

**Ein neuer Weg zu molekularen Aktuatoren:
der thermisch induzierte Übergang einzelner
Makromoleküle von zylindrischen Bürsten zu
kugelförmigen Objekten****

*Chengming Li, Nikhil Gunari, Karl Fischer,
Andreas Janshoff und Manfred Schmidt**

Lineare, flexible Kettenmoleküle mit dicht gepropften, langen Seitenketten nehmen die Gestalt zylindrischer Bürstenpolymere an, sofern die Hauptkette sehr viel länger ist als die Seitenketten. Ihre Herstellung erfolgt entweder durch Polymerisation von Makromonomeren,^[1] durch Ppropfen von Monomeren von linearen Makroinitiatoren^[2] oder durch Ppropfen von linearen Ketten auf multifunktionelle lineare Ketten.^[3] Jede dieser Methoden hat ihre spezifischen Vorteile und Nachteile.^[4]

Die Konformation der Hauptkette im zylindrischen Bürstenmolekül ist gemäß Lichtstreuungsuntersuchungen und Rasterkraftmikroskopie (AFM) nicht völlig gestreckt. Die Länge des Zylinders pro Wiederholungseinheit der Hauptkette nimmt mit abnehmender Seitenkettenlänge und abnehmender Lösungsmittelqualität für die Seitenkette ab.^[5] Eine einfache Erklärung für dieses Verhalten ist leicht gefunden: Durch die sterische Repulsion zwischen den Seitenketten wird die Hauptkette entgegen ihrer entropischen Rückstellkraft gestreckt bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Mit abnehmender Seitenkettenlänge oder Lösungsmittelqualität nimmt die Repulsion zwischen den Seitenketten ab, sodass die Hauptkette sich stärker zusammenziehen kann.

Die Nanomanipulation einzelner molekularer Objekte sowie responsiver Makromoleküle oder Teilchen zählt gegenwärtig zu den wichtigsten Herausforderungen der Polymerwissenschaft und der supramolekularen Chemie. Kürzlich wurden dendronisierte Polymere, d.h. Makromoleküle mit einer linearen Hauptkette und regelmäßig verzweigten Seitenketten (Dendrone bis zur 4. Generation), auf einer Graphitoberfläche mit einer AFM-Spitze bewegt.^[6] Statistische Copolymere aus zwei chemisch verschiedenen Makromonomeren zeigten einen Übergang von zylinderförmigen zu regelmäßig gekrümmten Strukturen (Hufeisen oder Meander), wenn die Seitenketten durch chemische Umsetzung unverträglich gemacht wurden.^[7] Homopolymere zylindri-

[*] Dr. C. Li, N. Gunari, Dr. K. Fischer, Prof. Dr. A. Janshoff, Prof. Dr. M. Schmidt
Institut für Physikalische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität
Jakob-Welder-Weg 11, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-3922970
E-mail: mschmidt@mail.uni-mainz.de

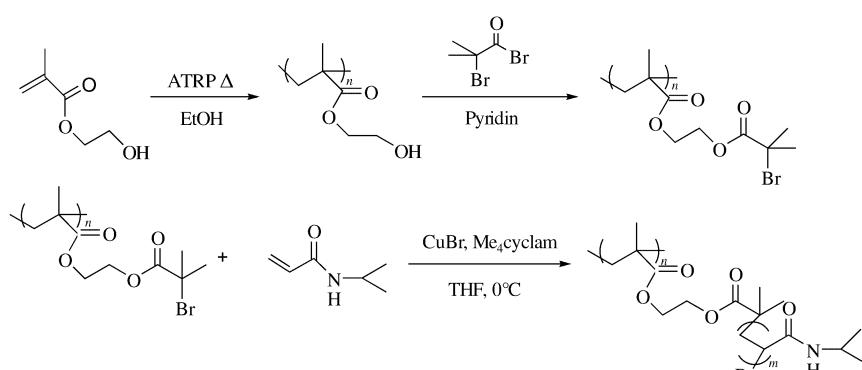
[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF (FKZ: 03N6500) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sche Bürsten, die auf einer Wasser-Luft-Grenzfläche gespreizt wurden, nahmen kugelförmige Gestalt an, wenn sie lateral komprimiert wurden.^[8] Dieser Zylinder-Kugel-Übergang war reversibel, wenn der Film wieder expandiert wurde.

