

Verfolgung der radikalischen Polymerisation mit Einzelmolekülspektroskopie**

Dominik Wöll, Hiroshi Uji-i, Tobias Schnitzler, Jun-ichi Hotta, Peter Dedecker, Andreas Herrmann, Frans C. De Schryver, Klaus Müllen und Johan Hofkens*

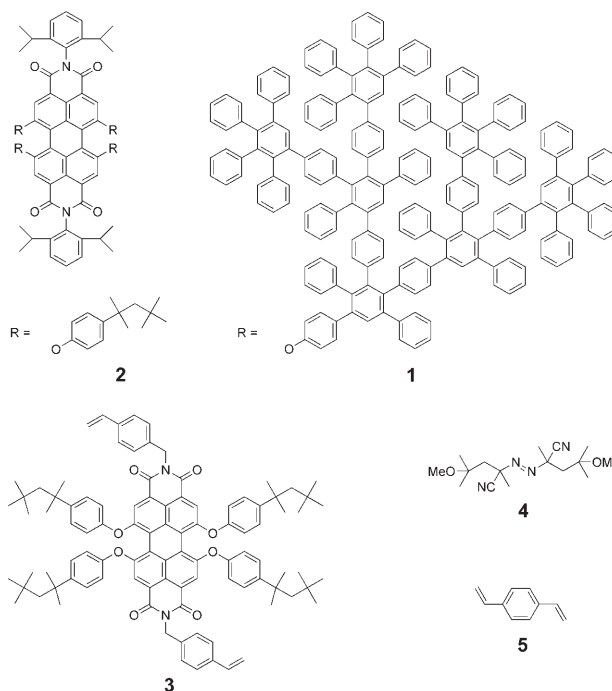
Polymerisationsprodukte haben für das tägliche Leben während der vergangenen hundert Jahre immer stärker an Bedeutung gewonnen. Deshalb wurden und werden enorme Anstrengungen zur Aufklärung aller Details des Polymerisationsprozesses unternommen. Verbreitete analytische Methoden hierfür sind z. B. die ESR-Spektroskopie,^[1] die durch Laserpulse induzierte Polymerisation in Kombination mit Größenausschlusschromatographie^[2] und Massenspektrometrie^[3] sowie NMR^[4] und Fluoreszenzspektroskopie.^[5–11] Diese Techniken führten zu tiefen Einblicken in die Kinetik von Polymerisationen. Allerdings können die meisten dieser Techniken nicht über einen breiten Reaktionsverlauf angewendet werden, und außerdem mitteln allesamt über die Gesamtheit aller Moleküle. Daher kann keine der genannten Methoden während der Polymerisation auftretende Heterogenitäten auf molekularer Ebene erfassen, welche die Eigenschaften des fertigen Polymers beeinflussen. Dies gelingt jedoch mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie (SMS).

Mit SMS wurde schon die Dynamik einzelner Moleküle^[12–14] oder einzelner Polymerketten^[15,16] in einer Polymermatrix untersucht. Insbesondere ermöglichte die Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) Studien über die Diffusion in Polymerlösungen, Gele mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen,^[17] auf Polyethylenterephthalat-Filme gepropfte Polyacrylsäure^[15] und die durch Thrombin induzierte Fibrinaggregation.^[18]

Hier berichten wir erstmals über SMS-Messungen während der radikalischen Polymerisation mit und ohne Vernetzer. Dabei verfolgten wir die Polymerisation mithilfe von

