

Makromolekulare Chemie 2009

Matthias Rehahn, Michael R. Buchmeiser

Polymere fassen in der Solarenergie Fuß und interagieren mit biologischen Systemen. Definierte Polymerarchitekturen sind der Schlüssel zu organischen und anorganischen Nanomaterialien.

Polymersynthese

◆ Aus kreativen Arbeiten zur Polymersynthese entstanden im vergangenen Jahr oft neue Blockcopolymere. Dies geschah vor allem mit Klickchemie und kontrolliert-radikalischem Kettenwachstum. Motivation der meisten Arbeiten war, über definierte Mikrophasenseparation zu Materialien mit neuartigen Eigenschaften zu gelangen oder die Gesetzmäßigkeiten der Morphologiebildung zu verstehen.

Barner-Kowollik et al. stellten eine katalysatorfreie und dennoch selbst bei Raumtemperatur schnelle Klickkonjugation makromolekularer Bausteine vor, die zu Blockcopolymeren, Sternen und oberflächenfunktionalisierten Mikrokugeln führt.¹⁾ Wegen der Ringspannung von Cyclopentadien, das anstelle offenkettiger Diene als funktionaler Terminus dient, erreichen Umset-

zungen gute Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 1).

Lutz, Heaney et al. beschrieben eine ebenfalls katalysatorfreie und hohe Ausbeuten liefernde Klickreaktion, bei der terminale Alkine über 1,3-dipolare Cycloaddition mit Nitroxiden verknüpft werden.²⁾ Die Cycloaddition verläuft wahrscheinlich hochregioselektiv und möglicherweise sogar regiospezifisch.

Voit et al. berichteten über lineardendritische Diblockcopolymere.³⁾ Zu deren Herstellung wurden azidfunktionalisierte Dendrite unterschiedlicher Generation an Precursorpolymeren mit einem Block angeklickt, der laterale Alkingruppen enthielt. Mit den Produkten studierten die Autoren das Phasenverhalten dendronisierter Diblockcopolymere und stellten eine von der Dendritgeneration abhängige Tendenz zur Phasenseparation fest.

Ein Konzept zu schaltbaren Agenzien für reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisationen (reversible addition-fragmentation chain transfer, Raft) beschrieben Moad, Rizzardo, Thang et al.⁴⁾ Sie nutzten, dass Raftagenzien $[ZC(=S)S-R]$ bei verschiedenen Monomeren unterschiedlich schnelle Polymerisationen auslösen. So sind Thioester oder Trithiocarbonate besonders zur Polymerisation aktivierter Monomere wie Styrol und MMA geeignet, während sie weniger aktivierte Monomere wie Vinylacetat, N-Vinylcarbazol oder N-Vinylpyrrolidon nur langsam polymerisieren. Umgekehrt sind die für wenig aktivierte Monomere geeigneten Raftagenzien für aktivierte Monomere ungünstig. Die Autoren generierten schaltbare Raftagenzien auf der Basis von N-(4-Pyridinyl)-N-methyldithiocarbamaten, welche die Polymerisation von wenig akti-

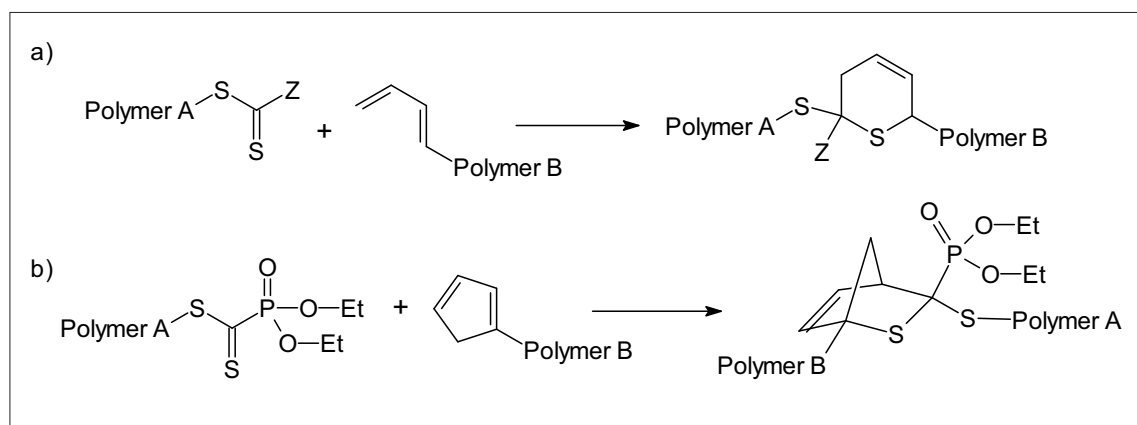


Abb. 1. Das Raft-Hetero-Diels-Alder-Konzept: a) klassisch kupferkatalysiert (Z = elektronenziehende Gruppe), b) katalysatorfrei ringspannungsgetrieben.

vierten Monomeren begünstigen, nach Säurezugabe aber umschalten und die kontrollierte Polymerisation von aktivierten Monomeren priorisieren (Abbildung 2). Blockcopolymere aus schwach und stark aktivierten Monomeren mit enger Molmassenverteilung sind auf diese Weise zugänglich.

Motiviert durch Vorhersagen einer statistischen Self-Consistent-Field-Theorie stellten Hustad, Weinold et al. Olefin-Diblockcopolymere aus Ethylen und 1-Octen mit kontrollierter Blocklängenpolydispersität her: harte Blöcke aus teilkristallinem Polyethylen (PE) niedriger Dichte sowie linearer Struktur (linear low density polyethylene, PE-LLD) und weiche Blöcke aus ultraniederlichem Polyethylen (PE-ULD).⁵⁾ Diese Diblockcopolymere bilden in der Schmelze geordnete Mesophasen. Daraus ergeben sich transparente Filme aus teilkristallinen und amorphen Domänen. Aufgrund des dielektrischen Kontrastes der Phasen haben sie eine partielle photonische Bandlücke für Frequenzen im sichtbaren Bereich.

Gnanou, Taton et al. beschrieben eine durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) wie 1,3-Bis-(diisopropyl)imidazol-2-yliden induzierte, metallfreie zwitterionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid.⁶⁾ Die Produkte weisen Polydispersitäten von unter 1,2 und Molmassen auf, die mit dem eingesetzten Verhältnis von Monomer und Initiator im Einklang stehen. Terminalfunktionalisierte Polyethylenoxide und Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(ϵ -caprolacton)-Diblockcopolymere entstanden so durch sequenzielle Monomeraddition.

Buchmeiser et al. beschrieben CO₂- und metallgeschützte NHCs als latente Präkatalysatoren für die Polyurethansynthese.⁷⁻⁹⁾ Diese erlauben das Vormischen aller Reaktanden in Gegenwart des Präkatalysators. Die thermische Aktivierung des Präkatalysators führt zu teils hochreaktiven Systemen, welche die gängigen Industriekatalysatoren sowohl hinsichtlich Latenz als auch Reaktivität übertreffen. Überdies ka-

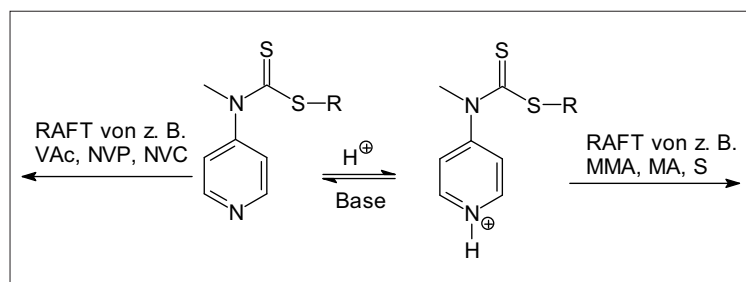


Abb. 2. Protonen-schaltbare RAFT-Agenzien.

talisieren einige der Systeme neben der Polyurethanreaktion auch die Cyclotrimerisierung von Isocyanaten. Daraus ergeben sich strukturell variable Polymere.

Bei den metallhaltigen Blockcopolymere ist die erstmalige Synthese von Polyferrocenylsilan-*b*-Polyphosphazenen bemerkenswert. Manners et al. polymerisierten dazu zunächst anionisch das [1]Dimethylsilaferrocenophan.¹⁰⁾ Nach Quenchen der anionischen Kettenenden mit ClPPh₂ und Aktivierung der entstandenen Phosphin-Termini mit dem milden Chlorierungsmittel C₂Cl₆ ermöglichten die resultierenden PPh₂Cl₂-Endgruppen die kationische Polymerisation der Phosphoranimin-Monomere Cl₃P=N-SiMe₃. Die aufgewachsenen Dichlorphosphazenen-Segmente waren danach mit z. B. Trifluorethanol in beständige Derivate überführbar. Daraus ergaben sich organometallisch-anorganische Diblockcopolymere mit ausgeprägter Phasenseparations-tendenz.

Ebenfalls anhand von Polyferrocenylsilanen entwickelten Bellas et al. eine allgemeine Methode zur chemoselektiven schrittweisen Kopplung von lebenden Polymeren über heterobifunktionale Kopplungsagenzien.¹¹⁾ Basis war die sehr unterschiedliche Reaktivität zweier funktioneller Gruppen am Kopplungsagens. Daher bildet sich durch selektiv einseitige Reaktion mit dem ersten Makroanion zunächst ein endfunktionalisierter Precursor, der nachfolgend mit einem anderen Makroanion zum Diblocksystem verbindbar ist. Die Reaktion lässt sich auf Tri-, Tetra- und Multiblockcopolymere erweitern.

