

Gele

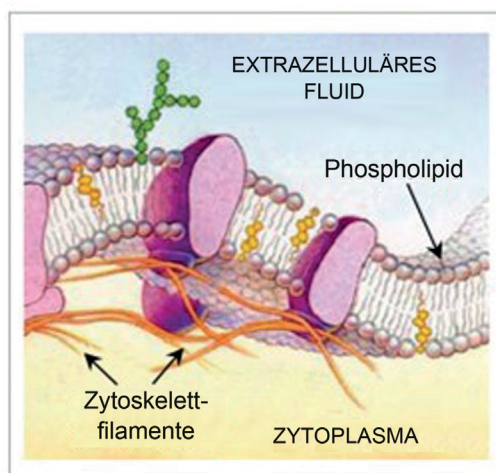
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201506603
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201506603

Gelierte komplexe Fluide – die Verbindung einzigartiger Strukturen mit mechanischer Stabilität

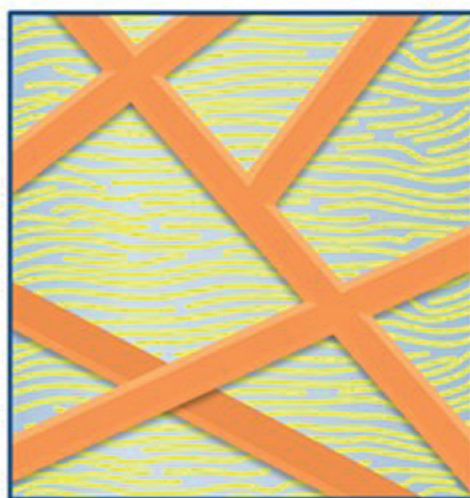
Cosima Stubenrauch und Frank Gießelmann*

Stichwörter:

Gele · Komplexe Fluide ·
Selbstorganisation ·
Weiche anisotrope Materialien



**Wie die Natur
kopieren?**



Gelierte komplexe Fluide sind weiche Materialien, in denen die Mikrostruktur des komplexen Fluids mit der mechanischen Stabilität eines Gels verbunden wird. Um ein geliertes komplexes Fluid zu erhalten, fügt man entweder einen Gelator zu einem komplexen Fluid hinzu, oder man ersetzt das in einem Gel enthaltene Lösungsmittel durch ein komplexes Fluid. Das bekannteste Beispiel eines „natürlichen“ gelierten komplexen Fluids ist die Zelle. Es gibt verschiedene Strategien, mit denen man ein geliertes komplexes Fluid herstellen kann; eine dieser Strategien ist die orthogonale Selbstorganisation, also die unabhängige, aber gleichzeitige Bildung von zwei koexistierenden, selbstorganisierten Strukturen innerhalb eines Systems. Der vorliegende Aufsatz zielt darauf ab, die Struktur sowie potenzielle Anwendungen verschiedener gelierten komplexer Fluide zu beschreiben und abzuklären, ob das entsprechende System durch orthogonale Selbstorganisation entsteht.

1. Einleitung

Typische Beispiele komplexer Fluide sind mizellare Lösungen, lyotrope Flüssigkristalle, thermotrope Flüssigkristalle, Mikroemulsionen und Emulsionen. Ein Gel besteht aus einem Gelator und einem Lösungsmittel und kann als ein verdünntes, vernetztes System mit einer Fließgrenze definiert werden.^[1] Das Alleinstellungsmerkmal gelierten komplexer Fluide ist die Tatsache, dass die beiden koexistierenden Strukturen zwei unterschiedliche Funktionen übernehmen können. Bei transdermaler Verabreichung von Wirkstoffen zum Beispiel würde ein Gel eine leichte Auftragung garantieren, während ein lyotroper Flüssigkristall (lyotroper FK) für die effektive Solubilisierung wasserunlöslicher Medikamente benötigt wird.^[2,3] Ein zweites Beispiel ist ein Membran-basiertes flüssigkristallines Gel, das Membran-eingebettete, biologisch aktive Proteine enthalten könnte, wodurch Proteine mithilfe eines stabilen Gels verabreicht werden können.^[4] Ein drittes Beispiel stammt aus dem Bereich der Materialwissenschaften. Lyotrope FKs werden als Template für die Synthese hochgeordneter, nanostrukturierter Materialien verwendet.^[5] Das Gelieren dieser FKs würde deren mechanische Stabilität erhöhen, was sich als hilfreich bei der Synthese erweisen könnte. Darüber hinaus sollte es möglich sein, makroskopisch ausgerichtete lyotrope FKs, also Monodomänen, „einzufrieren“, indem man sie geliert. Diese gelierten Monodomänen können als Template für makroskopisch ausgerichtete nanoporöse Monolithen verwendet werden.^[6] Schließlich könnten gelierte lyotrope FKs als anisotrope Elektrolytgele verwendet werden, wodurch effiziente Ionenkanäle für potenzielle Anwendungen ermöglicht würden, z. B. in verbesserten Lithiumionenbatterien.^[7] Gelierte komplexe Fluide sind folglich vielversprechende Hilfsmittel für die Konstruktion neuer funktionaler und „intelligenter“ Materialien.

Einige gelierte komplexe Fluide sind orthogonal selbstorganisierte Systeme. Orthogonale Selbstorganisation ist die unabhängige, aber gleichzeitige Bildung zweier koexistierender selbstorganisierter Strukturen innerhalb eines Sys-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3325
2. Komplexe Fluide und Gele	3326
3. Gelierte Komplexe Fluide	3327
4. Zusammenfassung und Ausblick	3330

tems. Laibinis et al. führten den Begriff „orthogonal selbstorganisiert“ 1989 ein, und zwar für Monoschichten von Alkanthiolen und Alkancarbonsäuren. Sie brachten Oberflächen, die unterschiedlich modifizierte Regionen aufwiesen, mit einer Lösung in Kontakt, die beide Adsorbate enthielt.

