

Makromolekulare Chemie 2010

Robert Luxenhofer, Jürgen Groll

Makromoleküle lassen sich mit orthogonalen chemischen Reaktionen maßschneidern.

Teilweise biologisch inspirierte Konzepte kombinieren Selbstanordnung mit Funktionalität.

Hauptanwendungsgebiete funktionaler Makromoleküle sind Elektronik und Biomedizin.

Polymersynthese

◆ Immer häufiger verbinden orthogonale Methoden Polymerisation und polymeranaloge Funktionalisierung, oder sie verknüpfen makromolekulare Bausteine. Dabei gewinnt die Klick-Chemie weiter an Bedeutung, sowohl als Technik zur Polymerisation¹⁾ als auch, um makromolekulare Topologien zu kontrollieren und die Moleküle zu funktionalisieren.²⁾

Davis und Mitarbeiter nutzten durch Kettenübertragung (reversible addition-fragmentation chain transfer, Raft) hergestellte Polymere, um die vom Initiator stammenden Dithioester-Gruppen mit α -Bromoestern zu den entsprechenden ω -Thioethern umzusetzen.³⁾ Eine weitere Möglichkeit, Polymere über deren Endgruppen orthogonal zu verknüpfen, zeigten Theato und Mitarbeiter: Sie verwendeten Pentafluorophenylester-funktionale Ketten-transfer-Reagenzien für Raft-Polymerisationen.⁴⁾ Neben der Polymerarchitektur und Funktionalität rückt die Kontrolle der Polymermikrostruktur, also der Monomersequenz und Taktizität stärker in den Vordergrund.⁵⁾

Schumers et al. berichteten über eine elegante, vielseitige und einfache Möglichkeit, photospaltbare Blockcopolymere zu erhalten: Mit einem alkinmodifizierten Initiator für die radikalische Polymerisation

(atom transfer radical polymerization, ATRP) lassen sich in einer Ein-topfreaktion azidmodifizierte Polymere zu Blockcopolymeren verlängern. Der Initiator fungiert dabei gleichzeitig als Kupplungsgruppe (Abbildung 1A).⁶⁾ Den gleichen photolabilen Linker nutzten Voit und Mitarbeiter, um photostrukturerbare Filme aus Blockcopolymeren herzustellen. Sie wurden über Alkin-Azid-Klickchemie zunächst mit einer photolabilen Schutzgruppe für Aminseitenketten synthetisiert und auf Gold aufgebracht (Abbildung 1B). Die photolithographisch erzeugten Strukturen aminfunktionalisierter Polymere ließen sich anschließend entweder über ATRP weiter funktionalisieren oder mit Fluoreszenzfarbstoff markieren.⁷⁾

Möller et al. berichteten über die Herstellung funktionaler Polyacrylate durch Kaskadenreaktionen aus enzymatischer Monomersynthese und anschließende radikalische Polymerisation. Durch Transacylierung von Methylacrylat mit Alkoholen wurden funktionale Monomere hergestellt, die nach Abtrennen des Enzyms und Abdestillieren von Methylacrylat mit 2-Hydroxyethylacrylat radikalisch copolymerisierten. Dies er gab funktionale Polyacrylate mit durch die Monomersynthese vorgegebener Funktionalität.⁸⁾

Schubert und Hoogenboom berichteten über chirale Poly(2-oxazolin)e. Deren Löslichkeit und Kristal-

linität ist von ihrer optischen Aktivität abhängig, die wiederum über das Monomerverhältnis einstellbar ist. Im Gegensatz zum strukturell recht ähnlichen Polyprolin bilden diese optisch aktiven Polymere allerdings keine stabilen Sekundärstrukturen in Lösung.⁹⁾

Rehahn und Mitarbeiter zeigten, dass bei der lebenden anionischen Polymerisation von Vinylferrocenen durch Propagation Oligomere entstehen, die wenig oder nicht mehr initiieren oder propagieren und als schlafend bezeichnet werden können. Dieser Zustand lässt sich durch 1,1-Dimethylsilylclobutan und 1,1-Diphenylethylen in einen reaktiven Zustand überführen. So entstanden Copolymere aus Vinylferrocen und Methylmethacrylat sowie 2-Vinylpyridin und Polyvinylferrocen-Blocklängen von $20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.¹⁰⁾

Rieger berichtete über die Herstellung von hochmolekularen Poly(diethylvinyl-phosphonat)en, katalysiert mit Seltenerd-Metall-Komplexen. Die Polymerisation zeigt lebenden Charakter, wodurch zudem Blockcopolymere von Polymethylmethacrylat und Polydiethylvinylphosphonat mit niedrigen Dispersitäten zugänglich waren.¹¹⁾

Mit neutralen Palladium(II)-Phosphinsulfonat-Katalysatoren zeigten Mecking und Mitarbeiter, dass Ethylen und Acrylsäure in einem Schritt durch eine Insertionspolymerisation copolymerisierbar sind.

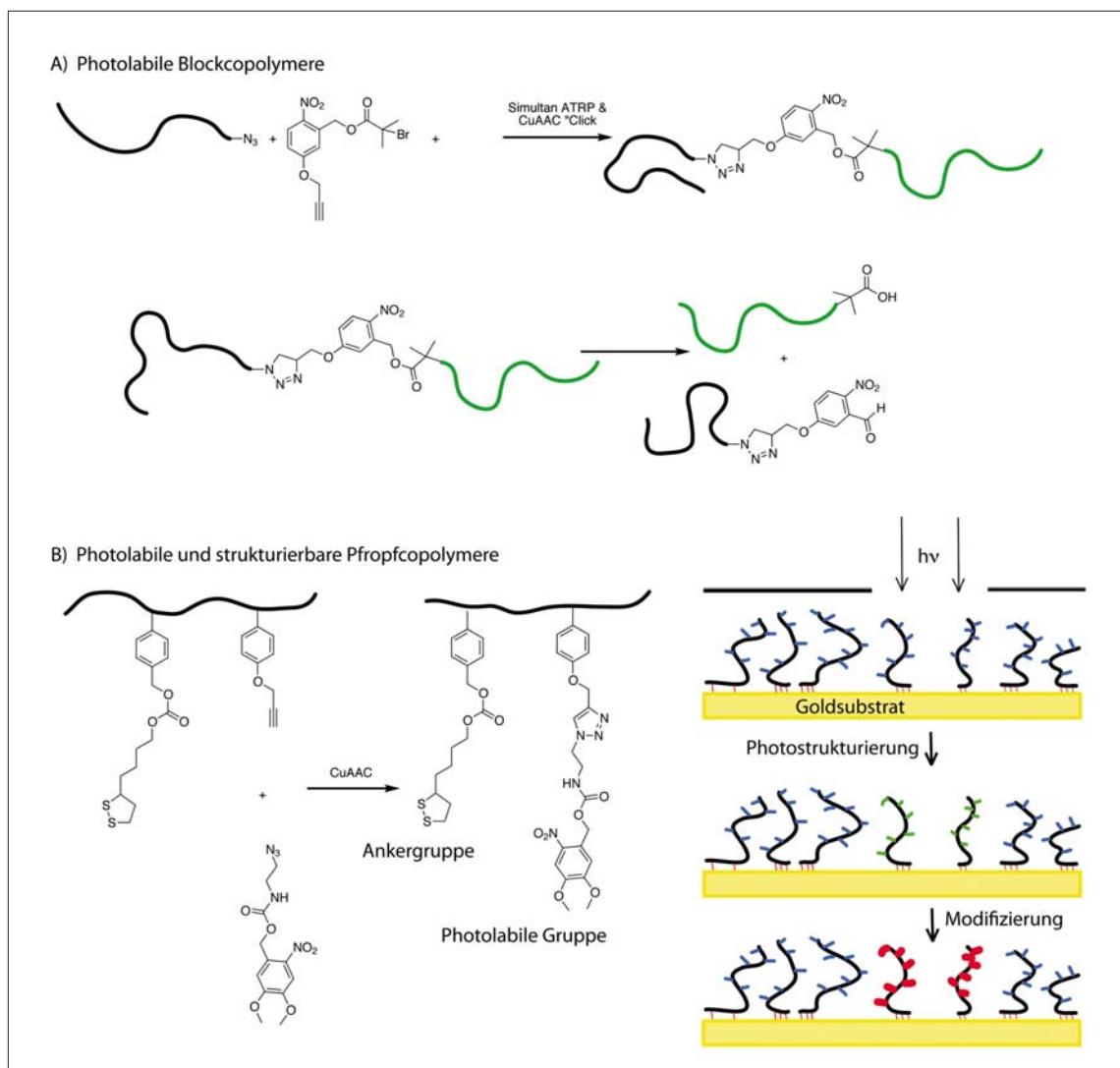


Abb. 1. Kombination aus kontrollierter radikalischer Polymerisation, Klick-Chemie und photolabilen Verknüpfungseinheiten.^{6, 7)}

Dies eröffnet den Zugang zu carbon-säurefunktionalem linearen Poly(ethylen) direkt aus den Vinylmonomeren.¹²⁾

N-heterocyclische Carbene (NHC) dienen zunehmend als Katalysatoren. Buchmeiser und Mitarbeiter stellten mit ringöffnender Metathesepolymerisation polymergetragerte geschützte NHC her, die katalytisch aktiv sind und die beispielsweise die Cyanosilylierung von Carbonylen katalysieren.¹³⁾ Gnanou, Taton und Mitarbeiter verwendeten NHC sowohl als Katalysatoren für die Gruppentransferpolymerisation von Acrylatmonomeren als auch für die anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid, sogar in der Gegenwart von Alkoholen.¹⁴⁾ Diese Polymerisation eröffnet direkten Zugang zu α,ω -heterodifunktionalem Poly(ethylenoxid).

