

Foto: Merck

Makromolekulare Chemie 2001

Die Makromolekulare Chemie entwickelt sich zunehmend zu einer Materialwissenschaft für Optik, Elektronik und Medizin. Die rasante Entwicklung auf der Seite der Polymerphysik sowie der Theorie und Simulation erlaubt dabei die Beherrschung immer komplexerer Strukturen.

◆ Präparative Polymerchemie, die Entwicklungen auf den Gebieten der Katalyse, der komplexen Polymerarchitekturen, der Polyelektrolyte und Biopolymere waren die Schwerpunkte im ersten Teil des Trendberichts Makromolekulare Chemie. Dieser ist in der Märzausgabe der Nachrichten erschienen [Nachr. Chem. 2002, 50, 346].

Der vorliegende zweite Teil richtet den Blick auf Funktionspolymere für biologisch-medizinische Anwendungen, Optik und Elektronik. In der Forschung nehmen Funktionspolymere breiten Raum ein. Bei diesen Materialien mit einer hohen Wertschöpfung spielt der Preis zunächst keine entscheidende Rolle. Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften sind hier vermischt, da auch die besten Materialien ohne geeignete Präparation und Strukturierung nutzlos sind. Der Bereich der

Funktionspolymere geht damit fast nahtlos in den Bereich der Selbstorganisation, in den Bereich der supramolekularen Strukturen und die Herstellung dünner, mikro- und nanostrukturierter Polymere über. Ebenfalls eine zentralen Stellung nehmen die anorganisch/organischen Hybridsysteme ein, die zum Bereich der Funktionsmaterialien und der Nanostrukturen passen. In einigen Teilbereichen verbreiten diese die Hoffnung, altbekannte Polymere durch Zumischen anorganischer Füllstoffe gleichzeitig besser und billiger zu machen.

In der Polymerphysik und -analytik werden die meist spektroskopischen Methoden immer empfindlicher und gleichzeitig selektiver. Mit diesen Methoden werden grundsätzliche und komplexe Fragestellungen der Polymerwissenschaft angegangen, wie der Glasübergang oder die Kristallisation von Polymeren. Diesen

Trends können auch die meisten Weiterentwicklungen bei Theorie und Simulation zugeordnet werden. Die Chemie der untersuchten Systeme kann nur dann immer komplexer werden, wenn es eine entsprechende Charakterisierung gibt, die diese Systeme in akzeptabler Zeit überprüfen kann. Für diesen Trend hat die Physikalischen Chemie neue Methoden entwickelt oder etablierte gekoppelt sowie die Zeit verringert, die für eine einzelne Untersuchung benötigt wird. Dies führt zu Hochdurchsatzmethoden (Stichwort HTS: High throughput screening).

Um die nötige Redundanz bei der Variation der Methode oder der zu beschreibenden Substanz zu gewährleisten, werden fast immer etablierte Methoden auf neue Systeme oder neue Methoden und theoretische Ansätze auf bereits etablierte Fragestellungen angewendet.

Polymere für die Medizin

◆ Mit Hilfe paralleler Methoden wurden 140 Polymere aus Diaminen und Diacrylaten hergestellt und als Transfektionsmaterialien für DNA untersucht.⁵⁴⁾ Nur 56 Polymere konnten DNA überhaupt anbinden. Diese Polymere wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, plasmidische DNA in Krebszellen von Affen einzutragen.

Neue potentielle Polymere für Wirkstoffkonjugate erhielten Vincenzi et al. durch Copolykondensation von bis-chlorformiat-terminierter Polyethylenglykole und ungesättigten aliphatischen OH-terminierten Oligoestern.⁵⁵⁾ Die gebildeten Poly(ethylenglycol)-block-(Polyestercarbonate) sind wasserlöslich und hydrolytisch abbaubar. In-vitro-Untersuchungen ergaben keine signifikante Toxizität.

Nanometerdimensionierte Bioreaktoren stellten Graff et al. mit polymerstabilisierten Liposomen her.⁵⁶⁾ Liposomen mit eingelagerten Membranproteinen wurden durch Umsetzung mit n-Butylmethacrylat/Ethylenglycoldimethacrylat stabilisiert. Sowohl die Funktionalität der Membranproteine als auch die Wirkung der in den Liposomen eingelagerten β -Lactamase wurde durch die Gegenwart der Acrylatmonomere und durch deren vernetzende Polymerisation nicht eingeschränkt.

