

Het ontstaan van de moderne polymeerwetenschap

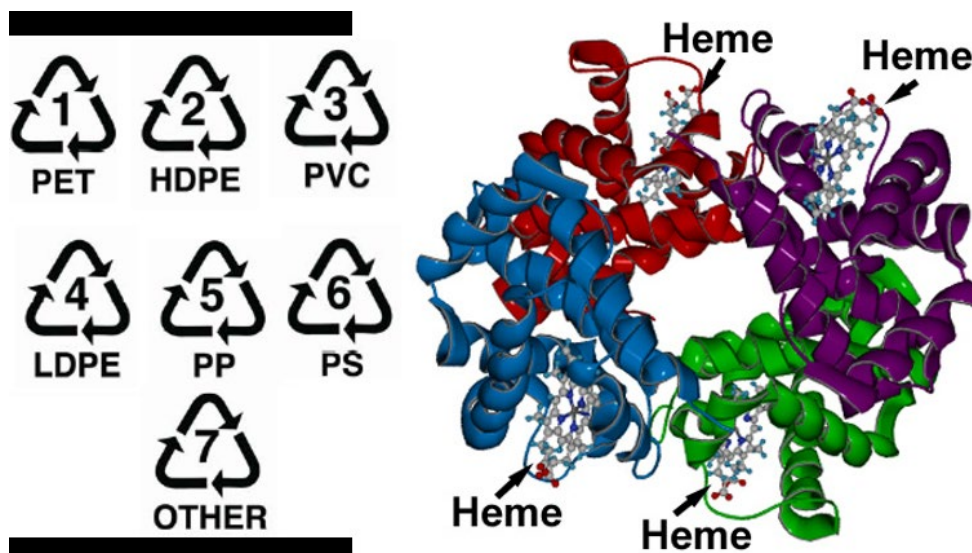
Controle van de moleculaire structuur en functie voor op maat gemaakte polymeren

Polymeren zijn essentiële bouwstenen van zowel het biologische leven als van kunstmatige, alledaagse objecten (figuur 1). Elk polymeermolecuul bestaat uit lange ketens van zich herhalende eenheden (mers) die ofwel lineair ofwel in een complexe architectuur met elkaar zijn verbonden. Bouwstenen kunnen nucleotiden zijn in DNA, aminozuren in eiwitten of op aardolie gebaseerde kleine moleculen, zoals ethyleen, propyleen of styreen in het geval van synthetische polymeren. Hermann Staudinger stelde vrijwel precies honderd jaar geleden voor dat polymeren covalent gebonden, kettingachtige moleculen zijn. [1] Om deze ontdekking te vieren, is het jaar 2020 het jaar van de polymeerwetenschap genoemd.

Hoewel covalente bindingen ervoor zorgen dat de monomeren in natuurlijke en synthetische polymeren bij elkaar worden gehouden, zijn de polymeren wezenlijk verschillend. Dit verschil wordt duidelijk als we de structuur van de polymeerketens bekijken. Elk macromolecuul van een bepaald type eiwit of DNA-streng is identiek, in de zin dat het dezelfde hoeveelheid herhalende eenheden heeft. Sterker nog: de volgorde van opeenvolgende monomeren is vooraf

bepaald in biologische macromoleculen, wat weer bepalend is voor de uiteindelijke structuur en functie. Deze primaire, secundaire, tertiaire en quaternaire structuren definiëren alle biologische functies van proteïnen en enzymen. De controle over de complementaire base pairing van DNA-ketens is essentieel voor de overdracht van genetische informatie en eiwitsynthese. Daarnaast bestaan verscheidene synthetische polymeren uit een mengsel van

ketens met veel verschillende lengtes (ofwel molecuulgewichten). Dit komt doordat de meeste polymeren, waarvan we ~200 megaton per jaar gebruiken, [1] gesynthetiseerd worden door vrije radicaal-polymerisatie. Radicalen zijn extreem reactieve deeltjes die binnen een levensduur van één seconde met duizenden monomeereenheden (die dubbele C=C-bindingen bevatten) kunnen reageren. Na het bereiken van de levensduur van ongeveer één seconde



