

Kontrolle der Molmassenverteilung durch Polymerisation in der analytischen Ultrazentrifuge

Andreas Spinnrock und Helmut Cölfen*

Abstract: Molmassenverteilungen sind in der makromolekularen Chemie von großem Interesse. Ein Ansatz, um breite Molmassenverteilungen zu erhalten und ihre Form zu kontrollieren, ist es, die Initiatorkonzentration in freien radikalischen Polymerisationen einzustellen. Ein kontrolliert einstellbarer Gradient der Initiatorkonzentration führt potenziell zu maßgeschneiderten Molmassenverteilungen. Analytische Ultrazentrifugation (AUZ) wurde genutzt, um den Konzentrationsgradienten eines Makroinitiators einzustellen und zu detektieren. Über anschließende Photopolymerisation eines gleichmäßig verteilten Monomers werden die gewünschten Kettenlängenverteilungen erhalten. Die entstehenden Verteilungen werden durch einen Schulz-Flory-Ansatz beschrieben und berechnet. Die gewünschten Konzentrationsprofile werden im Voraus simuliert und können jederzeit durch die optischen Systeme der Zentrifuge detektiert werden. Durch Vorhersagen aus Simulationen, die mit der belastbaren Theorie der AUZ erstellt werden, können daher jetzt maßgeschneiderte Molmassenverteilungen hergestellt werden.

Seit den Anfängen der Polymerchemie ist die Kontrolle der Kettenlängen- und Molmassenverteilung ein viel untersuchtes und diskutiertes Thema.^[1,2] Die Eigenschaften von Polymeren hängen nicht nur unmittelbar vom Molmassenmittel, sondern auch von Breite und Form der Molmassenverteilung ab.^[3,4] Zug- und Schlagfestigkeit werden speziell von kurzen Molekülen bestimmt, Lösungsviskosität und Schmelzfluss mit niedriger Scherung von mittleren Kettenlängen und Schmelzelastizität hauptsächlich von den längsten Ketten.^[3] Daher ermöglicht die Kontrolle über Molmassenverteilungen das Abstimmen der Eigenschaften von Polymeren, um Materialien mit maßgeschneiderten physikochemischen Eigenschaften herzustellen und so die Anforderungen an die Materialien zu erfüllen. Polymere mit maßgeschneiderten Molmassenverteilungen sind zudem vielversprechend für Bereiche wie Nanolithographie, Filtration und thermoplastische Elastomere.^[5,6]

In freien radikalischen Polymerisationen sind die erreichbaren Molmassenverteilungen durch Terminierungsreaktionen wie Rekombination und Disproportionierung limitiert. Daher können maximal Dispersitäten zwischen 1.5

(ausschließlich Rekombination) und 2.0 (ausschließlich Disproportionierung) erzielt werden.^[1] In den letzten 25 Jahren wurden einige leistungsstarke Techniken entwickelt, um sehr enge Molmassenverteilungen in radikalischen Polymerisationen zu erhalten (Dispersität < 1.5). Die drei vielversprechendsten kontrollierten freien radikalischen Polymerisationstechniken sind Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP),^[7,8] reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung (RAFT)^[9,10] und Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP).^[11,12] Bei diesen Reaktionen werden kontrollierte und enge Poisson-Verteilungen erhalten.^[13] Bis heute wurden nur wenige Methoden entwickelt, um Molmassenverteilungen mit höheren Dispersitäten zu kontrollieren. Eine der Strategien ist es, Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten zu mischen, um multimodale Verteilungen zu erhalten.^[14,15] Diesen Systemen mangelt es an einer kontinuierlichen Verteilung, und ihre Herstellung ist mühsam, da mehrere Polymerproben hergestellt werden müssen. Kürzlich berichteten Fors et al. über einen modularen Ansatz zur Kontrolle schmaler Molmassenverteilungen in NMP-Reaktionen, in denen die Rate der Zugabe des Initiators während der Reaktion verändert wurde.^[5]

