

Makromolekulare Chemie 2008

Andreas Herrmann

Polymere fassen in der Solarenergie Fuß und interagieren mit biologischen Systemen. Definierte Polymerarchitekturen bilden den Schlüssel für organische und anorganische Nanomaterialien.

◆ Beispiele für Polymeranwendungen im letzten Jahr sind elektrische Bauelemente wie lichtemittierende Dioden,¹⁾ organische Feldeffekttransistoren oder Solarzellen.²⁾ Polymere sorgen in der Medizin für gezielten Wirkstofftransport. Bei all diesen Anwendungen erfüllen Makromoleküle selbst Schlüsselfunktionen und interagieren mit anderen Materialien – bis hin zur Wechselwirkung mit lebenden Systemen. Das Maßschneidern der Polymereigenschaften erreichen Wissenschaftler oft durch die kontrollierte Faltung der Polymerketten und deren supra-molekulare Organisation und Überstrukturbildung.

Polymersynthese

◆ Um Strukturkontrolle zu erreichen, sind Polymerisationsverfahren kontinuierlich weiter zu entwickeln. Dies zeigt die ringöffnende Metathesepolymerisation (ring-opening metathesis polymerization, Romp): Kürzlich entstanden alternierende Copolymere mit einem Initiator vom Grubbs-Typ mit unsymmetrischen, chiralen Carbenliganden.³⁾ Die selektive Endfunktionalisierung von mit Romp erzeugten Polymeren gelang mit Single-turnover-Metathese-substraten.⁴⁾ Zudem erlaubten Grubbs-Katalysatoren die Herstellung von Janusmicellen in einem einzigen Reaktionsschritt (Abbildung 1).⁵⁾ Bei diesen Aggregaten handelt es sich um kompartimentalisierte Kolloide, deren Oberflächen

unterschiedliche Polaritäten aufweisen.

Um immer besser definierte Polymerstrukturen zu erhalten, geht der Trend dahin, diese Schritt für Schritt aufzubauen. Dies kann bei Poly(arylamiden) in Lösung geschehen⁶⁾ oder bei Poly(amidoaminen) an der Festphase.⁷⁾ Aufgrund des kationischen Charakters interagieren Poly(amidoamine) mit Plasmid-DNA, die dabei kontrollierbar komplexieren. Da die Polyaminverbindungen zudem nicht toxisch sind, könnten sie als Vektoren für den nichtviralen Gentransfer dienen.

Enzymatische Reaktionen bergen Potenzial für die Herstellung definierter und hochfunktionaler Poly-

merarchitekturen. So stellten Forscher die Größe von DNA-Blockcopolymermicellen mit einer temperaturabhängigen Polymerase ein.⁸⁾

Andere erzielten mit enzymatischen Reaktionen ungewöhnlich hohe Verzweigungsgrade in Polyglucanen.⁹⁾ Dies erlaubte das ausgeklügelte Wechselspiel zweier Enzyme, von denen eines Ketten verlängerte, während das andere Verzweigungspunkte an der Kette erzeugte.

Nanoskopische Materialien mit Zuckerstrukturen bildeten sich durch Hochdruck-Homogenisierung aus carboxymethylierter Cellulose.¹⁰⁾ Die resultierenden Fasern eigneten sich zum Aufbau von Polyelektrolytmultischichten, diese sind

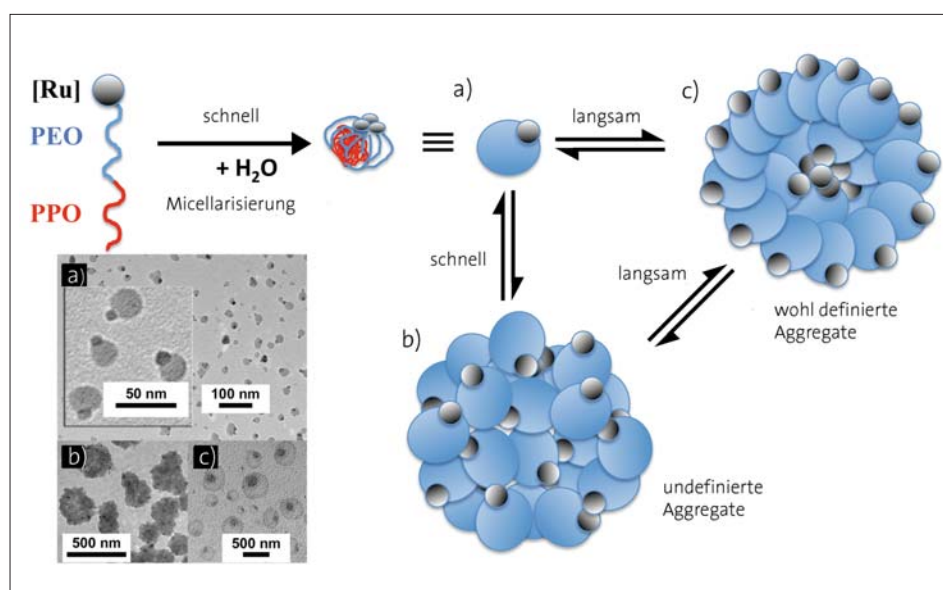


Abb. 1. Mechanismus zur Bildung von Janusmicellen aus rutheniumfunktionalisierten Blockcopolymeren sowie TEM-Bilder der resultierenden Aggregate. a) Bildung von Janusmicellen nach einer halben Stunde; b) nach weiteren 30 Minuten wenig definierte Aggregate; c) nach drei Stunden wohl definierte Überstrukturen aus Januspartikeln.

möglicherweise neue Sensormaterialien. Aus linearen und verzweigten Polyzuckern entstanden Netzwerkarchitekturen.

Ein Fortschritt bei Hydrogelen sind Multimembran-Morphologien aus Chitosan (Abbildung 2).¹¹⁾ Das vorgestellte Verfahren ist für viele amphiphile Polymere anwendbar, insbesondere für natürlich vorkommende Polyelektrolyte wie Alginat und Hyaluronsäure. Um die Anwendbarkeit dieser zwiebelartigen Gelstrukturen für das Tissue-Engineering zu zeigen, kultivierten Forscher in den Intermembranräumen Knorpelzellen.