Farbstoffsonden, deren Diffusionskonstante D sich im Reaktionsverlauf änderte. Solche Änderungen können auf Unterschiede in der Bewegungsfreiheit der Moleküle in einer Monomerlösung und der gebildeten Polymermatrix zurückgeführt werden. FCS misst die Zeit, in der sich diffundierende Moleküle innerhalb eines definierten Volumens aufhalten, und eignet sich für die Bestimmung von $D > 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bis zu hohen Umsätzen U , bevor eine zu langsame Bewegung die Anwendbarkeit einschränkt. Die Weitfeldmikroskopie (WFM) bildet die Position der fluoreszierenden Moleküle direkt ab und eignet sich zur Verfolgung von langsamen ($D < 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) und immobilisierten Molekülen. Beide Methoden ergänzen sich somit, und zusammen können sie die Translationsbewegung von Farbstoffen über den gesamten Polymerisationsverlauf verfolgen. Dabei ist die Beobachtung von Heterogenitäten ein entscheidender Vorteil gegenüber Viskositätsmessungen, bei denen unter Verwendung der Stokes-Einstein-Beziehung ein Durchschnittswert für D erhalten wird.

Perylendiimid-Derivate wurden als Farbstoffsonden benutzt. Mit den Farbstoffen **1** und **2** wurde die Polymerisation von Styrol in Ab- und Anwesenheit eines Vernetzers untersucht. Dem Farbstoff **1** galt dabei besonderes Interesse, weil er sich aufgrund seiner Größe langsamer bewegt und somit



[*] Dr. D. Wöll, Dr. H. Uji-i, Dr. J.-I. Hotta, P. Dedecker, Prof. Dr. F. C. De Schryver, Prof. Dr. J. Hofkens
Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200 F, 3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 1632-7990
E-Mail: johan.hofkens@chem.kuleuven.be

T. Schnitzler, Dr. A. Herrmann, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Dr. J. Enderlein (Universität Tübingen) und Wako Chemicals (insbesondere Dr. A. Kraetzschmar) für die hilfreichen Ratschläge und Prof. Dr. C. Detrembleur (Université de Liège) für die Versorgung mit V70. Dem Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek Vlaanderen (FWO grant G.0366.06), dem KULeuven Research Fund (GOA 2006/2), dem Flemish Ministry of Education (ZWAP 04/007) und der Federal Science Policy of Belgium (IAP-VI/27) sei ebenso für Unterstützung gedankt. D.W. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

bereits bei niedrigerem U mit WFM erfasst werden kann. Zusätzlich ermöglichte das Derivat **3** mit zwei Styrylgruppen (Beschreibung der Synthese in den Hintergrundinformationen) die Bildung von Polystyrol, in dem der Farbstoff kovalent in das Polymer eingebaut wird und potenziell vernetzend wirkt.^[19] **2** ist etwa so groß wie **3** und diente als Referenz.

Alle Polymerisationen wurden mit dem thermischen Radikalinitiator **4** ausgelöst und bei Raumtemperatur durchgeführt. Drei Arten experimenteller Bedingungen wurden ausgewählt: die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von **1** oder **2**, die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von **1** und dem Vernetzer **5** sowie die Polymerisation von Styrol mit **3**. Die Kinetik dieser Polymerisationen ist in den Hintergrundinformationen genauer beschrieben.

