

Makromolekulare Chemie 2004

Die Makromolekülforschung wird zum Schlüssel für Zukunftstechnologien; immer neue Ansätze loten das Potential polymerer Materialien aus. Dazu gehört neben dem Einbringen von Funktionen in Dendrimere und Blockcopolymeren auch das Maßschneidern organischer Verbindungen für Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren und elektrochrome Materialien – mit klarem Anwendungsbezug.

◆ Dieser Trendbericht kann nur auf Teilaspekte der Makromolekülforschung eingehen. Wir haben exemplarisch Beiträge zu Polymerarchitekturen, supramolekularen Strukturen sowie konjugierten Polymeren ausgewählt und diskutieren dabei auch Anwendungen dieser Systeme als Funktionsmaterialien in der Polymerelektronik, Informationsspeicherung, Display- und Solartechnik.

Das Interesse an Nanopartikeln, Nanofasern und Nanoröhren ist ungebrochen. Verbesserte Herstellungsprozesse, Verfahren zur chemischen Modifikation und die damit verbundene Funktionalisierung ermöglichen einen weiteren Ausbau der Forschungsaktivitäten und eröffnen darüber hinaus neue Anwendungsperspektiven.

Neben diesen Gebieten hatten sich im Jahr 2004 auch die Katalysatorentwicklung für Polyolefine, die kontrollierte Polymerisation, anorganisch-organische Hybridmaterialien, kolloidale Systeme, Biomaterialien, maßgeschneiderte Grenz- und Oberflächenstrukturen rasch weiterentwickelt. Diese Themen können hier aufgrund der Umfangsbeschränkung nur gestreift werden. Entwicklungen auf diesen Gebieten sind auch in den Trendberichten der letzten beiden Jahre zu finden.

Ein Sonderheft der Materials Research Society vom April 2004 befasst sich ausführlich mit den Fortschritten bei der Herstellung, der

Funktionalisierung und der Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren.¹⁾ Greiner und Wendorff stellten in der Aprilausgabe 2004 der *Nachrichten aus der Chemie* Nanodrähte und Nanoröhren aus Polymeren vor und diskutierten das Potential dieser eindimensionalen Nanostrukturen (Abbildung 1).²⁾

Kombinatorische Techniken sind aus der Polymersynthese, der Polymercharakterisierung und dem Material-Screening nicht mehr wegzudenken. Eine Sonderausgabe der *Macromolecular Rapid Communications* von Januar 2004 fasst Arbeiten zusammen, die die Vielfältigkeit und Einsatzmöglichkeit der Kombinatorik und der „High-Throughput Experimentation“ (Abbildung 2; PTFE = Polytetrafluorethylen) in der Polymer- und Materialforschung belegen.³⁾

Dendrimere und hyperverzweigte Polymere

◆ Immer komplexere Strukturen und Funktionalitäten kennzeichnen den Fortschritt bei Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren.

Die Gruppen um Hawker, Sharpless und Voit stellten eine effiziente und elegante Methode zur Herstellung von Dendrimern auf Triazolbasis vor. Aus Aziden und Alkinen sind unter Kupfer(I)-Katalyse Dendrimernstrukturen in hoher Reinheit und Ausbeute einfach zugänglich.⁴⁾

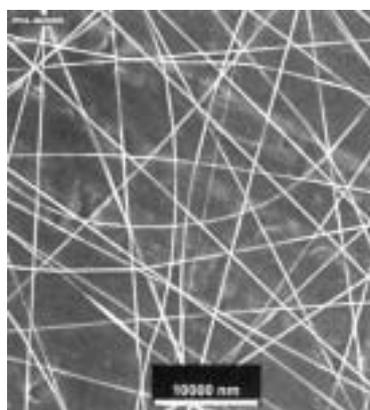
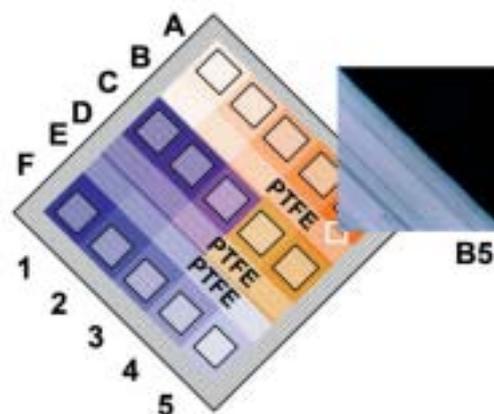


Abb. 1. Nanofasern aus Polyvinylalkohol, hergestellt über das Elektrospleinverfahren.²⁾

Auch die Analytik von dendritischen Molekülen wurde stark vorangetrieben. Ballauff et al. zeigten mit Kleinwinkelstreuexperimenten, dass gelöste Dendrimere sich wie flexible Polymere verhalten und daher mit Modellen aus der Polymerphysik beschrieben werden können. Dendrimere können also mit verwandten Systemen wie Sternpolymere und Blockcopolymer-Micellen verglichen

Abb. 2. Kombinatorisches Experiment zur Herstellung von Polyimiden und deren Ausrichtung auf PTFE-Orientierungsschichten, schematische Darstellung.³⁾



werden, weisen aber auch spezielle Eigenschaften auf.⁵⁾

Das gezielte Einbringen von Funktionen in Dendrimere und hyperverzweigte Polymere gewinnt immer mehr an Interesse. Cho et al. synthetisierten Dendrimere auf der Basis von 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris-(p-diarylaminostyryl)benzol-Einheiten, die eine hohe Hyperpolarisierbarkeit aufweisen.⁶⁾ Dendritische Kern-Schale-Nanostrukturen, die eine temperatursensitive Poly(n-isopropyl-

acrylamid)-Schale aufweisen, sind über RAFT-Polymerisation (RAFT = Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) erhältlich. Die Gestalt des Dendrimers ist temperaturabhängig reversibel schaltbar (Abbildung 3).⁷⁾