Charakterisierung

◆ Bei der Charakterisierung von Polymeren gewinnen Einzelmolekülmethoden und Fluoreszenztechniken an Bedeutung. Ein Beispiel dafür ist die Untersuchung des Ladungstransports in einzelnen konjugierten Polymerdrähten zwischen

zwei Elektroden.¹²⁾ Ein einzelmolekülspektroskopischer Ansatz auf Fluoreszenzbasis ist die Weitfeldmikroskopie. Sie erlaubt es, einzelne Fluoreszenzsonden direkt zu verfolgen und deren Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Damit gelang es, die radikalische Polymerisation von Styrol optisch zu verfolgen.¹³⁾ Die Methode misst nicht nur in Substanz, sondern bestimmt auch die Diffusion von Polymerketten an der Luft-Wasser-Grenzfläche.¹⁴⁾

Mit zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie und Förster-Energieübertragungsmessungen wurde die Filmbildung von Polymerdispersionen untersucht.¹⁵⁾ Wie sich Polymerketten unterhalb der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche oder in dünnen Filmen bewegen, wurde mit Goldnanopartikeln bestimmt. Sie erzeugten definierte Nanodeformationen auf einer Polystyroloberfläche. Die zeitabhängige Relaxation dieser Verformungen als Funktion der Temperatur zeigte eine

deutliche Oberflächenmobilität, verglichen mit der Kettenbeweglichkeit im Festkörper.¹⁶⁾

Polymere reagieren auf immer neue Reize

◆ Polymere, die auf äußere Reize reagieren, werden seit geraumer Zeit untersucht – insbesondere das thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamid). Nun versucht man, Alternativen dazu zu finden – wie Poly(oxazoline)¹⁷⁾ oder gentechnisch hergestellte Polypeptide.¹⁸⁾

Polymere reagieren nun zudem auf elektrische Reize. Der charakteristische Abstand in Blockcopolymer-Morphologien ließ sich mit elektrischen Wechselfeldern präzise und auf kurzen Zeitskalen ändern.¹⁹⁾ Mit kationischen Polyelektrolytbürsten deformierten sich beim Anlegen einer Wechselspannung (Abbildung 3).²⁰⁾

In einem anderen Ansatz haben Forscher eine Polymermatrix so modifiziert, dass sie bei mechanischer Beanspruchung leuchtet.²¹⁾ Dies erreichten sie durch Inkorporierung von tribolumineszenten Partikeln, also solchen, die auf Reibung mit Lichtausendung reagieren.

Ein Beispiel für Polymernetzwerke, die auf Umgebungsreize reagieren, sind Hydrogele aus Poly(acrylamid)-Netzbögen mit Vernetzungspunkten aus Proteinuntereinheiten. Diese Hybridhydrogele geben einen eingeschlossenen Wachstumsfaktor als Antwort auf die Anwesenheit eines Antibiotikums orts- und zeitspezifisch an die Umgebung ab.²²⁾ Solche Materialien könnten intelligente Wirkstoffdepots in Patienten bilden.

Polymere erobern die Nanowelt

◆ Es gibt nanoskalige Materialien aus Polymeren und Hybride mit anorganischen Nanopartikeln, die auf Polymertopologien beruhen. Maßgeschneiderte Polymerarchitekturen als Synthesetemplate erweitern diesen Ansatz.

Eine einfache Synthese von Polymernanopartikeln ist die Miniemul-

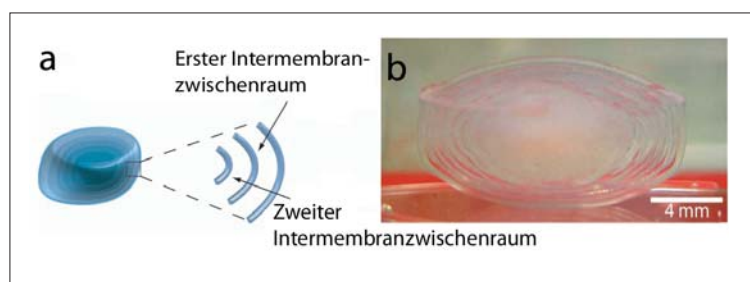


Abb. 2. Multimembranhydrogel.

a) Zwiebelartige Multimembranstruktur; b) Hydrogelmaterial, basierend auf Chitosan.

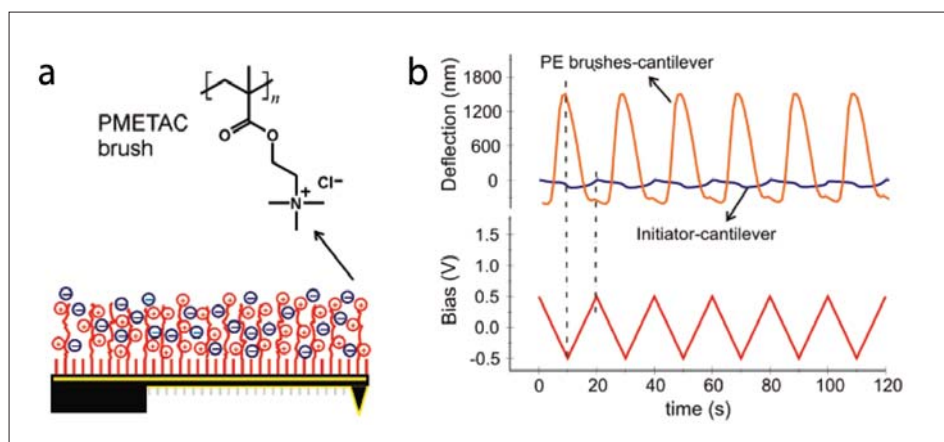


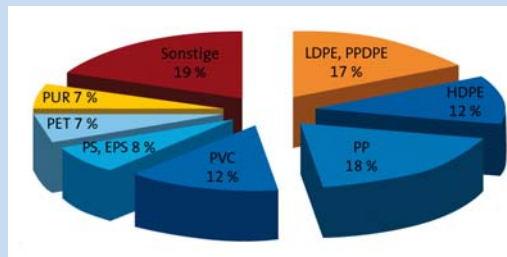
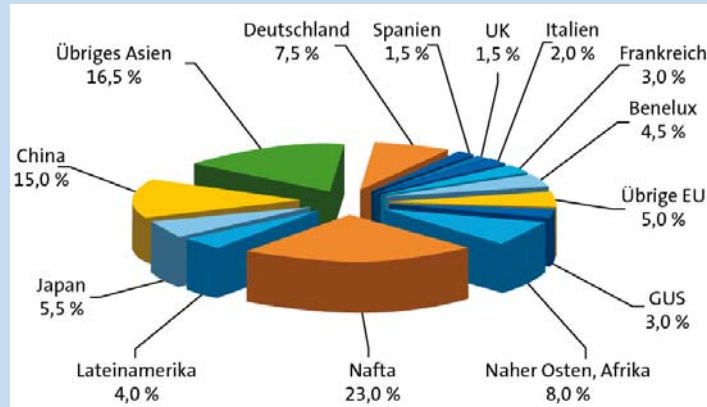
Abb. 3. a) Polyelektrolytbürsten auf einem Mikrofederbalken; b) Auslenkung der beschichteten Federbalken als Reaktion auf die angelegte Spannung. Die mechanische Antwort folgt der angelegten Spannung ohne Verzögerung. Das Kontrollexperiment mit einem mit Initiator funktionalisierten Federbalken zeigt nur geringe Auslenkung bei Anlegen eines elektrischen Feldes.