Wir berichten hier über Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von zylindrischen Bürstenpolymeren mit Poly-*N*-isopropylacrylamid(PNIPAM)-Seitenketten. In diesem System gelingt eine einfache Kontrolle der Seitenkettenrepulsion durch Änderung der Temperatur, da die untere Entmischungstemperatur von PNIPAM in Wasser bekannt ist.^[9] Bei der hier beschriebenen Methode wurde der Makroinitiator Poly-(2-bromisobutyryloxy)ethylmethacrylat (PBIEM) durch Atomtransfer-Radikalpolymerisation (Atomtransfer Radical Polymerization, ATRP) von Hydroxyethylmethacrylat und anschließende Umsetzung mit α -Bromisobuttersäure hergestellt (Schema 1, siehe auch die Hintergrundinformationen).



Schema 1. Synthese des Makroinitiators und der zylindrischen PNIPAM-Bürstenpolymeren.

Die Charakterisierung des Makroinitiators ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Werte für die Wurzel aus dem *z*-gemittelten Trägheitsradienquadrat, das die mittlere quadra-

Tabelle 1: Charakterisierung des Makroinitiators PBIEM in THF.

M_w [g mol ⁻¹]	R_g [nm]	R_h [nm]	$M_w M_n^{-1}$ ^[a]	f [%] ^[b]	N_w^{Br} ^[c]	L_w^{LS} [nm] ^[d]
213 000	20.8	10.5	1.37	94.7	744	196

[a] Bestimmt durch GPC (Polystyrol-Eichung). [b] Umsatz von HEMA in Bromisobutyrat-Makroinitiator. [c] Zahl der Bromisobutyratgruppen pro Kette. [d] Konturlänge $L_w = P_w 0.25$ nm.

tische Entfernung der Monomere vom Schwerpunkt des Makromoleküls wiedergibt, $R_g \equiv \langle s^2 \rangle_z^{1/2}$, und für den hydrodynamischen Radius $R_h \equiv \langle R_h^{-1} \rangle_z^{-1}$, einem inversen *z*-Mittelwert, sind typisch für ein expandiertes Knäuel. Die kontrollierte radikalische Ppropfung (ATRP) von Makroinitiatoren ist für eine Vielzahl von Monomeren bekannt, z.B. *tert*- und *n*-Butylacrylat, Methylacrylat und Styrol.^[2] Obwohl ATRP von Acrylamiden nicht kontrolliert verläuft,^[10] war das Ppropfen von NIPAM auf Oberflächen zu planaren Bürsten mit hoher Ppropfdichte durch ATRP erfolgreich.^[11] Unsere Versuche, NIPAM in THF bei Raumtemperatur mit dem Makroinitiator zu polymerisieren, ergaben vernetzte Proben. Lösliche Poly-

mere wurden jedoch durch Senken der Polymerisationstemperatur auf 0°C erhalten. Größenausschlusschromatographie (GPC) zeigte, dass zusätzlich zu den makromolekularen zylindrischen Bürstenpolymeren eine niedermolekulare Fraktion von linearem PNIPAM-Homopolymer entsteht, die durch wiederholte Fällung oder Ultrafiltration abgetrennt werden konnte.

Tabelle 2: Charakterisierung der PNIPAM-Bürsten in Wasser bei 20°C.

