

Makromolekulare Chemie 2017

Dieser Trendbericht beschreibt vier Gebiete, von denen zu erwarten ist, dass sie in den kommenden Jahren noch bedeutender werden: Biokunststoffe, vernetzte Polymere, Nichtgleichgewichtsstrukturen und Synthese mit Licht. Im Vergleich zum letzten Jahr ergänzen nun internationale Beiträge die Literatur.

Polymere und Umwelt

◆ Im vergangenen Jahr mahnten Chemiker in ihren Publikationen zu einem nachhaltigeren Umgang mit Polymeren und Kunststoffen und riefen dazu auf, biologisch abbaubare Polymere zu entwickeln. Dabei erhielt das Thema „Plastik“ im Jahr 2017 über die wissenschaftlichen Journale hinaus Aufmerksamkeit.

Einige Supermarktketten in Deutschland haben Plastiktüten, ein offensichtlicher Dorn im Auge vieler Plastikgegner, aus ihren Läden verbannt und gegen Papier getauscht – ob dies aus Nachhaltigkeitsgesichtspunkten sinnvoll ist oder nicht, ist diskussionswürdig. Zurzeit werden weitere Wege getestet, um Kunststoffverpackungen zu vermeiden oder gegen andere auszutauschen, etwa durch wiederverwendbare Obst- und Gemüsebeutel. Das einstige Material der 1000 Formen wird bei vielen Verbrauchern immer mehr zum nötigen Übel in nur einer Form, nämlich Müll.

Nachrichtenmagazine berichteten über Millionen Tonnen von nicht abbaubarem Plastikmüll im Meer,¹⁾ in Köln und Mainz schaffte es das Thema Polymere mit „Der siebte Kontinent“ sogar auf Theatertüchern.²⁾ Der Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (BUND) gab einen Einkaufsratgeber heraus, der Produkte listet, die Mikroplastik enthalten.³⁾ Immer wieder wurde über die „unsichtbare Gefahr“ des Mikroplastiks ge-

sprochen, jedoch waren Analytiker weiterhin unsicher, wie gefährlich es ist.⁴⁾

Das öffentliche Bewusstsein für Plastik hat sich im Jahr 2017 zu Ungunsten des Wert- und Werkstoffs Plastik verändert. Um eine vernünftige Diskussion zum Thema Mikroplastik in Gewässern zu führen, sollten zunächst die Eintragsquellen identifiziert werden, die sich je nach Gewässer unterscheiden.

Recyclen oder verbrennen

◆ Pro Jahr entstehen mehr als 150 Millionen Tonnen Plastikmüll, und Wissenschaftler diskutieren über dessen biologische Abbaubarkeit. Im Frühsommer wurde berichtet, dass die Larven der Wachsmotte Polyolefin verdauen können, ein Ergebnis, das seitdem in Zusammenhang mit der Müllproblematik diskutiert wird.⁵⁻⁷⁾ Da die Larven Bienenwachs aus langkettigen Kohlenwasserstoffen – hauptsächlich aliphatischen Estern – verdauen können, liegt es nahe, dass das Verdauungssystem der Larven auch mit Polyethylen umgehen kann. Die Untersuchungsergebnisse werden mittlerweile angezweifelt.

Polyolefine lassen sich auf verschiedene Arten recyceln. Neben der werkstofflichen und rohstofflichen ist die thermische Verwertung, also das Verbrennen von

Kunststoffen, aufgrund des erdölähnlichen Energiegehalts möglich. Daher wird Polyethylen mitunter als schnittfestes Erdöl bezeichnet und lässt sich als lagerfähiges und unbedenkliches Zwischenprodukt im Energiehaushalt sehen.

Dies soll nicht davon ablenken, dass die thermische Verwertung synthetischer Polymere CO₂ produziert. Doch es ist vorteilhafter, Erdöl zu sparen und stattdessen Polyolefine zu verbrennen, als sie mikrobiologisch zu zersetzen. Sinnvoller als eine solche Zersetzung wären intelligente Stoffströme, Recycling und sortenreine Kunststoffe in Produkten. Denn gerade die Stabilität synthetischer Thermoplaste ist die wichtigste Voraussetzung für wiederholtes werkstoffliches Recycling.

Chemisches Recycling

◆ Neben biologischen Abbaumöglichkeiten war chemisches Recycling oder das Verwenden dynamisch-kovalenter Bindungen zur Materialumformung sowie potenziellen Wiederverwertung im letzten Jahr wichtig in der Polymerforschung (siehe Abschnitt zu Vitrimeren, S. 330). Rahimi und Garcia fassten Möglichkeiten des chemischen Recyclings in einem Übersichtsartikel zusammen.⁸⁾

Jüngste Forschungen weisen den Weg zu chemischen Recyclingverfahren mit geringem Energiebedarf,

die zudem gemischte Plastikabfälle verarbeiten können. Die Verfahren sollen Sortieren vermeiden und bestehende Recyclingtechniken auf bisher nicht recycelbare Polymere erweitern.⁸⁾ Da die physikalischen Eigenschaften recycelter Kunststoffe häufig schlechter sind als die neuer, ist der Weg des chemischen Recyclings ein Ansatz, den in den kommenden Jahren vor allem neue Katalysatoren interessant machen.

Biobasierte Materialien

◆ In der 50-Jahr-Ausgabe von *Macromolecules* fassen Schneiderman und Hillmyer gegenwärtige und künftige Strategien für einen nachhaltigen Umgang mit Kunststoffen zusammen.⁹⁾ Neue Recyclingkonzepte, saubere Verbrennung, schnell abbaubare Polymere und die Entwicklung von Monomeren aus leicht verfügbaren, nachwachsenden Quellen sind vielversprechend (Abbildung 1).

