

# Forschung, Wissenschaft

## Einige neuere Verfahren zur Synthese von übermolekularen Strukturen und Ordnungszuständen von Makromolekülen \*

G. Wegner

Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwig-Universität,  
Stefan-Meier-Strasse 31, D-7800 Freiburg i. Br.

### Abstract

Recent developments concerning the preparation and characterization of organized macromolecular structures preferably in form of thin layers and with multimolecular interactions are discussed. Their relevance is described in the framework of new technologies. Plasmopolymerization is cited as a method to obtain excellent coatings under industrial conditions with greatly reduced pollution problems as compared to conventional techniques. The self-organization behaviour of tensides provides methods to obtain monomolecular and multimolecular layer structures which can be polymerized, if the tenside molecules contain suitable functional groups. This is exemplified using the polymerization behaviour of amphiphilic diacetylenes as a powerful demonstration object. These may be polymerized in monomolecular layers at the air-water interface, in form of multilayers (LB-technique) and in form of the double-layers which form the walls of vesicles and liposomes of these tensides. Among others possible applications are discussed as photo- and electron resists and in optical devices.

The synthesis and application of electrochemically active polymers in form of thin layers on the surface of electrodes is mentioned as newly developing area in which electrochemical principles and concepts of polymer science have been combined to produce new types of electrochemical devices such as displays, switches and photoelectrochemical cells.

### 1. Einleitung

Die Geschichte der Makromolekularen Chemie ist die Geschichte der Vorstellungen und Modelle, mit denen Struktur und dreidimensionale Ordnung grosser Moleküle beschrieben werden. Es war *Hermann Staudinger*, dessen 100. Geburtstag vor kurzem festlich begangen wurde, der das Konzept des Makromoleküls als allgemeine Idee eingeführt hat, um daraus sehr spezielle Voraussagen und Erklärungen des Verhaltens einzelner Polymerer oder ganzer makromolekularer Stoffklassen abzuleiten. Schon in den frühen Tagen dieses Gebietes war Staudinger gezwungen, sich mit den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen makromolekularer Stoffe, mit deren Schmelz- und Kristallisationsverhalten und mit dem mechanischen Verhalten natürlicher und synthetischer Fasern auseinanderzusetzen. Es waren nicht zuletzt

die Eigenschaften der festen Polymeren, die zu erklären waren und die durch die Vorstellungen Staudingers auch erklärt werden konnten [1].

Daher war eines der frühen Ziele Staudingers und seiner Schüler, Synthesen wohldefinierter Modellsubstanzen zu entwickeln; diese mussten eine genügend regelmässige molekulare Architektur besitzen, um kristallisieren zu können, so dass die Struktur der aus ihnen aufgebauten makromolekularen Festkörper mit den damals verfügbaren Methoden untersucht werden konnte. Eine Meisterleistung dieser Zeit, die noch heute Bestand hat, ist z. B. die Synthese einheitlicher Polyoxymethylene und die Aufklärung ihrer Röntgenstruktur [2]. Der Zusammenhang von chemischer Struktur, Packungseigenschaften im festen Zustand und den daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften ist seit diesen Tagen ein wichtiges Thema makromolekularer Forschung geblieben.

In neuerer Zeit gewinnen Fragestellungen Interesse, bei denen es um die Entwicklung von Methoden und Verfahren geht, mit denen sehr grosse übermolekulare Strukturen, oft sogar aus mehr als einer Sorte von Makromolekülen, aufgebaut werden können. Man möchte durch planvolles Zusammenfügen makromolekularer Bestandteile in molekularen Dimensionen Überstrukturen erzeugen, so dass die erhaltenen Stoffe aufgrund der erreichten molekularen Wechselwirkungen besondere Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaften beruhen in vielen Fällen auf der Organisation der Moleküle in Mikrodomänen, zellulären Strukturen, Netzwerken bestimmter Topologie u. ä. Strukturformen. Mit dem gleichen Ziel wurden auch ausgefeilte Methoden entwickelt, die es gestatten, die Synthese von Makromolekülen und ihre Organisation zu Überstrukturen in einem Schritt durchzuführen.

Einige Beispiele für neuere Arbeiten und Arbeitsrichtungen, die auf den letztgenannten Aspekt ausgerichtet sind, zugleich aber auch neue Einsatzgebiete und Anwendungsmöglichkeiten für die Makromolekulare Chemie und Physik erschliessen, sollen im folgenden besprochen werden. Hierbei ist der Begriff neu so zu verstehen, dass den betreffenden Arbeitsrichtungen in jüngster Zeit grössere Bedeutung zugemessen wird, obgleich manche von

\* Nach einem Vortrag, gehalten am 7. Internationalen Makromolekularen Symposium, Interlaken (Schweiz), 21./22. Mai 1981

ihnen bereits in ihren Grundzügen vor geraumer Zeit Gestalt gewonnen haben. Die Auswahl ist zwar etwas willkürlich, jedoch so getroffen, dass damit bestimmte Trends der Grundlagenforschung auf makromolekularem Gebiet offengelegt werden. Die folgenden Gebiete sollen in dieser Übersicht behandelt werden: Plasmapolymersation, Polymerisation in monomolekularen Schichten, in Multischichten und Liposomen und schliesslich Modifizierung der Eigenschaften von Elektroden durch elektrochemisch aktive Polymere.

**2. Plasmapolymersation**

Wenn geeignete organische Substanzen im gasförmigen Zustand einer elektrischen Glimmentladung (Plasma) ausgesetzt werden, tritt Polymerisation ein. Die sogenannten Monomergase werden im Bereich der Entladungszone aktiviert und schlagen sich auf Oberflächen, die in die Entladungszone eingebracht werden, unter Polymerisation in Form fester Überzüge ab. In der Regel entstehen dichte Filme aus hochvernetzten Polymeren. Die auf diesem Phänomen aufbauenden Verfahren werden als Plasmapolymersation bezeichnet [3-6].

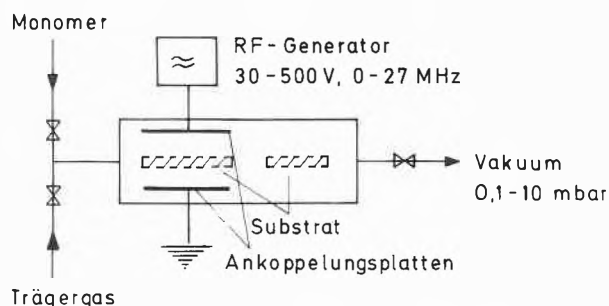


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Reaktors für Plasmapolymersation.

Die Plasmapolymersation ist in ihren Grundzügen zwar schon länger bekannt, sie wurde jedoch erst in den letzten Jahren intensiv als Verfahren entwickelt, da sie aufgrund ökologischer Gesichtspunkte und bequemer Handhabung bei bestimmten technischen Problemstellungen besonders attraktiv ist. Da die Halbleiter- und Elektronik-Industrie für den breiten Einsatz von Plasmaanlagen gesorgt hat, stehen auch der technischen Realisierung grösserer Anlagen zur Plasmapolymersation keine Hemmnisse mehr im Weg. Ein Reaktor zur Durchführung von Plasmapolymersationen ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Er besteht aus einem evakuierbaren Gefäss oder Strömungsrohr, in das Elektroden eingebracht sind, die für die Erzeugung des Plasma benötigt werden. Monomeres, u. U. vermischt mit einem inerten Trägergas, strömt über ein Ventilsystem durch das Gefäss. Die Anregung des Monomergases erfolgt im Druckbereich von 0.1-10 mbar in der Glimmentladung zwischen den Elektroden; der Reaktor kann sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom betrieben werden.

Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt mindestens 1 cm, die Mindestspannung liegt bei 100-300 V. Die Glimmentladung ist «kalt», d. h. die in der Entladungszone entstehenden energiereichen Ionen und Molekülbruchstücke befinden sich bei Raumtemperatur. «Heisse» Teilchen entstehen nur in unmittelbarer Nähe der Kathode, dem Kathodenfallgebiet; hier werden allerdings Teilchen mit Energien bis zu 10 eV gebildet. Es ist also genügend Energie verfügbar, um chemische Bindungen aufzubrechen und Reaktionen in Gang zu setzen. Ähnlich wie bei der Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen, Gammaquanten oder UV-Licht steht daher bei Raumtemperatur im Plasma hohe Energie in chemisch wirksamer Form zur Verfügung.