Funktionspolymere

◆ Bei den Funktionspolymeren dominierten im letzten Jahr Arbeiten zu organischen LEDs, zur Herstellung physikalischer Farben durch Bragg-Streuung an polymeren Überstrukturen und zu flüssigkristallinen Polymeren.

Organische LEDs

Auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden gab es wieder eine große Anzahl von Veröffentlichungen. Zur Herstellung neuer leitfähiger Polymere sind besonders Arbeiten zu Polythiophenen zu nennen. Das Ziel ist es, durch regioselektive Synthese von

Alkylthiophenen Polymere mit besserer Löslichkeit und besserer Verarbeitbarkeit herzustellen.^{57,58)} Ergänzt werden diese Arbeiten durch Untersuchungen zur Verarbeitung dieser Polymere und zum Aufbau der organischen LEDs. Interessant sind Arbeiten zur Erzeugung einer polarisierten Emission, wobei die Polymere nur durch Reibeprozesse orientiert werden. Auf diese Weise ließen sich zweischichtige LEDs mit polarisierter Fluoreszenz herstellen, bei denen die Polarisation der beiden Farben senkrecht aufeinander steht.⁵⁷⁾ Das Verständnis des Ladungstransports in organischen Halbleitern hängt mit Kenntnissen über die Nahordnung zwischen den Polymerketten zusammen. Es ist interessant, dass sich die Konformation von halbleitenden Polymeren und die Wechselwirkung verschiedener Polymere an der Gas-Wasser-Grenzfläche durch den Oberflächendruck gezielt variieren lassen.⁵⁹⁾

Für die Einschätzung des Anwendungspotentials von halbleitenden Polymeren für die Herstellung organischer LEDs haben zwei Arbeiten grundsätzlich Neues erbracht: Erstmals wurde Supraleitung in leitfähigen Polymeren nachgewiesen und zwar in aus Lösung verarbeiteten Polythiophenfilmen. Entscheidend für diese Arbeit war die Einspeisung von Ladungsträgern in das Polythiophen durch einen Feldeffekttransistor. Die Störung durch Gegenionen beim Dotieren entfiel dadurch.⁶⁰⁾ Diese Arbeit zeigt dadurch in herausragender Weise das Potential dieser Materialien. Eine zweite Arbeit in diese Richtung befasst sich mit dem Nachweis, dass mehr als 25% der rekombinierten Elektronen-Loch-Paare zur Fluoreszenz beitragen können, da das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Zustand nicht wie erwartet 1:3 ist, sondern weitaus günstiger für den Singulett-Zustand liegen kann.⁶¹⁾

Polymere für die Photovoltaik

Organische Photozellen haben inzwischen einen Entwicklungsstand erreicht, von dem aus sie erfolgreich mit ihren anorganischen Gegenstü-