Im Unterschied zu den vorgestellten Techniken zielen wir hier darauf ab, Molmassenverteilungen mit hohen Dispersitäten bei freien radikalischen Polymerisationen zu kontrollieren. Breite Molmassenverteilungen sind von großer technischer Bedeutung und sind sehr vielversprechend für die Kontrolle über verschiedene mechanische Eigenschaften, z.B. als Kunststoffe, die bereits inhärent Weichmacher enthalten. Im Unterschied zur üblichen Verwendung der analytischen Ultrazentrifugation (AUZ) für die Untersuchung hydrodynamischer und thermodynamischer Eigenschaften von Makromolekülen^[16,17] und Nanopartikeln^[18] wurden hier Ultrazentrifugalfelder als neue Methode verwendet, um kontrolliert breite Molmassenverteilungen durch Synthese in der AUZ herzustellen. Mit der etablierten und thermodynamisch robusten Theorie der AUZ^[19] kann ein Konzentrationsgradient jeder gelösten Komponente in einem Zentrifugalfeld für Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsläufe (relevant für diese Arbeit), aber auch Sedimentationsgeschwindigkeitsläufe simuliert werden.^[20,21] Dies kann für die Simulation des Konzentrationsgradienten eines makromolekularen Initiators in einem nicht sedimentierenden Monomer genutzt werden. Daher sollten durch Einstellung des Konzentrationsgradienten des Makroinitiators verschiedene Molmassenverteilungen zugänglich werden. Dies ermöglicht es, breite Molmassenverteilungen, die präzise simuliert und durch AUZ maßgeschneidert sind, herzustellen. Letztlich können so gewünschte breite Molmassenverteilungen im Voraus am Computer entworfen werden.

[*] A. Spinnrock, Prof. Dr. H. Cölfen
Physikalische Chemie, Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, Box 714, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: helmut.coelfen@uni-konstanz.de
Homepage: <https://www.chemie.uni-konstanz.de/coelfen/>

Das untersuchte System besteht aus Genopol BP-2 als makromolekularem Photoinitiator, Methyl-diethanolamin als Wasserstoffdonor, Methylacrylat als Monomer und THF als Lösungsmittel. Die Zentrifugalkraft im Ultrazentrifugalfeld führt zur Sedimentation des makromolekularen Photoinitiators im nicht sedimentierenden Monomer (Abbildungen S1 und S2 der Hintergrundinformationen).^[22] Sobald der gewünschte Konzentrationsgradient eingestellt ist, wird der Rotationsprozess gestoppt und eine Photopolymerisation mit einer 15-W-Xe-Blitzlichtlampe gestartet (Abbildung 1). Ab-

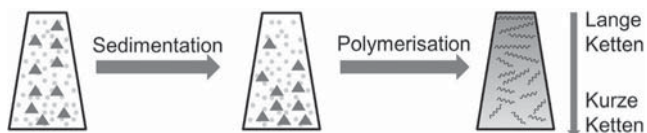


Abbildung 1. Schematische Abbildung des Polymerisationsprozesses in der AUZ-Zelle. Der makromolekulare Photoinitiator (Dreiecke) sedimentiert im nicht sedimentierenden Monomer (hellgraue Punkte). Anschließend Photopolymerisation führt zu unterschiedlichen Kettenlängen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Initiator- zur Monomerkonzentration an jeder Position.

hängig vom Verhältnis von Monomer- zu Initiatorkonzentration werden an jeder radialen Position Polymere mit unterschiedlicher Kettenlänge gebildet. Eine höhere Initiatorkonzentration und damit ein geringeres Verhältnis von Monomer zu Initiator ergibt kürzere Ketten und umgekehrt.^[1] Folglich führt ein Gradient der Makroinitiatorkonzentration zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung gegenüber Referenzexperimenten ohne Ultrazentrifugalfeld (Abbildung 2). Die Dispersität wurde von 1.8 auf 2.2 erhöht, wenn eine Rotationsgeschwindigkeit von 60000 rpm eingestellt wurde.