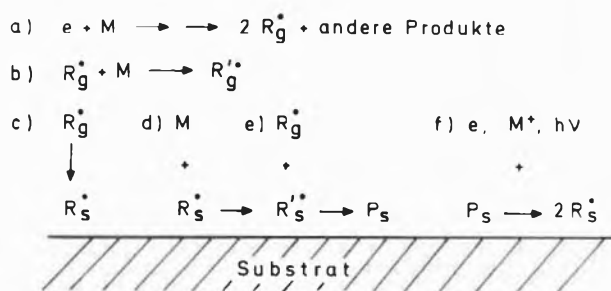
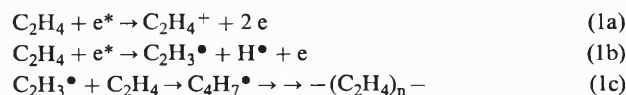


Abb. 2: Übersicht über die wichtigsten Prozesse, die im Verlauf der Plasmapolymersation eintreten:

a) Bildung von Radikalen im Kathodenfallgebiet; b) Bildung höhermolekularer Radikale in der Gasphase; c, d, und e) Adsorption von reaktiven Bruchstücken und Monomeren an die Oberfläche des Substrats; dort Bildung von Polymeren; f) Reaktivierung des polymeren Films auf der Oberfläche des Substrats durch Reaktion mit Elektronen, harter UV-Strahlung und Ionen aus dem Kathodenfallgebiet. (Index g: Gasphase; Index s: adsorbiert an Oberfläche)

Der Mechanismus der Plasmapolymersation ist komplex und bisher lediglich in groben Zügen bekannt. Die wichtigsten Vorgänge, die schliesslich zur Bildung polymerer Schichten führen, sind in Abb. 2 skizziert. Die im Plasma vorhandenen energiereichen Ionen und Elektronen geben ihre Energie durch inelastische Stösse an Monomer- und Trägergas ab. Dabei bilden sich neben anderen angeregten Spezies vor allem freie Radikale und Ionen. Für Ethylen als Beispiel eines Monomergases lässt sich dies wie folgt formulieren:

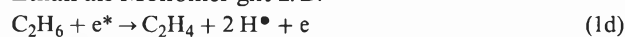


Da die zunächst in der Gasphase wachsenden Oligomer-radikale weitere Stösse mit Elektronen erleiden, kommt es bereits dort zur Bildung verzweigter Produkte. Die angeregten, wachsenden Spezies adsorbieren gemeinsam mit Monomeren an den Oberflächen des zu beschichtenden Substrats (vgl. c, d, e in Abb. 2). Bei ungesättigten Monomeren wird angenommen, dass ein Wachstum von Makromolekülen an den Oberflächen des Substrats unter Addition von Monomeren aus der Gasphase im

Sinne der üblichen Vorstellungen über radikalische Polymerisation erfolgt.

Da aber auch gesättigte Verbindungen, wie z. B. einfache Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung des Plasma unlösliche Polymerfilme ergeben, muss man annehmen, dass:

1. höhermolekulare Spezies durch Kombination von Radikalen gebildet werden (vgl. e. in Abb. 2),
2. ungesättigte Monomere im Plasma entstehen; für Ethan als Monomer gilt z. B.



3. eine Reaktivierung der Oberfläche des Substrats durch den aus dem Plasma ständig erfolgenden Beschuss mit energiereichen Ionen, Elektronen und harter UV-Strahlung erfolgen kann (vgl. hierzu f. in Abb. 2).

Das Endprodukt ist ein hochvernetzter Film, der das Substrat gleichförmig bedeckt.

Über die Struktur der Polymeren ist wenig bekannt. Aus Ethylen oder Ethan als Monomeren entstehen makromolekulare Produkte, in denen z. B. die in Abb. 3 skizzierten Strukturelemente nachgewiesen wurden [7, 8]. Bemerkenswert ist, dass neben den erwarteten aliphatischen Kettenstücken auch aromatische und ungesättigte Strukturen beobachtet werden.

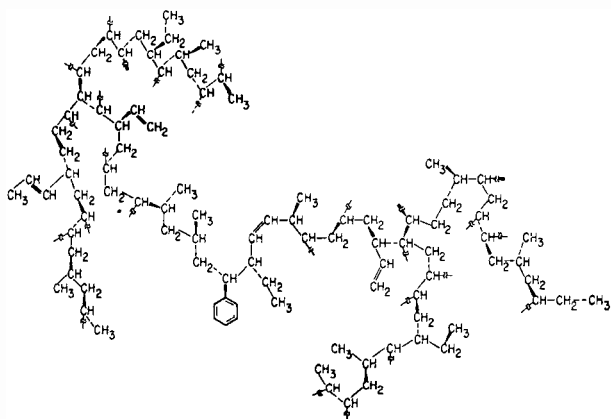


Abb. 3: Schematische Darstellung der Struktur eines aus Ethylen oder Ethan durch Plasmapolymerisation erzeugten Polymerfilms [7].

Die besonderen Eigenschaften der Schichten, die durch Plasmapolymerisation erhalten werden, ergeben sich aus den Charakteristika des Prozesses selbst. Die Oberfläche des Substrats wird vor und während der Beschichtung einem intensiven Ionenbeschuss ausgesetzt, der im Effekt einer Ionenätzung vergleichbar ist. Hieraus resultiert eine sehr gute Haftung der Schichten. Der Mechanismus der Polymerisation bedingt die Bildung hochvernetzter, somit unlöslicher und weitgehend abriebfester Schichten. Die Primärradikale adsorbieren stets bevorzugt an den noch unbedeckten Stellen eines angebotenen Substrats; daher wächst die Polymerschicht gleichmässig und frei von Löchern bzw. Mikrorissen.

Je nach den Parametern des Prozesses wie z. B. Druck, Flussgeschwindigkeit der Gase oder Intensität der Entla-

dung beträgt die Zunahme der Dicke der Schichten zwischen 5 und 500 nm pro Minute. Die Schichten bilden sich auch gleichmässig auf allen Seiten eines im Gasraum plazierten Substrates, d. h. also auch an der von der Kathode abgewandten Seite [9].

Als Monomere kommen praktisch alle organischen Verbindungen in Frage, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur  $\geq 1$  mbar ist. Geeignet sind z. B. Acetylen, Ethylen, Styrol, Acrylate und andere ungesättigte Verbindungen. Aber auch Benzol, Toluol, Siloxane oder fluorierte Kohlenwasserstoffe zählen zu den Monomeren im Sinne der Plasmapolymerisation. Bei fluorierten Kohlenwasserstoffen tritt je nach Struktur des Monomeren bei metallischen Substraten auch Ionenätzung bevorzugt auf [10].

Auch Gemische verschiedener Monomergase u. U. mit Zufügungen von metallorganischen Verbindungen oder eine Kombination von Plasmapolymerisation und Metall-Sputter-Prozess sind einsetzbar. Im letzten Fall entstehen interessante Mischschichten aus feinstverteilten Metallpartikeln und Plasmapolymerisat [13].

Tabelle 1: Einige Beispiele für Gebiete und Anwendungsmöglichkeiten für die Plasmapolymerisation [4–6, 11, 12]

Anwendungsgebiet	Bereich und Wirkung
Optische Bauteile Integrierte Optik	Entspiegeln, opt. Filter Anpassung von Brechungsindex, Reflektionsschichten
Elektronik	Schutzschichten (isolierend), Bildplatte
Pharma Metallbau	Depotpharmaka Korrosionsschutz bei z. B. Blechen usw.
Kunststoffverarbeitung	Propfreaktionen zur Oberflächen- vergütung
Textil Elektrochemie	Beschichtung von Geweben Beschichtung von Elektroden

Die Plasmapolymerisation findet bevorzugt dort Anwendung, wo die Oberflächeneigenschaften eines Materials oder Gegenstandes durch Beschichtung gezielt geändert werden sollen. Da der Prozess bereits im Grobvakuum arbeitet, lösungsmittelfrei und kontinuierlich durchgeführt werden kann, bieten sich die in Tabelle 1 angeführten Anwendungsbereiche an. Diese heben entweder auf die Abriebfestigkeit und chemische Resistenz der Plasmapolymerisate ab, die in diesen Fällen zur Oberflächenvergütung und als Korrosionsschutz dienen, oder sie bauen auf der Inhibierung oder Kontrolle von Diffusionsprozessen durch definiert dünne Oberflächenschichten auf; die Plasmapolymerisatschicht wirkt z. B. als Membran oder Barriere, um die Freisetzung eines Pharmakons zeitlich und örtlich aus einer angebotenen Arzneiform zu regeln. Schliesslich verdienen Einsatzgebiete der Nennung, in denen die optischen und dielektrischen Eigenschaften dünner Schichten, wie z. B. bei Lichtleitern, Kondensatoren und elektronischen Bauele-

menten optimiert werden sollen, das Plasmapolymersat also ein aktives Element beim Aufbau einer Funktionseinheit darstellt.

### 3. Polymerisation in mono- und multimolekularen Schichten

#### 3.1 Selbst-Organisation in molekularen Dimensionen

Amphiphile Moleküle (Seifen, Tenside) aggregieren in wässrigem Milieu generell zu Micellen oder Vesikeln. Sie adsorbieren in Form monomolekularer Schichten an hydrophile oder hydrophobe Grenzflächen. Schliesslich bilden sie unter Spreitung monomolekular dünne Schichten an der Grenzfläche Gas/Wasser. Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur und den dadurch bedingten Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel, Grenzflächen und anderen Bestandteilen des jeweiligen Systems neigen diese Moleküle also zur Selbstorganisation; hiermit bezeichnen wir die spontane Bildung geordneter Strukturen aus einer grossen Anzahl einzelner Moleküle in einer räumlich definierten Weise. Die Organistrate besitzen Eigenschaften, die nicht aus der Summe der Eigenschaften der Bestandteile zu erklären sind sondern sich als Konsequenz der Aggregation zur übermolekularen Struktur ergeben.