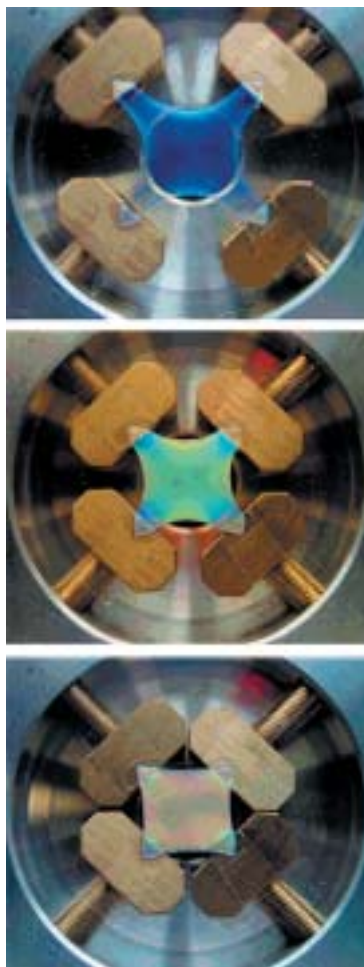
cken konkurrieren können.⁶²⁾ Ausgehend von der Überlegung, dass für eine erfolgreiche Photovoltaik nanophasenseparierte Systeme aus Elektronenleitern und Lochleitern vorliegen müssen, werden phasenseparierte Blends aus beiden Komponenten intensiv untersucht. Große Fortschritte wurden bei Blends aus substituierten PPVs und Fullerenderivaten erzielt, die zu einer Verdreifachung der Effektivität der Energieumwandlung führen.^{63,64)} Aus diesem Bereich fällt eine Arbeit von Müllen⁶⁵⁾ auf. Sie zeigt, dass es beim Spincoaten von Lösungen von diskotischen Molekülen und Perylenverbindungen zur spontanen Entmischung und Strukturbildung kommt. Dies macht die so hergestellten Filme für die Photovoltaik interessant. Einen systematischeren Ansatz zur Kontrolle der Morphologie wählte Scherf,⁶⁶⁾ der gezielt Blockcopolymer aus zwei halbleitenden Blöcken (Polyfluoren und Polyanilin) herstellt. Über die chemische Struktur der Blöcke lässt sich die Größe der nanophasenseparierten Bereiche einstellen lässt. Arbeiten an anorganisch(TiO₂)-organischen Hybridsystemen belegen die Bedeutung der Ladungsträgerbeweglichkeit und ermöglichen über die Optimierung dieser Größe eine Verbesserung des Wirkungsgrades.⁶⁷⁾

Farben durch Braggstreuung

Bei Polymeren, die aufgrund ihrer Überstruktur Braggstreuung von Licht zeigen, dominieren Arbeiten aus dem Bereich der Polymer-Opale und der cholesterischen Phasen. Ausgehend von älteren Arbeiten über Polymer-Opale⁶⁸⁾ konnte im letzten Jahr die Qualität der Opale, die durch die Kristallisation von PMMA-Latices hergestellt werden können, belegt werden.⁶⁹⁾ Hellmann⁷⁰⁾ betrat mit der Herstellung von kautschukelastischen Opalen aus Kern-Schale-Latices Neuland. Diese Materialien sind interessant als mechanische Sensoren, da sich ihre Farbe durch Kompression gezielt verschieben lässt.

Alternativ zu Polymer-Opalen wurden cholesterische Phasen bear-

Abb. 1.
Lasen ohne Spiegel
im cholesterischen
Film. Die Emissions-
wellenlänge än-
dert sich durch
mechanische
Deformation (mit
freundl. Genehmigung
aus Lit. 71).



beitet. Hervorzuheben sind hier Arbeiten, die das erste Mal das Lasen ohne Spiegel an der Bandkante der cholesterischen Phase als eindimensionaler photonischer Kristall beschreiben.⁷¹⁾ Da sich durch mechanische Deformation die Selektivreflexion verschieben lässt, lassen sich in solchen Systemen die Laserfrequenzen mechanisch beeinflussen (Abb. 1).

Flüssigkristalline Materialien

Außer den optischen Eigenschaften von cholesterischen Phasen sind flüssigkristalline Materialien mit Blick auf die Erzeugung künstlicher Muskeln, also Materialien mit mechanischen Formänderungen, interessant. Hervorzuheben sind hier Arbeiten von Finkelmann⁷²⁾. Er berichtet über eine Formänderung, die durch eine optisch ausgelöste Phasenumwandlung hervorgerufen wurde, sowie über den elektrisch stimulierten Piezoeffekt unter Ausnutzung

des elektroklinen Effektes in ferroelektrischen Elastomeren.⁷³⁾ Mit dem letzten Ansatz konnte ein neuer Weltrekord für den elektrostriktiven Effekt erzielt werden. Flüssigkristalline Materialien werde auch eingesetzt, um anisotrope Oberflächenreliefs zu erzeugen. Anisotrope Oberflächen und Poren bilden sich beim Entmischen während der Polymerisation.⁷⁴⁾ Solche Strukturen könne z. B. als preiswerte Entspiegelungsschichten verwendet werden.