(PEO). Frey und Mitarbeiter widerlegten durch direkte, verzweigende Copolymerisation von Ethylenoxid und Glycidol die These, dass die Unterschiede in Reaktivität und Siedepunkt dieser beiden Monomere deren direkter Copolymerisation im Wege stehen¹⁵⁾

Charakterisierungsmethoden

- ◆ Moderne Charakterisierungsmethoden werden für die komplexer werdenden makromolekularen Systeme und Strukturen immer wichtiger – vor allem kombiniert mit Simulationen.¹⁶⁾

Die matrixunterstützte Laser-Desorption-Ionisation-Massenspektrometrie gewinnt in der Polymeranalytik weiter an Bedeutung und wird allmählich zu einer Standardmethode.

de wie die Gelpermeationschromatographie. Hart-Smith und Barber-Kowollik umrissen in einem Übersichtsartikel diesen Trend und zeigten das noch ungenutzte Potenzial.¹⁷⁾

Brandt und Kollegen beschreiben den möglichen Nutzen der Chometrie zur Optimierung der Probenvorbereitung bei Maldi-TOF-MS-Experimenten. Die soll vor allem die problematische Wahl von Kationsierungsagenz, Matrix und Lösemittel für bisher nicht oder wenig untersuchte Polymere erleichtern.¹⁸⁾

Als sehr wertvolle Methode für die Strukturaufklärung amphiphiler Systeme in Wasser hat sich im letzten Jahr die Elektronenspinresonanz (ESR) erwiesen. Hinderberger und Mitarbeiter verwendeten das amphiphile permanente Radikal 2,2,6,6-tet-

ramethylpiperidin-1-oxyl (Tempo) in wässrigen Lösungen und zeigten so, dass das Tempo-ESR-Signal von der Hydrophobizität der Umgebung abhängig ist. Damit sind messbar: das Vorhandensein und Auftreten von hydrophoben Domänen sowie deren Abstand voneinander in Polymeren, beispielsweise beim Kollaps thermoresponsiver Polymere, aber auch in Proteinen wie dem Transportprotein Serumalbumin.¹⁹⁾ Dabei ergaben sich für Serumalbumin Unterschiede in der Struktur in Lösung gegenüber der Kristallstruktur.

Kolloidale Systeme

◆ Böker, Zvelindowsky und Mitarbeiter haben mit dynamischen Simulationen die Strukturbildung von Block-Copolymeren auf Nanopartikeloberflächen berechnet. Die Simulationen sagen regelmäßig poröse Strukturen voraus, die für Aufnahme- und Freisetzungsprozesse von Interesse sein könnten. Erste rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Poly(styrol)-*b*-poly(butadien) beschichteten Silicapartikeln bestätigen die Simulationen.²⁰⁾

Weil und Mitarbeiter haben humanes Serumalbumin (HSA) als Ausgangsstanz für die Beschichtung von Quantenpunkten verwendet.

Dazu haben sie das Protein entfaltet und mit PEO sowie Liponsäure funktionalisiert. Diese koordiniert auf die Oberfläche der Quantenpunkte, wodurch sich die modifizierte Polypeptidkette um die Nanopartikel wickelt und diese stabilisiert. Durch pH-Wert-abhängige Konformationsänderungen reagiert dieses System zusätzlich auf geänderte pH-Werte.²¹⁾

Die Stabilisierung und Funktionalisierung von magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln erreichten Schmidt und Mitarbeiter, indem sie einen geeigneten Initiator auf der Partikeloberfläche immobilisierten sowie Oligo(ethylenglykol)methylether-methacrylat und succinimidyl-methacrylat kontrolliert radikalisch polymerisierten. Dieses Einschrittverfahren erzeugt magnetische Nanopartikel mit einer stabilisierenden und hochfunktionalen Polymerhülle.²²⁾ Müller und Mitarbeiter wählten zur Komplexierung auf der Eisenoxid-Nanopartikeloberfläche das im Adhäsionspeptid von Muscheln häufig vorkommende Dopamin (Dopa). Dieses wurde alkinfunktionalisiert, so dass die Partikeloberflächen für Klick-Reaktionen mit Aziden wie Poly(ethylenglykol)-azid oder azid-funktionalen Farbstoffen genutzt werden können.²³⁾

Biesalski et al. beschreiben polymerisierte Vesikel mit Dopa-Gruppen an der Oberfläche. Dazu erhielt Dopa einen hydrophoben, diacetylenfunktionalen Schwanz. Durch Mischung mit einem entsprechenden, aber Dopa-freien Amphiphil wurden Vesikel hergestellt, die durch Bestrahlung polymerisierbar und damit stabilisierbar sind. Die polymerisierten Vesikel erlauben eine definierte Einstellung der Grenzflächenchemie, und die Partikel zeigen adhäsive Eigenschaften auf verschiedenen Oberflächen.²⁴⁾

Winnik, Pich und Mitarbeiter produzierten durch In-situ-Fällungspolymerisation von funktionalen Lanthanidfluorid-Nanopartikeln mit N-vinylcaprolactam und 2-(acetoacetoxyethyl)methacrylate in einem Schritt anorganisch dotierte Nanogele. Durch Variation des Lan-

thanoids (Eu, Tb, Pr, Gd) und weitere Funktionalisierung der Gelpartikel entstehen so Sonden für die Massenspektrometrie.²⁵⁾

Die Arbeitsgruppe Chiu beschäftigte sich mit der Entwicklung von polymerbasierten Nanopartikeln für die direkte Markierung und Visualisierung von spezifischen Zelloberflächenmarkern. Sie stellten halbleitende Polymernanopartikel her durch gemeinsame Nanopräzipitation von Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) und fluoreszierendem Poly[(9,9-diethylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzoz[2,1',3]-thiadiazol)]. Über die Maleinsäureanhydrid-Gruppen an der Partikeloberfläche wurden Azid- oder Alkingruppen für weitere Modifikation sowie PEO für die Stabilisierung und Abschirmung angebunden. Diese Partikel konnten dann gezielt mit Klick-Reaktion an spezifischen Zelloberflächenmarkern gebunden werden, die metabolisch von den Zellen mit azido- oder alkintragenden künstlichen Aminosäureresten exprimiert wurden.²⁶⁾

Strukturaufbau durch Selbstorganisation

◆ Auf äußere Einflüsse reagierende und schaltbare, also responsive Polymersysteme bleiben ein hochinteressantes und vielfach bearbeitetes Forschungsgebiet.²⁷⁾ Die Strukturen solcher Systeme beruhen im Allgemeinen auf reversiblen Bindungen wie hydrophoben Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbildung oder ionischen Interaktionen, die ein dynamisches Verhalten erlauben.²⁸⁾ Aus der Natur lassen sich jedoch komplexere Systeme ableiten, so dass biologische Erkennungs- und Anordnungsmotive wie Peptidsequenzen (Polymer-Peptidkomplexe)²⁹⁾ und in zunehmendem Maße auch Nukleinsäuren (Nukleinsäure-Polymerhybride)³⁰⁾ immer mehr Anklang finden.