Bei der Polymerisation ohne Vernetzer in Gegenwart von **1** wurden die FCS-Autokorrelationskurven bis hin zu hohen Umsätzen (0.83) mit einer Diffusionszeit τ angeglichen (siehe die Hintergrundinformationen). Die so ermittelten Diffusionskonstanten D sind in Abbildung 1a,b als graue Kreise dargestellt. Die akzeptablen Angleichungen mit einer Diffusionskonstanten weisen auf eine recht homogene Translationsbewegung der Farbstoffe hin. Sogar bei hohem Umsatz U bleibt den Farbstoffmolekülen viel Bewegungsfreiheit, weil die sie umgebenden Polymerketten nur leicht miteinander verwoben sind und sich somit aneinander entlang bewegen können. Die Bewegung von Farbstoffmolekülen mit $D < 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ kann in der WFM direkt beobachtet werden (siehe hierzu die Filme in den Hintergrundinformationen). Allerdings bewegen sich die Farbstoffmoleküle zu Beginn der Polymerisation zu schnell, um sie mit der Zeitaufösung der CCD-Kamera erfassen zu können. (Für alle genannten WFM-Experimente wurde eine Integrationszeit von 38 ms pro Frame (26 Hz) verwendet.) Auch wenn in dieser Phase keine Farbstoffmoleküle lokalisiert werden konnten, so lassen sich deren Spuren im WFM-Film bei $0.42 U$ dennoch erkennen. Mit fortschreitender Polymerisation verlangsamt sich die Translation der Farbstoffmoleküle allmählich. Der bei $0.64 U$ aufgenommene Film zeigt, dass Moleküle gelegentlich für ein paar hundert Millisekunden erfasst werden können, bevor sie sich aus dem Fokus bewegen (Abbildung 2b, links). Erst bei ungefähr $0.70 U$ sind die meisten Moleküle langsam genug, um ihren Spuren zu folgen (siehe Hintergrundinformationen). Zum Ende der Polymerisation hin stoppt die langsame translatorische Diffusion, die bei $0.85 U$ noch beobachtet werden kann, bei $0.90 U$ schließlich, und die stark eingeschränkte Molekülbewegung führt zu sehr geringen Polymerisationsraten.^[20]

Eine zweite Versuchsreihe richtete sich auf die Diffusion in Polymernetzwerken. Dazu wurden die oben beschriebenen Experimente wiederholt, aber diesmal wurden 1 % oder 3 % 1,4-Divinylbenzol (**5**) als Vernetzer zugegeben (Abbildung 1a und b). Bei geringem U ähnelten die Autokorrelationskurven, die Güte der Angleichungen und die Diffusionskonstanten denjenigen der Experimente ohne **5**. Sobald jedoch Gelbildung einsetzte, konnten die FCS-Kurven nur noch mit zwei Diffusionskonstanten akzeptabel angeglichen werden (siehe die Hintergrundinformationen), die mit Dreiecken gekennzeichnet sind [schnell: grün, langsam: rot; schwarze Kreise:

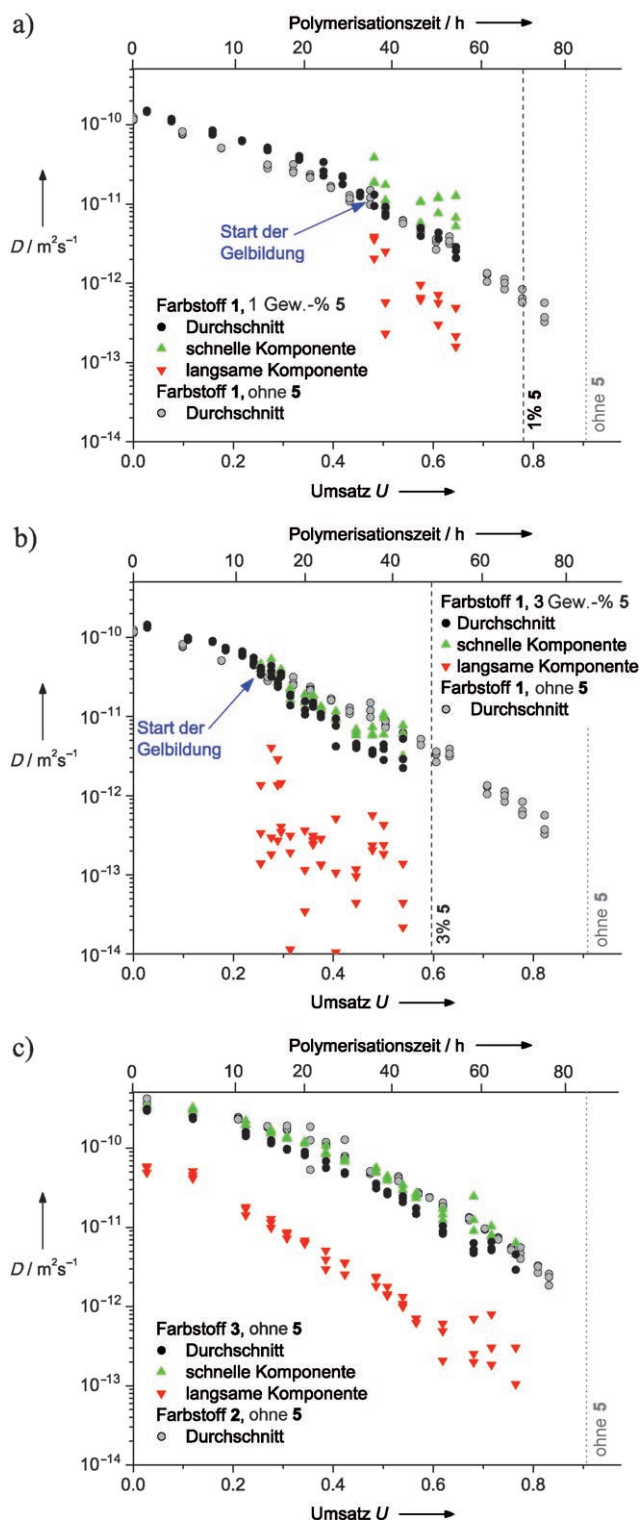


Abbildung 1. Abhängigkeit der mit FCS bestimmten Diffusionskonstanten vom Umsatz U und der Polymerisationszeit: a,b) Polymerisation von Styrol und 0%, 1% und 3% Vernetzer **5** in Gegenwart von **1**. Die Korrelation zwischen Polymerisationszeit und Umsatz gilt bis $0.9 U$, $0.6 U$ bzw. $0.4 U$ (siehe die Hintergrundinformationen); c) für die Polymerisationen von Styrol mit **3** und von Styrol in Gegenwart von **2**. Jede Messung wurde dreimal an verschiedenen Positionen wiederholt. Die gestrichelte Linie markiert den mit WFM ermittelten Zeitpunkt, an dem alle Moleküle immobilisiert waren.