Rehahn et al. zeigten zu Metalloblockcopolymere, dass bei optimaler Reaktionsführung das einfach zugängliche Ferrocenylmethylmethacrylat sehr gut lebend anionisch polymerisierbar ist.¹²⁾

Neben den dem Aufbau von Blockcopolymere dienenden Arbeiten sind weitere Synthesestudien bemerkenswert:

Nozaki et al. entwickelten Pd-Alkylphosphin-Sulfonat-Katalysatoren für die koordinierende Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen zu linearen Copolymeren mit terminalen und ketteninneren Vinylacetateinheiten.¹³⁾ Dies ist das erste Beispiel einer koordinativen Polymerisation der beiden Monomere und vermeidet die Probleme, welche die hohe Übertragungskonstante der Vinylacetatbausteine bei der radikalischen Polymerisation verursacht. →

GDCh-Kurs
Chemische Nanotechnologien (011/10)
16. - 17. September 2010, Saarbrücken
Leitung: Prof. Dr. Michael Veith

Highlights:
 Synthese nanoskaliger Werkstoffe
 Funktionalität durch Oberflächenmodifizierung
 Folien und Schichten aus Nanowerkstoffen
 Dispergierung agglomeratfreier Dispersionen

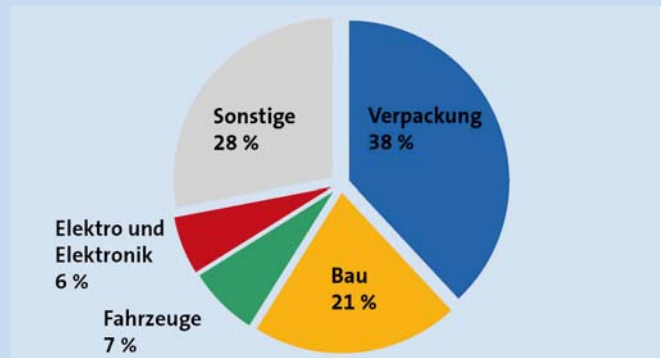
Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2010

◆ Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffindustrie und die Wirtschaftskrise

Die gute Entwicklung in der Kunststoffindustrie im Jahr 2007 setzte sich in der ersten Jahreshälfte 2008 fort. Die Mitte 2008 in den USA beginnende Finanzkrise warf dann die Kunststoffindustrie in allen Regionen zurück. Die Konjunktur für Kunststoffe und Kunststoffprodukte sank spätestens seit dem dritten Quartal des Jahres 2008 in bisher nicht gekanntem Ausmaß: Die Nachfrage brach ein, wobei Investitionsgüter stärker betroffen waren als Verbrauchsgüter.

Strukturelle Krisen einzelner Industrien wie die der Automobile, einer der wichtigsten Abnehmerbranchen für Kunststoffe, verstärkten den Abschwung. In jedem Mittelklasse-PKW stecken ungefähr 150 kg Kunststoffe. Zusätzlich herrschte in der Branche ein unsicheres Investitionsklima. Das niedrige Auftragsvolumen und Probleme der Kunststoffverarbeiter bei der Finanzierung, bedingt durch restriktive Kreditvergaben, verstärkten diesen Trend.

Die Kunststoffindustrie reagierte früh, schnell und flexibel auf die krisenbedingten Veränderungen: Kunststoffhersteller und -verarbeiter analysierten im Rahmen des Working-Capital-Managements das Umlaufvermögen und das dort gebundene Kapital [Nachr. Chem. 2009, 58, 2010]. Die Kunststoffunternehmen reduzierten bereits in der zweiten Jahreshälfte 2008 weltweit die Lagerbestände auf ein Minimum und verringerten die Durchlaufzeiten. Rechnungsstellung und Rechnungserfolgung optimierten sie ebenso wie Beschaffungszeiten. Sie passeten Produktionskapazitäten an und zogen Wartungsarbeiten vor. Einzelne Produktionslinien oder ganze Anlagen standen zeitweise still. Darüber hinaus passte die Industrie Arbeitszeiten an, setzte Leiharbeitskräfte frei, baute Überstunden ab, verlängerte Ferien und nutzte Kurzarbeit.



In Europa verarbeiteten Unternehmen im Jahr 2008 etwa 48,5 Mio. t Kunststoffe. Die größte Abnehmerbranche ist seit Jahren die Verpackungsindustrie. (Quelle: Plasticseurope)

Die weltweite Kunststoffproduktion sank vom historischen Höchststand mit 260 Mio. t im Jahr 2007 um knapp 6% auf 245 Mio. t im Jahr 2008.

Bedeutendste Region für die Kunststoffherzeugung ist seit einigen Jahren Asien mit knapp 40% der Weltproduktion. Europa (EU27 plus Norwegen und Schweiz) behauptete im Jahr 2008 seine Position. Mit etwa 60 Mio. t produzierten die Länder 25% aller Kunststoffe und liegen damit knapp vor den Naftaländern, die 23% erzeugten.

Innerhalb Europas ist Deutschland mit 7,5% der Weltproduktion größter Erzeuger, gefolgt von Benelux (4,5%), Frankreich (3%), Italien (2%) sowie Großbritannien und Spanien mit je 1,5%.

Die in Europa verarbeitete Menge an Kunststoffwerkstoffen ging im Jahr 2008 um 7% auf 48,5 Mio. t zurück. Im Jahr 2007 war sie über 3% gestiegen.

73% des europäischen Kunststoffverbrauchs bestanden im Jahr 2008 aus Polyethylen (low density polyethylen, LDPE; linear low density polyethylen, LLDPE; high density polyethylen, HDPE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS inkl. expandiertem Polystyrolhartschaum, EPS) und Polyethylenterephthalat (PET). Polyurethan (PUR) hatte einen Anteil von 7%. Die übrigen 20% sind vor allem technische Kunststoffe. Verpackungen bilden mit 38% nach

wie vor das größte europäische Abnehmersegment. An zweiter Stelle folgt die Bauindustrie mit 21%, dann Automobile mit 7% der eingesetzten Materialien sowie das Segment Elektro und Elektronik mit etwa 6% (Abbildung). Andere Einsatzbereiche wie Medizintechnik, Spiel, Sport und Freizeit, Maschinenbau sowie Landwirtschaft kommen zusammen auf 28%.

Die Kunststoffindustrie könnte von der Erholung der Abnehmerindustrien profitieren. Hierbei wird es Marktsegmente geben, die sich schneller erholen, beispielsweise die Kunststoffkonsumverpackungen, die der Krise bisher trotzen. Für andere wie die Automobilindustrie werden die guten Zeiten zunächst vermutlich erst einmal vorüber sein. Seit Mitte des Jahres 2009 spricht die Branche wieder von einer verbesserten Auftragslage und einer allmählichen Stabilisierung, wenn auch auf niedrigerem Niveau als im Jahr 2008. Mit einer durchschlagenden konjunkturellen Besserung rechnet die Kunststoffindustrie im Moment nicht vor Ende 2010. Das Jahr 2010 ist das Jahr der weltgrößten Kunststoffmesse, der K, die im Oktober 2010 in Düsseldorf stattfindet. Die K wird ein Indikator dafür sein, wie sich die Konjunktur in der Kunststoffindustrie in den nächsten Jahren entwickelt.

Frank Schnieders, Leverkusen
frank.schnieders@
bayermaterialscience.com

Ebenso bemerkenswert ist die Studie von Mecking et al., die sich mit der Insertionspolymerisation von Acrylaten befassten – ebenfalls mit Pd-Katalysatoren.¹⁴⁾ Auch wenn noch Limitierungen auftreten, scheinen sich hier neue Möglichkeiten der Insertionspolymerisation hoch polarer Monomere zu erschließen.

Schließlich berichteten Buchmeiser et al. über ein allgemeines Konzept zur stereoselektiven Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen mit modifizierten Ru-Alkyliiden vom Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Typ.¹⁵⁾

Selbstorganisierende Systeme

◆ Viele der im vorigen Kapitel beschriebenen Synthesen sollten zu Makromolekülen mit spezifischem Selbstorganisationsverhalten führen. Darüber hinaus gab es Publikationen, die sich mit dem Phasenverhalten selbst befassten. Beispielsweise berichteten Müller et al. über Mizel-

len mit kompartimentierter Corona, entstanden durch Selbstorganisation von Terblockcopolymeren. Diese basierten auf Poly(4-*tert*-butoxystyrol)-*b*-Poly(butadien)-*b*-Poly(*tert*-butylmethacrylat)en, deren zentraler PB-Block mit fluorierten Seitengruppen modifiziert wurde.¹⁶⁾ In fluorphoben Medien wirkt der zentrale Block als micellarer Kern. In Dioxan, einem guten Lösungsmittel für die beiden äußeren Blöcke, entstehen Micellen mit uneinheitlicher Corona. Anschließender Transfer in ein nur für den dritten Block selektives Lösungsmittel induziert Aggregation in teils verzweigte, wellenförmig verlaufende (undulierende) Zylinder mit Multikompartimentcharakter, der an Bambusrohre erinnert (Abbildung 3).

Walter, Müller et al. stellten bidirektionale Hybridnanodrähte vor.¹⁷⁾ Sie nutzten Poly(2-vinylpyridin)-Kompartimente, um Nanopartikel koordinativ zu binden und Hybridnanodrähte mit definierter Vertei-

lung der anorganischen Komponente zu erzeugen. Die Arbeit zeigt, wie sich Bulkmorphologien komplexer Polymerarchitekturen in schaltbare Lösungsstrukturen überführen lassen, die durch Selbstorganisation direkt in Lösung kaum zu erhalten sind (Abbildung 4).

Maskos et al. beluden die hydrophobe Schale von unilamellaren Poly(butadien)-*b*-Poly(ethylenoxid)-Vesikeln mit Fluoreszenzfarbstoffen und erhielten hoch fluoreszente Quantenpunkte als hydrophobe Modellsstrate.¹⁸⁾ Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie(TEM) zeigte, dass die Quantenpunkte im Inneren der Vesikeldoppelschicht zentriert sind.