Mathematisch beschreibt die kinetische Kettenlänge ν die Kettenlänge von Polymermolekülen, die durch freie radikalische Polymerisation hergestellt werden [Gl. (1), mit k_p = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, f = Ra-

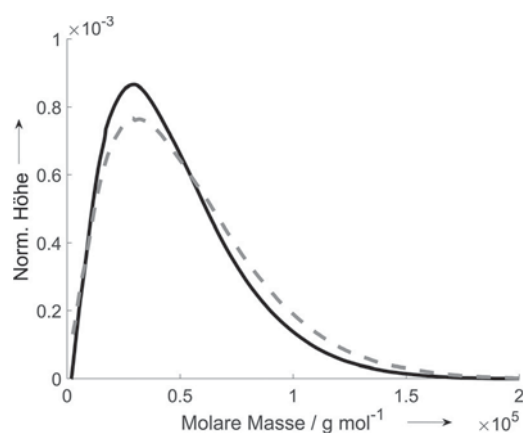


Abbildung 2. Mit Gelpermeationschromatographie nach universeller Kalibrierung erhaltene Molmassenverteilung von Polymethylacrylat nach 20 min Polymerisation. Verteilung ohne Ultrazentrifugalfeld (durchgezogene schwarze Linie) und mit Ultrazentrifugalfeld von 60000 rpm (gestrichelte graue Linie).

dikalausbeute, k_t = Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion, k_d = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls, $[M]$ = Monomerkonzentration und $[I]$ = Initiatorkonzentration].^[1]

$$\nu = \frac{k_p}{\sqrt{f k_t k_d}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad (1)$$

Referenzexperimente mit verschiedenen Photoinitiatorkonzentrationen wurden durchgeführt, um die kinetischen Vorfaktoren für das untersuchte Reaktionssystem zu ermitteln. Sie folgen der inversen Wurzelabhängigkeit der Kettenlänge von der Initiatorkonzentration (Abbildung S3). Für hohe Initiatorkonzentrationen sind die beobachteten Molekulargewichte höher als erwartet. Der Grund für diese Abweichung kann sein, dass der Initiator nicht zu 100% aktiv ist.

Um einen Gradienten der Initiatorkonzentration in der Ultrazentrifuge zu erzeugen, wurden Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsexperimente durchgeführt. Der Konzentrationsgradient wurde mit der implementierten Interferenzoptik detektiert und mit der Software Ultrascan II simuliert.^[21] Die simulierten und detektierten Konzentrationsgradienten zeigen gute Übereinstimmungen (Abbildungen S4–S6). Der Gradient der Initiatorkonzentration ist, wie für Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsläufe erwartet, exponentiell.^[22] Hohe Rotationsgeschwindigkeiten führen wegen der größeren Zentrifugalkraft zu steileren Konzentrationsprofilen. Bei einer Ausgangskonzentration des Initiators von 6 mg mL^{-1} liegt die Konzentration bei 50000 rpm in einem Bereich von 1.9 bis 13.6 mg mL^{-1} (Abbildung S4) sowie bei 60000 rpm in einem Bereich von 1.1 bis 19.7 mg mL^{-1} (Abbildung S5).

Um die resultierende Kettenlängenverteilung vorherzusagen, wurde die kinetische Kettenlänge für jede radiale Position des Konzentrationsprofils mit den Vorfaktoren aus Abbildung S3 berechnet. Die Verteilungen nach der Polymerisation wurden durch einen Schulz-Flory-Ansatz^[2] mit einer Mischung aus Disproportionierung und Rekombination berechnet. Molmassenverteilungen für Konzentrationen $< 5 \text{ mg mL}^{-1}$ wurden mit einer Schulz-Flory-Angleichung für Rekombination beschrieben, da diese Angleichungen ein hohes Bestimmtheitsmaß in Referenzexperimenten mit Initiatorkonzentrationen $< 5 \text{ mg mL}^{-1}$ hatten (Abbildung S7). Die massenmäßige Schulz-Flory-Verteilungsfunktion für Terminierung durch Rekombination wird durch Gleichung (2) beschrieben.

$$\frac{m_p}{m} = 0.5P^2 a^p (1 - a)^3 \quad (2)$$

Für Konzentrationen $> 5 \text{ mg mL}^{-1}$ wurden Schulz-Flory-Verteilungsfunktionen für Terminierung durch Disproportionierung genutzt, da diese Angleichungen ein hohes Bestimmtheitsmaß in Referenzexperimenten mit Initiatorkonzentrationen $> 5 \text{ mg mL}^{-1}$ hatten [Gl. (3), mit P = Polymerisationsgrad und a = Wahrscheinlichkeit der Wachstumsreaktion; Abbildung S8].