Dabei fanden sie heraus, dass je nach Modifikation der Oberfläche entweder Alkanthiole oder Alkancarbonsäuren adsorbieren (Abbildung 1, oben links).^[8] Dieses Verhalten wird mit der Tatsache erklärt, dass die nichtkovalenten Wechselwirkungen, die zu den beiden unterschiedlich selbstorganisierten Systemen führen, selektiv und voneinander unabhängig sind. Orthogonale Selbstorganisation ist jedoch keineswegs nur bei der Oberflächenchemie anzutreffen. So beschrieben Hofmeier und Schubert zum Beispiel, dass Polymere, die verschiedene nichtkovalente Bindungsstellen aufweisen, in einstufigen Reaktionen infolge orthogonaler Selbstorganisation multifunktionalisiert werden können (Abbildung 1, unten links).^[9] Sowohl in der Natur als auch in der Wissenschaft finden sich zahlreiche aus verschiedenen Strukturen bestehende Systeme, die sich infolge selektiver, nicht interferierender, nichtkovalenter Wechselwirkungen selbst organisieren.^[10–15] Das wohl bekannteste Beispiel eines natürlichen orthogonal selbstorganisierten Systems ist die Zelle. Die Zellmembran ist eine Phospholipiddoppelschicht (Selbstorganisation von Tensiden), die mit einer Vielzahl anderer selbstorganisierter Architekturen koexistiert, z. B. mit Proteinkomplexen, die das Zytoskelett der Zelle bilden (Abbildung 1, rechts).^[16] Das Zytoskelett ist ein hoch komplexes Gel, und die Kombination mit der flüssigen Zellmembran führt zu einem Membran-basierten flüssigkristallinen Biogel. Die Besonderheit der Zellstruktur liegt nicht nur darin, dass jede der selbstorganisierten Strukturen eine andere Rolle übernimmt, sondern auch darin, dass beide selbstorganisierten Strukturen benötigt werden, damit die Zelle richtig funktioniert. Die beiden Strukturen ergänzen sich also gewissermaßen, ohne sich jedoch gegenseitig zu beeinflussen. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie vielversprechend die Untersuchung orthogonal selbstorganisierter Systeme ist.

[*] C. Stubenrauch, F. Gießelmann
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

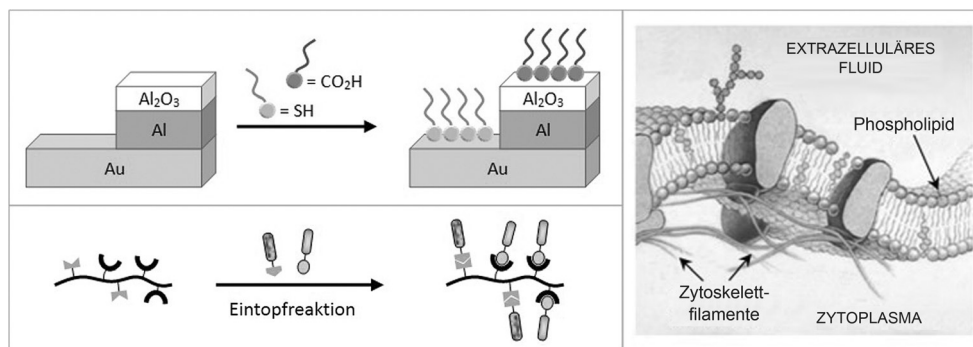


Abbildung 1. Links oben: orthogonal selbstorganisierte Monoschichten.^[8] Links unten: Multifunktionalisierung eines Polymers mithilfe orthogonaler Selbstorganisation.^[9] Rechts: Orthogonal selbstorganisierte Strukturen in einer Zelle^[17] (Wiedergabe aus Lit. [18] mit Genehmigung des Springer Verlags).

2. Komplexe Fluide und Gele

2.1. Komplexe Fluide

Komplexe Fluide können definiert werden als Fluide mit mesoskopischen Mikrostrukturen, die die charakteristischen Eigenschaften des Systems bestimmen.^[19] Typische Beispiele solcher komplexen Fluide sind mizellare Lösungen, thermotrope sowie lyotrope Flüssigkristalle und Mikroemulsionen. Binäre Wasser-Tensid-Mischungen und ternäre Mischungen aus Wasser, Tensid und Kotensid können innerhalb bestimmter Temperatur- und Konzentrationsbereiche Mizellen und lyotrope Flüssigkristalle bilden.^[20] Amphiphile Moleküle können zu kugelförmigen, zylinderförmigen oder scheibenförmigen Mizellen aggregieren, die wiederum die Bausteine derjenigen lyotropen Flüssigkristallphasen darstellen, die sich bei hohem Volumenanteil der Mizellen bilden. Flüssigkristalle sind definiert als komplexe Fluide mit mindestens langreichweitiger Orientierungsordnung von entweder anisometrischen (z. B. stäbchen- oder scheibenförmigen) Molekülen (thermotrope FKs) oder anisometrischen Mizellen (lyotrope FKs), deren Gegenwart die makroskopische Anisotropie aller flüssigkristallinen Phasen hervorruft.^[21,22] Die langreichweitige Orientierungsordnung ist die einzige Art von Ordnung, die bei nematischen Phasen existiert. Nematische Phasen bestehen aus stäbchenförmigen (N) oder scheibenförmigen (N_d) Molekülen im Falle thermotroper FKs sowie aus zylinderförmigen (N_c) oder scheibenförmigen (N_d)

Mizellen im Falle lyotroper FK. Neben der langreichweitigen Orientierungsordnung weisen die flüssigkristallinen smektischen (SmA, SmC) und die kolumnaren (Col) Phasen thermotroper FKs sowie die lamellaren (L_α) und hexagonalen (H_1) Phasen (Abbildung 2, links und Mitte) lyotroper FKs langreichweitige Positionsordnungen in einer bzw. zwei Dimensionen auf. Da das Konzept der Orientierungsordnung im Falle kugelförmiger Mizellen bedeutungslos ist, sollten die optisch isotropen kubischen Phasen eher als plastische Kristalle denn als Flüssigkristalle bezeichnet werden. Da jegliche langreichweitige Ordnung in FKs nicht perfekt ist, wird ihr Ausmaß mit

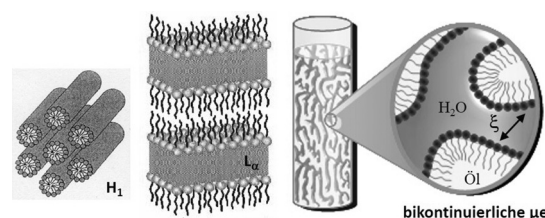


Abbildung 2. Schematische Zeichnung einer lyotropen hexagonalen Phase (links), einer lyotropen lamellaren Phase (Mitte) und einer bikontinuierlichen Mikroemulsion ($\mu\epsilon$; rechts); ξ = Domänenengröße = 5–50 nm.

bestimmten Ordnungsparametern gemessen. Die wichtigsten dieser Parameter sind der (nematische) Orientierungsordnungsparameter S und der (smektische) Translationsordnungsparameter Σ .