Schlaad et al. demonstrierten andererseits, dass glycosylierte Poly(butadien)-*b*-Poly(ethylenoxid)e in wässriger Lösung spontan asymmetrische Vesikel und Membranen bilden können. Diese sind auf der Außenseite mit Glucose und im Innern mit Ethylenoxid beschichtet.¹⁹⁾

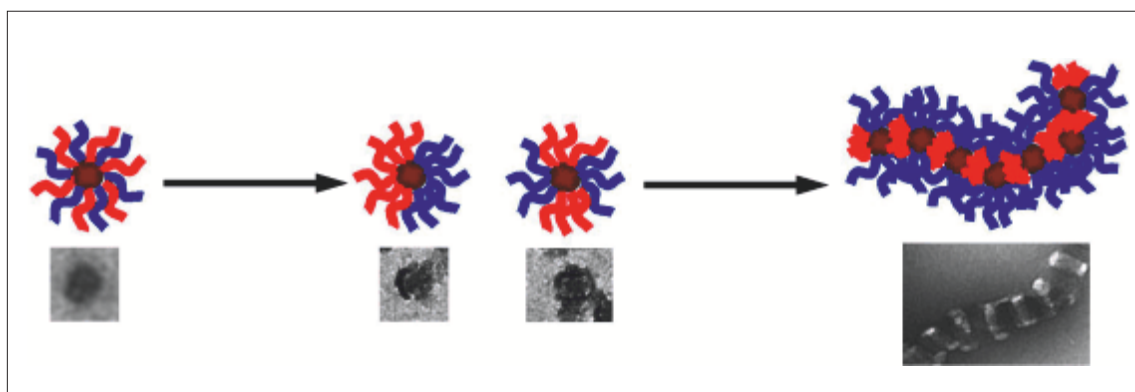


Abb. 3. Selbstorganisation von Terblockcopolymeren auf Basis von Poly(4-*tert*-butoxystyrol)-*b*-Poly(butadien)-*b*-Poly(*tert*-butylmethacrylat)en (links) mit modifizierenden fluorierten Seitengruppen (rot und blau). Daraus entstehen gewellte Zylinder mit festgelegten Verzweigungsstellen und Endgruppen durch reversible Stapelung von Blockterpolymer-Micellen (rechts).¹⁶⁾ (Copyright 2009 Wiley VCH)

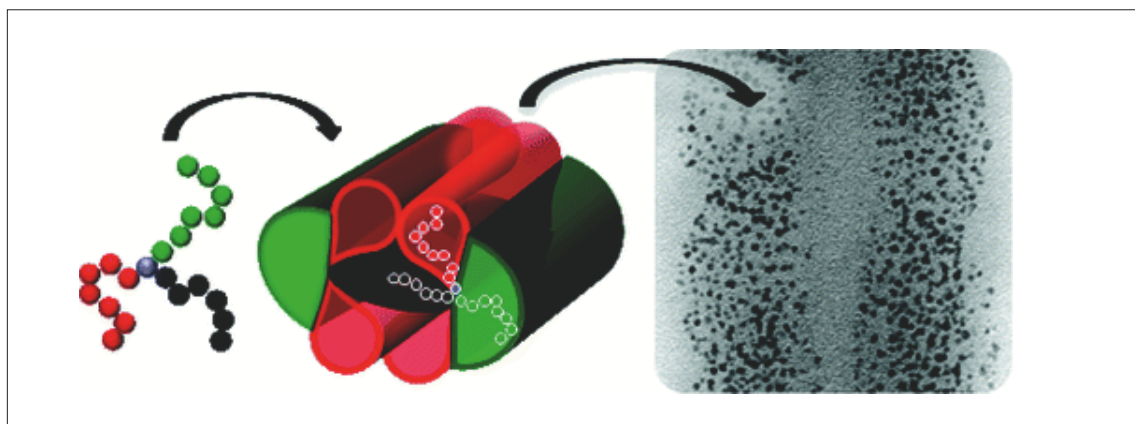


Abb. 4. Herstellung bidirektionaler Hybridnanodrähte über Bulkmorphologie.¹⁷⁾

(Copyright 2009 ACS)

Okubo et al. erhielten mikro-metergroße monodisperse Multischichtpartikel mit zwiebelartiger Morphologie aus Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA) sowie deren Blends mit PS und PMMA.²⁰⁾ Dies gelang, indem sie aus Polymer-Toluol-Tropfen, die in wässrigem Medium dispergiert waren, langsam das Toluol entfernten. War in den Blends das Molekulargewicht der Homopolymere niedriger als das der entsprechenden Segmente im Copolymer, wurden Multischichtstrukturen auch bei niedrigem Volumenanteil des Blockcopolymeren beobachtet. Anderenfalls fand man Koexistenz mikro- und makrophasenseparierter Strukturen.

Gröhn nutzte das Konzept der elektrostatischen Selbstorganisation für den Aufbau nanoskaliger Objekte in Lösung.²¹⁾ Treibende Kraft ist die Elektrostatik, sie wird aber teils durch sekundäre Wechselwirkungen wie die Stapelung aromatischer Einheiten ergänzt. Bei richtiger Balance der Wechselwirkungen entstehen mit hoher Präzision definierte Aggregate unterschiedlichster Form bis in die Größenordnung von 100 nm.

Ein thermoreversibles und sogar selbstheilendes Gummimaterial aus niedermolekularen nachwachsen-

den Rohstoffen stellten Leibler et al. vor.²²⁾ Während in üblichen Gummis kovalente oder starke physikalische Vernetzungspunkte nötig sind, um Fließen und Kriechen zu verhindern, besteht das neue Material aus Molekülen, die sich nur über Wasserstoffbrücken zu kettenartigen und vernetzten Strukturen zusammenfügen. Die resultierenden Systeme zeigen reversible Dehnbarkeiten auf mehrere 100 Prozent und nur geringes Kriechen unter Last. Werden sie zerrissen oder zerschnitten, muss man die Bruchflächen nur zusammenfügen, und das Material heilt bei Raumtemperatur wieder zu Körpern mit unveränderten Eigenschaften. Der Bruch- und Heilungsvorgang ist darüber hinaus vielfach wiederholbar.

Manipulation, Modifizierung und Design nanoskaliger Objekte

◆ Einen vielversprechenden Weg zum reversiblen elektrochemischen Schalten polymerer Aggregation stellten Plamper et al. vor.²³⁾ Dazu verwendeten sie ein Mikroarmsternpolymer aus einem Polyethylenoxid-Arm und zwei oder drei kürzeren Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl)-trimethylammoniumchlorid-Armen.

Letztere sind starke kationische Polyelektrolyte, die in Gegenwart multivalenter anionischer Gegenionen phasenseparieren. Da oxidiertes Hexacyanoferrat(III) (Ferricyanid) für die Polyelektrolytsegmente ein besseres Komplexmierungsmittel ist als Ferrocyanid, ließ sich die micellare Struktur der Sternpolymere elegant schalten: Vesikel entstanden und zerfielen alleine durch den Wechsel des Verhältnisses von Ferri- und Ferrocyaniden während der elektrochemischen Oxidation oder Reduktion. Dieses Konzept erscheint besonders attraktiv, da es auch auf andere Polyelektrolytsysteme anwendbar sein sollte.

Ein intensiv bearbeiteter Themenkomplex war die oberflächliche Belegung von nanoskaligen Partikeln mit Polymerketten. So berichteten Binder et al. über ein Verfahren, das Polyisobutylen (PIB) auf SiO₂-Nanopartikel pfpfropft.²⁴⁾ Sie nutzten dabei oberflächenimmobilisierte Initiatoren für die kationische Polymerisation. Mit dicht gepackten Initiatoren (etwa 0,85 Initiator-moleküle pro nm²) entstanden PIB-Bürsten mit kontrollierbarer Molmasse ohne freies PIB-Homopolymer in der Lösung.

Vana et al. berichteten über auf SiO₂-Nanopartikel gepfropfte PMMA-Ringe, erzielt durch kontrollierte radikalische Polymerisation mit an beiden Enden verankerten, bifunktionalen Raftagenzien.²⁵⁾ Polymerschlaufen mit Molmassen bis zu 53 000 g · mol⁻¹ und Polydispersitäten im Bereich von 1,5 bis 2,0 wurden realisiert.

Neben diesem Grafting-from erwies sich auch das Grafting-onto als zur Oberflächenmodifizierung nano- und mesoskopischer Partikel geeignet. Eine besonders elegante Variante publizierten Haag et al.²⁶⁾ Sie synthetisierten hydrophile und hydrophobe hyperverzweigte Polyglycerinnanopartikel durch direkte oder inverse Emulsionspolymerisation: Hyperverzweigte Polyglycerine wurden zunächst oberflächlich beispielsweise mit Alkylgruppen funktionalisiert. Diese vernetzten dann zusammen mit Decandiazid in Miniemulsion durch

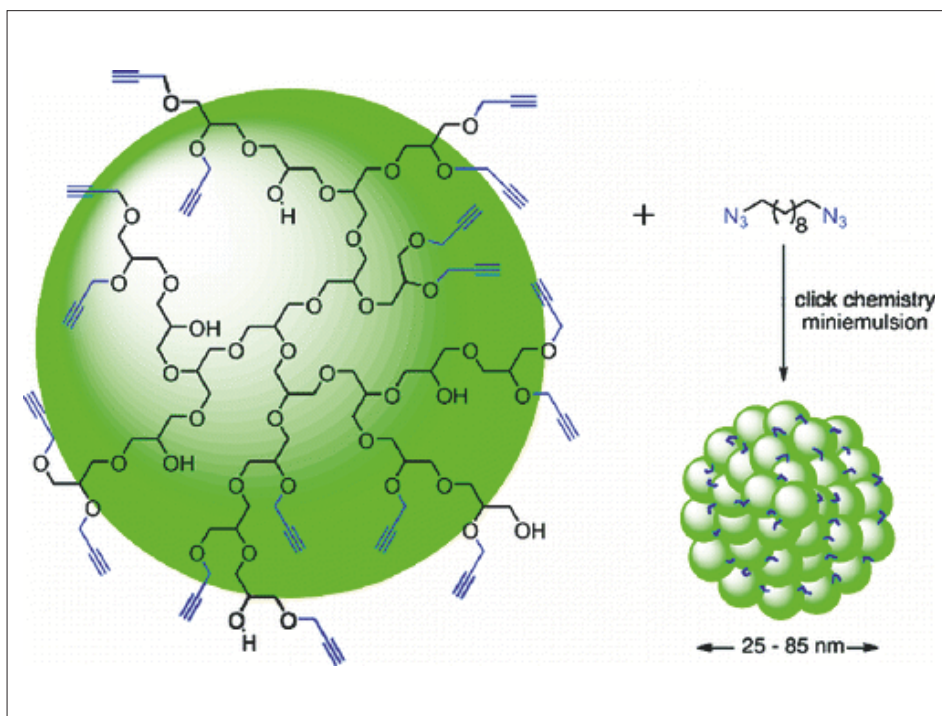


Abb. 5. Sphärische Partikel durch Klickreaktion in Miniemulsion.²⁶⁾

(Copyright 2009 ACS)

Klickreaktionen zu sphärischen Partikeln (Abbildung 5).