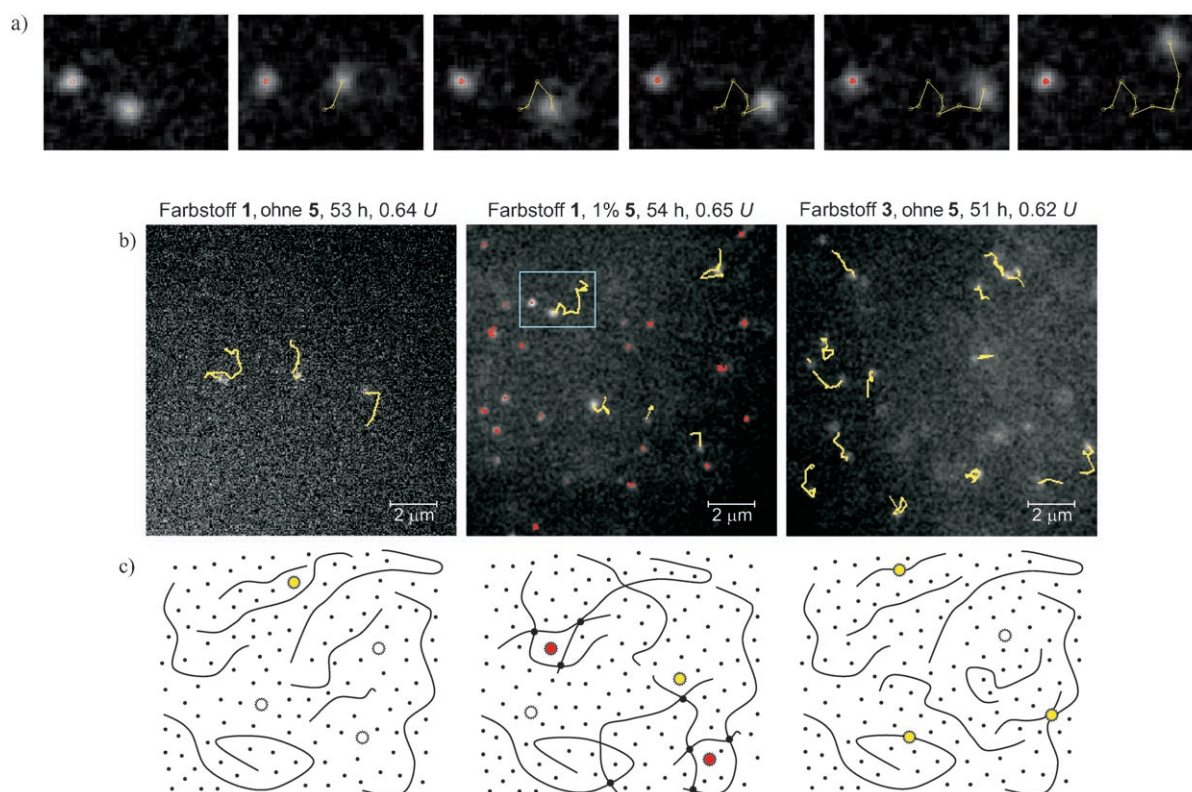


Abbildung 2. a) Bilder eines Films für den in Abbildung 2b (Mitte) markierten Bereich mit einem immobilisierten und einem beweglichen Farbstoffmolekül (nur jeder zweite Frame ist gezeigt). b) Verfolgung der Molekülbewegung für die drei Arten der im Text beschriebenen Experimente in WFM-Bildern (ca. 0.64 U, bis 20 Schritte). c) Schematische Darstellung der Farbstoffmoleküle in ihrer Umgebung als Kreise, deren Farbe die momentane Geschwindigkeit erkennen lässt (weiß: zu schnell für eine WFM-Detektion, gelb: mit WFM detektierbar, rot: sehr langsam/unbeweglich).

gewichtete Mittelwerte (siehe Hintergrundinformationen)]. Die schnelle Komponente von D nimmt vergleichbar zu D von **1** in dem Experiment ohne Vernetzer ab (graue Kreise), dagegen fällt die langsame Komponente von D ungefähr zum Zeitpunkt der Gelbildung um etwa eine Größenordnung bei 1% und etwa zwei Größenordnungen bei 3% Vernetzerkonzentration. Bei 3% beginnt die Gelbildung außerdem früher als bei 1%. (Das beobachtete Verhältnis der Gelbildungszeiten, $0.47/0.25 \approx 1.9$, ist nahe am theoretischen Wert von $\sqrt{3}$.^[21]) Die WFM-Filme zeigen, dass vor der Gelbildung mehr als 90% aller Moleküle zu schnell diffundieren, um sie mit der Zeitauflösung der WFM zu lokalisieren. Allerdings sind einige Moleküle auch sehr langsam oder bewegen sich gar nicht. Diese Moleküle befinden sich vermutlich in Bereichen, in denen sich bereits ein Polymernetzwerk gebildet hat, sodass ihre Bewegung eingeschränkt wird. Während der Gelbildung nimmt die Zahl der langsamen und unbeweglichen Moleküle signifikant zu. Die Heterogenität durch die gleichzeitige Anwesenheit von „schnellen“, „langsamen“ und unbeweglichen Farbstoffmolekülen führt auch dazu, dass die Angleichungen der FCS-Autokorrelationen mit nur einer Diffusionskonstante inakzeptabel werden. Im weiteren Polymerisationsverlauf verlangsamt sich die Diffusion aller Moleküle, und die Konzentration der unbeweglichen Moleküle nimmt, wie in den WFM-Filmen gezeigt, allmählich zu. Schließlich kommt die Translationsbewegung ganz zum

Stillstand. Dieser Punkt wird umso früher erreicht, je höher die Vernetzerkonzentration ist.