Hess und Mitarbeiter erschlossen Tallöl und Mikroalgenöl, um aliphatische α,ω -Diester mit Längen zwischen 17 und 21 Kohlenstoffatomen zu synthetisieren. Doppelte heterogene Palladiumkatalyse hydriert die Fettsäurestermischungen, und Carbonylierung wandelt sie homogen in die Diester um. Verglichen mit den komplexen Ausgangsprodukten entstehen weitgehend einheitliche Verbindungen, die sich als Bausteine für aliphatische Polyester oder Tenside eignen.¹⁰⁾

Thermoplaste, Biokomposite und Thermosets aus Lignocellulose-erohstoffe ergeben neue, kompostierbare Materialien, die entweder auf modifizierter Cellulose, Hemicellulose oder Lignin basieren.¹¹⁾ So stellten Meier und Mitarbeiter die „grüne“ Allylierung von Cellulose vor und stellten durch weitere Modifikationen abbaubare Polymerfilme her.¹²⁾ Phosphorhaltige Polymere sind immer noch Außenseiter, die jedoch abbaubare Biopolymere, Alternativen zu Polyolefinen¹³⁾ oder polymere Flammenschutzmittel ermöglichen.¹⁴⁾

Massenkunststoffe

◆ Klassische Materialien wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) bieten immer wieder Überraschungen. PE und isotaktisches Polypropylen (iPP) sind die häufigsten Massenkunststoffe und machen somit einen Großteil des Abfallstroms aus. Sie sind jedoch nicht miteinander mischbar, was die Wiederverwendung von nicht

sortenreinen Kunststoffabfällen erschwert und den Wert von Recyclingprodukten senkt. Eagan und Mitarbeiter synthetisierten Multi-blockcopolymeren aus iPP und PE mit einem selektiven Hafnium-Initiator. Schon ein Prozent eines solchen Blockcopolymeren in einer Mischung aus PE und iPP führt zu einer massiven Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von reinen PE- beziehungsweise iPP-Blends bezüglich Schlagzähigkeit (Abbildung 2).¹⁵⁾

Ob biologisch abbaubare Polymere die nachhaltigste Lösung sind, hängt von der Anwendung und ihrem Lebenszyklus (Life-Cycle) ab, von den Rohmaterialien über die Produktionsprozesse bis hin zum Abfallmanagement, und sie müssen von Fall zu Fall neu bewertet werden.¹⁶⁾ Hillmyer und Mitarbeiter berichteten über thermoplastische Elastomere (TPEs), die aus ABA-Blockpolymeren aus Poly(γ -methyl- ϵ -caprolacton) (PyMCL) und PLA bestehen. PyMCL ist ein amorphes Polymer mit geringer Verschlaufungsmasse ($M_c = 2,9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), weshalb es sich für zähe Elastomere eignet. PyMCL als Mittelblock mit Polylactid(PLA)-Endblöcken liefert TPEs mit hohen Bruchspannungen und niedrigen Hysteresewerten. Endblöcke aus iPLA erhöhen die Festigkeit und Zähigkeit des Materials. Die Eigenschaften dieser Polyester-TPEs ähneln denen kommerziell relevanter TPEs auf Styrolbasis (Abbildung 3).¹⁷⁾

Für biologisch abbaubare Polymere bleiben aliphatische Polycarbonate (PCs) interessant.¹⁸⁾ Rieger und Mitarbeiter präsentierten eine Eintopfsynthese zu PCs aus β -Butyrolacton, Cylohexenoxid und CO_2 zu Blockcopolymeren oder statistischen Copolymeren.¹⁹⁾ Biobasiertes Polylimonencarbonat (PLimC) ist ein Beispiel, das als Gastrennmembranen (breathing glass) untersucht wurde.²⁰⁾ Wie Abetz und Mitarbeiter zeigten, ist PLimC gasdurchlässig und transparent, verbunden mit guter Wärmedämmung.

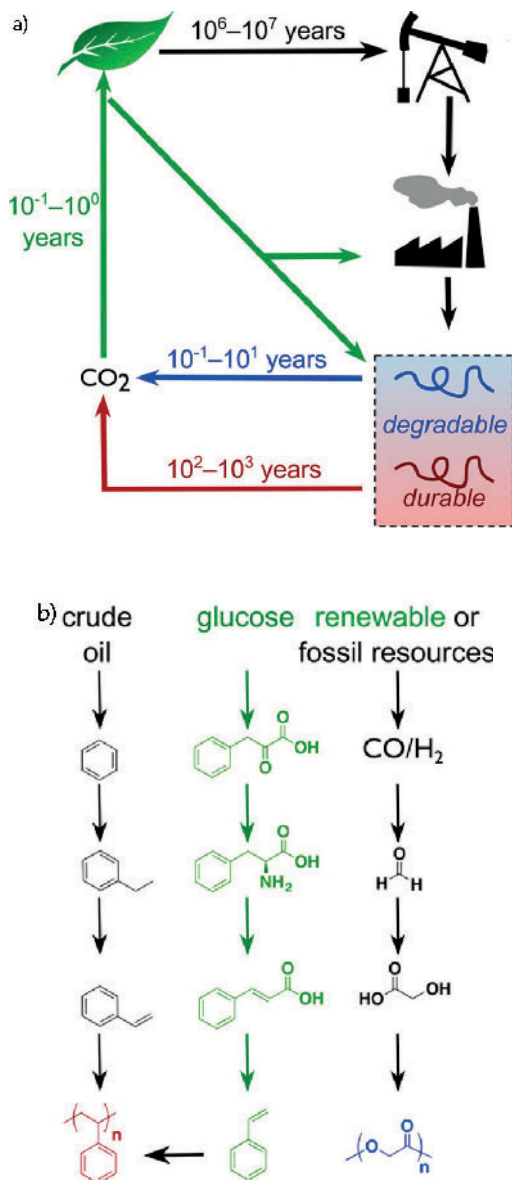


Abb. 1. a) relative Zeitskalen für die Herstellung von synthetischen Polymeren aus fossilen Brennstoffen und aus Biomasse; b) Beispielsynthesen von Polystyrol als nicht abbaubarer Kunststoff aus Rohöl (links) und Glukose; rechts: abbaubare Alternative: Polyglykolsäure, ein repräsentatives abbaubares Polymer, hergestellt mit Synthesegas. Nachgedruckt mit Genehmigung,⁹⁾ Copyright 2017 American Chemical Society