Mit dem Konzept lassen sich über inverse Miniemulsionspolymerisation durch säurekatalysierte Polyaddition hochmolekulare Polyglycerinmikrogele mit bisher nicht erreichten Durchmessern von bis zu 80 nm und engen Größenverteilungen erzeugen.²⁷⁾ Auch diese sind nachträglich über z. B. Klickreaktion modifizierbar. Ihre Biokompatibilität und die Tatsache, dass sie schnell und ohne Schäden über Endozytose in Zellen aufgenommen werden, macht die Systeme als Wirk- und Farbstoffträger interessant.

Lu, Breu et al. nutzten sphärische Polyelektrolytbürsten als Template, um kolloidales Rutil zu thermisch stabilen, porösen mesoskopischen Titanbällchen zu formen.²⁸⁾ Dazu stellten die Autoren elektrostatisch stabilisierte Rutilnanokristalle mit positiver Oberflächenladung als anorganische Prekursoren her. Anschließend nutzten sie die Coulombwechselwirkungen zwischen den anionischen Polyelektrolytbürsten und den kationischen Rutilkristallen, um Komposite zu bilden. Diese wurden dann calciniert und so die Polymertemplate entfernt. Die entstandenen nicht kollabierten, porösen Rutilbälle waren photokatalytisch aktiv.

Ähnlich gestaltete sich die Herstellung von Pt-Einzelnanokristallen mit Durchmessern von 2 bis 3 nm durch partielles Lösen von Au-Pt-Nanolegierungen.²⁹⁾ Diese Partikel immobilisierten die Autoren auf sphärischen kationischen Polyelektrolytbürsten auf Polystyrolatexkernen. Dazu stellten sie zunächst in der Schicht des kationischen Polyelektrolyten eine Nanolegierung aus Gold und Platin her. In einem zweiten Schritt lösten sie das Gold mit Cyanidionen langsam und selektiv. Es resultieren Platinpartikel, eingebettet als Einkristalle in der Polyelektrolytschicht. Die Systeme sind kolloidal stabil und katalytisch aktiv, beispielsweise in Hydrierungen.

Die neuartige Methode der Zwillingpolymerisation nutzten Spange et al., um nanoskalige organisch-an-

organische Komposite herzustellen.^{30,31)} Dabei entstehen aus Monomeren in einem einzigen Prozessschritt simultan zwei strukturell verschiedene, jedoch miteinander verknüpfte Polymere. Die Untereinheiten bilden lineare, verzweigte oder vernetzte Strukturen (Abbildung 6). Die Längenskala jeder Komponente im resultierenden Komposit liegt dabei im Fall der Bildung zweier vernetzter Polymerstrukturen typischerweise bei etwa 2 nm.

Nandan, Gowd et al. stellten eine sehr einfache Route vor, um auf Oberflächen hochdichte Muster von Pd-Nanopunkten und -drähten mit einer Periodizität von unter 30 nm zu erzeugen.³²⁾ Sie nutzten nanoporöse Template aus supramolekularen Strukturen, die sich aus Polystyrol-*b*-Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) und 2-(4'-Hydroxybenzolazo)benzoesäure bilden. Pd-Nanopartikel scheiden sich darauf aus wässriger Lösung ab und wandern aufgrund günstiger Wechselwirkungen mit den P4VP-Blöcken selektiv in die Poren. Wenn das Polymertemplat durch Sauerstoffplasma oder Pyrolyse entfernt wird, bleiben die Pd-Nanostrukturen zurück und bilden das ursprüngliche Templat ab.

Eine andere Methode, definierte Nanokristalle – diesmal der Polymere selbst – zu erzeugen, beschreiben Xu, Reiter et al.³³⁾ Nach vorsichtigem Schmelzen eines Altkristalls auf einer Oberfläche entstehen nach Abkühlen ganze Schwärme kleiner Kristalle (Klone). Alle haben die gleiche Größe und entsprechen in ihrer Orientierung dem zuvor an gleicher Stelle befindlichen Vorgängerkristall. In gewissem Umfang ist es sogar möglich, über die thermische Vorgeschichte des Ausgangskristalls die Anzahldichte und Erscheinungsorte der geklonten Kristalle zu steuern. Dies belegt, dass sich eine Polymerschmelze über längere Zeit daran erinnern kann, wie sie zuvor in einem Kristall vorgelegen hat (Abbildung 7).

Stimulusschaltbare Systeme

◆ Immer mehr Polymersysteme werden bekannt, die auf äußere Reize hin eine definierte Reaktion zeigen, also stimulusschaltbar sind. Richtering et al. untersuchten dazu die kolloidale Überstruktur von Mikrogelen an Öl-Wasser-Grenzflächen.³⁴⁾ Cryo-TEM-Aufnahmen von mit Poly-*N*-isopropylacrylamid-

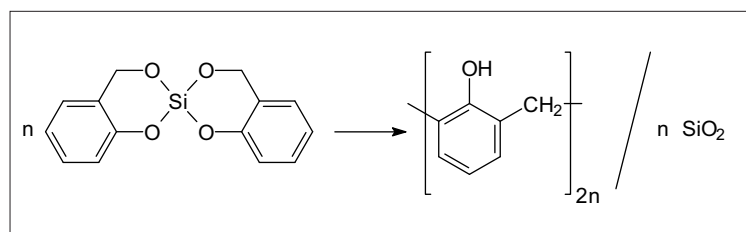


Abb. 6. Nettogleichung einer Tandempolymerisation.

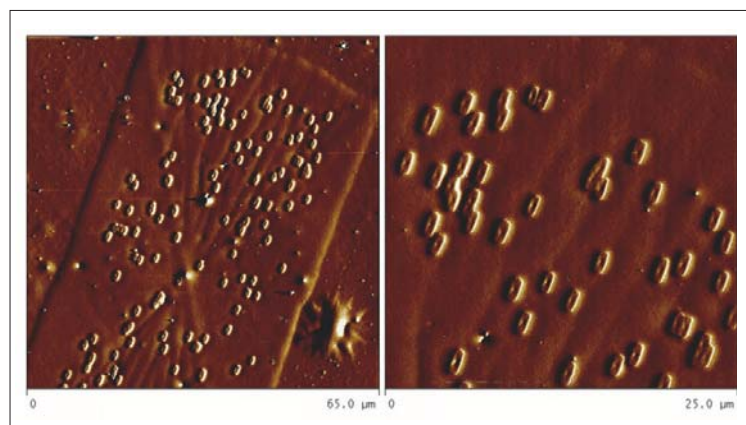


Abb. 7. Rasterkraftmikroskopiebilder von Schwärmen geklonter Polymerkristalle. Im Hintergrund sind die Konturen des Ausgangskristalls erkennbar.³³⁾

◆ Biopolymere – Strohfeuer oder nachhaltige Neuerung?

Der Markt für Biopolymere – also für biologisch abbaubare Polymere einerseits und für nicht abbaubare Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen andererseits – ist in der vergangenen Dekade spürbar gewachsen. Entwicklung und Markteinführung wurden dabei im Wesentlichen gesteuert vom Bedarf an kompostierbaren Kunststoffen für Anwendungen in der Verpackungsindustrie und ähnlich großvolumigen, endkundennahen Märkten. Dies war aufgrund knapper und damit teurer werdender Rohöls nicht nur ökonomisch interessant, sondern entsprach auch der Strategie vieler Unternehmen, sich ökologisch nachhaltiger aufzustellen.

Seit einigen Jahren verlangen zudem Abnehmerindustrien wie die Sport- und Freizeitindustrie sowie die Elektronik- und Automobilindustrie vermehrt polymere Werkstoffe, die bei gleichen anwendungstechnischen Eigenschaften und unveränderten Preisen auf nachwachsenden Rohstoffen nichtfossilen Ursprungs beruhen. Diesem Bedarf versuchen weltweit nicht nur die Hersteller großvolumiger Massenkunststoffe, sondern auch Anbieter technischer Konstruktionswerkstoffe zu entsprechen. Selbst die Hersteller von Hochleistungskunststoffen können sich dem Nachfragetrend nicht entziehen. Diese Nachfrage wird getrieben von der Erwartung, dass solche Werkstoffe per se ökologisch vorteilhaft gegenüber Werkstoffen fossilen Ursprungs sind und die sich daraus ergebende CO₂-Bilanz günstig in die ökologische Bewertung der eigenen Produkte einfließen kann. Insbesondere für die Automobilindustrie wird vor dem Hintergrund der ihr drohenden CO₂-Abgaben jedes eingesparte mg CO₂ zählen.

Entsprechend einer Studie der Freedonia Group soll der Markt

für Biopolymere mittelfristig um etwa 37 % pro Jahr von derzeit etwa 400 000 t auf 900 000 t im Jahr 2013 und auf etwa 2 Mio. t im Jahr 2018 wachsen.

European Bioplastics und das European Polysaccharide Network of Excellence wagen ähnliche Prognosen. Zum Wachstum sollen insbesondere die nicht kompostierbaren, abbauresistenten Biopolymere aus nachwachsenden Rohstoffen beitragen.

Ebenso optimistisch schätzt das Beratungsunternehmen Specialchem den Markt ein: Im Jahr 2020 bestehen demnach weltweit Produktionskapazitäten für Biokunststoffe von etwa 3,5 Mio. t.

Diese Erwartungen kommen nicht von ungefähr, brachten doch in den letzten Monaten einige Rohstoffhersteller abbauresistente Produkte auf den Markt, deren Monomere zumindest zum Teil auf nachwachsenden Rohstoffen basieren. Andere Produzenten kündigten die Markteinführung derartiger Produkte sowie den Aufbau signifikanter Produktionskapazitäten an: So wollen das brasilianische Unternehmen Braskem und Dow Chemicals im Jahr 2011 PE-Produktionsanlagen mit Kapazitäten von mehr als 600 000 t pro Jahr betreiben, die von Bioethanol aus Zuckerrohr ausgehen. Das Unternehmen Solvay plant für das gleiche Jahr Produktionskapazitäten von 60 000 t für auf Bioethanol basierendes PVC.