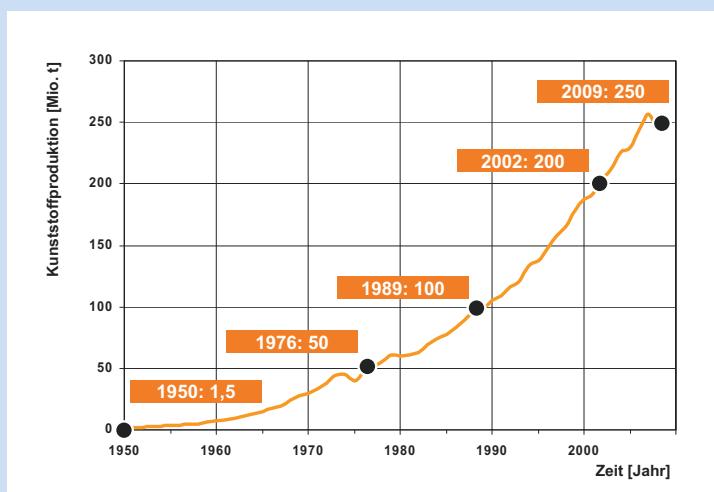
Zwischen hydrophil und hydrophob schaltbare Oberflächen sind hinlänglich bekannt. Sie dienen beispielsweise dazu, Zellen reversibel an Oberflächen zu binden bzw. freizulassen. In einer deutsch-ame-



◆ Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffindustrie hat allen Prognosen getrotzt

Die globale Polymerproduktion stieg in den letzten 60 Jahren um durchschnittlich 9 % pro Jahr. Der Schock saß daher tief, als die Kunststoffproduktion krisenbedingt fiel: vom Rekordwert 260 Mio. t im Jahr 2007 auf 245 Mio. t im Jahr 2008. Bereits 2009 stiegen die Produktionsmengen jedoch wieder auf 250 Mio. t (Abbildung). Für das Jahr 2010 wird nochmals ein Anstieg prognostiziert.

Die Länder Asiens sind die weltgrößten Kunststoffproduzenten. Mit einem Anteil von nahezu 40 % belegten sie im Jahr 2010 den ersten Platz auf der Rangliste der globalen Kunststoffproduktion, gefolgt von Europa und den Nafta-Staaten mit jeweils knapp 25 %. Die Produktionsmenge des Nahen und Mittleren Ostens sowie Afrikas ist in den letzten Jahren auf fast 10 % gestiegen und wird wohl weiter steigen. Kaum jemand hätte Ende des Jahres 2008 die wirtschaftliche Entwicklung der Branche für die Jahre 2009 und 2010 so vorhergesagt, wie sie dann verlaufen sind. Eine so positive Prognose – im Umfeld einer abklingenden Wirtschafts- und Finanzkrise – wäre vermutlich nicht ernst genommen worden. Es war selbst für erfahrene Experten nicht absehbar, wie dynamisch sich die Wirtschaftslage der Kunststoffindustrie entwickeln würde. Zum einen zog die Nachfrage plötzlich und unerwartet stark an, zum anderen blieben die befürchteten Mengenströme aus den neuen Produktionsanlagen im Nahen und Mittleren Osten aus. Bauverzögerungen neuer Anlagen und eine überraschend hohe Polymernachfrage in China trugen zusätzlich zur positiven Entwicklung bei. Auf der Abnehmerseite war es neben der Elektro- und Elektronikindustrie hauptsächlich die zuvor stark gebeutelte Automobilindustrie, die mit einem globalen Produktionsanstieg von mehr als 20 % gegenüber 2009 zu einer guten Nachfra-



Kunststoffproduktion weltweit.

(Quelle: Plastics Europe)

ge beitrug. Für einige Materialtypen mussten die Kunststoffhersteller die Lieferzeiten wegen Engpässen auf dem Rohstoffmarkt und einer unerwartet guten Nachfrage verlängern. Lieferengpässe führten sogar zeitweise zu einer Kontingentierung der bestellten Waren. Die Anfang November zu Ende gegangene K-Messe in Düsseldorf bestätigte den positiven Konjunkturverlauf [Nachr. Chem. 2011, 59, 46]. Verlässliche Jahresdaten liegen zurzeit allerdings noch nicht vor. Erste Schätzungen gehen davon aus, dass die durchschnittliche Wachstumsrate der vergangenen Jahre übertroffen werden könnte. Während der globalen Wirtschafts- und Finanzkrise hatte sich in der Kunststoffindustrie zudem temporär ein Investitionsstau aufgebaut. Mit der steigenden Nachfrage und der damit verbundenen Auslastung der Produktionsanlagen ist eine hohe Investitionsbereitschaft der Unternehmen wahrnehmbar. Insgesamt verschieben sich die Kunststoffmärkte derzeit in den asiatischen Raum. Daher erwarten Marktforscher mittelfristig in den traditionellen Märkten wie Europa und den Nafta-Staaten ein eher verhaltenes und in Asien ein überproportionales Wachstum des Verbrauchs. Innerhalb Europas soll es

sich zudem von West- in Richtung Zentral- und Osteuropa verlagern. Neue Kapazitäten sollen in Asien, hauptsächlich in China und dem Nahen und Mittleren Osten, in den nächsten Monaten und Jahren in Betrieb gehen. Der internationale Wettbewerbsdruck wird dadurch weiter steigen. Darüber hinaus werden sich die Kunststofferzeuger verstärkt mit strukturellen Herausforderungen auf den globalen Rohstoffmärkten auseinandersetzen müssen.

Innovationen werden weiterhin eine zentrale Rolle in der Kunststoffindustrie spielen. Nach Ende der Krise kommt den Unternehmen zugute, dass sie auch in den schlechten Zeiten ihre Stärken ausgebaut, innovative Anwendungen entwickelt und ihre Wettbewerbsfähigkeit gestärkt haben. Umso mehr kommt es darauf an, dass insbesondere Europa seinen Vorteil als Innovations- und Technologiestandort zu nutzen versteht und diese Kompetenz ausbaut. Kunststoff ermöglicht nachhaltige Lösungen und ist, mittel- und langfristig gesehen, ein Wachstumstreiber. Das weltweite Wachstum für Kunststoffe soll in den kommenden Jahren oberhalb des allgemeinen Wirtschaftswachstums liegen.

Frank Schnieders, Leverkusen

rikanischen Kooperation gelang es nun erstmals, Oberflächen zu erzeugen, die mit schaltbaren Polymerbürsten gezielt hydrophobe Fragmente präsentieren können, während die Oberfläche als Ganzes weiterhin hydrophil bleibt.³¹⁾ Dieses Design soll neue Möglichkeiten eröffnen, synthetische Oberflächen mit spezifischen und schaltbaren Wechselwirkungen mit Zellen oder biologischen und synthetischen (Makro)-Molekülen herzustellen.

Lyon und South stellten eine Oberfläche her, die nach mechanischer Beschädigung mikrometerbreite Kratzer mit Längen von über

einem Zentimeter durch Benetzen mit Wasser binnen Sekunden verschließt. Dafür schichteten sie abwechselnd negativ geladene Mikrogelpartikel und positiv geladene Polyelektrolyten. Nach Heilung des Defekts ist im Film kein Rückstand detektierbar.³²⁾

Inspiriert von der Struktur des Transportproteins Serumalbumin, das in der globulären Form mehrere hydrophobe Taschen für den Transport von Gastmolekülen besitzt, haben Laschewski und Mitarbeiter tertiäre lineare Block-Copolymere synthetisiert, die aus PEO als hydrophilem Block und zwei nicht misch-

baren hydrophoben Blöcken bestehen. Nach Optimierung der Polymerarchitektur ergaben sich in Wasser mikellare Aggregate mit echter Mehrkernstruktur.³³⁾ Kim und Mitarbeiter stellten Polymerkapseln direkt, ohne Template her (Abbildung 2). Dazu nutzten sie (Allyloxy)₁₂cucurbit[6]uryl, ein steifes, leicht gekrümmtes diskusförmiges Molekül mit einer Kavität und zwölf polymerisierbaren Allylgruppen an der Peripherie. An diese Gruppen wurden PEO- oder alkylbasierte α,ω -Dithiole mit einer Thiol-en-Verknüpfung gebunden. Dadurch erfolgt eine Selbstanordnung des Systems in Nanokapseln mit etwa 100 nm Durchmesser, wobei die strukturbildenden Einheiten einerseits direkt miteinander vernetzt sind; andererseits bilden sich disulfidverknüpfte Schlaufen an der Oberfläche der Kapseln, die mit Ethylvinylether entfernbare sind. Simulationen bestätigten den Bildungsmechanismus der Kapseln. Dieses Verfahren könnte aufgrund der Kombination von Selbstanordnung und chemischer Vernetzung genereller Natur und auf strukturell ähnliche Einheiten übertragbar sein.³⁴⁾

