

# Maßgeschneiderte Polyelektrolyte und Polyampholyte

## Neue Synthesestrategien durch radikalische Polymerisation

Polyelektrolyte und Polyampholyte finden in der Technik sowie im Bereich der Life Sciences vielfältige Anwendung. Wichtige Einsatzbereiche sind beispielsweise:

- Abwasseraufbereitung, Fällungsmittel
- Viskositätsregler
- Ionenaustauscher
- Oberflächenveredlung in Papier und Textilindustrie
- Dispergiermittel, Verträglichkeitsmacher
- Stabilisatoren für Latices, Dispersionsfarben, Klebstoffe
- Farbstoffstabilisatoren, Farbstoffnanodispersionen
- Tenside, Emulgatoren
- Nanotechnologie
- Biomineralisation
- Kosmetika
- Drug delivery Systeme, Pharmazeutika
- Medizintechnik

Aufgrund ihrer speziellen Struktur – ähnlich der Proteine – spielen Polyampholyte eine besondere Rolle im biologisch-medizinischen Bereich. Polyelektrolyte und Polyampholyte werden meist durch freie radikalische Polymerisation hergestellt, da viele Monomere sich unter einfachen Bedingungen radikalisch homo- oder copolymerisieren lassen. Dabei kann die Synthese auch problemlos direkt in wässrigem Medium erfolgen. Im Vergleich mit anderen Polymerisationsmethoden zeichnet sich die radikalische Polymerisation nämlich durch eine Reihe von Vorteilen aus wie:

- breites Spektrum einsetzbarer Monomere

- Einfachheit (Reinigung von Ausgangsverbindungen und Endprodukten)
- Verträglichkeit mit einer Vielzahl an funktionellen Monomeren und Lösemitteln
- ausgeprägte Neigung zur Bildung statistischer Copolymere
- großer Temperaturbereich bei der Synthese
- große Bandbreite an Verfahren (Masse-, Lösungs-, Gasphasen-, Dispersionspolymerisation usw.)

Entsprechend ermöglicht die radikalische Polymerisation adäquate Lösungen für vielfältige Fragestellungen und Aufgaben. Aber die klassische Methode hat auch ihre Grenzen: Molmasse und Endgruppen lassen sich nur bedingt beeinflussen und bestimmte Polymerstrukturen wie Blockcopolymere, Propfcopolymere oder Sterne sind, wenn überhaupt, nur mit großem Aufwand bzw. mäßiger Ausbeute zugänglich. Eine enge Molmassenverteilung ist nur durch aufwendige Fraktionierung möglich. Solche Eigenschaften lassen sich typischerweise durch sogenannte »lebende« Polymerisationen erzielen (z.B. anionisch oder kationisch), jedoch sind diese Synthesemethoden auf eine kleine Auswahl nicht-ionischer bzw. niedrigfunktioneller Monomere beschränkt und verfahrenstechnisch meist sehr aufwendig und entsprechend teuer. Im Fall der Polyelektrolyte und -ampholyte müssen die so erhaltenen Polymerstrukturen üblicherweise erst noch durch zusätzliche Reaktionen in die gewünschte Zielstruktur überführt werden. Die neuen Methoden der sogenannten »kontrollierten« (oft auch als »lebend« bezeichneten) radikalischen Polymerisation eröffnen nun Möglichkeiten beide Profile zu vereinen, nämlich eine gute Kontrolle

über Struktur und Molmassen sowie deren Verteilung, mit den generellen Vorteilen der radikalischen Polymerisation. Damit sind wir zunehmend in der Lage, Polyelektrolyte und Polyampholyte mit maßgeschneiderten, auf den jeweiligen Anwendungszweck fein abgestimmten Eigenschaften, herzustellen. Die Methoden lassen sich mittlerweile auf das Gros der polaren und nicht-polaren Monomere anwenden. Von diesen neuen Möglichkeiten in der Polymersynthese erwarten wir:

- Optimierung gängiger Prozesse
- einfacher Zugang zu Architekturen mit neuen Eigenschaftsprofilen
- Verständnis von Struktur – Eigenschaftsbeziehungen
- maßgerechte Anpassung der makromolekularen Strukturparameter für spezielle Anwendungen

Obwohl die kontrollierte radikalische Polymerisation prinzipiell mit wässrigen und wasserliebenden Systemen kompatibel ist, hängt dieser Bereich der Entwicklung hinterher. Das liegt teilweise am Mangel von wassergängigen Hilfsreagentien, teilweise auch an der notwendigen Adaption der Polymerisationsverfahren. Um diese Defizite zu beheben, verfolgen wir – beispielsweise bei der Herstellung von Blockcopolymeren mit definierter Polyelektrolyt-Struktur – verschiedene Ansätze: einerseits die Nitroxyl Mediated Polymerisation (NMP), bei der die Kontrolle auf der reversiblen Kopplung und Dissoziation von wachsender Polymerkette und einem stabilen Radikal beruht, in diesem Fall einem Nitroxyl, andererseits die Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) Polymerisation, bei der Derivate von Thiocarbonsäuren als reversible Kettenüberträger fungieren. Beide Strategien ergänzen sich und vermei-



Die von links nach rechts abnehmende Farbintensität der Proben spiegelt die wachsende Molmasse mit wachsendem Umsatz wieder. Die rote Färbung zeigt an, dass das aktive Zentrum erhalten bleibt und z.B. für die Synthese von Block-Copolymeren zur Verfügung steht.