Einige Entwicklungen lassen sich nicht direkt in unsere Gliederung einordnen. Goedel ist es gelungen, ultradünne Elastomerfilme durch eine physikalische Vernetzung (Ionomercluster) herzustellen.⁷⁵⁾ Diese extrem (ca. 40 nm) dünnen Filme können zu Ballons mit bis zu 100 µm Durchmesser aufgeblasen werden. Die Entwicklung von geprägten (imprinted) Mikrogelen ist noch hervorzuheben. Durch die Verwendung von Nanopartikeln kann die Zugänglichkeit der geprägten Strukturen und damit die Dynamik des ganzen Systems entscheidend verbessert werden⁷⁶⁾.

Organisch-Anorganische Hybridssysteme

◆ Zum Aufbau von organisch-anorganischen Hybridssystemen mit kontrollierten Dimensionen im Nanometerbereich werden verschiedene Strategien verfolgt. Eine dieser Strategien startet mit der Herstellung von organisch-anorganischen Nanopartikeln. Zu diesem Zwecke wurden definierte anorganische Partikel (Silikate) durch unterschiedliche Polymerisationsverfahren mit einer definierten Polymerhülle umgeben. Verwendet wurden hierzu z. B. die Ziegler-Natta-Polymerisation für eine Polyethylenhülle⁷⁷⁾ oder die Atomtransferpolymerisation.⁷⁸⁾ Mit beiden Methoden lassen sich gut definierte Nanopartikel herstellen, die nach dem Aufschmelzen interessante Bulkmaterialien ergeben, zum Beispiel mechanisch besonders stabile.

Eine weitere Strategie ist die Nutzung einer schon existierenden, geordneten Volumenphase. Dabei wer-

den Polymere in den Hohlräumen eines anorganischen Systems gebildet oder umgekehrt anorganische Materialien durch Sol-Gel-Prozesse in der hydrophilen Komponente eines organischen Blockcopolymers hergestellt. Zum ersten Bereich gehören erfolgreiche Versuche zur photochemischen Polymerisation von Diacetylenen in den lyotropen Zylinderstrukturen eines durch Sol-Gel Prozesse hergestellten anorganischen Röhrensystems.⁷⁹⁾ Die kationische Polymerisation von elektronenreichen Monomeren in den Röhren nanoporöser Silikatstrukturen wird durch die Oberfläche erst aufgelöst.⁸⁰⁾ In diesem Fall führt das Confinement der Polymerkette durch die anorganische Matrix zu einer Beschleunigung der α -Relaxation, wie durch dielektrische Spektroskopie nachgewiesen wurde.⁸⁰⁾ Den alternative Weg, die Volumenphase eines Blockcopolymers zur Erzeugung einer großflächigen anorganischen Matrix auszunutzen, beschritt Wiesner,⁸¹⁾ der erstmals eine großflächige „Plumbers nightmare“-Struktur in Volumenproben von Aluminiumsilikaten herstellen konnte.

Für die praktische Anwendung sind Konzepte, die auf Delaminierung von simplen Schichtsilikaten zurückgreifen, aufgrund der preiswerten Edukte interessanter. Dies gelingt z. B. durch lipophile Ionen oder durch mit ionischen Gruppen funktionalisiertem Polypropylen.^{82, 83)} In solchen Systemen können neben den mechanischen Eigenschaften auch andere Parameter verbessert werden. Ein Beispiel ist die thermische Stabilität von Polypropylen,⁸²⁾ die sich in einer deutlich erniedrigten Entzündbarkeit äußert. Damit ist der Nachweis erbracht, dass eine möglichst direkte Wechselwirkung des Polymers mit der anorganischen Schichtstruktur entscheidend ist. Mechanische Untersuchungen zeigen, dass es durch Tempern bei Extrusionstemperatur gelingt, stabile Überstrukturen in diesem Hybridssystem einzustellen.⁸³⁾

Da die Größe der ineinander dispergierten organischen und anorganischen Strukturen ständig sinkt, erscheint es sinnvoll, auch Systeme zu

untersuchen, die praktisch nur noch aus Grenzfläche bestehen.⁸⁴⁾ Solche Materialien können zum Beispiel als Monomere für Zahnfüllungen verwendet werden, die ihren geringen Schrumpf beim Aushärten und ihre hohe Abriebfestigkeit der anorganischen Komponente verdanken.⁸⁵⁾

