

Makromolekulare Chemie 2005

Der Trend geht zu maßgeschneiderten Polymerarchitekturen und -morphologien sowie selbstorganisierten supramolekularen Strukturen. Dabei ist die Polymerchemie stark interdisziplinär: Von der Renaissance klassisch „organischer“ Synthesekonzepte spannt sich der Bogen bis zu Nanoteilchen für biomedizinische Anwendungen – Grundlagenforschung und Anwendung treffen sich in der makromolekularen Chemie.

Polymersynthese

◆ Der Nobelpreis für Chemie ging im Jahr 2005 an Yves Chauvin, Richard R. Schrock und Robert H. Grubbs für die Entwicklung der Metathesereaktion in der organischen Chemie. Die Olefinmetathese spielt aber auch in der makromolekularen Chemie mit „Klassikern“ wie der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) sowie der acyclischen Dienmetathese (ADMET) eine wichtige Rolle, nicht zuletzt wegen der von Grubbs entwickelten Katalysatoren, die lebende Polymerisationen bei gleichzeitiger hoher Toleranz funktioneller Gruppen ermöglichen.

So gelang Grubbs et al. die ROMP von substituierten Fünf- und Siebenringen mit sehr geringer Ringspannung.¹⁾ Die Gruppe um Wagener zeigte, dass bei der ADMET-Polymerisation von substituiertem Divinylbenzol zu kettensteifem Poly-(phenylenvinyl)en sowie bei einer Reihe von Ringschlussmetathesereaktionen selbst im lösungsmittelfreien Feststoff ein weiterer Umsatz stattfand.²⁾

Olefinmetathese der anderen Art bei Liang und Fréchet.³⁾ Sie synthetisierten Benzyletherdendrimere der fünften Generation mit 22 Allylgruppen im Inneren (Abbildung 1). Diese konnten mit Olefinmetathese entweder zur intermolekularen Vernetzung oder als kovalente Anknüpfungspunkte für olefinsubstituierte Gäste dienen.

Das Spektrum an katalytischen Polymerisationen erweitert sich ständig, und auch das mechanistische Verständnis für diese Umsetzungen wächst. So sind aus Epoxiden und Kohlendioxid aliphatische Polycarbonate zugänglich, wenn Chrom(III)- oder Aluminium(III)-Salen-Komplexe eingesetzt werden.⁴⁾

1,3-Cyclohexadien lässt sich mit Nickel-Diimin-Komplexen sowie Titan-Halbsandwichkomplexen nach Methylalumoxan-Aktivierung statistisch in Polyethylen (PE) einbauen; dabei entstehen PE-Strukturen mit 1,4-verknüpften Cyclohexenringen. Die Materialien sind aus Lösung und Schmelze gut zu verarbeiten.⁵⁾

Ein Leitmotiv aktueller polymerchemischer Forschung ist, das Po-

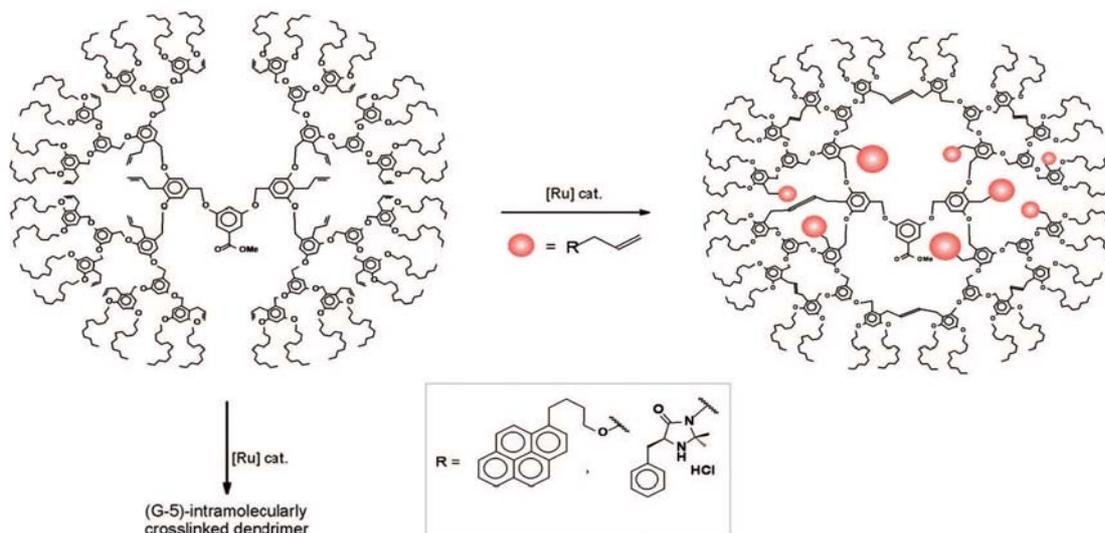


Abb. 1.
Vernetzung von Benzyletherdendrimern über Metathese. (Genehmigter Nachdruck aus Lit.3), Copyright American Chemical Society)

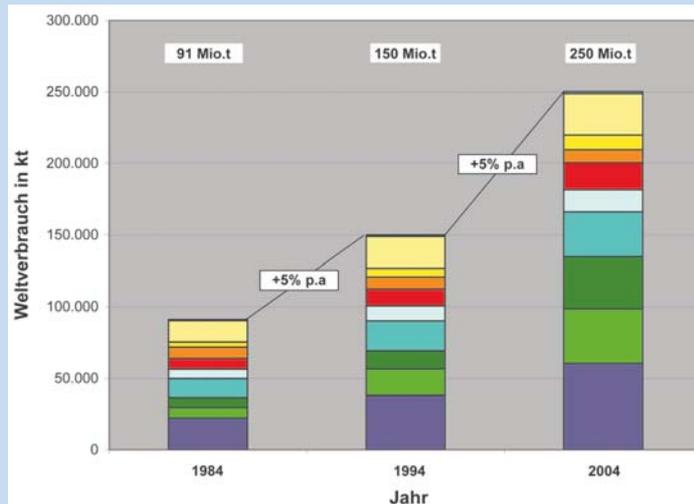
tential klassischer Konzepte der makromolekularen Chemie in Kombination mit Strategien der organischen Synthesechemie zur Kontrolle der Struktur und Funktionalität von Makromolekülen zu erschließen.