Dendrimere mit terminalen Ferrocenyleinheiten konnten Reinhoudt et al. kontrolliert auf mit β -Cyclodextrinen modifizierten Oberflächen verankern („Molecular Printboards“).⁸⁾ Der Aufbau einer supramolekularen

photovoltaischen Zelle gelang erstmals mit einer Kombination aus porphyrinhaltigem Dendrimer (Elektronendonator) und Fulleren (Elektronenacceptor).⁹⁾ Die Gruppe um Meijer hat Gastmoleküle auf Harnstoff- und Sulfonsäurebasis in Adamantylharnstoff-funktionalisierten Polypropylenimin-Dendrimern der fünften Generation eingebracht und definierte Komplexe nachgewiesen.¹⁰⁾

Auch die Oberflächenmodifizierung mit Dendrimern und hyper-

◆ Industrielle makromolekulare Chemie: Highlights 2004

Anspruchsvoll und innovativ, hat die Automobilindustrie im Jahr 2004 mit neuen Produkten und einer starken Zunahme des Kunststoffverbrauchs auf sich aufmerksam gemacht. Gewichtseinsparung, Korrosionsbeständigkeit sowie Beiträge zu mehr Sicherheit und Komfort sind wesentliche Faktoren für die zunehmende Verdrängung klassischer Werkstoffe durch Kunststoffe.

Eindrucksvoll ist die Integration mehrerer Funktionen, wie in einem Bauteil des Renault Mascott, das aus wärme- und hydrolysestabilem PA 6.6 besteht und zugleich als Kühlerrahmen, Kühlwasserkasten und Ladeluftkühlerendkappe dient. Neben solchen funktionellen „Under-the-hood“-Anwendungen gibt es auch besonders augenfällige Beispiele für den Einsatz von Kunststoffen. Das neue „Gesicht“ des Audi A6, der Singleframe-Kühlgrill, besteht aus einem unverstärkten, elastomermodifizierten PC/PET-Blend.

In der Automobilverklebung finden Kunststoffe zunehmend Verwendung, da mittlerweile die hohen Bewitterungs- und Kratzfestigkeitsanforderungen der Automobilindustrie erfüllt werden. So besteht beim Smart Forfour neben den hinteren Seitenscheiben auch der vordere Teil des ca. einen Quadratmeter großen Panoramadaches aus PC. Beim Porsche 911 Targa bietet die Heckscheibe auf-



Panoramadach des Smart Forfour: Der vordere Teil besteht aus transparentem Polycarbonat. (Bild: Bayer Materials AG)

grund ihres Mehrschichtaufbaus aus PC, TPU und PMMI einen deutlichen Gewichtsvorteil gegenüber einer Glasscheibe. Daneben sind es vor allem die Designoptionen, die Kunststoff in der Automobilverklebung attraktiv machen. Im Fahrzeuginnenraum sind es ABS/PA-Blends, die dank hoher Oberflächengüte ohne zusätzlichen Lackierschritt z. B. für Schalter verwendet werden und trotz höherer Materialkosten gegenüber Standardkunststoffen die Systemkosten senken. Signifikante Gewichtsreduktionen gelingen mit Verklebungsteilen aus speziellen ABS/PC-Blends, die noch bei sehr geringer Wanddicke ausreichend fest sind. Vom weiteren Vormarsch der Nanotechnologie konnten sich die Besucher der K 2004 überzeugen: Viele der Exponate für Automobilanwendungen waren mit „Nano-Additiven“ hergestellt. Von der Nanotechnologie ver-

spricht man sich auch in anderen Anwendungsbereichen eine Verbesserung von Eigenschaften wie Wärmeformbeständigkeit, Oberflächenstruktur, Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit, Abtropfen beim Brennen, Kratzfestigkeit sowie Absorption von UV-Strahlung. In der Elektrotechnik sind durch Nanopartikel flammgeschützte PC-Blends für TV-Gehäuse auf dem Vormarsch. In Klebstoffen sichern Nanopartikel eine sofortige Weiterverarbeitung sowie längere Verarbeitbarkeit. Diese Entwicklungen spiegeln die neuen jährlichen Wachstumserwartungen bis 2008 von bis zu 18 % für Nanocomposites wider. Abkürzungen: ABS = Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, PA = Polyamid, PC = Polycarbonat, PET = Polyethylenterephthalat, PMMI = Poly-N-methylmethacrylimid, TPU = thermoplastisches Polyurethan. TD/NS

verzweigten Polymeren steht im Forschungsinteresse, wie die folgende Beispiele zeigen: Oberflächenmodifizierung von Polyethylenfilmen und -pulvern mit hyperverzweigter Polyacrylsäure,¹¹⁾ Modifizierung von mesoporösen Oberflächen mit aminofunktionalisierten Dendrimeren auf Melaminbasis¹²⁾ und die Grenzflächenmodifizierung von Epoxidharzen mit reaktiven, Kern-Schale-hyperverzweigten Blockcopolymeren auf Etherbasis.¹³⁾

Mit einer Kombination aus anionischer Polymerisation und kontrollierter radikalischer Polymerisation haben Müller et al. definierte zylindrische Polymerbürsten mit Polyacrylsäure-Kern und Poly(n-butylacrylat)-Schale synthetisiert. Es gelang, im Kern der Polymerbürsten ultrafeine magnetische Nanopartikel abzuscheiden und somit superparamagnetische Hybrid-Nanozylinder (Abbildung 4) herzustellen.¹⁴⁾

Blockcopolymer

◆ Während sich die Forschung an Blockcopolymeren in den letzten Jahren auf die Synthese und Morphologieuntersuchung von ternären Blockcopolymeren konzentrierte, stand im Jahr 2004 nach wie vor die makroskopische Orientierung und das Einbringen von Funktionen in Blockcopolymeren im Vordergrund. Zum Erreichen dieses Ziels waren insbesondere die Fortschritte bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen – Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), RAFT und Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) – hilfreich.

