

## Makromolekulare Chemie 2003

*Die Diversifizierung und der Trend zur Interdisziplinarität der Forschungsarbeiten in der Makromolekularen Chemie hat sich 2003 noch weiter verstärkt. Zu erkennen ist dies leicht an den Überschneidungen zur supramolekularen Chemie, den Entwicklungen bei anorganisch-organischen Hybridstrukturen und der zunehmenden Bedeutung kolloid-chemischer Konzepte.*

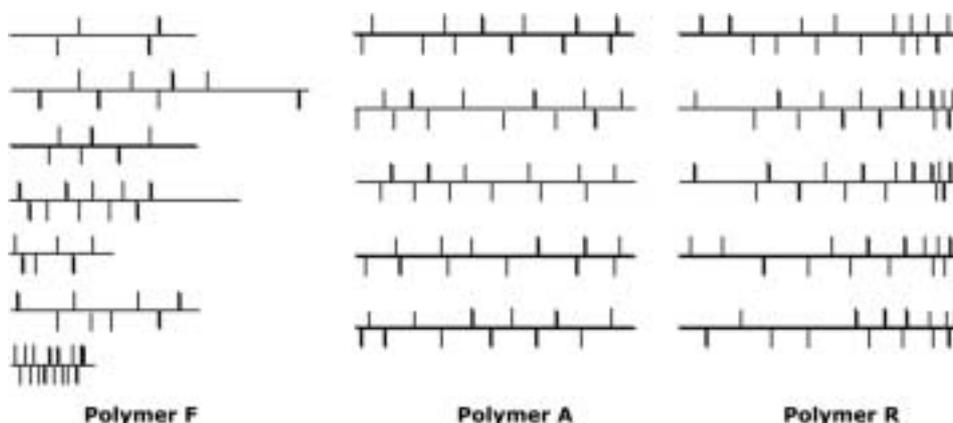


Abb. 1. **◆** Um den diesjährigen Bericht „Makromolekulare Chemie“ zu fokussieren, wurden Themen wie Molekulare Elektronik – ein rasch wachsendes Gebiet, in dem polymere und niedermolekulare Ansätze Hand in Hand gehen –, Nanodrähte und Nanoröhren sowie amphiphile Blockcopolymeren nur gestreift oder ausgelassen; sie sind zeitnah in anderen Ausgaben der *Nachrichten* zu finden.<sup>1)</sup>

**Kontrollierte Polymerisationen**

**◆** Während bisher mechanistische Aspekte im Vordergrund standen, richten sich aktuelle Arbeiten insbesondere auf die Kombination von Polymerisationsmechanismen zur Synthese neuer Polymerarchitekturen.

Müller et al. beschrieben die Synthese von Polyisobutylene (PIB)-

*Copolymeren aus MMA- und PDMSMA-Makromonomeren: Polymer F (freie radikalische Polymerisation) ist heterogen verzweigt; Polymer A (ATRP) ist homogener verzweigt als Polymer F; Polymer R (RAFT): Gradientencopolymer (aus Lit. 5)).*

Sternpolymeren und PIB-b-PMMA-Copolymeren (PMMA: Polymethylmethacrylat) durch Kombination von lebender kationischer und anionischer Polymerisation.<sup>2)</sup> Nuyken synthetisierte ein Pfropfcopolymer mit Poly(methylacrylat-co-4-chlormethylstyrol)-Hauptkette und Poly(ether)-Seitenketten. Im ersten Schritt wurde in Anwesenheit von 1,1-Diphenylethylen ein statistisches Copolymer aus MA und 4-Chlormethylstyrol als multifunktionaler Initiator für die kationisch ringöffnende Polymerisation cyclischer Ether hergestellt.<sup>3)</sup> Jérôme gelang die Beschichtung von Stahl durch kathodisches Elektrografting von Poly(2-chlorpropionyloxyethylacrylat). Die Monomereinheiten dienten in einem zweiten Schritt als Initiator für die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) von Styrol.<sup>4)</sup>

### Kontrollierte Polymerisationen

Während bisher mechanistische Aspekte im Vordergrund standen, richten sich aktuelle Arbeiten insbesondere auf die Kombination von Polymerisationsmechanismen zur Synthese neuer Polymerarchitekturen.

Müller et al. beschrieben die Synthese von Polyisobutylene (PIB)-

Kinetische Unterschiede verschiedener Mechanismen ermöglichen die Variation der Polymerstruktur. Copolymerisation von MMA und PDMS-MA-Makromonomeren (PDMS: Polymethylsiloxan) führte mit ATRP zu homogen verzweigten Copolymeren, mit RAFT (RAFT: reversible addition fragmentation chain transfer) zu Gradienten-Copolymeren und bei der freien radikalischen Polymerisation zu heterogen verzweigten Copolymeren (Abbildung 1).<sup>5)</sup> Die Modulation der Reaktivität von *N,N*-Dimethylacrylamid durch  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  oder  $\text{Y}(\text{OTf})_3$  ermöglicht die Synthese von ataktisch-*b*-isotaktischen Blockcopolymeren.<sup>6)</sup>

Percec berichtete über die lebende radikalische Polymerisation von Vinylchlorid in Wasser bei Raumtemperatur.<sup>7)</sup> Als Initiator diente Iodoform und als Katalysator naszierendes  $\text{Cu}^0$  mit Amin-Liganden.