Theorie und Simulation

◆ Über das Gebiet der Simulation nicht geladener Polymere wurde gerade ein umfassender Übersichtsartikel veröffentlicht.⁸⁶⁾ Mit Hilfe der Computersimulation und der mathematischen Knotentheorie konnte der Einfluss von topologischen Einschränkungen, insbesondere von Netzpunkten, auf polymere Strukturen untersucht werden.^{87–90)} Ein weites und noch sehr fruchtbares Gebiet für die Computersimulation, ist das Einbeziehen der elektrostatischen Wechselwirkungen bei Polyelektrolyten mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation. Gründe für das komplexe Verhalten dieser Materialklasse sind neben der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung, die wenig ausgeprägte Separation der involvierten Zeitskalen (Reptation), die Ladung und das Eigenvolumen der niedermolekularen Ionen und die speziellen Eigenschaften des Wassers im nm-Bereich.^{91–96)} Mit der Computersimulation ist es inzwischen möglich, die Einflüsse der Packung von teilweise geordneten Hexabenzocorononen auf die chemische Verschiebung der Festkörper-NMR quantitativ vorherzusagen.⁹⁷⁾ Hierbei werden je nach Entfernung zum untersuchten Kern unterschiedliche Näherungen verwendet (z. B. Dichtefunktionaltheorie), um zu der gewünschten Genauigkeit bei begrenztem Rechenaufwand zu kommen. Die leistungsstarke Dichtefunktionaltheorie wurde auch benutzt, um theoretische Phasendiagramme von Polymer-Schichtsilikat-Systemen zu berechnen. Die geometrischen Einschränkungen können dabei zu flüssigkristallinen Ordnungszuständen führen.⁹⁸⁾ Die Simulation der radikalischen Kinetik in Kombination mit experimentellen Daten (GPC, NMR) erlaubt es, Grad

und Länge von Verzweigungen oder ganz allgemein die Topologie von Makromolekülen bei industriellen Prozessen^{99–101)} besser zu verstehen und zu beeinflussen. In diesem Zusammenhang scheint die Kettenlängenabhängigkeit der Terminationsreaktion wichtig zu sein.¹⁰²⁾

Charakterisierung der Polymere, Methodenentwicklung

◆ Der Trend innerhalb der molekularen Charakterisierung von Polymeren geht weiter in die Richtung Kombination von Trennverfahren wie: HPLC, GPC, Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) oder Einsatz von kritischen Bedingungen zusammen mit eigenschaftsspezifischen Detektoren (Lösungviskosität, Lichtstreuung, Osmose).^{103,104)} Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der chemischen Heterogenität werden z. T. noch ¹H-NMR oder FT-IR Detektion nachgeschaltet.¹⁰⁵⁾ Die NMR-spektroskopischen Methoden werden weiterentwickelt, hauptsächlich dahin, dass langsame dynamische Prozesse, lokale Ordnung, Konformation und dynamische Heterogenitäten untersucht werden können. Methodisch geschieht dies im Festkörper durch schnelle Probenrotation am magischen Winkel (bis zu 35 000 Rotationen pro Sekunde), Doppel-Quanten-Festkörper-NMR und Oberflächen-NMR.^{106–108)} Die NMR von gelösten Polymeren kann in Polyethylenen inzwischen eine CH-Verzweigungsstelle unter 10 000 CH₂-Gruppen detektieren.¹⁰⁹⁾ Die Kombination mit rheologischen Methoden ist besonders gut geeignet, um Lang- und Kurzkettenverzweigungen zu unterscheiden. Neue methodische Entwicklungen auf dem Gebiet der nichtlinearen, oszillatorischen Rheologie, die FT-Rheologie, zeigt erste Früchte bei der Charakterisierung von Dispersionen.¹¹⁰⁾ Die FT-Rheologie wurde analog zur NMR- oder IR-Spektroskopie zur 2D-FT-Rheologie erweitert.¹¹¹⁾ Die Massenspektrometrie der Makromoleküle sieht ihre Herausforderung in der Endgruppenanalytik und in immer größeren, unlöslichen Festkör-

