

Makromolekulare Chemie 2012

Polymerisationen lassen sich durch Licht und Elektrochemie steuern, und definierte Monomersequenzen sowie kontrollierte modulare Ligation tragen zur besseren Strukturkontrolle bei. Kolloidale Systeme zeichnen sich durch höhere Komplexität aus, weiche und hochfunktionale Kerne werden ergänzt durch Anisometrie und Kompartimentierung von Wechselwirkungen und Funktionen. Anwendungsgebiete für funktionale Polymere finden sich in der Optoelektronik, den Bio- und Lebenswissenschaften sowie in autonom selbstheilenden, schaltbaren und porösen Materialien.

Polymersynthese

◆ Als neuen Polymerisationsmechanismus führten Studer und Mitarbeiter mit der $S_{RN}1$ -Polymerisation eine Methode ein, bei der wechselweise ein radikalisches oder anionisches Kettenende vorliegt (Abbildung 1).¹⁾ Als Monomere dienten arylsubstituierte Grignard-Reagenzien, die zudem eine anionische Abgangsgruppe trugen, beispielsweise Iod. Spuren von Luft oder ein Radikalstarter initiierten die Polymerisationen. Diese robuste Technik, die Spuren von Wasser toleriert, erzeugte bereits Polyarene und Polynaphthalene.

Becer und Schubert zeigten erstmals eine Kombination von kationi-

scher Ringöffnungspolymerisation (CROP) und kontrollierter radikalischer Polymerisation (RAFT) am Beispiel von Poly(2-Oxazolin)-block-Polyvinyl-Blockcopolymeren.²⁾ Hierzu wurde die CROP von beispielsweise 2-Ethyl-2-Oxazolin durch ein Kettentransferreagenz mit einer Carboxylgruppe abgebrochen. Die so erhaltenen Makroinitiatoren dienten dann zur Polymerisation von Styrol, Acrylaten und Acrylamiden. Auf Grund der hohen Toleranz der RAFT-Polymerisation gegenüber funktionellen Gruppen lassen sich so neuartige Blockcopolymerere erschließen.

Hawker und Mitarbeiter demonstrierten die lichtkontrollierte Atomtransfer-Radikalpolymerisati-

on (ATRP) von Methylmethacrylat.³⁾ Hierzu verwendeten sie einen iridiumbasierten Photo-Redox-Katalysator, der im sichtbaren Bereich absorbiert und dann ein entsprechendes Alkylbromid zum Radikal reduziert (Ir^{III} zu Ir^{IV}), das die Polymerisation startet. Die Rückreaktion führt zum bromterminierten Kettenende und regeneriert den Katalysator. Die Reaktionen laufen bei geringen Katalysatormengen und tolerieren die Anwesenheit funktioneller Gruppen.

Über elektrochemisch gesteuerte oberflächeninitiierte Polymerisationen berichteten dieses Jahr Zhou et al.⁴⁾ Hierzu wurde die *e*-ATRP von Sulfopropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat ausgehend von einer zuvor entsprechend modifizierten Goldoberfläche betrachtet. Das angelegte Potenzial erlaubte die gezielte Beeinflussung des Cu^I/Cu^{II} -Verhältnisses und damit eine Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit. Es konnte durch Vergleiche mit konventionellen Methoden gezeigt werden, dass *e*-ATRP hier zwar zu höheren Molekulargewichten, jedoch zu geringeren Pfropfdichten der Bürsten führt.

Ebenfalls mit der ATRP befassten sich Matyjaszewski und Mitarbeiter in Untersuchungen zur Entwicklung biokompatibler Polymerisationsprotokolle für Polymer-

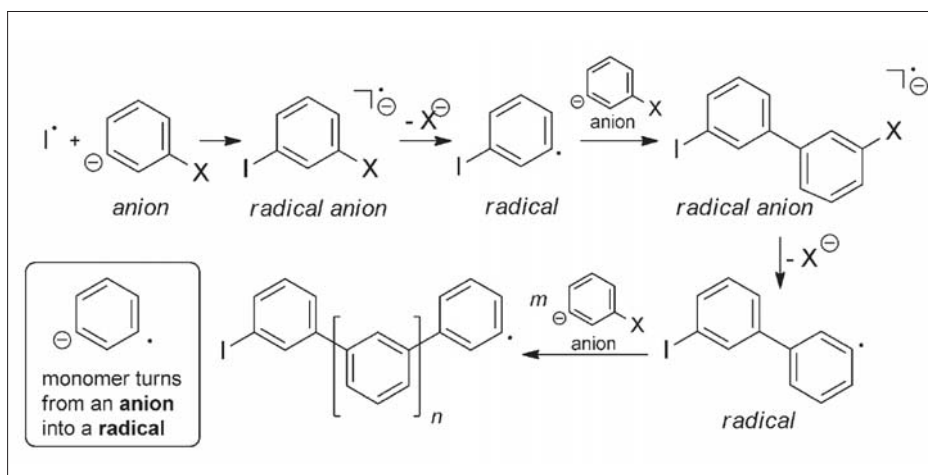


Abb. 1. Mechanismus einer radikalisch/anionischen $S_{RN}1$ Polymerisation. X ist eine anionische Abgangsgruppe (I^- oder Br^-).¹⁾

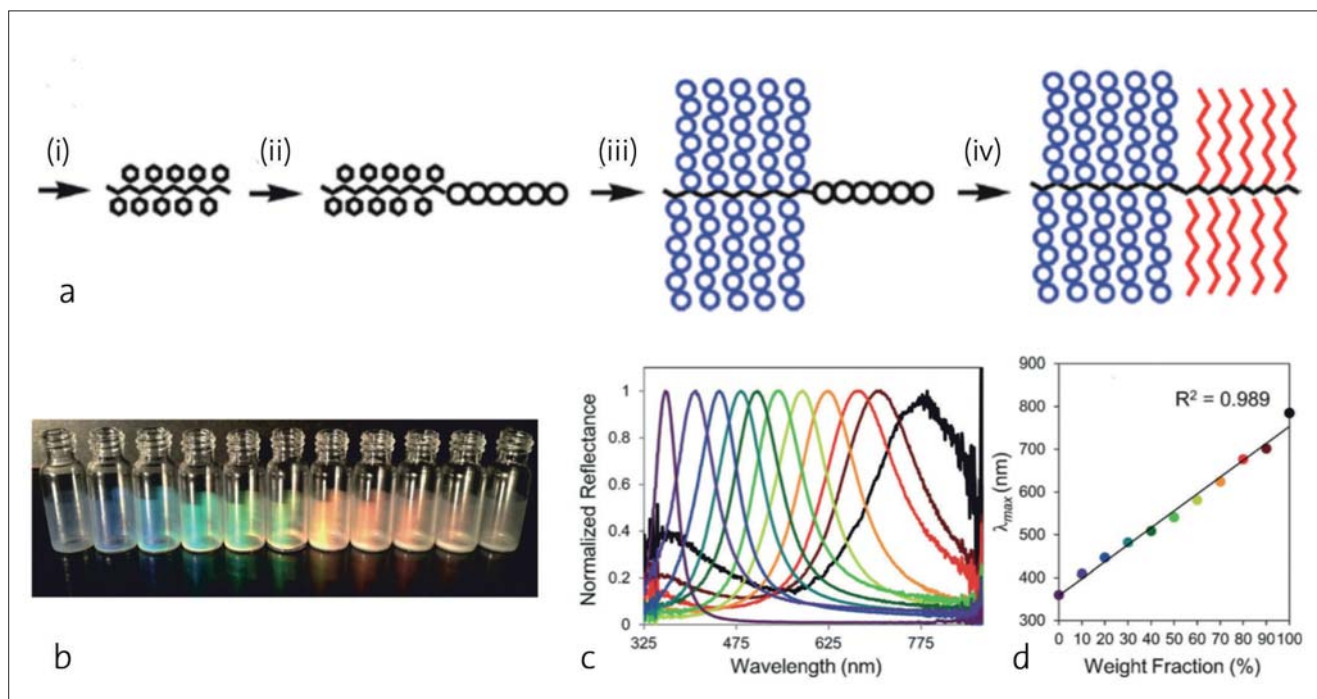


Abb. 2. a) Synthesestrategie für die Darstellung amphiphiler A-b-B-Flaschenbürsten durch sequenzielle RAFT-Polymerisation eines NMP(i)- und ATRP(ii)-Inimers, gefolgt von der selektiven Polymerisation der A-Bürste durch NMP(iii) sowie der B-Bürste durch ATRP (iv, a); b) Foto der optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen erhalten durch Mischung von zwei A-b-B-Flaschenbürsten mit deutlich unterschiedlichen Molekulargewichten; c) UV/Vis-Absorptionsspektren; d) Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Zusammensetzung für Mischungen blockartiger Flaschenbürsten.^{11,12)}

bürsten in Wasser und Pufferlösungen.⁵⁾ Hierfür wurde ein Protein (Albumin aus dem Rinder Serum, BSA) mit ATRP-Initiatoren modifiziert. Die ATRP von Oligoethylenoxidmethacrylaten gelang mit unterschiedlichen Katalysator-Ligand-Kombinationen bei milden 30 °C. So entstanden definierte Protein-Polymer-Hybridstrukturen sowohl in Wasser als auch in phosphatgepufferten Salzlösungen (PBS).

Buchmeiser und Mitarbeiter entwickelten eine Katalysatorträgermethode zur kontinuierlichen heterogenen Ringschluss-Metathese (RCM) verschiedener Monomere in Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln.⁶⁾ Der verwendete Katalysator, ein dikationischer Ruthenium-Alkylden-Komplex, war in ionischen Flüssigkeiten gut löslich und adsorbierte an speziell entwickelten, mit ionischen Gruppen modifizierten, porösen Polymerpartikeln ausreichend fest. Die so erhaltenen Systeme zeigten im Durchfluss eine hohe Aktivität (turnover number bis zu 3700),

und nur geringe Mengen des Katalysators wurden ausgewaschen.

Im Bereich modular adressierbarer, definierter Polymerstrukturen ergeben sich neue Ansatzpunkte zu funktionaleren Strukturen und neuen Konjugationsmethoden. So gelang es Schlaad und Mitarbeitern mit einer ringöffnenden Polymerisation des N-Carboxyanhydrids von N-Allylglycin, wohldefinierte Polypeptide darzustellen.⁷⁾ Diese zeigten temperaturabhängiges Lösungsverhalten in Wasser (Trübungspunkt ~32 °C) und können durch Thiol-en-Chemie gezielt in der Seitenkette funktionalisiert werden, was durch die Einführung von Glycerol oder Glucose gezeigt wurde.

Barner-Kowollik und Meier zeigten, dass Heck-Kreuzkupplungen eine modulare, hocheffiziente und orthogonale Methode zur Verknüpfung unterschiedlicher Polymersegmente darstellen.⁸⁾ Dies gelang durch palladiumvermittelte Reaktion von beispielsweise Polyethylenoxid mit einer terminalen Doppelbindung und Polycaprolacton, das durch 2-(4-Iodbenzyloxy)ethanol

als Initiator endfunktionalisiert vorlag. Die Reaktion läuft unter milden Bedingungen ab und ergänzt bekannte Konjugationen zur modularen makromolekularen Ligation.

Zur besseren Kontrolle der Primärstruktur von Polymeren berichteten Lutz und Mitarbeiter über die automatisierte und sequenzkontrollierte Copolymerisation von Donor-Akzeptor-Monomeren, die eine präzise Positionierung von funktionellen Gruppen entlang der Polymerketten ermöglicht.⁹⁾ Dies gelang durch die zeitlich programmierte Zugabe von verschieden substituierten Maleimiden zu einer laufenden nitroxidvermittelten Polymerisation (NMP) von Styrol. Die Methodik stellt eine elegante Methode zur Codierung komplexer Monomersequenzen dar.