Neue Morphologien mit komplexen Mustern fanden Abetz et al. in Blends aus asymmetrischen ABC-Triblockcopolymeren mit symmetrischen Diblockcopolymeren. Hierbei erwies sich das Mischen von Blockcopolymeren als ein einfacher Weg, um neue Morphologien zu erzeugen (Abbildung 5).¹⁵⁾ Immer neue Zusammenhänge zwischen dem Phasenverhalten und der Morphologie von Triblockcopolymeren ergeben sich dabei aus theoretischen Betrachtungen.¹⁶⁾

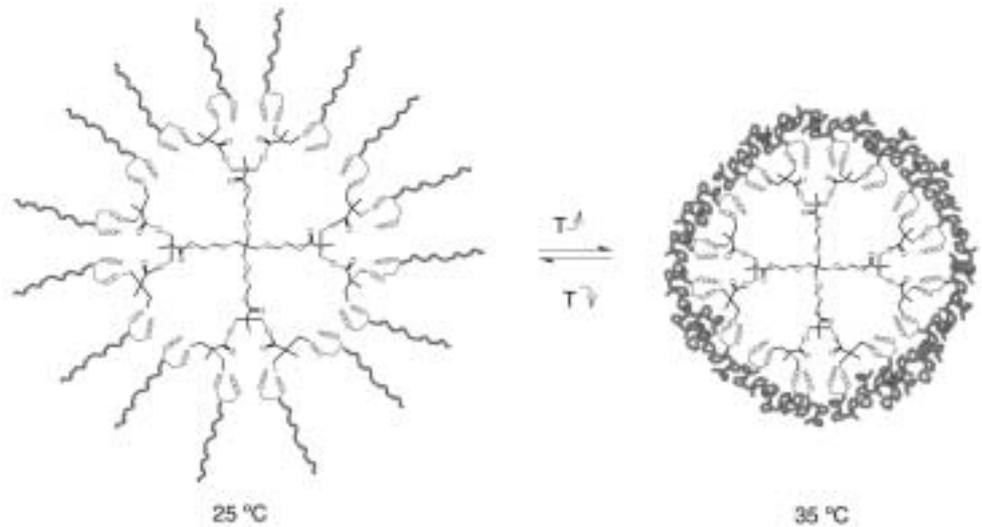


Abb. 3. Temperaturabhängige, reversible Gestaltänderung eines Dendimers mit Kern-Schale-Struktur, schematische Darstellung.⁷⁾

Von besonderem Interesse ist nach wie vor die makroskopische Orientierung von Blockcopolymeren durch externe Felder und die „pattern formation“ mit und in Blockcopolymeren. Die makroskopische Orientierung von Blockcopolymeren durch Scherung wurden weiter perfektioniert. Der Gruppe um Chaikin ist es gelungen, durch Scherung Blockcopolymeren mit Zylindermorphologie als „Single-layer“-Film makroskopisch zu orientieren (Abbildung 6, S. 310).¹⁷⁾

Krausch und Magerle untersuchten experimentell das Phasenverhalten von ABA-Blockcopolymeren mit Zylindermorphologie in dünnen Filmen.¹⁸⁾ Der Gruppe ist es auch gelungen, durch In-situ-Rasterkraftmikroskopie die Kinetik der Phasentransformation und die Strukturbildung zu verfolgen und die Ergebnisse zu modellieren.¹⁹⁾ Hochorientierte, über große Flächen geordnete Strukturen von Poly(styrol-block-ethylenoxid)-Blockcopolymeren erhielten Russell et al. durch gezieltes Verdampfen von Lösungsmitteln;²⁰⁾ durch Tempern in einem elektrischen Feld bildeten sich geordnete Strukturen aus Blockcopolymeren (Abbildung 7).²¹⁾

Ober et al. ist die räumlich kontrollierte Herstellung von nanoporösen Blockcopolymeren gelungen. Ausgangsmaterial war ein Blockcopolymer aus Poly(α -methylstyrol-block-4-hydroxystyrol). In Kombination mit niedermolekularen Ver-

bindungen aus der Photoresistchemie wurde die Matrix auf Poly(4-hydroxystyrol) fixiert und die Poly(α -methylstyrol)-Domänen selektiv durch photochemisch induzierte Depolymerisation entfernt.²²⁾ Durch Ausnutzung unterschiedlicher Oberflächenenergien auf chemisch nanostrukturierten Substraten ließen sich Blockcopolymeren präzise über molekulare Dimensionen orientieren.²³⁾

Immer noch stoßen Blockcopolymeren mit flüssigkristallinen Einheiten auf großes Interesse. Dies ist da-