Die Fähigkeit amphiphiler Moleküle, geschlossene Kompartimente, sog. Micellen, zu bilden, wird in der makromolekularen Chemie seit langem genutzt. Bei der Emulsionspolymerisation werden z. B. Seifenmicellen als Mikroreaktoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt. Die Transporteigenschaften der Micellwände, die aus einer Doppelschicht amphiphiler Moleküle bestehen, sind für die Kinetik der Polymerisation von ausserordentlicher Bedeutung. Man kann sich aber auch fragen, ob die Doppelschicht der Micellenwand eine geeignete Matrix darstellt, in der eine Polyreaktion unter Erhalt der Topologie, d. h. also der Micelle als übermolekularer Einheit, durchgeführt werden kann (vgl. Abb. 4).

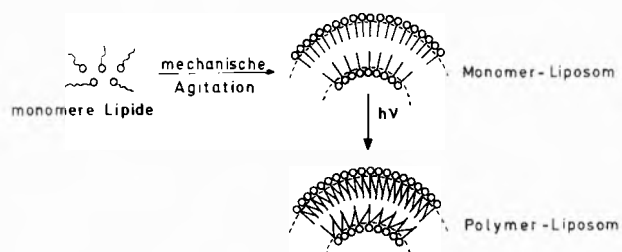


Abb. 4: Erzeugung und Polymerisation von Liposomen (Micellen) aus polymerisationsfähigen Amphiphilen [14].

Ähnlich kann man fragen, ob monomolekulare Adsorptionsschichten durch Polymerisation stabilisiert und damit Desorption verhindert werden kann.

Ein geeignetes Modell, um solche Fragen zu untersuchen, stellen die monomolekularen Schichten dar, die man aus Amphiphilen an der Grenzfläche Gas/Wasser auf der Oberfläche eines Langmuir-Troges erzeugt. Die mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik hieraus erhält-

lichen Multischichten ergeben sodann Modelle für die Organisationsform und das Verhalten von Micellwänden und darüber hinaus für biologische Membranen. Die LB-Technik eröffnet aber auch vielfältige Möglichkeiten zum gezielten Aufbau von Schichtsystemen, die in molekularen Dimensionen strukturiert sind und daher zu interessanten Eigenschaften führen. Im folgenden soll die Handhabung von Langmuir-Monoschichten und LB-Multischichten kurz geschildert und ausführlicher auf die neueren Entwicklungen eingegangen werden, die darauf beruhen, dass solche Schichten durch Polyreaktionen stabilisiert werden können.

#### 3.2 Handhabung und Charakterisierung von Mono- und Multischichten

Gibt man einen Tropfen einer verdünnten Lösung eines Amphiphils in einem leicht flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel auf die Oberfläche eines Langmuir-Troges, so spreiten die amphiphilen Moleküle zu einem Oberflächenfilm. Die bewegliche Barriere des Langmuir-Troges gestattet es, den Oberflächenfilm unter einen definierten Oberflächendruck zu setzen. Stellt man den Oberflächendruck  $F$  in Abhängigkeit von der jeweils zwischen den Barrieren des Troges gemessenen Fläche in Form eines Druck-Flächendiagramms dar, erhält man einen für das zweidimensionale System charakteristischen Zusammenhang. Er lässt sich in weitgehender Analogie zum  $p$ - $V$ -Diagramm dreidimensionaler Systeme diskutieren.

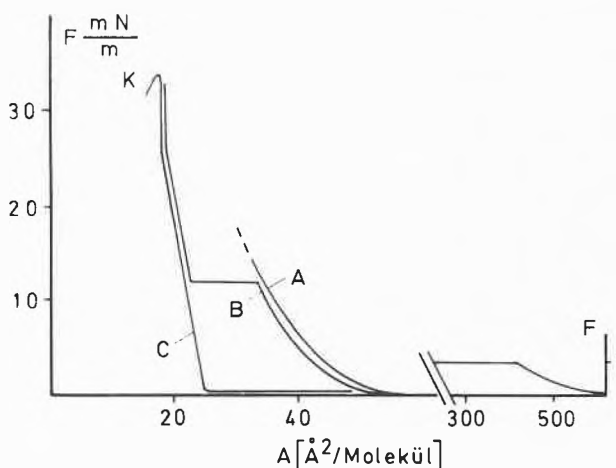


Abb. 5: Druck-Flächen-Diagramm einer monomolekularen Schicht auf dem Langmuir-Trog (schematisch). Die Fläche wird normiert auf die Zahl der Moleküle angegeben. Unstetigkeiten in den Kurven geben den Übergang vom gas-analogen Zustand A zum flüssig-analogen Zustand B bzw. zum fest-analogen Zustand C an (vgl. hierzu Abb. 6), K ist der Kollapspunkt.

Ein solches Diagramm ist in Abb. 5 und eine anschauliche Darstellung der Situation der Moleküle in der Oberflächenschicht in Abb. 6 skizziert. Die amphiphilen Moleküle (Stearinsäure kann als typisches Beispiel dienen) orientieren sich stets so, dass die hydrophile Kopfgruppe ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) in das Wasser eintaucht, das lipophile Kohlen-

wasserstoffgerüst ( $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ) den Kontakt mit dem Wasser zu vermeiden versucht.

Bei grosser Fläche und kleinen Drucken befindet sich die monomolekulare Schicht im gas-analogen Zustand A. Bei zunehmendem Druck findet Kondensation zu einem flüssig-analogen Zustand B und schliesslich Übergang in den fest-analogen Zustand C statt. Im Zustand C sind die Moleküle zweidimensional periodisch angeordnet, wie in Abb. 6 dargestellt. Eine weitere Erhöhung des Druckes durch Zusammenschieben der Barrieren auf der Oberfläche des Troges führt schliesslich zum Kollaps des Oberflächenfilms bei einem schlecht reproduzierbaren Kollapsdruck  $K$  (vgl. Abb. 5). Oft treten im fest-analogen Gebiet Unstetigkeiten im Druck-Flächendiagramm auf, die Phasenumwandlungen des zweidimensionalen Kristalls anzeigen.

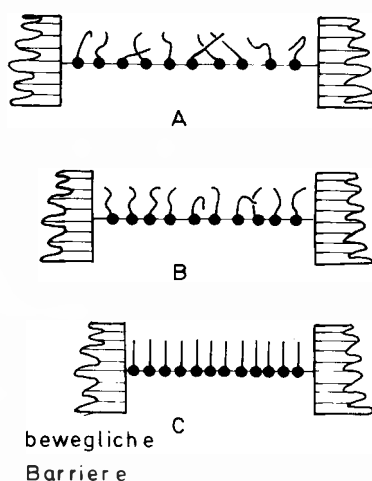


Abb. 6: Schematische Darstellung des gas-analogen (A), flüssig-analogen (B) und fest-analogen (C) Zustands einer monomolekularen Schicht an der Grenzfläche Gas/Wasser eines Langmuir-Troges.

Taucht man einen Träger, z. B. eine Platte aus hydrophiliertem Glas, Quarz, Stahl u. ä., wie in Abb. 7 skizziert, in den *fest-analogen* Oberflächenfilm ein, so zieht der Film beim Austausch der Platte auf deren Oberfläche auf. Durch sukzessives Ein- und Austausch können beliebig viele Lagen der monomolekularen Schicht auf den Träger gestapelt werden. Für die Praxis ist es wichtig, dass die Bedingungen des Aufziehens exakt kontrolliert werden [15, 16]. So sollte z. B. das Ein- und Austausch mit definierter, konstanter Geschwindigkeit bei konstantem Oberflächendruck und konstanter Temperatur erfolgen. Die wässrige Phase im Trog wird als Subphase bezeichnet. Eine reproduzierbare Erzeugung von LB-Schichten gelingt nur, wenn auf peinliche Sauberkeit, vor allem Staubfreiheit des Troges, gründliche Reinigung des als Subphase verwendeten Wassers durch mehrfache Destillation, Reinheit des Lösungsmittels aus dem gespreitet wird, pH- der Subphase sowie gründliche Reinigung und Vorbehandlung des Substrats geachtet wird, auf das die LB-Schichten aufgezogen werden sollen. Die

