

3 EINLEITUNG

Synthetische Polymere besitzen heutzutage eine enorme Bedeutung und werden großtechnisch im Megatonnen-Maßstab hergestellt. Schon im 19. Jahrhundert konnten natürlich vorkommende Polymere, wie z.B. Cellulose chemisch modifiziert werden. Auch Polystyrol war schon unter dem Namen „organische Kolloide“ bekannt.^[1,2] Damals wurden Verbindungen dieser Art als „physikalische Moleküle“ bezeichnet und eine Assoziation kleiner durch „Partialkräfte“ zusammengehaltener organischer Moleküle angenommen. *Staudinger* (Nobelpreis 1953) konnte jedoch Anfang der 20er Jahre durch die Hydrierung von Polystyrol zeigen, dass Polymere aus Moleküleinheiten bestehen, die durch bekannte kovalente Bindungen zusammengehalten werden.^[3] Von diesem Zeitpunkt an wurden auf dem Gebiet der Polymerforschung viele wichtige Fortschritte erzielt. Ein Meilenstein war z.B. die Entwicklung und Erforschung von koordinierten Polymerisationskatalysatoren durch *Ziegler*^[4] und *Natta*^[5] (Nobelpreis 1963). Auch die Arbeiten von *Flory*^[6] (Nobelpreis 1974) über die physikalischen Eigenschaften von Makromolekülen können als Meilenstein der Polymerforschung bezeichnet werden.

Heutzutage spielen Kunststoffe eine wichtige Rolle in unserem alltäglichen Leben. Fast in jedem erdenklichen Bereich sind sie anzutreffen. Im Vergleich zu allen anderen Bereichen der chemischen Industrie nimmt die Polymersparte in Deutschland überproportional zu. Mit 20.5 % Anteil am Produktionswert der chemischen Industrie (bezogen auf 2002) nimmt sie den zweiten Rang hinter den Fein- und Spezialchemikalien ein.^[7] Den Polymeren kommt somit eine enorme volkswirtschaftliche Bedeutung zu. Stetig werden neue Anwendungsgebiete für Polymere erschlossen. So ersetzen sie mittlerweile Metalle als Baumaterialien oder werden zur Konstruktion künstlicher, menschlicher Organe herangezogen. Auch in der Nanotechnologie spielen sie eine immer größere Rolle. Aus diesem Grund hat die Forschung auf diesem Gebiet in den letzten Jahren stetig zugenommen und eine steigende Bedeutung erfahren.

3.1 Freie radikalische Polymerisation

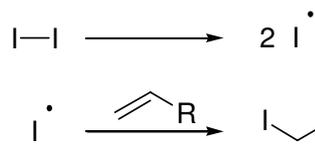
Die freie radikalische Polymerisation ist seit etwa 70 Jahren ein sehr wichtiges technologisches Gebiet. Als ein synthetischer Prozess ermöglicht sie bis heute die Herstellung von Materialien, die Millionen von Menschen täglich das Leben erleichtern. Nahezu 50 % der großtechnisch produzierten Polymere werden auf diesem Wege hergestellt. Mit ihr können die verschiedensten Vinyl-Monomere unter relativ milden Bedingungen zu hochmolekularen Polymeren umgesetzt werden. Dabei werden sogar Wasser und andere protische

Lösungsmittel toleriert. Dies ermöglicht den Einsatz von Emulsions- und Suspensionstechniken, die in großtechnischen Produktionen bevorzugt eingesetzt werden. Lediglich die Abwesenheit von Sauerstoff (Radikalfänger) ist notwendig. Desweiteren können solche Polymerisationsprozesse innerhalb einer breiten Temperaturskala von -80 bis 250°C durchgeführt werden.^[8] Ebenso ist es möglich, eine Vielzahl von Monomeren mittels der freien radikalischen Polymerisation zu Copolymeren umzusetzen. Dies führt zu einer großen Zahl von polymeren Materialien, die je nach Zusammensetzung des Copolymers die unterschiedlichsten Eigenschaften besitzen.