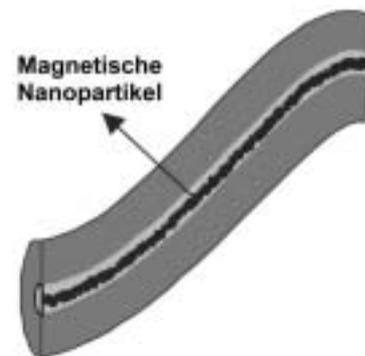


Abb. 4. Zylindrische Kern-Schale-Polymerbürste mit eingelagerten magnetischen Nanopartikeln, schematische Darstellung.¹⁴⁾

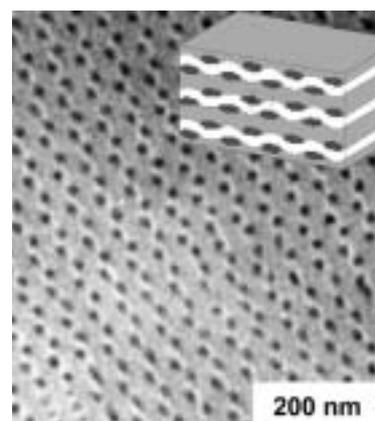
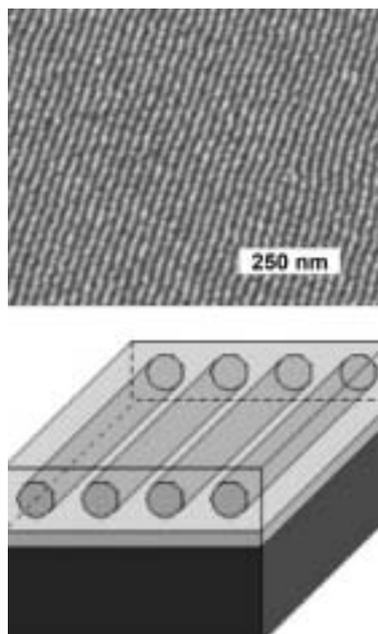


Abb. 5. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Blends aus einem Triblockcopolymer und einem Diblockcopolymer im Gewichtsverhältnis 1:1. Die Filmschnitte wurden mit OsO_4 und CH_3I selektiv kontrastiert.¹⁵⁾

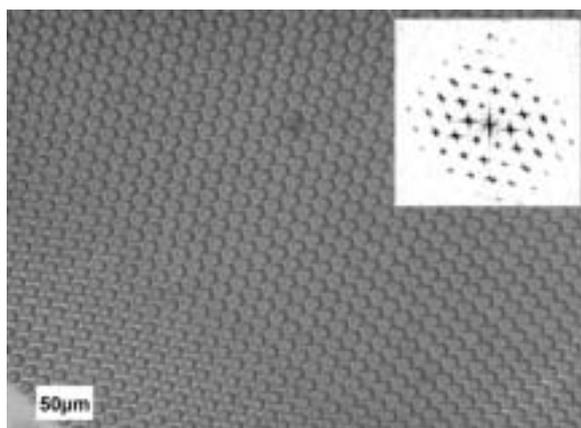
Abb. 6.
Oben: Kraftmikroskopische Abbildung eines scherorientierten Blockcopolymers mit zylindrischer Mikrodomänenstruktur; unten: schematische Darstellung.¹⁷⁾



durch bedingt, dass unterschiedliche Selbstorganisationsprozesse auf unterschiedlichen Längenskalen kombiniert werden können. Die Strukturen lassen sich zusätzlich durch äußere Felder manipulieren.

Bei der Synthese derartiger Blockcopolymere sind die Weiterentwicklungen der kontrollierten radikalischen Polymerisation hilfreich. So haben beispielsweise Matyjaszewski et al. flüssigkristalline Blockcopolymere mit p-Cyanoazobenzoleinheiten und Poly(n-butylacrylat)-Segmenten über eine kontrollierte ATRP hergestellt.²⁴⁾ Auch die NMP wurde zur Herstellung von Blockcopolymeren mit flüssigkristallinen Einheiten eingesetzt.²⁵⁾ Ein direkter Aufbau derartiger Blockcopolymere über eine klassische lebende anionische Polymerisation ist nicht möglich.

Abb. 7.
Lichtmikroskopische Aufnahme eines 600 nm dicken Blockcopolymerfilms nach dem Tempern in einem elektrischen Feld.²¹⁾



Ein alternativer Zugang zu Blockcopolymeren mit mesogenen Einheiten ist die polymeranaloge Umsetzung an über anionische Polymerisation hergestellten Blockcopolymeren. Diblockcopolymere mit Methoxyazobenzoleinheiten und Polystyrol als Matrix wurden über diesen Weg hergestellt. Solche Systeme eröffnen wegen ihrer Photoadressierbarkeit Anwendungsperspektiven in der holographischen Datenspeicherung.²⁶⁾

Auf großes Interesse stoßen Blockcopolymere mit Ladungstransporteinheiten. Thelakkat et al. gelang es, über eine NMP nanostrukturierte Blockcopolymere zu synthetisieren, die aus einem Triphenylamin- und einem Perylenfarbstoffhaltigen Segment bestehen.²⁷⁾ Lecière und Müllen untersuchten Blockcopolymere mit Polyfluoren- und Polyethylenoxidsegmenten und schufen damit neue potentielle Architekturen für die „Supramolecular Electronics“.²⁸⁾ In beiden Arbeiten wurden interessante Morphologien gefunden. Müller et al. setzten die RAFT-Polymerisation zur Herstellung von Poly(N-isopropylacrylamid)-block-Polyacrylsäure ein. Diese Blockcopolymere lassen sich, ähnlich wie die zuvor beschriebenen Dendrimere, zweifach, über den pH-Wert und die Temperatur, schalten.²⁹⁾ Auch Blockcopolymere mit Fluorsegmenten stoßen nach wie vor zur Oberflächenmodifizierung auf großes Interesse. Einige Beispiele sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.³⁰⁾