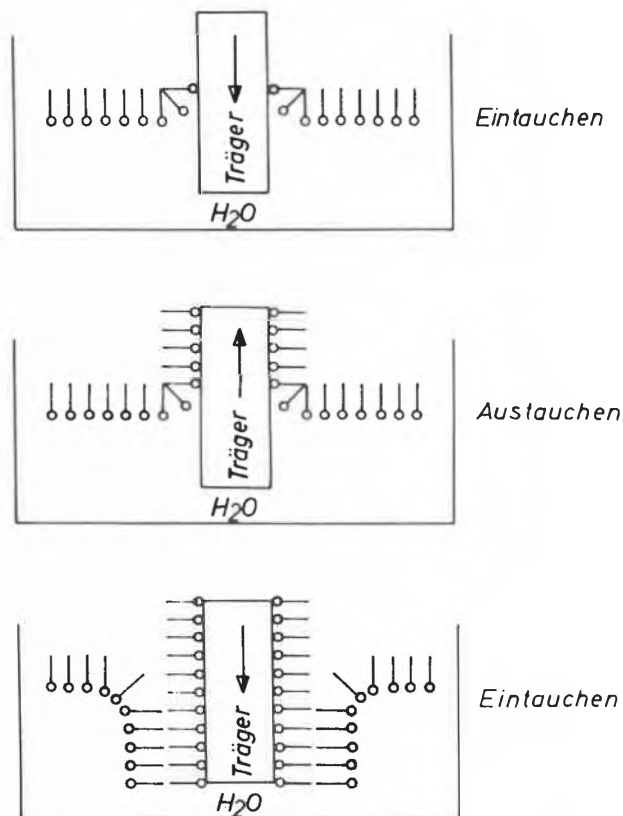


Abb. 7: Darstellung von Multischicht-Aggregaten (LB-Schichten) mit der Langmuir-Blodgett-Technik.

einzelnen Parameter und Bedingungen, die zu reproduzierbaren Ergebnissen führen, sind in der Literatur ausführlich beschrieben [15, 16].

Präparate aus bis zu 1000 Einzelschichten und einer Fläche von mehreren  $\text{cm}^2$  lassen sich problemlos darstellen. Es ist für die LB-Technik charakteristisch und für mögliche Anwendungen von grösster Bedeutung, dass die Dicke jeder einzelnen Schicht durch die molekulare Geometrie der amphiphilen Schichtbildner exakt festgelegt und die Dicke des LB-Präparates durch die Zahl der Tauchvorgänge ebenfalls exakt bestimmt ist. Darüberhinaus besitzen die LB-Präparate nach der Herstellung eine, in molekularen Dimensionen glatte und definierte Oberfläche.

Eine Sequenz des Aus- und Eintauchens, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist, sollte stets eine Anordnung der amphiphilen Schichtbildner in Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Konfiguration ergeben. Diese Anordnung wird als Y-Lage bezeichnet (vgl. Abb. 8). Eine Anordnung in der Abfolge Schwanz-Kopf-Schwanz-Kopf, der sogenannten Z-Lage, sollte sich dann ergeben, wenn man immer nur während des Eintauchens eine Schicht überträgt, das Austausch aber durch eine unbelegte Oberfläche hindurch geschieht. In der Praxis werden aber sowohl Y- als auch Z-Anordnungen beobachtet, und zwar unabhängig von der Sequenz des Übertragungsvorganges. In der Regel bevorzugt jeder Schichtbildner nur eine Anord-

nung, und zwar diejenige, die er auch im dreidimensionalen Kristall einnehmen würde. So erhält man z. B. aus Stearinsäure und ihren Salzen stets Y-Schichten, aus Vinylstearat und anderen Fettsäureestern stets Z-Schichten. Es ist kontrovers, ob sich die Moleküle im Verlauf des Aufziehens, z. B. beim Austauschen, umdrehen, um die stabilere Abfolge der Schichten zu erreichen oder ob die Z-Lage über unvollständige Bildung von Y-Lagen aufgebaut wird [15]. Neuere Befunde deuten jedoch darauf hin, dass die Z-Schichten im Gegensatz zu den Y-Schichten stark gestört sind.

Enkelmann und Lando [17] haben gezeigt, wie man Y-Schichten aus Polyvinylstearat dennoch aufbauen kann, indem man durch sequentielle Polymerisation unter Wasser im Langmuir-Trog jede zunächst erzeugte Y-Schicht festlegt, dann durch Aus- und Eintauchen die nächste Y-Schicht herstellt, diese polymerisiert usw. bis die gewünschte Schichtdicke in Y-Lage entstanden ist.

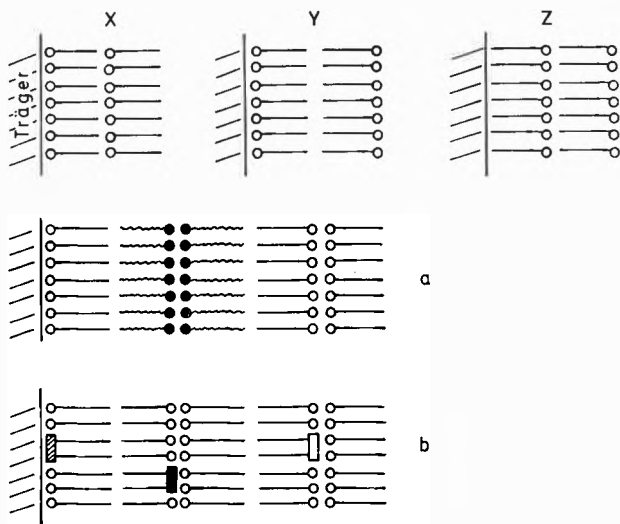


Abb. 8: Einige Beispiele für mögliche Anordnungen der Schichten in LB-Präparaten; Schichten aus nur einer Molekülsorte können in X, Y oder Z-Anordnung vorliegen. Aus verschiedenen Molekülsorten lassen sich regelmäßige Schichtfolgen (a) oder Schichten mit eingelagerten Gastmolekülen (b) in definierten Abständen herstellen.

□ und ■ : Gastmoleküle.

Mit Doppel- oder Mehrfachträgern, wie sie in der Literatur beschrieben sind, in denen das Substrat unter Wasser durch eine Schleuse von einem Trog in einen anderen befördert werden kann [15, 17, 18], gelingt es ferner, kontrollierte Abfolgen von Schichten unterschiedlicher Moleküle zu erzeugen (vgl. Abb. 8). Auf diese Weise können z. B. Schichten aus polymerisierbaren Molekülen oder Schichten aus Farbstoffmolekülen, zwischen denen Energieübertragung durch Photoanregungsprozesse untersucht werden soll [16], durch Schichten inaktiver Moleküle als Abstandhalter getrennt werden.

Jede einzelne Schicht lässt sich als zweidimensional kristallin bezeichnen. Aufeinanderfolgende Schichten sind jedoch nicht im Register bezogen auf gemeinsame

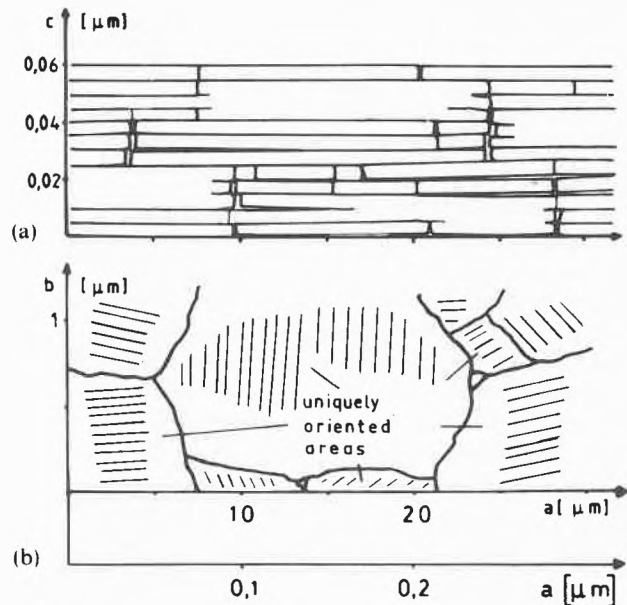


Abb. 9: Modell des Aufbaus von LB-Multischichten aus Doppelschichten [19].

a) Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen; b) Aufblick auf die Schichtebenen. Als «uniquely oriented areas» werden Domänen innerhalb einer Doppelschicht bezeichnet, die sich wie zweidimensionale Einkristalle verhalten. Der Massstab, d. h. Domänendurchmesser, wird durch die Präparationsbedingungen stark beeinflusst.

Kristallachsen, so dass sich das in Abb. 9 dargestellte Bauprinzip ergibt. Untersuchungen mittels Elektronenbeugung an verschiedensten Systemen lassen erkennen, dass jede Schicht aus Domänen unterschiedlicher Achsenorientierung ähnlich einem polykristallinen Stoff aufgebaut ist [19]. Die Domänendurchmesser können je nach Präparat und Vorgeschichte der Probe zwischen einigen Tausend Å und einigen  $\mu\text{m}$  schwanken. Die Domänengrenzen sind für Diffusionsprozesse sowie für die Einlagerung von Farbstoff- und Sensibilisatormolekülen von Bedeutung.

Es ist also wichtig festzuhalten, dass die LB-Multischichten keineswegs den Ordnungsgrad von Kristallen besitzen. Sie stellen vielmehr eigentümliche Organisationsformen dar, die zudem in der Regel thermodynamisch metastabil sind. Sie neigen dazu, unter Bildung von Mikrokristallen der Schichtbildner zu rekristallisieren. Hieraus ergibt sich ein wichtiger Aspekt der Polymerisation in LB-Multischichten. Durch Polymerisation werden die Schichten irreversibel fixiert und dadurch mechanisch, in gewissen Grenzen auch thermisch und gegen chemischen Angriff stabilisiert.