Nicht nur die Produzenten großvolumiger Commodities arbeiten am Auf- oder Ausbau von Produktionskapazitäten für Biopolymere, sondern auch Hersteller technischer Kunststoffe wie Dupont, BASF, Bayer Material Science und DSM: Sie erweiterten ihr Produktportfolio um teilweise oder vollständig biobasierte Materialien, darunter thermoplastische Elastomere auf Urethanbasis (TPU),

Polyester (PPT) und Polyamide (PA 410, PA 610, PA 1010).

Das französische Unternehmen Arkema machte das seit Jahrzehnten über einen mehrstufigen Prozess aus Ricinusöl hergestellte PA 11 zum Mittelpunkt eines Vermarktungskonzeptes. Dies soll das Unternehmen auf dem Weg zu einem ökologisch nachhaltig agierenden Anbieter von polymeren Werkstoffen voranbringen. Evonik Degussa entsprach dem neuen Bedarf mit einer in China in Betrieb genommenen Produktionsanlage für biobasierte Polyamide.

Bei aller Begeisterung für Biopolymere macht aber allein die Tatsache, dass die Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen stammen, die Polymere nicht zwangsläufig ökologisch vorteilhafter als Polymere fossilen Ursprungs. Ob Werkstoffe ökologische Vorteile bieten und ob Biopolymere bei der ökologischen Bewertung der auf ihnen beruhenden Produkte einen günstigen Beitrag zur CO₂-Bilanz beisteuern, ermittelt erst eine umfassende Life-Cycle-Analyse.

Außerdem ist der Markt nicht bereit, für das Label „biobasiert“ mehr zu zahlen als für konventionelle Werkstoffe. In etablierten Märkten werden sich Biopolymere nur dann durchsetzen, wenn sie bei gleicher Performance einen Kostenvorteil oder bei gleichen Kosten einen zusätzlichen Nutzen liefern. Diesen Nachweis haben die Biopolymere aus nachwachsenden Rohstoffen bisher noch nicht erbracht. So bleibt abzuwarten, ob sich aus dem aktuellen Hype für Biopolymere eine nachhaltige Innovation mit den derzeit vorhergesagten attraktiven Perspektiven im Markt entwickelt.

Georg Oenbrink, Marl,
georg.oenbrink@evonik.com

(PNIPAM)-*co*-PMMA stabilisierten Heptan-Wasser-Emulsionen zeigten je nach pH-Wert unterschiedliche Muster. Bei einem pH-Wert von 3 bildeten sich an der Grenzfläche dichte Partikelpackungen mit ähnlicher Ordnung wie in einem Kolloidkristall. Während die Schicht der Mikrogele in diesem pH-Bereich ungeladen ist, findet man bei einem pH-Wert von 9 eine stark gestörte Partikelschicht aus einzelnen Mikrogeleclustern. Die verschiedenen Mikrogelepackungen an der Grenzfläche beeinträchtigen massiv die Stabilität der Emulsionen. Entgegen der Erwartung stabilisiert aber die dichte Mikrogeleschicht, wie sie bei niedrigem pH-Wert vorliegt, offenbar die Emulsion nicht, es liegt also keine sterische Stabilisierung vor. Umgekehrt würde man bei hohem pH-Wert vermuten, dass Coulombabstoßung zur kolloidalen Stabilität beiträgt. Auch das wurde widerlegt. Stattdessen vermuteten die Autoren, dass der wesentliche Stabilisierungseffekt dieser Mikrogele auf ihren viskoelastischen Eigenschaften beruht. Die Mikrogele scheinen sich demnach an der Öl-Wasser-Grenzfläche anders zu verhalten als die von festen Partikeln stabilisierten Pickering-Emulsionen.

Szynyska et al. berichteten über stimulusresponsive zweikomponentige Januspartikel.³⁵⁾ Dafür immobi-

lisiert sie zunächst ein Polymer auf einer Seite von SiO₂-Partikeln, danach auf der anderen Seite ein zweites Polymer (Abbildung 8). Bei der Polymerkombination aus Polyacrylsäure und Poly(2-vinylpyridin) ließ sich beispielsweise über den pH-Wert das Aggregations-Deaggregations-Verhalten steuern.

Stimulusresponsive Kapseln aus wasserbasierten Mikrogelelen stellten Pich et al. vor.³⁶⁾ Diese Mikrogelepartikel verwendeten sie zunächst als Stabilisatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen, wo sie sich auf der Oberfläche von Chloroformtropfen organisieren, die das bioabbaubare Polymer Poly(4-hydroxybutyrat-*co*-4-hydroxyvalerat) (PHBV) enthalten. Nach Abdampfen des Chloroforms bleiben Kompositkapseln mit einer dünnen PHBV-Wand und integriertem Mikrogele zurück. Das Mikrogele wirkt bei diesen Kapseln als das sensitive Element und reagiert auf Stimuli wie Temperatur und Konzentration durch Veränderung der Kapseldimensionen und der Morphologie.

Ritter et al. berichteten über Copolymere aus methacrylatmodifiziertem β -Cyclodextrin (CD) und MMA.³⁷⁾ Zunächst liegen hydrophobe cyclodextrinhaltige Copolymere vor, die wasserunlöslich sind. Mit Salzen, die auch als ionische Flüssigkeiten verwendet werden,

bilden sich stabile Einschlussverbindungen aus Cyclodextrin und den Anionen der Salze, die Kationen hingegen bleiben unkomplexiert. Der Anioneneinschluss in die CD-Kavität ändert die Lösungseigenschaften gravierend: Das Copolymer wird wasserlöslich und wandelt sich in einen Polyelektrolyten mit lediglich koordinativ gebundenen Anionen.

Viele stimulusresponsive Materialien werden im Kontext von biologischen und medizinischen Fragen entwickelt. So berichteten Li et al. von Triblock-Copolymeren mit einem zentralen hydrophoben Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrat]-Baustein und zwei hydrophilen äußeren Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Blöcken, die thermoresponsiv sind.³⁸⁾ Die Polymere bilden in Wasser sphärische Kern-Korona-artige Aggregate, deren Größe und Verhalten sich temperatur- und konzentrationsabhängig verändert. Dies könnte z. B. für kontrollierte Wirkstofffreisetzung nutzbar sein.

Lendlein et al. befassten sich mit dem rationalen Design bioabbaubarer Systeme, die eine diffusionskontrollierte und vom jeweiligen Abbau-grad des Polymeren unbeeinträchtigte Freisetzungsrates hydrophiler wie hydrophober Wirkstoffe ermöglichen.^{39,40)} Zudem sollten die Materialien Formgedächtnisfunktionen

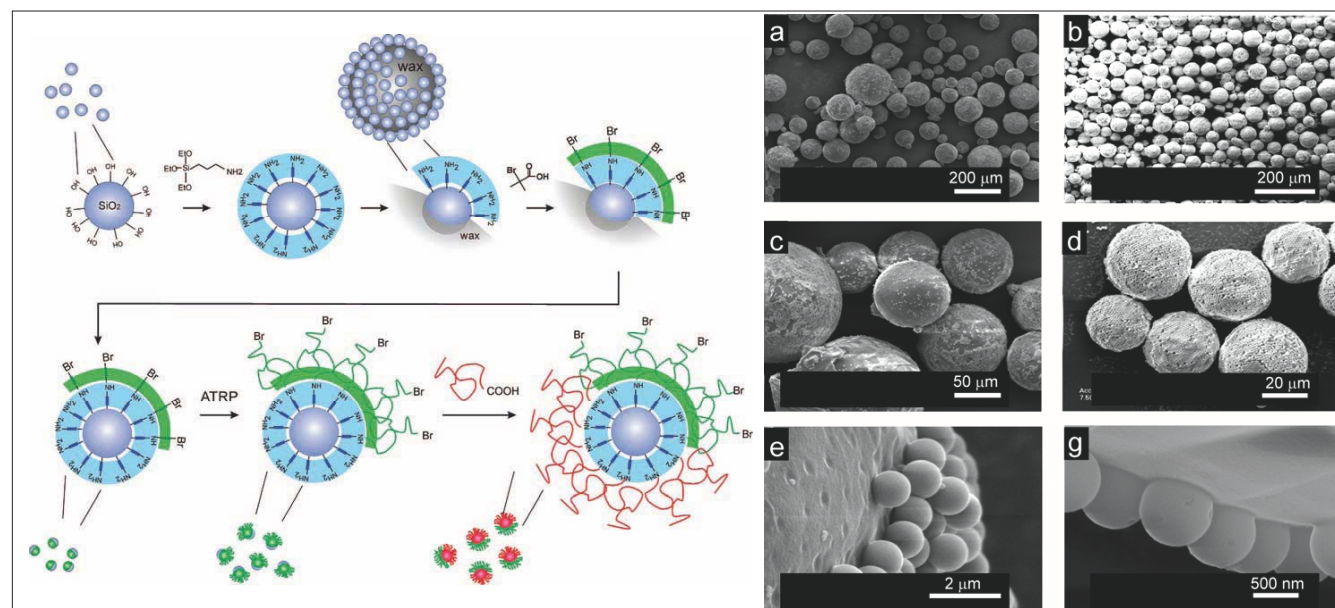


Abb. 8. Zweikomponentige Januspartikel. Bläulich: SiO₂-Partikel, grün und rot: Polymere, a bis g zeigen fertige Partikel.³⁵⁾

(Copyright 2009 ACS)

erfüllen, die ebenfalls von den Wirkstoffe nicht beeinträchtigt werden dürfen. Solche Systeme sind vor allem bei medizinischen Implantaten gefragt. Ein Beispiel für die erfolgreiche Realisierung solch komplexer Vorgaben lieferte der Aufbau von UV-vertzbaren Oligo[(ϵ -caprolacton)-co-glycolid]-Dimethacrylaten. Es ist davon auszugehen, dass bald weitere solche multifunktionalen biorelevanten Systeme folgen werden.

Diese Entwicklung wird auch davon profitieren, dass immer besser verstanden ist, wie man den biologisch wie chemisch induzierten Abbau von Polymeren selektiv und schaltbar formen kann. Von einem in dieser Hinsicht interessanten Ansatz berichteten Hawker et al.⁴¹⁾ Sie stellten eine Synthesestrategie vor, mit der definiert spaltbare funktionale Gruppen in das Kohlenstoffrückgrat von klassischen Vinylpolymeren einzuführen sind. Dazu entwickelten sie cyclische Monomere, die sie über raftvermittelte radikalische ringöffnende Prozesse mit klassischen Vinylmonomeren copolymerisierten. Die Produkte waren dann programmiert abbaubar.