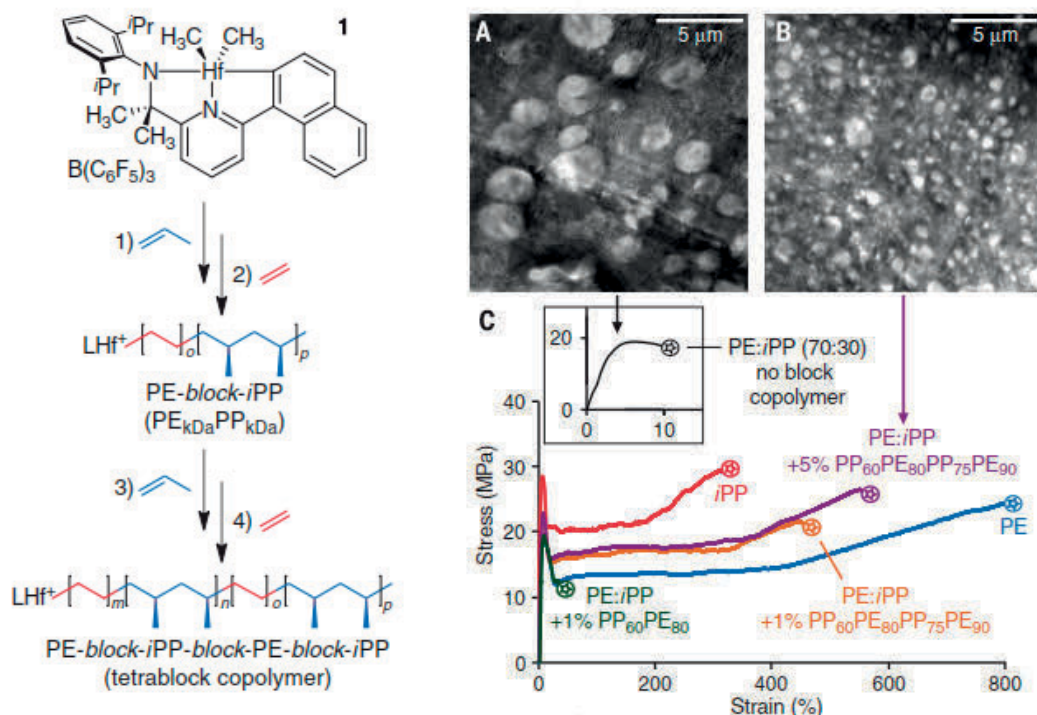


Abb. 2. Links: Synthese von PE-PP-Tetrablockcopolymeren, uniaxiale Zugdehnung von PE-iPP-Materialien und -Mischungen. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von PE-iPP-Blends zeigen Tröpfchenmorphologie; A) ohne Blockcopolymerzugabe und B) mit 5 Gew.-% Tetrablockcopolymer. C) Zug-, Dehnungsspannungen von Materialien, die bei 190 °C geschmolzen wurden; ohne Block gemischte Copolymere (schwarz) oder mit 1 Gew.-% Diblock (grün), 1 Gew.-% Tetrablock (orange) oder 5 Gew.-% Tetrablock Copolymer (lila).
Nachgedruckt mit Genehmigung.¹⁵ Copyright Science

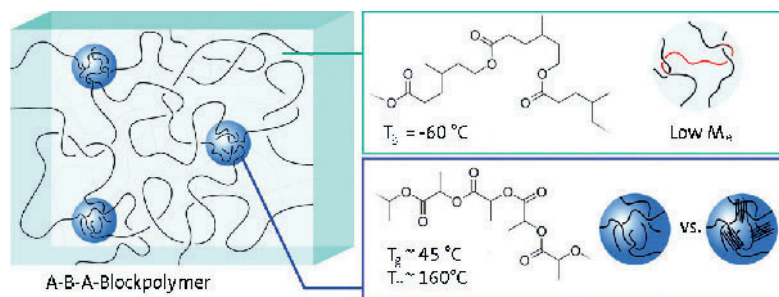


Abb. 3. Thermoplastisches Elastomer aus Polymilchsäure und Poly(γ-methyl-ε-caprolacton).
Nachgedruckt mit Genehmigung.¹⁷ Copyright American Chemical Society

Abfall vermeiden

◆ Bioabbaubare Materialien brauchen je nachdem, wo sie landen, unterschiedlich lange, um zu verrotten. Kunststoffe – ob traditionell oder abbaubar – in der Umwelt zu entsorgen, ist weder aus ökologischer noch aus ökonomischer Sicht eine Lösung. Ob Mikroplastik ein systemisches Risiko ist,²¹ ist noch unklar.

Toxische organische Verbindungen beeinträchtigen die Reinheit und Aufbereitung von Abwässern.

Su und Mitarbeiter verwenden Polyferrocen- und Polycobaltocen-funktionalisierte Elektroden, um organische Verbindungen elektrochemisch abzuscheiden. Die Funktionalisierung unterdrückt Wasserspaltung als Nebenreaktion bei der elektrochemischen Trennung von Ionen, und die Redoxaktivität der Seitenkettenmetallocene ermöglicht, organische Ionen effizient zu adsorbieren.²²

Neue Netzwerke

◆ Thermosets werden für mechanisch anspruchsvolle Anwendungen wie Windräder, Flugzeugtragflächen oder Sportgeräte eingesetzt. Glas- oder Kohlenstofffaserkomposite erhöhen deren mechanische Stabilität. Das werkstoffliche Recycling von Thermosets und Faserkompositen ist schwierig; die Grundlagenforschung muss dafür neue Ansätze liefern.

Dynamische Netzwerke

◆ Klassische thermoplastische Polymere sind gut recycelbar, jedoch sind sie bei hohen Temperaturen nicht formstabil. Einen Lösungsansatz bieten dynamische Netzwerke, die ähnliche Eigenschaften wie klassische Thermosets haben. Im Gegensatz zu permanenten Netzwerken lassen sich dynamische Netzwerke auf Abruf zersetzen (debonding on demand). Diesen Ansatz verfolgen Forscher weiterhin

gern, um intelligente Materialien zu entwickeln, und er ermöglicht rohstoffliches Recycling.

Schenzel und Mitarbeiter verwenden Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, um Polycarbonatnetzwerke thermisch zu zersetzen²³⁾ und UV-Licht um Disulfon-vernetztes Polymethylmethacrylat zu spalten.²⁴⁾ Noack und Mitarbeiter zeigen, wie Laserlicht die mechanischen Eigenschaften von supramolekularen Elastomeren moduliert. Thermisch reduziertes Graphenoxid wandelt dabei das Laserlicht lokal in Wärme um und bricht kontrolliert Wasserstoffbrücken; dies führt zu schneller Selbstheilung.²⁵⁾ Den aktuellen Stand und die Möglichkeiten dynamischer Netzwerke sowie deren Auf- und Abbau mit Licht fassten Frisch und Mitarbeiter zusammen.²⁶⁾

Hydrogele mit attraktiven mechanischen Eigenschaften stellen Pettignano und Mitarbeiter aus Gelatine, Borax und oxidiertem Alginat her. Dieses hybride Biohydrogelsystem mit der Fähigkeit zur Selbstheilung nach mechanischer Beschädigung basiert auf dynamischen Iminbindungen zwischen den Aminogruppen der Gelatine und den Aldehydgruppen des oxidierten Alginats, die den Heilungsprozess der Hybridgele kontrollieren.²⁷⁾ Rauner und Mitarbeiter stellen organisch-anorganische Hybridnetzwerke her. Durch enzy-

matische Mineralisierung erhalten Polymerhydrogele amorphe Calciumphosphatnetzwerke, wodurch transparente, steife und gleichzeitig zähe Materialien entstehen. Über die Syntheseparameter lassen sich die mechanischen Eigenschaften in weiten Grenzen einstellen.²⁸⁾