### 3.3 Polymerisation von Diacetylenen in LB-Schichten

Obleich sich zahlreiche Möglichkeiten bieten, funktionelle Gruppen im Sinne einer gewünschten Polymerisation in amphiphile Moleküle einzuführen, ist die Zahl der Fälle gering bei denen die Polymerisation nachweislich unter Erhalt der Schichtstruktur zu definierten Polymerisaten gelingt. Die in dieser Hinsicht am besten untersuch-

ten Systeme bedienen sich der topochemischen Polymerisation der Diacetylene, die per se im kristallinen Zustand unter Erhalt der Packung der Monomeren abläuft [20] und daher mit ausserordentlichem Erfolg im Gebiet der LB-Schichten einsetzbar ist.

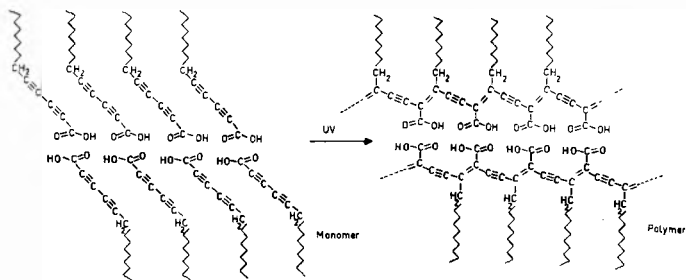
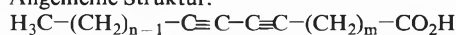


Abb. 10: Anordnung und Polymerisationsverhalten von amphiphilen Diacetylenen in LB-Multischichten; es ist nur eine Doppelschicht in der Säureform gezeigt.

Das Prinzip der Polymerisation der Diacetylene in Multischichten ist in Abb. 10 skizziert. Dreifachbindungen der Monomeren reagieren unter 1,4-Addition zu einem polykonjugierten Polymeren, dessen Hauptkette in der Ebene des Substrats ausgestreckt ist. Das Eintreten der Polymerisation lässt sich leicht an der tiefroten Farbe des Polymeren erkennen und quantitativ verfolgen. Sie wird durch Belichten ( $250 < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) oder energiereiche Strahlung ausgelöst. Die ersten Arbeiten zu diesem Gebiet entstanden aus der Kooperation der Arbeitskreise von J. B. Lando (Cleveland), H. Ringsdorf (Mainz) und G. Wegner (Freiburg) [21, 22]. Seither haben sich zahlreiche weitere Bearbeiter gefunden [14, 15].

Tabelle 2: Polymerisationsverhalten einiger Alkadiincarbonsäuren in der LB-Multischicht, an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Trogs und im Kristall [14, 23].

Allgemeine Struktur:



n	m	LB	Reaktivität Grenzfläche	Kristall
5	8	-	+	+
8	8	-	+	+
10	8	+	+	+
12	8	+	+	+
14	8	+	+	+
16	8	-	-	+
12	3	-	-	+
16	2	-	-	+
12	0	-	-	+
16	0	+	-	+

+ Polymerisation tritt ein; - keine Polymerisation

Am Beispiel einiger einfacher langkettiger Alkadiinsäuren, deren Polymerisationsverhalten in Tabelle 2 zusammengefasst ist, lässt sich zeigen, wo die Probleme liegen, wenn man die Polymerisation in LB-Schichten optimieren möchte. Da der Aufbau der LB-Schichten nur aus dem fest-analogen Zustand gelingt, muss das Monomere

eine hinreichend grosse Kettenlänge besitzen, um einen solchen Zustand bilden zu können. Hierzu sind bei Diacetylenen etwa 20 C-Atome nötig. Auch bei dieser Zahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen im hydrophoben Rest reicht die Stabilität der Schichten noch nicht immer aus. Man spreitet daher auf einer Subphase, die zweiwertige Metallionen enthält (vorzugsweise  $\text{Cd}^{2+}$ ) und auf einen leicht basischen pH-Wert eingestellt ist, um die Salzbildung zu ermöglichen. Ein Vergleich der Druck-Flächendiagramme einiger der in Tabelle 2 beschriebenen Säuren in Abb. 11 zeigt den Effekt der Stabilisierung der Schichten durch die Salzbildung. In der Praxis spreitet man daher stets auf einer salzhaltigen Subphase und erhält dann Multischichten der Salze der entsprechenden Carbonsäuren.

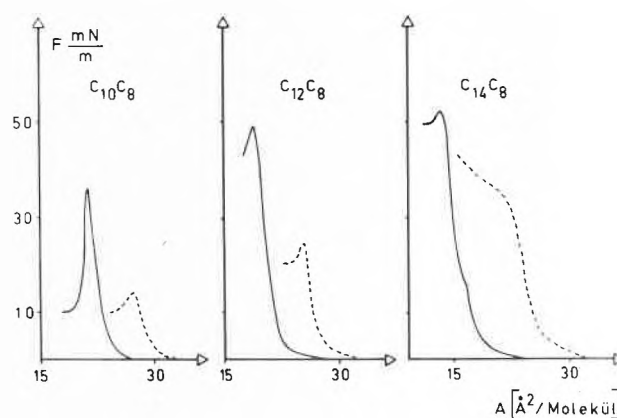


Abb. 11: Druck-Flächen-Diagramme einiger Alkadiincarbonsäuren aus Tabelle 2 als freie Säuren (...) bei  $T = 12,5^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,85$  und als Cd-Salze (—) bei  $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,1$  gespreitet [23, 24].

Da die Salzbildung durch den pH-Wert der Subphase geregelt wird, dieser aber nicht zu weit im alkalischen liegen darf, weil sonst die Grenzflächenaktivität der Amphiphilen sinkt, muss der pH-Wert der Subphase sehr exakt festgelegt werden. Die betreffenden Effekte sind in Abb. 12 anhand des Verhaltens der 12/8-Säure (vgl. Tabelle 2) dargestellt.

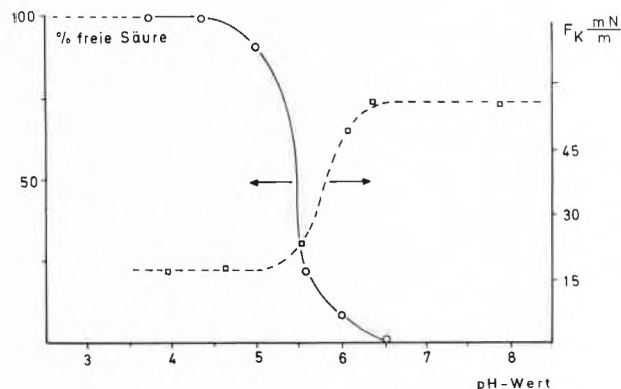


Abb. 12: Links: Anteil an freier Säure in der Multischicht abhängig vom pH-Wert der Subphase; rechts: Kollapsdruck der monomolekularen Schicht (beides für 12/8-Säure).

Man erkennt aus diesen Beispielen, dass es eine Reihe verschiedener Parameter und Randbedingungen zu kontrollieren gilt, um ein geeignetes System für die LB-Technik und die Polymerisation zu optimieren. Während z. B. alle zehn in Tabelle 2 aufgeführten Diacetylene im festen kristallinen Zustand im Sinne der Abb. 10 polymerisieren, eignen sich nur vier dieser Verbindungen für die LB-Technik. Sechs der genannten Verbindungen können auch an der Grenzfläche Gas/Wasser des Langmuir-Troges im fest-analogen Zustand polymerisiert werden, wobei eine monomolekulare Schicht des Polymeren entsteht [14]. Allerdings korreliert auch hier Reaktivität in der Grenzschicht nicht mit dem Verhalten in der LB-Multischicht.

Die Polymerisation geeigneter Monomere verläuft in der LB-Multischicht sehr schnell und zu hohen Umsätzen. Bei Belichten mit einer 150 W-Mitteldruck-Hg-Lampe erfolgt vollständiger Umsatz in 1–2 Minuten. Ein wesentlicher praktischer Vorteil der Diacetylenpolymerisation besteht im Vergleich zur Polymerisation von Vinyl- und Acrylverbindungen darin, dass die Reaktion durch Sauerstoff nicht inhibiert wird. Bei der Polymerisation von amphiphilen Olefinen in LB-Multischichten oder in Langmuir-Oberflächenschichten muss man stets mit Autoxidation der Monomeren und der Bildung von Ozoniden in Konkurrenz zur photoinitierten Polymerisation rechnen.