Reilly und Mitarbeiter zeigten einen biomimetischen Ansatz zur kontrollierten radikalischen Polymerisation in mizellaren Templaten.¹⁰⁾ Diese entstanden durch die Selbstorganisation von Polystyrol-block-polyvinylbenzothly-

min (PS-*b*-PVBT) in Chloroform als selektivem Lösungsmittel für PS. Die Zugabe des komplementär, supramolekular anbindenden Monomers Vinylbenzolenin (VBA) führte zur Komplexierung (PVBT-VBA) durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die nachgeschaltete, templatunterstützte freie radikalische Polymerisation von VBA ergab Molmassen, die deutlich größer waren als eine individuelle komplexierte PVBT-Kette, und enge Molmassenverteilungen. Dies wurde dadurch erklärt, dass das Kettenwachstum vornehmlich in diskreten Mizellkernen entlang der vororientierten Monomersequenzen stattfindet und das wachsende Kettenende im Mizellkern von Kette zu Kette springt. Auf Grund der nahezu monodispersen Mizellen befindet sich in etwa die gleiche Zahl an Templatketten in jeder Mizelle, was die Polydispersität niedrig hält. Sollte diese Methode auf weitere Monomere anwendbar sein, ist dies eine elegante Alternative zu kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden und eröffnet langfristig Möglichkeiten zur Kontrolle von Monomersequenzen.

Eine unkomplizierte Darstellung amphiphiler Flaschenbürsten gelang Laschewsky und Mitarbeitern durch eine Sequenz von vier aufeinander folgenden Polymerisationsschritten (Abbildung 2a, S. 331).¹¹⁾ So entstand zuerst ein AB-Diblockcopolymer auf Basis funktionalisierter Acrylate durch RAFT, bei dem die Seitenkette des A-Blocks einen Initiator für die NMP, die des B-Blocks einen für die ATRP enthielt. So konnte danach durch die Wahl der Polymerisationsmethode selektiv eine Flaschenbürste aus dem A- oder B-Block hergestellt werden. Dies führte zu amphiphilen Strukturen mit blockartig angeordneten PS- und Poly(N-isopropylacrylamid)-Seitenketten.

Ebenfalls blockartige Flaschenbürsten erzeugte die Arbeitsgruppe Grubbs.¹²⁾ Sie verwendete allerdings die Ringöffnungsmetathese

(ROMP) verschiedener Norbornen-Makromonomere. Die so erhaltenen Flaschenbürsten mit einem hohen Polymerisationsgrad des Rückgrats zeigten in Filmen Mikrophasenseparation zu hochgeordneten Lamellen, deren Domänengröße sich direkt proportional zum Mischungsverhältnis zweier Flaschenbürsten mit stark unterschiedlicher Molmasse verhielt. Dadurch entstanden photonische Materialien mit einstellbarer Bandlücke (Abbildung 2 b – d, S. 331).

Zweidimensionale Polymere

◆ Zur Herstellung definierter und hochfunktionaler zweidimensionaler Polymere wurden verschiedene Ansätze vorgestellt.

Hecht und Grill gelang die schrittweise und hierarchische Polymerisation orthogonal funktionalisierter *trans*-Br₂I₂-Porphyrine auf Gold-Oberflächen (Abbildung 3).¹³⁾ Zuerst aktivierten sie bei 120 °C die Iod-Funktionalitäten. Durch die *trans*-Stellung erfolgte die Polymerisation zu Ketten. Eine Erhöhung auf zirka 200 °C aktivierten nun die Brom-Substituenten, und es bildeten sich 2D-Netzwerke. Auch der Einbau von Dibromterfluorenen und damit die Herstellung von heterogenen Netzwerken gelang, und die Polymerisationen ließen sich durch hochauflösende Rasterkraftmikroskopie verfolgen. Diese Untersuchungen könnten einen beträchtlichen Schritt hin zur zielgerichteten Herstellung von Bausteinen für molekulare Elektronik darstellen.

Müllen und Mitarbeiter berichteten über die Herstellung von langen Graphenbändern.¹⁴⁾ Dies gelang durch oxidative Cyclodehydrierung von Polyphenylen-Oligomeren. Die erhaltenen Materialien wiesen eine niedrige Bandlücke von 1,12 eV auf und dürften interessante Vorstufen für optoelektronische Anwendungen in Solarzellen oder für optische Schalter sein.

Sakamoto's Gruppe beschrieb die Herstellung von 2D-Polymeren durch die temperatur- und lichtver-

mittelte Polymerisation von trifunktionellen Bausteinen.¹⁵⁾ Letztere zeichnen sich durch eine innere Kavität aus, die langfristig eine Transport- oder Adsorptionsfunktion übernehmen kann. Die Monomere besitzen drei 1,8-Diethynylanthrylen-Einheiten und die Polymerisation gelang durch [4+2]-Cycloadditionen benachbarter Alkynyl- und Anthrylen-Motive in einer vororganisierten, kristallinen Struktur der Monomere. Die so erhaltenen, lateral vernetzten Polymerkristallite wurden anschließend in die entsprechenden Einzelschichten mit definierten Poren und Höhen von 2,4 nm exfoliert. Diese Synthesestrategie erlaubt auch eine Funktionalisierung durch Anpassung der zu Grunde liegenden Einzelbausteine.

Neue responsive Eigenschaften

◆ Zu den seit langem bekannten und gut untersuchten Systemen mit unterer kritischer Lösungstemperatur (LCST) kommen zunehmend solche mit oberer kritischer Lösungstemperatur (UCST). Diese sind für biomedizinische Anwendungen von Bedeutung. Daneben finden sich verstärkt Aktivitäten zu licht- und redoxresponsiven Systemen.

Plamper und Richtering untersuchten das temperaturabhängige Lösungsverhalten von Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(N,N-diethylacrylamid) (PDEAAM) sowie der entsprechenden statistischen Copolymere und Blockcopolymere in wässrigen Lösungen.¹⁶⁾ PNIPAM und PDEAAM zeigen Trübungspunkte (T_{CP}) um 30 °C, statistische Copolymere senkten den T_{CP} synergetisch. Dies war jedoch nicht der Fall, wenn PNIPAM-*b*-PDEAAM Diblockcopolymere mit ähnlicher Zusammensetzung untersucht und nahezu ideales Verhalten beobachtet wurde. Grund sind zwei gegenläufige Effekte: einerseits die blocklängenabhängigen T_{CP} der Einzelsegmente und andererseits die kovalente Verknüpfung beider Blöcke.

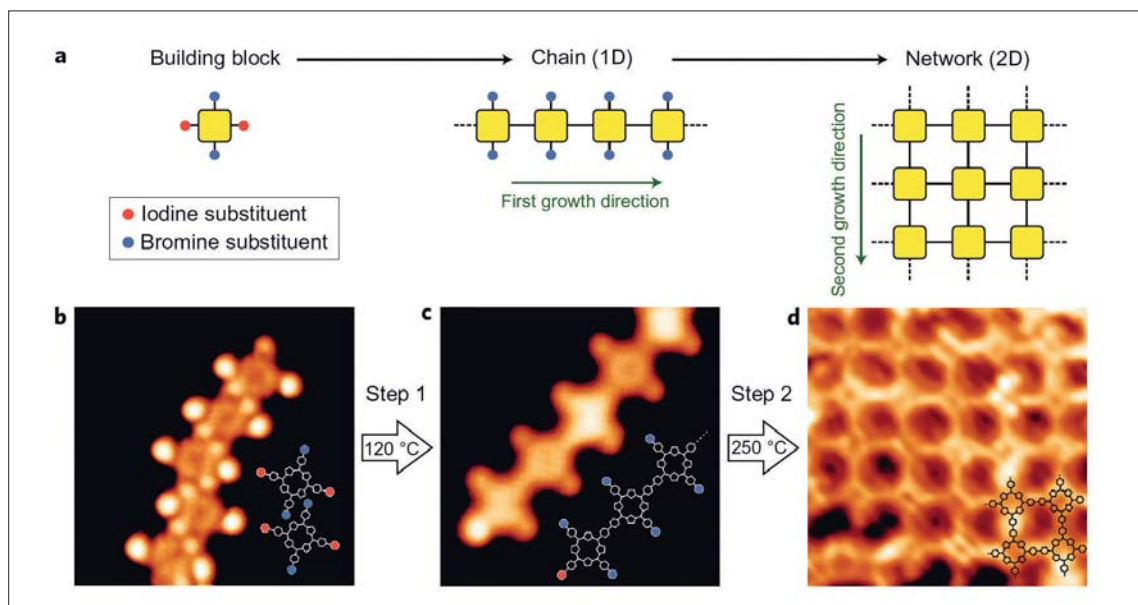


Abb. 3. Hierarchische Polymerisation von *trans*-Br₂-Porphyrinen. a) Reaktionsschema; b) bei 120 °C werden die Iod-Funktionalitäten aktiviert und c) Ketten erhalten; d–e) die anschließende Temperaturerhöhung auf 200 °C führt zu Netzwerken.¹³⁾

Agarwal und Mitarbeiter zeigten, dass Poly(*N*-acryloylglycinamid) (PNAGA) nur dann eine UCST besitzt, wenn das Material frei von ionischen Gruppen ist und extrem sauber synthetisiert wird.¹⁷⁾ Dies gelang durch Anpassung der Monomersynthese (NAGA) und bedarf auch der Berücksichtigung, ob ionische Initiatoren und Kettenübertragungsreagenzien in der kontrollierten Polymerisation eingesetzt werden. Die Toleranz gegenüber ionischen Gruppen in der Polymerstruktur ist auf Grund elektrostatischer Abschirmung in gepufferten Lösungen größer als in reinem Wasser. Die UCST in verdünnten wässrigen Lösungen lag bei etwa 22 °C, und die Studien belegen, dass PNAGA ein interessanter Vertreter der eher seltenen UCST-Polymeren sein kann.

Ritters Gruppe berichtete über das UCST-Verhalten von Polypseudobetain. Diese wurden durch freie radikalische Polymerisation eines kationischen Methacrylats erhalten, welches in der Seitenkette ein durch 1,3-dipolare Cycloaddition angebundenes β -Cyclodextrin (β -CD) trug.¹⁸⁾ Ein Wirt-Gast-Einschlusskomplex zwischen β -CD und einem carboxylfunktionalisierten Adamantanderivat (Ad-COOH) erzeugte dann Polymere mit Be-

tainstruktur. Diese waren bei Raumtemperatur unlöslich in Wasser, wiesen jedoch eine reversible UCST bei etwa 45 °C auf. Oberhalb dieser Temperatur wird Ad-COOH freigesetzt und das Material wasserlöslich.

Charakterisierungsmethoden

◆ Die genaue Bestimmung der Menge an tatsächlich zugänglichen Oberflächeninitiatoren auf Nano- und Mikropartikeln ist noch immer eine experimentelle Herausforderung. Eine besonders einfache und leicht anwendbare analytische Methode schlugen Gallei et al. für PS-Partikel mit einer Schale aus ATRP-Initiatoren vor.¹⁹⁾ Die effiziente Umsetzung der Bromalkylfunktion mit Bis(thiobenzyl)disulfid in einem der ATRP-Initiierung ähnlichen Reaktionsschritt führt quantitativ chromophore Dithiobenzoesäuregruppen an alle tatsächlich aktivierbaren ATRP-Startgruppen ein. In Verbindung mit einem isorefraktiven Lösungsmittel (2-Ethyl-naphthalen) zur Unterdrückung von Lichtstreuung kann mit UV/Vis-Spektroskopie die Menge an tatsächlich während einer ATRP zugänglichen Initiatorgruppen ermittelt werden. Ein Teil der Bromalkylfunktionen wird nicht um-

gesetzt, was bedeutet, dass diese auch in einer Polymerisation kaum teilnehmen könnten. UV/Vis-Spektroskopie unter isorefraktiven Bedingungen lässt sich auch auf andere Partikelsysteme und Fragen, etwa die quantitative Bestimmung von aufgepfropften, UV/Vis-detektierbaren Polymeren, ausweiten.