Vitrimere

◆ Vitrimere verhalten sich aufgrund thermisch aktivierter Austauschprozesse bei Raumtemperatur wie Netzwerke, bei höherer Temperatur fließen sie jedoch und lassen sich reprozessieren. Röttger und Mitarbeiter modifizierten PE, PS oder PMMA mit Dioxaborolan-Einheiten. Werden diese durch Metathese kovalent vernetzt, entstehen aus klassischen Thermoplasten Netzwerke mit veränderten mechanischen Eigenschaften. Die resultierenden Hochleistungsvitrimere lassen sich beispielsweise wiederholt granulieren und thermisch reprozessieren. Damit erhalten sie zusätzlich die Eigenschaften klassischer Thermoplaste. Zudem lassen sich so zwei inkompatible Polymere unter Druck und Wärme zusammenschweißen. Letzteres wird durch Dioxaborolan-Metathese über die Grenzfläche hinweg möglich.²⁹⁾

Ein ähnliches Konzept verwendeten Denissen und Mitarbeiter,

um weitmaschige Elastomere zu konzipieren, deren Vernetzungspunkte auf dynamischen Austauschreaktionen zwischen Aminen und Acetoacetylestern basieren.³⁰⁾ Einen Ansatz zum 3-D-Druck und zur Wiederverwertung von Epoxidharzen stellten Shi und Mitarbeiter vor. Ein duroplastisches Vitrimer auf Epoxybasis ließ sich zu verschiedenen 3-D-Geometrien drucken, die durch Ethylenglykol depolymerisiert und anschließend erneut gedruckt werden können.³¹⁾

Mechanochrome Schalter

◆ Bei dynamisch kovalenten Netzwerken triggern Wärme oder Licht einen Bindungsbruch und beeinflussen so die mechanischen Eigenschaften, Löslichkeit oder Verarbeitbarkeit. Dagegen sind Materialien mit mechanisch labilen Gruppen als Spannungsdetektoren beliebt. Polymere, die unter mechanischer Belastung durch definierten Bindungsbruch ihre Farbe ändern, heißen mechanochrom. Chen und Mitarbeiter berichteten über reißverschlussartige n-Ladderane, die sich mit ringöffnender Metathesepolymerisation herstellen lassen. In Lösung mit Ultraschall behandelt gehen diese Poly ladderane mechanisch induzierte [2+2]-Cyclorever-

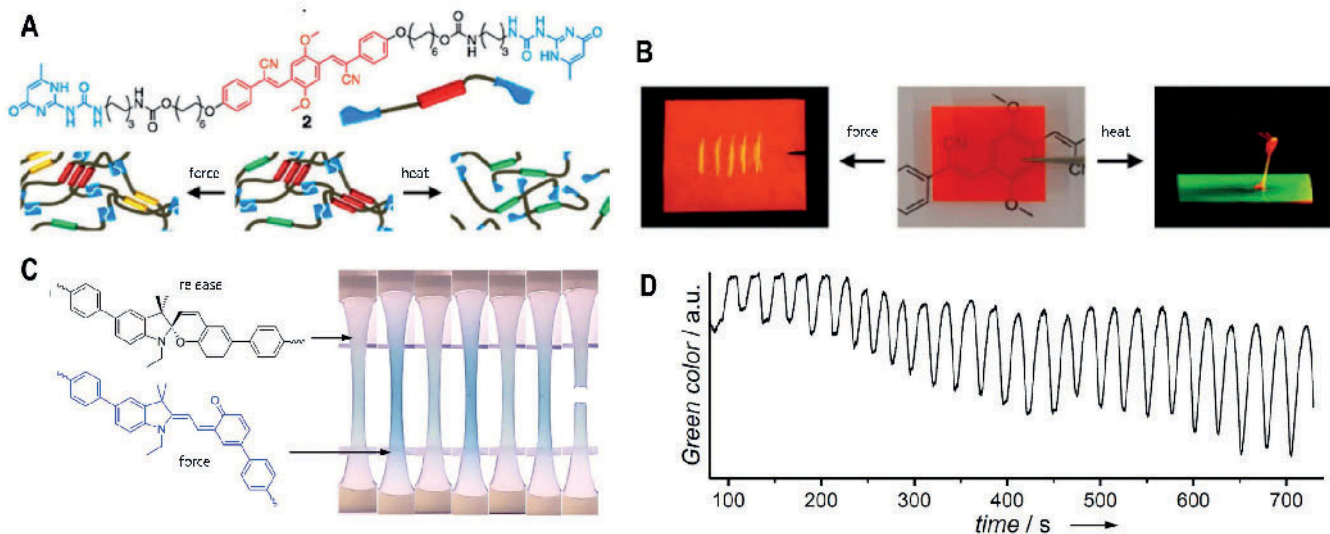


Abb. 4. A, B) Mechano- und thermochrome Oligophenylenevinylene-Derivate. Nachgedruckt mit Genehmigung.³³⁾ Copyright American Chemical Society
C, D) Das schlagzähe und mechanochrome Polyarylen färbt sich bei Belastung blau und entfärbt sich nach Entlastung sofort.

Nachgedruckt mit Genehmigung³⁴⁾ Copyright Wiley

sionen ein und verfärben sich aufgrund der entstehenden trans-Polyacetylensequenzen violett. Die Länge des Ladderans bestimmt dabei die Länge des Polyacetyls. Chen und Mitarbeiter schlagen aufgrund von Dichtefunktionalrechnungen einen Mechanismus mit biradikalischem Übergangszustand vor.³²⁾ Der Ansatz ist interessant, da sich durch die mechanisch induzierte [2+2]-Cycloreversion nicht nur die Farbe ändert, sondern es entsteht aus dem nichtkonjugierten Polyladderan ein konjugiertes Polymer mit entsprechenden Halbleitereigenschaften.

Mechanochrome Systeme sind zudem über π - π -Wechselwirkungen farbiger, konjugierter Oligomere zugänglich, die mit Wasserstoffbrücken bildenden Einheiten versehen sind. Lavrenova und Mitarbeiter synthetisieren niedermolekulare Uridopyrimidon-funktionalisierte Oligophenylvinylene, die mechanisch stabile Filme und je nach thermischer und mechanischer Behandlung gelbe, grüne oder rote Filme ergeben.³³⁾ Die Effekte beruhen auf Polymorphen und erlauben, mechanochrome und thermochrome Effekte zu kombinieren (Abbildung 4 A, B).