Neue Entwicklungen in der ringöffnenden Polymerisation betreffen die Synthese von Polypropylenoxid mit Kaliumalkoxiden in Gegenwart sterisch anspruchsvoller Phosphoniumionen.<sup>8)</sup> Der Vorteil dieser Methode liegt in der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Minimierung möglicher Nebenreaktionen. Neue alternierende Polyesteramide wurden von Höcker durch Polykondensation linearer AB-Monomere und ringöffnender

Polymerisation cyclischer Addukte aus Aminoalkoholen und Adipinsäureanhydrid erhalten.<sup>9,10</sup> Mülhaupt und Loontjens zeigten die gut kontrollierte Verknüpfung amino- oder hydroxyterminierter Polymere (PDMS, PPO: Poly(propylenoxid), PEG: Poly(ethylenglykol), PHTF: Poly(tetrahydrofuran)) durch Umsetzung mit Carbonylbiscaprolactam (Abbildung 2).<sup>11,12</sup> Die Carbamoylcaprolactam-terminierten Polymere können mit weiteren Amino- oder Hydroxytelechelen zu Blockcopolymeren umgesetzt werden. Die Synthese von Poly(methylenamin) gelang Müllen aus acetyliertem 1,3-2H-4-Imidazol-2-on durch radikalische Polymerisation und anschließender Hydrolyse.<sup>13</sup> Durch Protonierung entsteht ein kationisches Polymer mit einer bisher nicht erreichten Ladungsdichte (Abbildung 3).

Kricheldorf postulierte, dass grundsätzlich alle Stufenreaktionen Cyclen als stabile Endprodukte bilden und lineare Ketten lediglich reaktive Zwischen- oder Endprodukte sind. Als Konsequenz ergibt sich, dass das Kettenwachstum aufgrund des Ring-Ring-Gleichgewichts thermodynamisch begrenzt ist. Experimentell ließen sich bei hohen Umsätzen tatsächlich nur Cyclen nachweisen.<sup>14,15</sup>

Khokhlov richtet das Interesse auf die Darstellung von Copolymeren, deren Monomerabfolge eine Information trägt, die zu einer definierten Tertiärstruktur führt. Monte-Carlo-Simulationen der Copolymerisation von amphiphilen Monomeren unter ausgesuchten Lösungsbedingungen ergaben eine globuläre Kern-Hülle-Struktur mit ausgeprägter Fernordnung. Experimentell konnten für die Copolymerisation von *N*-Vinylcaprolactam und *N*-Vinylimidazol in wässrigem DMSO<sup>16</sup> und durch Modifikation von Poly(4-chlormethylstyrol)<sup>17</sup> die Ergebnisse der Simulation am Rechner verifiziert werden.

In der katalytischen Olefinpolymerisation wurden Katalysator- und Cokatalysatorkonzepte vorgestellt, die den Kreis der Polyolefine wiederum erweitern.

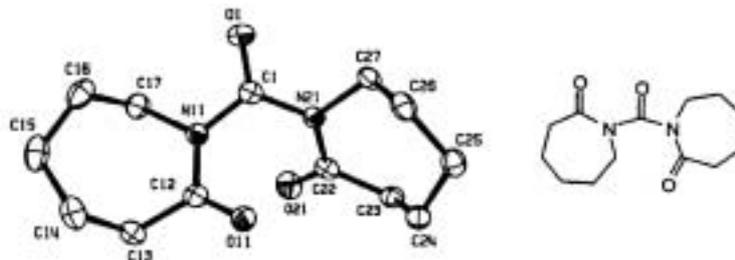


Abb. 2.  
Carbonylbiscaprolactam (CBC) (aus Lit.<sup>12</sup>).

Sauerstoffverbrückte Organoaluminiumchloride als Cokatalysatoren für die  $\text{TiCl}_4$ -katalysierte Ethylenpolymerisation sind wegen der vierfachen Koordination des Aluminiums stabilisiert und gleichzeitig aktiver als Triethylaluminium.<sup>18</sup> Mit dibenzothiophensubstituierten Hafniumdimethylkomplexen ließ sich das Eigenschaftsspektrum der Polypropylene noch weiter verbreitern. Zum einen werden elastische High-performance-Polymere zugänglich, zum anderen flexible Plastomere mit hoher Isotaktizität (größer 60%) und sehr hohen Molekulargewichten ( $1,5 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ).<sup>19</sup> Kationische Zirconocentrihydridokomplexe des Typs  $[\text{Cp}'_4\text{Zr}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2]\text{X}$  ermöglichen die Polymerisation von Isobuten und die Copolymerisation von Isobuten mit Isopren zu besonders hohen Molekulargewichten (bis  $500\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ).<sup>20</sup>

Mit Nickelkatalysatoren erzielte Mecking bei der Miniemulsionspolymerisation von Ethylen in Bezug auf das Molekulargewicht (bis zu  $3\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und die Katalysatoraktivität ( $2 \cdot 10^3 \text{ mol(Ethylen) mol(Ni)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) Ergebnisse, die denen in organischen Lösungsmitteln entsprechen.<sup>21</sup> Zur isospezifischen Polymerisation von Styrol präsentierten Okuda et al. neue *ansa*-Metallocen-nachahmende Katalysatoren auf der Basis von Bis(phenolat)-Komplexen von Metallen der 4. Neben-

gruppe.<sup>22</sup> Mit diastereospezifischen Katalysatoren gelingt die Synthese von PMMA mit isotaktisch-b-syndiotaktischen Stereomultiblockmikrostrukturen.<sup>23</sup>

### Übermolekulare Polymerstrukturen

◆ Die strukturelle makromolekulare Chemie richtet sich auf intramolekulare Faltung und intermolekulare Selbstorganisation.<sup>16</sup> Supramolekulare Polymerstrukturen werden für dendritisch substituierte Makromoleküle beschrieben, die als ganzes Molekül Grundbaustein für eine Vielfalt, z. T. unbekannter flüssigkristalliner Strukturen sein können.<sup>24–26</sup> Li zeigte für Polymere mit starren und flexiblen Segmenten, dass Faltung und Selbstorganisation durch die Blocklängen beeinflusst werden können.<sup>27</sup>

Die Verknüpfung von Peptiden mit synthetischen Polymeren ermöglicht Konjugate, die sehr spezifische Wechselwirkungen miteinander eingehen.<sup>28</sup> So gelang es Klok, PEG-b-Peptid Sequenzen aufzubauen, die kontrolliert zu dimeren und tetrameren Coiled-Coil-Komplexen aggregieren.<sup>29</sup>

