

Polymerphysik

Fortschritte im mikroskopischen Verständnis von Polymereigenschaften wurden vielfach durch neuartige experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von ultradünnen Filmen erreicht. So gelang Reiter et al. die simultane Echtzeit-Bestimmung der Schlupflänge und des Kontaktwinkels bei der Entnetzung dünner Polymerfilme. Damit wird es möglich, sehr empfindlich Grenzflächeneigenschaften wie Reibungskoeffizienten zu messen.¹²⁰⁾ Kleinste Grenzflächenspannungen dagegen lassen sich durch Untersuchung der Instabilität flüssiger Polymerfilme im Kontakt mit einem festen Träger und verschiedenen übergeschichteten Flüssigkeiten bestimmen.¹²¹⁾ Großen Raum nahmen Untersuchungen zur kontrollierten Strukturbildung in der Ebene ein. Molekular aufgelöste kraft- und tunnelmikroskopische Untersuchungen von Samorí et al. an Fest-flüssig-Grenzflächen haben eine Fraktionierung in nematischen zwei-dimensionalen Schichten ketten-steifer Polymerer gezeigt.¹²²⁾ Geordnete Strukturen auf einer Längenskala von der Ordnung 100 nm wurden mit einer Reihe von Methoden erhalten. Dazu gehören parallele Kanäle, die unter Ausnutzung von Benetzungsinstabilitäten durch einen schnellen Langmuir-Blodgett-Transfer entstehen,¹²³⁾ anisotrope spinodale Entnetzungsmuster auf geriebenen Trägern¹²⁴⁾ sowie Muster, die im elektrischen Feld topographisch strukturierte Elektroden stabil replizieren.¹²⁵⁾ Dynamische Polymereigenschaften wurden an verschiedenen Systemen untersucht. Besonders beeindruckend sind Einzelmolekül-Experimente, wie etwa die fluoreszenzoptische Untersuchung einzelner

endfixierter DNA-Moleküle im Scherfluss: Die beobachteten starken Fluktuationen der Kettenkonformation konnten hier auf eine cyclische Dynamik zurückgeführt werden.¹²⁶⁾ Abgewandelte kraftmikroskopische Aufbauten wie ein verbessertes Mikrorheometer von Käs et al. erlaubten quantitative Untersuchungen an Polymergelen und auch biologischen Zellen.¹²⁷⁾ Schermodulationsexperimente von Overney et al. wurden zur Untersuchung von Glasübergängen in dünnen Polymerfilmen auf Silicium verwendet.¹²⁸⁾ Die letztgenannte Arbeit kommt zum Schluss, dass die Glasübergangstemperatur in einem Dickenbereich von 17 – 500 nm konstant ist, während molekulardynamische Simulationen zum Schluss kommen, dass je nach Wechselwirkung mit der Unterlage die Glastemperatur erhöht oder erniedrigt wird.¹²⁹⁾ Auch andere Untersuchungen zeigen einen Einfluss der eingeschränkten Geometrie auf den Glasübergang.¹³⁰⁾ Neben den nach wie vor kontroversen Debatten zum Glasübergang findet man Weiterentwicklungen zur Theorie von Polymerschmelzen, die etwa mit einem „convective constraint release“ (CCR) die Scherspannung als Funktion der Scherrate besser beschreiben, sowie Computersimulationen spezieller Konformationen von Barbara et al.¹³²⁾ Das bessere Verständnis von Dynamik und Strukturbildung hat, ggf. zusammen mit den geeigneten Polymeren, auch zu praktisch wichtigen Resultaten geführt. So ist die Realisation eines ausschließlich aus Polymeren aufgebauten Transistoren-Schaltkreises von Sirringhaus et al. bemerkenswert; der Schaltkreis wurde mit Hilfe eines Tintenstrahlers hergestellt, wobei Kanalbreiten von 5 µm und Beweglichkeiten von $0,02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht werden konnten.¹³³⁾ Eine weitere interessante Anwendung haben Weber et al. demonstriert.¹³⁴⁾ Sie zeigen, wie hochreflektierende Multischicht-Spiegel aus optisch stark anisotropen Polymeren hergestellt werden können, wobei das Reflexionsvermögen interessanterweise mit vom Lot aus zunehmendem Einfallswinkel nicht abnimmt.

Polymeranalytik

Die Beschleunigung insbesondere der chromatographischen Verfahren ist ein Schwerpunkt der Polymeranalytik 2000. Mehrdimensionale chromatographische Verfahren, gekoppelte Methoden (z. B. Flüssigchromatographie mit MALDI-Massenspektrometrie¹³⁵⁾), die Charakterisierung komplexer Polymerarchitekturen mit Chromatographie am kritischen Punkt¹³⁶⁾ oder die Kapillarelektrophorese¹³⁷⁾ sind zentrale Gebiete der Forschung. Zu erwähnen sind aber auch neue stationäre Phasen.^{138,139)} Hierbei wird von der ringöffnenden Metathesepolymerisation Gebrauch gemacht. Monolithische Materialien werden erhalten, die sich durch das neuartige Poly(1,3-cyclopentadienylvinyl)-Polymergerüst, die Möglichkeit der breiten Funktionalisierung und die steuerbare Mikrostruktur von allen bisher bekannten, kontinuierlichen Trennmaterialien unterscheiden.

Stephan Förster, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg;

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

Matthias Rehahn, Institut für Makromolekulare Chemie TU Darmstadt

Das Literaturverzeichnis finden Sie im Internet (www.gdch.de/nch/index.htm). Es ist in gedruckter Form auch über die Redaktion erhältlich.

Abb. 1. **Hydrogel-Aktuatoren zur Steuerung von Flüssen in Mikrokanälen: a) schematische Darstellung der Hydrogelbarrieren (graue Pfosten) in einer miniaturisierten Fließzelle, b) mikroskopische Aufnahme der Zelle nach der Herstellung, c) Blockierung des Seitenkanals im gequollenen Zustand, d) Fluss durch den Seitenkanal im kollabierten Zustand (nach Lit. ⁷²⁾).**

Abb. 2. **) Struktur der vesikelbildenden Polymere, b) Selbstorganisation der Polymere durch H-Brücken, c) mikroskopische Aufnahme der gebildeten Vesikel (nach Lit. ¹⁰⁴⁾).**