Ein Nachteil vieler mechanochromer Polymere ist ihre eingeschränkte Reversibilität, die entweder nur die einmalige Detektion von mechanischer Belastung erlaubt oder weitere externe Stimuli benötigt, um wieder in den Ausgangszustand zu gelangen. Kempe und Mitarbeiter entwickeln ein schlagzähes Spiropyran-funktionalisiertes Polyarylen, das sich transient mechanochrom verhält. Aufgrund eines durch das Polyarylenrückgrat verursachten Substitutionsmusters ist das spannungsinduzierte, blaue Merocyanin nur unter anhaltender Spannung stabil, isomerisiert jedoch bei Entlastung sofort zum farblosen Spiropyran zurück. Dadurch lässt sich nach Entlastung der Schaltvorgang bis zum Materialversagen wiederholen (Abbildung 4 C, D).³⁴⁾

Um Beschädigungen von Beschichtungen und deren Selbstrepa-

ratur zu verfolgen, bedienen sich Hu und Mitarbeiter Nanokapseln, die bei starker mechanischer Beanspruchung, etwa durch Kratzer, brechen. Daraufhin läuft ein Farbstoff aus, der die Beschädigung anzeigt. Das gleichzeitige Auslaufen von Aminen, Alkinen und Ethanol repariert den Kratzer und entfärbt den Farbstoff.³⁵⁾ Die Autoren präsentieren damit eine Methode, die mechanische Beschädigungen und deren Selbstreparatur sichtbar macht.

Nichtgleichgewichtsstrukturen

◆ Polymere Materialien, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sind so alt wie Polymere selbst. Ein vertieftes Verständnis, wie Nichtgleichgewichtsstrukturen auf verschiedenen Längenskalen entstehen, könnte jedoch zu neuen Materialien mit einstell- und schaltbaren Eigenschaften führen. Chandran und Mitarbeiter untersuchten die verbleibende Spannung in polymeren Filmen nach deren Präparation. Werden die

Präparationsbedingungen der Filme variiert, lässt sich die Spannung im Film mit der Präparationszeit und der Relaxationszeit korrelieren und vorhersagen.³⁶⁾ Die Ergebnisse sind relevant etwa für Druckprozesse, bei denen polymere Materialien aus der Lösung abgeschieden werden und die Trocknungszeit wichtig ist.

Um Blockcopolymeren in geordnete Überstrukturen zu überführen, werden sie typischerweise aus der Schmelze langsam abgekühlt. Wie Kim und Mitarbeiter zeigen, führt schnelles Abkühlen und nachfolgendes Heizen bei relativ niedrigen Temperaturen von kurz-kettigem Polyisopren-block-poly-lactid zu Frank-Kasper-Phasen, die eher typisch für Metalllegierungen sind.³⁷⁾ Dies erweitert die Bandbreite an verfügbaren Überstrukturen, die aber für Anwendungen mit weiteren Funktionalitäten versehen werden müssen.

Heuser und Mitarbeiter stellten photonische Reflektoren her, deren Lebensdauer sich mit transienten pH-Kurven und pH-responsiven Blockcopolymeren programmieren lässt. Durch die pH-Wert-Änderung schwillt der Poly(2-vinylpyridin)-

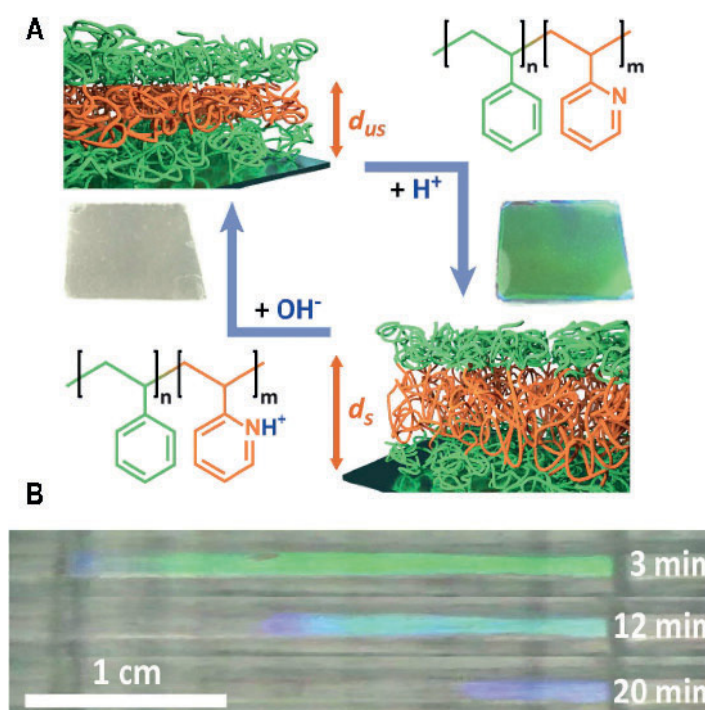


Abb. 5. A) pH-abhängige Schichtdickenänderung von PS-b-P2VP und B) programmierte, transiente Reflexion durch Diffusion von Protonen entlang eines Mikrokanals. Nachgedruckt mit Genehmigung.³⁸⁾ Copyright Wiley

block des Blockcopolymers infolge Protonierung, wodurch sich die Reflektivität schalten lässt. Im Zentrum des Systems steht Urease, ein Ammoniak produzierendes Enzym mit einer pH-Wert-abhängigen und somit selbstregulierenden Aktivitätskurve. Dieses Reaktions-/Diffusionssystem ließ sich für eine schnelle und dauerhafte Signalübertragung nutzen. Hieraus ist die Kommunikation in Materialsystemen über Strecken im Zentimeterbereich machbar (Abbildung 5, S. 331).³⁸⁾

Während vorübergehende Nichtgleichgewichtszustände supramolekularer oder polymerer Aggregate oft durch Treibstoffzugabe realisiert werden, wurde metastabilen Mizellen für eine geschaltete Morphologie- und Eigenschaftsänderung kaum genutzt. Plamper und Mitarbeiter generierten durch variierende Bedingungen während der Synthese von Blockcopolymeren aus N,N-Dimethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid und *tert*-Butylacrylamid niedrigviskose Dispersionen verschiedener sphärischer Aggregate. Diese überführten sie durch vorübergehende Druck- oder Temperaturänderung in ein Gel aus wurmartigen Aggregaten. In einem solchen Nichtgleichgewichtssystem kann demnach dasselbe Polymer mehrere Mizellformen wie sphärische Kern-

Korona-Mizelle, zylindrische Mizelle und Vesikel bei ansonsten gleichen Bedingungen annehmen.³⁹⁾

Foy und Mitarbeiter zeigen, wie die lichtinduzierte Modulation von molekularen Rotoren in Polymernetzwerken unter Nichtgleichgewichtsbedingungen das Netzwerk zusammenzieht oder expandiert. Mögliche Anwendungen sind künstliche Muskeln oder Materialien in Robotik.⁴⁰⁾

Polymere und Licht

◆ Mit Licht Polymere zu synthetisieren, zu modifizieren, Wirkstoffe freizusetzen oder das Schalten von polymeren Systemen aller Art anzuregen, ist mittlerweile im Werkzeugkasten von Polymerchemikern und Materialwissenschaftlern fest verankert. Weil es Dioden und Laser mit bestimmbar Wellenlängen gibt und Licht sich örtlich sowie zeitlich begrenzen lässt, ist es ein ideales Werkzeug.