Hochverzweigte Polymere finden zunehmendes Interesse wegen ihrer chemischen Funktionalität.<sup>30</sup> Voraussetzung für die gezielte Anwendung ist die umfassende Aufklärung der Struktur.<sup>30</sup> Hochverzweigte Poly-

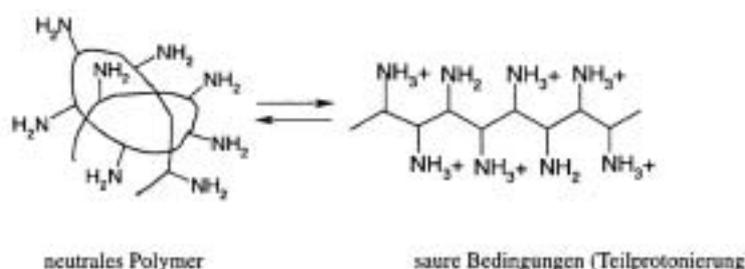


Abb. 3.  
Konformationsänderung durch Polyelektrolyteffekt (aus Lit.<sup>13</sup>).

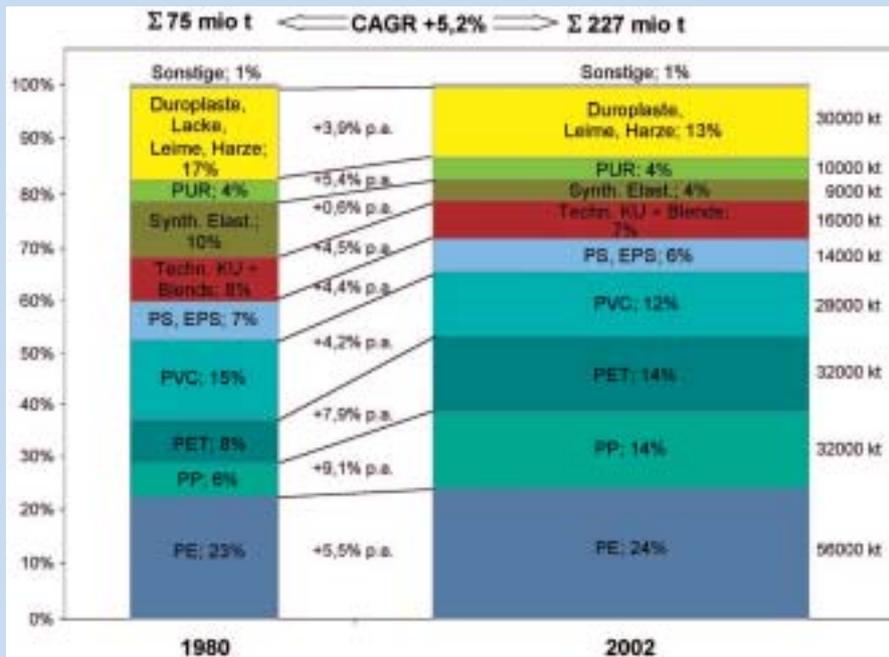
(glycerine) oder Poly(esteramide) als Zusatzstoffe brechen das Azeotrop von Wasser mit organischen Lösungsmitteln, sind aber weniger flüchtig und preisgünstiger als bisher verwendete Verbindungen.<sup>31)</sup>

Nach wie vor bildet das Konzept der Dendrimere den erfolgreichsten Ansatz für eine Gestaltung von Ei-

genschaften über die Tertiärstruktur. Ein Beispiel für die funktionelle räumliche Anordnung der Untereinheiten betrifft die Sammlung und den Transport von Energie nach photonischer Anregung.<sup>32,33)</sup>

Aus Monte-Carlo-Simulationen,<sup>34)</sup> Neutronen-Spin-Echo<sup>35)</sup> und Beugungsexperimenten<sup>36)</sup> folgen für

kleinere Dendrimere nichtsphärische Strukturen, während größere kugelförmig vorliegen. Dabei verhalten sich die Kugeln wie weiche Kolloide, deren innere Bereiche durch Auffaltung zugänglich bleiben. Synthetische Arbeiten richten sich auf Dendrimere als Nanoreaktoren zur Erzeugung von Metallclustern, z. B.



CAGR = Compound Annual Growth Rate.

#### ◆ Industrielle makromolekulare Chemie: wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffe

Das Jahr 2003 mit dem 50. Jubiläum der Nobelpreisverleihung an Hermann Staudinger lädt zu einem Rückblick ein. Betrachtet man die Entwicklung des Kunststoffmarktes von 1980 bis 2002, so zeigt sich ein durchschnittliches Wachstum von 5,2 % pro Jahr. Wie in der Abbildung ersichtlich, führte dies zu einer Verdreifachung der Produktionsmenge auf 227 Millionen Tonnen im Jahr 2002. Diese Steigerung ist sowohl auf die Substitution etablierter Werkstoffe als auch auf den Einsatz von Kunststoffen in neuen Anwendungsgebieten zurückzuführen. Innerhalb der

einzelnen Kunststoffklassen konnten entgegen den Erwartungen Mitte der 70er Jahre die Standardkunststoffe ihre dominierende Stellung am Markt gegenüber den technischen Kunststoffen beibehalten und sogar deutlich ausbauen.

Der größte Zuwachs ist mit einem jährlichen Wachstum von 9,1 % für Polypropylen zu verzeichnen. Ein großer Teil dieser Steigerung ist auf die Substitution anderer Kunststoffe zurückzuführen. Neue Eigenschaftsprofile, die eine solche Entwicklung ermöglicht haben, waren unter anderem durch Katalysator- und Verfahrensoptimierungen möglich.

Großes Wachstum konnte auch auf dem Polyestermarkt erzielt werden, der nicht zuletzt durch die Entwick-

lungen auf dem Verpackungssektor, insbesondere bei den Getränkeflaschen, generiert wurde.

Im Vergleich dazu haben die synthetischen Elastomere Marktanteil hauptsächlich durch einen starken Einbruch des osteuropäischen Marktes zwischen 1990 und 2000 verloren. Außerdem wirkte sich eine verlängerte und verbesserte Lebensdauer der Produkte wie im Falle der Automobilreifen auf die Absatzmenge aus.

