

Polyelektrolyt-Standards für wässrige Systeme

Polymerer Referenzmaterialien

Die Entwicklung und Qualitätssicherung technischer Kunststoffe verlangt neben der Kenntnis der Anwendungseigenschaften auch das Verständnis vom molekularen Aufbau der Produkte, da sich dieser in vielen Fällen mit dem makroskopischen Verhalten des Materials, wie z. B. der Reißdehnung und Zugfestigkeit, korrelieren lässt. Zentrale molekulare Bestimmungsparameter sind hierbei die polymere Molmasse, deren Verteilung sowie die Architektur und chemische Zusammensetzung der Makromoleküle.

Zur Aufklärung der spezifischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden dabei meist polymere Standards herangezogen, die einen bekannten bzw. definierten molekularen Aufbau aufweisen.

Darüber hinaus lassen sich derartige Referenzmaterialien effizient für die industrielle Prozess- und Produktanalyse, so z. B. zur Charakterisierung von Membran- und anderer Trennmedien oder als Kalibrier-Substanzen für die Chromatographie, nutzen.

Aufgrund der mannigfaltigen Aufgabenstellungen, die Kunststoffe heute erfüllen, ist der Bedarf an entsprechenden Referenzmaterialien groß. Dieser reicht von stark hydrophoben Polymeren wie Polystyrol, Polyalkylacrylaten und Polyethylen bis hin zu hydrophilen Substanzen wie Polyethylenglykol.

Die derzeit kommerziell erhältlichen polymeren Referenzmaterialien besitzen überwiegend eine ungeladene Struktur.

Dagegen sind ionische Referenzmaterialien, z. B. aus Polyacrylsäure, Polystyrolsulfonat, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, bisher als Polymerstandards von untergeordneter Bedeutung, obwohl Polyelektrolyte für eine Reihe von Anwendungen, z. B. aus der Papier-, Waschmittel-, Lebensmittel- oder Bauindustrie, von Interesse sind. Allein für Polykationen beträgt das Produktionsvolumen weltweit über 600.000 t/a. Es ist zu erwarten, dass mit dem Ausbau von Zukunftstechnologien wie der Gentechnologie oder der medizinisch-pharmazeutischen Analytik der Bedarf an maßgeschneiderten ionischen Standards wachsen wird, da beispielsweise kationische Polymere zunehmend für bakterizide Ausrüstungen, als Vektoren und Transporthilfsstoffe in der nicht-viralen Gentherapie, oder bei der Reinigung biotechnologisch gewonnener Stoffe eingesetzt werden.

Synthese kationischer SEC-Standards

Die Synthese und Charakterisierung von ionischen Referenzstrukturen ist in wässrigen Systemen besonders anspruchsvoll, da die Anwesenheit von elektrischen Ladungen sowie hydrophilen und hydrophoben Molekülsegmenten häufig zur Bildung von Assoziaten und anderen unerwünschten Wechselwirkungen führt, so dass sich die individuellen Moleküleigenschaften nur schwierig oder überhaupt nicht mehr bestimmen lassen.

Beispielsweise müssen in der Entwicklung von ionischen SEC-Referenzmaterialien (»Size Exclusion Chromatography«) zunächst geeignete Zielstrukturen ermittelt werden, die sich molekular lösen lassen und keine Wechselwirkungen mit dem SEC-Trägermaterial eingehen. Dazu werden i. a. gut zu charakterisierende, organolösliche Ausgangspolymere (Precursor) zu Polyelektrolyten unterschied-

Abb. 1 Vergleich der SEC-Analysen eines Precursors Poly-4-vinylbenzylchlorid (P-VBC), das durch klassische radikalische Polymerisation hergestellt wurde, und der kationischen Derivate, die aus einer polymeranalogen Umsetzung mit Trimethylamin bzw. Pyridin erhalten wurden. Die SEC-Ergebnisse für Poly-4-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid korrelieren mit denen des Precursors, während für Poly-4-vinylbenzylpyridiniumchlorid aufgrund starker Säulen-Analyt-Wechselwirkungen eine zu geringe Molmasse M_p^{UK} und Wiederfindung ermittelt wurde.

ber. – berechnete Molmasse des Polykations bei quantitativer Umsetzung des Precursors P-VBC (NMR-Kontrolle)

UK – Universelle Kalibrierung mit Polystyrol-Standards in THF bzw. Poly-2-vinylpyridin-Standards in wsrsg. Lsg.

LS – absolute Molmassen-Bestimmung mittels Lichtstreuung

Precursor + Reagent	M_p^{UK} [g/mol]	$M_p^{ber.}$ [g/mol]	M_p^{LS} [g/mol]	Polydispersität	Wiederfindung [%]
P-VBC	59 000	-	-	1,88	100
+ Trimethylamin	83 400	82 000	84 500	1,89	100
+ Pyridin	40 500	91 000	96 000	3,12	73

licher Hydrophil-Hydrophob-Balance umgesetzt und nachfolgend gelchromatographisch analysiert. Der Vergleich mit den Kenndaten des Precursors gestattet die Auswahl einer geeigneten Referenzstruktur (Abb. 1).