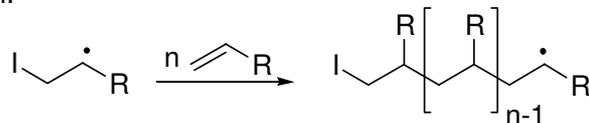
Aufgrund der synthetischen Möglichkeiten und des wachsenden Verständnisses der ablaufenden radikalischen Mechanismen, kam es gerade in den letzten Jahren zu einer Renaissance der radikalischen Polymerisation. Nicht zuletzt der Bedarf definierter, funktionalisierter Materialien z. B. im Bereich der Nanotechnologie^[9] gab den Anstoß dazu.

Radikalische Polymerisationen bestehen aus drei elementaren Schritten: Initiierung bzw. Kettenstart, Kettenwachstum, sowie Kettenabbruchsreaktionen (*Schema 1*).^[10]

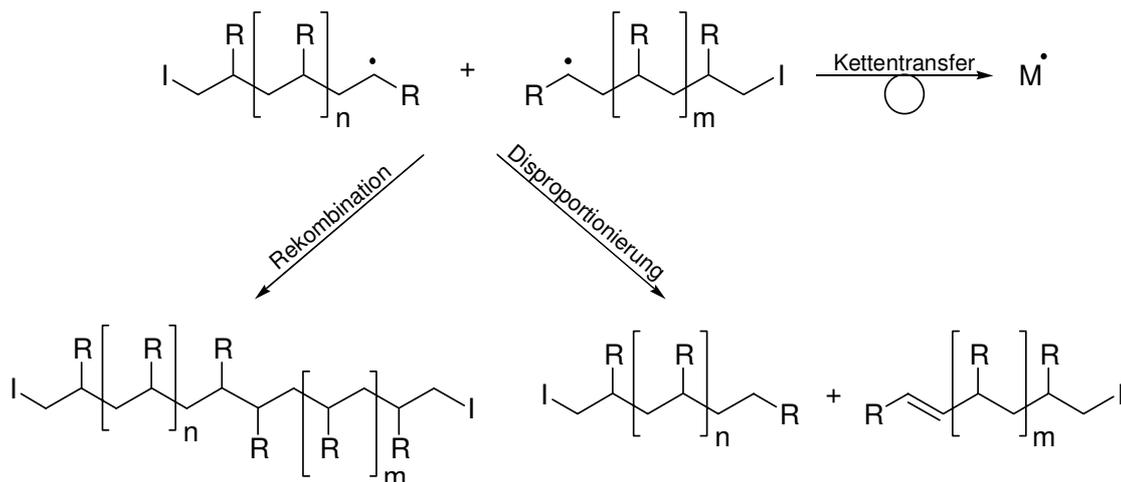
Kettenstart:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Schema 1: Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation.

Bei der Initiierung bzw. dem Kettenstart werden zunächst aus einem Initiatormolekül thermisch oder photochemisch zwei Initiatorradikale erzeugt. Typische Initiatoren für die radikalische Polymerisation sind Peroxide (z.B. Dibenzoylperoxid), Diazo-Derivate (z.B.

α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN)), Redoxsysteme, Organometalle und photolabile Verbindungen. Sie werden meist in Konzentrationen von 0.01 bis 1 mol% zugesetzt.^[8] Im zweiten Schritt addiert ein Initiatorradikal an ein Monomer und startet dabei die Kette. Die daraus resultierenden Radikale reagieren im folgenden Wachstumsschritt mit neuen Monomeren. Dieses Kettenwachstum kann jedoch durch mehrere Nebenreaktionen unterbrochen werden. Zum einen kann das radikalische Zentrum der wachsenden Kette durch *H*-Abstraktion auf ein Monomer oder ein Lösungsmittelmolekül übertragen werden. Dadurch entsteht zwar eine neue Kette, die andere wird jedoch desaktiviert. Zum anderen finden Kettenabbruchsreaktionen statt. Zwei wachsende Radikalketten können eine Kombination eingehen. Dieses führt zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht und geringeren Polydispersitäten¹. Neben Kombinationen spielen auch Disproportionierungen eine wichtige Rolle. Dadurch entstehen Polymere mit einem geringeren Molekulargewicht, aber einer breiteren Molekulargewichtsverteilung.