Ternäre Mischungen aus Wasser, Öl und Tensid können thermodynamisch stabile Mikroemulsionen oder lyotrope Flüssigkristalle bilden. Mikroemulsionen können verschiedene Nanostrukturen bilden; zwei Beispiele solcher Nanostrukturen sind kugelförmige Öltröpfchen in Wasser oder kugelförmige Wassertröpfchen in Öl. Eine weitere wichtige



Cosima Stubenrauch studierte Chemie und promovierte 1997 an der TU Berlin in Physikalischer Chemie. Nach einem Jahr als Postdoktorandin an der Université Paris Sud bei Prof. D. Langevin arbeitete sie von 1999 bis 2004 an der Universität Köln, wo sie 2004 im Umfeld von Prof. R. Strey habilitierte. Von 2005 bis 2009 arbeitete sie am University College Dublin (Irland). Seit 2009 ist sie Lehrstuhlinhaberin (physikalische Chemie) an der Universität Stuttgart. Seit 2010 ist sie „docent“ am KTH Royal Institute of Technology, Stockholm (Schweden) und seit 2014 Dekanin der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart.



Frank Gießelmann studierte Chemie und promovierte 1992 an der Technischen Universität Clausthal in Physikalischer Chemie. Als Postdoktorand arbeitete er mit P. Zugemai (Clausthal), W. Kuczynski (Polen) und S. T. Lagerwall (Schweden) zusammen. Seit 2002 ist er Professor für physikalische Chemie an der Universität Stuttgart, wo er von 2006 bis 2009 Studiendekan der Fakultät Chemie und von 2009 bis 2012 Prorektor für Lehre der Universität Stuttgart war. Gegenwärtig ist er Präsident der Deutschen Flüssigkristall-Gesellschaft und Vorstandsmitglied der Max Planck Research School for Condensed Matter Science.

Struktur ist die bikontinuierliche, schwammförmige Phase, in der sowohl Wasser als auch Öl kontinuierliche, durch eine Tensidmonoschicht getrennte Phasen bilden (Abbildung 2, rechts). Der zentrale Punkt ist, dass die Krümmung einer Tensidmonoschicht kontinuierlich verändert werden kann, was zu einer großen Vielfalt an Strukturen führt.^[23] Dasselbe ternäre System, das Mikroemulsionen bildet, kann bei hohen Tensidkonzentrationen möglicherweise auch lyotrope Flüssigkristalle ergeben.^[24] Die Struktur dieser FK-Phasen stimmt mit den Strukturen derjenigen Phasen überein, die in binären Systemen gebildet werden: Die hydrophoben Domänen der lyotropen Flüssigkristalle sind lediglich mit Öl geschwollen.

2.2. Gele

Ein Gel besteht aus einem Gelator und einem Lösungsmittel und kann als ein verdünntes, vernetztes System mit einer Fließgrenze definiert werden.^[1] Sein festkörperartiges Aussehen ist die Folge immobilisierter Lösungsmittelmoleküle in einem dreidimensionalen, makroskopischen Netzwerk, das durch physikalische oder chemische Bindungen entsteht. Auf molekularer Ebene sind die Lösungsmittelmoleküle innerhalb des Netzwerks jedoch mobil. Traditionelle Gelklassifikationen beziehen sich auf die Art des Lösungsmittels, den Gelatortyp oder die Art der Vernetzungen innerhalb des Netzwerks. So wird z. B. unterschieden zwischen Organogelen, in denen ein organisches Lösungsmittel durch einen „Organogelator“ geliert wird, und Hydrogelen, in denen ein hydrophiles Lösungsmittel durch einen „Hydrogelator“ geliert wird. Eine weitere übliche Unterscheidung ist die zwischen chemischen Gelen und physikalischen Gelen. In einem chemischen Gel setzt sich das Gelatornetzwerk aus vernetzten Polymeren zusammen. Die Vernetzungen machen die Gele widerstandsfähig gegenüber physischen Deformationen. Anders als bei chemischen Gelen werden die Netzwerkstrukturen physikalischer Gele aus kleineren Einheiten gebildet, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Viele Gele, die durch Polymere, Proteine und Tenside gebildet werden, gehören zu dieser Kategorie von Gelen. Eine spezifische Art physikalischer Gele wird durch bestimmte niedermolekulare Gelatoren gebildet, die sich zu Gelatorfibrillen organisieren. Diese Fibrillen bilden ihrerseits wiederum verwobene Netzwerke – so genannte selbstorganisierte Fibrillennetzwerke – die die Flüssigkeit (Sol) in ein Gel umwandeln. Fibrillenbildung kann bei Konzentrationen unter 1 Gew.-% erfolgen. Außerdem ist sie reversibel und kann durch Temperatureinwirkung aufgelöst werden, d. h., dass das System bei hohen Temperaturen ein flüssiges Sol ist, das geliert, sobald die Temperatur unter die Sol-Gel-Grenze fällt. Wir haben uns aus zwei Gründen für die Untersuchung niedermolekularer Gelatoren entschieden. Der erste Grund liegt in der Reversibilität der Netzwerkbildung; der zweite Grund ist die Tatsache, dass nur wenige Polymere *in vivo* biologisch abbaubar sind. Die Verwendung von Gelen bei der Verabreichung dieser Polymere in den menschlichen Körper ist infolge von Bedenken hinsichtlich der Zytotoxizität generell sehr begrenzt. Die Entdeckung biologisch abbaubarer niedermolekularer Gelatoren wie

Fettsäurederivate, Steroidderivate und Aminosäure-basierte Gelatoren hat ganz neue Möglichkeiten für die Wirkstoffverabreichung und die Gewebetechnologie eröffnet.^[2,25] Ein sehr bekanntes Beispiel eines biologisch abbaubaren niedermolekularen Gelators ist 12-Hydroxyoctadecansäure, 12-HOS (Abbildung 3), die bereits von verschiedenen Gruppen umfassend untersucht worden ist (siehe [26], zit. Lit.). Dieser Gelator selbstaggregiert in unpolaren Lösungsmitteln, sodass sich über die Carbonsäuregruppen Dimere bilden, die anschließend durch Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen in Richtung der Fibrillenachse zusammengehalten werden.