M_w [10 ⁻⁶ g mol ⁻¹]	R_g [nm]	R_h [nm]	L_w^{AFM} [nm]
10 ± 1	61.0	51.8	110

Die gereinigte Probe wurde durch Lichtstreuung und AFM charakterisiert (Tabelle 2). Die Konturlänge des Makroinitiators beträgt $L_w^{\text{LS}} = 193$ nm und wurde aus der gewichtsgemittelten Molmasse M_w nach $L_w = l M_w M_0^{-1}$ berechnet (M_0 = Molmasse einer Wiederholungseinheit; Annahme für die Länge einer Wiederholungseinheit: $l = 0.25$ nm). Der Vergleichswert L_w^{AFM} wurde durch Auswertung der Moleküllängen auf AFM-Aufnahmen erhalten. Abbildung 1a zeigt die AFM-Aufnahme zylindrischer Bürstenpolymeren von einer Probe, die durch Schleuderbeschichtung aus wässriger Lösung bei 20°C hergestellt wurde, in Abbildung 2a sind zylindrische Bürstenpolymeren dargestellt, die in Wasser bei 20°C vermessen wurden. Es ist bemerkenswert, dass die mittleren Längen gelöster und eingetrockneter Bürstenpolymeren gleich sind, d.h. die Konformation der Polymeren ändert sich beim Eintrocknen nicht. Die Zylinderlänge pro Wiederholungseinheit, l ,

errechnet sich zu $l = 0.25 L_w^{\text{AFM}} (L_w^{\text{LS}})^{-1} = 0.14$ nm. Dieser kleine Wert für l bedeutet, dass die Hauptkette innerhalb der zylindrischen Struktur nicht komplett gestreckt, sondern lokal geknäult vorliegt.

Die Zahl der gepropften Seitenketten pro Makroinitiator sowie die exakte Molmasse der Seitenketten und deren Molmassenverteilung können nur bestimmt werden, wenn die Seitenketten chemisch von der Hauptkette abgespalten und

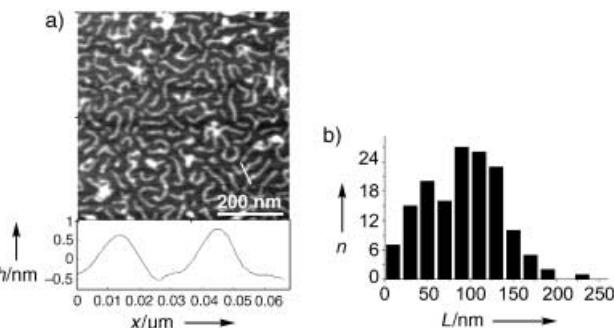


Abbildung 1. a) AFM-Aufnahme einer Probe von zylindrischen PNIPAM-Bürstenpolymeren, die durch Schleuderbeschichtung aus Wasser bei 20°C präpariert wurde. b) Längenhistogramm der zylindrischen Bürsten (152 Moleküle: $L_w^{\text{AFM}} = 110$ nm, $L_w L_n^{-1} = 1.23$).

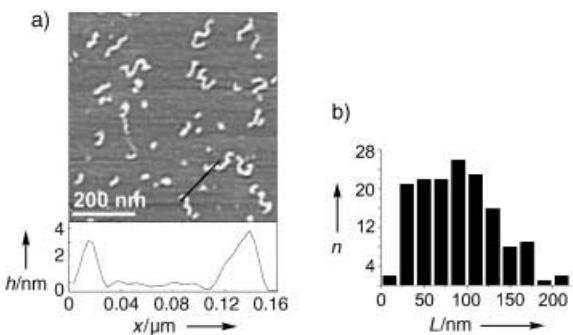


Abbildung 2. a) AFM-Aufnahme einer Probe von zylindrischen PNIPAM-Bürstenpolymeren in Wasser bei 20°C. b) Längenhistogramm (152 Moleküle: $L_w^{\text{AFM}} = 109 \text{ nm}$, $L_w L_n^{-1} = 1.22$).