Yagci und Mitarbeiter berichteten über ein Photoinitiatorsystem für die lebende kationische Polymerisation von Vinylethern. Durch Bestrahlen von Dimangandecacarbonyl mit sichtbarem Licht in Gegenwart eines Alkylbromids entstehen Radikale, die durch Diphenyliod-

ionen zu Kationen oxidiert werden. Diese Vinylether polymerisieren kontrolliert und liefern halogenidterminierte Polymere und Blockcopolymeren (Abbildung 6a).⁴¹⁾

Auch die Molmassenverteilung von Polymeren lässt sich mit Licht kontrollieren. Ein Syntheseverfahren mit photoinduzierter Elektronen- oder Energietransfer-Raft-Polymerisation (PET-Raft) kontrolliert die Molmassenverteilung mit Flussreaktoren.⁴³⁾ Durch Variation der Verteilungsbreite kombiniert mit der Polymerkettenlänge wird so ein besseres Verständnis über deren Selbstassemblierung und andere Eigenschaften erreicht.

Die Arbeitsgruppe Rühle berichtete im letzten Jahr über eine effiziente thermische und eine photochemische Methode, um Polymerfilme über Diazomalonatgruppen herzustellen. Copolymeren, die diese Gruppen enthalten, werden auf Oberflächen aufgebracht, und durch Aktivierung der Diazomalonatgruppe entsteht ein Carben, das CH-Insertionsreaktionen eingeht und sich so vernetzt. Dabei bilden sich Filme, die sowohl vernetzt als auch kovalent mit der Oberfläche des Substrats verbunden sind (Abbildung 6b).⁴²⁾

Bei Arzneimitteln, die in Nanotransportern verkapselt sind, kann

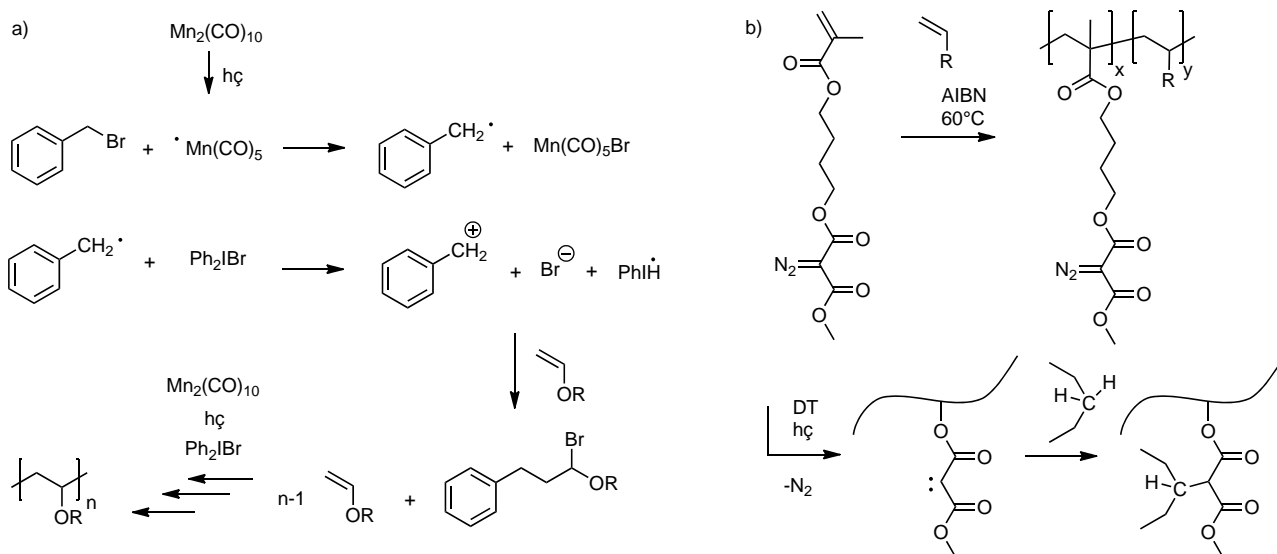


Abb. 6. a) Lebende kationische Polymerisation von Vinylethern durch photoinduzierte radikalische Oxidation/Addition/Deaktivierung.⁴¹⁾

b) Synthese und freie radikalische Copolymerisation von Diazomalonat-basierten Copolymeren. Durch thermische oder photochemische Aktivierung wird Stickstoff abgespalten, und ein Carben entsteht, das in aliphatische C-H Bindungen inseriert.⁴²⁾

Copyright Wiley

Licht genutzt werden, den Wirkstoff freizusetzen oder um Nanoträger unter milden Bedingungen herzustellen, also ohne Metallkatalysator oder hohe Temperaturen. Mit einer niederenergetischen Energiequelle bleibt die Bioaktivität des Wirkstoffs erhalten. Die lichtinduzierte Tetrazol-En-Cycloaddition ermöglicht die Synthese vollständig abbaubarer Proteintransporter.⁴⁴⁾ Die katalysatorfreie Reaktion ist so konzipiert, dass sie an der Grenzfläche von wässrigen Nanotröpfchen in Miniemulsion stattfindet, um so Kern-Schale-Strukturen herzustellen, die über 90 Prozent des Antitumor- und antiviralen Wirkstoffs Resiquimod (R848) verkapseln. Dendritische Zellen nehmen diese Proteintransporter auf; der enzymatische Abbau des Proteinhüllenmaterials setzt den Wirkstoff intrazellulär frei.