Stabilität und Eigenschaften wie Licht-, Temperatur- oder pH-Emp-

findlichkeit von Proteinen und Peptiden als Therapeutika verbessern sich, wenn synthetische Polymere kovalent gebunden werden. Meist dient hierzu Polyethylenglycol (PEG) als synthetisches Polymer, weshalb man bereits von der PEGylierung von Proteinen etc. spricht. Da die kovalente Anbindung der PEG-Ketten jedoch auch Nachteile hat, entwickelten Frey et al. eine Methode, über die eine nichtkovalente Proteinkonjugation gelingt.⁴²⁾ Sie nutzten linear hyperververzweigte PEG-Polyglycerin- α,ω -Telechele.

Das Prinzip und die Herstellung der Heterotelechele lassen sich vermutlich auf weitere Systeme erweitern.

Fernandez-Megia, Riguera et al. weisen auf ein Risiko bei der PEGylierung von polymeren Zuckern hin, wenn diese durch kupfervermittelte Klickchemie erfolgt.⁴³⁾ Sie zeigten, dass durch Kupferspuren kontaminierte Polysaccharide sehr schnell depolymerisieren. Vermutlich sind durch Kupfer erzeugte OH-Radikale für den Kettenabbau verantwortlich. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, nutzten die Autoren die kupferfreie Azid-Alkin-Kupplung. Diese basiert darauf, dass die in diese Klickreaktion involvierte Cycloaddition dramatisch beschleunigt wird, wenn anstelle der terminalen Alkine gespannte Cyclooctine als Cycloadditionspartner genutzt werden. Diese von der Ringspannung vorangetriebene Azid-Alkin-[3+2]-Cycloaddition vermeidet Kupfer in den PEGylierten Produkten und unterdrückt damit den Abbau der Zuckergerüste.

Ein faszinierendes Beispiel kraftinduzierter Aktivierung von kovalenten Bindungen in mechanoresponsiven Materialien stellten Sottos et al. vor.⁴⁴⁾ Bringt man übliche Polymere unter große Last, so brechen kovalente Bindungen unselektiv, die Materialien sind beschädigt, und sie versagen. Sottos et al. zeigten, dass sich mechanisch sensible Gruppen – Mechanophore – gezielt in Polymere einbringen lassen, so dass sie durch mechanische Kräfte aus bestimmten Richtungen selektiv gebrochen und

wieder neu gebildet werden können. Das ist nicht nur in gelösten Polymeren, sondern auch in Elastomeren und glasartigen Materialien möglich. Letzteres ist bei Mechanophoren sichtbar, die ihre Farbe wechseln, wenn sie unter Dehnspannung reversible electrocyclische ringöffnende Reaktionen eingehen. Das Konzept könnte sich als eine verallgemeinerbare Strategie von der Schadensanalyse bis zur Selbstheilung erweisen.

Leitende Polymersysteme

„Organische Elektronik“ war auch im letzten Jahr ein wichtiges Schlagwort. Themen waren die Effizienz, die Lebensdauer und die Verarbeitungsoptionen von Polymeren zu Bauteilen wie Leuchtdioden, Transistoren, Solarzellen etc. Außerdem erhielten leitfähig ausgerüstete Komposite klassischer Thermoplaste wie Polycarbonat (PC), Polyamid oder Polypropylen (PP) steigende Aufmerksamkeit.

Besonders vielfältig sind Arbeiten zu Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs). So zeigten Pötschke et al., dass sich mehrwandige CNTs (MWCNTs) bei Einmischen in Blendsysteme z.B. aus PC und Poly(styrol-acrylnitril) unter Schmelzbedingungen ausschließlich in der PC-Phase einlagern.⁴⁵⁾ Dadurch lassen sich der Volumenanteil der leitenden Phase gering halten und deutlich bessere Leitfähigkeiten bei geringer MWCNT-Beladung realisieren.

Alig et al. studierten den scherinduzierten Isolator-Leiter-Übergang von dispergierten CNTs in Polymerschmelzen.^{46,47)} Sie erklärten die leitenden Füllernetze über ein Modell verknüpfter leitender CNT-Agglomerate. Die weiterführende Auswertung der Befunde belegte, dass es entgegen früherer Vorstellungen offenbar einen substanziellen Unterschied zwischen der Natur elektrischer und mechanischer Netze gibt. Weiterhin schlugen die Autoren ein kinetisches Modell zur Beschreibung der Füllstoffagglomeration vor.



Flächige Graphene sind inzwischen auf immer variantenreicheren und zunehmend gut nachvollziehbaren Wegen aus z. B. Graphit – dem Top-down-Ansatz folgend – herzustellen. Li et al. hingegen erzeugten graphenartige Plättchen über Selbstorganisation gemäß Bottom-up-Ansatz.⁴⁸⁾ In nahezu 100%iger Ausbeute im Gramm-Maßstab erzielten sie Einzelschichtgraphen mit einer Plättchendicke von 0,6 nm und Ausdehnungen im Mikrometerbereich. Ein strukturbildendes Netzmittel mit einer Pyrrol-Endgruppe diente dabei als Kohlenstoffprekursor, um lamellar mesostrukturiertes SiO₂ zu erzeugen (Abbildung 9).

Während sich das SiO₂-Netz bildet, packen sich die Pyrrole dicht und kontrolliert in ihrem beschränkten zweidimensionalen Platz zwischen den SiO₂-Schichten. Danach wird das Pyrrol in dieser vororganisierten Struktur oxidativ mit FeCl₃ polymerisiert und dann thermisch unter Eisenkatalyse in Graphen umgewandelt.

Einen anderen Weg, der durch Bottom-up-Ansatz zu Nanographenen führen kann, stellen Räder, Müllen et al. vor.⁴⁹⁾ Sie zeigten erstmals, dass die gepulste Laserdeposition (pulsed laser deposition, PLD) selbst auf sehr große polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe anwendbar ist. In diesem Kontext ist auch eine auf der Marcus-Theorie basierende theoretische Studie von Pisula et al. erwähnenswert. Er entwickelt die Verständnisgrundlage für ein rationales Design der Gestalt und Peripherie von graphenartigen Diskoten

mit maximierter Ladungsträgerbeweglichkeit.⁵⁰⁾

Von einer unerwarteten Beobachtung berichten Finlayson, Keivandis et al.⁵¹⁾ Sie studierten perylen-substituierte Polyisocyanide in einem Blendsystem mit Polythiophenen und Polyfluorenen. Einige dieser Strukturen zeigen eine um eine Größenordnung verbesserte Konversionseffizienz als analoge Blendstrukturen mit lediglich monomer eingeblenetem Perylen. Die Polyisocyanid-Ketten könnten wie ein molekulares Templat wirken. Möglicherweise könnte das Prinzip die Morphologie und Konnektivität in Blendsystemen für die Photovoltaik verbessern.

Mecking et al. stellten mit polymergebundenen Perylenen hochgradig fluoreszente Nanopartikel aus konjugierten Polymeren durch Miniemulsionspolymerisation in wässrigem Medium mit der Glaser-Kuppung her.⁵²⁾ Die Partikel sind bis zu 30 nm groß und die Molmassen der enthaltenen Polymere liegen zwischen 10⁴ und 10⁵ g · mol⁻¹.

Einen Beitrag zur rationaleren Entwicklung von halbleitenden Polymeren für die organische Elektronik leisteten Grill et al. mit ihrer Studie zur Leitfähigkeit einzelner konjugierter Polymerketten als Funktion von deren Länge.⁵³⁾ Dazu haben sie Polyfluorenketten auf einer Gold(111)-Oberfläche mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops aufgegriffen. Je nach Position der Spitze wurde ein immer längeres Segment des Polymeren von der Oberfläche abgehoben, was bis zu

Längen von 20 nm gelang. Die dabei beobachtete Leitfähigkeitskurve zeigte nicht nur einen exponentiellen Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Länge des leitenden Polymersegments, sondern auch charakteristische Oszillationen, wenn eine Wiederholungseinheit nach der anderen während des Streckens von der Goldoberfläche abgelöst wurde.

Facchetti et al. stellen ein neuartiges Polymersystem für gedruckte Transistoren vor, das selbst nach Verarbeitung durch Drucken auf PET-Folien eine für makromolekulare Halbleiter sehr hohe Elektronenbeweglichkeit zeigt.⁵⁴⁾ Sie erhielten polymere n-Kanal-top-gate-Dünnschichttransistoren, die Feldeffektmobilitäten von bis zu 0,85 cm²V⁻¹s⁻¹, ein On-off-Verhältnis von größer als 10⁶, gute Verarbeitbarkeit durch Spincoating oder Tintenstrahldruck, gute Kompatibilität mit Top-gate-Dielektrika und hohe Belastbarkeit zeigen.

