

# Radikalische Polymerisation: Kann man das Unumkehrbare umkehren?\*\*

Christopher Barner-Kowollik\*

NMR-Spektroskopie · Photochemie · Polymerisationen · Radikalreaktionen · Reversibilität

Die freie radikalische Polymerisation ist umstritten die am häufigsten angewendete Methode, um polymeres Material mit unterschiedlichsten Eigenschaften herzustellen. Dieses Forschungsgebiet hat innerhalb der letzten 15 Jahre aufgrund der Entwicklung von Polymerisationsverfahren, die einen lebenden Charakter in den Polymerisationsprozess implementieren und dadurch die maßgeschneiderte Zusammensetzung der Polymertopologie und des Molekulargewichtes ermöglichen, große Aufmerksamkeit erhalten.<sup>[1]</sup> Zugleich wurden der Mechanismus und die Kinetik der radikalischen Polymerisationsprozesse immer stärker erforscht, da das grundlegende Verständnis der fundamentalen Polymerisationsprozesse – einschließlich der genauen Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Elementarreaktionen, aus denen der Polymerisationsprozess zusammengesetzt ist – für das Design definierter Polymere benötigt wird. Von besonderem Interesse ist das detaillierte Studium des Initiierungsprozesses der radikalischen Polymerisation.<sup>[2]</sup>

Es gibt viele Gründe für eine bessere Erforschung sowohl der photochemischen als auch der thermischen Initiierung: Erstens ist es wichtig herauszufinden, wie schnell die primären Radikale unter bestimmten Reaktionsbedingungen aus der Initiierungsquelle (z.B. wenn Initiatormoleküle eingesetzt werden) entstehen, da der Initiator auf das Monomer und die speziellen Polymerisationsbedingungen zugeschnitten sein muss. Zweitens ist es unabdingbar herauszufinden, welche Reaktionen direkt nach der Entstehung der primären Radikale ablaufen, bevor die Reaktion mit den Monomer-Einheiten stattfindet. Solche so genannten Käfigprozesse können die Rekombination oder die Disproportionierung zweier Radikale, intramolekulare Umlagerungen oder Transferreaktionen umfassen. Kenntnisse dieser Käfigprozesse ermöglichen es, Initiatoren zu entwickeln, die möglichst wenige Nebenreaktionen aufweisen. Drittens (dies steht auch im Zusammenhang mit dem zweiten Punkt) ist es wün-

schenswert, die Zahl der Radikale zu kennen, die für die Initiierung des makromolekularen Wachstums zur Verfügung stehen. Dies wird typischerweise als Initiatoreffizienz  $f$  (Anteil der Radikale, die den Polymerisationsprozess initiieren) ausgedrückt. Bei jeder radikalischen Polymerisation sollte die Initiatoreffizienz idealerweise annähernd eins sein.

Abschließend muss ermittelt werden, mit welcher Geschwindigkeit die einzelnen initiierenden Radikale mit den Vinylfunktionen der Monomere reagieren und an welchem Ende der Vinylfunktion die Reaktion stattfindet. In vielen Fällen entsteht mehr als ein Radikaltyp aus der Initiierungsquelle, und daher muss jede individuelle Radikalreaktivität gegenüber dem Monomer untersucht werden. Ein Verständnis des Initiierungsschritts ist nicht nur wichtig für die Optimierung des präparativen Ablaufs des (lebenden) radikalischen Polymerisationsprozesses, bei dem der Initiator die Endgruppe und damit auch die Eigenschaften des erzeugten Materials (mit)bestimmt, sondern auch für die Ermittlung der kinetischen Geschwindigkeitskoeffizienten, die häufig mit Hilfe photoinitierter Puls-Laser-Techniken untersucht werden.<sup>[3]</sup>

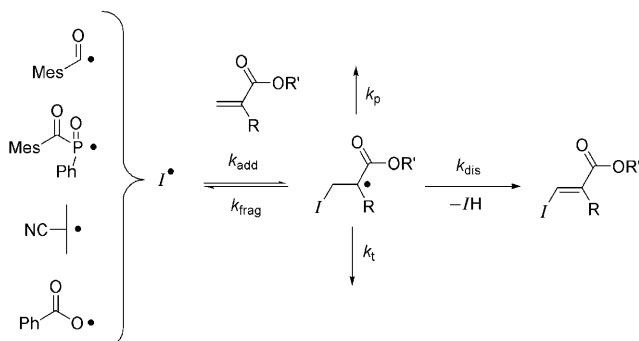
Unser Verständnis der Prozesse, die die Initiierung der radikalischen Polymerisation bestimmen, ist bereits recht umfassend,<sup>[4]</sup> allerdings fehlen noch wichtige Informationen über bestimmte Bereiche, besonders hinsichtlich der Bestimmung der Initiatoreffizienz (auch in Abhängigkeit vom Monomer-zu-Polymer-Umsatz) sowie der Anteile und Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Radikale mit den Monomeren reagieren. Eine zentrale Annahme bei der kinetischen Modellierung der Polymerisationsreaktionen wie auch bei fast allen Diskussionen über den Initiierungsprozess ist die, dass die Anlagerung des aus dem Initiator entstandenen Radikals an das Monomer irreversibel sei.