Gefriergetrocknetes, lagerfähiges Polymer ready to use für weitere Anwendungen.

den den sonst unumgänglichen Einsatz von Schwermetall-Katalysatoren, die sich gerade bei polaren und geladenen Polymeren nur schwierig abtrennen lassen und damit toxikologische Probleme aufwerfen können.

### Polyelektrolyte und Polyampholyte durch RAFT-kontrollierte Polymerisation

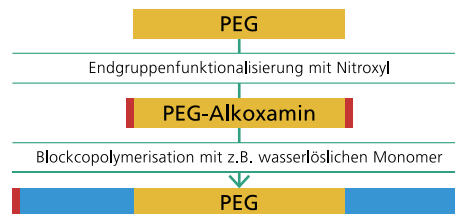
Die RAFT Polymerisation kann sowohl in organischen als auch durch Auswahl von neuen wasserlöslichen, in unserer Gruppe synthetisierten Dithioncarbon-säureestern, direkt in wässriger Phase erfolgen. Der Einsatzbereich dieser Synthesemethode wird folglich erheblich erweitert, da es nun möglich ist, ionische Monomere, welche in den meisten organischen Systemen unlöslich sind, direkt in Wasser zu polymerisieren. Ebenso sind Blockstrukturen aus nichtionischen, wasserlöslichen Monomeren (z.B. Acrylamiden) und ionischen Monomeren zur Herstellung von Blockcopolymeren mit definierter Struktur in wässriger Phase möglich. Hierdurch lässt sich auch ein Beitrag zu einer »grünen Polymerchemie« durch Vermeidung organischer, die Umwelt belastender Lösemittel leisten. Diese neuen Spezialpolymere mit Blockstruktur erlauben es, mit hergebrachten Monomeren neue Eigenschaftsprofile zu verwirklichen. Das fängt mit Tensiden, Emulgatoren und Verträglichkeitsmachern an und reicht beispielsweise bis zu »intelligenten« amphiphilen Polymeren. Ein so hergestelltes Poly(N-Isopropylacrylamid)-block-poly(3-[N-(3-Methacrylamidopropyl)-N,N-dimethyl]ammoniopropansulfonat) lässt sich reversibel und stufenweise mittels eines physikalischen »Reizes« – hier durch Temperaturänderung – schalten: mit steigender Temperatur wird das

Schema invertierte Mizelle, homogene Lösung und Mizelle mit wohldefinierten Übergängen durchlaufen [1,2]. Ebenso können auf Basis von beispielsweise vinylichen Sulfonaten, Carboxylaten etc. Polyelektrolyte, oder durch deren Kombination mit z.B. wasserlöslichen Acrylamiden definierte Ampholyte erhalten werden.

### Polyelektrolyte durch Nitroxid-kontrollierte Polymerisation

Im Gegensatz zur RAFT-Polymerisation erfolgt die reversible Spaltung der Nitroxyl-Kohlenstoffbindung in der Polymerkette thermisch. Schon durch Verwendung des kommerziell erhältlichen 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-oxyl (TEMPO) lassen sich erfolgreich Polycarboxybetaine unterschiedlicher Struktur bei hohen Temperaturen synthetisieren [3]. Durch Synthese und Anwendung neuer stabiler Radikalfänger auf Basis von  $\beta$ -Phosphorylnitroxylen lässt sich eine kontrollierte Polymerisation bereits unter 100 °C und damit auch in Wasser unter normalen Bedingungen durchführen. Strukturell unterschiedliche mono- bzw. bifunktionelle Alkoxamine ermöglichen so eine einfache Herstellung von Polyelektrolyten bzw. Polyampholyten mit Diblock- bzw. Triblockstruktur. Dabei geht man praktischerweise von chemisch modifizierten Polyethylenglykolen als Start- bzw. Mittelblocksegment aus bzw. von anderen, nicht-ionischen wasserlöslichen Verbindungen. Diese neuen Methoden eröffnen aufgrund der großen Variations- und Kombinationsmöglichkeiten der einsetzbaren Monomere jetzt einen Zugang zu einer Vielfalt von Blockcopolymeren mit definierter Struktur. Sie erlauben außerdem, die Synthesen auch in Wasser durchzuführen. Damit ergeben sich

Entwicklungen, die sowohl anwendungstechnische als auch ökologische und ökonomische Vorteile aufweisen. Unser Know-how erlaubt sowohl die Entwicklung neuer Materialien als auch die Verbesserung traditioneller Prozesse.



Schema 1 PEG-Alkoxamin, Synthesestrategie zur Herstellung wasserlöslicher Triblockcopolymer.

### Kontakt



**Prof. Dr. André Laschewsky**  
 Dr. habil. Werner Jaeger  
 Dr. Jörg Bohrisch  
 Dipl.-Chem. Steffen Kozempel  
 Dipl.-Chem. Cristoph Kozlowski  
 Dr. Thomas Schimmel  
 Dr. Joachim Storsberg  
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 27  
 Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00  
 E-Mail: andre.laschewsky@iap.fraunhofer.de

### Kooperation

Universität Potsdam  
 Université Catholique de Louvain, Belgien  
 Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz  
 University of Helsinki, Finnland

### Literatur

- [1] M. Arotcaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky:  
 J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 3787  
 [2] J. Virtanen, M. Arotcaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, H. Tenhu:  
 Langmuir 18 (2002) 5360  
 [3] J. Bohrisch, T. Schimmel, H. Engelhardt, W. Jaeger: Macromolecules 35 (2002) 4143