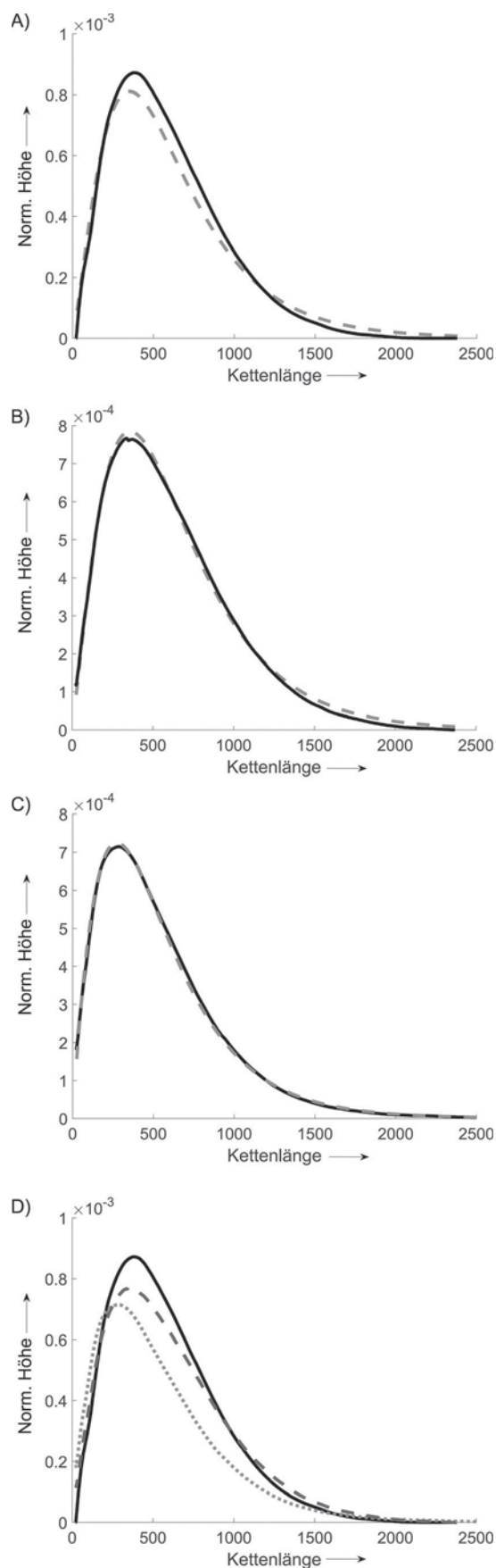
$$\frac{m_p}{m} = P a^p (1 - a)^2 \quad (3)$$

Diese Modelle hatten ein hohes Bestimmtheitsmaß ($>99\%$) in Vergleichsexperimenten mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen ohne Anlegen eines Zentrifugalfeldes (Abbildungen S7 und S8 sowie Tabelle S1). In jeden Wert des Konzentrationsprofils aus den Abbildungen S4–S6 wurde aus der kinetischen Kettenlänge eine Schulz-Flory-Verteilungsfunktion aufgetragen. Alle Verteilungen wurden aufsummiert, um die Gesamtverteilung der Kettenlänge und daraus die Molmassenverteilung zu erhalten. Die simulierten Verteilungen der Kettenlänge zeigen gute Übereinstimmung mit den Verteilungen, die mit Gelpermeationschromatographie (GPC) nach universeller Kalibrierung erhalten wurden (Abbildung 3). Ein Anstieg der Rotationsgeschwindigkeit von 50 000 rpm (Abbildung 3 A) auf 60 000 rpm (Abbildung 3 B) führt zu einem Anstieg der Dispersität von 1.9 auf 2.2 (Abbildung 3 D). Eine höhere Initiatorkonzentration (2.3–38.9 mg mL^{-1} ; Abbildung S6) führt, wie aufgrund der kinetischen Kettenlänge erwartet, zu kürzeren Ketten (Abbildung 3 C,D). Somit kann die Kettenlängenverteilung vorhergesagt werden. Simulationen ermöglichen die gezielte Herstellung gewünschter Verteilungen.