Polymere Photosäuren dienen zudem dazu, hydrophobe Wirkstoffe aus polymeren Nanopartikeln freizusetzen. Wendler und Mitarbeiter synthetisierten statistische Terpolymere über Raft-Polymerisation und setzten unter Belichtung als Modellfarbstoff Nilrot frei.⁴⁵⁾

Durch das Schreiben mit Lasern (Direct-Laser-Writing) entstanden 3-D-Mikrostrukturen, die sich bei Bedarf vollständig abbauen lassen. Wegener, Barner-Kowolik und Mitarbeiter stellten Polymernetzwerke aus ausschließlich reversiblen Bindungen her. Dazu kombinierten sie eine Stufenwachstumspolymerisation mit Adenacysulfid- und Disulfidchemie, um Strukturen unter Bestrahlung aufzubauen. Mit einer anderen Wellenlänge ließ sich die erstellte Nanostruktur wieder entfernen.⁴⁶⁾

Zudem wurden Oberflächen durch Anthracenmodifikation reversibel modifiziert. Die reversible, lichtinduzierte Dimerisierung von Anthracenen diente dazu, sowohl kleine Moleküle als auch Polymere mit räumlicher Auflösung zu strukturieren. Mit UV-Licht lassen sich die erzeugten Muster löschen, um zum Beispiel reaktive Bereiche zu regenerieren, die dann für einen

neuen Funktionalisierungsschritt der Substrate verfügbar sind.⁴⁷⁾

Konjugierte Polymernetzwerke mit großen Oberflächen von etwa 290 m²·g⁻¹ und definierten Porenstrukturen können als aktive heterogene Photokatalysatoren fungieren. Im Gegensatz zu Photokatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallkomplexen sind polymere Photokatalysatoren stabil, wiederverwendbar und leicht zu modifizieren. Zhang und Mitarbeiter berichteten über ein Polyazulennetzwerk, das mit sichtbarem Licht die Stillere Kreuzkupplungsreaktion ohne Palladiumkatalysatoren katalysiert.⁴⁸⁾ Ein weiteres Beispiel ist ein Polytriazinnetzwerk, das die Oxidation von Alkoholen selektiv katalysiert.⁴⁹⁾

Bestrahlt mit ultraviolettem Licht wellt sich ein neues Polymerband mit einer kontinuierlichen mechanischen wellenähnlichen Bewegung, die Sandpartikel von der Oberfläche des Materials abstößt. Dies ist für selbstreinigende Solarzellen interessant. Das Material besteht aus einem polymeren Flüssigkristallnetzwerk, das einen lichtschtaltbaren Azobenzolfarbstoff enthält. Das Azobenzol isomerisiert durch UV-Licht von der trans- in die cis-Konfiguration; dadurch schrumpft das Material und entspannt sich, wenn das Licht ausgeschaltet wird, dehnt sich also aus. Dies ergibt insgesamt eine gerichtete Wellenbewegung, die Selbstreinigung ermöglicht.⁵⁰⁾

Literatur

- 1) B. Worm, H. K. Lotze, I. Jubinville, C. Wilcox, J. Jambeck, *Annu. Rev. Environ. Resour.* 2017, 42, 1–26.
- 2) www.theater-im-bauturm.de/programm/der-siebte-kontinent-reise-zur-groessten-muelldeponie-der-erde/
- 3) www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/meere/meere_mikroplastik_einkaufsfuehrer.pdf
- 4) A. A. Koelmans, E. Besseling, E. Foekema et al., *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 11513–11519.
- 5) C. Weber, S. Pusch, T. Opatz, *Curr. Biol.* 2017, 27, R744–R745.
- 6) P. Bombelli, C. J. Howe, F. Bertocchini, *Curr. Biol.* 2017, 27, R292–R293.
- 7) P. Bombelli, C. J. Howe, F. Bertocchini, *Curr. Biol.* 2017, 27, R745.
- 8) A. Rahimi, J. M. Garcia, *Nature Rev. Chem.* 2017, 1, 0046.

- 9) D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* 2017, 50, 3733–3749.
- 10) S. K. Hess, N. S. Schunck, V. Goldbach et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13487–13491.
- 11) M. Brodin, M. Vallejos, M. T. Opedal, M. C. Area, G. Chinga-Carrasco, *J. Cleaner Prod.* 2017, 162, 646–664.
- 12) Z. Soyler, M. A. R. Meier, *Green Chem.* 2017, 19, 3899–3907.
- 13) H. Busch, E. Schiebel, A. Sickinger, S. Mecking, *Macromolecules* 2017, 50, 7901–7910.
- 14) K. N. Bauer, H. T. Tee, M. M. Velencoso, F. R. Wurm, *Prog. Polym. Sci.* 2017, 73, 61–122.
- 15) J. M. Eagan, J. Xu, R. Di Girolamo et al., *Science* 2017, 355, 814–816.
- 16) F. Gu, J. Guo, W. Zhang, P. A. Summers, P. Hall, *Sci. Total Environ.* 2017, 601–602, 1192–1207.
- 17) A. Watts, N. Kurokawa, M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules* 2017, 18, 1845–1854.
- 18) M. Scharfenberg, J. Hilf, H. Frey, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 1704302.
- 19) S. Kernbichl, M. Reiter, F. Adams, S. Vagin, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6787–6790.
- 20) O. Hauenstein, M. M. Rahman, M. Elsayed et al., *Adv. Mater. Technol.* 2017, 2, 1700026.



Michael Sommer hat im Jahr 2009 an der Universität Bayreuth in makromolekularer Chemie promoviert. Nach einem zweijährigen Postdoktorat in Cambridge (UK) im Melville Laboratory for Polymer Synthesis ging er als Nachwuchsgruppenleiter an die Universität Freiburg, wo er sich 2016 habilitierte. Seit April 2017 leitet er die Professur Polymerchemie an der TU Chemnitz. Seine Forschungsinteressen sind Synthese, Charakterisierung und Selbstassemblierung von funktionellen Polymeren und Materialien für Energieumwandlung und -speicherung sowie mechanisch schaltbare Polymere.



Frederik R. Wurm leitet die Arbeitsgruppe Funktionelle Polymere am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP), Mainz. Die Gruppe entwickelt Materialien mit molekular definierten Funktionen für abbaubare Polymere und Kunststoffe, Nanocarrier mit kontrollierten Blutwechselwirkungen, Adhäsiven und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln. Wurm promovierte im Jahr 2009 in Mainz; nach einem zweijährigen Aufenthalt als Humboldt-Stipendiat in Lausanne wechselte er 2012 in die Abteilung Physikalische Chemie der Polymere am MPIP und habilitierte sich im Jahr 2016 in makromolekularer Chemie.