Meerholz und Hergenröder machten erstmals das Fortschreiten einer kationischen ringöffnenden Polymerisation von oxetanfunktionalisierten Monomeren während einer 2D-Oberflächenpolymerisation in einer dünnen Schicht sichtbar.²⁰⁾ Die angewandte Methode, GI-XSW (Untersuchungen der von stehenden Röntgenwellenfeldern angeregten Fluoreszenz bei kleinem Einfallswinkel), detektiert die Schwefel enthaltenden Gegenionen, welche die kationischen Kettenenden begleiten. Nicht nur konnte so die fortschreitende Front aus reaktiven Kettenenden und deren Gegenionen detektiert werden, sondern gleichzeitig waren Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus möglich. Unerwarteterweise fanden sich alle Kettenenden in einem nanometerdünnen Bereich, der sich auch bei Fortschreiten der Reaktion nicht aufweitet. Dies ist damit zu erklären, dass alle wachsenden Ketten in der Nähe der mit

◆ Chemie, die verbindet – Materialforschung für eine nachhaltige Mobilität

Für die nächste Stufe elektrischer Mobilität stehen neben der Weiterentwicklung elektrochemischer Energiespeicher wie Lithiumionenbatterien vor allem drei Themen auf der Agenda, die im Kern chemischer Natur sind: multifunktionaler Leichtbau durch neue Faserverbundkunststoffe, ein ganzheitliches Temperaturmanagement durch passive Materialien und eine verbesserte elektrische Energieeffizienz. Das aus einer Kooperation zwischen BASF und Daimler hervorgegangene Konzeptfahrzeug Smart forvision zeigt Lösungsansätze dazu. Gleichzeitig gibt es einen Ausblick, wie die Chemie mit neuen Materialien einen wesentlichen Beitrag liefern kann, um Mobilität nachhaltig zu gewährleisten. Um zur Gewichtsreduktion beispielsweise tragende Strukturbauteile wie die Fahrgastzelle durch leichtere Werkstoffe ersetzen zu können, bedarf es der spezifischen Eigenschaften von faserverstärkten Verbundwerkstoffen. Erst die Optimierung des aminischen Härter-systems ermöglicht wirtschaftliche Formgebungsverfahren für Epoxidharze und Einsparpotenziale im Gewicht von bis zu 50% gegenüber Stahl. Bei der Vollkunststoff-Felge des Konzeptfahrzeugs ersetzt langglasfaserverstärktes Polyamid das Metall und spart so pro Felge etwa drei Kilogramm Gewicht gegenüber Aluminium.

Auch die leichte, einteilige Sitzschale des Konzeptfahrzeugs enthält diesen Werkstoff. Es entstand ein leichter, flacher und komfortabler Sitz mit einem Mehrzonenkomfortschaum aus Polyurethan, einem dünnen, beheizbaren Textil als flexible Sitzheizung, einem feuchtigkeitsabsorbierenden Vlies für eine passive Klimakontrolle und einer atmungsaktiven, hochwertigen Oberfläche (Abbildung, rechts). Im Konzeptfahrzeug wurden verschiedene Ansätze für passive, materialseitige Lösungen realisiert, die



Links: das Dach des Konzeptfahrzeugs mit Solarzellen. Rechts: die einteilige Sitzschale aus langglasfaserverstärktem Polyamid.



(Fotos: BASF)

das Aufheizen des Fahrzeugs bei Sonneneinstrahlung und den Wärmedurchgang bei winterlichen Temperaturen verringern. So reflektiert eine in das Verbundglas der Windschutzscheibe integrierte transparente Polymerfolie selektiv die nahe Infrarotstrahlung (NIR) der Sonne und reduziert so die Erwärmung. Auch funktionale Pigmente im Lack können einen Teil der nahen Infrarotstrahlung reflektieren und so die Aufheizung verringern. Das Konzeptfahrzeug ist wie die meisten Elektrofahrzeuge weiß lackiert, jedoch lassen sich mit diesen Pigmenten auch dunkle Farbtöne realisieren, die im NIR-Bereich hohe Reflexionsgrade aufweisen.

Um im Winter elektrische Heizenergie zu sparen, ist das Fahrzeug zusätzlich wärmegeklämt: Hochleistungsdämmstoffe erzielen mit einer nanozellulären, evakuierten Schaumstruktur etwa fünffach höhere Wärmedämmwerte als konventionelle Materialien. Weitere Innovationen im Fahrzeug zielen einerseits auf einen effizienten Umgang mit elektrischer Energie, andererseits auf deren Erzeugung an Bord des Fahrzeugs. So sind im Dach hexagonale, organische Farbstoffsolarzellen (OPV, Grätzel-Zellen) verbaut (Abbildung, links). Sie erzeugen sogar bei Streulicht und schwachen Lichtverhältnissen ausreichend Energie, um z. B. die Multimediakomponenten und drei in der Kabine integrierte Lüfter zu betreiben. Die Lüfter können

beim Aufheizen der Kabine kontinuierlich die warme Luft abtransportieren, tragen so zum Temperaturmanagement bei und entlasten damit die Batterie.

Als Gegenstück zu den OPV-Zellen befinden sich im Dachhimmel hexagonale, organische Leuchtdioden (OLED), die den Innenraum energieeffizient, flächig und angenehm beleuchten. Optimierte Halbleitermaterialien für die OLEDs machen Leuchtsysteme zugänglich, die gegenüber herkömmlichen Energiesparlampen noch einmal etwa 50% effizienter sind. Da sowohl die Solarzellen als auch die ausgeschalteten OLEDs transparent sind, bleibt der Blick nach draußen frei und es entsteht ein Glasdacheffekt. Derartige Innovationen im Automobilbereich stellen letztendlich funktionale Systeme aus chemischen Produkten und Werkstoffen dar. Hier warten eine Reihe von Herausforderungen auf uns, um Fahrzeuge noch effizienter, sicherer, komfortabler und nachhaltiger zu machen. Die Antwort auf viele dieser Fragen wird noch stärker als bisher die Chemie geben.

Christian Schmidt und Uwe Seemann sind Chemiker im BASF-internen Automobilverbund. Sebastian Koltzenburg ist Chemiker und verantwortlicher Scout im Bereich „neue Materialkonzepte“. Jan Sandler ist Maschinenbauer und Leiter der Forschung für automobiler Faserverbund-Kunststoffe.

sebastian.koltzenburg@basf.com

Initiatoren dicht besetzten Oberfläche gleichzeitig starten und so weitere Reaktionspartner nur in Richtung der fortschreitenden Reaktion finden.

Münnemann und Mitarbeiter zeigten, wie genau die Kinetik einer Miniemulsionspolymerisation mit hyperpolarisierter ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann.²¹⁾ Die chemische Verschiebung von ^{129}Xe wurde direkt genutzt, um mit hoher zeitlicher Auflösung und ohne Probenentnahme das Verhältnis aus Monomer und Polymer zu bestimmen. Parallele Untersuchungen mit Reaktionskalorimetrie lieferten eine gute Übereinstimmung, da kleine Abweichungen auf einen leichten Verlust an volatilem Monomer in den NMR-Untersuchungen zurückführbar waren. Die Methode zeichnet sich durch breite Anwendungsmöglichkeiten aus und besitzt dann besondere Vorteile, wenn eine Probenentnahme problematisch wäre oder zu wenig Reaktionswärme für eine kalorimetrische Untersuchung entsteht.

Kolloidale Systeme

◆ Polymere Partikel entwickeln sich hin zu größerer Komplexität, hochfunktionale Kerne werden ergänzt durch fortgeschrittene, responsive Funktionen und Kompartimentierung zur räumlichen Funktions- und Aktivitätstrennung. Anisometrische Formen und anisotrope Wechselwirkungen, vermittelt durch chemische Oberflächenkompartimentierung (Patches), gewinnen an Bedeutung, um die Überstrukturbildung zu steuern. Selbstorganisationsansätze komplementieren verbesserte Synthesemethoden. Die Forschungsanstrengungen zu weichen und responsiven Mikrogelen intensivieren sich, ausgehend von Synthese, über Analyse physikochemischer Zusammenhänge bis zu Anwendungen in der Material- und Lebenswissenschaft.

Zhu, Ivanov und Möller berichteten über neuartige lichtempfind-

liche Multilagenvesikel. Diese bilden sich durch Komplexierung von Poly(2-vinylpyridin) und einem niedermolekularen mesogenen Sulfonsäuretenid.²²⁾ Letzteres enthält sowohl eine Azogruppe zur Photoschaltbarkeit als auch Diacetylengruppen zur Photopolymerisation. Die Multilagenvesikel zeigen eine konzentrische Struktur, in der sich Doppellagen der Tenside mit Polymerketten abwechseln. Anschließende UV-Bestrahlung erlaubte es, die cis-trans-Photoisomerisierung anzusprechen, die zu einem Kollaps des Systems und zur teilweisen Ausfällung führt. Cryo-TEM-Bilder verdeutlichten die deformierten Vesikel nach Verlust der internen Struktur.

An Hand eines speziellen Systems aus unilamellaren Vesikeln und Nanopartikeln imitierten Kröger et al. in Ansätzen den biologischen Vorgang der Endozytose und verfolgten ihn durch Bildgebung.²³⁾ Cryo-TEM-Abbildungen zeigten Deformationen, Einschnürungen und letztlich das Aufbrechen der Polymersommembran (Fission) sowie Internalisierung der Nanopartikel in einer eigenen Lipidhülle, nachdem Vesikel ($R_h \approx 200$ nm) auf Basis eines Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly(2-methyloxazolin)-Blockcopolymers mit Polystyrol oder SiO_2 -Nanopartikeln ($R_h \approx 14$ – 16 nm) versetzt worden waren. Starke attraktive Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln geeigneter Größe und der Vesikelhülle sowie die Mobilität der weichen PDMS-Membran ermöglichten diese Aufnahme.

Glykolisierte Vesikel erzeugten Chen und Mitarbeiter durch substöchiometrische Komplexierung von mit Phenylborat terminierten Ketten aus Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAm) an Polyacrylatketten mit Galactose- oder Glucoseseitengruppen und anschließender thermisch induzierter Vesikelbildung.²⁴⁾ Das bei hoher Temperatur unlösliche PNIPAm bildet hierbei die Vesikelwand, an welche die Glykopolymere über Borsäureestergruppen angebunden sind. Die

Autoren untersuchten die Wechselwirkungen dieser Glykovesikel mit kohlenhydratbindenden Proteinen (Lectinen). Selektive Erkennung zwischen verschiedenen Lectinen und unterschiedlich glykolisierten Vesikeln zeigte in situ die dynamische Lichtstreuung (DLS) als Funktion der Konzentration.

Ein Zugang zu redox-responsiven und gepatchten Kapseln lieferten Crespy und Gallei.²⁵⁾ Die Kapseln entstanden in einem klassischen Miniemulsionsverfahren mit Dichlormethan, Hexadekan, Natriumdodecylsulfat und Wasser in Gegenwart eines Poly(vinylferrocen)-*b*-poly(methylmethacrylat) (PCFc-*b*-PMMA)-Blockcopolymers. Nach dem Verdampfen des Dichlormethans lokalisiert sich das Polymer als Kapselwand an der Grenze der resultierenden Hexadekantröpfchen. Innerhalb dieser Wand bildeten sich lateral organisierte PVFc-Flecken (Patches) in einer PMMA-Matrix. Eine Oxidation der PVFc-Domänen führte zu einer Topologieveränderung der Kapselwand und zum Aufbau von hydrophilen, kontinuierlichen Domänen. Diese erlaubten eine verstärkte Freisetzung von in der Kapsel eingeschlossenem Farbstoff.