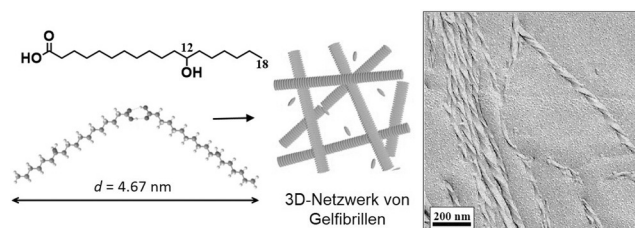


Abbildung 3. Schematische Zeichnung des Gelators 12-HOS, seine Selbstorganisation zu Fibrillennetzwerken und ein Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bild der Fibrillen (modifiziert aus Lit. [26]).

3. Gelierte Komplexe Fluide

In gelierten komplexen Fluiden werden zwei Strukturen miteinander verbunden, nämlich ein komplexes Fluid und ein Gelnetzwerk. Verschiedene Beispiele gelierten komplexer Fluide werden in der einschlägigen Literatur beschrieben. Im Folgenden werden wir ihre Strukturen und potenziellen Anwendungen beschreiben. Jedes Beispiel wird dabei vor dem Hintergrund der Frage diskutiert, ob die jeweilige Struktur mittels orthogonaler Selbstorganisation gebildet wird.

3.1. Mikroemulsions-basierte Organogele

Mikroemulsions-basierte Organogele sind gelierte Wasser-in-Öl-Tröpfchenmikroemulsionen, die durchsichtig und thermoreversibel sind.^[27] Die kontinuierliche Ölphase wird von einem Netzwerk von Gelatine/Wasser-Stäbchen durchdrungen, die von einer Tensidmonoschicht bedeckt sind (Abbildung 4, links). Da a) sich das Gelnetzwerk durch Selbstorganisation von Gelatinemolekülen (physikalisches Gel) bildet, b) sich die Mikroemulsion durch Selbstorganisation von Tensiden bildet und c) die Größe der Wassertröpfchen durch die Gelbildung nicht beeinflusst wird, kann man mikroemulsionsbasierte Organogele orthogonal selbstorganisierte Systeme nennen, auch wenn dieser Begriff in diesem Zusammenhang noch nie verwendet worden ist. Diese Systeme werden in Bezug auf transdermale Wirkstoffverabreichung diskutiert: Mikroemulsionen sind effektive Wirkstoffträgersysteme, wohingegen Gele für einfache Handhabung, gezielte Verabreichung und verlängerte Verweilzeiten von Wirkstoffen bekannt sind.^[28]

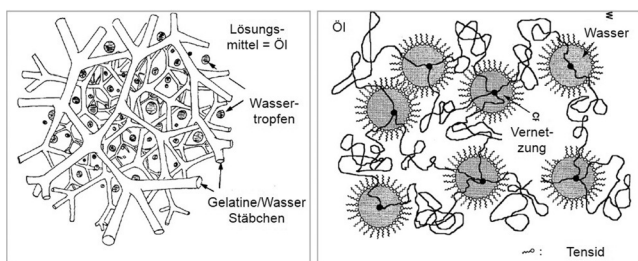


Abbildung 4. Links: Schematische Zeichnung eines mikroemulsionsbasierten Organogels (modifiziert aus Lit. [27] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry). Rechts: in Wasser-in-Öl-Mikroemulsions-tröpfchen vernetztes Mikroemulsionselastomer (modifiziert aus Lit. [29] mit Genehmigung des Springer Verlags).

3.2. Mikroemulsionselastomere

Mikroemulsionselastomere sind ebenfalls gelierte Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsströpfchen.^[29] Im Unterschied zu den reversibel gebildeten Mikroemulsions-basierten Organogelen sind Mikroemulsionselastomere jedoch chemische Gele mit kovalent verknüpften Knotenpunkten im Polymernetzwerk (Abbildung 4, rechts). Für die Gelierung werden Triblock-Copolymere verwendet, die einen hydrophoben Mittelblock und hydrophile, polymerisierbare Endblöcke aufweisen: Die beiden Endblöcke lösen sich in den Tröpfchen und werden anschließend innerhalb der Mikroemulsionsströpfchen photopolymerisiert, d. h., sie werden chemisch vernetzt.^[30] Folglich bildet sich das Gelnetzwerk nicht durch Selbstorganisation, und wir können daher auch nicht von einem orthogonal selbstorganisierten System sprechen.

3.3. Lamellare Hydrogele

Lamellare Hydrogele bestehen aus Tensiden, die sich zu einem lamellaren lyotropen Flüssigkristall selbstorganisieren, wobei die Doppelschichten mit kurzen Poly(ethylenglycol) basierten amphiphilen Block-Copolymeren dekoriert werden.^[4,31] Die Struktur der Gelphase wird beschrieben als „*highly defected microstructure comprised of a network of connected membrane bilayers with PEG-lipid segregated to the high curvature region*“.^[4] Hierbei basieren die Geleigenschaften nicht auf einem dreidimensionalen Netzwerk, sondern auf der zufallsbedingten Orientierung lamellarer Domänen. Auch diese Struktur ist nicht mit dem Konzept der orthogonalen Selbstorganisation in Einklang zu bringen. Ungeachtet ihrer Struktur haben lamellare Hydrogele aber großes Potenzial bei der Wirkstoffverabreichung und bei Anwendungen im Bereich der Gewebeheilung.

3.4. Gelierte mizellare Lösungen

Gelierte Mizellare Lösungen sind umfassend in der Gruppe von van Esch untersucht worden, der 2003 als Erster den Ausdruck „orthogonale Selbstorganisation“ für ein geliertes komplexes Fluid verwendet hat.^[32] Seine Gruppe fand heraus, dass niedermolekulare Gelatoren in wässrigen mizellaren Lösungen verschiedener Tenside ein dreidimensionales Netzwerk bilden.^[32,33] Die Tenside wiederum selbstaggregieren zu sphärischen Mizellen, wurmförmigen Mizellen oder zu Vesikeln, die unabhängig von und zusammen mit dem Gelatornetzwerk koexistieren (Abbildung 5).