Dies ist entscheidend für die Bewältigung vieler materialwissenschaftlicher Aufgaben.⁶⁾ So zeigen Schmidt, Smith et al. den unerwarteten Nutzen der supramolekularen Chemie für die Polymerverarbeitung: Durch

Screening einer Bibliothek von thermisch stabilen Trisamiden der Trimessinsäure etablierten sie eine Klasse von wertvollen und einfach zugänglichen Nukleierungsmitteln für isotaktisches Polypropylen (Abbil-

◆ Wirtschaftliche Entwicklung der Polymere

Trotz des Auf und Ab der letzten Jahre zeigt der Trend, über die vergangenen 20 Jahre betrachtet, nach wie vor eine jährliche Zunahme des Weltverbrauchs an synthetischen Kunststoffen von rund 5%. 2004 lag der Verbrauch bei insgesamt 250 Mio. t. Damit dürften bis zum Ende dieses Jahrzehnts die 300 Mio. t Jahresverbrauch überschritten werden. Mit einem Anteil von 8% an der Weltproduktion oder knapp einem Drittel in Europa gehört Deutschland zu den bedeutendsten Kunststoffherzeugern weltweit. Aufgrund von Restrukturierungen hat die hiesige Industrie gute Voraussetzungen, um auch zukünftig am Wachstum des Weltmarktes teilhaben zu können. Einen großen Teil der steigenden Nachfrage werden die Standardkunststoffe abdecken, deren Anteil bereits heute über 70% beträgt. Aus den Trends der letzten Jahre und den Prognosen der Experten lässt sich aber ableiten, dass einige Kunststoffarten wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethane und einige technische Kunststoffe durchaus das Potential zu überdurchschnittlichem Wachstum haben. An den technischen Kunststoffen haben die Styrolcopolymeren mit Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisaten (ABS) als verbreitetstem Produkt einen Anteil von zirka 35%. Während mit Standard-ABS schon seit einigen Jahren nur noch durchschnittliche Zuwächse zu erzielen sind, steigt der Anteil einiger Spezialitäten nach wie vor mit mehr als 8% jährlich. Dazu zählen temperaturbeständige Typen für den Automobilbau. Durch hohe Chemikalienbeständigkeit, Sterili-



Weltverbrauch an synthetischen Polymeren (einschließlich Fasern) 1984 – 2004 (Produktgruppen von unten nach oben: PE, PP, PET, PVC, PS und EPS, technische Kunststoffe inkl. Blends, synthetische Elastomere, PUR, Duroplaste/Lacke/Leime/Harze, sonstige (HT-Polymere, SAP etc.)

sierbarkeit und gutes Zähigkeits-Steiigkeits-Verhältnis haben ABS-Copolymerisate mit Methylmethacrylat auch medizintechnische Anwendungen erschlossen. Dem Volumen nach an zweiter Stelle nach den technischen Kunststoffen liegt Polycarbonat (PC) mit einem Anteil von etwa 12%. Mit jährlich 8 bis 9% ist die Nachfrage nach PC in den vergangenen Jahren dynamischer gestiegen als der Durchschnitt der technischen Kunststoffe mit 6%. Einen wesentlichen Anteil daran hat der chinesische Markt, der 2004 bereits über 20% des weltweit hergestellten PC aufnahm und für den jährliche Zuwachsraten von 18% bis 2008 vorhergesagt werden. Die größte Anwendung von PC mit einem Anteil von 32% im Jahr 2004 sind optische Datenspeicher (ODS). Mit rund 800 000 t PC im Jahr 2004 hat sich der Markt für ODS seit 2000 glatt verdoppelt. Gleichzeitig war in diesem Bereich eine Diversifizierung zu beobachten: Während die CD im Jahr 2000 noch 80% des ODS-Marktes aus-

machte, hat ihr Anteil mittlerweile auf ein Drittel abgenommen, und Formate wie DVDs und beschreibbare und wiederbeschreibbare CDs und DVDs dominieren nun. Aber auch andere Bereiche sorgen für steigende Nachfrage nach PC. Beispielsweise bestehen heute die Scheinwerferstreuscheiben von etwa 95% aller Autos aus PC – hier hat dieser Kunststoff innerhalb von zehn Jahren das bis dahin übliche Glas nahezu vollständig ersetzt. So stehen die technischen Kunststoffe ABS und PC hier stellvertretend für viele andere Polymere, die sich mit angepassten Rezepturen und maßgeschneiderten Eigenschaften immer neue Anwendungen erschließen und damit zum stetigen Wachstum der Nachfrage nach Kunststoffen beitragen.

Der Autor dankt Frank Schnieders, Bayer Material Science, für Bereitstellung und Diskussion der Marktzahlen.

Nicolas Stoeckel
Bayer MaterialScience
Leverkusen

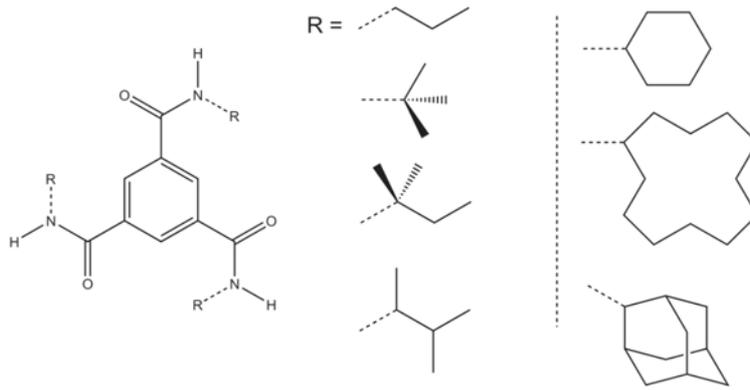


Abb. 2.
Trisamid-Strukturen
für die supramolekulare
Nukleierung
von Polypropylen.

dung 2), die zur α -Modifikation führen und so die Herstellung hochtransparenter Formteile ermöglichen. Dies ist ein signifikanter Fortschritt gegenüber dem Einsatz der bekannten Sorbitolderivate.⁷⁾

Die Polymermodifizierung von Kohlenstoffnanoröhren führt zu hoch anisotropen Hybridstrukturen.⁸⁾ Sowohl Polystyrol (PS) als auch amphiphile Polymerstrukturen

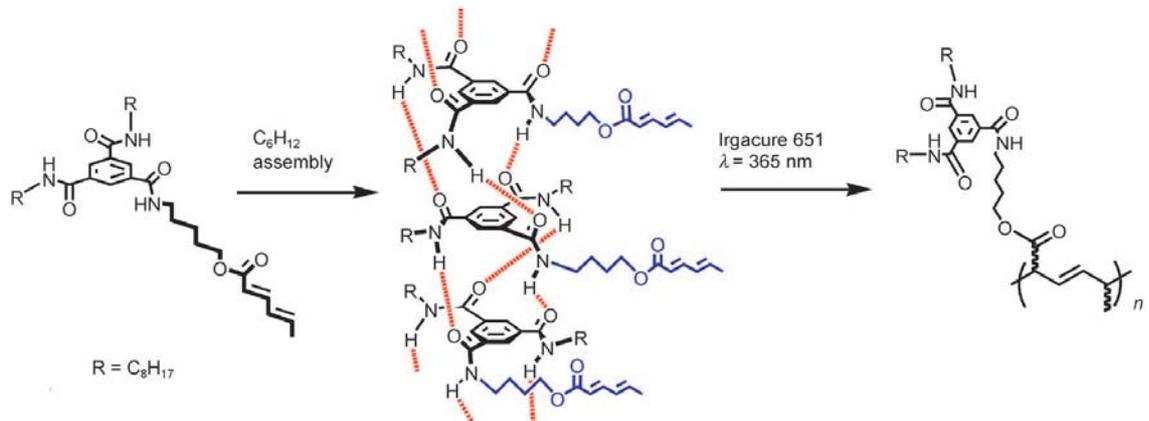
zum Werkzeugkasten der Polymerchemiker. Mit einem acetylen-substituierten Initiator konnte so über die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) ein α -Alkin- ω -Bromid-terminiertes PS dargestellt werden. Das endständige Bromid wurde in ein Azid umgewandelt, wodurch ein AB-Makromonomer für die sich anschließende Click-Polykondensation entstand.¹⁰⁾

Die Gruppe um Wooley nutzte die Vorteile der Click-Reaktion, insbesondere die hohen Umsätze, zum divergenten Aufbau von Dendrimeren bis zur dritten Generation.¹¹⁾

Von einem ähnlichen Zugang zu α - oder ω -Azid- sowie Alkin-terminierten Polymeren über ATRP machen auch Opsteen und van Hest Gebrauch. Sie erhielten so eine Reihe unterschiedlicher monofunktionaler Polymere, die sie per Click-Chemie zu Diblockcopolymeren zusammenschloßen.¹²⁾ Um hohe Umsätze zu erreichen, wurde die Alkin-komponente überstöchiometrisch eingesetzt und der Überschuss nach Ende der Reaktion an einer azidfunktionalisierten Festphase immobilisiert.