Kühne et al. berichteten über neuartige Kolloide auf Basis halbleitender Polymere.²⁶⁾ Durch die gezielte Steuerung der Syntheseparameter gelang es, monodisperse Partikel mit einstellbarer Größe durch Dispersionspolymerisation unter Verwendung der Suzuki-Miyaura-Kupplung herzustellen. Die Partikel konnten durch Postpolymerisationsprozesse auf der Oberfläche funktionalisiert oder anisometrisch verformt werden. Durch gezielte Copolymerisation von Fluorenderivaten mit anderen Comonomeren war es möglich, die Emissionsfarbe über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts einzustellen. Die Partikel zeigten Selbstorganisation zu hoch geordneten Kolloidkristallen mit deutlichen photonischen Bandlücken. →

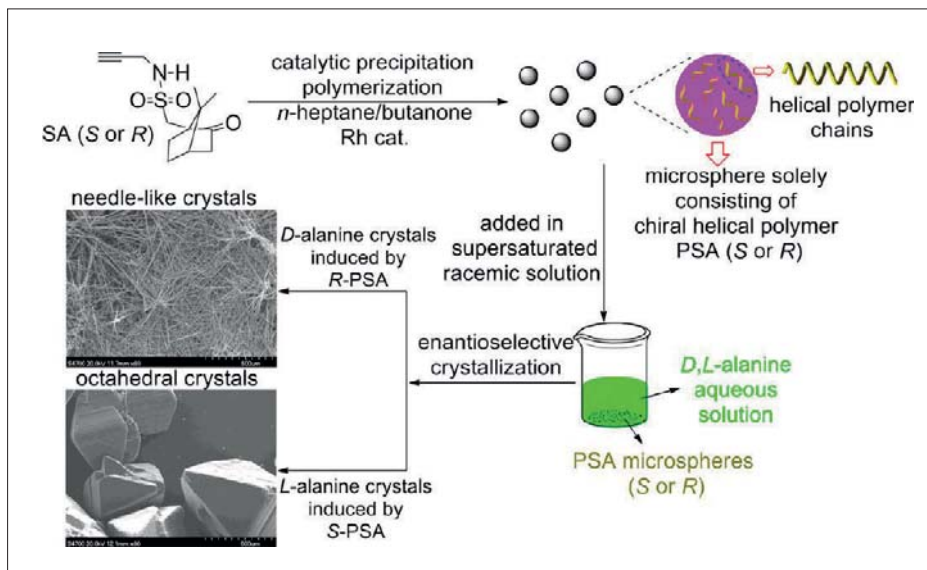


Abb. 4. Chirale Kolloide, hergestellt durch Fällungspolymerisation enantiomerenreiner Monomere und Einsatz der Mikropartikel zur Racematspaltung von D- und L-Alanin.²⁷⁾

Erste chirale Mikropartikel auf Basis helikaler Polyacetylene mit optisch aktiven Seitengruppen stellten Deng und Mitarbeiter in einer Fällungspolymerisation her (Abbildung 4).²⁷⁾ In Abhängigkeit von der Stereoanordnung der chiralen Seitengruppen des Monomers (R/S) wurden in Zirkulardichroismus-Spektren Signale mit entgegengesetzten Vorzeichen gefunden, was die selektive, helikale Strukturbildung in den Partikeln untermauert. Hervorzuheben ist noch, dass diese Partikel zur enantioselektiven Trennung einer racemischen Mischung von D- und L-Alanin in der Lage waren (85% ee). Zugabe von S-Mikropartikeln zu einer übersättigten Racematlösung führte zur Kristallisation oktaedrischer L-Alanin-Kristalle, wohingegen die R-Analoga nadelartige Kristallisation von D-Alanin induzierten. Optimierte Syntheseprotokolle und Seitengruppen können hier die Möglichkeiten zur enantiomeren Trennung ergänzen. Weitere Anwendungsgebiete, z. B. in stereoselektiver Synthese oder der Sensorik, scheinen vielversprechend.

Ballauf und Mitarbeiter zeigten die Herstellung monodisperser, hantelförmiger Kern-Schale-Partikel mit PS-Hantelkernen und einer PNIPAAm-Korona, die durch sequenzielle Emulsionspolymerisati-

on und anschließende Fällungspolymerisation hergestellt wurden.²⁸⁾ Über einer kritischen Volumenfraction von 0,5 kristallisieren diese anisotropen Partikel in eine plastische Phase, die für anisotrope Partikel bereits vorhergesagt wurde. Diese Phase verfügt über besondere rheologische Eigenschaften und schmilzt scherinduziert. Die Zusammenführung von Anisotropie mit einer responsiven Mikrogelhülle ergibt ein interessantes Modellsystem zum weiteren Studium des Phasendiagramms anisotroper, weicher Kolloide.

Lu und Mitarbeiter berichten über eine katalytische Selektivität von Goldnanopartikeln, die in hohle PNIPAm-Mikrogele eingelagert waren.²⁹⁾ Die Synthese erfolgte stufenweise durch das Aufbringen einer PNIPAm-Schale auf in Silika verkapselte Goldnanopartikel und das anschließende Auflösen der Silikaschicht. Bei Untersuchungen der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol (4-NP) und Nitrobenzol (NB) mit NaBH_4 an der Goldoberfläche stellte sich heraus, dass bei niedriger Temperatur (15 °C) 4-NP schneller umgesetzt wird, wohingegen bei hoher Temperatur (42,5 °C), also bei kollabierter PNIPAm-Schale, NB rascher reduziert wird. Bei kombinierter Substratzuführung verstärkte sich die

Selektivität. Somit lassen sich durch Temperaturschaltung heterogener Katalysatorsysteme selektivere Reaktionswege gestalten.

Eine biokompatible Verkapselungsmethode von Zellen in großen Mikrogeletröpfchen bei hoher Vitalität gelang Seiffert et al.³⁰⁾ Mit mikrofluidischer Emulgierung lagerten sie Hefe- und Säugetierzellen in eine Gelmatrix aus biokompatiblen, hypervernetzten Polyglycerol und Polyethylenglykol (PEG) ein. Zur Vernetzung nutzten sie eine Michaeladdition von α,ω -telechalem PEG-Dithiol mit acrylatmodifiziertem Polyglycerol. Diese Reaktion ist im Gegensatz zur typischen radikalischen Polymerisation zur Gelierung mikrofluidisch produzierter Emulsions-tröpfchen biokompatibler und erlaubte Vitalitäten von Hefezellen von 87% bis 99% und bei Lymphoblasten und Fibroblasten zwischen 55% und 90%.

Zur kontrollierten Anordnung von Partikeln auf Oberflächen beschäftigten sich zwei Gruppen mit Oberflächenfaltenstrukturen auf Basis von oxidiertem Polydimethylsiloxan (PDMS). Böker und Mitarbeiter nutzten eine Gradientenoberfläche mit unterschiedlichen Wellenlängen und Amplituden, um ein schnelles Screening einer geeigneten Oberflächentopographie zur Immobilisation zu ermöglichen.³¹⁾ Für harte Silikapartikel zeigte sich eine lineare Anordnung in den Falten, sobald die Wellenlänge größer als der Partikeldurchmesser ist, bestenfalls nahe dem doppelten Durchmesser. Ein ähnliches Verhalten wurde für relativ harte Mikrogeleilchen gefunden. Deutlich weichere Mikrogele zeigten jedoch starke adsorptive Verformungen, wenn sie in tiefen Falten mit Seitenwänden eingebettet werden. Ein optimales Anordnungsvermögen wurde für eine Wellenlänge ähnlich dem Durchmesser abgeschätzt. Des Weiteren beschäftigten sich Fery und Mitarbeiter mit der Anordnung von Kern-Schale-Teilchen in Oberflächenfalten.³²⁾ In ausreichend brei-

ten Falten ordneten sich die untersuchten Ag-PNIPAM- und SiO₂-PNIPAM-Partikel in zickzackförmigen Mustern an. Vergleiche mit Monte-Carlo-Simulationen verdeutlichten, dass diese Anordnungen durch ein weiches Wechselwirkungspotenzial beschrieben werden können und sich von Anordnungen harter Kugeln unterscheiden.

Richtering und Mitarbeiter berichteten über ein überraschendes Verhalten von durch Mikrogele stabilisierten Emulsionströpfchen.³³⁾ Diese Tröpfchen, die entweder mit kationischen oder mit anionischen Mikrogelpartikeln stabilisiert waren, koagulieren weder beim Mischen in Lösung noch beim Aufeinandertreffen in mikrofluidischen Kanälen. Eine einfache Mischung beider, entgegengesetzt geladener Mikrogele in reiner Dispersion führt erwartungsgemäß zur Flokkulierung. Die Stabilität der mikrogelstabilisierten Emulsionen steht somit im starken Kontrast zum etablierten Verständnis klassischer Systeme. Es scheint, dass die Tröpfchenstabilität nicht nur von elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert wird, sondern auch elastische Komponenten eine Rolle spielen.

Im Bereich der Selbstorganisation von ABC-Triblockterpolymeren in Multikompartimentmizellen (A = Kern, B = Patch, C = Korona) zeigten Müller, Walther und Kollegen eine präzise Steuerung in Richtung nahezu monodisperser Strukturen (Abbildung 5).³⁴⁾ Durch einen sequenziellen, gerichteten Selbstorganisationsprozess gelang es, sowohl sphärische MCM-Strukturen (Fußbälle mit vielen Patches, Malteserkreuze mit vier Patches, Kleblätter mit drei Patches oder Hamburger mit zwei Patches) gezielt anzusteuern als auch die kolloidale Polymerisation von divalenten MCMs in mikrometerlange Ketten zu steuern. Zusätzliche Skalentheorie verdeutlichte, wie die molekulare Zusammensetzung der zu Grunde liegenden Triblockterpolymere sich in wohldefinierte Struk-

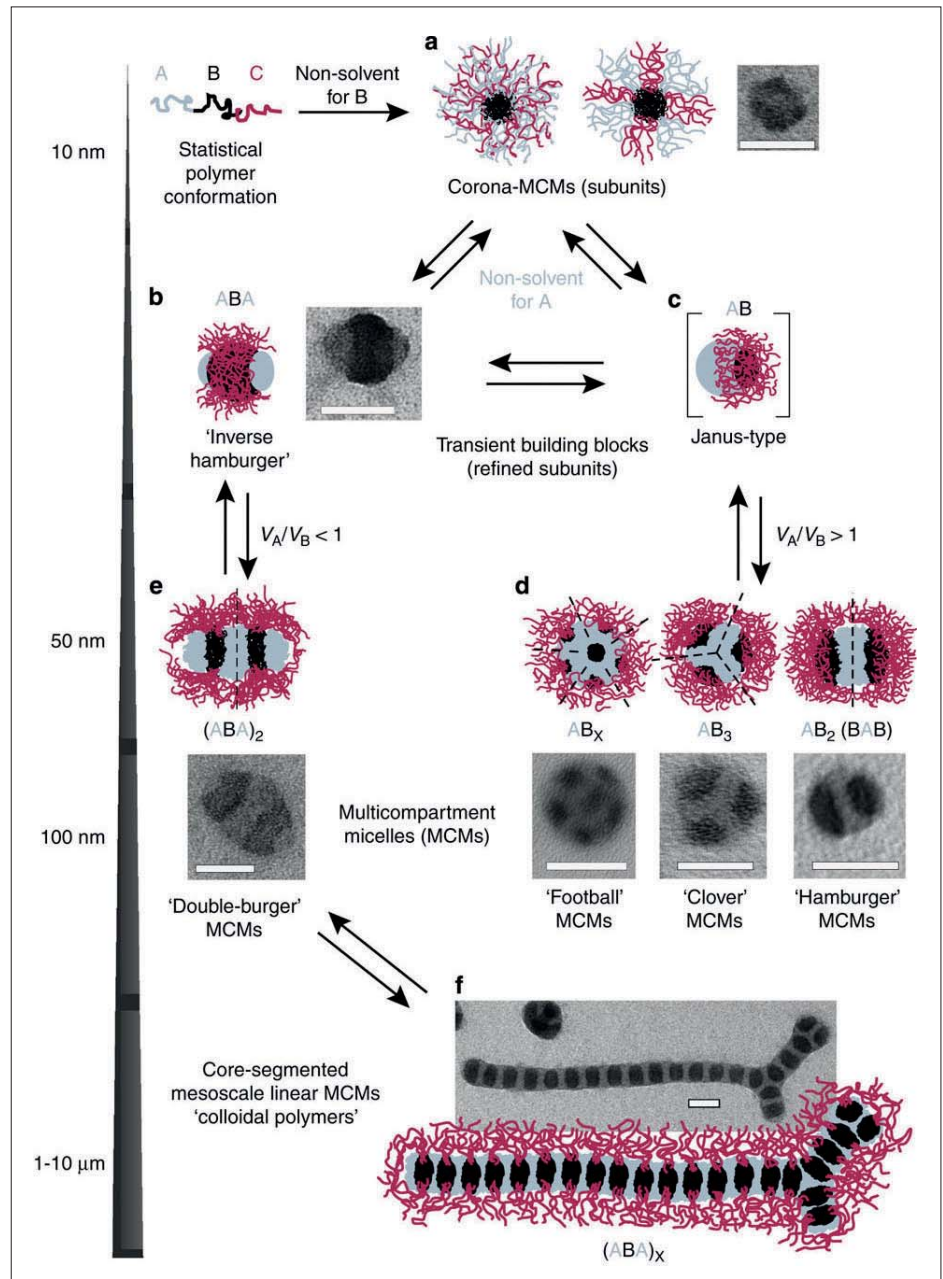


Abb. 5. Hierarchische Strukturbildung von ABC-Triblockterpolymeren zu Multikompartimentmizellen mit definierter Patchzahl und Aggregationsgeometrie (links linear, rechts sphärisch) durch gelenkte Selbstorganisation. Divalente double-burger ordnen sich abhängig von der Koronadimension (rot) reversibel zu mesoskopischen kolloidalen Polymeren.³⁴⁾

turen übersetzt. Die Aggregationsrichtung, sphärisch oder linear, hängt vor allem vom Volumenverhältnis der kernbildenden Blöcke (A und B) ab. Dagegen wird die Zahl der Patches in sphärischen MCMs und der Polymerisationsgrad linearer kolloidaler Polymere von der Ausdehnung der Korona beeinflusst. Eine generelle Gültigkeit dieses Konzepts zeigten die Autoren an chemisch unterschiedlichsten Polymeren. Die pH-Re-

sponsivität von mit einer Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) (PDMAEMA)-Korona versehenen, divalenten MCMs (double-burger) ermöglichte, die mesoskopische Polymerisation dieser Einheiten zu kolloidalen Polymeren durch einfache pH-Änderung zu kontrollieren. Die resultierenden sphärischen MCMs eigneten sich ebenfalls zur Herstellung von Januspartikeln. Durch Vernetzung der B-Patches und anschließende Auflösung des