pern, die nur mit Hilfe von sehr milden Ionisierungsbedingungen (MALDI-TOF) als nicht fragmentiertes Molekül gemessen werden können. Dadurch kann ein detaillierter Einblick in die Struktur und die Chemie dieser Substanzklasse gewonnen werden.¹¹²⁾ Bei der Lichtstreuung geht die Entwicklung in Richtung konzentrierterer Lösungen, bei denen Mehrfachstreuungen die Regel sind. Diese werden dann mit Methoden wie Zweifarben-Aufbau, 3D-Kreuzkorrelation oder Einstrahltechniken mit Speckelmustern analysiert.^{113,114)} Die Untersuchung der Kinetik von Zieglerkatalysatoren bei der Olefinpolymerisation mit Hilfe der Stopped-Flow-Technik wurde in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel zusammengefasst.¹¹⁵⁾

Anwendungen für neue und verbesserte Charakterisierungsmethoden gibt es genügend: von der Analyse der Wechselwirkungen in Polymerblends über die anwendungsorientierte Analytik zur Ermittlung von praxisrelevanten Eigenschaften, wie der Wechselwirkung im System Elastomer-Füllstoffe und das molekulare Verständnis von Verstärkungseffekten bis hin zur Qualitätskontrolle in Industrie und bei Behörden. Ein interessantes Beispiel für neuartige Nanostrukturen sind die mit hohen Scherraten erzeugten und durch elektrische Felder orientierten PEO Fasern.^{116,117)} Nanostrukturen können immer besser mit Hilfe der direkten Bildgebung durch Transmissions-, Raster-Elektronenmikroskopie oder Kraftmikroskopie bestimmt werden.^{118,119)} Andere Methoden wie Surface enhanced Raman Spektroskopie (SERS)¹²⁰⁾ oder Scanning near field optical microscopy (SNOM)¹²¹⁾ verbessern auch das Verständnis der Mikrostrukturen. Die ständige Erhöhung der Auflösung bei Abbildungsverfahren wie AFM führten dazu, die helikale Superstruktur in synthetischen Polymeren direkt abzubilden und sie mit der Konformation der Einzelmoleküle, wie sie in Lösung durch CD-Spektroskopie zugänglich ist, zu korrelieren.¹²²⁾

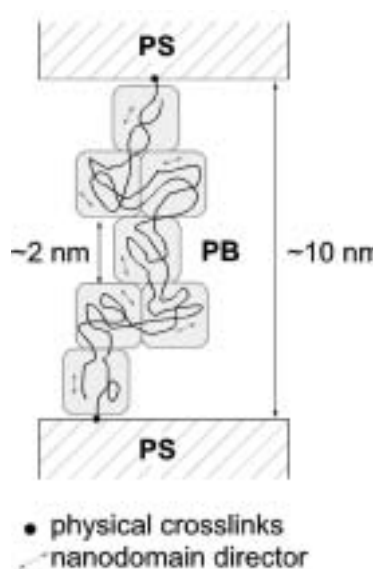


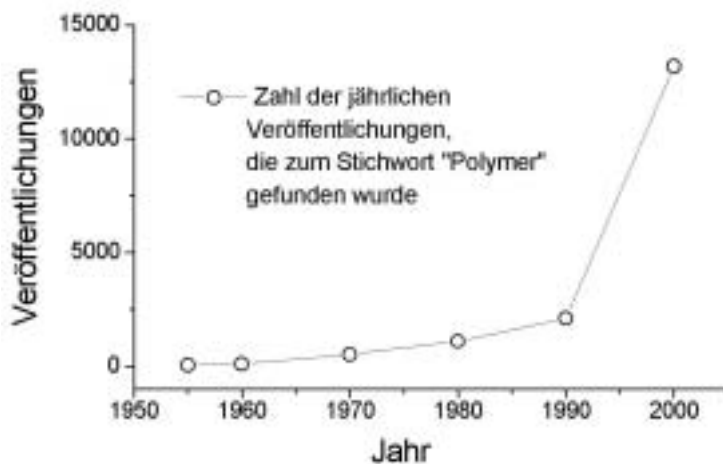
Abb. 2. Strukturvorschlag für ein Triblockcopolymer PS-PB-PS. Kurzlebige Ordnungszustände können auf Längenskalen von etwa 2 nm detektiert werden (mit freundl. Genehmigung aus Lit. 134; © American Chemical Society).