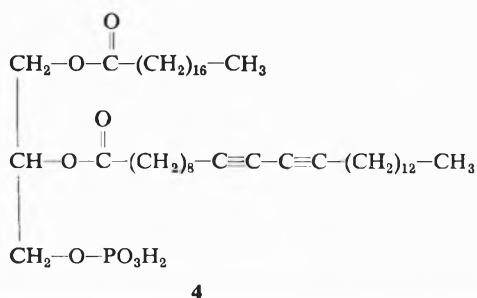
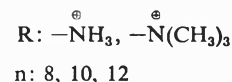
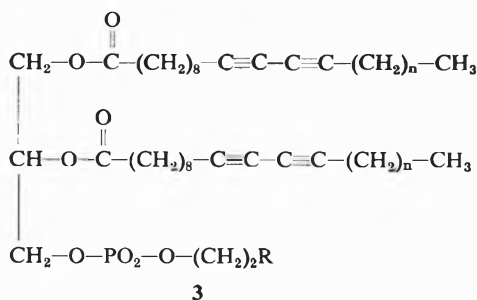
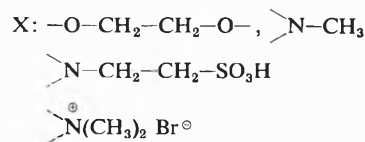
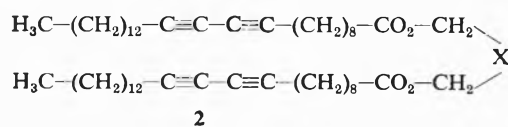
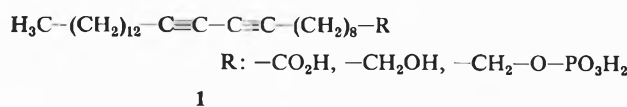
Obleich die licht-induzierte Polymerisation der reinen Diacetylene nur durch Einstrahlen in die Absorptionsbande der Dreifachbindungen bei  $250 < \lambda < 300$  ausgelöst werden kann, ist es gelungen, geeignete Sensibilisatoren zu finden, mit denen auch bei Wellenlängen bis zu  $\lambda \leq 600$  nm wirksam polymerisiert werden kann. Dies gelingt bei den LB-Schichten durch Einlagern von amphiphilen Cyaninfarbstoffen in Konzentrationen von weniger als 1 Mol %, so dass Schichten entstehen, wie sie in Abb. 8b beschrieben sind [25]. Die Quantenausbeute der Polymerisation sinkt zwar erheblich, wenn in die Absorptionsbande des Sensibilisators eingestrahlt wird, doch kann dies dadurch ausgeglichen werden, dass im Bereich des sichtbaren Teils des Spektrums Lichtquellen höherer Intensität zur Verfügung stehen. Neuere Untersuchungen [26] zeigen ferner, dass die Sensibilisierungswirkung eines Farbstoffmoleküls auf diejenige Schicht, in die es eingelagert ist und die jeweils benachbarten Schichten beschränkt ist. Infolgedessen lassen sich durch sukzessiven Aufbau von Multischichten unter sequentiellem Einbau verschiedener Farbstoffe Schichtfolgen konstruieren, in denen einzelne Schichten für verschiedene Wellenlängenbereiche sensibilisiert sind.

Die polymeren Multischichten sind thermisch und mechanisch stabil; sie können über Jahre hinweg ohne Veränderung des Schichtaufbaues bei Normalbedingungen gelagert werden. Aufgrund der Struktur der Hauptkette des Polymeren sind die Schichten tief rot gefärbt. Der Absorptionskoeffizient liegt am Bandenmaximum bei 500 nm je nach Struktur des Grundbausteins bei

$1.5\text{--}2.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , so dass bereits eine einzige Moleküllage mit bloßem Auge identifiziert werden kann.

### 3.4 Polymerisation von Diacetylenen in Vesikeln und Liposomen

Wie bereits erwähnt, neigen Amphiphile zur Bildung sphärischer Strukturen im wässrigen Milieu, sogenannten Vesikeln oder Liposomen, deren Bauprinzip von der Selbstorganisation der Amphiphilen zu molekularen Doppelschichten herrührt. Dies ist in Abb. 4 skizziert. Ringsdorf und Mitarb. [14, 27, 28] konnten in Übereinstimmung mit anderen Autoren [29] zeigen, dass geeignete Diacetylene Vesikel und Liposomen bilden und in diesen unter Erhalt der topologischen Struktur polymerisiert werden können. Man muss dies als ausserordentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Kolloidchemie betrachten, und zugleich auf die Signifikanz für biochemische und biophysikalische Fragestellungen hinweisen





Bildung eines linearen Polymeren, das z. B. noch löslich ist und erst im dritten Schritt (in Abb. 13 nicht gezeigt) wird die LB-Schicht durch Elektronenstrahlvernetzung über Reaktion an der terminalen Doppelbindung permanent fixiert. Es ist ungeklärt, ob die angenommene Cyclomerisierung inter- oder intralamellar verläuft.

Tabelle 3: Einige Anwendungen und Anwendungsbereiche für polymere LB-Multischichten [39]

1. Mikrolithographie; Photo- und Elektronenresists [36, 37, 39]
2. Bauteile integrierter optischer Schaltungen
  - a) planare Lichtleiter
  - b) Auflagen und Vergütung von Lichtleitern; Feinabstimmung des Reflektionsverhaltens
  - c) nicht-lineare optische Eigenschaften: Schalter, Frequenzvervielfacher
3. Nutzung der dielektrischen Eigenschaften zu
  - a) Filmkondensatoren
  - b) Tunnelströme u. a. Effekte dünnster (molekularer) Schichten
  - c) Elektrolumineszenz
  - d) Extrem saubere und glatte Oberflächen
4. Elektrochemie
  - a) Ionenselektive Elektroden
  - b) Barrieren oder Membranen in Photoredoxsystemen
  - c) Kontrolle von Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten

Obleich es bisher noch keine grösseren Anwendungen für die LB-Schichten im technischen Bereich gibt, wird doch sehr intensiv auf diesem Gebiet und zwar durchaus mit konkreten technischen Zielsetzungen gearbeitet. Von den in Tabelle 3 aufgeführten Anwendungsbereichen verdienen der mögliche Einsatz bei der Mikrolithographie und als Lichtleiter bzw. aktive Elemente in integrierten optischen Schaltungen grösste Aufmerksamkeit. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Arbeiten von *Barraud* und Mitarb. hingewiesen [36], denen es z. B. gelungen ist, aus dem Monomeren 7 LB-Schichten aufzubauen, die als Elektronenstrahlresist funktionieren und bei einer Dicke von nur 900 Å eine laterale Auflösung  $\leq 600$  Å erlauben. Derartige Resists haben Bedeutung für die weitere Miniaturisierung integrierter elektronischer Schaltungen.

Eine Beschreibung der Wirkungsweise von LB-Schichten als Wellenleiter, Polarisationsfilter, Frequenzvervielfacher und schnelle Schalter in optischen Systemen würde in diesem Rahmen zu weit führen; die Konstruktion solcher Systeme stellt jedoch den makromolekularen Chemiker vor ganz neue und sehr reizvolle Aufgaben, was an dieser Stelle unter Verweis auf zusammenfassende Darstellungen der Problematik [38, 39] nur angedeutet werden kann.

#### 4. Elektrochemisch aktive Polymere

Elektrochemisch initiierte Polyreaktionen werden seit langem untersucht. Sie unterscheiden sich von konventionellen Polymerisationsprozessen lediglich dadurch, dass die als Starter dienenden Spezies durch Elektroden-

reaktion in einer Elektrolysezelle erzeugt werden, die neben dem Trägerelektrolyten auch ein geeignetes Monomer enthält.

In jüngster Zeit haben Varianten dieser Polymerisationsart Interesse auf sich gezogen, bei denen sich das Polymere auf der Elektrode niederschlägt, jedoch aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften die Elektroden nicht inaktiviert sondern in ihrer Wirksamkeit modifiziert [40]. Die elektrochemisch ausgelöste Polymerisation dient in diesen Fällen zur Herstellung dünnster elektrochemisch wirksamer Beschichtungen auf den Elektroden, die deren Überspannungsverhalten und Selektivität bei Redoxreaktionen modifizieren und dadurch zu kontrollieren erlauben. Weiterhin können die Korrosion von Halbleiterelektroden und ihr photoelektrochemisches Verhalten beeinflusst sowie elektrochrome Schichten erzeugt werden.

Ein wesentliches Ziel dieser neueren Forschungsrichtung ist es, die für elektrochemische Reaktionen wichtige elektrische Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche durch Manipulation der chemischen Struktur der aufgebrauchten Polymeren direkt zu beeinflussen. So sollen z. B., wie in Abb. 14 angedeutet, die Reaktanden nicht direkt mit der metallischen Oberfläche der Elektrode in Berührung kommen, sondern der Elektronenaustausch soll über Redoxzentren erfolgen, die in einer Polymerschicht an der Oberfläche verankert sind. Um wirksam sein zu können, müssen die elektrodenfixierten Redoxzentren so beweglich sein, dass ein Kontakt sowohl mit angebotenenem Substrat als auch mit der Elektrodenoberfläche zum Zweck des Ladungsaustausches möglich ist.

