

Freie und kontrollierte radikalische Polymerisation

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Versuches sollen die Grundlagen der freien und kontrollierten radikalischen Polymerisation kennengelernt werden. Dafür wird Methylmethacrylat (MMA) zunächst in der „klassischen“, freien radikalischen Polymerisation polymerisiert. Im zweiten Teil des Versuches wird eine *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) von MMA als Beispiel für eine kontrollierte radikalische Polymerisation durchgeführt.

2 Motivation

Die freie radikalische Polymerisation ist die industriell wichtigste Polymerisationstechnik und wird verwendet, um verschiedenste Kunststoffe im großen Maßstab herzustellen. Sie bildet die Grundlage für eine Vielzahl von Entwicklungen in der Makromolekularen Chemie und sollte daher jedem Polymerchemiker bekannt sein.^[1,2] Kontrollierte radikalische Polymerisationen sind eine Weiterentwicklung dieser verbreiteten Technik, um industrielle Maßstäbe mit den Anforderungen an definierte Polymere mit einstellbaren Eigenschaften zu kombinieren.^[1]

3 Grundlagen

3.1 Freie Radikalische Polymerisation (FRP)

Die freie radikalische Polymerisation ist eine typische Kettenwachstumsreaktion und lässt sich auf drei Elementarreaktionen (Initiierung, Propagation, Terminierung) zurückführen, welche im Folgenden kurz erläutert werden.^[1,3]

Die Initiierung beinhaltet die Bildung einer aktiven radikalischen Spezies und die Reaktion dieser mit einem ersten Monomermolekül zur Erzeugung des aktiven Kettenendes. In den meisten Fällen erfolgt dies durch die thermische Zersetzung eines geeigneten Initiators. Alternativ können auch Redoxsysteme als Initiatoren eingesetzt werden. Es ist jedoch nicht immer notwendig einen Initiator hinzuzufügen. Verschiedene Monomere zeichnen sich durch Autopolymerisation aus, bei welcher durch thermische Anregung oder UV-Strahlung Radikale aus den Monomeren erzeugt werden. Die Geschwindigkeit der

Radikalbildung ist von verschiedenen Faktoren wie Temperatur und Lösemittel abhängig und geschieht über den gesamten Reaktionszeitraum.^[3]

Durch wiederholte Anlagerung von Monomer an das aktive Kettenende und Übertragung des Radikals auf das jeweils zuletzt angelagerte Monomer kommt es zur Propagation. Es kann eine Vielzahl an Vinylmonomeren auf diese Weise polymerisiert werden. Entscheidend für die Polymerisierbarkeit ist dabei die Resonanzstabilisierung und sterische Gestalt des gebildeten Radikals.^[1]

Terminierung der Reaktion kann durch Rekombination oder Disproportionierung des aktiven Radikalkettenendes erfolgen. Das aktive Kettenende wird dabei zerstört und das Wachstum der Polymerkette gestoppt. Alternativ können auch Übertragungsreaktionen mit dem Lösemittel, Monomer, Initiator oder dem Polymer selbst auftreten und das Wachstum der Kette beeinflussen.^[1,3]

Die freie radikalische Polymerisation kann in Masse (Monomer selbst ist das Lösemittel), in verschiedenen Lösemitteln oder als Suspensions- bzw. Emulsionspolymerisation durchgeführt werden. Lösemittel können dabei einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigen und als Übertragungsreagenzien wirken.^[1,3]

Durch die hohe Reaktivität und geringe Selektivität des Radikalkettenendes und den damit verbundenen Nebenreaktionen resultiert die freie radikalische Polymerisation meist in Polymeren mit einer breiten Molmassenverteilung ($\bar{M}_w > 2$). Es ist kaum möglich Kontrolle über die Architektur und Molmasse zu erhalten, zudem sind die maximal erreichbaren Molmassen begrenzt. Für verschiedenste Anwendung sind definierte Polymere, mit definierten Eigenschaften jedoch äußerst wichtig, z.B. in der Biomedizin. Eine Möglichkeit solche Polymere herzustellen sind kontrollierte radikalische Polymerisationen.^[1]

3.2 Kontrollierte Radikalische Polymerisation (CRP)

Kontrollierte radikalische Polymerisationen beruhen auf dem Prinzip die Konzentration aktiver Kettenenden durch Überführung in eine inaktive „schlafende“ Spezies zu senken und so Abbruchreaktionen zu unterdrücken. Generell gibt es drei Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation, welche sich in der Art der schlafenden

Spezies unterscheiden. Es handelt sich um *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), *Reversible Addition and Fragmentation Chain Transfer Polymerization* (RAFT) und *Nitroxyl-Mediated Radical Polymerisation* (NMP).^[4] Im Rahmen dieses Versuchs wird die ATRP genauer betrachtet.