◆ Wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffe in Europa

Die weltweite Kunststoffproduktion stieg von ungefähr 1,5 Mio. t im Jahr 1950 auf 260 Mio. t im Jahr 2007. Das weltweite Produktionsvolumen von Kunststoffen ist seit 1990 jährlich um durchschnittlich etwa 9% gewachsen.

Europa (EU27, Norwegen und die Schweiz) ist weiterhin eine der größten Produktionsregionen für Kunststoffe. Der europäische Anteil an der weltweiten Kunststoffproduktion lag im Jahr 2007 bei etwa 25% (65,0 Mio. t). Die NAFTA-Staaten folgen mit 23%. China legt mit inzwischen 15% weiter zu, während Japan mit 5,5% in den letzten Jahren leicht an Boden verloren hat, das übrige Asien umfasst 16,5%. Damit ist Asien in der Summe mit fast 40% mit Abstand die weltweit bedeutendste Erzeugerregion. Der Nahe Osten und Afrika verzeichnen etwa 8% (Abbildung, oben). Insbesondere am Persischen Golf wird derzeit massiv in Polymerisationsanlagen investiert, zurzeit laufen dort neue Polyolefin-Anlagen an. Experten-schätzungen zufolge wird sich der Nahe Osten mittelfristig zu einer Produktionsdrehscheibe für Kunststoffe entwickeln. Unverändert ist der Anteil Lateinamerikas mit 4% und der Gemeinschaft Unabhängiger Staaten (GUS) mit 3%.

Die europäische Kunststoffindustrie – Hersteller, Verarbeiter und Maschinenbauer – erzielte im Geschäftsjahr 2007 mit 1,6 Mio. Beschäftigten in etwa 50 000 Unternehmen einen Umsatz von mehr als 300 Mrd. Euro. Die europäischen Kunststoffverarbeiter verwendeten im Jahr 2007 etwa 52,5 Mio. t Kunststoffe. Dies waren ungefähr 3% mehr als im Vorjahr (51,0 Mio. t). Deutschland hat mit mehr als 12 Mio. t verarbeiteter Kunststoffe in Europa eindeutig die Nase vorn. An zweiter Stelle folgt Italien mit knapp 8,5 Mio. t. Zusammen stehen diese beiden Länder für etwa



Oben: Die Kunststoffproduktion betrug im Jahr 2007 260 Mio. t weltweit.

Unten: Verarbeitete Kunststoffmaterialien in Europa im Jahr 2007.

(Quelle Plasticseurope)

40% der europäischen Kunststoffnachfrage. Mit deutlichem Abstand folgen Frankreich mit ungefähr 5,5 Mio. t, knapp dahinter Spanien mit etwa 5 Mio. t, Großbritannien mit 4,5 Mio. t und die Benelux-Staaten mit fast 3 Mio. t. Unter den neuen EU-Ländern hat Polen mit einem Verarbeitungsvolumen von fast 2,5 Mio. t die größte Bedeutung. In Tschechien wurden etwa 1,1 Mio. t und in Ungarn fast 0,9 Mio. t Kunststoffe verarbeitet. Für fast alle in den letzten Jahren hinzugekommenen EU-Länder erwarten die Marktforscher mittelfristig ein überdurchschnittliches Verbrauchswachstum.

74% des europäischen Kunststoffverbrauchs bestehen aus Polyethylen (low density polyethylen, LDPE; linear low density polyethylen, LLDPE; high density polyethylen, HDPE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS inkl. expandiertem Polystyrolhart-

schaum, EPS) und Polyethylen-terephthalat (PET). Polyurethan (PUR) hat einen Anteil von 7%. Die übrigen 19% bilden vor allem technische Kunststoffe (Abbildung, unten).

Verpackungsanwendungen sind mit 37% nach wie vor das größte europäische Abnehmersegment. An zweiter Stelle folgt die Bauindustrie mit 21%. Mit großem Abstand folgen Automobilanwendungen mit 8% der eingesetzten Materialien sowie das Segment Elektro und Elektronik mit etwa 6%. Alle anderen Einsatzbereiche – darunter die Medizintechnik, Spiel, Sport und Freizeit, Maschinenbau sowie Landwirtschaft – kommen zusammen auf 28%.

Frank Schnieders, Leverkusen
frank.schnieders@
bayermaterialscience.com

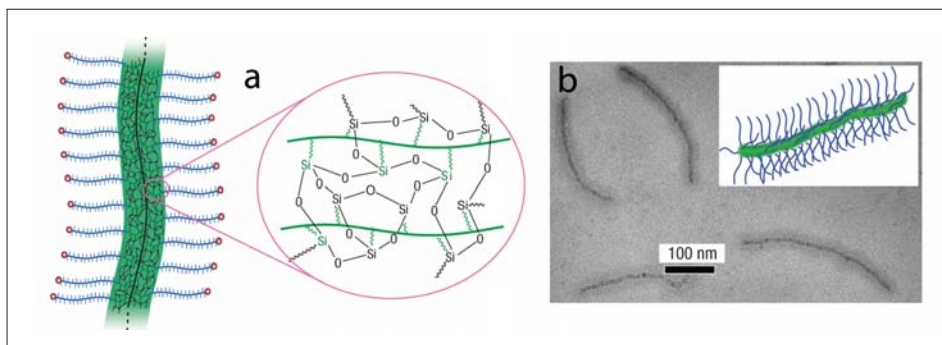


Abb. 4. Wasserlösliche Organosilica-hybrid-Nanostäbchen.

a) Zylindrisches Bürstenpolymer mit Organosilicakern. b) Cryo-TEM-Bild der Strukturen in Wasser.

sionspolymerisation für klassische, wasserunlösliche Monomere. Eine Neuerung ist die Herstellung von Nanopartikeln aus konjugierten Polymeren. Diese organischen Halbleiterpartikel bildeten in einem Tintenstrahl-Druckverfahren die aktive Schicht der lichtemittierenden Dioden.²³⁾ Richtungsweisend sind zudem nichtwässrige Systeme als Dispersionsmedium. So entstanden Kern-Schale-Nanopartikel aus Polyurethan und Poly(methylmethacrylat).²⁴⁾ Mit nichtwässrigen Emulsionen sind Partikel mit wasserempfindlichen Monomeren oder solchen Katalysatoren möglich.