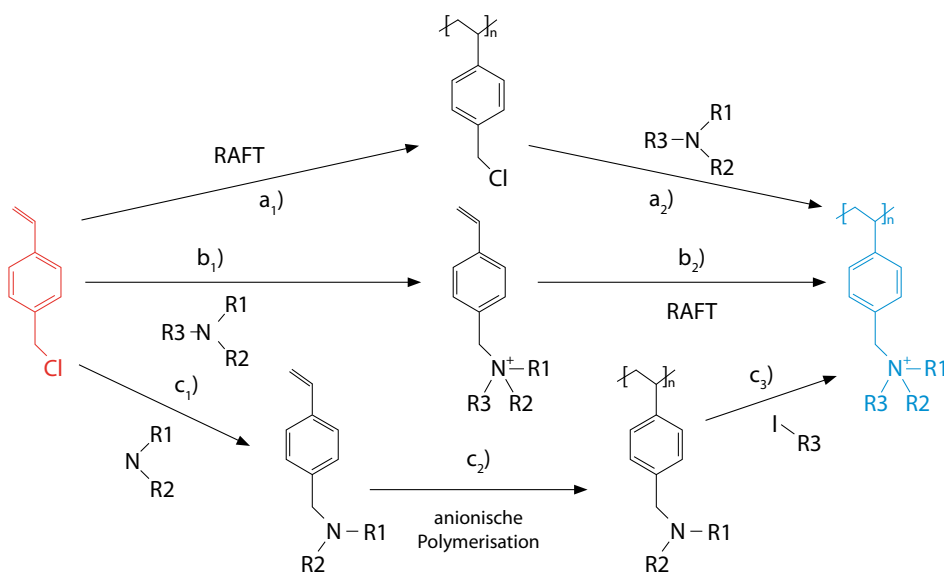
Neben der strukturellen Anpassung ist bei der Synthese von SEC-Referenzmaterialien die Molmassenverteilung zu minimieren, da die Polydispersität von Standards z. B. nach DIN 55 672 bzw. ISO 13885 gewisse Grenzwerte nicht überschreiten soll.

Die anionische Polymerisation, ein klassisches Verfahren zur Herstellung engverteilter Polymere, erfordert allerdings aufwändige Reinigungsprozeduren (Monomer, Lösemittel, etc.) sowie meist mehrere Synthesestufen, um derartige Polyelektrolyte herstellen zu können (Abb. 2, Syntheseroute c). Des weiteren schränken die chemisch drastischen Bedingungen solcher Polymerisationen die Möglichkeit zur notwendigen Struktur-anpassung der Referenzmaterialien erheblich ein.

Niedrige Polydispersitäten lassen sich alternativ seit kurzem mit Hilfe einer radikalisch kontrollierten Reaktionsführung erzielen. In Zusammenarbeit mit der Uni-

versität Potsdam wurden hierzu spezifische RAFT-Reagenzien (»Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer«) für die kontrolliert radikalische Polymerisation entwickelt. Diese setzen sich reversibel mit dem aktiven Ende einer Polymerkette um, so dass der Großteil an wachsenden Makromolekülen einen schlafenden Zustand einnimmt, während nur ein kleiner Teil im reaktiven Zustand vorliegt (Abb. 3). Dadurch gelingt es, alle Polymerketten parallel wachsen zu lassen, so dass im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation die erzielte Molmasse der Syntheseprodukte über den Umsatz kontrolliert wird und Produkte mit deutlich niedrigeren Polydispersitäten erhalten werden.

Im Rahmen des Kooperationsprojektes wurden sowohl neuartige RAFT-Reagenzien für die kontrolliert radikalische Polymerisation in organischer als auch wässriger Lösung (Abb. 2, Syntheserouten a und b) eingesetzt. Speziell wässrige Reaktionen bieten den Vorteil, auf eine polymeranaloge Umsetzung des Precursors verzichten zu können, und so direkt ionische Monomere zu Polyelektrolyten mit ausreichend enger Molmassenverteilung zu polymerisieren.



Kontakt



Dr. Stefano Bruzzano

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 17

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 17

E-Mail: stefano.bruzzano@iap.fraunhofer.de

M. Sc. Christoph Wieland

Dipl. -Chem. Steffen Kozempel

Dr. Jean-Francois Baussard

Dr. Murat Mertoglu

Förderung

BMW-i-Programm Pro Inno (KF 0020809 K WM2)

Kooperation

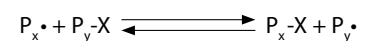
Universität Potsdam

Polymer Standards Service GmbH (PSS)

Bundesanstalt für Materialforschung und

-prüfung

Degenerative Kettenübertragung:



z. B.

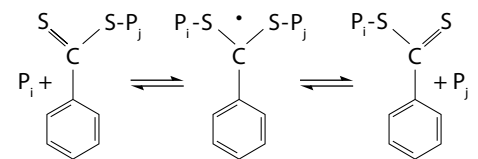


Abb.3 Kontrolliert Radikalische Polymerisation durch »Reversible Addition Fragmentation chain Transfer«

Abb.2 (links) Synthese kationischer Referenzmaterialien auf Basis von 4-Vinylbenzylchlorid (VBC)
 a: RAFT-Polymerisation von VBC in organischer Lösung mit nachfolgender Kationisierung
 b: Kationisierung von VBC mit nachfolgender RAFT-Polymerisation in wässriger Lösung
 c: Klassische Syntheseroute zur Herstellung von Polymeren mit enger Molmassenverteilung