Supramolekulare Strukturen

◆ Supramolekulare und makromolekulare Chemie wachsen immer enger zusammen. Im Vordergrund steht nicht mehr nur der Aufbau von supramolekularen Strukturen, sondern die Funktion wird immer wichtiger. Im Rahmen des Trendberichts sei auf exemplarische Arbeiten verwiesen. In einem Übersichtsartikel haben Schubert et al. ihre Arbeiten über Funktionspolymere auf der Basis von 2,2':6',2''-Terpyridin-Metallkomplexen zusammengefasst.³¹⁾

Selbstorganisierte Strukturen, die aus Perylenbisimid-Farbstoffen und Oligo(p-phenylvinylenen) bestehen, stammen von den Gruppen um Meijer³²⁾ und Würthner³³⁾ (Abbildung 8). Langfristiges Ziel ist es, mit solchen supramolekularen Strukturen photovoltaische Bauelemente zu konstruieren. Bei farbstoffsensibilisierten nanoporösen Titandioxid-Solarzellen werden bereits supramolekulare Elektrolyte³⁴⁾ und niedermolekulare Organogelatoren³⁵⁾ zur Verbesserung von Effizienz und Langzeitstabilität eingesetzt.

Auch bei der Entwicklung von Polymeradditiven eröffnen selbstorganisierende supramolekulare Strukturen neue Möglichkeiten. Mit Trisamiden auf Triphenylamin-Basis kann die Kristallisationstemperatur von isotaktischem Polypropylen erhöht werden. In einem sehr geringen Konzentrationsbereich verbessern diese Additive die Ladungsspeichereigenschaften von Polypropylenfilmen.³⁶⁾ Es gelang ebenfalls, durch Selbstorganisation auf Orientierungsschichten quasi eindimensionale Platinverbindungen herzustellen. Diese Filme haben eine starke anisotrope elektrische Leitfähigkeit und sind von Interesse in optoelektronischen Bauelementen.³⁷⁾

Konjugierte Polymere

◆ Von der Vielfalt an Anwendungsgebieten konjugierter Polymere interessieren drei hier besonders: organische Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren und elektrochrome Materialien. Entwicklungen in der organischen Elektronik sind in einem Sonderband von *Chemistry of Materials* zusammengestellt.³⁸⁾

Bei den organischen Leuchtdioden (OLEDs) versucht man, die Energieeffizienz von Displays weiter zu steigern. Das Augenmerk gilt dabei besonders der Entwicklung neuer Phosphoreszenzemitter. Stabile blaue Emmitter stehen im Mittelpunkt des Interesses. Die Bandlücke der Matrix, in die der Emmitter eingebettet wird, muss größer sein als die des Emitters. Es ist daher schwierig, Matrixmaterialien mit hinreichend gro-

ßer Bandlücke zu finden. Brunner et al. haben eine Reihe neuer Carbazolpolymere synthetisiert und den Einfluss ihrer Struktur auf die Lage der HOMOs und LUMOs untersucht.³⁹⁾ Sie haben Verbindungen gefunden, die eine große Bandlücke und einen geringen Energieunterschied zwischen dem angeregten Singulett- und Triplettzustand aufweisen. Sonntag et al. haben via Suzuki-Kupplung Carbazoltrimere synthetisiert und konnten zeigen, dass die 2,7-substituierten Derivate stark

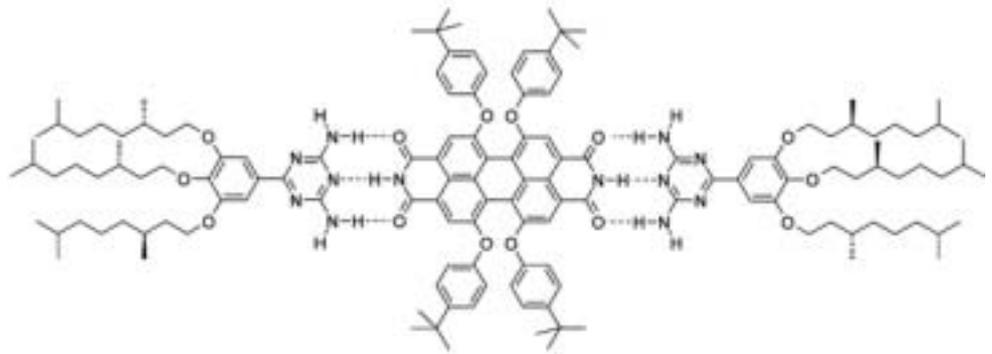


Abb. 8. Substituierter Perylenbisimid-Farbstoff, der über Wasserstoffbrücken gebundenen Reste definierte helicale π - π -Coaggregate bildet und einen extrem schnellen photoinduzierten Elektronentransport aufweist.³³⁾

◆ Wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffe

Ein bestimmendes Thema des Jahres 2004, nicht nur für die Kunststoffindustrie, war der Anstieg des Ölpreises von knapp 30 US-Dollar im Januar auf über 50 US-Dollar im Oktober. In der Folge verteuerten sich auch viele Rohstoffe erheblich. Benzol z. B. war im August 2004 mehr als doppelt so teuer wie zu Beginn des Jahres. Die Kunststoffhersteller versuchten durch Preiserhöhungen, die gestiegenen Rohstoffkosten zumindest teilweise zu kompensieren. Diese Maßnahme allein reicht aber nicht aus; bei anhaltend hohem Markt- und Margendruck muss die Branche ihren Umstrukturierungskurs fortsetzen.