Der Farbstoff **3** kann über eine oder zwei seiner Styrylgruppen in das wachsende Polymer eingebaut werden. Daher kann die Translationsbewegung von freiem und eingebautem Farbstoff gleichzeitig untersucht werden. **3** wurde in nanomolaren Konzentrationen zu einer Lösung aus Styrol und dem Initiator gegeben. Bei dieser geringen Konzentration kann ein Einfluss auf die Viskosität oder andere Eigenschaften der Reaktionsmischung ausgeschlossen werden. Zu allen Zeiten war eine Angleichung der FCS-Autokorrelationskurven mit zwei Diffusionskonstanten nötig. Zu jedem Zeitpunkt und bei vergleichbaren Konzentrationen stimmt die schnelle Komponente sehr gut mit der Diffusionskonstanten von freiem **2** überein, einem Farbstoff der ähnlich groß wie **3** ist (Abbildung 1c). Diese Fraktion repräsentiert demnach den nicht in die Polymerkette eingebauten Farbstoff. Die langsame Komponente hat einen um etwa eine Größenordnung geringeren Diffusionskoeffizienten und kann dem in das Polystyrol eingebauten **3** zugeordnet werden. Der Farbstoff kann in Ketten unterschiedlicher Länge mit jeweils entsprechendem D integriert werden, allerdings konnte mit FCS nur ein Mittelwert bestimmt werden. Der Anteil an Farbstoff, der mit WFM erfasst werden kann, ist bei vergleichbarer Farbstoffkonzentration stets höher als bei dem Experiment mit **1**, obwohl dieser Farbstoff größer ist. Dies

kann mit dem Einbau von **3** in die wachsende Polymerkette und der damit einhergehenden beschränkten Bewegung bereits in einer frühen Polymerisationsphase erklärt werden. Ebenso wie bei dem Experiment mit **1** oder **2** wird bei 0.90 *U* weder für eingebauten noch für freien Farbstoff **3** eine Bewegung beobachtet.

Die WFM-Messungen wurden bei ca. 0.64 *U* verglichen. Bei diesem Umsatz können deutliche Unterschiede in der lateralen Diffusion beobachtet werden (siehe Abbildung 2 und Film in den Hintergrundinformationen). Zur Quantifizierung der WFM-Beobachtungen wurden die Schrittlängenverteilungen^[22,23] der lateralen Bewegung zwischen verschiedenen Frames für einzelne Farbstoffmoleküle gemessen und in einem Histogramm aufgetragen^[24] (siehe Abbildung 3a und Hintergrundinformationen). Bei der mit **1** untersuchten Polymerisation ohne **5** bewegen sich die Farbstoffmoleküle „schnell“, und somit können nur wenige, zeitweise langsamere Moleküle verfolgt werden. Im Durchschnitt sind aber die Schrittweiten sogar dieser frei diffundierenden „langsamen“ Moleküle größer als bei den anderen beiden Experimenten ($D = 1.14 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Die Situation ist anders im Fall des wachsenden vernetzten Polymers. Hier wurden signifikante Heterogenitäten bei der Bewegung der Farbstoffmoleküle beobachtet. Die Schrittlängenverteilungen zeigen zwei Fraktionen (siehe die