getrennt charakterisiert werden. Das wurde in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt, allerdings wurde häufig beobachtet, dass die Seitenketten eine ähnliche Molmasse aufweisen wie lineare Homopolymerketten, die sich während der Ppropolymerisation durch Kettenübertragung bilden. Im vorliegenden Fall liegt diese Molmasse bei einem zahlen-gemittelten Wert von $M_n = 15\,000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w M_n^{-1} = 1.48$, bestimmt durch GPC in DMF mit PMMA-Eichung. Es ist bemerkenswert, dass die Frage, ob jede Initiatorgruppe des Makroinitiators tatsächlich eine Seitenkette startet und ob es eine erhöhte Tendenz zu einer intramolekularen Ringbildung durch Rekombinationsabbruch gibt, bisher noch nicht eindeutig beantwortet werden konnte. Angesichts des experimentellen Befunds, dass viele Systeme bei höheren Umsätzen vernetzte Produkte ergeben, ist eine solche intramolekulare Ringbildung durchaus wahrscheinlich. Über die Molmasse des PNIPAM-Bürstenpolymers und die Zahl der Initiatorgruppen pro Makroinitiatormolekül, N_w^{Br} , lässt sich die untere Grenze für die Molmasse der PNIPAM-Seitenketten abschätzen: $M_n(\text{PNIPAM}) = M_w^{\text{LS}} (N_w^{\text{Br}})^{-1} = 13\,000 \text{ g mol}^{-1}$. Dieser Wert ist deshalb eine untere Grenze, weil möglicherweise nicht alle Initiatorgruppen eine Polymerkette starten.

Auf den ersten Blick erscheinen die Ergebnisse von Lichtstreuung und AFM widersprüchlich, weil für stäbchenförmige Polymere mit großen Achsenverhältnissen (ca. 10; wie in Abbildung 1 und 2 gezeigt) das Verhältnis $\rho \equiv R_g R_h^{-1}$ ungefähr 2 sein sollte,^[12] während die experimentell ermittelten Werte $\rho = 1.1\text{--}1.2$ betragen. Weiterhin berechnet sich der maximale Trägheitsradius eines polydispersen Stäbchens mit $L_w = 110 \text{ nm}$ und der Polydispersität $M_w M_n^{-1} = 1.33$ unter Annahme einer Schulz-Zimm-Verteilung mit dem Faltungsparameter $m = 3$ zu $R_g = 44 \text{ nm}$. Dieser Wert liegt deutlich unter dem experimentell bestimmten Trägheitsradius $R_g = 61 \text{ nm}$. Dieser Widerspruch wird aufgeklärt durch die AFM-Aufnahme einer Probe, die durch Schleuderbeschichtung aus Aceton präpariert wurde (Abbildung 3). Hier ist die Seitenkettencorona der Moleküle deutlich zu erkennen, und es ist wahrscheinlich, dass dieses Bild die Verhältnisse in Lösung sehr gut wiedergibt.

Die obige Diskussion führte zu zwei wichtigen Erkenntnissen: 1) Das Achsenverhältnis ist sehr viel kleiner als Abbildung 1 und 2 nahelegen. Wahrscheinlich werden dort die Seitenketten nicht aufgelöst, oder sie sind auf die Haupt-

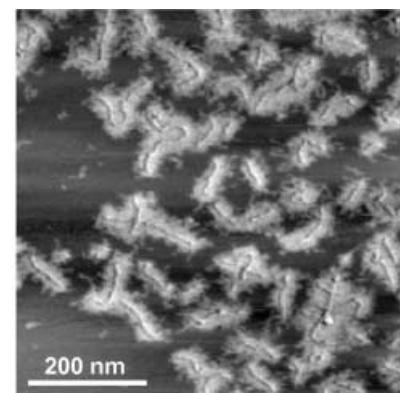


Abbildung 3. AFM-Aufnahme einer Probe von zylindrischen PNIPAM-Bürstenpolymeren, die durch Schleuderbeschichtung aus Aceton präpariert wurde. Die expandierte Seitenkettenkorona ist deutlich zu erkennen.

kette kollabiert. 2) Die Konturlänge der zylindrischen Bürstenpolymere ist um die doppelte Dicke der Seitenkorona (ca. 20 nm) zu erhöhen, weil die Seitenketten an den Enden der Hauptkette zur Gesamtlänge der zylindrischen Moleküle beitragen. Damit ergibt sich die Konturlänge in Lösung zu $L_w \approx 150 \text{ nm}$, wodurch sich das Achsenverhältnis auf $L_w d^{-1} \approx 3$ verringert. Mit diesen Zahlen erhält man einen maximalen Trägheitsradius $R_g = 60 \text{ nm}$ und $\rho \approx 1.26$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