Bislang dienten für Emulsions-Polymerisationsprozesse meistens oberflächenaktive Substanzen mit geringem Molekulargewicht wie Dodecylsulfat. Nun wurden Latexteilchen mit Januspartikeln stabilisiert.²⁵⁾ Die mit diesen Teilchen erzeugte elektrosterische Dispergierung soll die Langzeitstabilität der Latices erhöhen und die Desorption des Stabilisierungsagenses verringern.

Kern-Schale-Polymernanopartikel entstehen durch Beschichtung von Latices mit einem weiteren Polymer²⁶⁾ oder durch Schicht-für-Schicht-Adsorption.²⁷⁾

Neben ausschließlich auf Polymeren aufgebauten Nanomaterialien verwenden Forscher Hybride aus anorganischen Nanopartikeln und Polymeren.²⁸⁾ Viele Methoden zur Inkorporierung von Nanopartikeln in eine Polymermatrix sind bekannt. Es gibt allerdings ein neues, kostengünstiges Verfahren, das die anorganischen Teilchen homogen verteilt und gleichzeitig deren Agglomeration in der Matrix unterdrückt. Dabei haben Forscher in Wasser dispergierte Silica-Nanoteilchen mit einem Copolymer und einem Lösungsmittelgemisch in eine Polyurethanmatrix inkorporiert.²⁹⁾ Die so gebildeten Hybridstrukturen sind außerordentlich transparent, weshalb sie für kratzfeste Beschichtungen in Frage kommen.

Magnetische Nanopartikel haben Forscher in Membranen von Polymervesikeln eingearbeitet und so stabilisiert. Dabei entstehen Polymeraggregate, die bei Anlegen eines Magnetfeldes wandern.³⁰⁾ Außer-

dem hat die Partikelinkorporierung die Morphologie der Vesikel verändert. Beim Aufbringen von CdTe-Nanokristallen auf Poly(N-isopropylacrylamid)-Microgelen entstehen Komposite mit schaltbaren Photolumineszenzeigenschaften.³¹⁾

Bringt man statt anorganischer Materialien Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes, CNT) in Epoxyharze ein, entstehen antistatische Beschichtungen mit einem geringen CNT-Anteil.³²⁾ Die Kombination von Polymeren mit CNT hat sich zudem für eine andere Anwendung bewährt: Konjugierte Polymere dispergieren einwandige CNT entsprechend ihres Durchmessers.³³⁾

Mit Polymeren lassen sich Nanoobjekte erzeugen und umgekehrt. So haben Forscher Goldteilchen als Templat für Polymerisationen verwendet.³⁴⁾ Dabei haben sie zunächst die Partikeloberfläche mit polymerisierbaren Thiolen belegt und die Polymerisation mit einem Starter initiiert. Ein Initiator-molekül lieferte genau eine chemische Funktionalität pro Partikel. Der Beweis dafür gelang mit einem bifunktionalen Vernetzer, der wie erwartet größtenteils Partikeldimere erzeugte.

Es gibt viele Beispiele, bei denen ein einzelnes Polymer oder eine Polymermatrix als Templat für die Erzeugung von anorganischen nanoskaligen Objekten fungieren: So erzeugten Forscher aus zylinderförmigen Bürstenpolymeren, die mit lebenden Polymerisationstechniken hergestellt wurden, silifizierte Polymerstäbchen und Silicastaßchen (Abbildung 4).³⁵⁾ Die Dimensionen der Nanoteilchen waren durch den Polymerisationsgrad sowohl der Seitenketten, die Trimethoxysilylgruppen enthielten, als auch durch die Molmasse des Polymerrückgrats gut kontrollierbar.

In kugelförmigen Polyelektrolytbürstenpolymeren wurden Palladium³⁶⁾ und bimetallische Gold-Platin-Nanopartikel³⁷⁾ generiert. Diese Systeme sind Hybride für die Katalyse, sie eignen sich für die Suzuki- und Heck-Reaktionen sowie für die Oxidation von Alkoholen.

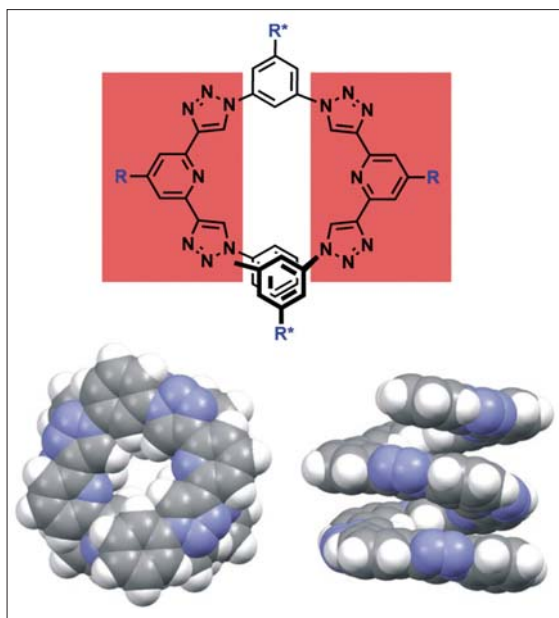


Abb. 5. Konzept der Clickamere. Oben: Die helikale Faltung basiert auf der Verknüpfung von präorganisierten 2,6-Bis(1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin-Einheiten (rot) über meta-Phenyl-Einheiten (schwarz) und auf π - π -Wechselwirkungen, die bei amphiphilen Strukturen durch den solvophoben Effekt polarer Lösungsmittel induziert werden (R und R*: polare Seitenketten). Unten: Kalottenmodell des Heptadecamers (Aufsicht und Seitenansicht).

In einem anderen Ansatz dienen β -diketonfunktionalisierte Polystyrol-Kügelchen als Template zur Erzeugung von Tantalhohlkugeln mit einstellbaren Wanddicken.³⁸⁾ Neben solchen Beispielen für eindimensionale Objekte wurden auch nanoskalige zweidimensionale Anordnungen von anorganischen Kügelchen mit Polymeren erzeugt. So generierten Diblockcopolymermicellen mit einem SiO_2 -Kern kleiner als 20 Nanometer große magnetische Punkte auf einer Oberfläche.³⁹⁾ Die anorganischen Polymerhybride fungieren hier als Maske in einem Argonionen-Ätzverfahren. Dreidimensionale, nanoskalig strukturierte Materialien entstanden mit selbstorganisierenden Blockcopolymeren, die ligandenstabilisierte Platinanopartikel enthielten.⁴⁰⁾ Die Pyrolyse dieser Hybridstrukturen resultierte in geordneten, mesoporösen Platin-Kohlenstoff-Nanokompositen mit offenen Poren. Durch Entfernen des Kohlenstoffs bildeten sich geordnete Platinmesostrukturen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Composite beträgt 400 Siemens pro Zentimeter.