An den Jahren 1999 bis 2003 fällt besonders das Jahr 2000 mit einem außerordentlich guten Wachstum des Weltverbrauchs an Kunststoffen von 6,5 % auf (Abbildung). Nach einer Stagnation auf sehr hohem Niveau im folgenden Jahr und einem wieder verstärkten Anstieg von 5,6 % im Jahr 2002, schwenkt die Kunststoffindustrie nun mit einem Weltverbrauch von 235 Mio. Tonnen auf das langfristig prognostizierte Wachstum von ca. 3,5 % ein. Auch das Jahr 2004 verspricht trotz der eingangs erwähnten Belastungen und der allmählichen Abkühlung der Weltkonjunktur einen gesunden Zuwachs in dieser Größenordnung.

Diese stabilen Steigerungsraten werden auch durch Vorhersagen der wichtigsten Abnehmerbranchen in Westeuropa untermauert. Mit 38 % größter Kunststoffverbraucher im Jahre 2002 war die Verpackungsindustrie, für die ein jährlicher Verbrauchszuwachs bis 2005 von 3,6 % vorhergesagt wird. Auch die Bauwirtschaft, Elektro- und Elektronikindustrie, die zusammen 28 % des Marktes ausmachen, werden mit je 3,1 % p. a. bis 2005 signifikant wachsen. Weitere Impulse können mit einem jährlichen Wachstum um 4,7 % von der Automobilindustrie erwartet werden, die im Jahr 2002 einen Marktanteil von rund 8 % in Westeuropa hatte.

Neben den Boom-Regionen Südostasien und China werden für die europäischen Hersteller zunehmend die mittel- und osteuropäi-

schen Länder als Wachstumsregionen interessant. Während in Westeuropa und Nordamerika ausgehend von einem Verbrauch von rund 100 kg Kunststoff pro Kopf in 2003 ein jährlicher Zuwachs um 3,5 % bis 2010 erwartet wird, geht man in Südostasien und China von einem jährlichen Wachstum um 6,0 % auf dann 25 kg pro Kopf im Jahr 2010 aus. Noch stärker mit 7,0 % p. a. auf 24 kg im Jahr 2010 wird voraussichtlich der Konsum in Mittel- und Osteuropa zunehmen. Insgesamt ergeben sich trotz hoher Rohstoffpreise und einem verschärften Wettbewerb für die nächsten Jahre positive Aussichten auf ein Wachstum, das weiterhin klar über dem des Welt-Bruttoinlandsprodukts liegen wird. TD/NS
Die Autoren danken Frank Schnieders, Bayer MaterialScience AG, für Bereitstellung und Diskussion des Datenmaterials.



Abb. 9.
Flexibles Aktivmatrixdisplay, angesteuert über einen organischen Feldeffekttransistor.⁴²⁾



blau fluoreszieren.⁴⁰⁾ Aus dem gleichen Grund haben Oligo- und Polyfluorene starkes Interesse gefunden. Der Arbeitsgruppe um Wegner ist es gelungen, monodisperse Oligofluorene bis hin zu Heptameren zu synthetisieren.⁴¹⁾ OLED-Displays finden sich immer häufiger in Alltagsanwendungen, z. B. in Handys oder als Display für Philips-Rasierer.

2004 war auch ein gutes Jahr für die Polymerelektronik. Gelinck et al. (Philips Eindhoven) ist es gelungen, ein organisches Display herzustellen, das besonders flexibel und somit aufrollbar ist. Das elektrophoretische Display wird von einer Aktivmatrix aus 1888 organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) angesteuert (Abbildung 9). Lässt sich die Lebensdauer noch optimieren, könnten diese neuen Displays in einigen Jahren auf dem Markt sein.⁴²⁾

In OFETs werden heute vor allem p-leitende organische Materialien eingesetzt. Bei Triphenylamin-Oligomeren konnte im vergangenen Jahr die Löcherbeweglichkeit auf $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gesteigert werden. Die hohe Stabilität der aus diesen Materialien hergestellten OFETs gegen Sauerstoff und Wasser ist eine wichtige Voraussetzung für eine „gedruckte“ Polymerelektronik.⁴³⁾

Für eine der Siliciumtechnologie analoge Polymerelektronik benötigt man neben den existierenden p-leitenden auch n-leitende (elektronenleitende) sowie ambipolare Materia-