Betrachtet man ausschließlich die Produktionsmengen, dann wurde im Jahr 2002 im Vergleich zu 2001 wieder ein gesundes Wachstum von etwa 5 % erreicht. Dieser Trend wird sich nach Einschätzung von Experten bis ins Jahr 2008 auf diesem Niveau fortsetzen.

Zu Beginn dieses Jahrtausends waren in Asien annähernd ähnliche Produktionsmengen wie in Europa und Nordamerika zu verzeichnen. Mit einem doppelt so starken Ausbau der Produktionskapazitäten von etwa 8 % in Asien im Vergleich zu Europa und Nordamerika werden sich diese Verhältnisse jedoch in Kürze ändern. Im Mittleren Osten und Afrika ist ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Produktionsmenge zu vermerken. Dies gilt vor allem für die dortige Polyolefinproduktion.

Die Standard-Kunststoffe sowie auch die technischen Kunststoffe und Blends haben sich im Jahr 2002 mit dem allgemeinen Wachstumstrend entwickelt. Mengenmäßig vermeldete die Polyurethanindustrie dagegen ein ausgesprochen gutes Jahr, mit einem Wachstum von 10 %. TD

zur Reduktion von  $\text{PdCl}_2$  zu  $\text{Pd}^0$ -Teilchen mit einer Größe unter  $2 \text{ nm}$ <sup>37)</sup> und zur Darstellung von Gemischtmetallclustern (Pt/Pd).<sup>38)</sup> Eine einfache Alternative ist die Darstellung von 2 – 5 nm großen Gold-, Silber- und Palladiumteilchen in Poly(siloxan)-Nanokugeln<sup>39)</sup> oder die Abscheidung sehr kleiner ZnS-Nanopartikel durch eine Fest-fest-Reaktion in inversen AOT-[Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxy-carbonyl)-1-ethansulfonat]-Mizellen,<sup>40)</sup> aber auch von Metallteilchen in Blockcopolymermizellen.<sup>41)</sup>

Das zunehmende Interesse an Einzelmolekülexperimenten mit oberflächengebundenen Polymeren bewirkt einen weiteren Trend zur Entwicklung funktioneller Polymerstrukturen und Architekturen, die zur Faltung und Entfaltung befähigt sind. Ein Beispiel sind Bürsten- und Poly(dendron)moleküle.<sup>42,43)</sup> Untersuchungen zu konformativen Änderungen an einzelnen Makromolekülen zeigen Details, die in den makroskopischen Effekten, wie sie für das Ensemble gemessen werden, nicht aufgelöst werden können.<sup>44–46)</sup> Kürzlich wurde gezeigt, dass Einzelmoleküle Lichtsignale (photonic signal) empfangen, verarbeiten und in mechanische Arbeit umwandeln können.<sup>47)</sup> Das Konzept nutzt die Cis-trans-Isomerisierung von Azobenzoleinheiten zur Streckung und Stauchung.

Elektrospinning ermöglicht es, auch mit „einfachen“ Makromolekülen komplexe Überstrukturen zu erzeugen. So wurden Nanofasern aus

Schablonen genutzt, um Poly(p-xylylen)-Nanoröhren aufzubauen. Diese konnten funktionell ausgerüstet werden, wodurch katalytisch aktive oder fluoreszierende Nanoröhren zugänglich waren.<sup>48)</sup>

Wabenartige Gitternetzwerke mit mikrometergroßen Gitterkonstanten wurden durch Abscheidung von Wassertropfen auf einer langsam trocknenden Schicht einer Polyimidlösung erzeugt, die als Mikrofiltrationsmembranen einsetzbar sein könnten.<sup>49)</sup>

Überstrukturbildung wird in besonderer Weise in den Arbeiten zu niedermolekularen Organogelatoren genutzt.<sup>50)</sup> Dabei gelang es, den Organisationsprozess von der Bildung molekular dünner Fäden in hochverdünnten Lösungen bis hin zur columnaren Mesophase der Reinsubstanz zu verfolgen und so eine Brücke von der supramolekularen zur makromolekularen Chemie zu schlagen (Abbildung 4).<sup>51)</sup> Mit geeigneten Verbindungsgliedern versehen, aggregieren Bis(merocyanin)-Farbstoffe in unpolaren Lösungsmitteln zu supramolekularen columnaren Objekten mit komplexer hierarchischer Struktur.<sup>51)</sup> Perspektiven ergeben sich durch die Entwicklung von amphiphilen Monomeren, die in Substanz columnare Phasen bilden und sich in Lösung zu molekularen Aggregaten mit einem außerordentlich hohem Aspektverhältnis organisieren. Damit kann die Struktur der Makromoleküle prinzipiell durch Vororganisation der Monomere bestimmt werden.<sup>52)</sup>

sammengebracht wird oder die Synthese anorganischer Nanobausteine durch polymere Additive gesteuert wird.

Die Synthese neuer, hochverzweigter  $\text{SiO}_2$ -Precursor eröffnet den Weg zu einer wasserfreien Sol-Gel-Technik.<sup>53)</sup> Die Precursor sind flüchtig, stabil und in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich, wodurch sie sich zur In-situ-Erzeugung von Nanopartikeln und Nanostrukturen in Polymeren eignen.