Nichtnatürliche Polymere, hierarchisch organisiert

◆ Kettenkonformation und Überstrukturen wurden erforscht, um bestimmte Polymereigenschaften durch Verarbeitungsbedingungen, chemische Struktur und Umgebung kontrollierbar zu machen. Natürliche Vorbilder wie Spinnenseide und Collagen haben geordnete Strukturen über mehrere Längenskalen.

Gute Modelle zur Untersuchung sowohl der Sekundär- als auch der Quartärstruktur sind Oligo- und Polypeptide sowie deren Konjugate mit synthetischen Polymeren. Denn aus den Röntgen- und NMR-Strukturanalysen von Proteinen sind Peptidmotive mit definierten Strukturen bekannt. Solche Proteine lassen sich nun unter nichtnatürlichen Bedingungen analysieren – beispielsweise als geschütztes Polyglutamat in organischen Lösungsmitteln.⁴¹⁾

Die Topologien in Block- und Sternpolypeptiden beeinflussen die

Selbstorganisation im Festkörper.⁴²⁾ Bei zylindrischen Bürstenpolymeren mit Polylysin-Seitenketten induzierte komplexierte Seifenmoleküle die Bildung einer Helix des Gesamtmoleküls.⁴³⁾ Dies ist ein gutes Beispiel für die hierarchische Selbstorganisation von Peptid-Polymerhybriden. Das anionische Tensid verursacht eine β -Faltblattstruktur der Peptidseitenketten, die das Bürstenpolymer in eine Helixkonformation zwingt. Weitere Beispiele für solche biologisch inspirierte Überstrukturen sind Polyethylenglycol-Peptidkonjugate mit nanoskopischen Bandstrukturen. Als Tinte in einem zweidimensionalen Druckverfahren erzeugen solche Materialien durch biomimetische Silifizierung anorganisch-organische Nanokomposite und Silicafasern.⁴⁴⁾ Ähnliche bioorganische Hybride sind Polyisopren-Peptidkonjugate, die sich hierarchisch in multihelikale Über-

strukturen ordnen.⁴⁵⁾ Zusätzlich stabilisiert eine Polydiacetylenpolymerisation, welche die molekularen Einheiten miteinander verknüpft. Künftig könnten solche π -konjugierten Biohybride für die Optoelektronik und Sensorik interessant sein.

Die Kettenkonformation von Makromolekülen wurden untersucht, die losgelöst von biologischen Strukturen wohldefinierte Faltungsmuster annehmen (Foldamere). Metasubstituierte Phenyl- und Pyridinsysteme wurden mit 1,3-dipolarer Cycloaddition verknüpft⁴⁶⁾ und ergaben eine Helixkonformation (Clickamere, Abbildung 5). Achirale Gastmoleküle induzieren dabei eine Helixinversion.

Ein bestimmtes Faltungsmuster lässt sich nicht nur durch kovalente Bindungen, sondern auch durch nichtkovalente Wechselwirkungen einstellen. Dabei brachten π -Elektronendonoren und π -Elektronakzeptoren das Polymerrückgrat in Poly-

◆ Photopolymere für industrielle Anwendungen

Photopolymere sind Polymere, die durch Licht – allgemeiner durch Strahlung – gebildet werden oder in denen chemische Prozesse und Reaktionen strahlungsinduziert ablaufen. Aus Marktsicht gliedern sich die Photopolymere in drei Gruppen: Die größten Mengen umfassen mit UV-Licht und Elektronenstrahl härtende Lack- und Klebstoffsysteme für Materialien wie Holz, Papier- und Kunststoffbeschichtungen. Der Weltbedarf derartiger Produkte überschritt im Jahr 2007 zum ersten Mal 250 000 Tonnen. Die mittlere Wachstumsrate der obigen Marktsegmente liegt zwischen sechs und acht Prozent pro Jahr. Ein weiteres Marktsegment von Photopolymeren ist die lithographische Abbildung von Schaltstrukturen für die Halbleiterindustrie. Hier treiben die steigenden Anforderungen der Abnehmerindustrien die Entwicklung immer komplexerer Materialverbünde. Der Trend, die Integrationstiefe von Bauteilen zu erhöhen, verlangt von den Rohstoffherstellern neue chemische Antworten. Der Wunsch nach höherer Ortsauflösung bedingt durch immer feinere Strukturen geht mit der Notwendigkeit einher, Photopolymere immer kurzwelliger zu belichten. Derart hochenergetische Strahlung von bis zu 90 eV führt zur lithographischen Unschärfe, da

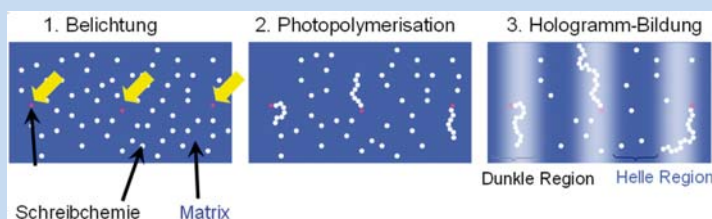
die Energiedosis, Linienauflösung und Strukturgenauigkeit dann nicht mehr unabhängig voneinander optimierbar sind. Organische Moleküle haben zudem keine absorbierende Gruppe für diese UV-Wellenlängen, so dass oft aufwendige Lösungen notwendig sind.

Chemisch gesehen handelt es sich bei Photopolymeren für die Lithographie in der Mehrzahl um kationisch polymerisierende Co-Monomer-Verbünde. Besonderes Augenmerk schenken die Hersteller von Photoresists (Fujifilm, JSR, Rohm und Haas Electronics, Sumitomo Chemical, Tokyo Ohka Kogyo, Shin-Etsu Chemical und weitere) dem Photoinitiator. Hier nehmen die hypervalenten Iodinium- und Sulfonium-Verbindungen breiten Raum ein. Die Quantenausbeute dieser Photosäuren variiert oft stark und bietet daher Raum für weitere Lösungsansätze. Der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten liegt in Asien, speziell in Japan. Verlässt man die hochenergetische Strahlung in Richtung sichtbares Licht, so erreicht man Photopolymere für die visuelle Holographie. Dies ist eine reife Technologie, genutzt in Anwendungen wie der Scanner-Kasse im Kaufhaus bis hin zu Produktschutzetiketten. Photopolymere sind als Aufzeichnungsmaterial für Hologramme ebenfalls länger bekannt und industriell eingeführt. Holo-

graphisch beschreibbare Datenspeicher als Nachfolger der CD-, DVD- und Blue-Ray-Techniken sind seit einiger Zeit in der Entwicklung. Hier werden die Daten in Volumenelementen – also dreidimensional – gespeichert. So sind höhere Datenvolumina möglich als bei allen aktuell verwendeten optischen Massenspeichern.