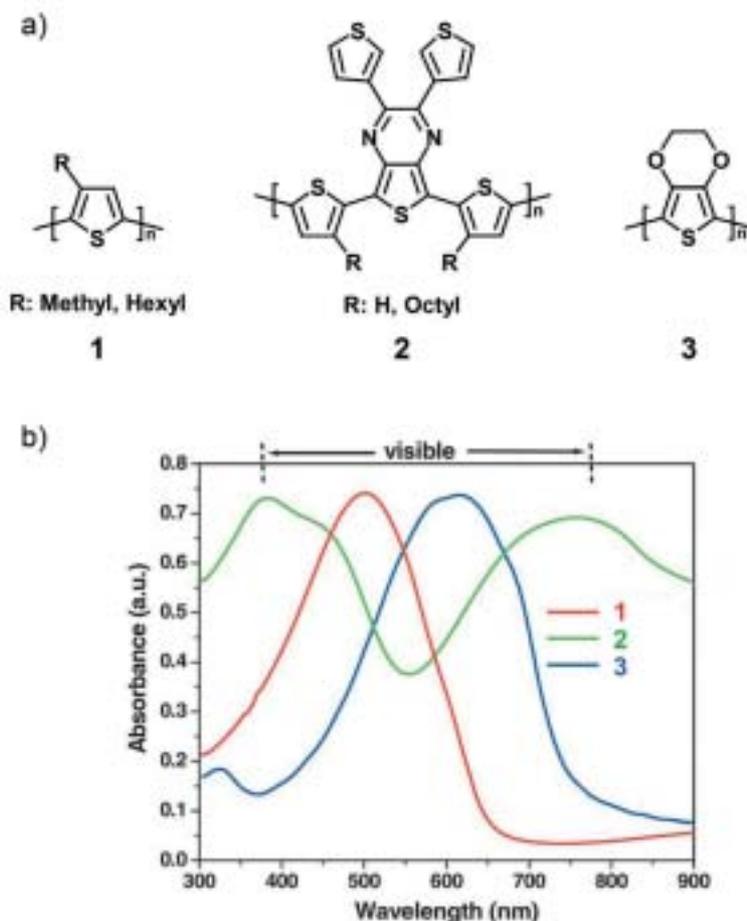
lien. Die Fortschritte bei den n-Leitern haben Newman et al. dokumentiert.⁴⁴⁾ Meijer et al. befassen sich mit der Herstellung ambipolarer OFETs aus Lösung. Als Materialien kommen Blends aus einem substituierten Poly(phenylvinyl)en und einem löslichen C_{60} -Derivat oder Poly(indenofluoren) mit seiner kleinen Bandlücke zum Einsatz.⁴⁵⁾

Wudl et al. berichteten über das erste grüne elektrochrome Polymer-system auf Basis eines substituierten Polythiophens. Damit ist es möglich, mit substituierten Polythiophen die für Displayanwendungen notwendigen Grundfarben Rot, Grün und Blau zu realisieren.⁴⁶⁾ Außerdem führt die Substitution von Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) mit Viologenseitengruppen zu einer Verbesserung des elektrochromen Kontrastverhältnisses (Abbildung 10).⁴⁷⁾

Die Autoren danken den Kollegen im Bereich der Polymerwissenschaften an der Universität Bayreuth für ihre Hinweise, ihren Rat und ihre Unterstützung. Besonderer Dank gilt Peter Strohrriegl und Christian Neuber.

Hans-Werner Schmidt, Nils Mohmeyer
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I
Universität Bayreuth
hans-werner.schmidt@uni-bayreuth.de

Abb. 10.
a) Substituierte Polythiophene (1) bis (3) für elektrochrome Bauelemente. Neben den Grundfarben Rot und Blau kann jetzt auch Grün durch Substitution der Polythiophene verwirklicht werden. b) Absorptionsspektren der Polythiophene (1) bis (3).⁴⁶⁾



- 1) „Advances in Carbon Nanotubes“: MRS Bull. 2004, 29, 221–296.
- 2) A. Greiner, J. H. Wendorff, M. Steinhart, Nachr. Chem. 2004, 52, 426–431.
- 3) „Combinatorial Material Research and High-Throughput Experimentation in Polymer and Material Research“: Macromol. Rapid Commun 2004, 25, 1–388. Zum Thema „Kombinatorische Chemie organischer Materialien“ siehe auch P. Bäuerle, Nachr. Chem. 2004, 52, 19–24.
- 4) a) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, Angew. Chem. 2004, 116, 4018–4022; b) „High-Yield Path To Dendrimers“: Chem. Eng. News 2004, July 12, 5.
- 5) M. Ballauff, C. N. Likos, Angew. Chem. 2004, 116, 3060–3082.
- 6) H. C. Jeong, M. J. Piao, S. H. Lee, M.-Y. Jeong, K. M. Kang, G. Park, S.-J. Jeon, B. R. Cho, Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 64–70.
- 7) Y.-Z. You, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, P.-H. Wang, Adv. Mater. 2004, 16, 1953–1957.