Percec und Mitarbeiter entwickelten einen Ansatz, der in der Selbstanordnung von Dendronen bisher nicht zugängliche Strukturbildungen ermöglicht. Traditionell werden Dendronen sequenziell durch kompletten Aufbau einer jeweils neuen Schicht von Untereinheiten Generation für Generation aufgebaut. Dies bringt eine hohe Voraussagbarkeit der Selbstanordnung und verkleinert die Wahrscheinlichkeit unerwarteter Strukturen. In ihrem neuen Ansatz verfolgen Percec et al. die Strategie des gezielten Rückbaus voll ausgebildeter Dendronen und Dendrimere. Sie entfernen systematisch und sequenziell Äste der Moleküle und erreichten so Strukturbildungen, die auf klassischen Weg nicht zugänglich sind.³⁵⁾

In einander ähnlichen Arbeiten entwickelten die Gruppen um Harada und Mann makroskopische Hy-

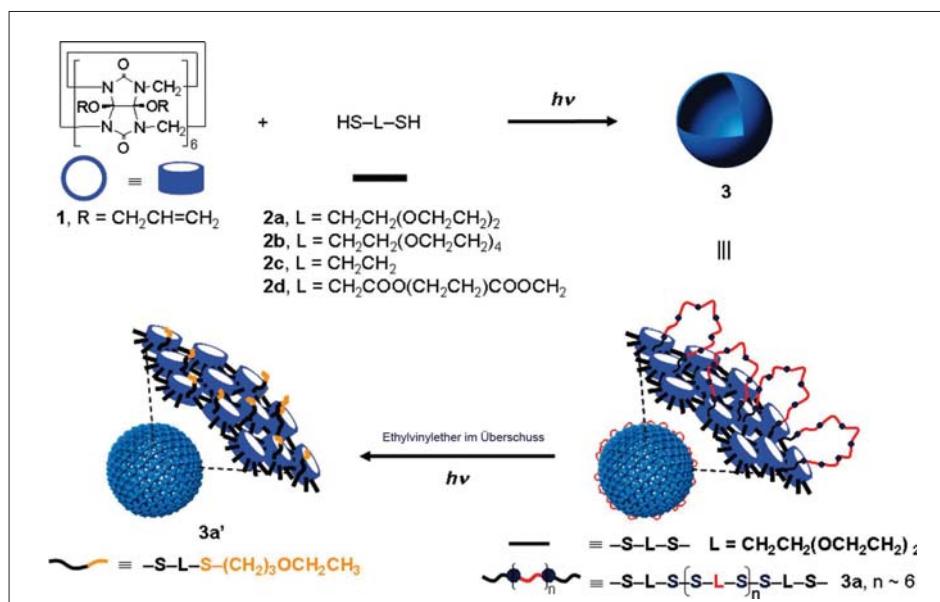


Abb. 2. Templatfreie Herstellung von Nanokapseln durch eine Kombination aus Selbstanordnung und sukzessiver chemischer Vernetzung.³⁴⁾

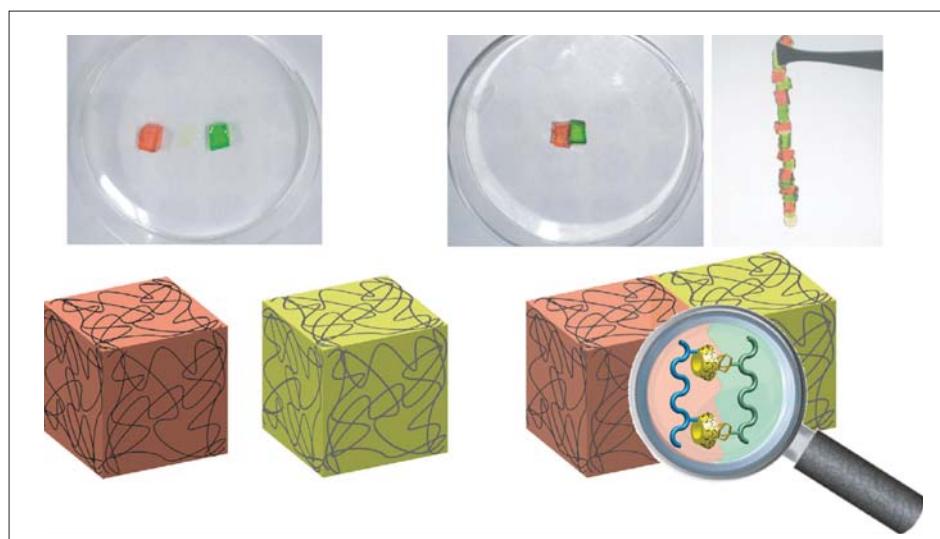


Abb. 3. Stabile Verbindung makroskopischer Hydrogelwürfel durch molekulare Erkennung.³⁶⁾

drogele, die durch Selbstanordnung aufgrund molekularer Erkennung entstehen. Harada und Mitarbeiter stellten dazu Acrylamid-Hydrogеле her, die entweder mit Cyclodextrinen als Wirtverbindung oder kurzen Kohlenwasserstoffketten als Gastverbindungen modifiziert sind. Wenn die Oberflächen makroskopischer, Zentimeter großer Würfel aus komplementären Hydrogelen in Kontakt gebracht werden, findet eine kooperative molekulare Erkennung statt, welche die beiden Würfel stabil miteinander verbindet (Abbildung 3). Mann und Mitarbeiter erreichten ein entsprechendes Verhal-

ten eines Organoclay-Gast-Komplexes in einer Poly(vinyl-pyrrolidon)-Matrix. Sie zeigten zudem, dass einer der Gelbausteine eingelagerte Wirkstoffe verzögert freisetzen. Dieses Prinzip eröffnet neue Möglichkeiten für den Aufbau hierarchischer Hydrogеле.³⁶⁾

Chemie in eingeschränkten Dimensionen: 1-D, 2-D und 3-D

◆ Mit dem Nobelpreis in Physik für die grundlegenden Arbeiten über Graphen wurde er seit Jahren anhaltende Trend zur Forschung an Materialien mit definierten und einge-

schränkten Dimensionen ausgezeichnet. Unabhängig davon gab es in der Chemie viele Veröffentlichungen, die sich mit der (makro)molekularen Chemie an 1-D, 2-D oder 3-dimensionalen Nanostrukturen beschäftigen. Frauenraht et al. widmeten der Herstellung von kohlenstoffbasierten Materialien dieser Dimensionalitäten einen Übersichtsartikel,³⁷⁾ aber auch mit Materialien jenseits des reinen Kohlenstoffs wurden große Fortschritte erzielt.

So beschrieben Gölzhäuser und Kollegen erstmals Janus-Nanomembranen. Deren Herstellung gelang durch selektive Funktionali-