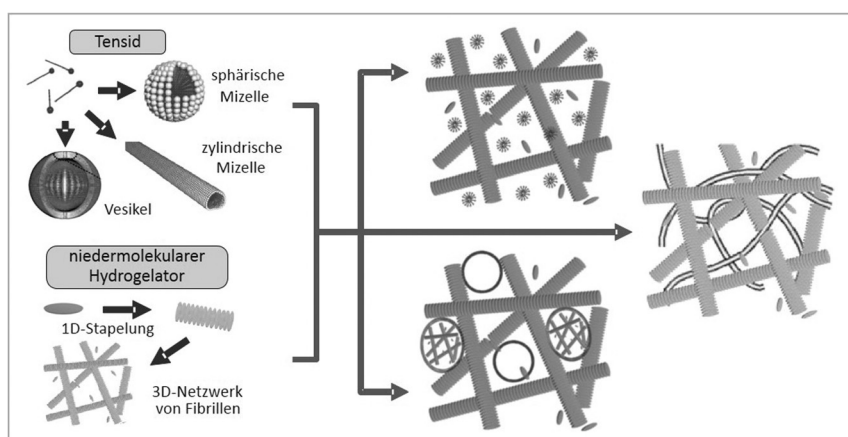


Abbildung 5. Die Kombination von Tensidaggregaten und Netzwerken niedermolekularer Gelatoren ergibt gelierte Lösungen von sphärischen Mizellen, wurmförmigen Mizellen oder Vesikeln (rechts)^[33] (reproduziert aus Lit. [18] mit Genehmigung des Springer Verlags).

3.5. Flüssigkristalline physikalische Gele

Flüssigkristalline physikalische Gele bestehen aus thermotropen Flüssigkristallen und einem selbstorganisierten Gelatornetzwerk. Anders ausgedrückt fungiert ein thermotroper Flüssigkristall nun als Lösungsmittel für den Gelator. Das Faszinierende an Flüssigkristall-basierten Systemen ist die Tatsache, dass der Flüssigkristall anisotrop ist und verschiedene Grade an Orientierungs- sowie Translationsfernordnung aufweist. Diese Fernordnung kann dazu verwendet werden, Flüssigkristallgele mit orientierten Fibrillen herzustellen (Abbildung 6). Exakt aus diesem Grund wählten Kato et al. Systeme, für die die Bildung von FKs bei Temperaturen oberhalb des Sol-Gel-Übergangs vonstattengeht. Wenn ein hochgeordneter Flüssigkristall entsteht, bevor der Gelator Fibrillen bildet, resultiert ein Gelnetzwerk mit orientierten Fibrillen: Der FK dient wirkt als „Templat“. Wenn sich das Gelnetzwerk jedoch vor dem FK bildet, sind die Fibrillen nicht mehr orientiert, sondern zufällig verteilt und koexistieren mit Polydomänen des FK. Im letztgenannten Fall kann eine Orientierung des FK-Gels in einem elektrischen Feld ein lichtstreuendes Material in ein durchsichtiges verwandeln (Schalten eines nematischen FK-Gels). Entsprechende Anwendungen in den Bereichen Elektrooptik, Molekularelektrooptik und optische Kommunikation sind in der Abbildung 7 dargestellt.

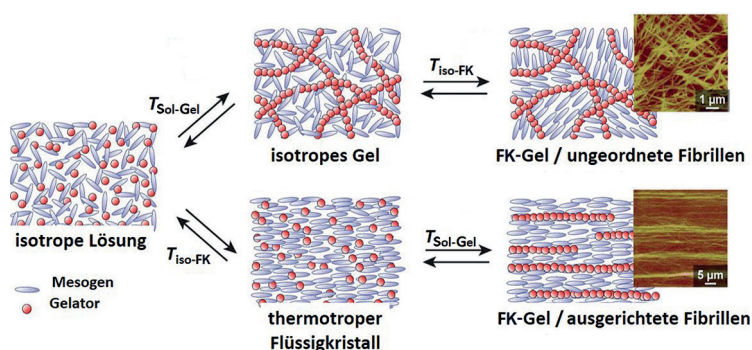


Abbildung 6. Schematische Darstellung zweier Routen, über die sich thermotrope flüssigkristalline physikalische Gele bilden können, sowie daraus resultierende Strukturen der FK-Gele (modifiziert aus Lit. [34] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry).

tronik und Halbleitertechnik werden im Detail in [34] diskutiert. Es gilt zu beachten, dass in diesen Systemen zwei Strukturen koexistieren, deren Strukturdetails (z.B. die Orientierung der Fibrillen) durch die Art und Weise beeinflusst werden, wie sich das finale System bildet. Deshalb ist eine gelierte thermotrope FK-Phase ein Grenzfall zwischen orthogonaler Selbstorganisation und „soft templating“.

3.6. Chemisch vernetzte flüssigkristalline Gele

Chemisch vernetzte flüssigkristalline Gele, besser bekannt als polymerstabilisierte Flüssigkristalle, bestehen aus einem Netzwerk von Polymerketten, die eine kontinuierliche thermotrope Flüssigkristallphase durchdringen.^[35] Falls sich das Polymernetzwerk im flüssigkristallinen Zustand bildet, z.B. durch In-situ-Polymerisation von bifunktionellen Monomeren in der FK-Matrix, wachsen die Polymerketten bevorzugt entlang des Direktors des Flüssigkristalls, sodass das finale Polymernetzwerk das flüssigkristalline Direktorfeld nachbildet (Abbildung 7). Anders ausgedrückt fungiert der Flüssigkristall als ein weiches Templat für das anisotrope Polymernetzwerk. Flüssigkristalline Elastomere (FKEs), die sich durch Vernetzung von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren bilden, haben viel mit polymerstabilisierten Flüssigkristallen gemeinsam, mit Ausnahme der Tatsache, dass die mesogenen Einheiten durch flexible Alkyl-Spacer kovalent mit dem Polymernetzwerk verbunden sind. Schwach ver-