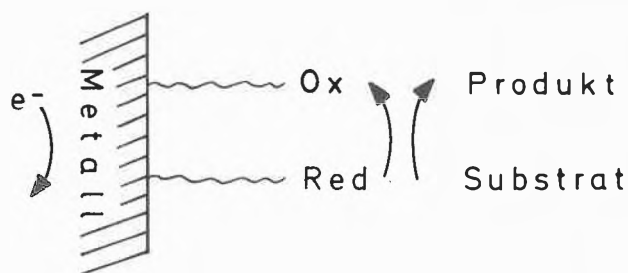


Abb. 14: Schema einer elektrochemischen Redoxreaktion, die durch aktive, an der Oberfläche der Elektrode fixierten Zentren mediiert wird.

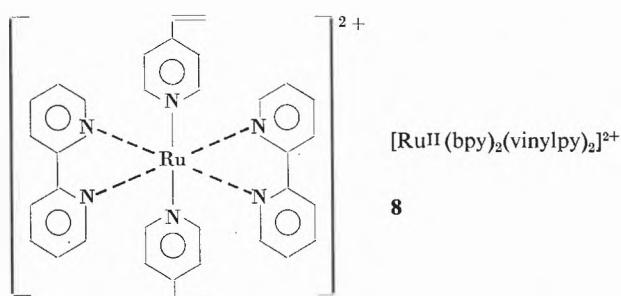
Ferner muss die Polymerschicht für die Ionen des Leitsalzes genügend zugänglich sein, also ionische Leitfähigkeit zeigen, damit die Elektroneutralität beim Elektronenaustausch erhalten bleiben kann. Diese Bedingung ist dann nicht wichtig, wenn das oberflächenfixierte Polymere elektronische Leitfähigkeit zeigt, also selbst als organisches Metall fungiert.

Ein Beispiel für den ersten Fall ist die elektrochemisch initiierte Polymerisation von Ruthenium- und Eisenhaltigen Komplexen des 2,2'-Bipyridins, über die kürzlich von *Murray* und Mitarb. [41, 42] berichtet wurde. Das Verhalten der polymeren Schichten wurde einer gründli-

chen elektrochemischen Analyse unterzogen und theoretische Betrachtungen über den Elektronentransport in solchen Systemen angestellt.

Als Monomer fungiert ein Metallkomplex, der mindestens einen Liganden mit angehefteter Vinylgruppe trägt und der so stabil ist, dass er die Polymerisation unzersetzt übersteht, die Koordinationssphäre des Zentralatoms also erhalten bleibt.

Beispielhaft sei der aus je zwei Molekülen 4-Vinylpyridin (vinyl-py) und 2,2'-Bipyridin (bpy) erhältliche Monomerkomplex **8** genannt; es wird angenommen, dass die Polymerisation, die an der Kathode stattfindet, nach einem anionischen Mechanismus ähnlich dem von unkomplexiertem 4-Vinylpyridin verläuft



In ähnlicher Weise wurden Komplexe der Struktur  $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Vinylbpy})_3]^{2+\text{II}}(\text{Vinylbpy})_3]^{2+\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Vinylpy})\text{Cl}]^+$  usw. polymerisiert. Als Zentralmetallion können u. a. Ru, Fe, Os, Ir usw. fungieren.

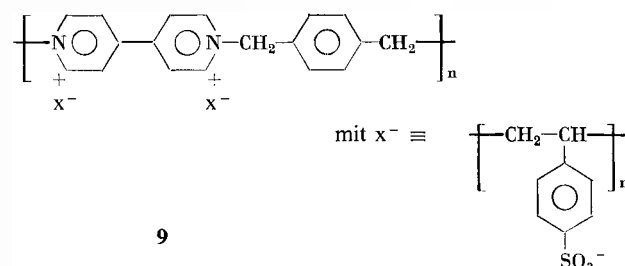
Die Polymeren scheiden sich als unlösliche Filme mit Schichtdicken bis zu  $1 \mu$  auf der Oberfläche der Kathode einer Elektrolysezelle ab, die mit Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat als Trägerelektrolyt beschickt ist. Gemische der Monomeren können copolymerisiert werden; andererseits lassen sich durch sequenzielle Elektrolyse auch Schichtfolgen einzelner Homopolymerer erzeugen. Diese Schichtfolgen prägen – in der richtigen Abfolge bezogen auf die jeweiligen Redoxpotentiale aufgebracht – der Elektrode gleichrichtende Eigenschaften auf.

Der von *Murray* und Mitarb. gewählte Weg der Synthese und elektrochemischen Polymerisation von Metallkomplexen ist dem sequentiellen Aufbau von polymeren Metallkomplexen mit Redoxaktivität vorzuziehen; denn alle Versuche, ein vorgeformtes Polymer mit Seitengruppen, die als Liganden wirken können, zu metallieren, haben bisher lediglich zu unvollständiger Umsetzung geführt [40, 43, 44].

Die polymeren Ru-, Os- und Ir-Komplexe sind von besonderem Interesse, da sie u. a. die Photolyse von Wasser katalysieren können oder als Elektrodenbelag photoassistierte Elektrolysen ermöglichen [45, 46]. Diese Aspekte werden im Zusammenhang mit der Nutzung und Speicherung von Sonnenenergie diskutiert.

Die Polymeren mit Redoxaktivität können jedoch auch in dünner Schicht aus Lösung auf Elektroden aufgezogen

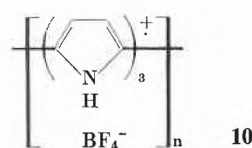
und dort koagulierte werden. In diesem Sinne ist viel mit Polyviologensalzen experimentiert worden. Als Beispiel ist das aus 4,4'-Bipyridin und Xylylendibromid leicht zugängliche Polyxylylviologendibromid **9** aufgeführt [47], das von *Itaya* und Mitarb. [48] in Form dünner Schichten mit Polystyrolsulfonsäure auf Elektroden koagulierte und elektrochemisch untersucht wurde.



Das Polymere prägt, ähnlich wie die zuvor genannten Metallkomplexe, der Elektrode gleichrichtendes Verhalten auf und begrenzt deren Redoxaktivität auf ein Fenster, das durch das Redoxpotential des Polymeren festgelegt ist. Von praktischer Bedeutung ist auch, dass das Polymere in reduziertem Zustand aufgrund der dann als Kationradikal vorliegenden Redoxzentren tief violett gefärbt ist, während es im oxidierten Zustand farblos ist. Daher können transparente (z. B.  $\text{SnO}_2$ ) Elektroden, die mit dem Polymer **9** bedeckt sind, als Displays eingesetzt werden, die über das Zellpotential der Elektrolysezellen angesteuert werden [48].

Wie bereits erwähnt, gelingt es auch, Polymere elektrochemisch zu erzeugen, die selbst metallähnliche Eigenschaften aufweisen. Hierfür kann die Polymerisation von Pyrrol als Beispiel angeführt werden [49–51].

Elektrolysiert man eine Lösung von Pyrrol in Acetonitril mit Tetraethylammoniumtetrafluorborat als Trägerelektrolyt, so scheidet sich auf der Anode ein unlöslicher, jedoch elektrisch leitfähiger Film eines Polypyrrol- $\text{BF}_4^-$ -Komplexes ab. Der Polymerfilm ist in diesem leitfähigen Zustand tiefblau bis schwarz glänzend. Bei der Reduktion wird er farblos und isolierend, kann aber durch erneute anodische Oxidation wieder in den leitfähigen, tiefgefärbten Zustand überführt werden. Dadurch, dass man eine mit Polypyrrol bedeckte Elektrode abwechselnd als Anode oder Kathode schaltet, lässt sich der beschriebene Vorgang beliebig wiederholen. Das Polymere mit der idealisierten, mutmasslichen Struktur **10** enthält im leitfähigen Zustand  $\text{BF}_4^-$ -Ionen in einem molaren Verhältnis von ca. 1:3 bezogen auf Pyrrolgrundbausteine.



Spezifische elektrische Leitfähigkeiten (nicht-ionische Leitfähigkeit!) von  $1 < \sigma < 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  werden repro-

duzierbar erhalten. Die auf der Elektrode in Dicken von 0,1–1  $\mu$  abgeschiedenen, völlig unlöslichen Schichten von Polypyrrol lassen sich nicht nur aufgrund des bei Oxidation und Reduktion eintretenden Farbwechsels als Signalgeber (Display) einsetzen. Wie R. Noufi und Mitarb. [52] kürzlich berichtet haben, gelingt es, Polypyrrol auf n-dotiertem Silicium oder Galliumarsenid abzuscheiden und dieses dadurch gegen photoelektrochemische Korrosion zu schützen. Die so geschützten Elektroden konnten erfolgreich in einer elektrochemischen Zelle zur photoassistierten Elektrolyse eingesetzt werden. Diese beruht darauf, dass das Redoxpotential von Eisen(II)-Komplexen an Halbleiterelektroden durch Belichten des Kontaktes drastisch geändert werden kann.

Während die benötigten und geeigneten Halbleiter in direktem Kontakt mit den eisenhaltigen Elektrolyten rasch korrodieren, ist dies bei den mit Polypyrrol geschützten Elektroden nicht der Fall, wie aus Abb. 15 hervorgeht.