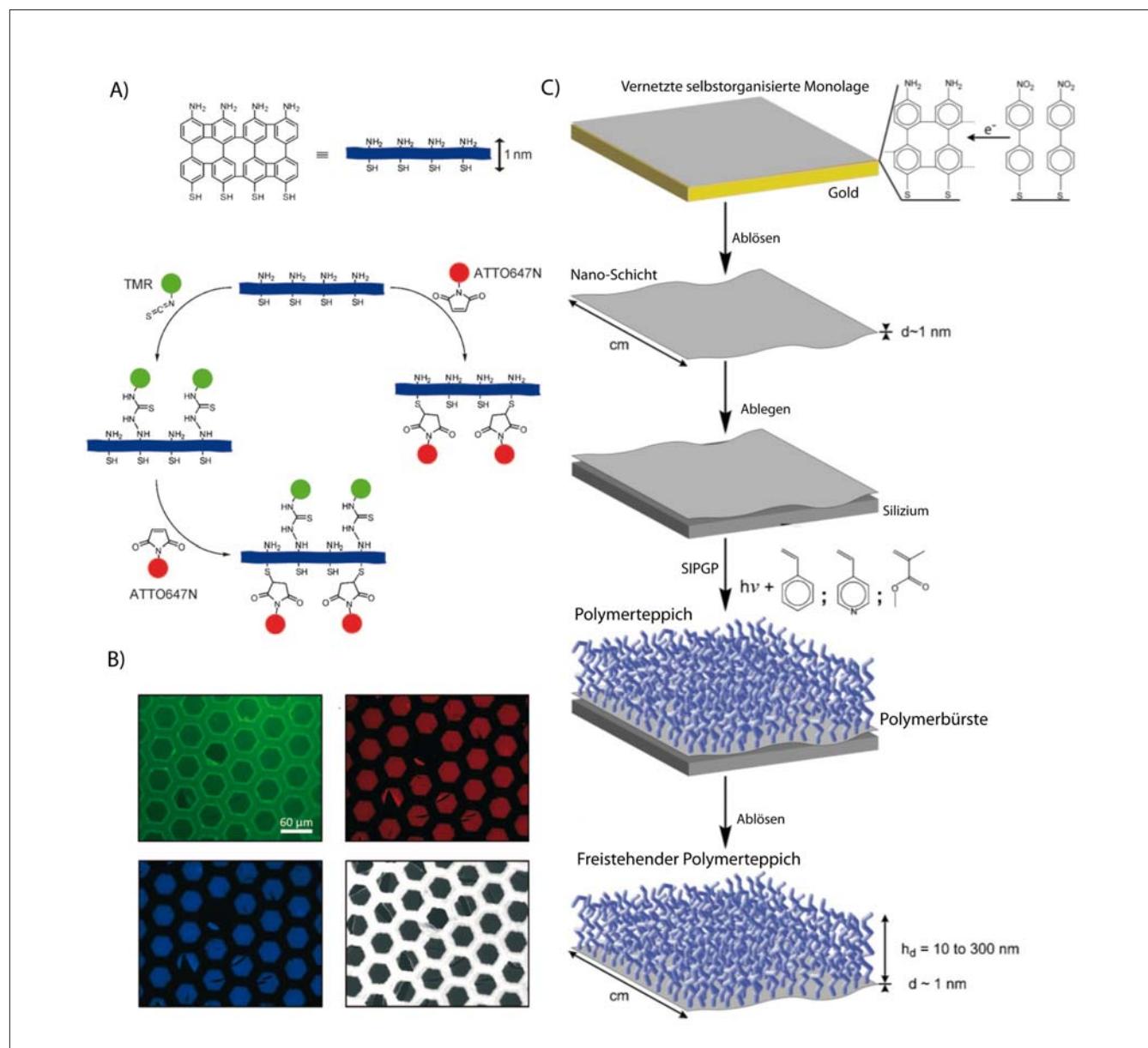


Abb. 4. A) Herstellung von fluoreszenzmarkierten Janus-Nanomembranen und B) Förster-Resonanzenergietausch zwischen oberer und unterer Schicht dieser Membranen. C) Herstellung von freistehenden Polymerteppichen.^{38,39)}

◆ Leichtbau – Ein Wachstumsschub für polymere Werkstoffe?

Klimawandel, Energieeffizienz, erneuerbare Energien, Emissionsreduktion und Elektromobilität – Schlagworte die uns täglich begegnen und die in keinem Strategiepapier eines erfolgreichen Industrieunternehmens fehlen. Geraade im Zusammenhang mit dem Thema Elektromobilität ist ein anderes Schlagwort zum Leitthema in der Automobilindustrie geworden: Leichtbau! Keinen anderen Werkstoffen wird dabei ein vergleichbar hohes Wachstums- potenzial zugesprochen wie kohlefaser verstärkten Composites, Hybridbauteilen, Sandwichstrukturen und anderen faserverstärkten Kunststoffen.

Composites mit Kohlefasern begleiten uns schon heute: in der Luft- und Raumfahrt, in Militär- flugzeugen und Helikoptern, in Windkraftanlagen, im Formel-1-Rennsport und anderen Anwendungen mit hohen Anforderungen an mechanische Steifigkeit und Festigkeit bei minimalem Gewicht. So bestehen schon heute kommerzielle Passagierflugzeuge in der zivilen Luftfahrt zu mehr als 15 % aus Kohlefasercomposites, für zukünftige Flugzeug- generationen wie dem Airbus A350 und der Boeing 787 wird jedoch schon an mehr als 50 %ige duromerharz- bzw. thermoplast- basierte Composites gedacht. Für immer leistungsfähigere Windkraftanlagen – insbesondere für Offshore-Windparks – sind Kohlefasercomposites ebenso notwendig. Ohne ihren vermehrten Einsatz sind Windkraftanlagen in den heute geplanten Dimensionen nicht realisierbar. Im Automobilbau sollten sich im Zuge der bis zum Jahr 2020 vorgesehenen Kommerzialisierung der Elektromobilität Markt- und Wachstumspotenziale für Composites und Sandwichstrukturen ergeben. Das Fahrzeuggewicht bestimmt die maximale Reich-



Abbildungen: BASF, Contitech, Lanxess, Vöhringer

weite von Elektroautomobilen, die ihre Energie aus leistungsfähigen, wiederaufladbaren Lithium- ionen- Batterien beziehen. Um mit einem einzigen Ladezyklus Reichweiten zu realisieren, wie sie der Kunde von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren gewohnt ist, muss das Auto leichter werden. Das vor kurzem von BMW und SGL Carbon gegründete Gemeinschaftsunternehmen zeigt,¹⁾ welch großes Potenzial Automobilhersteller und Kohlefaser- produzenten hier sehen. Allein an der fehlenden, großserientauglichen Fertigungstechnik von Bau- teilen aus Kohlefasercomposites könnte deren Erfolg noch scheitern. Doch auch diese verbesserte sich in letzter Zeit, z. B. beim Spritzpressen (resin transfer moulding, RTM).

Wuchs der Markt für Kohlefaser- composites in den vergangenen Jahren eher moderat, so wird mit dem Thema Leichtbau im Auto- mobil künftig ein zweistelliges

Wachstum erwartet. Der Verein Carbon Composites geht in seinem Bericht vom September 2010 davon aus, dass sich der Marktumsatz bis zum Jahr 2015 auf 14 Mrd. Euro in etwa verdoppelt.²⁾ So könnten Kohlefasercomposites, Hybridbauweisen und Sandwichstrukturen im Automobilbau einen neuen Wachstumsschub für makromolekulare – duromere oder thermoplastische – Werkstoffe bewirken. Alle größeren Rohstoffhersteller haben sich diesem Gebiet zugewandt und wollen mit Ideen, Konzepten und Produkten an diesem Markt teilha- ben.

*Georg Oenbrink,
Vorsitzender der GDCh-Fachgruppe
Makromolekulare Chemie*

Quellen

- 1) K-Zeitung-online, Leichtbau für Elektromobilität, 04.08.2010.
- 2) AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe & Carbon Composites, Composites-Marktbericht, September 2010.

sierung von quervernetzten Biphenylmonoschichten, die auf einer Seite aminfunktionalisiert sind, während die andere Oberfläche Thioleinheiten trägt (Abbildung 4A). Das Team funktionalisierte beide Seiten chemoselektiv mit Fluoreszenzfarbstoffen. Aufgrund der extrem geringen Dicke der Membran von 1 nm verlief der Förster-Resonanzenergietransfer praktisch quantitativ (Abbildung 4B). Das Verfahren ist vielseitig einsetzbar, gerade weil sowohl Amine als auch Thiole sehr gut chemoselektiv mit vielen (Bio)molekülen reagieren.³⁸⁾ Jordan und Gölzlhäuser nutzen dieselben Biophenylmonoschichten als Ausgangsmaterial für Polymerteppiche (Abbildung 4C). Einige freistehende Polymerteppiche aus Poly(methylmethacrylat), Poly(styrol) und Poly(4-vinylpyridin) mit unterschiedlichen Dicken zwischen einigen Nanometern bis etwa 200 nm wurden realisiert. Auch hier lassen sich große Aspektverhältnisse mit Teppichdicken im Nanometerbereich und Flächen im Quadratzentimeterbereich erreichen. Ein Polymerteppich aus P4VP zeigte darüber hinaus schnelle und reversible, makroskopisch beobachtbare Morphologieänderung abhängig von Lösemittelqualität und pH-Wert.³⁹⁾

Müllen, Fasel und Kollegen erhielten graphenartige Nanobänder durch Synthese von linearem Poly(phenylen)en und anschließende Cyclodehydrogenierung (Abbildung 5). Unterschiedliche Morphologien ergaben sich dabei durch Variation der Precursor.⁴⁰⁾ Eine theoretische Betrachtung solcher graphenartiger Nanobänder geben Gunlycke, Li et al.⁴¹⁾ Sie sagen vorher, dass solche Bänder aufgrund der Änderung ihrer elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Verdrehung als nanoskopische Schalter oder chemische Detektoren dienen können.