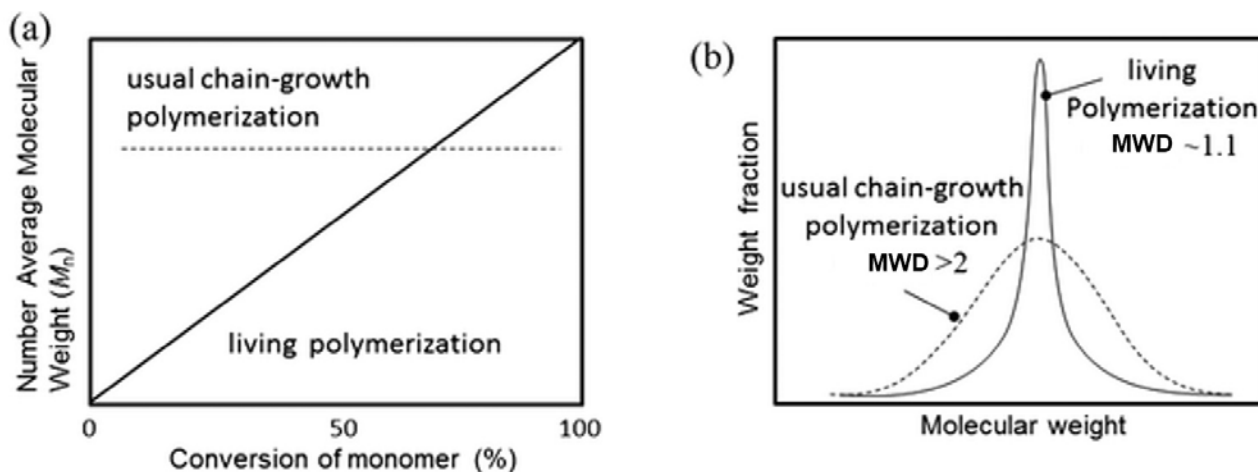
Figuur 1. Synthetische polymeren versus biologische polymeren. Links: Alledaagse polymeren met willekeurige molecuulgewichten. Rechts: Hemoglobine bevat vier eiwiteenheden; elke eiwit heeft een strikt bepaalde volgorde van aminozuren, die er voor zorgt dat een eiwit op een unieke manier vouwt. Deze vouwstructuur bepaalt vervolgens de functie van het eiwit. (Bron: Wikipedia en Wikibooks)

zullen twee radicalen combineren of disproportioneren, waardoor de reactie stopt. Omdat deze reacties willekeurig gebeuren zal er een molecuulgewichts-distributie ontstaan (MWD, ook wel dispersiteit genoemd, wat een maat is voor de molecuulgewichtsverdeling) voor synthetische polymeren, in tegenstelling tot de monodisperse biologische polymeren waarvoor elke keten even