In Abbildung 4 sind durch Lichtstreuung bestimmte Werte für R_g , R_h und M_w in Wasser bei verschiedenen

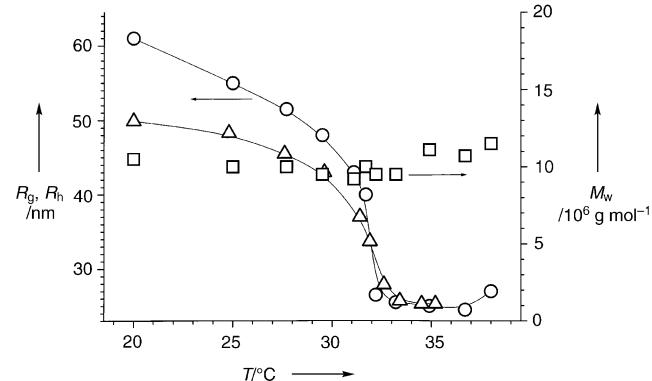


Abbildung 4. Molmasse M_w (□, rechte Achse), Trägheitsradius R_g (○, linke Achse) und hydrodynamischer Radius R_h (△, linke Achse) der Bürstenpolymere in Abhängigkeit von der Temperatur T .

Temperaturen gezeigt. Zwischen 20°C und 38°C bleibt die Molmasse konstant bei $M_w = (10 \pm 1) \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Dies deutet auf den temperaturinduzierten Kollaps einzelner zylindrischer Bürstenpolymere hin. Der Trägheitsradius verringert sich von 61 nm (20°C) auf ca. 40 nm (31°C), bevor er innerhalb von nur 0.5°C scharf auf 25 nm abfällt. Die erste, langsame Verkleinerung von R_g ist auf eine Verringerung der Zylinderlänge durch die abnehmende Lösungsmittelqualität für die PNIPAM-Seitenketten zurückzuführen, wie sie bereits bei anderen Systemen beobachtet wurde.^[5] AFM an schleu-

derbeschichteten Proben aus Wasser bei 30 °C ergibt eine Zylinderlänge $L_w^{\text{AFM}} = 94 \text{ nm}$. Mit dieser reduzierten Länge errechnet sich der Trägheitsradius zu $R_g = 40 \text{ nm}$. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, sofern die Seitenkettencorona nur ca. 10 nm zur Konturlänge beiträgt, d.h. die Seitenketten müssten bereits teilweise kollabiert sein.

Bei der unteren kritischen Entmischungstemperatur der PNIPAM-Seitenketten findet der Übergang von einem zylindrischen Bürstenpolymer zu einer kollabierten Struktur statt. Die Lösung bleibt bis 38 °C stabil, bevor bei höheren Temperaturen Aggregation mit anschließender Phasentrennung einsetzt. Der Übergang vom zylindrischen Bürstenpolymer zur kollabierten Struktur ist vollständig reversibel; ob dabei eine Hysterese auftritt, wurde nicht untersucht. Der Wert $\rho \approx 0.9$, der an den kollabierten Strukturen gemessen wurde, deutet auf die Bildung kompakter, kugelförmiger Partikel hin (Dichte in Lösung: ca. 0.25 g cm^{-3}). AFM-Aufnahmen von schleuderbeschichteten Proben aus Wasser