Die Click-Chemie ist nicht nur den knäuelartigen Polymeren vorbehalten: Reek et al. stellten aus aromatischen Diaziden und Dialkinen konjugierte, kettensteife Polymere her.¹³⁾

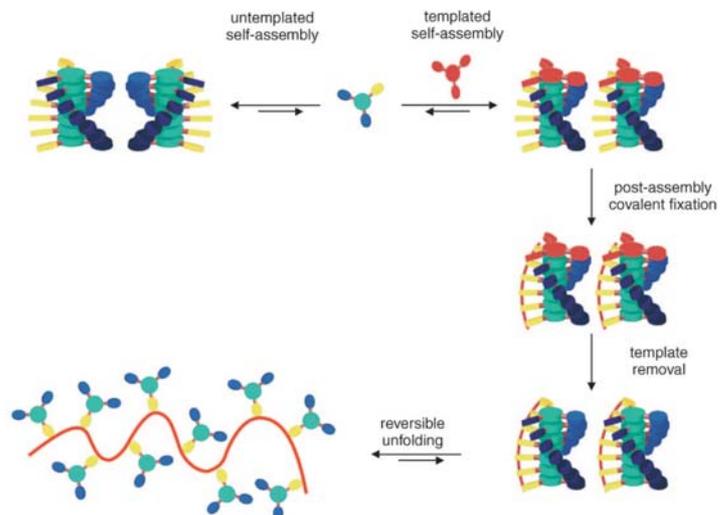
Abb. 3.
Fixierung supramolekularer
Helices
durch Vernetzung.
(Genehmigter
Nachdruck aus
Lit.17), Copyright
Wiley-VCH, Weinheim)



lassen sich anbinden und machen so die Nanoröhren mit einer organischen Polymermatrix kompatibel. Ungewöhnlich ist der Weg zu hochverzweigten, synthetischen Kohlenhydratstrukturen, den Müller et al. eingeschlagen haben. Sie nutzen dazu die selbstkondensierende Vinylcopolymerisation von verzweigten Acrylat-Inimeren mit saccharid-substituierten Acrylateinheiten.⁹⁾

Ein „Klick“ verbindet Polymere

◆ Die „Click-Chemie“, insbesondere die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Alkine, gehört seit letztem Jahr auch



RAFT

◆ Die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer(RAFT)-Polymerisation ist der jüngste Spross unter den kontrolliert radikalischen Polymerisationen. RAFT stößt derzeit auf großes Interesse, weil die leicht zugänglichen Thiocarbonylthio-RAFT-Reagentien (ZC(=S)SR) durch Variation der Gruppe Z in ihrer Reaktivität an die jeweiligen Polymerisationsbedingungen angepasst werden können.¹⁴⁾

Mit zum Teil wasserlöslichen RAFT-Reagentien gelang es der Gruppe von Laschewsky, eine Vielzahl von polaren Monomeren zu amphiphilen, auf externe Stimuli reagierenden Blockcopolymeren umzusetzen (siehe auch Abschnitt „Polymere antworten“).¹⁵⁾

Hillmyer et al. kombinierten ROMP und RAFT zur Darstellung von ABA-Triblockcopolymeren.¹⁶⁾ Ein symmetrisches, mit RAFT-Reagentien substituiertes Olefin diente als Kettenüberträger in der ROMP von 1,5-Cyclooctadien. Auf das so dargestellte telechele Makro-RAFT-Reagens konnte weiteres Monomer kontrolliert radikalisch zu ABA-Triblocken aufpolymerisiert werden.

Chirale Polymere aus achiralen Monomeren

◆ Synthetische Polymere, die trotz Abwesenheit von Stereozentren helicale Strukturen bilden, sind z. B. bei den Polyisocyanaten oder Polyisocyaniden gut bekannt. Kleinste Mengen eines chiralen Monomers können dort den Drehsinn einer Helix aus hauptsächlich achiralen Monomeren vorgeben. Auch supramolekulare Aggregate können einen einheitlich helicalen Drehsinn aufweisen, wenn nur geringe Mengen chiraler Bausteine in das Aggregat eingebaut werden.

Den Gruppen von Sijbesma und Meijer gelang es, die Bausteine eines helicalen Aggregats kovalent zu fixieren.¹⁷⁾ Sie synthetisierten dazu ein Benzoltricarbonsäureamid, an das ein polymerisierbarer Sorbinsäureester gebunden war. In Gegenwart

geringer Mengen eines chiral substituierten Benzoltricarbonsäureamids bilden sich Helices mit einheitlichem Drehsinn (Abbildung 3). Die Sorbinsäureester wurden anschließend photochemisch polymerisiert. Das so entstandene Seitenkettenpolymer liegt in polaren Lösungsmitteln ungeordnet vor und weist eine uneinheitliche Mikrostruktur auf. Trotz des stereochemisch irregulären Polymerrückgrats regeneriert sich die ursprüngliche Helix in unpolaren Lösungsmitteln.

Nanoskalige Polymerstrukturen**Polymere in Form gebracht**

◆ Polymere sind nicht immer einfach nur lange Ketten oder kugelförmige Partikel: Unterschiedliche Architekturen sind von besonderem Interesse für rheologische Anwendungen, zum Einschluss von Gastmolekülen, zum Aufbau komplexer Nanostrukturen nach dem Vorbild der Natur oder als Modellsysteme zur Beantwortung physikalisch-chemischer Fragen.

Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Sterne mit sechs Armen hoher Molmasse wurden kürzlich durch ATRP vom Kern aus synthetisiert und ihre Topologie kraftmikroskopisch (AFM) direkt abgebildet (Abbildung 4).¹⁸⁾ Von anhaltendem Interesse sind zylindrische Bürsten aus einer Hauptkette mit dicht gepackten Seitenketten. Schmidt et al. konnten durch Pfropfen an ein Polymerrückgrat über ringöffnende Polymerisation von Aminosäure-N-carboxylanhydrid solche Bürsten mit Peptidseitenketten herstellen.¹⁹⁾

Ein ganz anderes Verfahren zur Herstellung definierter Polymerstrukturen ist die Synthese in einem anorganischen Templat. So haben Müllen et al. Nanokanäle einer Aluminiumoxidmembran zur Synthese hyperverzweigter Polyphenylene genutzt.²⁰⁾ Wurmartige Mizellen wurden durch die Polymerisation von Tensiden strukturell fixiert.²¹⁾ Durch

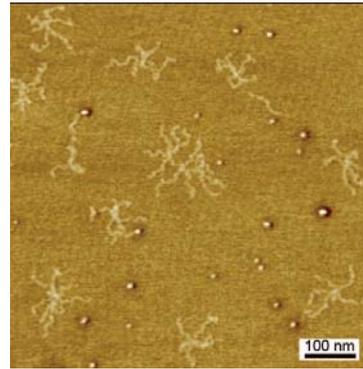


Abb. 4. Visualisierung von PMMA-Sternen auf Glimmer (AFM-Phasebild). (Genehmigter Nachdruck aus Lit.18), Copyright American Chemical Society)

Polymerisation von Makromonomeren gelangten Maskos et al. zu nanometergroßen amphiphilen Polymerpartikeln, die als unimolekulare Nanocontainer dienen.²²⁾

Ein neuer Ansatz zur Herstellung von hohlen Partikeln, die für Anwendungen im Bereich der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen von Bedeutung sein könnten, beruht auf der Quellung kompakter Polymerkugeln und schnellem Einfrieren des Lösungsmittels. In dem durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Partikels hervorgerufenen intrapartikulären Temperaturgradienten verfestigt sich das Lösungsmittel zunächst an der Partikeloberfläche, und durch den Dichteunterschied diffundiert mehr Lösungsmittel dorthin, so dass in der Mitte des Teilchens später ein

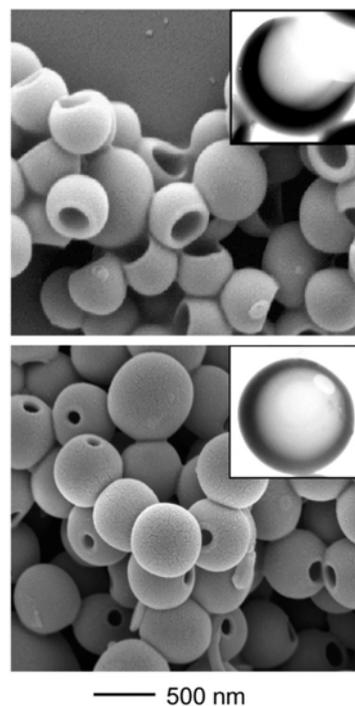
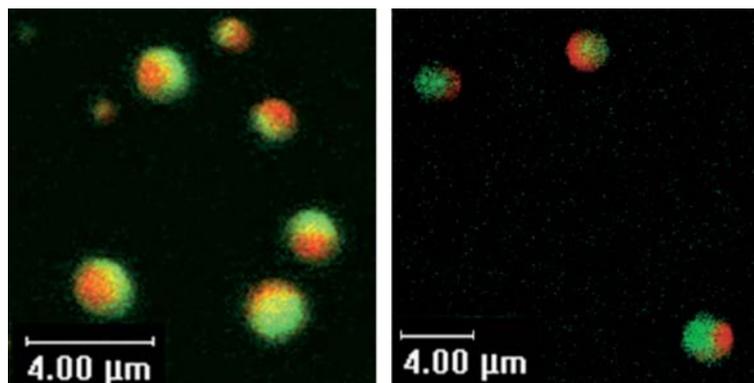


Abb. 5. Hohle Polystyrolkugeln mit unterschiedlichen Öffnungen, große Bilder: Rasterelektronenmikroskopie, kleine Bilder: Transmissionselektronenmikroskopie. (Genehmigter Nachdruck aus Lit.23), Copyright nature publishing group)

Abb. 6.
Zweiphasige Januspartikel mit markierten Biomolekülen: Dextran grün, Rhodamin rot, a) Poly(ethylenoxid), b) Poly(acrylsäure) (konfokale Fluoreszenzmikroskopie).

(Genehmigter Nachdruck aus Lit.24), Copyright nature publishing group)



Hohlraum verbleibt.²³⁾ Beim langsamen Erwärmen der Teilchen bildet sich durch den Verdampfungsfluss eine Öffnung in der Oberfläche der hohlen Teilchen: „Schüsselförmige“ Partikel von wenigen 100 nm Durchmesser entstehen (Abbildung 5), die nach Einschluss unterschiedlicher Spezies durch Temperaturbehandlung geschlossen werden können.

Mikrofluidik ermöglicht über die Verfestigung von Tropfen in Mikrokanälen durch Photopolymerisation die Herstellung monodisperser Partikel unterschiedlicher Größe (20 bis 1000 nm), Form und Zusammensetzung; simultanes Spritzen durch ein elektrisches Feld auf ein Substrat („electrohydrodynamic jetting“) erwies sich als einfache Methode zur Herstellung von zweiphasigen Januspartikeln (Abbildung 6).²⁴⁾

Polymere in die Enge getrieben

◆ Außergewöhnliche Polymermorphologien entstehen, wenn den Polymeren nur begrenzter Raum zur Verfügung steht. Während das Konzept der „Eingrenzung“ für die Herstellung strukturierter Oberflächen

und dünner Filme gut etabliert ist, gewann im letzten Jahr die Einschränkung in drei Dimensionen zunehmend an Bedeutung.

Flüssigkristalline Polymere, in klassischen Miniemulsionsverfahren hergestellt, liefern ellipsoide Nanopartikel, wahrscheinlich weil die Hauptkette in der nematischen Phase „Haarnadel“-Konformationen einnimmt, welche die thermische Bewegung der Kette und damit die Vernetzung beeinträchtigen.²⁵⁾ Ungeöhnlich: Die ellipsoidalen Teilchen können durch Temperaturänderung reversibel in die Kugelform gebracht werden.

Ein ähnliches Konzept führt für Polymere mit flüssigkristallinen Seitenketten zu sphärischen, intern strukturierten smektischen Kolloiden, deren Schichtstruktur in geraden oder zwiebelförmigen Schichten auftreten kann (Abbildung 7).²⁶⁾

Entsprechende Strukturen zeigen Blockcopolymere in sphärischen Nanopartikeln, während sonst zylinderförmige Blockcopolymere in stäbchenförmiger Geometrie eingeschränkt eine helicale Morphologie annehmen.²⁷⁾ Eine dreidimensionale,

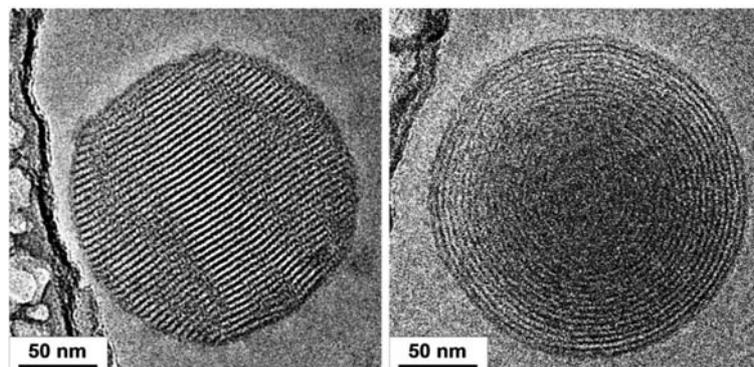


Abb. 7.
REM-Aufnahme flüssigkristalliner Kolloide mit smektischer Struktur.

phasenseparierte Struktur in 100 nm großen Teilchen tritt auch bei amphiphilen Conetwerken aus zwei nicht mischbaren Polymeren auf.²⁸⁾

„In die Enge getrieben“ werden Polymere auch in elektrogenesponnenen Fasern, so dass sich kammförmige Polymere im Inneren eine Domänenstruktur bilden, während das „Spinnen“ von proteinhaltigen Polyvinylalkohol-Fasern und anschließendes Beschichten mit Poly(p-xylen) zur kontrollierten Freisetzung von Enzymen mit erhaltener Aktivität dienen kann.²⁹⁾

Polymere organisieren sich

◆ Von großem Interesse ist weiterhin die Untersuchung der Selbstorganisation von Polymeren in Nanoassemblies und strukturierten Materialien, insbesondere um Wechselwirkung und Strukturbildung zu verstehen und um funktionelle Strukturen herzustellen.