Neben der Leitfähigkeit der Einzelketten ist für die Performance eines Bauteils deren molekulare und übermolekulare Ordnung entscheidend. Entsprechend befassen sich Studien mit den Einflüssen der Morphologie. So nutzten Salleo et al. Poly(3-hexylthiophen)-Filme mit hochgradig unidirektional ausgerichteter Kristallorientierung, um den Ladungstransport zwischen Kristalliten über die Korngrenzen hinweg zu studieren.⁵⁵⁾ Demnach sind Korngrenzen, die in Faserrichtung auftreten, nur niedrige Barrieren für den Ladungstransport. Im Vergleich dazu findet man hohe

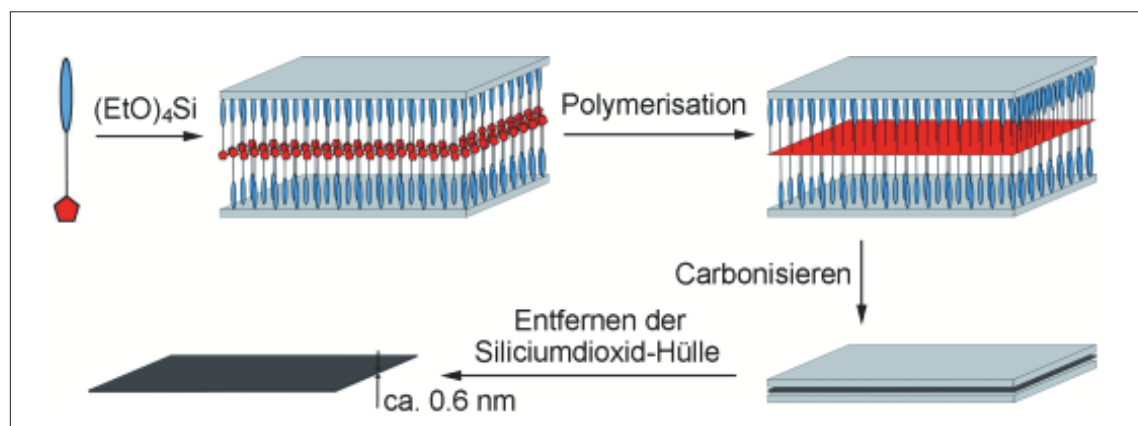


Abb. 9. Herstellung von Einzelschichtgraphenplättchen.⁴⁸⁾

(Copyright 2009 Wiley VCH)

Barrieren, will ein Ladungsträger senkrecht zur Faser- und Kettenorientierung eine Korngrenze überwinden. Die Autoren vermuteten, dass in Faserrichtung bestehende Korngrenzen von einzelnen ausgestreckten Polymerketten so verbrückt sind, dass ein recht leichter intergranularer Ladungstransport entsteht. Sollten hingegen Polymerketten Korngrenzen senkrecht zur Faserausrichtung überbrücken, können sie das ohne scharfe Knicke oder Verdrillungen nicht leisten. Entsprechend scheinen diese Korngrenzen als hohe Barrieren zu wirken.

Park et al. nutzten die facettierte Oberfläche von kommerziellen Saphirwafern, um eine gerichtete Selbstorganisation von Blockcopolymermikrodomänen in quasikristalliner Ordnung über große Distanzen zu erreichen.⁵⁶⁾ Die Oberflächentopographie steuert während der Selbstorganisation die Orientierung der entstehenden Anordnungen. Es entstanden geordnete Muster senkrecht zur Oberfläche orientierter zylindrischer Mikrodomänen mit einem Durchmesser von 3 nm und einem Zentrum-zu-Zentrum-Abstand von 6,9 nm (entsprechend der Flächendichten von 10 terabit · inch⁻²).

Charakterisierung und Modellierung

◆ Floudas und Spiess zeigten, wie präzise die Kombination von NMR-Techniken, Röntgenstreuung und dielektrischer Spektroskopie die Selbstorganisation in hierarchischen Strukturen und die Dynamik beispielsweise von Polypeptiden beschreibt.⁵⁷⁾ Sie lieferten Hintergründe des Glasübergangs, die Persistenz der α -helikalen Sekundärstrukturen und den Einfluss von Topologie- und Packungseffekten auf Typ und Persistenz der Sekundärstrukturen. Ergänzend dazu beschrieb Brown die seit Kurzem möglichen Anwendungen neuer ¹H, ²H, ¹³C, ¹⁵N und ¹⁷O-Festkörper-Kernspinresonanzmethoden (magic angle spinning nuclear magnetic resonance, MAS-NMR).⁵⁸⁾ Struktur und dynamische Prozesse, welche die Bulkeigenschaften polymerer und supramolekularer Systeme bestimmen, lassen sich so aufklären.

Richter et al. analysierten das Potenzial der Zwei-Fokus-Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (2fFCS) beim Studium molekularer Bewegung.⁵⁹⁾ Sie studierten den Übergang von freier zu behinderter Tracerdiffusion, was eine besonders genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfordert. Theoretische wie experimentelle Untersuchungen belegen, dass es die 2fFCS im Gegensatz zur konventionellen Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie erlaubt, absolute Werte der Diffusionskoeffizienten und ihrer Veränderungen zu bestimmen.

DeLong und Hoagland bildeten flexible DNA-Moleküle durch Fluoreszenzmikroskopie ab, während die Moleküle in einem mikrofluidischen Bauteil durch mikrometergroße Poren eines sphärischen Füllkörperbetts liefen.⁶⁰⁾ Die Bildanalyse ergab eine mittlere Kettenstreckung und eine mittlere DNA-Wanderungsrate als Funktion der Deborah-Zahl De für Fälle, in denen die Verhältnisse von Füllkörperkugel und Gyrationradius des Polymerknäuels zwischen 1 und 10 liegen. Die Ergebnisse diskutierten die Autoren hinsichtlich

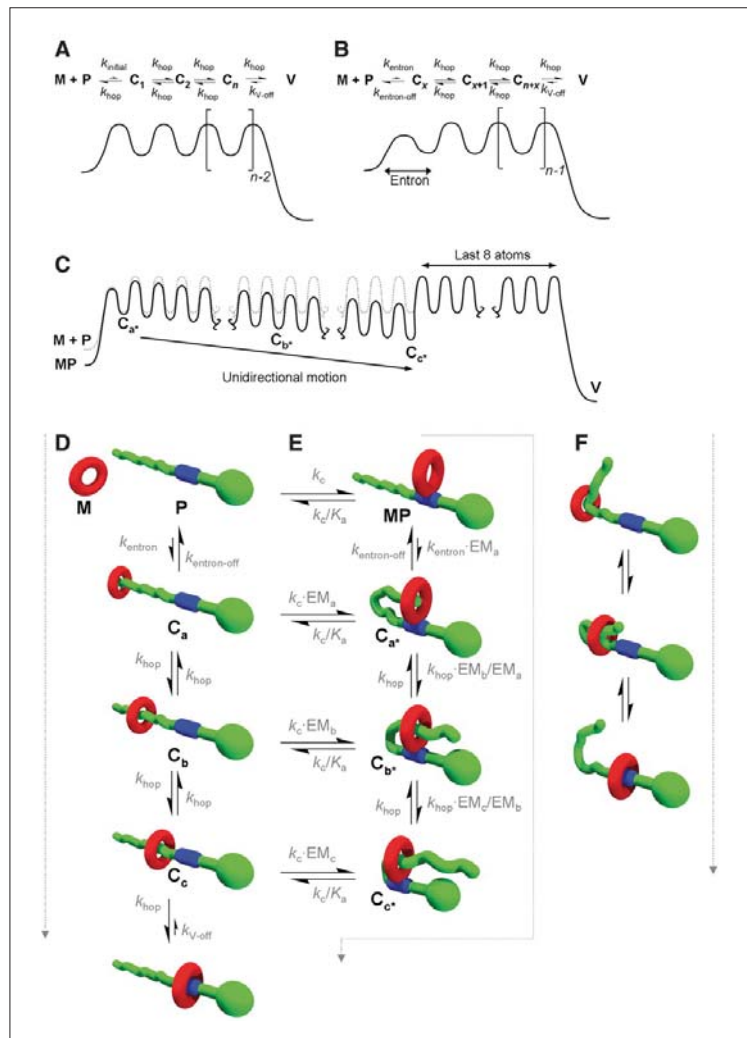


Abb. 10. Die Energielandschaft und die Mechanismen des Fädelprozesses. (A) Konsekutiver Hopping-Mechanismus. (B) Konsekutiver Hopping-Mechanismus mit inkludiertem Entron-Effekt. (C) Konsekutiver Hopping-Mechanismus für das in (D) und (E) dargestellte spezifische Bindungsmodell, welches eine Stabilisierung des Übergangszustands und eine unidirektionale Bewegung als Konsequenz der Komplexbildung außerhalb der Polymerkette aufweist (schwarze im Vergleich zur grauen Linie). (D) Intermolekularer Auffädel-Weg. (E) Intramolekularer Looping-Weg. (F) Alternativer Bindungsweg mit nachfolgender Bewegung des Makrozyklus über die gefaltete Kette.⁶¹⁾ (Copyright 2009 Wiley VCH)

möglicher Implikationen für die Polymerchromatographie.

Nolte, Rowan et al. interessierten sich für die Wanderung von Biopolymeren durch Poren und Kanäle.⁶¹⁾ Modellhaft analysierten sie das Durchfädeln von Polymerketten durch einen synthetischen Makrozyklus (Abbildung 10).

Mit Quasi-in-situ-Rasterkraftmikroskopie studierten Böker et al. die Ordnungsbildung in einem Polystyrol-*b*-Poly(2-hydroxyethyl-methacrylat)-*b*-Polymethylmethacrylat-Film unter dem Einfluss eines in der Ebene wirkenden elektrischen Feldes (Abbildung 11).⁶²⁾ Dabei detektierten sie zwei Arten von Defekten, welche die Orientierung steuern: Ringartige (Tori) und Offene-Enden-Defekte dominieren das frühe Stadium des Orientierungsvorgangs, während klassische topologische Defekte (Disklinationen und Dislokationen) hauptsächlich in der Ausbildung weiterreichender Ordnung zu späteren Zeitpunkten invol-

viert sind. Tori-Defekte sind demnach wahrscheinlich für die effektive Reorientierung essenziell. Weiterhin bestimmten die Autoren den Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die Wanderungsgeschwindigkeit der topologischen Defekte.

Bei der chromatographischen Charakterisierung von Polyolefinen belegten Macko und Pasch, dass eine Trennung von PE und PP durch Hochtemperaturgradienten-Adsorptionschromatographie möglich ist.⁶³⁾ Als stationäre Phase nutzten sie ein poröses kohlenstoffbasiertes Material. Bei 160 °C sind lineares PE sowie syndiotaktischen und ataktisches PP in reinem 1-Decanol als Laufmittel auf der stationären Phase adsorbiert, während isotaktisches PP eluiert. Nach isokratischer Elution von isotaktischem PP mit 1-Decanol können durch Anwendung eines Lösungsmittelgradienten von 1-Decanol und 1,2,4-Trichlorbenzol auch alle zurückgehaltenen Komponenten

vom Säulenmaterial desorbiert werden. Nahezu basisliniengetrennte Signale resultieren, wenn sich die Einzelkomponenten in ihren Molmassen nicht unterscheiden.