Der Mechanismus der ATRP beruht auf einem Gleichgewicht zwischen propagierenden Radikalen und einer inaktiven „schlafenden“ Spezies, hauptsächlich Alkylhalogenide bzw. halogenendfunktionalisierte Makromoleküle.^[4] Periodische Reaktion dieser schlafenden Spezies (P_nX) mit einem als Aktivator wirkenden Übergangsmetallkomplex in seinem niederen Oxidationszustand (Mt^m/L ; m Oxidationszustand, L Ligand, Ladungen hier vernachlässigt) führen zur aktiven radikalischen Spezies (P_n^\bullet) und einem deaktivierenden Übergangsmetallkomplex in seinem höheren Oxidationszustand, koordiniert mit dem Halogenid als Ligand $X-Mt^{m+1}/L$ (Abb. 1).^[5]

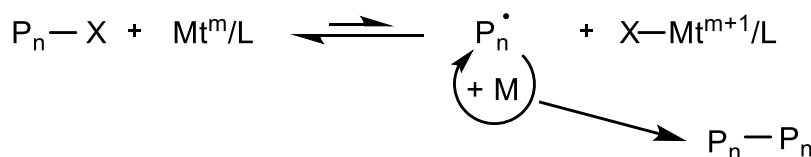


Abbildung 1: Allgemeiner Mechanismus der ATRP (modifiziert nach ^[5]).

Die radikalische Spezies reagiert, solange aktiv, unter Verbrauch von Monomer M und führt so zum Wachstum der Ketten. Durch Rückreaktion des deaktivierenden Komplexes mit den aktiven Radikalen kommt es zur Wiederherstellung der schlafenden Spezies und des Aktivators.^[5] Trotz nur geringer Konzentration aktiver Kettenenden können Abbruchreaktionen nicht vollständig unterdrückt werden. Dies führt vor allem zu Beginn der Reaktion zu einem Anstieg der Konzentration des deaktivierenden Komplexes und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der inaktiven Spezies. Die ATRP ist in diesem Sinne selbstregulierend.^[4]

Am weitesten verbreitet ist die kupferkatalysierte ATRP. Die nötigen Komplexe werden in dieser meist aus Kupferhalogeniden und mehrfach koordinierenden Amin-, Imin- oder Pyridinliganden gebildet. Als Initiatoren kommen fast ausschließlich Organohalogenide zum Einsatz. Typische Monomere, welche mittels ATRP polymerisiert werden können sind

Styrole, (Meth-)Acrylate, (Meth-)Acrylamide, Acrylonitril und andere Monomere mit Substituenten die das propagierende Radikal stabilisieren können. Die Polymerisation kann in Masse oder Lösung durchgeführt werden, sogar protische Lösungsmittel, wie Methanol und Wasser, sind möglich.^[4,5]

4 Versuchsdurchführung

4.1 Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von Sigma Aldrich oder Acros Organics gekauft und werden, falls nicht anders angegeben, verwendet wie erhalten. Der Inhibitor 4-Methoxyphenol (MEHQ) wird durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid von MMA abgetrennt. Eine kurze Zusammenfassung der verwendeten Chemikalien ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Abkürzung	Eigenschaften
Azo-bis-isobutyronitril	AIBN	M = 164,21 g/mol; fest
Methylmethacrylat	MMA	M = 100,12 g/mol; flüssig; $\rho = 0,944 \text{ g/cm}^3$
Ethyl-2-bromoisobutyrat	EBIB	M = 195,05 g/mol; $\rho = 1,329 \text{ g/cm}^3$
Kupfer(I)-bromid	CuBr	M = 143,45 g/mol; fest
Kupfer(II)-bromid	CuBr ₂	M = 223,35 g/mol; fest
2,2'-Bipyridin	bpy	M = 156,19 g/mol; fest

4.2 Freie Radikalische Polymerisation von MMA

In einem Reagenzglas mit Rührfisch werden 16,4 mg (0,1 mmol) AIBN eingewogen und in 2,19 ml MMA (0,02 mol) gelöst. Das Reagenzglas wird mit einem Septum verschlossen und die Lösung 20 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wird im Ölbad 45 min lang auf 60 °C erwärmt.