Xu und Kollegen berichten über die Synthese von Diamant-Nanodrähten durch chemische Dampfabscheidung, die unter anderem durch Mikro-Ramanspektroskopie

analysiert wurden. Diese Materialien sind möglicherweise für Anwendungen von Interesse, bei denen Diamant seine Stabilität einbringt.⁴²⁾

Organische Elektronik

◆ Organische Elektronik blieb auch im vergangenen Jahr eines der Hauptanwendungsgebiete der Polymerforschung. Teilgebiete mit signifikanten Fortschritten bei Effizienzsteigerungen sind z.B. das Solarzellendesign⁴³⁾ und die verstärkte Verwendung der Oberflächenplasmonenresonanz zur Verbesserung der Lichtausbeute. Oberflächenplasmonenresonanz, um die Lichtausbeute zu erhöhen, wurde in den letzten Jahren stärker verwendet. Dadurch lassen sich sehr dünne Schichten zu optisch dicken Schichten machen.⁴⁴⁾

Meerholz und Mitarbeiter zeigten, dass sich polymerbasierte organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes, Oleds), die mit UV-lithographischen Methoden hergestellt wurden, für hochauflösende Mikrodisplays eignen und dabei vorteilhafter sind als flüssigkristalline Displays.⁴⁵⁾

Eine neue Klasse von vernetzbaren Lochleitern auf der Basis von Tetraarylbenzidinen und Tetraarylphenyldiaminen beschrieben Nuyken und Meerholz. Vorteilhafte filmbildende Eigenschaften zusammen mit der guten Vernetzbarkeit dieser Materialien machen sie zu interessanten Alternativen in Multilagen-Oleds.⁴⁶⁾

Deibel, Lambert und Mitarbeiter berichten über polymere Squarain-Derivate für polymerbasierte Solarzellen, die selbst bei deutlich höheren Wellenlängen Licht absorbieren als die bisher verwendeten Materialien wie Poly(3-hexylthiophen) mit einem Maximum zwischen 750 nm und 800 nm.⁴⁷⁾ Solche Materialien sind wichtig, um die Energieausbeute organischer Solarzellen weiter zu steigern. Morana et al. untersuchten den Effekt eines Austausches von Kohlenstoff mit Silicium als verbrückendes Atom in

Dithiophen-Donor-Akzeptor-Copolymeren in Polymer-Fulleren-Photovoltaikmodulen. Mit elektronischen und morphologischen Effekten erreichen die Silicium-Derivate höhere Effizienz bei geringerer Fulleren-Beladung.⁴⁸⁾

Poly(fluoren-co-phenylen)e mit quarternären Ammoniumfluorid-substituenten oder borhaltigen Seitenketten verwendeten Bazan und Kollegen, um chemisch fixierte p-n-Übergänge in polymeren Halbleitern zu erzeugen.⁴⁹⁾ Dieses Konzept erweitert nachhaltig die Möglichkeiten, optoelektronische Bauteile aus Polymeren zu erzeugen.

Antonietti und Mitarbeiter erzeugten mit polymerisierten ioni-chen Flüssigkeiten als Precursor mesoporöse graphitische nanoskalige Kohlenstoffstrukturen. Sie weisen eine hohe spezifische Oberfläche und eine gute Leitfähigkeit auf. Dies macht sie interessant für katalytische Anwendungen oder als Anodenmaterial in Brennstoffzellen.⁵⁰⁾ ➤

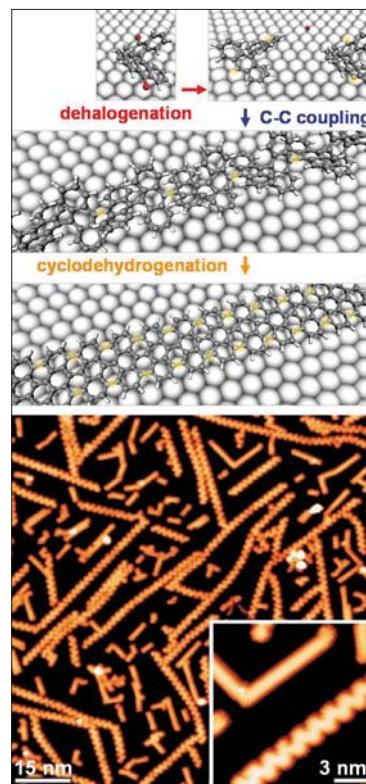


Abb. 5. Templatvermittelte Synthese von Nanobändern durch sequenzielle Adsorption, Aktivierung und Verknüpfung der Bausteine, sowie STM-Aufnahmen.⁴⁰⁾

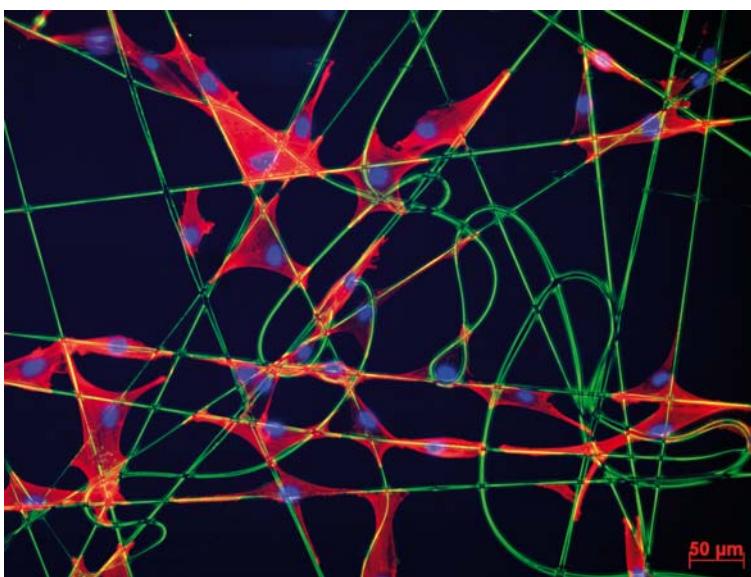


Abb. 6. Primäre humane dermale Fibroblasten (rot, Zellkern blau) adhären peptidvermittelt nach drei Tagen Zellkultur an dreidimensionalen Polymerfaserstrukturen (grün) mit kontrollierter Oberflächenchemie (Fluoreszenzmikroskopaufnahme).⁶³⁾

Biomedizinische Anwendungen

◆ Der Bedarf an Polymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften ist in der Nanomedizin, bei polymeren Therapeutika und der Gewebeberegeneration noch lange nicht gedeckt. Bei der Entwicklung neuer Polymere dafür sollte ein nachhaltiger Erfolg und der Transfer in die Klinik von Beginn an bedacht werden. Dies berücksichtigt Biokompatibilität, die über die allgemeinen Zytotoxizitätsstudien hinausreicht, reproduzierbare und möglichst aufskalierbare Herstellung definierter Materialien und deren Sterilität oder Sterilisierbarkeit.

In aller Regel ist es gewünscht, dass die Materialien nicht unspezifisch mit biologischen Komponenten wie Proteinen, Zellen oder Barriereforschichten wechselwirken, um spezifische Wechselwirkungen durch den Einbau definierter Signalmoleküle zu ermöglichen. Dieses Paradigma beginnt jedoch zu wackeln, und es zeigte sich, dass auch die intrinsischen Eigenschaften von Polymeren und Nanopartikeln erwünschte Effekte in Säugetierzellen bewirken können. Dies manifestierte sich z. B. im Abschluss der zweiten klinischen Phase einer Kombination von zwei Pluronic-Polymeren mit Doxorubicin (SP1049C, Supratek Pharma) in

Oesophaguskarzinomen: Die Polymere dienten dabei in erster Linie als direkter Modulator multiwirkstoffresistenter Krebszellen und erst zweitrangig als Solubilisierungshilfsstoff.⁵¹⁾

Sahay et al. zeigten am Beispiel des amphiphilen Blockcopolymers Pluronic P85, dass einfache synthetische Polymere selektiv Endozytosemechanismen nutzen und in der Lage sind, sich Zutritt zu Zellen der Blut-Hirn-Schranke sowie zu Neuronen zu verschaffen. Die Erkenntnis, dass synthetische Polymere in der Lage sind, spezifische Endozytosemechanismen zu nutzen, zeigt die Möglichkeit auf; sie zeigt aber auch Möglichkeiten, mit chemisch relativ einfachen Polymeren Reaktionen von Zellen auszulösen und bestimmte Kompartimente innerhalb einer Zelle anzusteuern.⁵²⁾

Auf der Suche nach Polymeren, die definiert und einfach herstellbar, gleichzeitig biologisch abbaubar und synthetisch vielseitig sind, gab es im Jahr 2010 einige interessante Entwicklungen: Zentel und Mitarbeiter stellten in einer Multistufenreaktion Blockcopolymere aus bioabbaubarer Poly(L-milchsäure) und Poly(2-hydroxypropylacrylamid) dar. Hierfür setzten sie die zunächst hergestellte Poly(L-milchsäure) in ein Makro-Kettentransferreagenz um und poly-

merisierten es in einer Raft-Polymerisation mit Pentafluorphenylmethacrylat. Nach polymeranaloger Umsetzung entstand daraus ein Poly(2-hydroxypropylacrylamid)-Block.⁵³⁾ Ähnliche Strukturen beschrieben Frey und Mitarbeiter.⁵⁴⁾ Sie verwendeten jedoch ein neues Acrylatmonomer, Isoglycerolmethacrylat, um Blockcopolymere mit Milchsäure zu erhalten, die für die Herstellung von selbstorganisierten Strukturen geeignet sind.