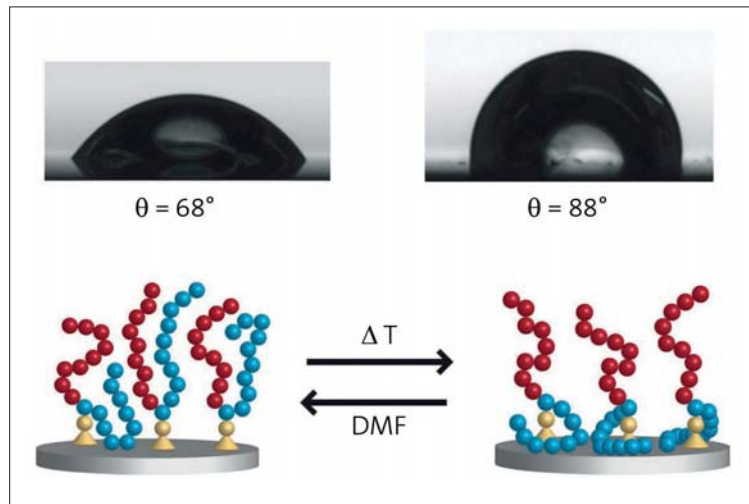


Abb. 6. Kontaktwinkel und molekulare Struktur von PS-*b*-PEG-Mischbürsten auf planaren Oberflächen nach Erwärmung und Behandlung mit DMF.³⁹⁾

A-Kerns entstanden Januspartikel auf Basis unterschiedlicher Triblockterpolymere in hoher Volumenausbeute von 10 Vol.-%. Da die Struktur der MCMs von der Zusammensetzung der Triblockterpolymere abhängt, lassen sich Januspartikel unterschiedlicher Janusbalance, also mit asymmetrischen Koronahemisphären herstellen.³⁵⁾

Polymerbasierte Materialien

◆ Die Bedeutung von Graphen und anderen Nanoplättchen für funktionale Materialien und die Verbesserung mechanischer Eigenschaften nimmt zu. Voraussetzung für verbesserte Eigenschaften und Anwendbarkeit sind jedoch einfache, skalierbare Verfahren, um konzentrierte Nanosheet-Dispersionen hoher Qualität herzustellen. Hierzu kombinierten Mühlhaupt und Mitarbeiter die thermische Reduktion oxidierten Graphitoxids mit anschließender Hochdruckhomogenisierung in Wasser und organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Aceton. Sie erhielten hochkonzentrierte und tensid- sowie stabilisatorfreie Graphendispersionen.³⁶⁾ Der Prozess läuft ohne giftige Reduktionsmittel.

Zu Nanoverbundwerkstoffen veröffentlichten Förster et al. einen Ansatz zu komplett mischbaren Polyethylenkompositen.³⁷⁾ Hierzu modifizierten sie Maghemit-Na-

nopartikel mit Polymerbürsten aus wohl definiertem kurzkettigen PE. Anschließend mischten sie diese bei verschiedenen Volumenfraktionen mit einem LDPE. Die Mischungen zeichnen sich durch vollständige Homogenität aus. Die PE-beschichteten Nanopartikel wirkten zudem als Nukleierungsmittel und verbesserten die thermo-mechanischen Eigenschaften, indem sie die Schmelztemperatur partiell erhöhten. Vorteilhaft für die Verarbeitung dieser Composite ist, dass die schmelzrheologischen Eigenschaften dabei unverändert bleiben.

Zur besseren Beschreibung der so wichtigen Grenzflächen zwischen Füllstoff und Matrixpolymer befassten sich Papon und Saalwächter mit einem Modell zur Beschreibung der abnehmenden Dynamik von Polymeren an der Grenzfläche in Elastomer-Silika-Nanokompositen.³⁸⁾ Kombinierte DSC- und NMR-Untersuchungen zeigten, dass sich der Übergang von Füllstoff zu Matrix durch ein Mehrschichtensystem beschreiben lässt. Direkt am Füllstoff ist eine dünne, glasartige Grenzschicht mit konstant niedriger Dynamik, die durch eine intermediäre Phase mit der Elastomermatrix verbunden ist. In dieser Zwischenphase sinkt die Glasübergangstemperatur T_g von der glasartigen Grenzschicht bis zum elastomeren Festkörper. Je

näher die Umgebungstemperatur an der T_g der Matrix ist, desto flacher äußert sich diese Abnahme und umso dicker ist die immobilisierte Grenzschicht. Eine starke (chemische) Anbindung erhöht die Stärke dieser Grenzschicht.

Zur Funktionalisierung zweidimensionaler Oberflächen mit homogen gemischten Polymerbürsten nutzten Butt und Frey Polystyrol-*b*-Polyethylenglykol(PS-*b*-PEG)-Diblockcopolymere, die mit exakt einer selektiv adressierbaren Funktionalität am Verknüpfungspunkt beider Segmente versehen waren (Abbildung 6).³⁹⁾ Die Funktionalität im Zentrum des Polymers wurde durch die Terminierung der anionischen Polymerisation von Styrol mit Allylglycidylether sowie einer nachgeschalteten Verwendung der Polymere als Makroinitiatoren für Ethylenoxid erreicht. Die so erhaltenen PS-*b*-PEG-Materialien wiesen eine Allylfunktion am Schnittpunkt auf und wurden anschließend in der Mitte silanisiert, um eine Monolagenanbindung auf Siliciumwafern zu ermöglichen. Bedingt durch die Y-Architektur entstanden Mischbürsten, die als Modellsysteme für selbstreinigende Oberflächen dienen könnten.

Guan et al. zeigten einen neuen Ansatz für ein autonom selbstheilendes mikrophasensepariertes Blockcopolymer, das durch supramolekulare Einheiten in einer Phase verstärkt wird.⁴⁰⁾ Hierzu wurden Bürstenpolymere auf Basis eines PS-Rückgrats mit Polyacrylatseitenketten versehen, die einen C5-Spacer mit einer endständigen Amidgruppe als Acrylatsubstitution trugen. Im Festkörper bilden diese Polymere eine Struktur ähnlich der eines thermoplastischen Elastomers, in dem die PS-Ketten harte sphärische Domänen bilden und die Acrylatgruppen eine weiche Matrix aufbauen, die zusätzlich durch die Wasserstoffbrücken der Amidfunktionen übermolekular vernetzt sind. Abhängig von der Zusammensetzung präsentieren diese Polymere einstellbare mechanische Eigenschaften im Bereich typischer

Elastomere. Nach Zusammenpressen von zwei durchschnittlichen Stücken beträgt die Selbstheilungseffizienz nach einer Stunde etwa 40% bis 50% und zwischen 75% und 90% nach 24 Stunden. Obgleich dieses Material steifer (Elastizitätsmodul bis zu 36 MPa) ist als frühere, autonom und wiederholbar selbstheilende Polymersysteme, bleibt die Suche nach autonom selbstheilenden, steifen Elastomeren oder gar Thermoplasten als Herausforderung bestehen.

Thomas und Mitarbeiter befassten sich mit mikroskopischen Ballistiktests von durch Laserablation extrem beschleunigten Silikapartikeln auf unterschiedlich orientierte lamellare Blockcopolymerphasen eines PS-*b*-PDMS-Blockcopolymer.⁴¹⁾ Das Verständnis von solchen Mikroprojektilschlägen bei hoher Geschwindigkeit ist für einen verbesserten ballistischen Schutz von Satellitenummantelungen gegen Mikrometeoriten oder für Turbinenblätter in Düsentriebwerken von Bedeutung. Die Deformationen und die Energiedissipationsmechanismen konnten durch die mikroskopisch sichtbare Nanostruktur des Polymers mit hoher Ortsauflösung verfolgt werden (<10 nm). Horizontal angeordnete Lamellen erlaubten einen um etwa 30% besseren Penetrationsschutz, was durch die höhere Kompressionsresistenz der Struktur in diese Orientierungsrichtung bei hohen Scherraten bedingt ist.

Lendlein et al. zeigten Temperaturgedächtnis-Polymere (TGP), die sich auf Grund ihrer guten Strukturwandlungseigenschaften für die minimalinvasive Medizintechnik eignen (Abbildung 7).⁴²⁾ TGPs zeichnen sich im Gegensatz zu Formgedächtnispolymeren durch einen breiten Temperaturübergangsbereich aus und können sich eine Deformationstemperatur in einem breiten Übergangsbereich einprägen. Hierzu wurden biokompatible Multiblockcopolymere aus Poly(ϵ -caprolacton) als kristallisierbares Schaltsegment mit relativ breitem Schmelzbereich knapp

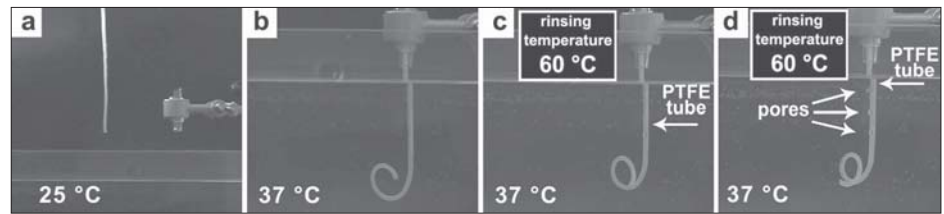


Abb. 7. Intelligenter Drainage-Katheter. a) Ein Katheter in Pigtail-Form mit Poren wurde auf 60 °C geheizt, dann wurden die Poren verschlossen. Bei 37 °C wurde der Katheter anschließend gerade ausgerichtet und auf 25 °C abgekühlt, wobei er die ausgerichtete Form beibehält; b) bei 37 °C Umgebungstemperatur nimmt der Katheter seine Pigtail-Form wieder an; c, d) wird der Katheter mit 60 °C warmem Wasser durch einen eingefügten PTFE-Schlauch gespült, so können die zuvor verschlossenen Poren wieder geöffnet werden.⁴²⁾

über der Körpertemperatur und Poly(ω -pentadecalacton) mit höherem Schmelzpunkt als Hartsegment hergestellt. Die Schalttemperaturen ließen sich durch Variation der Programmierungstemperatur in einem breiten Bereich von 32 °C bis 65 °C einstellen. Dabei induziert eine Temperaturerhöhung die Rückbildung zur Ausgangsform. Das Material wurde für gastroenterologische Anwendungen als in situ und individuell programmierbarer, intelligenter Drainage-Katheter getestet.