Nach Abschluss der Reaktionszeit und Abkühlung auf Raumtemperatur wird das entstandene Polymer in einem Überschuss (ca. 25 ml) Methanol gefällt. Das Methanol wird anschließend durch Dekantieren entfernt und der Niederschlag im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Sollte die Polymerisationslösung stark viskos sein, so kann mit 1 - 2 ml Toluol verdünnt werden. Zu einem späteren Zeitpunkt (Absprache mit dem Assistenten) wird die Menge an hergestelltem Polymer bestimmt und ca. 10 mg des Produkts werden für die Analyse mittels NMR in 0,7 ml CDCl₃ gelöst.

4.3 ATRP von MMA

In einem ersten Reagenzglas werden 1,10 ml MMA (0,01 mol, 1000 eq) in 2 ml einer 5 mM Lösung von EBIB (0,01 mmol, 1 eq) in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Das Reagenzglas wird mit einem Septum verschlossen und für 30 min mit Stickstoff entgast.

In einem zweiten Reagenzglas mit Rührfisch werden 7,5 mg (0,05 mmol, 5 eq) CuBr, 2,23 mg (0,01 mmol, 1 eq) CuBr₂ und 34,4 mg (0,22 mmol, 22 eq) bpy eingewogen. Das Reagenzglas wird mit einem Septum verschlossen und für 30 min vorsichtig mit Stickstoff gespült.

Anschließend wird die Lösung aus dem ersten Reagenzglas in das zweite Reagenzglas überführt. Die Reaktion findet unter Rühren für 2 h bei Raumtemperatur statt. Die Katalysatoren werden säulenchromatographisch über neutrales Aluminiumoxid entfernt. Das Polymer wird in einem Überschuss von Methanol (ca. 25 ml) gefällt und über Nacht getrocknet. Zu einem späteren Zeitpunkt (Absprache mit dem Assistenten) wird die Menge an hergestelltem Polymer bestimmt und ca. 10 mg des Produkts werden für die Analyse mittels NMR in 0,7 ml CDCl₃ gelöst.

5 Fragen

- 1) Wie wird PMMA verwendet? Welche Eigenschaften zeichnen es aus?
- 2) Was sind die Elementarreaktionen der freien radikalischen Polymerisation?
- 3) Welche Monomere, Initiatoren und Lösemittel können für die freie radikalische Polymerisation verwendet werden? Welche Verunreinigungen dürfen nicht auftreten?
- 4) Was unterscheidet kontrollierte/lebende Polymerisationen von der freien radikalischen Polymerisation? (Prinzip, Vorteile/Nachteile)
- 5) Was ist der Grundlegende Mechanismus der ATRP?
- 6) Welche weiteren CRP-Methoden existieren? (Grundprinzip, Vorteile/Nachteile)
- 7) Wie kann die Molare Masse bzw. die Molmassenverteilung des Polymers bestimmt werden?

6 Literatur

[1] Elias, H. G.; Makromoleküle, Bd.1. Chemische Struktur und Synthesen, 1999, sechste vollständige und erweiterte Auflage, WILEY-VCH.

[2] Elias, H. G.; Makromoleküle, Bd.3. Industrielle Polymere und Synthesen, 2001, sechste vollständige und erweiterte Auflage, WILEY-VCH.

[3] Braun, D.; Chedron, H.; Ritter, H.; Praktikum der Makromolekularen Stoffe – Grundlagen, Synthesen, Modifizierung, Charakterisierung, 1999, WILEY-VCH.

[4] Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chemical Reviews, 2001, 101, 2921 – 2990.

[5] Matyjaszewski, K.; Macromolecules, 2012, 45, 4015 – 4039.