Der größte Nachteil der freien radikalischen Polymerisation ist somit ihre schlechte Kontrolle über die Schlüsselemente von makromolekularen Strukturen wie Molekulargewicht, Polydispersität, Endfunktionalisierung, Kettenarchitektur und -zusammensetzung. Diese Kontrolle konnte zunächst nur bei den ionischen Polymerisationen erreicht werden. Ionische Polymerisationen benötigen jedoch einen sehr hohen Reinheitsgrad der Monomere, sowie streng einzuhaltende Bedingungen (z.B. niedrige Temperaturen, Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff u.ä.). Hinzu kommt eine hohe Unverträglichkeit gegenüber vielen funktionellen Gruppen und ganzen Monomerfamilien.^[8]

Deshalb ist es notwendig, neue definierte Block- und Graft-Copolymere, Sterne, Käämme, Netzwerke, endfunktionalisierte Polymere und viele andere Materialien unter milden Bedingungen und einer großen Anzahl an verschiedenen Monomeren mittels der radikalischen Polymerisation herzustellen.^[11] Aus diesem Grund kam es in den späten 90er Jahren des 20. Jahrhunderts zu einer explosionsartigen Zunahme an universitären und industriellen Forschungsvorhaben im Bereich der kontrollierten (lebenden) radikalischen Polymerisation. Etwa 4000 Veröffentlichungen und hunderte von Patenten sind seit dieser Zeit zu diesem Thema publiziert worden.^[8]

¹ Unter der Polydispersität bzw. dem Polydispersitätsindex (PDI) wird der Quotient aus dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n der Molekulargewichtsverteilung verstanden. Der PDI gibt Auskunft über die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich für die (nicht kontrollierte) freie radikalische Polymerisation eine untere Grenze von 1.5. Dieser Wert wird praktisch jedoch nicht erreicht, da immer Abbruchsreaktionen auftreten (Kombination und Disproportionierung), die gegenläufige Effekte hervorrufen.

3.2 Kontrollierte (lebende) radikalische Polymerisation

Szwarc definierte im Jahre 1956 als erster den Begriff der lebenden Polymerisation. Seitdem werden darunter Kettenwachstumsprozesse verstanden, bei denen keine Kettenabbruchsreaktionen (Transfer und Terminierung) stattfinden.^[12] Solche Polymerisationen verfügen über eine optimale Endgruppenkontrolle und ermöglichen die Herstellung von Blockcopolymeren durch aufeinander folgende Monomerzugabe. Die lebende Polymerisation beinhaltet jedoch nicht zwangsweise eine hohe Kontrolle über das Molekulargewicht und einen engen PDI. Um diese Kriterien zu erfüllen, muß der Initiator schon sehr früh während der Polymerisation verbraucht sein. Außerdem muß es einen Austausch zwischen den verschiedenen reaktiven Spezies geben, der mindestens so schnell abläuft wie die Kettenfortpflanzung. Erst wenn all diese Voraussetzungen zutreffen, wird der Begriff der kontrollierten (lebenden) Polymerisation (LRP) verwendet.^[8]

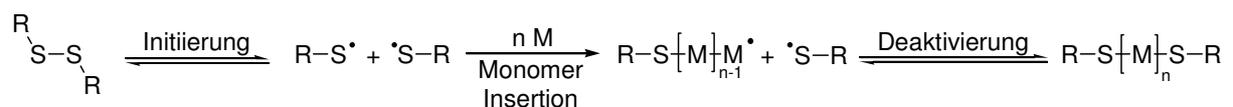
Um Terminierungsreaktionen zu vermeiden, sollte während der LRP die Konzentration an „freien“ Radikalen sehr gering gehalten werden. Ebenso sollte die Konzentration an wachsenden Ketten möglichst hoch sein (um Transferreaktionen zu vermeiden). Dies kann nur durch eine schnelle Initiierung erreicht werden, bei der ein zeitgleiches Wachstum der Ketten ermöglicht wird.

In den letzten Jahren wurden einige Ansätze vorgeschlagen, um dieses Konzept zu realisieren. Die gemeinsame Grundlage dieser Ansätze ist das reversible Abfangen der Radikale am Kettenende durch „Schutzgruppen“. Wie schon weiter oben erwähnt, ist es jedoch wichtig, dass sowohl der Deaktivierungsschritt als auch die folgende Reaktivierung in einer vergleichbaren Geschwindigkeit zur Kettenfortpflanzung ablaufen.^[8]

In den folgenden Kapiteln sollen nun die Konzepte der LRP vorgestellt werden. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation gelegt.