Hintergrundinformationen): Der Wert $D = 0.469 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ kann der Fraktion frei diffundierender Moleküle in weniger dichten Bereichen des Polymernetzwerks zugeordnet werden, bei der anderen Fraktion nehmen die Schrittlängen für größere Zeitintervalle nicht signifikant zu, und somit handelt es sich um die im Netzwerk immobilisierten Moleküle. Ein weiterer Hinweis darauf, dass die beobachtete Heterogenität tatsächlich von verschiedenen Molekülfractionen mit unterschiedlicher Bewegung stammt, ist in Abbildung 3b gezeigt, wo das mittlere Quadrat der Entfernung ($\langle r^2 \rangle$) für mehrere Moleküle gegen die Zeit aufgetragen ist. Bei der unbeweglichen Fraktion bleibt ($\langle r^2 \rangle$) für alle Zeitintervalle nahe an 0. Eine weitere Fraktion diffundiert normal und kann der in der FCS beobachteten „langsamen“ Fraktion zugeordnet werden. Im Unterschied zu der FCS zeigt die WFM jedoch für verschiedene Moleküle eine Verteilung von ($\langle r^2 \rangle$), wie aus der Kurvenschar in Abbildung 3b deutlich wird. Die in der FCS erfasste „schnelle“ Fraktion bewegt sich zu schnell für die Zeitauflösung der WFM.

Im Experiment mit **3** liegen gleichzeitig freie und eingebaute Farbstoffmoleküle vor. Die meisten freien Moleküle sind zu schnell für eine Lokalisierung durch WFM, doch die wesentlich langsamere Bewegung der in die Polymerketten eingebauten Farbstoffmoleküle kann verfolgt werden. Für *D* ergab sich ein Wert von $0.261 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Unterschiede zwischen in verschieden lange Polymerketten eingebauten oder vernetzenden Farbstoffmolekülen konnten nicht quantifiziert werden.

Zusammenfassend haben wir einen neuen Weg zur Verfolgung der radikalischen Polymerisation über eine große Umsatzspanne gezeigt. Unsere Methode beruht auf der Detektion einzelner Farbstoffmoleküle, deren Beweglichkeit sich während der Polymerisation ändert. Wird kein Vernetzer zugegeben, diffundieren **1** und **2** frei im umgebenden Medium, in Gegenwart von **5** jedoch konnten die Entwicklung von Heterogenitäten während der Netzbildung und deren Einfluss auf die Bewegung der Farbstoffsonden verdeutlicht werden. Am Beispiel der Polymerisation mit einer geringen Konzentration an **3** (ca. 10^{-9} M) wurden die Folgen des Einbaus von Monomereinheiten in die wachsende Polystyrolkette demonstriert.

Unsere Untersuchungen lassen sich auf die Bildung anderer Polymerisationssysteme wie ineinandergreifender Netzwerke und Nanokomposite ausweiten und werden insbesondere zum Verständnis von Heterogenitäten in der molekularen Bewegung beitragen. Dieses Wissen kann die Kontrolle von Polymerisationsprozessen erleichtern und die Eigenschaften der resultierenden Polymere verbessern.

Eingegangen am 11. September 2007

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2007

Stichwörter: Diffusion · Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie · Polymerisationen · Styrol · Weitfeldmikroskopie