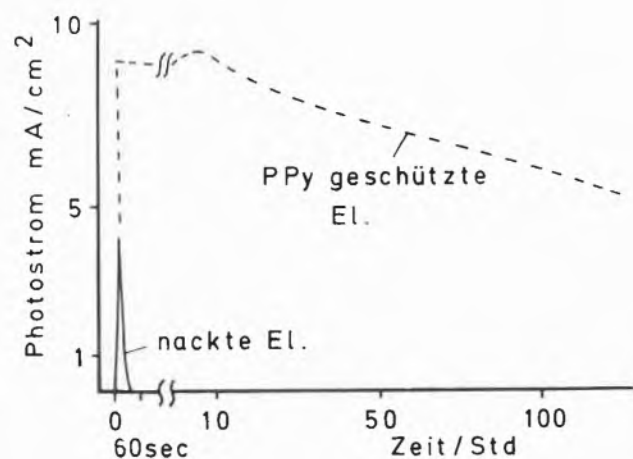


Abb. 15: Verhinderung von Korrosion der Siliciumelektrode bei der photoassistierten Elektrolyse durch einen elektrochemisch aufpolymerisierten und metallisch-leitfähigen Film von Polypyrrol nach R. Noufi und Mitarb. [52].

Der Transport von Ladung durch Polymere in elektrochemischen Anordnungen ist daher von grossem Interesse für eine Reihe von neuartigen Anwendungen. In erster Näherung wird man annehmen müssen, dass bei den Polymeren, die keine ausgesprochene elektronische Leitfähigkeit besitzen, Hüpfprozesse unter Einbezug von Segmentbewegungen zwischen benachbarten, lokalisierten Redoxzentren mit variabler Wertigkeit den beobachteten Ladungstransport erklären. Es ist z. Z. jedoch unklar, wodurch die Geschwindigkeit des Ladungstransports bedingt wird und inwieweit z. B. die Beweglichkeit der niedermolekularen Gegenionen, Stössvorgänge zwischen den Redoxzentren, Quellungsgrad und Konformation des Polymeren eine Rolle spielen. Im Lichte der Möglichkeiten, die sich jedoch aus dem elektrochemischen Verhalten dieser Elektroden/Polymer-Systeme ergeben, wie z. B. Anwendungen im Gebiet der Elektrokatalyse, Elektrochromie, Photoelektrochemie usw.

scheint es dringlich, dass sich die Polymerforschung dieses Gebietes annimmt, das bisher im wesentlichen von Elektrochemikern bearbeitet wird.

#### Literatur

- 1 H. Staudinger: Arbeitserinnerungen, Hüthig Verl. Heidelberg 1961.
- 2 H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg: Z. Physik. Chem. 126, 425 (1927).
- 3 H. Yasuda «Glow Discharge Polymerization». J. Polymer Sci. Macromol. Rev. 16, 199–293 (1981).
- 4 M. Shen und A. T. Bell: Hrsgb. «Plasma Polymerization». Adv. Chem. Ser. 108 (1979).
- 5 K. M. Wickleder, H. V. Poll und H. J. Tiller in C. Hamann, Hrsgb. «Organische Festkörper und organische dünne Schichten».
- 6 J. R. Hollahan und A. T. Bell, Hrsgb. «Techniques and Applications of Plasma Chemistry». J. Wiley, New York, N. Y. 1974.
- 7 J. M. Tibbit, M. Shen und A. T. Bell: J. Macromolecular Sci. Chem. A 11, 139 (1977).
- 8 A. Dilks, S. Kaplan und A. Van Laeken: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 19, 2987 (1981).
- 9 Allerdings ergeben sich Unterschiede in der chemischen Struktur; vgl. hierzu D. T. Clark und M. Z. Ab Rahman: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19, 2129 (1981).
- 10 T. Masuoka und H. Yasuda: J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 19, 2937 (1981).
- 11 K. W. Bieg und K. B. Wischmann: Solar Energy Mat. 3, 301 (1980).
- 12 zitiert nach New Scientist, Dez. 14, 837 (1978).
- 13 C. Bubeck und E. Kay: Priv. Mitteilung.
- 14 L. Gros, H. Ringsdorf und H. Schupp: Angew. Chem. 93, 332 (1981).
- 15 Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und des Wissens sowie der Anwendungen im Bereich der LB-Multischichten findet sich in: W. A. Barlow, Ed., «Special Issue on Langmuir-Blodgett-Films» Thin Solid Films 68 (1), 1–288 (1980).
- 16 a) H. Kuhn und D. Möbius: Angew. Chem. 83, 672 (1971).  
b) H. Kuhn, D. Möbius und H. Bücher: in A. Weissberger, B. W. Rossiter, Hrsgb. Techniques of Chemistry, Vol. 1, Part III b, Wiley, New York, 1972.
- 17 V. Enkelmann und J. B. Lando: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 1843 (1977).
- 18 M. Putermann, T. Fort, Jr. und J. B. Lando: J. Colloid Interface Sci. 47, 705 (1974).
- 19 G. Lieser, B. Tieke und G. Wegner: Thin Solid Films 68, 77 (1980).
- 20 a) G. Wegner: Makromol. Chem. 154, 35 (1972).  
b) G. Wegner in «Molecular Metals», W. E. Hatfield, Hrsgb. Plenum Press, New York 1979, p. 209.
- 21 B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day und J. B. Lando: Colloid Polymer Sci. 225, 521 (1977).
- 22 B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele und H. Ringsdorf: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 764 (1976).
- 23 B. Tieke, G. Lieser und G. Wegner: J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 17, 1631 (1979).
- 24 B. Tieke: Dissertationsschrift, Freiburg 1978.
- 25 J. P. Fouassier, B. Tieke und G. Wegner: Isr. J. Chem. 18 (1979).
- 26 C. Bubeck, B. Tieke und G. Wegner: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1982) im Druck.
- 27 H. Hub, B. Hupfer, H. Koch und H. Ringsdorf: Angew. Chem. 92, 962 (1980).
- 28 A. Akimoto, K. Dorn, L. Gros, H. Ringsdorf und H. Schupp: Angew. Chem. 93, 108 (1981).

- 29 *S. Johnston, S. Sanghera, M. Pons und D. Chapman*: Biochim. Biophys. Acta 602, 57 (1980).
- 30 *H. Bader, H. Ringsdorf und J. Skura*: Angew. Chem. 93, 109 (1981).
- 31 *A. Cemel, T. Fort, Jr. und J. B. Lando*: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 10, 2061 (1972).
- 32 *R. Ackermann, D. Naegele und H. Ringsdorf*: Makromol. Chem. 175, 699 (1974).
- 33 *D. Naegele, J. B. Lando und H. Ringsdorf*: Macromolecules 10, 1339 (1977).
- 34 *H. Ringsdorf und H. Schupp*: ACS Org. Plast. Coat. Div. Preprints 42, 379 (1980).
- 35 *A. Barraud, C. Rosilio und A. Ruaudel-Teixier*: J. Colloid Interface Sci. 62, 509 (1977).
- 36 *A. Barraud, C. Rosilio und H. Ruaudel-Teixier*: Thin Solid Films, 68, 7, 91 (1981).
- 37 *A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier und C. Rosilio*: ACS Div. Polymer Sci. Preprints 19 (2), 179 (1978).
- 38 *C. W. Pitt und L. M. Walpitta*: Thin Solid Films 68, 101 (1980).
- 39 *P. S. Vincett und G. G. Roberts*: Thin Solid Films 68, 135 (1980).
- 40 Eine zusammenfassende Übersicht zum Gebiet der durch dünne organische Schichten modifizierten Elektroden gibt *R. W. Murray*: Acc. Chem. Res. 13, 135 (1980).
- 41 *H. D. Abruña, P. Denisevich, M. Umaña, T. J. Meyer und R. W. Murray*: J. Amer. Chem. Soc. 103, 1 (1981).
- 42 *P. Denisevich, K. W. Willman und R. W. Murray*: Amer. Chem. Soc. 103, 4727 (1981).
- 43 *K. Itaya und A. Bard*: J. Anal. Chem. 50, 1487 (1978).
- 44 *E. Tsuchida und E. Nishide*: Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977).
- 45 *Th. J. Meyer*: Acc. Chem. Res. 11, 94 (1978).
- 46 *A. Heller*: Acc. Chem. Res. 14, 154 (1981).
- 47 *A. Factor und G. E. Heisohn*: J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed. 9, 289 (1971).
- 48 *H. Akahoshi, S. Toshima und K. Itaya*: J. Phys. Chem. 85, 818 (1981).
- 49 *A. F. Diaz, K. K. Kanazawa und G. P. Gardini*: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 635.
- 50 *K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini und J. F. Kwak*: Synth. Metals 1 329 (1979/80).
- 51 *A. F. Diaz und J. I. Castillo*: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 397.
- 52 *R. Noufi, A. J. Frank und A. J. Nozik*: J. Amer. Chem. Soc. 103, 1849 (1981).