3.2.1 Das *Iniferter* Konzept

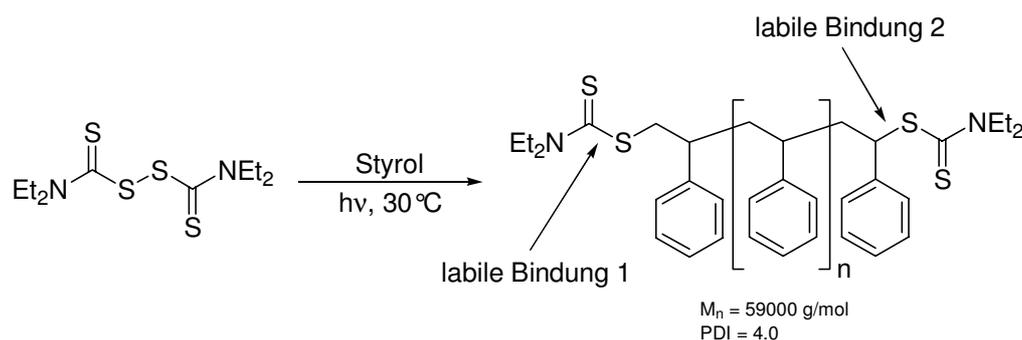
Otsu entwickelte im Jahre 1982 als erster ein Model für die LRP, dass seitdem als *Iniferter*-Konzept (**I**nitiator-**T**ransferagent-**T**erminator) bekannt ist.^[13-15] Dabei wird über eine thermische oder photochemische Spaltung eines Disulfids die Polymerisation gestartet (*Schema 2*).



Schema 2: Mechanismus der *Iniferter*-vermittelten Polymerisation.

Nach Monomerinsertion findet eine Deaktivierung des bei der Initiierung erzeugten Thiylradikals statt. Durch das Gleichgewicht zwischen dem freien Radikal am Kettenende und dem Thiylradikal erfolgt die Kontrolle der Polymerisation.

Im Allgemeinen werden zwei Arten von *Inifertern* unterschieden. Zum einen werden symmetrische C-C-Typ *Iniferters* eingesetzt, und zum anderen solche des asymmetrischen A-B-Typs. Beim Einsatz von C-C-Typ *Inifertern* entstehen während der Polymerisation A-B-Typ *Iniferters*, die andere Eigenschaften besitzen, als die zunächst eingesetzten Initiatoren. Ein Beispiel dafür ist in *Schema 3* dargestellt.^[15]



Schema 3: Polymerisation unter Verwendung eines C-C-Typ Iniferters.

Infolge dessen besitzen die entstehenden Kettenenden unterschiedliche Reaktivitäten. Bricht z.B. die labile Bindung 1 (*Schema 3*), führt dies zu einer Zerstörung des *Iniferter*-Moleküls. Es kommt zur Bildung von Thioethern innerhalb der Hauptkette, was mit einem Verlust an Kontrolle über die Polymerisation einhergeht.

Dagegen zerfallen *Iniferters* des A-B-Typs in ein reaktives Radikal A, das an das Monomer addiert und in ein wenig reaktives Radikal B (labile Bindung 2, *Schema 3*), welches bei der Polymerisation nur am Terminierungsschritt beteiligt ist (*Abbildung 1*). Häufig wird das Radikal A dem eingesetzten Monomer chemisch angepasst.

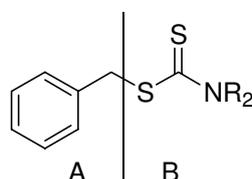


Abbildung 1: Beispiel eines A-B-Typ Iniferters für die Polymerisation von Styrol.

Die Reaktivität der Bindung, die sich bei der Deaktivierung bildet, kann über den ganzen Polymerisationsverlauf als konstant betrachtet werden. Somit ist eine entscheidende Voraussetzung für eine gute Kontrolle erfüllt. Desweiteren entstehen beim Einsatz dieses *Iniferter*-Typs nur Polymere mit einem funktionalisierten Kettenende. Eine gezielte Herstellung von Blockcopolymeren ist somit ohne weiteres möglich.