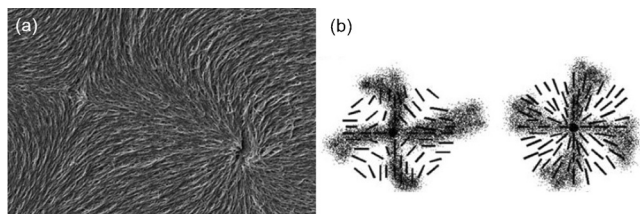


Abbildung 7. a) Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Aufnahme des Polymernetzwerks, das dem Direktorfeld in der Umgebung eines Paares von Disklinationsdefekten b) in einem polymerstabilisierten Flüssigkristall folgt (reproduziert aus Lit. [35] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry).

netzte flüssigkristalline Elastomere verhalten sich jedoch in vielerlei Hinsicht wie polymerstabilisierte Flüssigkristalle.^[36] Dennoch sind auch sie keine orthogonal selbstorganisierten Systeme, da sich das Gelnetzwerk nicht unabhängig vom flüssigkristallinen Direktorfeld bildet.

Eine Untersuchung der Struktur und Eigenschaften von schwach vernetzten FKE-Partikeln^[37] zeigte, dass die Orientierung während der mikrofluidischen Synthese zu anisotropen FKE-Partikeln mit einem wohldefinierten Direktorfeld führt. Da die Anisotropie des Polymerkettennetzwerks an die Anisotropie der Flüssigkristallkomponente gekoppelt ist, führt der Phasenübergang vom nematischen zum isotropen Zustand zu einer reversiblen Veränderung der makroskopischen Gestalt der Partikel (Abbildung 8). Die Verbindung zwischen flüssig-

kristalliner Ordnung und der makroskopischen Gestalt ist die allgemeine Grundlage für die faszinierende Anwendung von flüssigkristallinen Elastomeren als stimuli-responsive aktorische Materialien, z.B. in einteiligen Mikropumpen aus FKE-Kern-Schale-Partikeln.^[38]

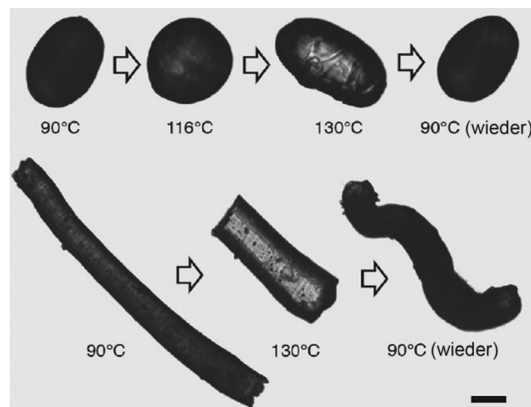


Abbildung 8. Reversible Gestaltveränderung von flüssigkristallinen Elastomerpartikeln während des Übergangs vom nematischen (90°C) zum isotropen Zustand (130°C) und umgekehrt; Maßstab: 100 µm (reproduziert aus Lit. [37]).

3.7. Gelierte bikontinuierliche Mikroemulsionen

Gelierte bikontinuierliche Mikroemulsionen können dadurch erzeugt werden, dass man zu einer bikontinuierlichen Mikroemulsion einen geeigneten niedermolekularen Gelator hinzufügt.^[18,39–42] Gelierte bikontinuierliche Mikroemulsionen sind eindeutig ein weiteres Beispiel orthogonal selbstorganisierter Systeme. In gelierten Mikroemulsionen koexistieren die nanostrukturierte Mikroemulsion und das Gelatornetzwerk unabhängig voneinander (Abbildung 9). Die Koexistenz der beiden unterschiedlichen selbstorganisierten Strukturen wurde klar bewiesen durch das Messen von Phasendiagrammen, Rheologie und Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) sowie durch TEM-Aufnahmen am Modellsystem $\text{H}_2\text{O}-n\text{-Decan}/12\text{-Hydroxyoctadecansäure}$ (12-HOS)–Tetraethyleneglycolmonodecylether (C_{10}E_4) bei ver-

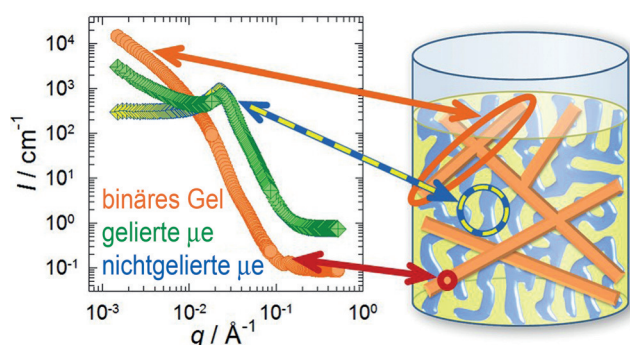


Abbildung 9. In einer bikontinuierlichen Mikroemulsion koexistieren die beiden „Basissysteme“, nämlich das Gelnetzwerk und die bikontinuierliche Mikroemulsion. Alle koexistierenden Strukturen – einschließlich der kristallinen Natur der Fibrillen – sind in der entsprechenden SANS-Kurve abgebildet (modifiziert aus Lit. [41]).

schiedenen Konzentrationen des Gelators 12-HOS. Vergleicht man die resultierenden Eigenschaften mit denen der beiden Basissysteme, nämlich die nichtgelierte Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}-n\text{-Decan}-\text{C}_{10}\text{E}_4$ und das binäre Organogel $n\text{-Decan}/12\text{-HOS}$, erkennt man, dass zwei voneinander unabhängige, durch simultane, aber unabhängige Selbstorganisation entstandene Strukturen koexistieren.