Dewit et al. berichteten über selbststopfernde Polymere, die unter normalen physiologischen Bedingungen sehr stabil sind, sich jedoch unter reduzierenden Bedingungen innerhalb einiger Tage abbauen. Gegenüber anderen selbststopfernden Polymeren weist diese Arbeit zwei Hauptvorteile auf: Zum einen sind die Fragmente vermutlich weniger toxisch als die sonst auftretenden Fragmente oder Zwischenstufen, zum anderen wird der Selbstabbau durch reduzierende Bedingungen initiiert, wie sie im Zellinneren oder im Tumorgewebe vorliegen. Dies könnte sich aufgrund besserer Selektivität im Vergleich zu hydrolytischem Abbau als sehr vorteilhaft herausstellen.⁵⁵⁾

Möller et al. beschreiben erstmals die Herstellung von vollständig bioabbaubaren, amphiphilen Polyester durch Synthese von hydrophob und hydrophil modifizierten Polymilchsäure-Block-Copolymeren. Diese Polymere sind über mehrere Wochen bei Raumtemperatur in wässriger Lösung stabil, während sie sich bei 37 °C in phosphatgepufferter Kochsalzlösung allmählich zersetzen. Hierbei wurde die Freisetzung einer in den Mizellen solubilisierten Modellsubstanz für hydrophobe bioaktive Stoffe beobachtet. Interessanterweise ist die Freisetzung etwas schneller bei leicht erniedrigten pH-Werten, wie sie häufig in soliden Tumoren vorkommen. Dies lässt die amphiphilen Blockcopolyster als interessante Alternative zu den bisher in der Regel verwendeten Hybridpolymeren erscheinen.⁵⁶⁾

Bei hydrophilen Polymeren gibt es nur einzelne Alternativen zum Quasi-Monopolisten PEO. Viele der potenziellen Alternativen, wie Poly(2-hydroxypropylacrylamid), Poly(2-oxazolin)e und Poly(glycidole) sind jedoch genau wie PEO nicht biologisch abbaubar. Dies könnte bei langfristiger Anwendung zu Problemen führen.⁵⁷⁾ Luxenhofer, Kabanov und Kollegen berichten über Poly(2-oxazolin)-basierte Blockcopolymermizellen, die außergewöhnlich viel des überaus wasserunlöslichen Chemotherapeutikums Paclitaxel aufnehmen können. Es gelang Formulierungen herzustellen, die beinahe 50 Gewichts-% Wirkstoff in sehr kleinen (20 nm) und definierten Mizellen enthielten. Die außergewöhnlich hohe Beladung wurde von einer sehr guten Stabilität und geringen Komplementaktivierung begleitet und zeigt, dass Alternativen zu den wohlbekannten polyether- und polyesterbasierten Systemen interessant sein können.⁵⁸⁾

Haag und Mitarbeiter zeigten, dass dendritische Polyglycerole viel versprechende Kandidaten für medizinische Anwendungen sind: Sulfatfunktionale dendritische Polyglycerole eignen sich durch Variation der Größe und des Funktionalisierungsgrads für die selektive Blockierung von L-Selektin auf der Zelloberfläche von Leukozyten. Dies ermöglicht es, die Anbindung von Leukozyten an der Blutgefäßwand bei Entzündungsprozessen zu unterdrücken. Weiterhin ergaben In-vivo-Studien, dass dendritische Polyglycerole mit Aminfunktionen an der Peripherie geeignet sind, siRNA in Tumorzellen zu transportieren und dort effizient überexprimierte Luziferase-Gene auszuschalten.⁵⁹⁾ Fischer und Kollegen zeigten, dass zuckermodifizierte Poly(propylenimin)-Dendrimere (PPI-Dendrimere) zur Therapie von Priorenerkrankungen dienen könnten. Sie wiesen nach, dass Glykosylierung zwar wie erwartet die Toxizität der PPI-Dendrimere reduziert, die Konzentration an infektiösem Prioronprotein in vitro jedoch weiter abnimmt.⁶⁰⁾

Kataoka und Mitarbeiter entwickelten ein auf Coacervation beruhendes Transportsystem für Antikörper. Das besondere an diesem System besteht in einer pH-empfindlichen Ladungsumwandlung. Die Antikörper werden durch Umsetzung peripherer Lysine mit Citrationsäure oder cis-Aconitsäure zunächst zu negativer Netto-Oberflächenladung gebracht und danach mit einem teilweise positiv geladenen Blockcopolymer aus PEO und poly{N-[N'-(2-aminoethyl)-2-aminoethyl]aspartamid} komplexiert. Die große Oberflächenladung der Antikörper nach der Modifikation macht die resultierenden Komplexe sogar in physiologischer Salzlösung stabil. Nach Aufnahme dieser Komplexe durch eine Zelle wird durch den sinkenden pH-Wert des Endosoms die Spaltung der Amidbindungen durch Protonierung der freien Säuregruppen bei einem pH-Wert von 5,5 eingeleitet. Dies regeneriert die unmodifizierten Antikörper und destabilisiert die Komplexe. Die freien positiv geladenen Block-Copolymere destabilisieren die endosomale Membran und verhelfen so den Antikörpern zu einer effizienten Freisetzung ins Cytosol.⁶¹⁾

Für die dreidimensionale Kultivierung von Zellen zeigten Werner und Mitarbeiter die vielseitige Verwendbarkeit von Hydrogelen aus Heparin und sternförmigem PEO. Sie stellten die Gele mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden her, um die biomolekulare Funktionalität von den viskoelastischen Eigenschaften der Hydrogele zu entkoppeln. Unabhängig davon brachten sie Wachstumsfaktoren (VEGF und FGF-2) sowie Zelladhäsionsproteine (RGD) in das Gel ein. Es zeigte sich, dass nur Gele mit Wachstumsfaktor, RGD und einer geringen Vernetzungsdichte zu Zellproliferation führten. Waren die Gele mit Wachstumsfaktor und RGD dagegen zu steif, gediehen die Zellen ähnlich schlecht wie auf weichen Gelen, die keinen Wachstumsfaktor enthielten.⁶²⁾

Groll und Mitarbeiter verwendeten isocyanatfunktionale amphiphil-

le Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid als reaktives Additiv für das Elektroverspinnen von bioabbaubaren Polyestern wie Poly(Milchsäure-*co*-Glykolsäure). Dadurch lassen sich in einem Einschrittverfahren hydrophile dreidimensionale Faserkonstrukte herstellen, auf deren Oberfläche durch die Anreicherung des Additivs Proteinanlagerung und Zelladhäsion minimiert sind. Über die reaktiven

Robert Luxenhofer, Jahrgang 1979, studierte Chemie an der TU München sowie der University of Sydney, Australien, und promovierte bei Rainer Jordan an der TU München. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Alexander V. Kabanov in Omaha, NE/USA, ging er als Research Fellow der King Abdullah Universität of Science and Technology (Kaust) an die TU Dresden und entwickelt dort im Rahmen seiner Habilitation neue polymere Materialien für biomedizinische Anwendungen.
robert.luxenhofer@chemie.tu-dresden.de