Polymerphysik

◆ Auch die Polymerphysik entwickelt sich zu immer komplexeren Themen hin. Die Grenzen der klassischen Disziplinen verwischen durch photonische Materialien, lichtemittierende und leitfähige Polymere, Supramolekulare Strukturen usw. immer weiter. Mögliche Stichworte für die Polymerphysik sind: Kristallisation bei teilkristallinen Polymeren (wieder aktuell), Heterogenitäten in amorphen polymeren Gläsern, Einfluß der Copolymere oder der Topologie auf die Dynamik. Daneben erlaubt die immer bessere Auflösung der einzelnen Methoden, dass nicht länger nur mehr das Ensemble sondern das einzelne Polymermolekül untersucht werden kann. Klassische Messgrößen wie das Elastizitätsmodul können mit Hilfe nanoindentierender Methoden auf Längenskalen bestimmt werden und nicht mehr nur als Bulkgröße. Für solche grundsätzlichen Fragestellungen genügt immer noch ein monodisperses Homopolymer. Bei dem Thema Kristallisation konnte mit Hilfe von AFM und Röntgenuntersuchungen ein Zweistufen-Prozess postuliert wer-

den.^{123–125)} Dieser führt über eine Wachstumsfront und eine Vororientierung der Ketten. Es scheint ein kritisches Molekulargewicht zu geben, unterhalb dessen der Einfluss von Verscherung auf die Kristallisation verschwindet.¹²⁶⁾ Ma et al. untersuchten die Auswirkungen von nicht-kristallisierenden Polymeren auf die Struktur von Sphärolithen.¹²⁷⁾ Durch epitaktisches Wachstum von PS-PE-Blockcopolymeren konnten kristalline, reguläre Polyethylen-Nanodomänen induziert werden.¹²⁸⁾ Die ursprüngliche Annahme von dynamischen und räumlichen Heterogenitäten innerhalb eines amorphen Homopolymeren in der Nähe der Glas-temperatur ist inzwischen etabliert. In der Nähe des Glaspunktes zeichnet sich die Heterogenität durch eine Ausdehnung im Bereich von wenigen Nanometern aus, die sich langsam verändert. Eine Zusammenfassung der aktuellen Erkenntnisse ist bei Böhmer et al. zu finden.¹²⁹⁾ Die Forschung auf diesem Gebiet geht über zu einer systematischen Variation der Polymere, zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses und einzelner Moleküle mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie innerhalb einer glasartigen Matrix.^{130–133)} Der Einfluss von Copolymeren auf die zeitabhängigen Ordnungsparameter und das Reptationsverhalten wurde mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie am Beispiel von Poly(styrol-*b*-butadien) gezeigt¹³⁴⁾ (Abb. 2). Langkettenverzweigungen jenseits der Verschlaufungslänge führen selbst bei geringen Verzweigungsgraden zu einem Einfrieren der Dynamik, wobei die zugrunde liegende Theorie durch rheologische Messungen bestätigt wird.¹³⁵⁾ AFM-Untersuchungen, insbesondere Kraft-Dehnungs-Kurven von einzelnen Polymeren, wurden in einem Übersichtsartikel zusammen-

Abb. 3.
Zahl der Veröffentlichungen, die zum Stichwort „Polymer“ innerhalb des jeweiligen Kalenderjahres gefunden wurden. Über einen längeren Zeitraum steigt die Zahl der Veröffentlichungen um etwa einen Faktor 3 bis 4 pro 10 Jahre an (benutzte Suchmaschine: Web of Science).



gefasst.¹³⁶⁾ Die weitere Entwicklung geht in Richtung komplexerer Makromoleküle, bei denen Grenzflächen, Oberflächen und Phasengrenzen zu mehr oder weniger regulären Überstrukturen führen. Die molekularen Ursachen dieser Überstrukturen können vielfältiger Natur sein: Lösungsmittel, Copolymere, Blockcopolymere, Ladungen, Dipole, Wasserstoffbrücken oder Grad und Länge von Verzweigungen etc.