Für Beschichtungssysteme auf Basis der Sol-Gel-Technik spielt neben der Herstellung der Nanoteilchen deren chemische und physikalische Funktionalisierung eine zunehmende Rolle.<sup>54)</sup> Die Herstellung von Kern-Schale-Nanopartikeln gelingt in heterophasigen Polymerisationen, wobei Latexteilchen, anorganische Kolloide oder Nanostrukturen ummantelt werden.<sup>55)</sup> So führte z. B. die Abscheidung von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) auf  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zu stabilen kolloidalen Dispersionen mit elektrisch leitenden Teilchen.<sup>56)</sup> Bürstenpartikel mit bis zu 600 Pfropfketten konnten aus Vinylmonomeren synthetisiert werden, indem 10 nm große Organosilicon-Gelpartikel mit einer großen Zahl 2-Brom-2-methylpropionatgruppen funktionalisiert wurden, über die anschließend eine ATRP-Propfolymerisation initiiert wurde (Abbildung 5).<sup>57)</sup> Das Verfahren ermöglicht auch die Herstellung sterisch stabilisierter magnetischer Nanoteilchen, die zur aktiven Überstrukturbildung befähigt sind und Potential für den Einsatz in magnetorheologischen Fluiden haben.<sup>58)</sup>

Charakteristisch für das zunehmende Interesse an funktionsrelevanten Eigenschaften sind Untersuchungen zur Verträglichkeit von hybriden Sol-Gel-Materialien mit organischen Farbstoffen für die Verwendung als Sensoren,<sup>59)</sup> schnell härtenden und strukturierbaren Beschichtungen.<sup>60–62)</sup>

Hybridmaterialien für die Halbleitertechnik wurden z. B. durch Einführung halbleitender  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -Nanokristalle in dünne organisch modifizierte Kieselgeschichten dar-



**Thorsten Dreier** (Jahrgang 1972) studierte Chemie an der Universität Münster. Während eines Forschungsaufenthalts an der West Virginia

University arbeitete er in der Arbeitsgruppe von Jeffrey L. Petersen. 2001 promovierte er bei Gerhard Erker an der Universität Münster über neue Metallocen-katalysatoren zur Herstellung von elastomerem Polypropylen. Seit Anfang 2002 arbeitet er bei Bayer und ist zur Zeit im Bereich Polymer-Innovation tätig.

### Anorganisch-organische Hybridstrukturen

◆ Das praktische Interesse richtet sich nach wie vor auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Kratz- und der Flammfestigkeit. Daneben findet man aber auch zunehmend Arbeiten, bei denen die optische, elektrische oder magnetische Funktionalität bestimmter anorganischer Komponenten mit der Selbstorganisationsfähigkeit von Polymeren zu-

gestellt.<sup>63)</sup> Eine direkte Synthese von Hybridfilmen ergibt sich durch Photopolymerisation von  $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ -Clustern mit zwölf polymerisierbaren Methacrylatgruppen zusammen mit Methylmethacrylat.<sup>64)</sup>

Zunehmend wichtiger für die Erzeugung funktioneller Materialien und Hybride ist die Kopplung von strukturell unterschiedlichen Bausteinen über elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>65–67)</sup> Einen aktuellen

Überblick über die vielfältigen potentiellen Anwendungen solcher Multischichtstrukturen in den Bereichen Brennstoffzellen, Photovoltaik, Optik oder Biologie gibt Decher.<sup>68)</sup> Für die Entwicklung flexibler Solarzellen wird an Polymer-Fulleren-Compositen mit und ohne Farbstoff sowie an dem Einsatz von anorganisch-organischen Hybridmaterialien gearbeitet.<sup>69–71)</sup> Interessant ist hier die Kontrolle sub-

mikroskopischer Phasenstrukturen der Hybridschichten durch die Partikelgröße.<sup>72)</sup>

Beispiele für die polymerkontrollierte Teilchensynthese sind  $TiO_2$ -Nanostrukturen aus  $[Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}]$  mit amphiphilen Blockcopolymeren aus Methacrylsäure und Styrol<sup>73)</sup> sowie Bariumchromat-Einkristallfasern mit hohem Aspektverhältnis unter Nutzung eines doppelt hydrophilen Blockcopolymer.<sup>74)</sup> Weiter-

#### ◆ Industrielle makromolekulare Chemie: Highlights 2003

Polymere verdrängen mehr und mehr Metalle und Glas aus technisch anspruchsvollen Anwendungsbereichen. So hält zum Beispiel die Substitution von Stahl und Aluminium in typischen Automobilanwendungen im Motorraum durch temperaturstabile Polyamide an. Ein mit Glasfasern verstärktes Polyamid 6.6 wird für die Ölwanne der neuen Actros-LKW-Modellreihe von Daimler-Chrysler verwendet. Das Material bietet Vorteile in der Geräuscharmheit und dem Gewicht des Bauteils. Im neuen Audi A3 ist es gelungen, aus einem glasfaserverstärkten Polyamid-6.6-Typ das erste komplette Ölmodul zu konstruieren. Zur Gewichtsreduktion kommt bei diesen Werkstoffen noch die kostengünstige Herstellung als weiterer Vorteil. Polyesterflaschen (PET) haben in diesem Jahr ihren Siegeszug fortgesetzt, auch als Aufbewahrungsgefäß für Bier. Was im vergangenen Jahr trotz aufwendigen Marketings nur schleppend anlief, führte in diesem Jahr durch die Einführung des Dosenpfands zu stark gestiegenen Absätzen. Inzwischen ist durch verbesserte Beschichtungen auch die Heißabfüllung von Säften möglich.

Mit Metallocen-Katalysatoren hergestelltes isotaktisches Polypropylen, das aufhellende Additive enthält, ersetzt inzwischen andere

transparente Kunststoffe wie Plexiglas (PMMA) oder Polycarbonat (PC). So entschied sich die Lufthansa-Cargo-Logistik, bei Catering-Ausrüstungen Schubfächer aus transparentem Polypropylen einzusetzen. Preis, Wärme- und Chemikalienbeständigkeit, mechanische Widerstandsfähigkeit sowie optische Klarheit gaben den Ausschlag für diese Anwendung. Basell bietet als Ergänzung zur Spheripol-Technologie nun das Spherizone-Verfahren zur Lizenznahme an. Mit diesem Verfahren, das im letzten Jahr großtechnisch getestet wurde, sind neue Polypropylen-Qualitäten mit wesentlich verbessertem Eigenschaftsprofil möglich.