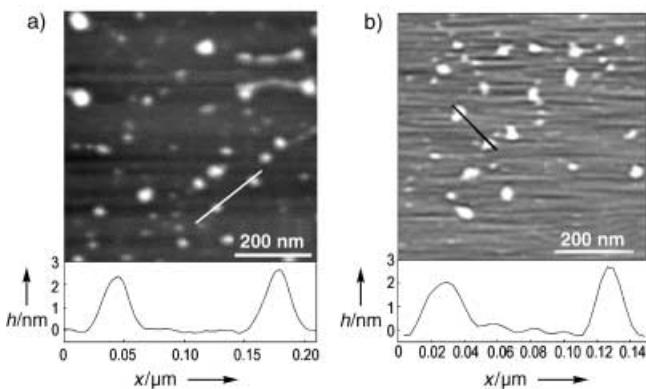


Abbildung 5. AFM-Aufnahmen von Proben mit kollabierten PNIPAM-Bürstenpolymeren. a) Präpariert durch Schleuderbeschichtung aus Wasser bei 38 °C und b) vermessen in Wasser bei 38 °C.

bei 38 °C (Abbildung 5a) und unter Wasser bei 38 °C (Abbildung 5b) bestätigen diese Interpretation. In den Aufnahmen werden oblate Ellipsoide beobachtet – ein typisches Indiz für weiche Kugeln, die auf der Oberfläche unter Einfluss der AFM-Spitze oder durch Oberflächenkräfte deformiert wurden.

Während der temperaturinduzierte Knäuelkollaps linearer PNIPAM-Ketten wohlbekannt ist,^[9b,c] haben wir in dieser Zuschrift den unseres Wissens ersten Übergang einzelner Makromoleküle von einer zylindrischen Struktur zu einer Kugel innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls beschrieben. Ein solches System könnte die Basis für die Entwicklung weicher, nanoskopischer Maschinen darstellen, die durch eine temperaturgesteuerte Ausdehnung mechanische Arbeit verrichten.

Eingegangen am 11. September 2003 [Z52845]

Stichwörter: Molekulare Aktuatoren · Nanostrukturen · Polymere · Rasterkraftmikroskopie

- [1] a) Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1546; b) Y. Tsukahara, K. Tsusumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5201; c) K. Ishizu, K. Tsubaki, *Polymer* **1998**, *39*, 2935; d) M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 279; e) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **1996**, *29*, 978; f) P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2812; g) S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **1997**, *13*, 5368; h) M. Gerle, M. Schmidt, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2629; i) R. Djalali, N. Hugenberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 444; j) K. Ito, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, S. Isuno, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2348; k) K. Tsubaki, K. Ishizu, *Polymer* **2001**, *42*, 8387; l) S. Kawaguchi, K. Akaike, Z.-M. Zhang, H. Matsumoto, K. Ito, *Polym. J.* **1998**, *30*, 1004; m) S. Kawaguchi, M. Maniruzzaman, K. Katsuragi, H. Matsumoto, Iriany, K. Ito, N. Hugenberg, M. Schmidt, *Polym. J.* **2002**, *34*, 253; n) V. Heroguez, S. Breunig, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4459.
- [2] a) K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9413; b) H. G. Börner, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375; c) G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883; d) M. Zhang, T. Breiner, H. Mori, A. H. E. Müller, *Polymer* **2003**, *44*, 1449.
- [3] a) A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1797; b) A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7371.
- [4] M. W. Neiser, J. Okuda, M. Schmidt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5437.
- [5] a) K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 787; b) K. Fischer, M. Gerle, M. Schmidt, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 133.
- [6] a) L. Shu, A. D. Schlüter, C. Ecker, N. Severin, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4666; b) J. Barner, F. Mallwitz, L. Shu, A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1932.
- [7] T. Stephan, S. Muth, M. Schmidt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9857.
- [8] a) S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8354; b) S. S. Sheiko, M. Möller, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4099.
- [9] a) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163; b) K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5154; c) C. Wu, S. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3053.
- [10] a) J. T. Rademacher, M. Baum, M. E. Pallack, W. J. Brittain, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 284; b) M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826.
- [11] a) L. K. Ista, S. Mendez, V. H. Pérez-Luna, G. P. López, *Langmuir* **2001**, *17*, 2552; b) S. Mendez, L. K. Ista, G. P. López, *Langmuir* **2003**, *19*, 8115; c) D. M. Jones, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1256; d) D. M. Jones, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2002**, *18*, 1265.
- [12] M. Schmidt, *Macromolecules* **1984**, *17*, 553.