Kombinatorik, Hochdurchsatz

◆ Die Seite der Kombinatorischen Chemie sowie der Hochdurchsatz-Analytik für die Materialforschung wird bisher weniger von Universitäten¹³⁷⁾ und Instituten¹³⁸⁾ dominiert als von spezialisierten, neu gegründeten Firmen oder Gruppen innerhalb großer Firmen. Dies könnte eine direkte Auswirkung des immensen Kapital- und Know-how-Bedarfs dieser Forschung sein oder in der häufig anwendungsnahen Fragestellung begründet sein. Gerade auf diesem Gebiet zeigt sich der Übergang von euphorischer Hoffnung zu realistischer Einschätzung.^{139,140)} Generell werden mit dieser Methode eher mittel- und

langfristig Erfolge erwartet. Die Freigabe aller Variablen innerhalb eines hochdimensionalen Parameterraumes mit dem Ziel, neue Materialien zu finden, kann nicht nur durch die Erhöhung der Durchsuchungsgeschwindigkeit zum Erfolg führen. Jede neue Variable eines komplexen Materials multipliziert die Zahl der möglichen Kombinationen und kann jede Durchsatzsteigerung der verwendeten analytischen Methoden kompensieren. Dieser Sachverhalt könnte zu einer starken Rückkopplung auf die Grundlagenforschung führen, da nur chemische Gesetzmäßigkeiten in der Lage sind, einen hochdimensionalen „Errorraum“ hinreichend in die Schranken zu weisen. Firmen und Institute, die hauptsächlich auf dem Gebiet der kombinatorischen Materialforschung oder Katalyse arbeiten sind beispielsweise: Symyx (www.symyx.com), die deutsche Firma HTE (www.hte-company.de), Novo-Dynamics (www.nonlineardynamics.com), Cambridge Combinatorial (www.cam-com.com), NIST (www.nist.gov), das MPI für Kohleforschung (www.mpi-muelheim.mpg.de), Thales Technologies (www.thalestech.com) oder Avantium Technologies (www.avantium.com).

Abschließende Bemerkungen

◆ In den letzten Jahren ist die Bereitschaft gestiegen, neue Firmen zu gründen, die Nischen abdecken. Ein fast klassisches Beispiel ist die Firma Polymer Standards Service ([lymer.de\), die monodisperse Standards und isopenangereicherte Polymere im Gramm-Bereich herstellt und vertreibt. Eine Neugründung ist die Firma Polymaterials \(\[www.polymaterials.de\]\(http://www.polymaterials.de\)\), die Polymere und Compounds nach Kundenwünschen im Kilogramm-Maßstab entwickelt und produziert.](http://www.po-</p>
</div>
<div data-bbox=)

Ein weiterer Trend ist die immense Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen in einer steigenden Zahl von Zeitschriften. Hier helfen nur noch Suchmaschinen wie Web of Science (www.isinet.com), Scirus (www.scirus.com), CAS (www.cas.org), Current contents oder Ovid (www.ovid.com), um innerhalb der jährlich etwa 500 000 (ca. 2000 pro Arbeitstag) chemierelevanten Veröffentlichungen das Gesuchte zu finden. Abb. 3 zeigt das Ergebnis einer Suche nach dem Stichwort „Polymer“ in Web of Science. Im Jahre 1955 konnte ein Wissenschaftler sich noch an 55 Veröffentlichungen zu diesem Thema erfreuen, d.h. ca. eine Veröffentlichung pro Woche. Im Schnitt wurde jede dieser Veröffentlichungen 40 mal zitiert. Im Jahre 2000 sind über 13 000 Artikel publiziert worden (ca. 50 pro Arbeitstag), wobei eine Schätzung der Zitierhäufigkeit sicherlich verfrüht wäre... Da bleibt den Autoren dieses Artikels nur noch zu sagen: Viel Spaß beim Lesen!

Sabine Mayer, Rudolf Zentel,
Institut für Organische Chemie der
Universität Mainz;
Manfred Wilhelm,
Max-Planck-Institut für
Polymerforschung Mainz;
Andreas Greiner,
Institut für Physikalische Chemie,
Kernchemie und
Makromolekulare Chemie
FB Chemie der Universität Marburg

Das gesamte Literaturverzeichnis für Teil 1 und Teil 2 finden Sie im Internet (www.gdch.de/nch/index.htm). Es ist in gedruckter Form auch über die Redaktion erhältlich.