Für Anwendungen jenseits der Datenspeicherung besteht ebenfalls Interesse an einer neuen Materialgeneration, die gute optische Eigenschaften bietet und die Prozessierung vereinfacht (Abbildung). Dadurch erschließen sich Marktsegmente in 3D-Anwendungen, Design, Branding und Markenschutz, in der Visualisierung komplexer Architekturen sowie der Werbung. Die Voraussetzungen für solch ein Photopolymer sind hohe Quantenausbeute bei der Belichtung, effiziente Photopolymerisation, hoher Kontrast des Brechungsindex zwischen heller und dunkler Region, Verträglichkeit der Komponenten und hohe optische Transparenz des belichteten Produkts. Es soll einfach prozessierbar, mechanisch robust, vielfarbig und kompatibel zu technischen Kunststoffen sein.

Sowohl für lithographische als auch für holographische Photopolymere werden die Materialformulierungen zunehmend komplexer. Durch die Beschichtung technischer Kunststofffolien wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat und Polyacrylnitril entsteht ein Materialverbund mit hohem Wachstumspotenzial.



Aufbau und Funktion von Photopolymeren für die Holographie: Eine Matrix trägt die Inhaltsstoffe (Schreibchemie), die im Belichtungsschritt (1.) durch interferierende Laserstrahlen photopolymerisieren (2.). Das eingeschriebene Gitter wird fixiert (3.) und das Hologramm lässt sich betrachten oder maschinell auslesen.

Thomas Rölle, Leverkusen
thomas.roelle@bayermaterial
science.com

rotaxanen in eine entsprechende Form⁴⁷⁾ und bildeten so neuartige Polymerarchitekturen.

Polymere und Biologie – eine immer intensivere Beziehung

◆ Forscher fanden beim Studium der Wechselwirkung von Polymerbürsten mit Proteinen, dass sich das Polypeptid in einer gerichteten Bewegung entlang der Polyelektrolytketten bewegt.⁴⁸⁾ Noch komplexere Wechselwirkungen finden sich bei der Untersuchung von synthetischen Polymeren mit lebenden Systemen wie Zellkulturen oder ganzen Organismen.

Untersuchungen der Wechselwirkungen von Polymerchemie und Biologie haben zwei Gründe: Einerseits können polymere Trägersysteme Medikamente innerhalb des Körpers transportieren. Andererseits eignen sich Polymerpartikel als Modellsysteme für die Untersuchung der Interaktion von Nanoteilchen mit lebender Materie. Denn die Dimensionen und physikochemischen Parameter der Partikel lassen sich einfach einstellen.

Inzwischen sind Nanopartikel in Produkten des täglichen Gebrauchs zu finden, ihre Aufnahme und Toxizität sind aber noch nicht verstanden. Eine Untersuchung dazu ergab, dass Zellen stäbchenförmige DNA-Nanopartikel besser aufnehmen als kugelförmige mit identischen Komponenten.⁴⁹⁾ Zudem scheint die Polymerzusammensetzung der Partikel ihre Aufnahme zu beeinflussen, was Polyisopren- und Polystyrolteilchen zeigten.⁵⁰⁾ Eine andere Arbeit untersuchte die Blut-Hirnschranken-Gängigkeit von Polycyanoacrylatteilchen.⁵¹⁾

Für den gezielten Wirkstofftransport mit Polymeren gibt es unterschiedliche Architekturen und Topologien. Neben Homopolymeren, die mit einem Wirkstoff funktionalisiert werden,⁵²⁾ nutzen Wissenschaftler zumeist Blockpolymere. Diese bilden aufgrund von Microphasenseparation sphärische Micellen, die durch kovalente oder nicht kovalente Bindungen modifizierbar sind.

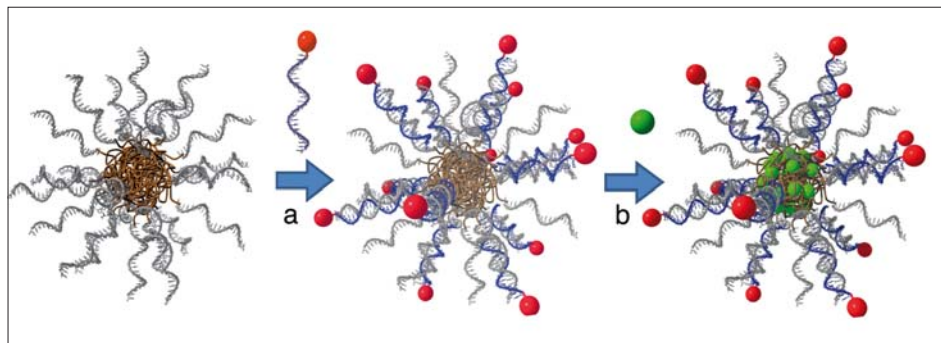


Abb. 6. Nanoskopisches Wirkstofftransportsystem, basierend auf DNA-Blockcopolymeren. a) Zieleinheiten (rote Punkte, Folsäure) werden durch Hybridisierung in die Blockcopolymeraggregate eingeführt. b) Ein hydrophobes Cytostatikum (grüne Punkte, Doxorubicin) wird im Kern der Micellen platziert.

Die Funktionalisierung ist dabei entscheidend: Die Partikel müssen den Wirkstoff enthalten und eine Tarnkappe gegen Entdeckung durch das Immunsystem oder einen Zielliganden für bestimmte Gewebe und Zellen tragen. Ein Dreiblockpolymer-Carriersystem mit diesen Eigenschaften wurde erfolgreich am Beispiel für den zielgerichteten Transport in Prostatakarzinome in vitro und in vivo getestet.⁵³⁾ Als Zieleinheit diente dabei ein Aptamer, also eine Nucleinsäuresequenz, die eine zellspezifische Bindung eingeht.