Matthias Rehahn, studierte Chemie in Mainz und führte seine Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung durch. Nach einem Postdoktorat an der ETH Zürich habilitierte er im Polymerinstitut der Universität Karlsruhe. Seit 1999 ist er Professor an der Technischen Universität Darmstadt und leitet das Deutsche Kunststoff-Institut. MRehahn@dkf.tu-darmstadt.de.



Michael R. Buchmeiser promovierte und habilitierte an der Universität Innsbruck, wo er bis 2004 außerordentlicher Professor war. Bis 2009 war er dann an der Universität und am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig. Seit Dez. 2009 hat er den Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie an der Universität Stuttgart inne und ist Direktor am Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf. michael.buchmeiser@ipoc.uni-stuttgart.de.



Frank Schnieders ist Chairman der Plastics Europe Market Research Group, Brüssel, und Senior Manager Market & Competitive Intelligence bei Bayer Material Science in Leverkusen. Er ist seit 1990 in der chemischen Industrie beschäftigt und Fachmann für Polymermarktforschung und -Statistik. frank.schnieders@bayermaterialscience.com.



Georg Oenbrink studierte und promovierte in Chemie in Bremen. Nach Stationen bei Dynamit Nobel und Hülis ist er seit dem Jahr 2002 Senior Vice President Innovation Management of the Business Line High Performance Polymers bei Evonik. georg.oenbrink@evonik.com.

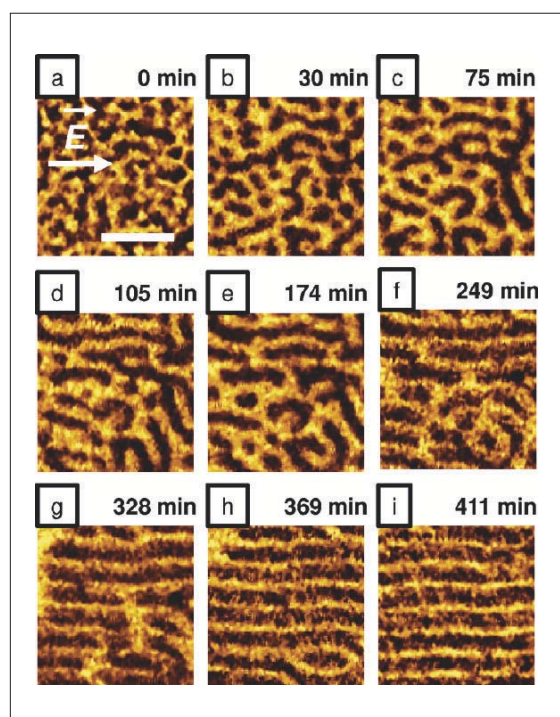


Abb. 11. Die Rasterkraftmikroskop-Phasenbilder (150 x 150 nm) zeigen den Übergang von einer ungeordneten Struktur (a) in eine hochorientierte Streifenstruktur (i). Der Film wurde in einer gesättigten Chloroformatmosphäre und einem elektrischen Feld von $15 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ spannungsfrei gemacht. Die PMMA-Phase erscheint heller als die PS-Phase. Die Rohdaten wurden durch Abtasten einer $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Fläche mit 1024 x 1024 Pixel im Tapping Mode ermittelt.⁶²⁾ (Copyright 2009 ACS)

Literatur

- 1) A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2447.
- 2) I. Singh, Z. Zarafshani, J.-F. Lutz, F. Heaney, *Macromolecules* 2009, 42, 5411.
- 3) S. Fleischmann, A. Kiriy, V. Bocharova, C. Tock, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1457.
- 4) M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6914.
- 5) P. D. Hustad, G. R. Marchand, E. I. Garcia-Meitin, P. L. Roberts, J. D. Weinhold, *Macromolecules* 2009, 42, 3788.
- 6) J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3201.



- 7) B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 3103.
- 8) B. Bantu, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 1970.
- 9) S. Lindner, S. Bahnmüller, A. Schmidt, J. Weikard, M. R. Buchmeiser, B. Bantu, W. Friedrichs, J. Krause, S. Reiter, *WO* 2009135600, 12. 11. 2009, 2007.
- 10) A. P. Soto, I. Manners, *Macromolecules* 2009, 42, 40.
- 11) V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, 320.
- 12) M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1463.
- 13) S. Ito, K. Munakata, A. Nakamura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14606.
- 14) D. Guironnet, P. Roesle, T. Rünzi, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 422.
- 15) P. S. Kumar, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 387.
- 16) B. Fang, A. Walther, A. Wolf, Y. Xu, J. Yuan et al. *Angew. Chem.* 2009, 121, 2921.
- 17) A. Walther, J. Yuan, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Nano Lett.* 2009, 9, 2026.
- 18) W. Müller, K. Koynov, K. Fischer, S. Hartmann, S. Pierrat, T. Basché, M. Maskos, *Macromolecules* 2009, 42, 357.
- 19) H. Schlaad, L. You, R. Sigel, B. Smarsly, M. Heydenreich, A. Mantion, A. Masic, *Chem. Commun.* 2009, 1478.
- 20) T. Tanaka, N. Saito, M. Okubo, *Macromolecules* 2009, 42, 7423.
- 21) F. Gröhn, *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 2295.
- 22) P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* 2008, 451, 977.
- 23) F. A. Plamper, L. Murtomäki, A. Walther, K. Kontturi, H. Tenhu, *Macromolecules* 2009, 42, 7254.
- 24) W. H. Binder, R. Zirbs, D. Machl, M. Gahleitner, *Macromolecules* 2009, 42, 7379.
- 25) R. Rotzoll, P. Vana, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 7656.
- 26) A. L. Sisson, I. Papp, K. Landfester, R. Haag, *Macromolecules* 2009, 42, 556.
- 27) A. L. Sisson, D. Steinhilber, T. Rossow, P. Welker, K. Licha, R. Haag, *Angew. Chem.* 2009, 121, 7676.
- 28) R. S. Yelamanchili, Y. Lu, T. Lunkenbein, N. Miyajima, L.-T. Yan, M. Ballauff, J. Breu, *Small* 2009, 5, 1326.
- 29) M. Schrinner, M. Ballauff, Y. Talmon, Y. Kauffmann, J. Thun, M. Möller, J. Breu, *Science* 2009, 323, 617.
- 30) S. Spange, S. Grund, *Adv. Mater.* 2009, 21, 2111.
- 31) S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlner, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8403.
- 32) B. Nandan, E. B. Gowd, N. C. Bigall, A. Eychmüller, P. Formanek, P. Simon, M. Stamm, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2805.
- 33) J. Xu, Y. Ma, W. Hu, M. Rehahn, G. Reiter, *Nature Materials* 2009, 8, 348.
- 34) B. Brugger, S. Rütten, K.-H. Phan, M. Möller, W. Richtering, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4038.
- 35) S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Macromolecules* 2008, 41, 9669.
- 36) S. Berger, H. Zhang, A. Pich, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 1.
- 37) S. Amajjahe, M. Munteanu, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 904.
- 38) X. J. Loh, Z.-X. Zhang, Y.-L. Wu, T. S. Lee, J. Li, *Macromolecules* 2009, 42, 194.
- 39) A. T. Neffe, B. D. Hanh, S. Steuer, A. Lendlein, *Adv. Mater.* 2009, 21, 3394.
- 40) D. Hofmann, M. Entrialgo-Castano, K. Kratz, A. Lendlein, *Adv. Mater.* 2009, 21, 3237.
- 41) J. M. J. Paulusse, R. J. Amir, R. A. Evans, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9805.
- 42) F. Wurm, J. Klos, H. J. Räder, H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7954.
- 43) E. Lallana, E. Fernandez-Megia, R. Riguera, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5748.
- 44) D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* 2009, 459, 68.
- 45) A. Gödel, G. Kasaliwal, P. Pötschke, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 423.
- 46) T. Skipa, D. Lellinger, W. Böhm, M. Saphiannikova, I. Alig, *Polymer* 2009, 50, 3747.
- 47) T. Skipa, D. Lellinger, M. Saphiannikova, I. Alig, *Phys. Status Solidi B* 2009, 246, 2453.
- 48) W. Zhang, J. Cui, C. Tao, Y. Wu, Z. Li, L. Ma, Y. Wen, G. Li, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5978.
- 49) A. Rouhanipour, M. Roy, X. Feng, H. J. Räder, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4672.
- 50) X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, G. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nature Materials* 2009, 8, 421.
- 51) S. Foster, C. E. Finlayson, P. E. Keivanidis, Y.-S. Huang, I. Hwang et al. *Macromolecules* 2009, 42, 2023.
- 52) M. C. Baier, J. Huber, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14267.
- 53) L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* 2009, 323, 1193.
- 54) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* 2009, 457, 679.
- 55) L. H. Jimison, M. F. Toney, I. McCulloch, M. Heeney, A. Salleo, *Adv. Mater.* 2009, 21, 1568.
- 56) S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, S. W. Hong, et al. *Science* 2009, 323, 1030.
- 57) G. Fludas, H. W. Spiess, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 278.
- 58) S. P. Brown, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 688.
- 59) C. B. Müller, T. Eckert, A. Lomann, J. Enderlein, W. Richtering, *Soft Matter* 2009, 5, 1358.
- 60) C. D. DeLong, D. A. Hoagland, *Macromolecules* 2008, 41, 4887.
- 61) A. B. C. Deutman, C. Monnereau, J. A. A. W. Elemans, G. Ercolani, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Science* 2008, 322, 1668.
- 62) V. Olszowka, M. Hund, V. Kuntermann, S. Scherdel, L. Tsarkova, A. Böker, *Nano* 2009, 3, 1091.
- 63) T. Macko, H. Pasch, *Macromolecules* 2009, 42, 6063.



WILEY
InterScience®

Jetzt online!
Nutzen Sie die Betaversion
www.gdch.de

JOURNALS

Home / Chemistry / Chemistry (general)

Nachrichten
aus der Chemie

Zeitschrift der
Gesellschaft Deutscher Chemiker



GDCh



Nachrichten aus der Chemie

Copyright © 2009 Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main

- Get Sample Copy
- Recommend to Your Librarian
- Save journal to My Profile
- Set E-Mail Alert
- Email this page
- Print this page
- RSS web feed (What is RSS?)