Ein aktueller Beitrag von Gescheidt et al.<sup>[5]</sup> gibt nun jedoch Hinweise darauf, dass die Addition eines aus einem Initiator entstandenen Radikals tatsächlich eine Reaktion mit ausgeprägter Reversibilität sein kann; die Grundlage dieser Arbeit bildeten NMR-spektroskopische Messungen mit chemisch induzierter dynamischer Kernpolarisation (<sup>1</sup>H-CIDNP-NMR-Spektroskopie),<sup>[6]</sup> einer Technik, die oft angewendet wird, um kurzlebige freie Radikale und ihre Reaktionsmechanismen zu untersuchen. Die Autoren untersuchten die photoinitierte Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat (*t*BAM) und *n*-Butylacrylat (*n*BA) und verwendeten Bisacylphosphinoxid als photolabile Radikalquelle. Die Aus-

[\*] C. Barner-Kowollik  
Preparative Macromolecular Chemistry  
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstraße 18, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-5647  
E-Mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu

[\*\*] C.B.-K. bedankt sich für die Finanzierung seiner Arbeiten durch das KIT im Rahmen der Exzellenzinitiative der führenden deutschen Universitäten.

wertung des CIDNP-NMR-Experiments zeigte, dass die primär erzeugten Radikale wie erwartet an das Monomer anlagern, allerdings wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich das Monomer regenerierte, nachdem der erste Additionsschritt erfolgt war (siehe Schema 1 für eine allgemeine



**Schema 1.** Reversible Addition photolytisch erzeugter primärer Radikale an Vinylbindungen zu Beginn der freien radikalischen Polymerisation gemäß  $^1\text{H}$ -CIDNP-Experimenten. Im Anschluss können die Addukt-Radikale disproportionieren, und das resultierende Produkt kann ein Radikal addieren. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, I = Initiator;  $k_p$ : Wachstumskoeffizient,  $k_t$ : Kettenabbruchskoeffizient.

Darstellung des Prozesses). Zuerst wurde angenommen, dass dieser Vorgang auf die Sperrigkeit des tBAM-Monomers zurückzuführen sei. Dieses Monomer könnte in Analogie zu Monomeren wie Dimethylitaconat tendenziell eine Depropagation eingehen (d.h. eine niedrige Ceiling-Temperatur aufweisen),<sup>[7]</sup> jedoch zeigte ein weiteres Experiment mit *n*BA, bei dem sterische Gründe für eine reversible Reaktion ausgeschlossen werden können, sehr ähnliche Ergebnisse. Weitere Experimente gaben Hinweise darauf, dass die Reversibilität nicht nur auf primäre Radikale des verwendeten Photoinitiators beschränkt ist, sondern auch bei Benzoylperoxid und dem häufig verwendeten Initiator Azobisisobutyronitril auftritt.

Unter der Annahme, dass keine unvorhergesehenen Artefakte während der Experimente auftreten und die Resultate korrekt sind, könnten die Folgen dieser Befunde erheblich sein, da dann unsere heutige Auffassung der Addition primärer Radikale überdacht werden müsste, um die Reversibilität dieser Reaktion zu berücksichtigen. Wenn die derzeitigen Befunde weiter bestätigt und quantifiziert werden (siehe unten), muss ein teilweise revidierter Mechanismus für die radikalische Polymerisation postuliert werden. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die Reversibilität bereits bei Raumtemperatur auftritt, wäre zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Fragmentierungsreaktion erheblich ist. In welchem Umfang die Regeneration des Monomers durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur beeinflusst wird, hängt von der Größenordnung der Aktivierungsenergien des Gleichgewichtsprozesses ab. Wenn man eine Aktivierungsenergie von 20–30 kJ mol<sup>-1</sup> für den Anlagerungsschritt (und damit eine ähnliche Aktivierungsenergie wie für eine typische Wachstumsreaktion) sowie eine erheblich höhere Aktivierungsenergie für den Zerfallsprozess annimmt, könnte die Gleichgewichtskonstante stark von der Temperatur abhän-

gen. Der vorgeschlagene Fragmentierungsprozesse ist von grundlegender Bedeutung für die Beurteilung der Stabilität radikalischer Monomeraddukte; weiterhin scheint es wichtig zu sein, mithilfe kinetischer Modellierungen zu berechnen, welche Konsequenzen die mögliche Reversibilität für die Kinetik hat.