Transportsysteme mit Nucleinsäuren als wesentlichem Bestandteil sind DNA-Blockcopolymermicellen. Sie transportierten Cytostatika in Krebszellen (Abbildung 6).⁵⁴⁾ Vorteilhaft ist die einfache Funktionalisierung durch Hybridisierung mit komplementären DNA-Konjugaten, die kombinatorisches Testen für den Wirkstofftransport erlaubt. Bisher wurde angenommen, dass der Wirk-

stoff erst nach der Aufnahme in Zellen seinen polymeren Container verlässt. Neue Arbeiten zeigen, dass hydrophobe Gastverbindungen schon vorher in das extrazelluläre Medium gelangen.⁵⁵⁾

Eine richtungsweisende Arbeit beschäftigt sich außer mit micellaren Strukturen mit der zellspezifischen Integration von künstlichen Organellen auf Basis von Polymervesikeln (Abbildung 7).⁵⁶⁾ Solche unnatürlichen Zellkompartimente könnten für biomedizinische Anwendungen von Bedeutung sein, wenn beispielsweise Enzyme im Zusammenhang mit einem Gendefekt zu ersetzen oder allgemeiner neue biochemische Funktionen in einer Zelle zu etablieren sind.

Makromolekülbeschichtete Oberflächen verhindern einerseits das Besiedeln mit Zellen. Neu dafür sind antimikrobielle Makromonomere, die in das Polymer einpolymerisiert sind und keine bioziden Stoffe frei-

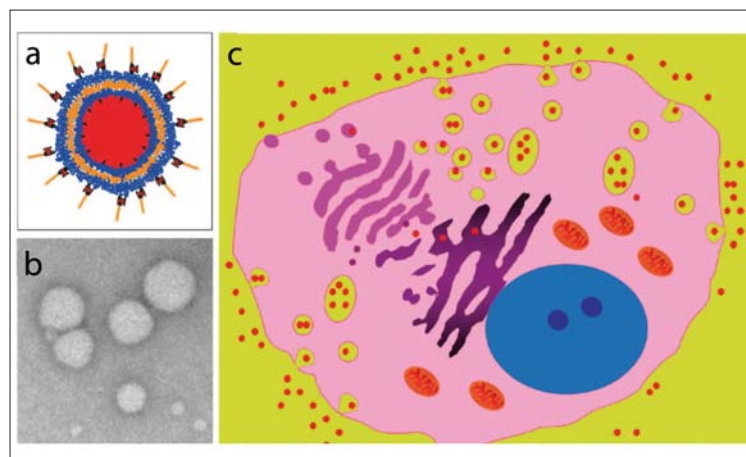


Abb. 7. a) Funktionalisierte Polymervesikel. b) TEM-Bild der Vesikel. c) Zellquerschnitt, der die Aufnahme von rot fluoreszierenden Vesikeln zeigt.

setzen.⁵⁷⁾ Andererseits zieht man mit Beschichtungen Zellen gezielt an – wie in lebenden Zellbiochips. Dies gelingt gut durch Inkorporierung von Peptidsequenzen in die Polymere.⁵⁸⁾ Eine Neuerung auf diesem Gebiet ist die thermische Kontrolle dieses Prozesses mit schaltbaren Polyethylenglycoloberflächen.⁵⁹⁾

Die Herstellung und die Überstrukturbildung von bioorganischen Hybridmaterialien, bestehend aus einer Kombination von Biomakromolekülen und synthetischen Polymeren, haben bereits viele Forschungsgruppen in ihren Bann gezogen. Künftige Schwerpunkte könnten biosynthetische Verfahren mit klassischen Polymerisationsmethoden verknüpfen oder diese Hybride mit zellulären Systemen koppeln, um neue Funktionen zu erzielen.

Andreas Herrmann, Jahrgang 1970, promovierte 2000 am MPI für Polymerforschung bei Klaus Müllen. Nach Tätigkeiten als Unternehmensberater und als Post-Doc bei Don Hilvert an der ETH Zürich wurde er im Jahr 2004 Leiter einer Nachwuchsgruppe am MPI für Polymerforschung. Seit 2007 ist er Professor für Polymerchemie und Bioengineering am Zernike Institute for Advanced Materials der RU Groningen, NL. Im Jahr 2008 erhielt er den Raimund-Stadler-Preis. **Frank Schnieders**, geboren 1963, ist Chairman der Plastics Europe Market Research Group in Brüssel und Senior Manager Market & Competitive Intelligence bei Bayer Materials Science in Leverkusen. Er ist seit 1990 in der chemischen Industrie beschäftigt und Fachmann für Polymermarktforschung und Statistik sowie Autor von Veröffentlichungen über technische Thermoplaste. **Thomas Rölle**, Jahrgang 1969, studierte Chemie an der Philipps-Universität Marburg (Promotion bei Reinhard W. Hoffmann) und der Universität di Bologna. Als Feodor-Lynen-Stipendiat war er bei Robert H. Grubbs am California Institute of Technology in Pasadena. Nach Tätigkeiten in der Zentralen Forschung bei Bayer und für Bayer Healthcare entwickelt er bei Bayer Materials Science Photopolymere.