3.8. Gelierte lyotrope Flüssigkristalle

Gelierte lyotrope Flüssigkristalle können ebenfalls gewonnen werden, indem man zu einem lyotropen Flüssigkristall einen geeigneten niedermolekularen Gelator hinzufügt.^[43] Diese Studie wurde mit dem System durchgeführt, das auch für die Untersuchung der gelierten bikontinuierlichen Mikroemulsion verwendet wurde, weil bei höheren Tensidkonzentrationen in diesem System lyotrope Flüssigkristalle beobachtet wurden. Die Phasengrenzen des nichtgelierten und des gelierten lyotropen FK wurden visuell und mit ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde herausgefunden, dass sich das allgemeine Muster des Phasendiagramms bei Versetzen mit dem Gelator nicht verändert. Weitere experimentelle Belege für die Hypothese, dass gelierte lyotrope Flüssigkristallphasen orthogonal selbstorganisierte Systeme sind, wurden durch die rheologischen Eigenschaften sowie durch TEM-Aufnahmen bereitgestellt. Auf der Grundlage dieser Messungen kann man schlussfolgern, dass sich zwei Strukturen, nämlich das Gelnetzwerk und ein lyotroper Flüssigkristall, simultan selbst organisieren. Diese Studie beantwortet allerdings nicht die Frage, ob sich diese beiden Strukturen unabhängig voneinander bilden. Es ist also noch nicht klar, ob es sich bei den beiden Strukturen genau um die gleichen Strukturen handelt, die in den entsprechenden „Elternsystemen“ beobachtet wurden. Wenn dies der Fall wäre, wären gelierte lyotrope FK-Phasen ein weiterer Typ orthogonal selbstorganisierter Systeme. Es könnte jedoch genauso gut sein, dass es möglich ist, die finale Struktur experimentell in derselben Weise zu manipulieren, wie dies für die oben erwähnten, FK-basierten physikalischen Gele berichtet wurde.^[34] Dazu müsste das Gelnetzwerk entweder vor oder

nach der Bildung der Flüssigkristallphase gebildet werden. Im ersten Fall beobachteten Kato et al. die Bildung ungeordneter Fibrillen, während sich im zweiten Fall justierte Fibrillen bilden. Dies bedeutet, dass die FK-Phase die Fibrillenbildung steuert und folglich als Templat wirkt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Gelierte komplexe Fluide sind vielversprechende Hilfsmittel für das Design neuer funktionaler und „intelligenter“ Materialien. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Beispiele reichen von Anwendungen in transdermalen Wirkstoffverabreichung und Gewebeheilungsprozessen über Batterien, Elektrooptik, Molekularelektronik und Halbleitertechnik bis hin zur Synthese hoch geordneter Materialien. Ungeachtet der potenziellen Anwendungen gelierten komplexer Fluide ist es jedoch unabdingbar, ihre Strukturen genau zu charakterisieren. Was die Untersuchung dieser Strukturen so anspruchsvoll macht, ist die Tatsache, dass komplexe Fluide und Gelnetzwerke sich auf sehr unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen sowie bei verschiedenen Temperaturen bilden. Dies stellt vor allem bei jenen Systemen eine enorme Herausforderung dar, die sich durch orthogonale Selbstorganisation bilden (Tabelle 1). In diesem Fall ermöglicht die Wahl des Gelators und des komplexen Fluids, ein System zu erhalten, in dem der Sol-Gel-Übergang oberhalb oder unterhalb der entsprechenden Bildungstemperatur des FK liegt. Dies kann einen Einfluss auf die finale Struktur haben, wie von Kato et al. berichtet wurde.

Abschließend möchten wir noch die wichtigsten Fragen skizzieren, die unbedingt beantwortet werden müssen, wenn man gelierte komplexe Fluide besser verstehen und schließlich anwenden möchte:

- 1) Es muss immer noch geklärt werden, ob die Struktur des Gelnetzwerks in einem gelierten lyotropen Flüssigkristall von der Art und Weise abhängt, wie die Probe geliert wird, wie dies bei den oben erwähnten thermotropen Flüssigkristallen der Fall ist. Eine Antwort auf diese Frage wird uns ermöglichen, die Struktur und damit auch die Eigenschaften der daraus resultierenden gelierten lyotropen FK-Phase zu kontrollieren.
- 2) Die faszinierenden Anwendungen der chemisch vernetzten flüssigkristallinen Elastomere als stimuliresponsive Aktuatoren beruhen auf der Herstellung von makroskopisch ausgerichteten und vernetzten flüssigkristallinen Monodomänen, oder „flüssig-einkristallinen Elastomeren“ (liquid single-crystal elastomers, LSCEs) in der von Küpfer und Finkelmann eingeführten Terminologie.^[44] Es ist eine sehr interessante Frage, ob dieses Konzept auf physikalisch vernetzte lyotrope Flüssigkristalle übertragen werden kann. Falls dies der Fall wäre, würde die makroskopische Gestalt der neuen „lyotrop-einkristallinen Gele“ auf externe Stimuli wie den Dampfdruck des Lösungsmittels reagieren.
- 3) Schließlich könnten physikalisch vernetzte lyotrope Phasen auch vorteilhaft als weiche Template bei der hydrothermalen Synthese geordneter mesoporöser Silicatmaterialien eingesetzt werden.^[45,46] Da deren flüssigkrist-

Tabelle 1: Übersicht über die bekannten gelierten komplexen Fluide.^[a]

Geliertes komplexes Fluid	Komplexes Fluid	Gelator	Mikrostruktur	Phys./chem. Gel	Orth. selbstorg.
mikroemulsionsbasiertes Organogel	Mikroemulsion	Gelatine (Biopolymer)	Wassertropfen in Öl + Gelatinenetzwerk	physik. Gel	ja
Mikroemulsionselastomer	Mikroemulsion	polymerisierte ABA-Block-Copolymere	Wassertropfen in Öl oder Öltropfen in Wasser, verbunden mit Polymer	chem. Gel	nein
lamellares Hydrogel	lamellare Phase	PEG-basierte, kurze Block-Copolymere	lamellare Doppelschichten, dekoriert mit Polymer	physik. Gel	nein
gelierte mizellare Lösung	mizellare Lösung	NMG	Mizellen + Gelatornetzwerk	physik. Gel	ja
<u>flüssigkristallines physikalisches Gel</u>	<u>thermotroper Flüssigkristall</u>	<u>NMG</u>	<u>thermotroper Flüssigkristall + Gelatornetzwerk</u>	<u>physik. Gel</u>	<u>Grenzfall</u>
<i>flüssigkristallines chemisches Gel</i>	<i>thermotroper Flüssigkristall</i>	<i>vernetztes Polymer</i>	<i>thermotroper Flüssigkristall + Gelatornetzwerk</i>	<i>chem. Gel</i>	<i>nein</i>
gelierte bikontinuierliche Mikroemulsion	Mikroemulsion	NMG	bikontinuierliche Wasser- und Öldomänen + Gelatornetzwerk	physik. Gel	ja
geliertes lyotroper Flüssigkristall	lyotroper Flüssigkristall	NMG	lyotroper Flüssigkristall + Gelatornetzwerk	physik. Gel	?