- 21) J. Kramm, C. Völker in *Freshwater Microplastics*, Springer 2018, 223–237.
- 22) X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert et al., *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1272–1283.
- 23) A. M. Schenzel, N. Moszner, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* 2017, 8, 414–420.
- 24) A. M. Schenzel, N. Moszner, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* 2017, 6, 16–20.
- 25) M. Noack, R. Merindol, B. Zhu et al., *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1700767.
- 26) H. Frisch, D. Marschner, A. Goldmann, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI 10.1002/anie.201709991.
- 27) A. Pettignano, M. Haring, L. Bernardi et al., *Mater. Chem. Front.* 2017, 1, 73–79.
- 28) N. Rauner, M. Meuris, M. Zoric, J. C. Tiller, *Nature* 2017, 543, 407. www.nature.com/articles/nature21392#supplementary-information
- 29) M. Röttger, T. Domenech, R. van der Weegen et al., *Science* 2017, 356, 62–65.
- 30) W. Denissen, M. Droesbeke, R. Nicolaj et al., *Nature Comm.* 2017, 8, 14857. www.nature.com/articles/ncomms14857#supplementary-information.
- 31) Q. Shi, K. Yu, X. Kuang et al., *Mater. Horiz.* 2017, 4, 598–607.
- 32) Z. Chen, J. A. M. Mercer, X. Zhu et al., *Science* 2017, 357, 475–479.
- 33) A. Lavrenova, D. W. R. Balkenende, Y. Sagara et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 4302–4305.
- 34) F. Kempe, O. Brüchner, H. Buchheit et al., *Ange. Chem. Int. Ed.* 2017 DOI 10.1002/anie.201709142.
- 35) M. Hu, S. Peil, Y. Xing et al., *Mater. Horiz.* 2018, 5, 51–58.
- 36) S. Chandran, R. Handa, M. Kchaou et al., *ACS Macro Lett.* 2017, 6, 1296–1300.
- 37) K. Kim, M. W. Schulze, A. Arora et al., *Science* 2017, 356, 520–523.
- 38) T. Heuser, R. Merindol, S. Loescher, A. Klaus, A. Walther, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606842.
- 39) A. A. Steinschulte, A. Scotti, K. Rahimi et al., *Adv. Mater.* 2017, 29, 1703495.
- 40) J. T. Foy, Q. Li, A. Goujon et al., *Nat. Nanotechnol.* 2017, 12, 540. www.nature.com/articles/nnano.2017.28#supplementary-information.
- 41) M. Ciftci, Y. Yoshikawa, Y. Yagci, *Ange. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 519–523.
- 42) P. F. Kotrade, J. Rühle, *Ange. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 14405–14410.
- 43) N. Corrigan, A. Almasri, W. Taillades, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* 2017, 50, 8438–8448.
- 44) K. Piradashvili, J. Simon, D. Pajlick et al., *Nanoscale Horiz.* 2017, 2, 297–302.
- 45) F. Wendler, K. R. A. Schneider, B. Dietzek, F. H. Schacher, *Polym. Chem.* 2017, 8, 2959–2971.
- 46) M. M. Zieger, P. Mueller, A. S. Quick, M. Wegener, C. Barner-Kowollik, *Ange. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 5625–5629.
- 47) T. K. Claus, S. Telitel, A. Welle et al., *Chem. Commun.* 2017, 53, 1599–1602.
- 48) S. Ghasimi, S. A. Bretschneider, W. Huang, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Adv. Sci.* 2017, 4, 1700101.
- 49) W. Huang, B. C. Ma, H. Lu et al., *ACS Catal.* 2017, 7, 5438–5442.
- 50) A. H. Gelebart, D. J. Mulder, M. Varga et al., *Nature* 2017, 546, 632. www.nature.com/articles/nature22987#supplementary-information

Kunststoffwirtschaft wächst

◆ Die weltweite Kunststoffproduktion stieg im Jahr 2016 auf 335 Millionen Tonnen, was einem Plus von 4% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Das Produktionswachstum in Europa blieb mit 3,5% auf 60 Millionen Tonnen hinter dem Weltmarkt zurück. Dem gegenüber steht ein weiterhin starkes Wachstum in China, wodurch der Anteil Asiens an der weltweiten Kunststoffproduktion nun mehr als 50% beträgt.

Die Branche profitiert von der anhaltend guten Weltkonjunktur. Während das globale Wachstum des Bruttoinlandsprodukts (BIP) im Jahr 2016 mit 2,5% noch geringer ausfiel als in den zwei vorherigen Jahren, verbesserte sich die wirtschaftliche Lage im Lauf des Jahres 2016. Prognosen gehen für das Jahr 2017 von einem Wachstum von etwa 3,2% aus – der höchste Stand seit 2010. Überraschend waren die Zahlen vor allem für die Eurozone und Japan, wo das Wachstum um mehr als 50% höher ausfiel als Anfang 2017 erwartet.

Nachdem das Wirtschaftswachstum sich in China sechs Jahre in Folge verlangsamt hatte, stieg es im Jahresvergleich 2016/2017 das erste Mal wieder. Allerdings wird die-

ses Wachstum teilweise durch hohe Staatsausgaben befeuert, und damit steigen die Schulden. Diese zu reduzieren und so das Risiko für eine Finanzkrise zu begrenzen, ohne die Konjunktur zu stark zu bremsen, ist eins der größten Probleme der chinesischen Regierung.

Wegen der guten wirtschaftlichen Entwicklung scheinen die politischen Risiken vor allem an den Finanzmärkten in den Hintergrund gerückt zu sein. Zwar finden in vielen Ländern freihandelskritische Positionen mehr und mehr Unterstützer; Freihandelshemmnisse sind aber bis jetzt nur vereinzelt in Gesetzgebungen verankert. Trotzdem ist dies für die Kunststoffindustrie mit ihren international verknüpften Wertschöpfungsketten ein nicht zu vernachlässigendes Risiko. Das konkreteste Beispiel ist der Austritt Großbritanniens aus der EU (Brexit). Auch wenn bisher lediglich der Austrittstermin feststeht, März 2019, sind die Wirkungen auf die Branche bereits spürbar. In einer Studie des britischen Kunststoffverbands (British Plastics Federation, BPF) sagten mehr als ein Drittel der befragten Unternehmen, dass Beschäftigte aus anderen

EU-Ländern besorgt über ihren Aufenthaltsstatus nach dem Brexit sind. 14% der Unternehmen gaben an, dass ausländische Fachkräfte bereits konkret erwägen, das Land zu verlassen, und in 8% der Unternehmen ist dies bereits geschehen.

Ölmarkt

◆ Im globalen Ölmarkt setzte sich die im Jahr 2016 eingeleitete Trendwende fort. Die gut laufende Weltkonjunktur spiegelt sich in einer steigenden Nachfrage nach Rohöl und Derivaten. Das steigende Angebot aus US-amerikanischer Schieferölproduktion kann Produktionskürzungen durch die Organisation erdölexportierender Länder (Opec) und weiterer Förderländer bisher nicht kompensieren. Im November 2017 wurde diese Vereinbarung erneut um neun Monate verlängert und zeigt sich damit stabiler als von Kritikern erwartet. Zusätzlich unterstützt durch kurzfristige Lieferunterbrechungen überstieg Ende 2017 der Preis für Brent-Öl 65 US-Dollar pro Barrel (159 Liter) und hat sich damit seit den Tiefständen Anfang 2016 mehr als verdoppelt.