Literatur

- 1) N. Rehmann, C. Ulbricht, A. Kohnen, P. Zacharias, M. C. Gather, D. Hertel, E. Holder, K. Meerholz, U. S. Schubert, *Adv. Mat.* 2008, 20, 129.
- 2) M. Sommer, A. S. Lang, M. Thelakkat, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8019.
- 3) K. Vehlow, D. Wang, M. R. Buchmeiser, S. Blechert, *Angew. Chem.* 2008, 120, 2655.
- 4) S. Hilf, R. H. Grubbs, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 11040.
- 5) F. Wurm, H. M. König, S. Hilf, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5876.
- 6) T. W. Schleuss, D. Schollmeyer, A. F. M. Kilbinger, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 293.
- 7) L. Hartmann, S. Haefele, R. Peschka-Suess, M. Antonietti, H. G. Börner, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 2025.
- 8) F. E. Alemдарoglu, J. Wang, M. Börsch, R. Berger, A. Herrmann, *Angew. Chem.* 2008, 120, 988.
- 9) J. van der Vlist, M. P. Reixach, M. van der Maarel, L. Dijkhuizen, A. J. Schouten, K. Loos, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1293.
- 10) L. Wagberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindstrom, M. Ankerfors, K. Axnas, *Langmuir* 2008, 24, 784.
- 11) S. Ladet, L. David, A. Domard, *Nature* 2008, 452, 76.
- 12) S. H. Choi, B. Kim, C. D. Frisbie, *Science* 2008, 320, 1482.
- 13) D. Woll, H. Uji-i, T. Schnitzler, J.-I. Hotta, P. Dedecker, A. Herrmann, F. C. De Schryver, K. Müllen, J. Hofkens, *Angew. Chem.* 2008, 120, 795.
- 14) K. Ludtke, R. Jordan, N. Furr, S. Garg, K. Forsythe, C. A. Naumann, *Langmuir* 2008, 24, 5580.
- 15) A. Turshatov, J. Adams, D. Johannsmann, *Macromolecules* 2008, 41, 5365.
- 16) Z. Fakhrabi, J. A. Forrest, *Science* 2008, 319, 600.
- 17) S. Huber, R. Jordan, *Colloid Polym. Sci.* 2008, 286, 395.
- 18) M. R. Dreher, A. J. Simnick, K. Fischer, R. J. Smith, A. Patel, M. Schmidt, A. Chilkoti, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 687.
- 19) K. Schmidt, H. G. Schoberth, M. Ruppel, H. Zettl, H. Hansel, T. M. Weiss, V. Urban, G. Krausch, A. Böker, *Nature Materials* 2008, 7, 142.
- 20) F. Zhou, P. M. Biesheuvel, E. Y. Chol, W. Shu, R. Poetes, U. Steiner, W. T. S. Huck, *Nano Lett.* 2008, 8, 725.
- 21) S. Meuer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 158.
- 22) M. Ehrbar, R. Schoenmakers, E. H. Christen, M. Fussenegger, W. Weber, *Nature Materials* 2008, 7, 800.
- 23) E. Fisslthaler, S. Sax, U. Scherf, G. Mauthner, E. Moderegger, K. Landfester, *E. J. W. List, Appl. Phys. Lett.* 2008, 18, 3305.
- 24) R. Haschick, K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* 2008, 41, 5077.
- 25) A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 120, 723.
- 26) J. Hain, A. Pich, H.-J. Adler, D. Rais, S. Nespurek, *Macromol. Symp.* 2008, 268, 61.
- 27) G. Schneider, G. Decher, *Langmuir* 2008, 24, 1778.
- 28) Y. Gao, S. Reischmann, J. Huber, T. Hanke, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, S. Mecking, *Colloid Polym. Sci.* 2008, 286, 1329.
- 29) S. H. Stelzig, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Mat.* 2008, 20, 929.
- 30) M. Krack, H. Hohenberg, A. Kornowski, P. Lindner, H. Weller, S. Förster, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 7315.
- 31) M. Agrawal, J. Rubio-Retama, N. E. Zafeiropoulos, N. Gaponik, S. Gupta, V. Cimrova, V. Lesnyak, E. Lopez-Carbarcos, S. Tzavalas, R. Rojas-Reyna, A. Eychmüller, M. Stamm, *Langmuir* 2008, 24, 9820.
- 32) M. Sangermano, S. Pegel, P. Potschke, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 396.
- 33) W. H. Yi, A. Malkovskiy, Q. H. Chu, A. P. Sokolov, M. L. Colon, M. Meador, Y. Pang, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 12263.
- 34) C. Kruger, S. Agarwal, A. Greiner, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2710.
- 35) J. Y. Yuan, Y. Y. Xu, A. Walther, S. Bolisetty, M. Schumacher, H. Schmalz, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Nature Mat.* 2008, 7, 718.
- 36) S. Proch, Y. Mei, J. M. R. Villanueva, Y. Lu, A. Karpov, M. Ballauff, R. Kempe, *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 493.
- 37) M. Schrunner, S. Proch, Y. Mei, R. Kempe, N. Miyajima, M. Ballauff, *Adv. Mat.* 2008, 20, 1928.
- 38) M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, P. Simon, M. Stamm, *Langmuir* 2008, 24, 1013.
- 39) H. Stillrich, A. Fromsdorf, S. Putter, S. Forster, H. P. Oepen, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 76.
- 40) S. C. Warren, L. C. Messina, L. S. Slaughter, M. Kamperman, Q. Zhou, S. M. Gruner, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Science* 2008, 320, 1748.
- 41) I. Botiz, N. Grozev, H. Schlaad, G. Reiter, *Soft Matter* 2008, 4, 993.
- 42) A. Gitsas, G. Floudas, M. Mondeshki, H. J. Butt, H. W. Spiess, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Biomacromolecules* 2008, 9, 1959.
- 43) N. Gunari, Y. Cong, B. Zhang, K. Fischer, A. Janshoff, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 821.
- 44) S. Kessel, H. G. Börner, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 316.
- 45) J. Weiss, E. Jahnke, N. Severin, J. P. Rabe, H. Frauenrath, *Nano Lett.* 2008, 8, 1660.
- 46) R. M. Meudtner, S. Hecht, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5004.
- 47) W. Y. Zhang, W. R. Dichtel, A. Z. Stieg, D. Benitez, J. K. Gimzewski, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *PNAS* 2008, 105, 6514.
- 48) K. Henzler, S. Rosenfeldt, A. Wittemann, L. Harnau, S. Finet, T. Narayanan, M. Ballauff, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100.
- 49) F. E. Alemдарoglu, N. C. Alemдарoglu, P. Langguth, A. Herrmann, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 326.
- 50) M. R. Lorenz, M. V. Kohnle, M. Dass, P. Walther, A. Hocherl, U. Ziener, K. Landfester, V. Mailander, *Macromol. Biosci.* 2008, 8, 711.
- 51) C. K. Weiss, M. V. Kohnle, K. Landfester, T. Hauk, D. Fischer, J. Schmitz-Wienke, V. Mailander, *ChemMedChem* 2008, 3, 1395.
- 52) C. Sinkel, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromolecules* 2008, 41, 3460.
- 53) F. Gu, L. Zhang, B. A. Tepy, N. Mann, A. Wang, A. F. Radovic-Morena, R. Langer, O. C. Farokhzad, *PNAS* 2008, 105, 2586.
- 54) F. E. Alemдарoglu, N. C. Alemдарoglu, P. Langguth, A. Herrmann, *Adv. Mat.* 2008, 20, 899.
- 55) H. T. Chen, S. W. Kim, L. Li, S. Y. Wang, K. Park, J. X. Cheng, *PNAS* 2008, 105, 6596.
- 56) N. Ben-Haim, P. Broz, S. Marsch, W. Meier, P. Hunziker, *Nano Lett.* 2008, 8, 1368.
- 57) C. J. Waschinski, J. Zimmermann, U. Salz, R. Hutzler, G. Sadowski, J. C. Tiller, *Adv. Mat.* 2008, 20, 104.
- 58) S. Loschonsky, K. Shroff, A. Worz, O. Prucker, J. Rühle, M. Biesalski, *Biomacromolecules* 2008, 9, 543.
- 59) E. Wischerhoff, K. Uhlig, A. Lankenau, H. G. Börner, A. Laschewsky, C. Dusch, J. F. Lutz, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5749.