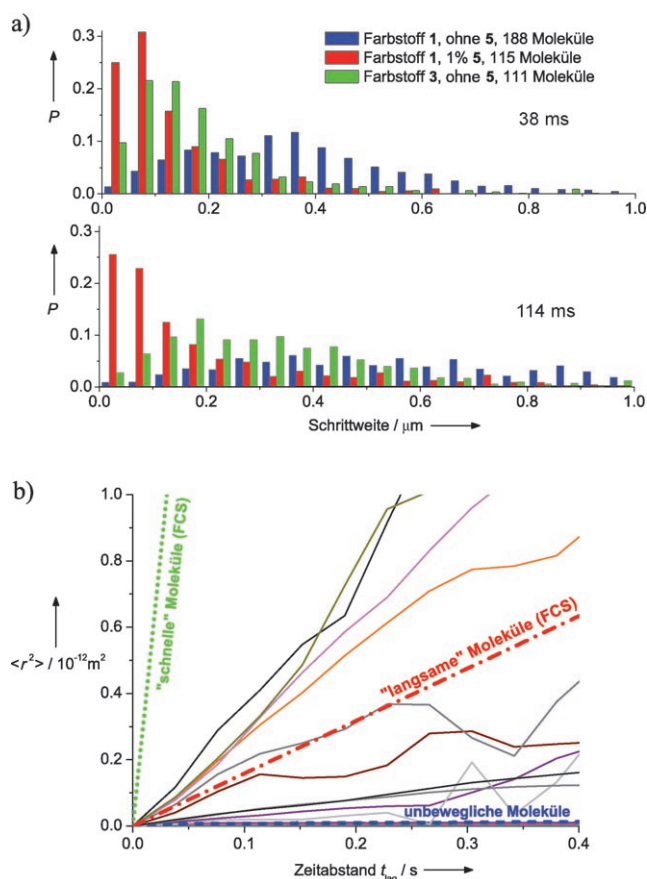


Abbildung 3. a) Schrittlängenverteilungen für Zeitabstände von 38 und 114 ms für die drei im Text beschriebenen Experimente; b) $\langle r^2 \rangle$ für mehrere Einzelmoleküle von **1** bei 0.65 *U* im Experiment mit 1% **5**.

[1] B. Yamada, D. G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 565–630.

[2] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191–254.

- [3] J. Schweer, J. Sarnecki, F. Mayer-Posner, K. Müllen, H. J. Räder, J. Spickermann, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4536–4543.
- [4] F. Heatley, P. A. Lovell, J. McDonald, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 255–268.
- [5] P. Bosch, F. Catalina, T. Corrales, C. Peinado, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4314–4325.
- [6] M. S. Frahn, L. H. Luthjens, J. M. Warman, *Polymer* **2003**, *44*, 7933–7938.
- [7] J. M. Warman, R. D. Abellon, L. H. Luthjens, J. W. A. Suikerbuyk, H. J. Verhey, J. W. Verhoeven, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1999**, *151*, 361–366.
- [8] H. J. Verhey, B. Gebben, J. W. Hofstraat, J. W. Verhoeven, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *33*, 399–405.
- [9] M. Levitus, J. L. Bourdelande, G. Marques, P. F. Aramendia, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *126*, 77–82.
- [10] R. O. Loutfy, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1239–1248.
- [11] R. O. Loutfy, *Macromolecules* **1981**, *14*, 270–275.
- [12] H. Uji-i, S. M. Melnikov, A. Deres, G. Bergamini, F. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, J. Enderlein, J. Hofkens, *Polymer* **2006**, *47*, 2511–2518.
- [13] A. Schob, F. Cichos, J. Schuster, C. von Borczyskowski, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1019–1026.
- [14] R. A. L. Vallée, P. Marsal, E. Braeken, S. Habuchi, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, D. Beljonne, J. Hofkens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12011–12020.
- [15] X. Pan, C. Aw, Y. Du, H. Yu, T. Wohland, *Biophys. Rev. Lett.* **2006**, *1*, 1–9.
- [16] G. T. Gavranovic, S. Csihony, N. B. Bowden, C. J. Hawker, R. M. Waymouth, W. E. Moerner, G. G. Fuller, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8121–8127.
- [17] A. Michelman-Ribeiro, H. Boukari, R. Nossal, F. Horkay, *Macromolecules* **2004**, *37*, 10212–10214.
- [18] N. Bark, Z. Földes-Papp, R. Rigler, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1999**, *260*, 35–41.
- [19] **3** kann als Vernetzer fungieren. Allerdings wurde eine Vernetzung in der Diskussion vernachlässigt, da die Konzentration dieser Moleküle um ca. 9 Größenordnungen geringer war als die Styrolkonzentration.
- [20] H. Yamazoe, P. B. Zetterlund, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 824–829.
- [21] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**.
- [22] M. C. Konopka, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9814–9826.
- [23] T. Kues, R. Peters, U. Kubitscheck, *Biophys. J.* **2001**, *80*, 2954–2967.
- [24] R. Bausinger, K. von Gersdorff, K. Braeckmans, M. Ogris, E. Wagner, C. Bräuchle, A. Zumbusch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1598–1602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1568–1572.