Mit den Limitierungen einer maximalen Rotationsgeschwindigkeit von 60 000 rpm und dem durch die Größe von Genopol BP-2 limitierten Sedimentationskoeffizienten wurde eine maximale Dispersität von 2.3 erreicht. Steilere Konzentrationsgradienten des Initiators würden zu breiteren Kettenlängenverteilungen führen. Hierfür werden Initiatoren mit höheren Molmassen benötigt. Makroinitiatoren mit Molmassen zwischen 1500 und 4000 g mol^{-1} würden zu steileren Konzentrationsgradienten führen, z. B. von 0.02 bis 78.2 mg mL^{-1} für 2000 g mol^{-1} (Abbildung S9). Dadurch können breitere Kettenlängenverteilungen (z. B. Dispersität von 3.7 für einen Initiator mit einer Molmasse von 4000 g mol^{-1}) und verschiedene Formen hergestellt werden (Abbildung 4). In Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit und dem Molekulargewicht des Initiators können die Breite der Molmassenverteilung und die Länge des hochmolekularen Ausläufers kontrolliert werden.

Der Vorteil bei der Verwendung der analytischen Ultrazentrifuge zur Herstellung von gewünschten Verteilungen ist, dass der Konzentrationsgradient des Initiators jederzeit mit der implementierten Optik detektiert werden kann. Zudem können je nach durchgeführtem Zentrifugationsexperiment verschiedene Konzentrationsprofile erzeugt werden. Für die generelle Nutzung der präsentierten Arbeit muss die Initiatorkonzentration nicht durch Ultrazentrifugalfelder eingestellt werden, sondern kann auch durch Diffusion oder beliebige andere geeignete Flüssigkeitsmischtechniken mit bekannter Thermodynamik oder Kinetik generiert werden. Der Diffusionskoeffizient wird dabei durch etablierte Techniken

Abbildung 3. A)–C) Resultierende Kettenlängenverteilungen aus GPC-Messungen (durchgezogene schwarze Linie) und simuliert mit dem Schulz-Flory-Ansatz (gestrichelte graue Linie); A) bei 50 000 rpm und Initiatorkonzentration 6 mg mL^{-1} , B) bei 60 000 rpm und Initiatorkonzentration 6 mg mL^{-1} , C) bei 60 000 rpm und Initiatorkonzentration 12.5 mg mL^{-1} . D) Vergleich der Kettenlängenverteilungen aus GPC-Messungen für (A) (durchgezogene schwarze Linie), (B) (gestrichelte dunkelgraue Linie) und (C) (gepunktete hellgraue Linie).



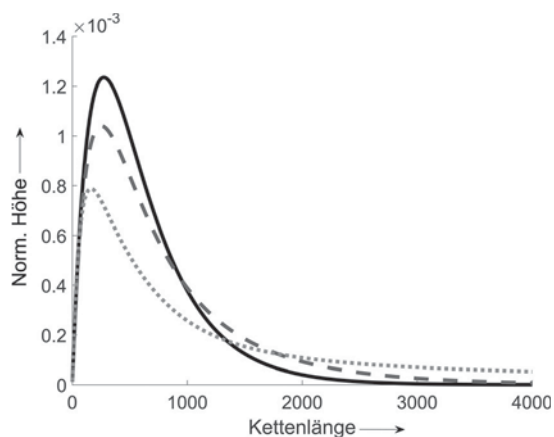


Abbildung 4. Simulierte Kettenlängenverteilungen für Polymerisation mit Makroinitiatoren mit verschiedenen Molmassen: $M = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ (durchgezogene schwarze Linie), $M = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ (gestrichelte dunkelgraue Linie), $M = 4000 \text{ g mol}^{-1}$ (gepunktete hellgraue Linie).