Antonietti und Cölfen haben doppelt hydrophile Blockcopolymere (bestehend aus einem ionischen und einem nichtionischen hydrophilen Block) erstmals zur Beeinflussung der Kristallisation organischer Stoffe eingesetzt und so Superstrukturen von Alaninkristallen, „Mesokristalle“, erhalten.³⁰⁾ Schlüter et al. haben gezeigt, dass dendronisierte kationische Polymere als Doppelhelices vorliegen und diese Strukturen mit Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet.³¹⁾ Cyclische 8-Aminosäurepeptide, die sich zu Röhren stapeln, führten durch oberflächeninitiierte ATRP von N-Isopropylamid zu Peptid-Polymer-Hybrid-Nanoröhren, und mit Polyethylenoxid konjugierte Oligopeptide mit β -Faltblatt-Motiven dienten als Bausteine für supramolekulare mikrometerlange Polyethylenoxid-Fasern.³²⁾

Elektrostatistische Wechselwirkung ist die treibende Kraft, die sowohl den Einsatz von DNA als Templat zur Organisation entgegengesetzt geladener, konjugierter Polyelektrolyte in bündelartige Ketten erlaubt als auch die Bindung von Enzymen an Polyelektrolytbürsten unter Erhaltung ihrer Aktivität.³³⁾ →

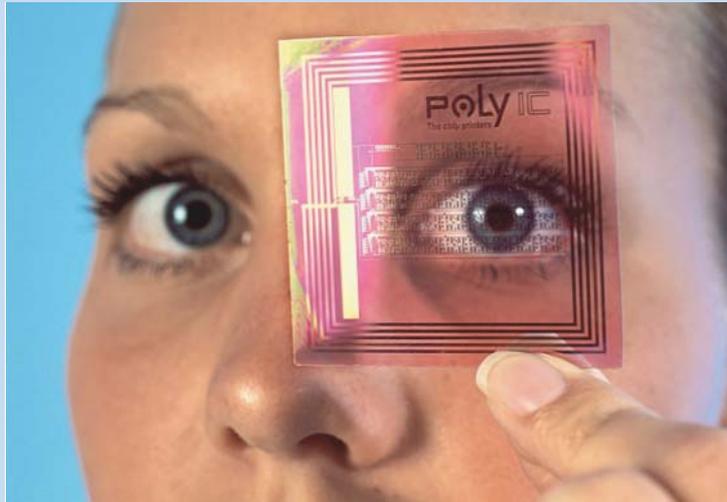
◆ Industrielle makromolekulare Chemie 2005: Highlight Polymerelektronik

Die Anpassung an den jeweiligen Einsatzbereich fordert von elektronischen Bauteilen zunehmende Flexibilität, und der Einsatz großer Stückzahlen fordert immer günstigere Preise.

Herkömmliche, metallbasierte Bauteile sind in ihrer Leistungsfähigkeit zwar unübertroffen, jedoch sind sowohl ihr Preis als auch ihre Flexibilität begrenzt. Viele Polymere sind dagegen für ihre mechanische Flexibilität bekannt. Zudem wird vorhergesagt, dass durch Massenproduktion von Polymerbauteilen ein hohes Einsparungspotential für Elektronikanwendungen entsteht. Dies wird elektronische Funktionen für immer mehr Einsatzgebiete erschwinglich machen, beispielsweise auch in Einwegprodukten wie Verpackungen.

In den letzten Jahren wurden die zum Aufbau elektronischer Schaltungen notwendigen elektrisch leitenden oder halbleitenden Polymere auch in größerem Maßstab verfügbar. Mit dem Polythiophen Baytron P ist H. C. Starck der wichtigste Hersteller im Markt, der mit maßgeschneiderten Typen auf die steigenden Anforderungen der immer komplexeren Anwendungen reagiert.

Das britische Marktforschungsinstitut IdTechEx geht von einem Volumen von 30 Mrd. Euro im Jahr 2015 für organische Elektronik aus. Als wichtigste Produkte dieses Marktes gelten RFID (Radio Frequency Identification)-Tags und Displays. 2005 war reich an Veröffentlichungen zu diesem Thema. So stellte kürzlich PolyIC, ein Joint Venture von Siemens mit Kurz, den ersten voll funktionsfähigen polymeren RFID-Tag für die Standardfrequenz 13,56 MHz vor. Zur Herstellung wurde auf einer PET-Folie aus einem organischen Halbleiter und einem Isolator mit einem massentauglichen Verfahren ein Transistor gedruckt. PolyIC möchte



RFID-Tag auf einer PET-Folie.

(Foto: PolyIC)

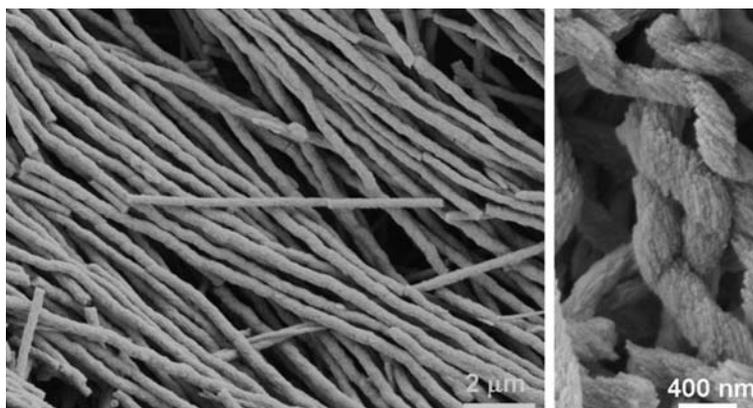
dieses Produkt bereits in diesem Jahr in Serie produzieren. Einen Ringoszillator mit 14 Transistoren und einer Taktfrequenz von 1 Hz stellte die TU Chemnitz vor. Dieses Produkt einer Zusammenarbeit mit BASF, den Lucent Technologies Bell Labs und printed systems wurde ebenfalls durch Massendruckverfahren hergestellt. So sind auch komplexere Schaltungen durch schichtweises Übereinanderdrucken der leitenden, halbleitenden und isolierenden Polymere realisierbar. Für Displayanwendungen wird Organic Light Emitting Devices (OLED) großes Potential zugeschrieben. Bisher finden sie sich zwar nur in kleinformatigen Anwendungen wie den Displays von Samsung-Mobiltelefonen oder der Ladezustandsanzeige eines Rasierapparates von Philips. OLEDs sind im Gegensatz zu den verbreiteten TFT-Displays selbstleuchtend und verbrauchen so weniger Energie. Zudem sind sie einfacher aufgebaut. Dadurch besteht die Aussicht, dass sie sich auch in großflächigeren Displayanwendungen durchsetzen. In den vergangenen zwölf Monaten hat sich Merck, einer der führenden Hersteller organischer Materialien für Flüssigkristalldisplays, durch Kauf von Covion und der OLED-Aktivitäten von