Jürgen Groll, Jahrgang 1976, studierte Chemie an der Universität Ulm und promovierte im Jahr 2004 an der RWTH Aachen. Danach arbeitete er vier Jahre bei Sustech in Darmstadt. Parallel etablierte er eine Arbeitsgruppe am Deutschen Wissenschaftsinstitut der RWTH Aachen. Seit August 2010 ist er Inhaber des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien der Medizin und der Zahnheilkunde an der Universität Würzburg. Seine Forschungsgebiete sind bioaktive Oberflächen, individualisierte Implantate, Zellträger und Wirkstofftransport. juergen.groll@fmz.uni-wuerzburg.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. Im Jahr 1987 begann er bei Dynamit Nobel und wechselte im Zuge der Akquisition durch Hüls in die spätere Business Line High Performance Polymers, in der er Positionen im Product Management, Forschung und Entwicklung und im Innovationsmanagement innehatte. Seit April 2010 leitet er den Bereich Innovations Network & Communications von Evonik Degussa.
georg.oenbrink@evonik.com



Isocyanatgruppen können jedoch während des Verspinnens zelladhäsionsvermittelnde Peptide wie das RGD Motif eingebaut werden, so dass spezifische Zelladhäsion erreichbar ist. Dieses Verfahren birgt daher großes Potenzial für den Aufbau komplexerer Strukturen aus unterschiedlichen Zellpopulationen, um natürliches Gewebe besser nachzuahmen (Abbildung 6, S. 332).⁶³⁾

Literatur

- 1) A. Qin, J. W. Y Lam, B. Z. Tang, *Macromolecules* 2010, 43, 8693–8702.
- 2) a) B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* 2010, 43, 1–13. b) C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem.* 2010, 122, 1584–1617.
- 3) J. Xu, L. Tao, C. Boyer, A. B. Lowe, T. P. Davis, *Macromolecules* 2010, 43, 20–24.
- 4) K. T. Wiss, P. Theato, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 4767.
- 5) J. F. Lutz, *Polym. Chem.* 2010, 1, 55–62.
- 6) J.-M. Schumers, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Polym. Chem.* 2010, 1, 161–163.
- 7) J. Stadermann, M. Erber, H. Komber et al., *Macromolecules* 2010, 43, 3136–3140.
- 8) D. Popescu, R. Hoogenboom, H. Keul, M. Möller, *Polym. Chem.* 2010, 1, 878–890.
- 9) M. M. Bloksma, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Polym. Chem.* 2010, DOI: 10.1039/COPY00264J.
- 10) M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* 2010, 43, 1844–1854.
- 11) U. B. Seemann, J. E. Dengler, B. Rieger, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3567–3569.
- 12) T. Rünzi, D. Fröhlich, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 17690–17691.
- 13) G. M. Pawar, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 917.
- 14) a) J. Raynaud, N. Liu, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* 2010, 43, 8853–8861. b) J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* 2010, 43, 2814–2823.
- 15) D. Wilms, M. Schömer, F. Wurm, M. I. Hermanns, C. J. Kirkpatrick, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1811–1815.
- 16) H. W. Spiess, *Macromolecules* 2010, 43, 5479–5491.
- 17) G. Hart-Smith, C. Barner-Kowollik, *Makromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 1507–1529.
- 18) H. Brandt, T. Ehmann, M. Otto, *Anal. Chem.* 2010, 8219, 8169–8175.
- 19) a) M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* 2010, 122, 5818–5823. b) M. J. N. Junk, H. W. Spiess, D. Hinderberger, *Angew. Chem.* 2010, 49, 8937–8941.
- 20) M. Pinna, S. Hiltl, X. Guo, A. Böker, A. V. Zvelindovsky, *ACS Nano* 2010, 4, 2845–2855.
- 21) Y. Wu, S. Chakrabortty, R. A. Gropeanu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 5012–5014.
- 22) T. Gelbrich, M. Reinartz, A. M. Schmidt, *Biomacromolecules* 2010, 11, 635–642.
- 23) A. S. Goldmann, C. Schödel, A. Walther et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1608.
- 24) P. Samin, J. Rühe, M. Biesalski, *Langmuir* 2010, 26, 8573–8581.
- 25) S. Berger, O. Ornatsky, V. Baranov, M. A. Winnik, A. Pich, *J. Mat. Chem.* 2010, 24, 5141–5150.
- 26) C. Wu, Y. Jin, T. Schneider et al., *Angew. Chem.* 2010, 122, 9626–9630.
- 27) R. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer et al., *Nature Mat.* 2010, 9, 101–113.
- 28) R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mat.* 2011, 10, 14.
- 29) H. G. Börner, H. Kühnle, J. J. Hentschel, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 1–14.
- 30) M. Kwak, A. Herrmann, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8754–8768.
- 31) O. Hoy, B. Zdyrko, R. Lupitskyy et al., *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 2240–2247.
- 32) A. B. South, L. A. Lyon, *Angew. Chem.* 2010, 122, 779–783.
- 33) A. Laschewski, J.-N. Marsat, K. Skrabania, H. von Berlepsch, C. Böttcher, *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 215–221.
- 34) D. Kim, E. Kim, J. Lee et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9908–9919.
- 35) B. M. Rosen, M. Peterca, C. Huang et al., *Angew. Chem.* 2010, 122, 7156–7159.
- 36) a) A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat. Chem.* 2011, 3, 34. b) J. E. Martin, A. J. Patil, M. F. Butler, S. Mann, *Adv. Func. Mat.* DOI: 10.1002/adfm.201002138.
- 37) T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szillarweit, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6496–6515.
- 38) Z. Zheng, C. T. Nottbohm, A. Turchanin et al., *Angew. Chem.* 2010, 122, 8671–8675.
- 39) I. Amin, M. Steenackers, N. Zhang, A. Beyere et al., *Small* 2010, 6, 1623–1630.
- 40) J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar et al., *Nature*, 2010, 466, 470–473.
- 41) D. Gunlycke, J. Li, J. W. Mintmire, C. T. White, *Nano Lett.* 2010, 10, 3638–3642.
- 42) C.-H. Hsu, S. G. Cloutier, S. Pelefsky, J. Xu, *Nano Lett.* 2010, 10, 3272–3276.
- 43) J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* 2010, 22, E67–E71.
- 44) H. A. Atwater, A. Polman, *Nature Mat.* 2010, 9, 205–213.
- 45) F. Ventsch, M. C. Gather, K. Meerholz, *Org. Electr.* 2010, 11, 57.
- 46) J. Schelter, G. F. Mielke, A. Köhnen et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1560–1567.
- 47) S. F. Völker, S. Uemura, M. Limpinsel et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 1098–1108.
- 48) M. Morana, H. Azimi, G. Dennler et al., *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1180–1188.
- 49) C. V. Hoven, H. Wang, M. Elbing et al., *Nature Mat.* 2010, 9, 249–252.
- 50) J. Y. Yuan, C. Giordano, M. Antonietti, *Chem. Mater.* 2010, 22, 5003–5012.
- 51) J. W. Valle, A. Armstrong, C. Newman et al., *Inv. New Drugs* 2010, DOI: 10.1007/s10637–010–9399–1.
- 52) G. Sahay, V. Gautam, R. Luxenhofer, A. V. Kabanov, *Biomaterials* 2010, 31, 1757–1764.
- 53) M. Barz, F. K. Wolf, F. Canal et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1492–1500.
- 54) F. K. Wolf, A. M. Hofmann, H. Frey, *Macromolecules* 2010, 43, 3314–3324.
- 55) M. A. Dewit, A. Beaton, E. R. Gillies, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2010, 48, 3977–3985.
- 56) B. Nottelet, C. Di Tommaso, K. Mondon, R. Gurny, M. Möller, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2010, 48, 3244–3254.
- 57) K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6430–6452.
- 58) R. Luxenhofer, A. Schulz, C. Roques, S. Li, T. K. Bronich, E. V. Batrakova, R. Jordan, A. V. Kabanov, *Biomaterials* 2010, 31, 4972–4979.
- 59) a) J. Dernedde, A. Rausch, M. Weinhardt et al., *PNAS* 2010, 107, 19679–19684; b) P. Ofek, W. Fischer, M. Calderón, R. Haag, R. Satchi-Fainaro, *Faseb Journal* 2010, 24, 3122.
- 60) M. Fischer, D. Appelhans, S. Schwarz et al., *Biomacromolecules* 2010, 11, 1314–1325.
- 61) Y. Lee, T. Ishii, H. J. Kim et al., *Angew. Chem.* 2010, 122, 2606–2609.
- 62) A. Zieris, S. Prokoph, K. R. Leventalet al., *Biomaterials* 2010, 31, 7985–7994.
- 63) D. Grafahrend, K.-H. Heffels, M. V. Beer et al., *Nat. Mat.* 2011, 10, 67–73.