Eine neue Anwendung von Kunststoffen ist die „Smart-Surface-

Technologie“. Elektrolumineszierende Folien ermöglichen die Fertigung von dreidimensionalen, sehr flachen und dekorierten Kunststoffteilen, die beim Anlegen einer elektrischen Wechselspannung gleichmäßig leuchten. Eine flächig bedruckte Folie aus PC oder PC/PBT-Blend (PBT= Polybutylenterephthalat) bildet die Oberfläche dieses Kunststoffbauteils. Mit „Smart Surfaces“ lassen sich Handtaschen auskleiden, um beim Öffnen deren Innenraum zu erhellen. Potential haben die Kunststoffteile auch für Anwendungen im Auto. Armaturenbretter und Dachhimmel könnten mit diesen Folien ausgerüstet werden (Abbildung). Neue Eigenschaftskombinationen von Kunststoffen ermöglichen auch in Zukunft Wachstum durch fortschrittliche Anwendungen. TD



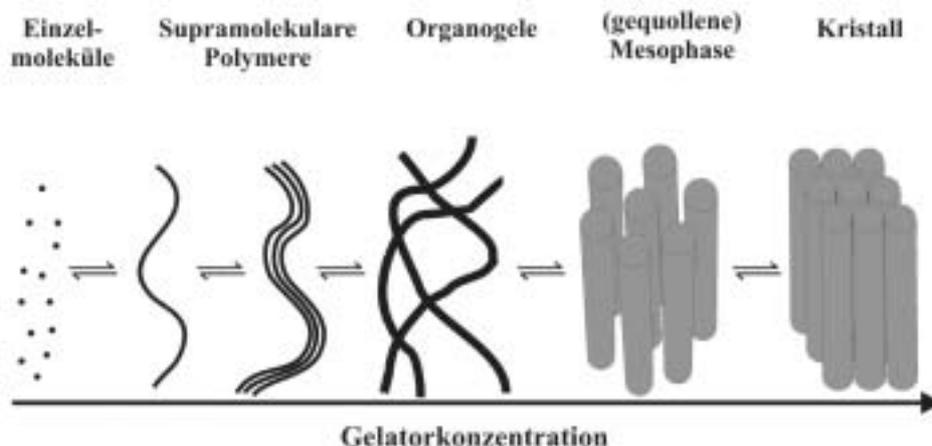
Smart Surfaces für Armaturenbretter (Foto: Bayer)

führend sind Konzepte für ein Kristallstruktur- und Kompositdesign, wie sie besonders an Calcium- und Bariumsalzen untersucht werden.<sup>75)</sup> So gelang es, ein synthetisches Perlmutter herzustellen.<sup>76)</sup> Ein dem Original analoger Aufbau wurde durch eine schichtweise Abscheidung von Polyelektrolyten und blättchenförmigem Montmorillonit erzielt.<sup>77)</sup>

### Biomaterialien, Biofunktionalisierung

◆ Bei Biomaterialien hat sich der Akzent klar von der Entwicklung bioabbaubarer und bioresorbierbarer Materialien zu biofunktionellen Systemen verschoben. Biofunktionell beinhaltet dabei, dass Liganden oder Signale im Material eingebaut sind, die eine spezifische biologische Reaktion bewirken können. Dies schließt auch die kontrollierte Freisetzung und die Verkapselung von Wirkstoffen ein. Dabei richtet sich das Interesse zunehmend auf besonders kleine Teilchen, die bioresorbierbar sein sollen. Die eingesetzten Polymerkomponenten beschränken sich wegen der Zulassungsanforderungen auf wenige nicht wasserlösliche Polyester und Dipeptide sowie Polyglykole oder Polysaccharide als wasserlösliche Komponenten.<sup>78)</sup> Als Alternative zu PEG finden allein Polyoxazoline eine begrenzte Aufmerksamkeit.<sup>79)</sup>

Das Interesse an Nanoteilchen ergibt sich dadurch, dass die Bioverfügbarkeit und Aufnahme von nanodispersen Stoffen sich grundlegend von der anderer Formulierungen unterscheiden kann. Ein eleganter Weg für die Synthese von Polyester-Nanopartikeln ist die enzymatische Polymerisation von Lactonen in Miniemulsionen.<sup>80)</sup> Zunehmend an Bedeutung gewinnen Polypeptide und Blockcopolymere, die Polypeptideinheiten enthalten.<sup>81,82)</sup> Ziel ist die Bindung von Wirkstoffen über die Peptidsequenzen bzw. die direkte Nutzbarmachung der biologischen Wirksamkeit der Peptide. Beschrieben wurde auch der Einsatz von Coacervaten aus Polysacchariden mit bioabbaubaren synthetischen Polymeren.<sup>83)</sup> Ein bioresorbierbarer



Polyelektrolyt ist der Weinsäureether der Stärke.<sup>84)</sup>

Besonderes Interesse finden Dendrimere und verzweigte Polymere als Wirkstoffträger und peptidmimetische Strukturen. Dies manifestiert sich auch durch eine stetig wachsende Zahl an Patenten. Im einfachsten Fall werden Komplexe eines Wirkstoffs mit geeigneten Dendrimern, z.B. Poly(amidoamin) (PAMAM), oder dendritischen Polymeren dargestellt.<sup>85)</sup> Majoral beschrieb phosphorhaltige Dendrimere, die direkt als Wirkstoffe gegen Krankheiten, ausgelöst durch abnormale Proteinaggregation, eingesetzt wurden.<sup>86)</sup> Ebenso werden iodhaltige dendritische Polymere als Röntgenkontrastmittel<sup>87)</sup> und geladene Dendrimere als antimikrobielle und antiparasitäre Wirkstoffe<sup>88)</sup> sowie als Haftmittel in der Augentherapie entwickelt.<sup>89)</sup> Lindhorst berichtete in diesem Zusammenhang über die potentielle Inhibierung des Mannose-bindenden Lectins von *E. coli* durch Poly(glycerin) und Poly(glycerin-glykol)-Glykodendrimere.<sup>90)</sup>