- 8) C. A. Nijhuis, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 12266–12267.
- 9) T. Hasobe, Y. Kashiwagi, M. A. Absalom, J. Sly, K. Hosomizu, M. J. Crossley, H. Imahori, P. V. Kamat, S. Fukuzumi, *Adv. Mater.* 2004, 16, 975–979.
- 10) M. Pittelkow, J. B. Christensen, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2004, 42, 3792–3799.
- 11) D. E. Bergbreiter, D. Boren, A. M. Kippenberger, *Macromolecules* 2004, 37, 8686–8691.
- 12) E. J. Acosta, C. S. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Adv. Mater.* 2004, 16, No. 12, 985–989.
- 13) J. Fröhlich, H. Kautz, R. Thomann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Polymer* 2004, 45, 2155–2164.
- 14) M. Zhang, C. Estournes, W. Bietsch, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 871–882.
- 15) V. Abetz, S. Jiang, A. Göpfert, *e-Polymers* 2004, No. 040, 1–10; www-polymers.org.
- 16) P. Tang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 8434–8438.
- 17) D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, P. M. Chaikin, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1736–1740.
- 18) A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch, *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 1105–1116.
- 19) A. Knoll, K. S. Lyakhova, A. Horvat, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle, *Nature Materials* 2004, 3, 886–891.
- 20) S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.* 2004, 16, 226–231.
- 21) H. Xiang, Y. Lin, T. P. Russell, *Macromolecules* 2004, 37, 5358–5363.
- 22) M. Li, K. Douki, K. Goto, X. Li, C. Coenjarts, D. M. Smilgies, C. K. Ober, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3800–3808.
- 23) E. W. Edwards, M. F. Montague, H. H. Solak, C. J. Hawker, P. F. Nealy, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1315–1319.
- 24) Y.-K. Han, B. Dufour, W. Wu, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2004, 37, 9355–9365.
- 25) C. Y. Li, K. K. Tenetti, D. Zhang, H. Zhang, X. Wan, E.-Q. Chen, Q.-F. Zhou, A.-O. Carlos, S. Igos, B. S. Hsiao, *Macromolecules* 2004, 37, 2854–2860.
- 26) C. Frenz, A. Fuchs, H.-W. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 1246–1258.
- 27) S. M. Lindner, M. Thelakkat, *Macromolecules* 2004, 37, 8832–8835.
- 28) a) M. Surin, D. Marsitzky, A. C. Grimdale, K. Müllen, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 708–715; b) P. Leclère, M. Surin, P. Jonkheijm, O. Henze, A. P. H. J. Schenning, F. Biscarini, A. C. Grimdale, W. J. Feast, E. W. Meijer, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 885–892.
- 29) C. M. Schilli, M. Zhang, E. Rizzardo, S. H. Thang, (Bill) Y. K. Chong, K. Edwards, G. Karlsson, A. H. E. Müller, *Macromolecules* 2004, 37, 7861–7866.
- 30) a) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules* 2004, 37, 939–945; b) M. Bertolucci, G. Galli, E. Chiellini, K. J. Wynne, *Macromolecules* 2004, 37, 3666–3672; c) Z. Shi, S. Holdcroft, *Macromolecules* 2004, 37, 2084–2089; d) M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, *Langmuir* 2004, 20, 5304–5310; e) H. Yokoyama, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1542–1546.
- 31) P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1043–1068.
- 32) J. van Herrikhuyzen, A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10021–10027.
- 33) F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoebe, P. Osswald, C.-C. You, P. Jonkheijm, J. v. Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10611–10618.
- 34) Y. J. Kim, J. H. Kim, M.-S. Kang, M. J. Lee, J. Won, J. C. Lee, Y. S. Kang, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1753–1757.
- 35) N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1905–1909.
- 36) N. Mohmeyer, B. Müller, N. Behrendt, J. Hillenbrand, M. Klaißer, X. Zhang, P. Smith, V. Altmstadt, G. M. Sessler, H.-W. Schmidt, *Polymer* 2004, 45, 6655–6663.
- 37) a) M. G. Debije, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. Fontana, N. Stutzmann, M. Kristiansen, W. R. Caseri, P. Smith, S. Hoffmann, T. I. Solling, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 323–328; b) M. Fontana, H. Chanzy, N. Stutzmann, W. R. Caseri, P. Smith, *Thin Solid Films* 2004, 449, 34–39.
- 38) „Organic Electronics“: *Chem. Mater.* 2004, 16 4381–4846.
- 39) K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, P. Stroehriegl, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4736–4742.
- 40) M. Sonntag, P. Stroehriegl, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4736–4742.
- 41) J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 2681–2688.
- 42) G. H. Gelinck, H. E. H. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B.-H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens, D. M. de Leeuw, *Nature Materials* 2004, 3, 106–110.
- 43) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4543–4555.
- 44) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4436–4451.
- 45) E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nature Materials* 2003, 2, 678–682.
- 46) G. Sonmez, H. B. Sonmez, C. K. F. Shen, F. Wudl, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1905–1908.
- 47) H. C. Ko, M. Kang, B. Moon, H. Lee, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1712–1716.



Hans-Werner Schmidt

(Jahrgang 1956) promovierte 1985 bei Helmut Ringsdorf. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei DuPont in Wilmington ging er an die Universität Marburg und habilitierte sich 1989. Von 1989 bis 1994 war er Assistent und Associate Professor am Materials Department der University of California in Santa Barbara. Seit 1994 ist er Professor für Makromolekulare Chemie an der Universität Bayreuth, z. Zt. Direktor des Instituts für Makromolekülforschung, Sprecher des SFB 481 und des Elitestudienprogramms „Macromolecular Science“.



Nils Mohmeyer

(Jahrgang 1976) studierte Chemie an der Universität Bayreuth von November 1998 bis Februar 2003. Er erhielt den Emil-Warburg Preis der Universität Bayreuth als schnellster Chemiestudent 2002. Neben seiner Dissertation, die er am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I über Polymeradditive zur Verbesserung der Elektreteneigenschaften anfertigt, engagiert er sich für das Elitestudienprogramm „Macromolecular Science“.



Thorsten Dreier

(Jahrgang 1972) studierte an der Universität Münster und promovierte 2001 bei Gerhard Erker über Metallocenkatalysatoren zur Herstellung von Polypropylen. Zunächst arbeitete er im Bereich MaterialScience der Polyurethan-Forschung der Bayer AG. Derzeit ist er Referatsleiter im Corporate Center im Bereich Konzernentwicklung und zuständig für Innovation MaterialScience sowie Referent des Chief Technical Officer der Bayer AG.



Nicolas Stoeckel

(Jahrgang 1974) studierte Chemie an der TU München und promovierte 2002 bei Oskar Nuyken über Polymersynthesen zur Modifizierung von Polyoxymethylen. Während eines Postdoc-Aufenthaltes bei Mitsuo Sawamoto an der Kyoto University beschäftigte er sich mit radikalischer Polymerisation. Seit 2004 arbeitet er bei der Bayer MaterialScience AG im Bereich Innovation Coatings, Adhesives, Sealants und beschäftigt sich dort mit Lacksystemen.