Materialien mit perkolierenden Mesoporen eignen sich für die Katalyse, als nanostrukturierte Template und, um Gase zu trennen oder zu speichern. Für solche Materialien erschienen zwei neue Herstellungskonzepte. Seo und Hillmyer berichteten über eine Methode zur Herstellung von porösen und vernetzten Polymeren mit Porendurchmessern zwischen 4 nm und 8 nm durch polymerisationsinduzierte Mikrophasenseparation in konzentrierten Monomermischungen.⁴³⁾ Hierzu wurde ein Poly(lactid-Macro-Kettentransferreagenz (PLA-CTA) in einer Mischung aus Styrol und Divinylbenzol (molares Verhältnis = 4 zu 1, 30 Gew.-% PLA-CTA) homogen gelöst und anschließend bei hoher Temperatur zur Kontrolle einer RAFT-Polymerisation eingesetzt. Während der Polymerisation kommt es zur Blockcopolymerbildung und hierdurch induzierter Phasentrennung. Am Ende entstehen feste und vernetzte Monolithe mit bikontinuierlicher Struktur. Anschließendes basisches Ätzen

der PLA-Domänen führte zur Bildung der porösen, wohldefinierten Struktur. Die Strategie profitiert von der potenziell leichten Funktionalisierbarkeit der Porenwände, der Möglichkeit, die Porendurchmesser durch Veränderung des Macro-CTA zu variieren, und schlichtweg von der sehr einfachen Herstellungsweise.

Mit kollektivem osmotischen Schock in Filmen eines PS-*b*-PMMA-Blockcopolymer mit sphärischen PMMA-Domänen entwickelten Siviniah et al. geordnet poröse Materialien mit nm-Poren.⁴⁴⁾ Dafür vernetzten sie die Polymerfilme mit UV-Licht in der PS-Matrix, was gleichzeitig zur Degradation der PMMA-Domänen führte. Anschließend entwickelten sie den Film mit Essigsäure, um die PMMA-Abbauprodukte zu lösen. Auf Grund des semipermeablen Verhaltens des vernetzten PS (permeabel für die Essigsäure und gleichzeitig nahezu impermeabel für die PMMA-Abbauprodukte) kommt es zu so großem osmotischen Stress, dass Kanäle zwischen den PMMA-Domänen aufreißen und sich eine bikontinuierliche Struktur bildet. An der Oberfläche sind extrem kleine Poren (1–2 nm). Filtrationsexperimente zeigten, dass die Porengröße vom Molekulargewicht des jeweiligen Polymers abhängt. Unter optimierten Bedingungen ließ sich Methylorange (327 g·mol⁻¹) mit einer Retentionsrate von 99,98% über Nanofiltration aus einer Lösung selektiv entfernen – bei vernünftigen Flussraten im Vergleich zu etablierten Membranen. →

Ebenfalls in der Membranforschung gelang es Abetz und Mitarbeitern doppelt stimulisensitive isoporöse Trennschichten durch Modifikation pH-sensitiver Diblockcopolymermembranen herzustellen.⁴⁵⁾ Nach Versehen einer durch Phaseninversion hergestellten, integral asymmetrischen Membran aus PS-*b*-poly(4-Vinylpyridin) (P4VP) mit einer dünnen Polydo-paminschicht wurden amintermi-nierte PNIPAm-Ketten mit einer Schiffbase-Reaktion angebunden. Entsprechend der Thermo-responsivität des PNIPAm zeigten sich die höchsten Flussraten bei Tempera-turen über der LCST. Zudem waren die Flussraten auch noch von der pH-abhängigen Quellung der P4VP-Ketten in den Poren beein-flusst, und niedrige Flussraten wurden bei vollständiger Quellung bei niedrigem pH-Wert gefunden. Somit überlagern sich beide Re-sponsivitäten und können zur Ein-stellung der Selektivität genutzt werden.

Biomedizinische Anwendungen

◆ Der Schwerpunkt biomedizini-scher Anwendungen von Polyme-ren lag in den Bereichen Wirkstoff-transport, Gentransfektion und der Analyse von Alternativen zur PEG-ylierung von Strukturen. Dabei gilt es vor allem, Herausforderungen wie ausreichende Biokompatibili-tät, Bioabbaubarkeit und Zirkulati-onszeiten im Körper zu bewältigen. Weiterhin sind der Transport an ei-nen spezifischen Ort im Körper, die dortige selektive Freisetzung der Ladung sowie der Transport durch Zellmembranen und die Stabilität der Wirkstoffträger in den dort herrschenden Milieus Themen der aktuellen Forschung.

Die PEGylierung von Enzymen, Partikeln oder Implantaten gilt als Mittel der Wahl, um unspezifische Proteinadsorption und Bioerken-nung im Körper zu minimieren und so die Verweildauer und Biokompa-tibilität zu steigern. Jiang und Pid-hatika betrachteten in vergleichenden Studien die Eignung alternati-

ver Polymere. Jiang verglich die sta-bilisierenden Eigenschaften von zwitterionischem Poly(carboxybe-tain) (PCB) und PEG nach Anbin-dung an Enzyme.⁴⁶⁾ Eine Funktio-nalisierung mit PEG stabilisiert En-zyme wie das hier untersuchte α -Chymotrypsin zwar in Lösung, aber es kann auch die biologische Substrat-Enzym-Interaktion behin-dern oder das Enzym deaktivieren. Superhydrophiles PCB hingegen sta-bilisiert die gefaltete Proteinstruktur und unterstützt die Bindung an der hydrophoben Bindungstasche. Pid-hatika et al. zeigten, dass Poly(2-me-thyl-2-oxazolin) (PMO) in physio-logischen oder oxidierenden Me-dien stabiler als PEG ist.⁴⁷⁾ Außer-dem sind oberflächengebundene PMO-Bürsten resistenter gegen Pro-teinfouling. Zukünftig sollen die Degradationsprodukte der PEG- und PMO-Beschichtungen und de-ren inflammatorischer Einfluss auf den Körper getestet werden.

Im Bereich von Wirkstoffträgern und Freisetzungssystemen erzeug-ten Landfester und Mitarbeiter en-zymatisch auflösbare Kapseln durch Grenzflächenpolyaddition eines Peptids mit Diisocyanat in ei-ner inversen Miniemulsion.⁴⁸⁾ Da-bei kann ein Wirk- oder Farbstoff verkapselt werden. Die Peptidkapsel wird nach Zugabe von Trypsin enzymatisch abgebaut und setzt so ihre Ladung frei, was mit einem Farbstoff in einem FRET-Experi-ment gezeigt und überwacht wer-den konnte.

Luxenhofer und Kabanov de-monstrierten einen Ansatz, um ver-schiedene hydrophobe Wirkstoffe gleichzeitig in Zellen zu transpor-tieren.⁴⁹⁾ Sie nutzten ein amphiphi-les Poly(2-oxazolin)ABA-Triblock-copolymer mit Methyl(A)- und Bu-tyl(B)-Seitengruppen, das sich zu Mizellen anordnet. In den Mizellen konnten bis zu drei Chemothera-peutika gleichzeitig verkapselt wer-den. Die mehrfach beladenen Wirkstoffträger zeigten bessere Sta-bilität und Dispersität im Vergleich zu Mizellen mit lediglich einem Wirkstoff. In Zellexperimenten zeigte dieses mit Chemotherapeuti-

ka beladene Polymersystem syner-gistische Effekte für die Kombinati-onskrebstherapie.

Groll und Kollegen synthetisier-ten β -CD beladene PEG-basierte Nanogele.⁵⁰⁾ Dazu nutzten sie β -CD als Vernetzer für eine Isocyanat-ter-minierte, sternförmige PEG-Hydro-gelvorstufe. Die Nanogele wurden ohne Tenside in wässrigem Medi-um bei Raumtemperatur herge-stellt. 60% der in den Nanogelen enthaltenen β -CD-Einheiten sind funktionstüchtig und können in der hydrophoben Kavität beladen werden. Die Nanogele können als ultradünne Filme appliziert wer-den und halten gut auf Oberflä-chen. Sie eignen sich so für Anwen-dungen in Implantaten mit Wirk-stofffreisetzung oder in Textilien und im Agrarbereich.

Eine große Herausforderung in der Gentransfektion besteht darin, ein nicht virales Material zu entwi-ckeln, das den Polyethyleni-min(PEI)-Standard in puncto Bio-verträglichkeit und Effizienz über-trifft. Wenz' Gruppe beschrieb ein neues System auf Basis eines Poly-rotaxans aus α -Cyclodextrin (α -CD) und dem kationischen Po-lymer Ionene-11.⁵¹⁾ DNA bildet mit dem Polyrotaxan einen Polyplex in einem Bereich zwischen 100 nm und 200 nm. Transport durch die Zellmembran und Gentransfektion konnten anhand drei verschiedener Zelllinien gezeigt werden.

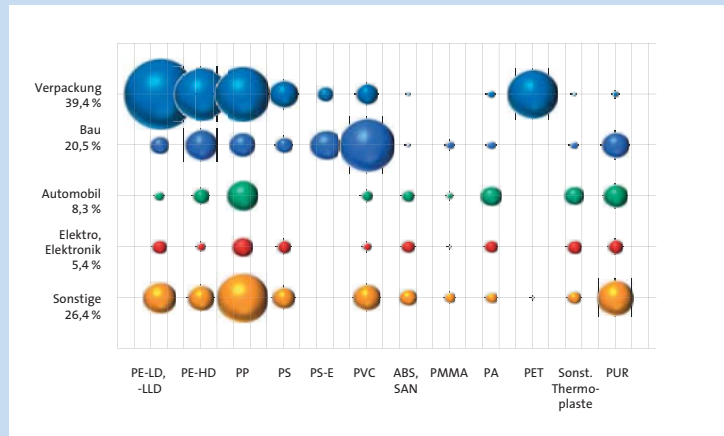
Saltzman, Jiang und Kollegen zeigten, dass ein Terpolymer mit wenigen kationischen Gruppen ef-fektiver in der Gentransfektion von Zellen mit Luziferase-DNA ist als das hoch geladene PEI.⁵²⁾ Das Tri-blockcopolymer wurde ausgehend von *N*-methyldiethanolamin beid-seitig mit Blöcken aus Caprolacton und höheren homologen durch en-zymatische Katalyse erzeugt. Die Polymere wurden zur Gentransfek-tion von einer Tumorzellen abtö-tenden DNA (TRAIL) in vivo in ei-nem Mausmodell eingesetzt. Die Tumore der behandelten Mäuse waren nach sechs Wochen im Durchschnitt weniger als halb so groß wie die in der Kontrollgruppe.

◆ Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffindustrie

Die weltweite Kunststoffproduktion wuchs im Jahr 2011 von fast 270 auf 280 Mio. t (+4% gegenüber 2010). Das Wachstum kehrte damit nach dem Boomjahr 2010 auf ein für die Kunststoffindustrie übliches Maß zurück.

Etwa 58 Mio. t Kunststoffe (21%) wurden in Europa produziert, das damit zweitgrößter Produktionsstandort hinter der Volksrepublik China (23%) war. Innerhalb Europas war Deutschland Produktionsspitzenreiter.

Im Verlauf des Jahres 2011 spürte die europäische Kunststoffindustrie nach der zunächst erfreulichen Wachstumsbelebung die durch die Staatsschuldenprobleme im Euro-Raum ausgelöste Krisenstimmung. Insbesondere in den letzten Monaten des Jahres beobachteten Marktexperten eine zunehmende Schwächung der Marktdynamik. Diese Entwicklung führte dazu, dass sich die Nachfrage für Kunststoffe in Europa im gesamten Jahr 2011 unter dem Strich eher moderat entwickelte. Für den Wirtschaftsraum EU 27 plus Norwegen und Schweiz ergab sich ein Zuwachs des Verbrauchs polymerer Werkstoffe von 1,1%, das Volumen stieg auf 47 Mio. t. Dabei blieb die Verteilung auf die Endanwendungen nahezu stabil: Verpackung war mit über 39% weiter die bedeutendste Abnehmerindustrie, gefolgt vom Bau (Abbildung). Der mit einem Verbrauchszuwachs von 10% wieder erstarkte Automotive-Bereich kam auf 8,3%, gefolgt von Elektro- und Elektronikanwendungen mit 5,4%. Der hohe Bedarf an technisch anspruchsvollen Zulieferteilen für den Fahrzeugbau spiegelte sich bei den Verbrauchszahlen der technischen Thermoplaste wider, die im Jahr 2011 mit Abstand die größten Zuwächse verbuchten. Der Industrieverband Plastics Europe, Brüssel, ermittelte einen



Verbrauch der insgesamt 47 Mio. t Kunststoffwerkstoffe im Jahr 2011 in Europa (EU27+N, CH).