Schott eine breite technologische Basis auf dem Gebiet gesichert. Flexible elektronische Bauteile benötigen auch flexible Energiequellen. Der israelische Hersteller Power Paper hat eine Technik entwickelt, mit der sich durch Aufdrucken von Zink- und Manganoxidschichten auf einen Polymerfilm eine dünne, flexible 1,5-Volt-Batterie herstellen lässt. Mit der Zahl elektronischer Bauteile nimmt auch die Menge an elektronischen Daten und der Bedarf an großvolumigen Datenspeichern zu. In einem gemeinsamen Entwicklungsprojekt arbeiten Bayer MaterialScience und InPhase Technologies aus den USA an einem polymeren, holografischen Datenspeicher. Dieser soll auf einer Scheibe von der Größe einer CD bis zu 1,6 Terabyte Daten speichern. InPhase Technologies plant für Ende 2006 die Markteinführung eines ersten Produktes mit 300 Gigabyte Kapazität für professionelle Anwender. Diese Beispiele zeigen, dass sich Polymeren in den nächsten Jahren als funktionale Bestandteile in der Elektronik völlig neue Anwendungen erschließen werden.

Der Autor dankt Daniel Rudhardt, Bayer MaterialScience, für seine Unterstützung beim Erstellen dieses Berichtes.

Nicolas Stoeckel
Bayer MaterialScience, Leverkusen

Abb. 8.
Helixförmige Nano-
drähte aus Barium-
carbonat und dop-
pelt hydrophilem
Polymer (REM).
(Genehmigter
Nachdruck aus
Lit.35), Copyright
nature publishing
group)



ABC-Triblockcopolymer sind weiterhin beliebte Bausteine, wobei das Herauslösen eines abbaubaren Blocks aus selbstorganisierten Strukturen poröse Materialien mit hydrophiler Oberfläche liefern kann.³⁴⁾

Die polymerkontrollierte Mineralisation anorganischer Komponenten ist nach wie vor ein Gebiet, das einen eigenen Trendbericht verdient hätte. Exemplarisch seien nur die mit einem racemischen Blockcopolymer erhaltenen Bariumcarbonat-Helices genannt. Ihre Bildung lässt sich durch selektive Adsorption der doppelt hydrophilen Polymere an bestimmten Kristallflächen erklären (Abbildung 8).³⁵⁾

Polymere antworten

◆ Supramolekulare Strukturen können auf äußere Einflüsse „antworten“ und damit zu Sensoren oder schaltbaren Materialien führen. So kann z. B. basierend auf einer Wolff-Umlagerung der Kopfgruppe eines Tensids und der damit verbundenen Änderung der Hydrophilie durch IR-Licht Mizellbildung induziert werden. Die Autoren betonen die Möglichkeit zur Anwendung des Phänomens in der Wirkstoffapplikation, da IR-Strahlung weniger Risiken birgt als beispielsweise UV-Strahlung.³⁶⁾

Schärtl et al. haben Mikrokapseln aufgebaut, deren Schale durch reversible Photoaddition geöffnet werden kann. Die Herstellung über Wasser/Öl/Wasser-Emulsionen als Template erlaubt dabei im Vergleich zu den bekannteren Multilayer-Polyelektrolytkapseln den direkten Einschluss wasserlöslicher Substrate in hoher Konzentration.³⁷⁾

Ein photoresponsives Hydrogel-System beruht auf der Konkurrenz eines schaltbaren Azofarbstoffs mit den hydrophoben Seitenketten eines Polymers um die „Gastrolle“ in zusätzlich vorhandenem Cyclodextrin. Wenn der Azofarbstoff in die *trans*-Konfiguration geschaltet wird und das Cyclodextrin besetzt, steht dies nicht mehr zur Hydrophilisierung der hydrophoben Polymerseitenketten zur Verfügung; hydrophobe Assoziation führt dann zur makroskopischen Gelbildung.³⁸⁾ Cyclodextrinkomplexe eröffnen auch Möglichkeiten für thermosensitive Systeme:

Hydrophile Polymere mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur komplexieren bei kleiner Temperatur reversibel mit Cyclodextrin, während das Polymer bei höherer Temperatur ausfällt.³⁹⁾

Eine ganz andere Art „antwortender Polymere“ sind Gelsysteme, die ihre makroskopische Struktur ändern, beispielsweise durch die Induktion flüssigkristallinen Verhaltens bei Paarbildung durch Wasserstoffbrückenbindungen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit und Krümmung durch einen „Bimetall“-Effekt“ (Abbildung 9).⁴⁰⁾ In einem „Gel-im-Gel“-System von kohlenstoffhaltigen Poly(N-isopropylamid)-Kolloiden in Polyvinylalkohol kann über die Temperatur der Teilchenabstand kontrolliert und damit die Transparenz geschaltet werden.⁴¹⁾

Sensoren waren das Ziel bei der Herstellung von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Nanostäben über Mizelltemplate. Wie sich die Strukturen bilden, ist zwar noch unbekannt, doch haben sie eine hohe Leitfähigkeit, die sich in Anwesenheit schon geringer Mengen HCl oder NH₃ reversibel ändert. Die Entwicklung von Sensoren für Dinitro- und Trinitrotoluol auf der Basis von halbleitenden Polymeren spiegelt vielleicht das gestiegene Sicherheitsbedürfnis der Bevölkerung wider.⁴²⁾

Polymere kontrollieren Grenzen

◆ Das Lotusblatt ist nicht mehr „nur“ Quelle der Inspiration für die Erzeugung hydrophober Oberflächen: Ein Poly(dimethylsiloxan)-Abdruck der natürlichen Struktur diente als Stempel für weitere Oberflächen.⁴³⁾ Elektrochemisch wurden „superhydrophobe“, nadelähnlich strukturierte Poly(alkylpyrrol)filme erzeugt, die thermisch stabil sind und sich in organischen Lösungsmitteln nicht zersetzen.⁴⁴⁾ Die Filme könnten für nanotechnologische oder biotechnologische Anwendungen an Bedeutung gewinnen.