[a] NMG = niedermolekulare Gelatoren; kursiv: kein orthogonales selbstorganisiertes System; fett: eigene Arbeiten; unterstrichen: Grenzfall.

talline Ordnung durch das Gelnetzwerk mechanisch stabilisiert wird, könnte die hydrothermale Synthese gegenüber nichtgelierten lyotropen Phasen zu mesoporösen Silicatmaterialien mit größeren Korrelationslängen führen. Insbesondere könnten Template aus vernetzten hexagonalen lyotropen Monodomänen zu neuen katalytischen Nanoröhrenreaktoren führen, die aus makroskopisch ausgerichteten Bündeln von Nanoröhren bestehen.^[6,47]

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3268–3275
Angew. Chem. **2016**, 128, 3324–3332

- [1] R. G. Weiss, P. Terech in *Molecular Gels, Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks* (Hrsg.: R. G. Weiss, P. Terech), Springer, Dordrecht, **2006**, Kap. 1.
- [2] L. Kang, H. H. Cheong, S. Y. Chan, P. F. C. Lim in *Soft Fibrillar Materials* (Hrsg.: X. Y. Liu, J.-L. Li), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Kap. 3.
- [3] D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho, J. S. Kim, M.-H. Ki, D.-D. Kim, *J. Pharm. Invest.* **2015**, 45, 1–45.
- [4] H. E. Warriner, S. H. J. Idziak, N. L. Slack, P. Davidson, C. R. Safinya, *Science* **1996**, 271, 969–973.
- [5] C. Wang, D. Chen, X. Jiao, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 023001.
- [6] S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1997**, 278, 264–268.
- [7] T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7847–7848; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8019–8021.
- [8] P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, G. M. Whitesides, *Science* **1989**, 245, 845–847.
- [9] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2005**, 2423–2432.
- [10] X.-Y. Hu, T. Xiao, C. Lin, F. Huang, L. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2041–2051.
- [11] D. K. Kumar, J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2080–2088.
- [12] M. L. Saha, S. De, S. Pramanik, M. Schmitt, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6860–6909.
- [13] M. D. Yilmaz, J. Huskens, *Soft Matter* **2012**, 8, 11768–11780.
- [14] S.-L. Li, T. Xiao, C. Lin, L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5950–5968.
- [15] P. Wei, X. Yan, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 815–832.
- [16] K. Berger, K. Hiltrop, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 269–278.
- [17] C. V.-D. Kelly, *Perturbations of cellular membranes with synthetic polymers and ultrafast lasers*, Dissertation, University of Michigan, **2009**, zit. Lit. [12].
- [18] M. Laupheimer, *Gelled Bicontinuous Microemulsions: A New Type of Orthogonal Self-Assembled Systems in Series* Springer Theses **2014**, Springer, Heidelberg, **2014**.
- [19] W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13169–13189.
- [20] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* **1980**, 57, 1–46.
- [21] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **1995**.
- [22] M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 845–895.
- [23] T. Sottmann, C. Stubenrauch in *Microemulsions: background, new concepts, applications, perspectives* (Hrsg.: C. Stubenrauch), Wiley, Oxford, **2009**, Kap. 1.
- [24] T. Sottmann, R. Strey in *Soft Colloids V – Fundamentals in Interface and Colloid Science* (Hrsg.: J. Lyklema), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Kap. 5.
- [25] J. Yan, B. S. Wong, L. Kang in *Soft Fibrillar Materials* (Hrsg.: X. Y. Liu, J.-L. Li), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Kap. 4.
- [26] M. Laupheimer, N. Preisig, C. Stubenrauch, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2015**, 469, 315–325.
- [27] P. J. Atkinson, M. J. Grimson, R. K. Heenan, A. M. Howe, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1807–1809.
- [28] S. Kantaria, G. D. Rees, M. J. Lawrence, *J. Controlled Release* **1999**, 60, 355–365.
- [29] W. Meier, A. Falk, M. Odenwald, F. Stieber, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 218–226.

- [30] F. E. Antunes, K. Thuresson, B. Lindman, M. G. Miguel, *Colloids Surf. A* **2003**, 215, 87–100.
- [31] N. L. Slack, M. Schellhorn, P. Eiselt, M. A. Chibbaro, U. Schulze, H. E. Warriner, P. Davidson, H.-W. Schmidt, C. R. Safinya, *Macromolecules* **1998**, 31, 8503–8508.
- [32] A. Heeres, C. van der Pol, M. Stuart, A. Friggeri, B. L. Feringa, J. van Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14252–14253.
- [33] A. M. Brizard, M. Stuart, K. van Bommel, A. Friggeri, M. de Jong, J. H. van Esch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2063–2066; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2093–2096.
- [34] T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1857–1867.
- [35] I. Dierking, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1153–1159.
- [36] P. Xie, R. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2529–2550.
- [37] C. Ohm, N. Kapernaum, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5305–5311.
- [38] E.-K. Fleischmann, H.-L. Liang, N. Kapernaum, F. Giesselmann, J. Lagerwall, R. Zentel, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1178.
- [39] C. Stubenrauch, R. Tessoroff, A. Salvati, D. Topgaard, T. Sottmann, R. Strey, I. Lynch, *Langmuir* **2008**, 24, 8473–8482.
- [40] M. Laupheimer, K. Jovic, F. E. Antunes, M. d. G. M. Miguel, C. Stubenrauch, *Soft Matter* **2013**, 9, 3661–3670.
- [41] M. Laupheimer, T. Sottmann, R. Schweins, C. Stubenrauch, *Soft Matter* **2014**, 10, 8744–8757.
- [42] M. Laupheimer, C. Stubenrauch, *Tenside Surfactants Deterg.* **2014**, 51, 17–25.
- [43] Y. Xu, M. Laupheimer, N. Preisig, T. Sottmann, C. Schmidt, C. Stubenrauch, *Langmuir*, **2015**, 31, 8589–8598.
- [44] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 717–726.
- [45] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [46] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 927–935.
- [47] S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3021–3026; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3205–3210.

Eingegangen am 16. Juli 2015

Online veröffentlicht am 6. Januar 2016