(Quelle: Plastics Europe Market Research Group)

um einen Spitzenwert von 8% erhöhten PA-Verbrauch. Die Nachfrage nach den Standardthermoplasten inklusive PET war ebenfalls positiv; lediglich der PVC- und PS-Bedarf waren mit etwa –3% beziehungsweise –4% rückläufig. Besonders gefragt waren im Jahr 2011 Materialien für Dämmzwecke im Bau wie EPS (+5,5%) und PUR (+3%).

Beginnend mit der ersten Jahreshälfte 2012 drehte der Konjunkturmotor jedoch spürbar langsamer. Zur Jahreswende 2012/2013 wuchs die Weltwirtschaft nur noch im Schneckentempo. Die sich mehrenden Eintrübungen in der zweiten Jahreshälfte 2012 wurden zusätzlich überschattet von Krisensignalen aus der Automobilindustrie, die jedoch nur von bestimmten Marktsegmenten ausgingen und nur einzelne Hersteller besonders hart trafen. Vor allem wurden die kleineren bis mittleren Pkws für den europäischen Markt in Mitleidenschaft gezogen, die immer weniger Absatzmärkte finden. Insgesamt ist ersten Prognosen zufolge das Jahr 2012 jedoch nicht annähernd so schlimm verlaufen wie unterjährig vermutet. Die europäische Kunststoffindustrie schließt das Gesamtjahr 2012 wohl wieder mit einem leicht positiven Ergebnis

ab, angesichts der deutlich rezessiven Entwicklung in der Eurozone keine Selbstverständlichkeit.

Der Start in das Jahr 2013 ist von nur geringer Dynamik geprägt. Die ersten vorliegenden konjunkturellen Frühindikatoren deuten zum Jahresanfang auf eine schwache Wirtschaftperformance im ersten Quartal hin. Die Euro-Krise und die andauernde Diskussion über eine Lösung der US-Haushaltsprobleme sorgten für erhebliche Unsicherheit. Im weiteren Jahresverlauf 2013 gibt es aber durchaus berechnete Hoffnung auf eine wirtschaftliche Belebung, voraussichtlich ab dem Frühjahr. Die Treiber hinter dieser Entwicklung dürften eine allmählich wieder Tritt fassende Weltwirtschaft und im Gefolge ein Anziehen der Ausrüstungsinvestitionen sein. Zusätzliche stabilisierende Effekte gehen von den Bauinvestitionen sowie vom Privaten Verbrauch aus.

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 dem Jahr 1990 in der chemischen Industrie beschäftigt und Fachmann für Polymermarktforschung und -statistik. frank.schnieders@bayer.com



Weil und Mitarbeiter beschrieben ein multifunktionales System zur Gentransfektion, DNA-Detektion und Lebendzellbildung.⁵³ Dazu nutzten sie Quantenpunkte, auf die ein hydrophiles PEG-Polypeptid-Copolymer aufgepfropft wurde. Die Fluoreszenz der Quantenpunkte wird gequencht, sobald sich DNA in die hydrophile Schale einlagert, und das System eignet sich so als Sonde für die oben genannten Anwendungen. Die Cytotoxizität der schwermetallbasierten CdSe- oder CdZnS-Quantenpunkte konnte durch die hydrophile Polymerhülle auf ein Minimum reduziert werden.

Es gab vielfältige neue Ansätze für responsive Materialien zur stimulusinduzierten Wirkstofffreisetzung und für die Medizintechnik. Der quantitative Vergleich von alternativen Systemen zur PEGylierung ermöglicht höhere Flexibilität im synthetischen Design und in einigen Bereichen auch ein besseres Eigenschaftsprofil. Neue Medikamenten- und Gentransporter werden künftig verschiedene Eigenschaften in einem System vereinen. So zeigen aktuelle Ansätze schon die Verkapselung mehrerer Stoffe in einem Transportsystem und den Trend in Richtung Kombination von Therapie mit Diagnostik, angedeutet durch Farbstoffe und bildgebende Partikelkerne.

Energie und Optoelektronik

◆ Bei polymeren Farbstoffen und Halbleitern für Energie- und Optoelektronikanwendungen gab es im letztem Jahr eine Reihe neuer molekularer Bausteine und Synthesemethoden. Ebenso vertieft sich das Verständnis grundlegender Zusammenhänge in diesen Materialien.

Eine neue Synthese von verzweigten Polythiophenen mit anionischen und kationischen Endgruppen stellten Ludwigs und Mitarbeiter vor. Die Polythiophene zeigten eine verbesserte Löslichkeit in wässrigen Systemen und ionischen Flüssigkeiten.⁵⁴ Durch Lithiierung und anschließende Re-

aktion mit CO₂ lassen sich Carboxylgruppen einführen. Mit Allylbromid anstelle von CO₂ können nach einer Silanisierung Methylimidazolium-Einheiten eingeführt werden. Speziell die COOH-funktionalisierten Polythiophene konnten reversibel durch Änderungen des pH-Werts zwischen organischer und wässriger Phase hin und her bewegt werden. Das erlaubt es, die verzweigten Moleküle in umweltfreundlichen Medien wie Wasser und ionischen Flüssigkeiten zu lösen. So eignen sich diese Materialien für Anwendung in Sensoren und elektrochemischen Zellen.

Tieke und Kollegen berichteten über Donor-Akzeptor-Polymere auf Basis von Benzodifuranon (BF).⁵⁵ BF wurde mit 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) und 3,4-Ethylendithiathiophen (EDTT) in einer Elektropolymerisation direkt auf einer ITO-Elektrode hergestellt. Die entstehenden Filme sind elektrochrom und können durch Reduktion von tief dunkel zu fast farblos-transparent geschaltet werden. Reduktion und Oxidation sind vollständig reversibel und die Materialien werden Anwendung in „intelligentem Glas“ finden.

Ebenfalls neue Donor-Akzeptor-Copolymere synthetisierten Müllen und Mitarbeiter.⁵⁶ Die neue Benzotrithiophen-Donoreinheit wurde mit zwei Akzeptoreinheiten Benzothiadiazol (BT) und Dithiophenbenzothiadiazol (DBT) über Suzuki- beziehungsweise Stille-Kupplung hergestellt. In einem Feldefekttransistor zeigte das DBT-Copolymer gute Lochleitereigenschaften, wohingegen das BT-Copolymer keinen Ladungstransport zeigte. Die unterschiedlichen Ladungstransporteigenschaften waren auf unterschiedliche supramolekulare Organisation zurückzuführen. Grazing-incidence WAXS zeigte, dass sich das DBT-Copolymer in geordnete π -gestapelte Lamellen anordnet und das BT-Copolymer ungeordnet vorliegt.

Über zwei amphiphile Blockcopolymere für die Kontrolle der Mikrophasenseparation in halbleiten-

den Polymeren berichteten Thelakkat und Mitarbeiter. Zum einen verwendeten sie etablierte Azid-Alkin-Klick-Chemie, um NMP-Initiatoren an ein Alkin-funktionalisiertes Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) anzuknüpfen.⁵⁷ Die anschließende kontrollierte radikalische Polymerisation von 4-Vinylpyridin (4VP) führt zu wohldefinierten amphiphilen P3HT-*b*-P4VP-Diblockcopolymeren. Bemerkenswert ist, dass dies für P3HT mit relativ hoher Molmasse (19 kDa) realisiert wurde. Die erhaltenen Blockcopolymere zeigten ferner Mikrophasenseparation im Bulk und in Lösung. Zum anderen verwendeten Thelakkat und Mitarbeiter vinylfunktionalisierte Triphenylamin- und Neopentylstyrolsulfonat-Monomere in einer RAFT-Polymerisation.⁵⁸ Die Blockcopolymere ordnen sich in Wasser selbst zu Partikeln an, die dann mit positiv geladenen CdSe-Nanostäbchen beladen wurden. Durch Assemblierung der Partikel auf einer Oberfläche und anschließendes Tempern entstehen anorganisch-organische Hybridsolarzellen mit definierten Domänengrößen.

Scherfs Gruppe stellte ein Donor-Akzeptor-Copolymer aus Dithiophen und Dibromobenzothiadiazol an einem Palladiumkatalysator durch direkte Arylierung her. Molekulargewichte des Poly(dithiophen-*co*-benzothiadiazol)s von bis zu 40 kDa wurden erreicht.⁵⁹ Dabei kann auf kostspielige Borsäure- und Stannylfunktionalitäten verzichtet werden. Das beschriebene Polymer wurde unter anderen in einer Studie von Friend und seiner Gruppe auf weit reichende Ladungstrennung untersucht.⁶⁰ Bei der Absorption von Photonen innerhalb einer organischen Solarzelle entstehen Elektron-Loch-Paare oder Exzitonen. Um effiziente Solarzellen herzustellen, muss ein Weg gefunden werden, um die starke Coulomb-Anziehung des Elektron-Loch-Paares zu überwinden und Rekombination zu vermeiden. Friend und Mitarbeiter regten Elektron-Loch-Paare mit Infrarotlicht an der Bulkheterojuncti-

on einer Solarzelle an. Dabei gingen die Elektron-Loch-Paare in einen delokalisierten Bandzustand über. Solche Zustände sind eine Möglichkeit, um die Coulomb-Anziehung zu überwinden. Sie können in Polymeren besonders dann einfach besetzt werden, wenn möglichst starre und torsionssteife Ketten verwendet werden.

Eine Reihe von Studien befasste sich mit der Herstellung und der Charakterisierung von kristallinem P3HT. Reiter et al. entwickelten eine Methode, um mikrometergroße P3HT-Einkristalle in einer Self-seeding-Methode zu züchten.⁶¹ Die Einkristalle sind nadelförmig, da sie in der Richtung mit starken π - π -Wechselwirkungen schneller wachsen. Die Kristalle sollen nun auf Ladungstransport und fundamentale Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden.

Ludwigs und Kollegen untersuchten den anisotropen Ladungstransport in weitreichend geordneten P3HT-Spheruliten mit großer lateraler Ausdehnung in einem Transistoraufbau.⁶² Es wurden Ladungsträgermobilitäten über Distanzen weit größer als die Einzelmolekülkettenlänge untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die Ladungen entlang der Ketten etwa dreimal schneller transportieren lassen als in Richtungen der π - π -gestapelten kristallinen Ketten. Dies ist insofern überraschend, da Ladungstransport entlang der Ketten auch durch die amorphe Zone zwischen den lamellaren Kristalliten erfolgen muss. Erklärt werden kann dieser schnelle Transport durch das Vorhandensein von Interaggregat-Verbindungsketten, die zwei kristalline Domänen komplett verbrücken. Diese würden den schnellen intramolekularen Ladungstransport zwischen den Aggregaten über die amorphen Domänen hinweg erlauben. In der Tat nimmt der Ladungstransport mit der Unterbindung solcher molekularer Verbindungen ab.

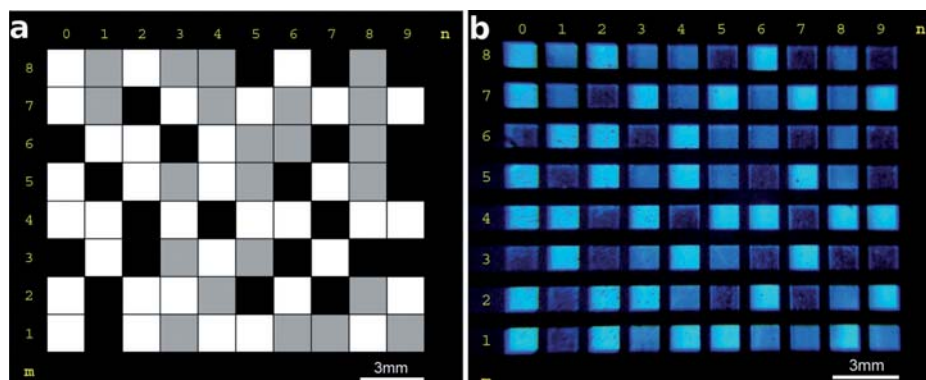


Abb. 8. a) 3-Graustufenmaske (schwarz = 0, grau = 1, transparent = 2), durch die das 8x10-Pixel-Memory-Display belichtet, also beschrieben wurde; b) die Information kann optisch über die Intensität der OLED-Pixel ausgelesen werden.⁶⁶⁾

Einen vielversprechenden Ansatz für die Massenproduktion von P3HT-basierten Bulk-Heterojunction-Solarzellen entwickelten Theato, Char und Kollegen.⁶³ Eine wiederverwendbare, weiche Polyfluorpolyether-Replikform überträgt dabei die Nanosäulenstruktur eines eloxierten Aluminiumoxids in das P3HT. Die P3HT-Elektronendonatorstruktur wird dann mit dem Füllenderivat [6,6]-Phenyl-C61-butansäuremethylester (PCBM) als Elektronenakzeptor aufgefüllt. Die so strukturierten Solarzellen erreichten bessere Werte als konventionell erzeugte, unstrukturierte Bauteile. Für polymerbasierte Speicher steigerten Li, de Leeuw, Blom und Kollegen die Leistung ebenfalls durch verbesserte Prozessierung.⁶⁴ Die Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke eines phasenseparierten Blends aus ferroelektrischem Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (PVDF-TrFE) und halbleitendem Poly(dioctylfluoren) in bistabilen Dioden konnte so kontrolliert werden, dass bisher unerreichbar niedrige Schaltspannungen von etwa 5V erreicht wurden. Das neue Verfahren beruht auf einem fein eingestellten Verhältnis der Polymere, die in einem Rollraketverfahren verarbeitet werden. Das Speicherprinzip beruht auf der Ausrichtung der Dipolmomente der PVDF-TrFE Ketten mit einem elektrischen Feld. Je nach Richtung begünstigt oder verhindert das Feld den Ladungstransport im Halbleiterpolymer.