Die Strukturierung von Diblockcopolymeren an Grenzflächen und in dünnen Filmen ist ein klassisches

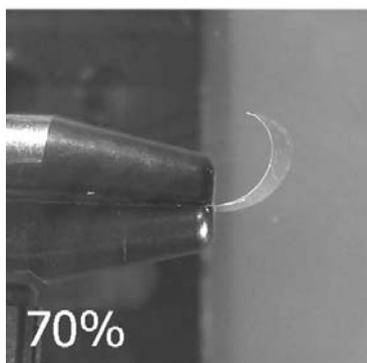
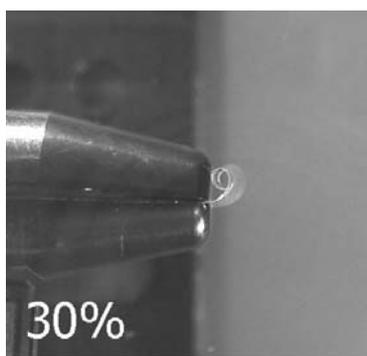


Abb. 9.
Hydrogelfilm als
Sensor für Feuchtigkeit
(relative Feuchtigkeit
30 und 70%).
(Genehmigter
Nachdruck aus
Lit.40), Copyright
American Chemical
Society)

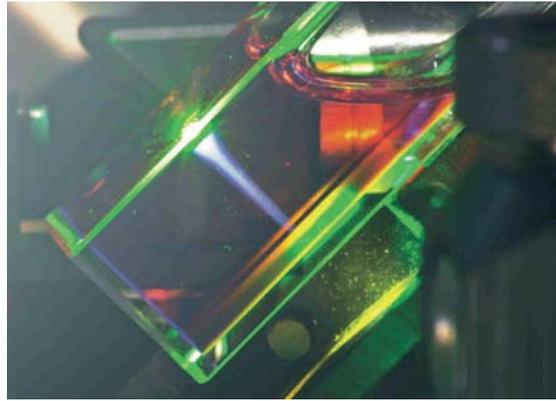
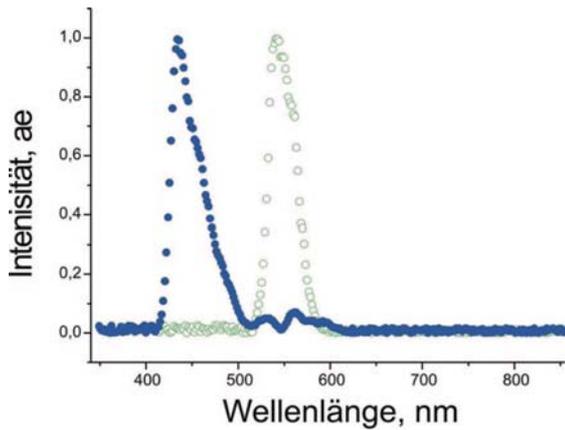


Abb. 10.
„Up Conversion“:
Anregungsspektrum (grüne Symbole), Fluoreszenz von 9,10-Diphenylanthracen mit 1% (2,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato)Platin(II) (blaue Symbole) und CCD-Bild des durch Up Conversion umgewandelten Lichtstrahls in der Küvette.

Forschungsgebiet. Aber auch die Untersuchung von ABC-Triblockcopolymeren gewinnt immer mehr an Bedeutung. Nützlich für entsprechende Studien ist die von Amis et al. entwickelte Methode zur Herstellung von Dichte- und Temperaturgradienten.⁴⁵⁾

Um Nanopartikel, insbesondere halbleitende CdS-Teilchen, an Oberflächen anzuordnen, empfehlen sich, über die klassische Verwendung von Copolymeren hinaus, phasenseparierte Polymerblends.

Dass die selektive Abscheidung von CdS-Teilchen auf phasenseparierten Polymerblends möglich ist, war bereits bekannt; nun wurden die Nanokristalle vor der Filmherstellung mit zwei nicht mischbaren Polymerkomponenten, PS und PMMA, vermischt. Die PS-modifizierten CdS-Teilchen sammeln sich dann nur in der PS-Phase, und die selektive Entfernung der PMMA-Komponente liefert eine strukturierte Oberfläche.⁴⁶⁾

Makromoleküleigenschaften

◆ Je komplexer supramolekulare Strukturen werden, desto schwieriger ist ihre Charakterisierung. Von Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die von Förster et al. entwickelten analytischen Ausdrücke für Streukurven geordneter mesoskopischer Materialien unterschiedlicher Struktur.⁴⁷⁾ Richtering und Pedersen haben sich mit Formfaktoren von Kern-Schale-Mikrogelen beschäftigt.⁴⁸⁾

Weitere Aktivitäten in der grundlegenden physikalischen Chemie der Polymere sind die Untersuchung eines Modellsystems für Kolloid-Polymermischungen, in dem ein „kleines“ Silsesquioxan die Knäueldimensionen von PS-Ketten erheblich beeinflusst, das Studium der Selbstdiffusion von PS-Ketten mit Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie sowie die Untersuchung des Quellver-

haltens von oberflächenverankerten PMMA-Bürsten bei Anwesenheit von Metallionen.⁴⁹⁾

Die Untersuchung der komplexen Dynamik von PMMA mit NMR- und dielektrischer Spektroskopie zeigte, dass „ausgedehnte Konformationen“, Einheiten von fünf bis zehn Monomeren, für die strukturelle Relaxation wichtig sind.⁵⁰⁾

Mit Wasser gequollene, vernetzte amphiphile Polymernetzwerke („lyotropic liquid single crystalline hydrogels“) sind formstabile, elastische und makroskopisch anisotrope Netzwerke, die für viele Anwendungen wie bifokale Kontaktlinsen oder künstliche Zellmembranen bereits seit mehreren Jahren getestet werden. Unverstanden waren aber bisher Netzwerktopologie und genaue Struktur. Finkelmann et al. haben mit amphiphilen Vernetzern ein lamellares Hydrogel hergestellt und mit einer Vielfalt von Methoden auf unterschiedlichen Längenskalen charakterisiert.⁵¹⁾ Die Autoren fin-



Holger Frey, Jahrgang 1965, studierte Chemie an der Universität Freiburg, promovierte an der Universität Twente (NL) 1993 und habilitierte sich 1998 an der Universität Freiburg. Nach einer Lehrstuhlvertretung ist er seit 2003 C4-Professor für Organische und Makromolekulare Chemie an der Universität Mainz. Seine Forschungsgebiete sind verzweigte Polymere, Verkapselung, Blockcopolymere, Synthese funktioneller Polymerarchitekturen.



Franziska Gröhn, Jahrgang 1970, studierte Chemie in Köln, promovierte 1998 am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung bei Markus Antonietti und ist nach einem Aufenthalt am NIST bei Eric J. Amis seit 2000 Projektleiterin am MPI für Polymerforschung und am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, wo sie sich mit supramolekularen Polyelektrolytstrukturen beschäftigt. 2004 erhielt sie den Habilitandenpreis der FG Makromolekulare Chemie der GDCh.



Andreas Kilbinger, Jahrgang 1971, studierte Chemie an der Universität Mainz sowie an der Freien Universität Berlin. 1999 promovierte er bei Jim Feast an der University of Durham (GB). Danach folgte ein zweijähriger Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Robert H. Grubbs am California Institute of Technology, USA. Seit Anfang 2003 forscht er als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Mainz über supramolekulare Blockcopolymere.

den Anisotropie in Diffusion und Quellungsverhalten.

Blaue Fluoreszenz bei Anregung mit grünem Licht tritt bei einem System aus einer blau emittierenden Polymermatrix mit eingelagerten Porphyrin-Makrocyclen auf.⁵²⁾ Bisher basierte die Umwandlung von Licht niedrigerer Energie in Licht höherer Energie („Up-conversion“ von Photonenergie) auf Multiphotonenprozessen, die nur bei Anregung mit kohärentem Licht und hohen Lichtintensitäten (Lasern) auftreten. Der Up-conversion-Mechanismus über bimolekulare Annihilation zweier Triplettzustände wie im erwähnten Polymersystem ermöglicht die Verwendung nicht kohärenten Lichts geringer Intensität. Die Methode birgt das Potential, den grünen Anteil des Sonnenlichts in blaues Licht umzuwandeln und somit für die Energiegewinnung in Solarzellen zu nutzen (Abbildung 10).