Die Befunde von Gescheidt et al. sind zwar hoch interessant, können aber nur der erste Schritt einer Reihe von Untersuchungen sein. Die Schlüsselfragen, die in weiteren Arbeiten zu untersuchen sind, umfassen:

- 1) Wie groß ist der Umfang der Reversibilität (d.h. der Wert der Gleichgewichtskonstante) in Abhängigkeit vom angreifenden primären Radikal wie auch vom Monomer? Da sterische Faktoren keine ausgeprägte Rolle zu spielen scheinen, muss dringend die Beziehung zwischen der Struktur der Radikale und Monomere und der Reaktivität ermittelt werden. Es wäre sehr wünschenswert, den unimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen, der die Rückreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Photochemische Systeme scheinen prädestiniert für diese Untersuchungen zu sein, da die Zahl der erzeugten Radikale unabhängig von der Temperatur des Systems ist.
- 2) Sind die Beobachtungen des Beitrags von Gescheidt et al. nur gültig für photochemisch erzeugte Radikale, oder sind sie auch auf thermisch initiierte Polymerisationen übertragbar? Auf der Basis der vorhandenen Daten ist es plausibel, dass diese Beobachtungen auch für thermisch induzierte Cyanisopropylradikale gelten, da es Hinweise gibt, dass die photochemisch erzeugten Cyanisopropylradikale eine reversible Anlagerung eingehen.
- 3) Wie hoch ist die Konzentration des Radikaladduktes während der Polymerisation? Diese Konzentration wird von der Wachstums geschwindigkeit des Adduktes, seiner Fragmentierung und darüber hinaus von den zusätzlichen Nebenreaktionen, die die Addukt-Radikale eingehen könnten, abhängen (siehe unten).
- 4) Zu guter Letzt – und auch als wichtigster Punkt – muss geklärt werden, was die Antriebskraft der Reaktion ist. Die Reversibilität der Reaktion ist überraschend, besonders bei der gewählten Reaktionstemperatur von 24 °C. Es wäre empfehlenswert, für die erzeugten radikalischen Addukte Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau durchzuführen, da diese sowohl eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante als auch eine Abschätzung des Zerfalls koeffizienten ermöglichen.

Die Reversibilität der Addition der primären Radikale ist eine bedeutsame Erkenntnis, aber es sollte auch erwähnt werden, dass Gescheidt und Mitarbeiter außer Wachstumsreaktionen auch nachgelagerte Reaktionen der Addukt-Radikale bestimmt haben (siehe Schema 1), d.h. ihren Verbrauch infolge von Wasserstoffübertragungen auf die primären Radikale, die zu ungesättigten Einheiten führen, die selbst an dem Polymerisationsprozess teilnehmen können. Die Existenz solcher Einheiten sollte z.B. durch massenspektrometrische Untersuchungen des erzeugten polymeren Materials relativ einfach belegbar sein.

Eingegangen am 14. September 2009  
Online veröffentlicht am 26. Oktober 2009

- 
- [1] Siehe z. B.: a) K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 858–875; b) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990; c) J. Chieffari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. Mayadunne, G. Meijis, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562; d) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688; e) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
  - [2] Siehe z. B.: a) M. Buback, H. Frauendorf, P. Vana, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 4266–4275; b) F. Günzler, E. H. H. Wong, S. P. S. Koo, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1488–1493; c) J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Verlag, München, **1995**; d) J. Lalevee, N. Blanchard, M. Elroz, B. Graff, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4180–4186.
  - [3] Siehe z. B.: M. Buback, S. Beuermann, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
  - [4] a) „General Chemistry of Radical Polymerization“: B. Yamada, P. Zetterlund in *Handbook of Radical Polymerization* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, T. P. Davis), Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**; b) „The Kinetics of Free Radical Polymerization“: C. Barner-Kowollik, P. Vana, T. P. Davis in *Handbook of Radical Polymerization* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, T. P. Davis), Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**; c) G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, Oxford, **2006**.
  - [5] M. Griesser, D. Neschchadin, K. Dietliker, N. Moszner, R. Liska, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9523–9525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9359–9361.
  - [6] J. Bargon, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2082–2102.
  - [7] Z. Szablan, M. H. Stenzel, T. P. Davis, L. Barner, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5944–5954.
-