Biomaterialentwicklungen richten sich zunehmend auf hydrophile Oberflächen und Hydrogele, die eine unspezifische Proteinadsorption minimieren, jedoch Peptidstrukturen zur spezifischen Zellstimulierung enthalten. In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung von polymergestützten Lipidmembransystemen auf planaren Substraten zu erwähnen, an denen nach Funktionalisierung mit Integrin Adhäsionsmechanismen untersucht werden.<sup>91)</sup>

Die spezifische Funktionalisierung ermöglicht die Bindung von Proteinen der extrazellulären Matrix und die direkte Zelladhäsion. Ein Beispiel ist der Einbau von Proteinen in Polyelektrolyt-Multschichten.<sup>92)</sup> Für die Bindung von Proteinen reichen im Allgemeinen sehr zugängliche Peptide.<sup>93)</sup>

Wichtigstes Beispiel ist die Zellstimulierung über Arginin-Glycin-Asparagin (RGD), die an die Integrinrezeptoren der Zellmembran binden.<sup>94-96)</sup> So berichtete Hubbell über die Entwicklung eines zellsensitiven Hydrogels aus Vinylsulfon-terminierten mehrarmigen PEG-Derivaten, welche über Thiolgruppenhaltige Peptide vernetzt wurden. Die eingebauten unterschiedlichen Peptidstrukturen dieser zellsensitiven Netzwerke fördern die Zelladhäsion und gleichzeitig die Stimulierung von Metalloproteasen (MMPs) zum verstärkten Gewebeaufbau.<sup>97,98)</sup> Für In-vivo-Experimente können solche Hydrogele im wässrigen Milieu in situ vernetzt werden.<sup>99,100)</sup>

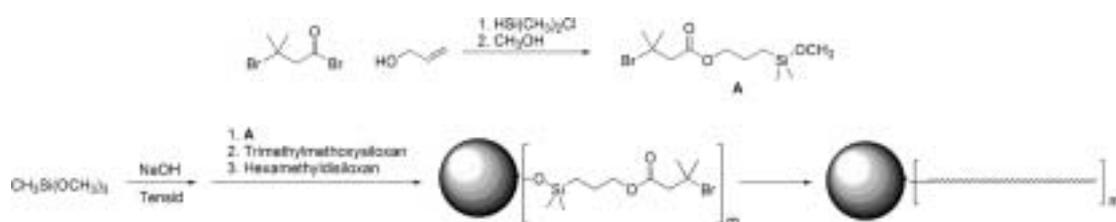
### Intelligente Materialien

◆ Zunehmendes Interesse finden Konzepte für die Entwicklung von Smart Materials – besser ist hier der noch wenig gebräuchliche Begriff Responsive Materials, da es sich in allen Fällen um die Fähigkeit eines Materials handelt, auf einen äußeren Stimulus zu reagieren.

Shape-Memory-Materialien (SMP) können nach Verformung wieder ihre Ursprungsform annehmen. Makro-

Abb. 4. Hierarchisches Wachstum niedermolekularer Gelbildner zu supramolekularen Aggregaten.

Abb. 5.  
Synthese funktio-  
nalisierter Nano-  
partikel mit ATRP  
(aus Lit.<sup>57</sup>).



molekulare SMP haben geringere Steifigkeiten und kleinere Rückstellkräfte als anorganische SMP,<sup>101</sup> eignen sich aber beispielsweise als chirurgisches Nahtmaterial<sup>102</sup> oder als vasculäre endoprothetische Stents.<sup>103</sup> Bessere mechanische Eigenschaften haben Composite aus SMPs und faserverstärkten Harzen, wobei der Formänderungseffekt nicht an die Glas temperatur der Matrix gebunden war.<sup>104</sup> In Polymerharze eingeschlossene Ni-Ti-Fasern ergaben einen Komposit, der als Zahnfüllungsmaterial das Potential hat, Risse und Brüche nach einmaligem Aufheizen zu verschließen.<sup>105</sup> Systeme aus polymerbeschichteten Shape-Memory-Legierungen können dagegen ein bistabiles Schaltverhalten aufweisen, wie es für Aktoren in der Mikrosystemtechnik gefordert wird.<sup>106</sup>

Polymere Aktoren,<sup>107</sup> die elektrische Energie in mechanische Bewegung umsetzen, wurden aus leitfähigen Blockcopolymeren mit Mono-

oder Dithiopheneinheiten aufgebaut. Die Fähigkeit der Blockcopolymeren zur Bildung mesoskopaler Überstrukturen verstärkte dabei den Effekt im Vergleich zu unstrukturierten Systemen.<sup>108</sup> Andere Ansätze verwenden gelierte ionische Flüssigkeiten oder Polyurethanelastomere zum Aufbau eines Aktors.<sup>109,110</sup> „Selbst-oszillierende Gele“ wurden erhalten, indem die Komponenten der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion in ein pH-sensitives *N*-Isopropyl(meth)acrylamid (NIPAM)/(Meth)acrylsäure-Gel integriert wurden. Derartige Gele können peristaltische Bewegungen ausführen und beispielsweise für Mikropumpen eingesetzt werden.<sup>111</sup>

Polymere Sensoren finden weiter wachsendes Interesse.<sup>112</sup> Eine schnelle Umsetzung mechanischer Signale in eine optische Antwort – die Antwortzeiten lagen im 10ms-Bereich – gelang mit flüssigkristallinen Elastomeren mit eingebauten Azofarbstoffen.<sup>113</sup> Weitere Entwicklungen zielen auf chemosensitive Polymersysteme, etwa zur Unterscheidung von Enantiomeren mit Hilfe von Poly(pyrrolen), deren Monomere in 3-Position chiral substituiert wurden.<sup>114</sup>