Holger Frey

Institut für Organische Chemie
Universität Mainz

hfrey@uni-mainz.de

Franziska Gröhn

Max-Planck-Institut für

Polymerforschung, Mainz, und
Institut für Physikalische Chemie

Universität Mainz

groehn@mpip-mainz.mpg.de

Andreas Kilbinger

Institut für Organische Chemie
Universität Mainz

akilbing@uni-mainz.de

- 1) A. Hejl, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, *Macromolecules* 2005, 38, 7214.
- 2) G. W. Oakley, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 15.
- 3) C. O. Liang, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* 2005, 38, 6276.
- 4) G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 6298.
- 5) D. E. Heiser, J. Okuda, S. Gambarotta, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 195.
- 6) C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* 2005, 309, 1200.
- 7) M. Blomenhofer, S. Ganzleben, D. Hanft, H.-W. Schmidt, M. Kristiansen, P. Smith, K. Stoll, D. Mäder, K. Hoffmann, *Macromolecules* 2005, 38, 3688.
- 8) a) Y. Liu, Z. Yao, A. Adronov, *Macromolecules* 2005, 38, 1172; b) Y. Z. Jin, C. Gao, H. W. Kroto, T. Maekawa, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1133.
- 9) S. Muthukrishnan, G. Jutz, X. André, H. Mori, A. H. E. Müller, *Macromolecules* 2005, 38, 9.
- 10) N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2005, 38, 3558.
- 11) M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, J. B. Matson, A. K. Nugent, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* 2005, 38, 5436.
- 12) J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Chem. Commun.* 2005, 57.
- 13) D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* 2005, 4333.
- 14) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379.
- 15) M. Mertoglu, S. Garnier, A. Laschewsky, K. Skrabania, J. Storsberg, *Polymer* 2005, 46, 7726.
- 16) M. K. Mahanthappa, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* 2005, 38, 7890.
- 17) A. J. Wilson, M. Masuda, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2315.
- 18) L. Xue, U. S. Agarwal, M. Zhang, B. B. P. Staal, A. H. E. Müller, C. M. E. Bailly, P. J. Lemstra, *Macromolecules* 2005, 38, 2093.
- 19) B. Zhang, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 157.
- 20) L. Zhi, J. Wu, J. Li, M. Stepputat, U. Kolb, K. Müllen, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1492.
- 21) S. Liu, Y. I. González, D. Danino, E. W. Kaler, *Macromolecules* 2005, 38, 2482.
- 22) M. Groß, M. Maskos, *Polymer* 2005, 26, 3329.
- 23) S. H. Im, U. Jeong, Y. Xia, *Nature Mater.* 2005, 4, 671.
- 24) a) S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* 2005, 44, 734; b) K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nature Mater.* 2005, 4, 759.
- 25) Z. Yang, W. T. S. Huck, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Nature Mater.* 2005, 4, 486.
- 26) M. Vennes, R. Zentel, M. Rössle, M. Stepputat, U. Kolb, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2123.
- 27) a) H. Yabu, T. Higuchi, M. Shimomura, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2062; b) A. C. Arsenault, D. A. Rider, N. Tétreault, J. I. L. Chen, N. Coombs, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9954; c) H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, T. P. Russell, *Macromolecules* 2005, 38, 1055.
- 28) G. Savin, N. Bruns, Y. Thomann, J. C. Tiller, *Macromolecules* 2005, 38, 7536.
- 29) a) T. Ruotsalainen, J. Turku, P. Heikkilä, J. Ruokolainen, A. Nykänen, T. Laitinen, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. t. Brinke, A. Harlin, O. Ikkala, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1048; b) J. Zeng, A. Aigner, F. Czubayko, T. Kissel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Biomacromolecules* 2005, 6, 1484.
- 30) S. Wohlrab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2904.
- 31) C. Böttcher, B. Schade, C. Ecker, J. P. Rabe, L. Shu, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2923.
- 32) a) J. Couet, J. D. Jeyaprakash, S. Samuel, A. Kopyshv, S. Santer, M. Biesalski, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3361; b) D. Eckardt, M. Groenewolt, E. Krause, H. G. Börner, *Chem. Commun.* 2005, 2814.
- 33) a) P. Björk, A. Herland, I. G. Scheblykin, O. Inganäs, *Nanolett.* 2005, 5, 1948; b) B. Haupt, T. Neumann, A. Wittemann, M. Ballauff, *Biomacromolecules* 2005, 6, 948.
- 34) J. Rzyayev, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* 2005, 38, 3.
- 35) S. H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nature Mater.* 2005, 4, 51.
- 36) A. P. Goodwin, J. L. Mynar, Y. Ma, G. R. Fleming, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9952.
- 37) a) X. Yuan, K. Fischer, W. Schärtl, *Langmuir* 2005, 21, 9374; b) E. Lorenceau, A. S. Utada, D. R. Link, G. Cristobal, M. Joanicot, D. A. Weitz, *Langmuir* 2005, 21, 9183.
- 38) I. Tomatsu, A. Hashidzume, A. Harada, *Macromolecules* 2005, 38, 5223.
- 39) S. Schmitz, H. Ritter, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5658.
- 40) K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *Nanolett.* 2005, 5, 1857.
- 41) H. Tsutsui, M. Mikami, R. Akashi, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1925.
- 42) a) J. Jang, M. Chang, H. Yoon, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1616; b) A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovic, *Nature* 2005, 434, 876.
- 43) M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, Y. Chen, *Langmuir* 2005, 21, 8978.
- 44) a) K. Y. Suh, S. Jon, *Langmuir* 2005, 21, 6836; b) H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3519.
- 45) S. Ludwigs, K. Schmidt, C. M. Stafford, E. J. Amis, M. J. Fasolka, A. Karim, R. Magerle, G. Krausch, *Macromolecules* 2005, 38, 1850.
- 46) C.-W. Wang, M. G. Moffitt, *Chem. Mater.* 2005, 17, 3871.
- 47) S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1347.
- 48) I. Berndt, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9372.
- 49) a) T. Kramer, R. Schweins, K. Huber, *Macromolecules* 2005, 38, 151; b) R. Liu, X. Gao, J. Adams, W. Oppermann, *Macromolecules* 2005, 38, 8845; c) R. Konradi, J. Rühle, *Macromolecules* 2005, 38, 4345.
- 50) M. Wind, R. Graf, S. Renker, H. W. Spiess, *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 142.
- 51) F. Kleinschmidt, M. Hickl, K. Saalwächter, C. Schmidt, H. Finkelmann, *Macromolecules* 2005, 38, 9772.
- 52) a) S. Balushev, F. Yu, T. Miteva, S. Ahl, A. Yasuda, G. Nelles, W. Knoll, G. Wegner, *Nanolett.* 2005, 5, 2484; b) S. Balushev, G. Wegner, unveröffentlicht.