Die Gruppen um Hecht und Meerholz benutzten photochromes Dithiophenethylen (DTE) für die Herstellung polymerbasierter Speicher, wobei der Memoryeffekt auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zweier metastabiler Konformere zurückgeht.^{65,66} Je nach Belichtungswellenlänge liegt das Molekül in einer offenen oder geschlossenen Konformation vor und die Energieniveaus sowie die HOMO-LUMO-Bandlücke variieren. Hecht nutzte die DTE-Einheiten als schaltbare Ladungsträgerstreuungszentren in einer Matrix aus P3HT und konnte so Ladungsträgertransport und -modulation in einem organischen Feldeffekttransistor kontrollieren.⁶⁵ Meerholz demonstrierte zum ersten Mal pixellierte, lichtemittierende organische Speicherbauteile. Eine mit Oxetanen vernetzte Schicht aus DTE-Einheiten zwischen Lochleiter- und Emitter-schichten erlaubt das Schalten von Injektionsbarrieren und sorgt so für unterschiedliche Turn-on-Spannungen der organischen LED, entsprechend der DTE-Konformation.⁶⁶ Photolithographische Strukturierung erzeugte ein 8x10-Pixel-Display, wobei über die binäre Speicherung hinausgegangen wurde und drei Levels pro Pixel geschrieben und fehlerfrei ausgelesen werden konnten (Abbildung 8).

Insgesamt wurden schaltbare Polymersysteme für die Speicherung von Informationen optimiert, wobei ein zukunfts-trächtiger An-

satz in der Ausstattung mehrerer Speicherlevel pro Diode oder Transistor liegt. Verbesserte Donor-Akzeptor-Polymere wurden für Anwendungen wie Transistoren, elektrochrome Gläser und Solarzellen entwickelt, wobei die Kontrolle der supramolekularen Organisation und die Struktureigenschaften einzelner Polymerketten den Schlüssel für verbesserten Ladungstransport und -separation darstellen.

Andreas Walther, Jahrgang

1980, studierte Polymer- und Kolloidchemie sowie Macromolecular Science an der Universität Bayreuth, an der er auch promovierte. Nach einem Postdoktorandenaufenthalt an der Aalto Universität in Helsinki leitet er eine Nachwuchsgruppe am DWI an der RWTH Aachen. Seine Forschung konzentriert sich auf bioinspiriertes Materialdesign und die Selbstorganisation komplexer Kolloide. Für seine Arbeiten erhielt er unter anderem den Reimund-Stadler-Preis der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie, den Bayer Early Excellence in Science Award und den DSM Science & Technology Award.



walther@dwi.rwth-aachen.de

Felix H. Schacher, Jahrgang

1980, studierte Chemie an der Universität Bayreuth und promovierte dort im Jahr 2009 zu nanostrukturierten Systemen durch die Selbstorganisation von ABC-Triblockterpolymeren. Während seines Postdoktorandenaufenthalts an der Universität Bristol beschäftigte er sich mit kristallisationsgetriebener Selbstorganisation von Metallopolymere. Im Jahr 2010 wurde er auf eine Juniorprofessur am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der FSU Jena berufen. Seine Forschungsinteressen sind lebende/kontrollierte Polymerisationsmethoden sowie die Selbstorganisation von Blockcopolymeren zu hierarchischen Strukturen, Membranen oder Interpolyelektrolytkomplexen.



Alexander Kühne, Jahr-

gang 1981, studierte an den Universitäten zu Köln und Strathclyde in Glasgow, wo er über Polymere für opto-elektronische Anwendungen promovierte. Nach Postdoc-Aufenthalt in Köln und Harvard etablierte er nun eine Arbeitsgruppe am DWI an der RWTH Aachen mit dem Ziel der Habilitation. Seine Forschungsgebiete umfassen die Synthese neuer optisch aktiver und funktionaler Polymere und Partikel.



Literatur

- 1) S. Murarka, A. Studer, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12528.
- 2) A. Krieg, C. Weber, R. Hoogenboom, C. R. Becer, U. S. Schubert, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 776.
- 3) B. P. Fors, C. J. Hawker, *Angew. Chem.* 2012, 124, 8980.
- 4) B. Li, B. Yu, W. T. S. Huck, F. Zhou, W. Liu, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5182.
- 5) S. Averick, A. Simakova, S. Park, D. Konkolewicz et al. *ACS Macro Lett.* 2011, 1, 6.
- 6) B. Autenrieth, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 14069.
- 7) J. W. Robinson, H. Schlaad, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7835.
- 8) M. Winkler, L. Montero de Espinosa, C. Barner-Kowollik, M. A. R. Meier, *Chem. Sci.* 2012, 3, 2607.
- 9) D. Chan-Seng, M. Zamfir, J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12420.
- 10) R. McHale, J. P. Patterson, P. B. Zetterlund, R. K. O'Reilly, *Nat. Chem.* 2012, 4, 491.
- 11) D. Zehm, A. Laschewsky, H. Liang, J. P. Rabe, *Macromolecules* 2011, 44, 9635.
- 12) G. M. Miyake, V. A. Piunova, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* 2012, 124, 11408.
- 13) L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri et al. *Nat. Chem.* 2012, 4, 215.
- 14) M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 18169.
- 15) P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer et al. *Nat. Chem.* 2012, 4, 287.
- 16) F. A. Plamper, A. A. Steinschulte, C. H. Hofmann et al. *Macromolecules* 2012, 45, 8021.
- 17) J. Seuring, F. M. Bayer, K. Huber, S. Agarwal, *Macromolecules* 2011, 45, 374.
- 18) N. Gonsior, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 382.
- 19) M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, *Macro Lett.* 2012, 1, 1362.
- 20) A. Köhnen, M. Brücher, A. Reckmann et al. *Macromolecules* 2012, 45, 3487.
- 21) M. Duevel, N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, H.-W. Spiess, K. Münnemann, *Macromolecules* 2012, 45, 1839.
- 22) L. Li, M. Rosenthal, H. Zhang et al. *Angew. Chem.* 2012, 124, 11784.
- 23) K. Jaskiewicz, A. Larsen, I. Lieberwirth et al. *Angew. Chem.* 2012, 124, 691.
- 24) L. Su, Y. Zhao, G. Chen, M. Jiang, *Polym. Chem.* 2012, 3, 1560.
- 25) R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski et al. *ACS Nano* 2012, 6, 9042.
- 26) A. J. C. Kühne, M. C. Gather, J. Sprakel, *Nat. Commun.* 2012, 3, 1088.
- 27) D. Zhang, C. Song, J. Deng, W. Yang, *Macromolecules* 2012, 45, 7329.
- 28) F. Chu, M. Siebenbürger, F. Polzer et al. *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 1042.
- 29) S. Wu, J. Dzubiella, J. Kaiser et al. *Angew. Chem.* 2012, 124, 2272.
- 30) T. Rossow, J. A. Heyman, A. J. Ehrlicher et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4983.
- 31) S. Hiltl, J. Oltmanns, A. Böker, *Nanoscale* 2012, 4, 7338.
- 32) M. Müller, M. Karg, A. Fortini, T. Hellweg, A. Fery, *Nanoscale* 2012, 4, 2491.
- 33) T. Liu, S. Seiffert, J. Thiele et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012, 109, 384.
- 34) A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz et al. *Nat. Commun.* 2012, 3, 710.
- 35) A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 13850.
- 36) F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 1136.
- 37) M. Bieligmeyer, S. M. Taheri, I. German et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 18157.
- 38) A. Papon, H. Montes, M. Hanafi, F. O. Lequeux, L. Guy, K. Saalwächter, *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 065702.
- 39) C. Tonhauser, A. A. Golriz, C. Moers, R. Klein, H.-J. Butt, H. Frey, *Adv. Mater.* 2012, 24, 5559.
- 40) Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, Z. Guan, *Nat. Chem.* 2012, 4, 467.
- 41) J.-H. Lee, D. Veyssset, J. P. Singer et al. *Nat. Commun.* 2012, 3, 1164.
- 42) K. Kratz, U. Voigt, A. Lendlein, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 3057.
- 43) M. Seo, M. A. Hillmyer, *Science* 2012, 336, 1422.
- 44) P. Zavala-Rivera, K. Channon, V. Nguyen et al. *Nat. Mater.* 2012, 11, 53.
- 45) J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou et al. *Adv. Funct. Mater.* 2012, DOI: 10.1002/adfm.201202015.
- 46) A. J. Keefe, S. Jiang, *Nat. Chem.* 2012, 4, 59.
- 47) B. Pidhatika, M. Rodenstein, Y. Chen et al. *Biointerphases* 2012, 7, 1.
- 48) J. Andrieu, N. Kotman, M. Maier et al. *Macromol. Rapid. Commun.* 2012, 33, 248.
- 49) Y. Han, Z. He, A. Schulz, T. K. Bronich, R. Jordan, R. Luxenhofer, A. V. Kabanov, *Mol. Pharmaceutics* 2012, 9, 2302.
- 50) M. J. Kettel, H. Hildebrandt, K. Schäfer, M. Möller, J. Groll, *ACS Nano* 2012, 6, 8087.
- 51) T. Albuzat, M. Keil, J. Ellis, C. Alexander, G. Wenz, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 8558.
- 52) J. Zhou, J. Liu, C. J. Cheng, et al. *Nat. Mater.* 2012, 11, 82.
- 53) Y. Wu, K. Eisele, M. Doroshenko et al. *Small* 2012, 8, 3465.
- 54) T. V. Richter, C. Bühler, S. Ludwigs, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 134, 43.
- 55) K. Zhang, B. Tiek, J. C. Fergie, F. Vilela, P. J. Skabara, *Macromolecules* 2011, 45, 743.
- 56) X. Guo, S. R. Puniredd, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8404.
- 57) R. H. Lohwasser, M. Thelakktat, *Macromolecules* 2012, 45, 3070.
- 58) J. C. Brendel, H. Burchardt, M. Thelakktat, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 24386.
- 59) S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 465.
- 60) A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavlyev et al. *Science* 2012, 335, 1340.
- 61) K. Rahimi, I. Botiz, N. Stingelin et al. *Angew. Chem.* 2012, 124, 11293.
- 62) E. J. W. Crossland, K. Tremel, F. Fischer, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, *Adv. Mater.* 2012, 24, 839.
- 63) T. Kim, H. Yoon, H.-J. Song et al. *Macromol. Rapid. Commun.* 2012, 33, 2035.
- 64) M. Li, N. Stingelin, J. J. Michels et al. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 2750.
- 65) E. Orgiu, N. R. Crivillers, M. Herder et al. *Nat. Chem.* 2012, 4, 675.
- 66) R. C. Shallcross, P. Zacharias, A. Köhnen, P. O. Körner, E. Maibach, K. Meerholz, *Adv. Mater.* 2012, DOI: 10.1002/adma.201202186.