Wärmespeichernde Materialien (Phase Change Materials, PCM), die Wärme in einem definierten Temperaturbereich reversibel aufnehmen und wieder abgeben können, finden Anwendung zum Schutz mikroelektronischer Schaltungen vor Temperatursprüngen oder zur Herstellung von Textilien mit erhöhtem Tragekomfort. Da eingeführte Materialien auf Basis mikroverkapselter, schmelzbarer Wärmeträger teuer sind und nur geringe Wärmekapazitäten haben,<sup>115</sup> wurden Alternativsysteme vorgeschlagen. Dazu gehören mikroporöse Polypropylengra-

nulate, deren Hohlräume mit Wärmeträgern befüllt wurden,<sup>116</sup> Dispersionen kleiner, isolierend beschichteter Partikel aus Löt-Legierungen in vernetzten Polymeren,<sup>117</sup> mit UHMW-Polyethylen (ultra high molecular weight,  $M_n > 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sowie physikalisch gelierte Paraffinwaxe<sup>118</sup> oder Multikomponentenfasern.<sup>119</sup>

Photonische Kristalle haben aufgrund einer periodischen Modulation des Brechungsindex eine „optische Bandlücke“.<sup>120</sup> Aktuelle Arbeiten richten sich auf die Strukturbildung durch Selbstorganisation, beispielsweise bei Polymer-dispergierten Flüssigkristallen,<sup>121,122</sup> mesostrukturierten Hydrogelen,<sup>123</sup> oder der Schmelzkompression makromolekularer Kern-Schale-Latexteilchen. Mit diesem lösungsmittelfreien Herstellungsverfahren konnten zwar noch keine perfekten photonischen Kristalle mit exakt definierten Bandlücken erhalten werden, jedoch zeigen auch dicke Schichten intensive Bragg-Farben.<sup>124</sup>

### Maßgeschneiderte Grenz- und Oberflächenstrukturen

◆ Mit dem wachsenden Interesse an Funktionsmaterialien gewinnen Fragen zur Gestaltung und Funktionalisierung von Grenz- und Oberflächen zunehmend an Bedeutung. Auf Grenzflächenwechselwirkungen beruhende Phänomene wie Adhäsion, Biokompatibilität, Benetzung und Absorption bestimmen in hohem Maße Funktion und Gebrauchseigenschaften polymerer Materialien. Dabei werden diese Grenzflächenwechselwirkungen vorwiegend von wenigen äußeren Atomlagen der Oberfläche bestimmt.

Neue Konzepte für chemische Transformationen in dicht gepack-



V. l. n. r.: O. Weichold, K. Peter, D. Klee, U. Beginn, A. Mourran, M. Möller, es fehlt H. Keul.

Die Autoren sind Mitarbeiter am Deutschen Wollforschungsinstitut e.V. an der RWTH Aachen und im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen. Ihre Arbeitsgebiete und Interessen umfassen synthetische Polymerchemie, anionische Polymerisationen, Polycarbonate, oberflächenspezifische Polymere, Nanokomposite, Dendri-mere, supramolekulare Architekturen, Visualisierungen, Biomaterialien und biofunktionale Beschichtungen, Polymermodifizierung, Ober- und Grenzflächenphänomene und Hybridmaterialien.

ten selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) ermöglichen die Erzeugung von lateralen Nanostrukturen.<sup>125,126)</sup> So können zunehmend komplexere organische Oberflächen mit wohldefinierter Struktur und Reaktivität dargestellt werden.<sup>127,128)</sup> Hydrophob/hydrophil strukturierte Oberflächen werden genutzt, um den gerichteten Transport kleinster Flüssigkeitsmengen<sup>129,130)</sup> zu ermöglichen und ortskontrolliert das Wachstum anorganischer Teilchen zu nukleieren. Mit Peptiden nanoskopisch funktionalisierte Oberflächen ergeben biomimetische Oberflächen zur Zellerkennung.<sup>131)</sup> Schaltbare oder „intelligente“ Oberflächeneigenschaften wurden mit aktiven Schichten erzielt, die auf Änderungen der Temperatur oder des pH-Werts und auch auf elektrische oder magnetische Felder reagieren.<sup>132,133)</sup>

Verstärkte Schalteffekte und letztlich auch eine erhöhte Stabilität

unterschiedlicher Zustände lassen sich erzielen, wenn an Stelle von kurzen Alkylketten lange endfunktionalisierte Polymerketten zu „Polymerbürsten“ auf der Oberfläche verankert werden.<sup>134)</sup> In diesen Polymerbürsten verstärken hochgradig kooperative Wechselwirkungen die Antwort auf externe Reize. Insbesondere für die Darstellung langkettiger Bürsten waren die Entwicklung verbesserter Propfmethode (grafting from) durch eingangs erwähnte kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren von entscheidender Bedeutung.<sup>135,136)</sup> Die Darstellung von Zweikomponenten-Polymerbürsten<sup>137)</sup> und Blockcopolymerbürsten<sup>138)</sup> ermöglicht in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, der Zusammensetzung, der Flexibilität der Ketten, der Pfropfdichte sowie der Oberflächenenergie der einzelnen Blöcke sehr komplexe Oberflächenfunktionen.<sup>139)</sup> Eine Einstel-

lung der Rauigkeit kann diese Effekte weiter verstärken.<sup>140)</sup> Weitere Beispiele für Diblockcopolymer oder gemischte Bürsten untersuchen die Dynamik topographischer Änderungen ausgelöst durch selektive Lösungsmittel, um mechanische Arbeit zu verrichten und auf diese Weise kleinste Objekte über flache Oberflächen zu bewegen.<sup>138)</sup>

*Uwe Beginn, Helmut Keul,  
Doris Klee, Martin Möller,  
Ahmed Mourran, Karin Peter,  
Oliver Weichold  
Deutsches Wollforschungsinstitut e. V.  
an der RWTH Aachen*

*Das Literaturverzeichnis dieses Trendberichts  
halten wir für Sie im Internet als pdf-  
Datei zum Download bereit: [www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm](http://www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm)*

**RÖMPP**  
LEXIKON **Online**

GDCh  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

SONDER-KONDITIONEN  
FÜR GDCh-MITGLIEDER

139.- € statt 260.- €

>> [www.gdch.de](http://www.gdch.de)