wie Feldflussfraktionierung^[23] und analytische Ultrazentrifugation bestimmt.^[22] Monomerlösung wird mit einer Lösung mit Photoinitiator oder thermischem Initiator überschichtet. Der Diffusionsprozess kann dann mit dem zweiten Fickschen Gesetz^[24] beschrieben und so jederzeit berechnet werden. Die Polymerisation wird zum gewünschten Zeitpunkt entweder durch Bestrahlung oder durch Temperaturerhöhung gestartet. Dadurch können verschiedene Molmassenverteilungen mit wenig Geräteausstattung und Aufwand erzeugt werden.

Wir haben eine neue Methode entwickelt, um Molmassenverteilungen durch Konzentrationseinstellung eines Makroinitiators im Ultrazentrifugalfeld und anschließende Photopolymerisation zu kontrollieren. Die resultierenden Molmassenverteilungen wurden mit einem Schulz-Flory-Ansatz simuliert. Durch Anwendung verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten kann eine Vielzahl gewünschter Molmassenverteilungen hergestellt werden. Durch den Transfer des Prozesses zur Konzentrationskontrolle durch Diffusion oder andere kontrollierte Mischtechniken, die in jedem beliebigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden können, kann das Konzept potenziell in jedem Chemielabor genutzt werden.

Experimentelles

Details siehe Hintergrundinformationen. Für die Photopolymerisationen wurden Methyl-diethanolamin, Methylacrylat, THF und Genopol BP-2 gemischt und in eine AUZ-Ti-Doppelsektorzelle gefüllt. Der gewünschte Konzentrationsgradient wurde durch Sedimentation in der AUZ eingestellt, und anschließend wurde die Photopolymerisation mit einer Xe-Blitzlichtlampe über 20 min durchgeführt.

Danksagung

Wir danken der Carl-Zeiss-Stiftung für die finanzielle Förderung von A.S. Wir bedanken uns bei L. Bolk für die GPC-Messungen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Analytische Ultrazentrifugation · Molmassenverteilung · Photochemie · Polymerisationen · Radikalreaktionen

- [1] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**.
- [2] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [3] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis in *Properties of Polymers*, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2009**, S. 7–47.
- [4] N. A. Lynd, M. A. Hillmyer, M. W. Matsen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4531–4533.
- [5] D. T. Gentekos, L. N. Dupuis, B. P. Fors, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1848–1851.
- [6] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler in *Macromolecular Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 1–6.
- [7] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [8] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [9] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [10] G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993–1001.
- [11] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034–5068; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138–5174.
- [12] J. Nicolas, Y. Guillauneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [13] T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, *272*, 866–868.
- [14] A. Noro, M. Iinuma, J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3804–3808.
- [15] G. Hadziioannou, A. Skoulios, *Macromolecules* **1982**, *15*, 267–271.
- [16] T. M. Laue in *Current Protocols in Protein Science* Wiley-Interscience, New York, **1996**.
- [17] P. Schuck, *Basic principles of analytical ultracentrifugation*, CRC, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**.
- [18] K. L. Planken, H. Cölfen, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1849–1869.
- [19] H. Fujita, *Foundations of ultracentrifugal analysis*, Wiley, New York, **1975**.
- [20] P. Schuck, *Biophys. J.* **2000**, *78*, 1606–1619.
- [21] B. Demeler, *Anal. Ultracentrifugation Techniques Methods* **2005**, 210–230; B. Demeler in *Analytical Ultracentrifugation: Techniques and Methods*, Royal Society of Chemistry, London, **2005**, S. 210–230.
- [22] W. Mächtle, L. Börger, *Analytical ultracentrifugation of polymers and nanoparticles*, Springer, Berlin, **2006**.
- [23] H. Cölfen, M. Antonietti in *New Developments in Polymer Analytics I* (Hrsg.: M. Schmidt), Springer, Berlin, Heidelberg, **2000**, S. 67–187.
- [24] A. Fick, *Ann. Phys.* **1855**, *170*, 59–86.