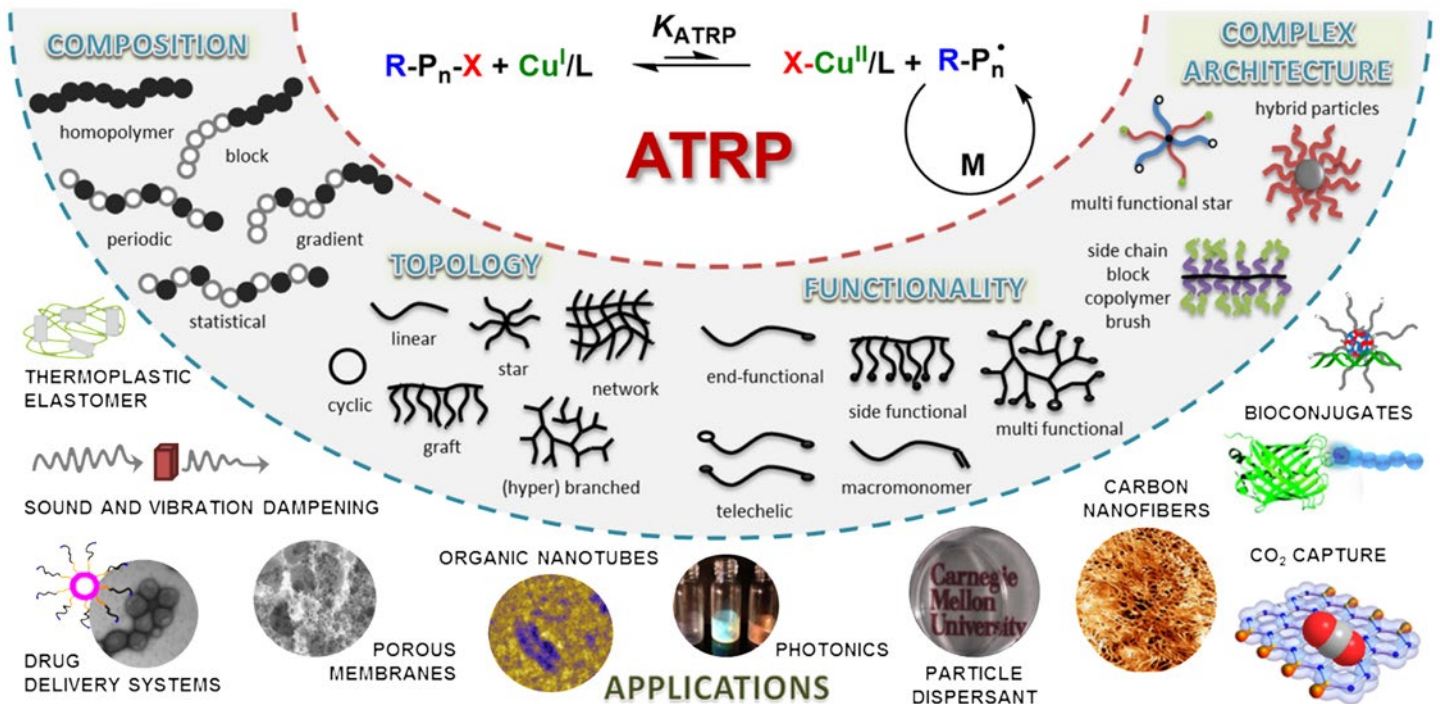
lang is. [2] Ook al hebben polymeren met een hoge dispersiteit de 20e eeuw gerevolutioneerd, op het gebied van materialen zijn scheikundigen nog steeds op zoek naar een manier om goed gedefinieerde polymeren te synthetiseren met controle over ketenlengte, eigenschappen en functies, vergelijkbaar met hoe de natuur polymeren synthetiseert.

Voorkom terminatie

Typische ketengroei-polymerisatie-processen bestaan uit drie hoofdreacties: initiatie (ofwel de vorming van actieve deeltjes), propagatie (ofwel ketengroei door herhaalde toevoeging van monomeren) en terminatie (deactiveren van actieve deeltjes). Slechte controle over de polymeerstructuur ontstaat in het gebruikelijke vrije radicaal-polymeri-



Figuur 2. Vrije radicaal-polymerisatie versus 'levende' polymerisatie. (a) Gemiddeld molecuulgewicht in vrije radicaal-polymerisatie blijft tijdens de reactie constant, terwijl het molecuulgewicht bij levende polymerisatie lineair toeneemt, omdat alle ketens tegelijkertijd groeien. (b) MWD is breed in vrije radicaal-polymerisaties en nadert 1 in anionische polymerisaties. (Overgenomen uit ref. [4] met toestemming van de Royal Society of Chemistry)



Figuur 3. Boven: ATRP-mechanisme. Halogeen (X) wordt heen en weer verplaatst tussen de initiator/groeiende keten (R-Pn-X) en de koper katalysator (Cu/L) wat een radicaal vormt (R-Pn·). Dit radicaal kan monomeren (M) toevoegen of termineren, alhoewel terminatie minimaal is door het evenwicht (K_{ATRP}) sterk naar links te verschuiven. Onder: Schematisch overzicht van polymeermicrostructuren mogelijk gemaakt door de ontwikkeling van gecontroleerde radicaal-polymerisatie en voorbeelden van toepassingen van deze materialen. Overgenomen uit ref. [7] met toestemming van de American Chemical Society

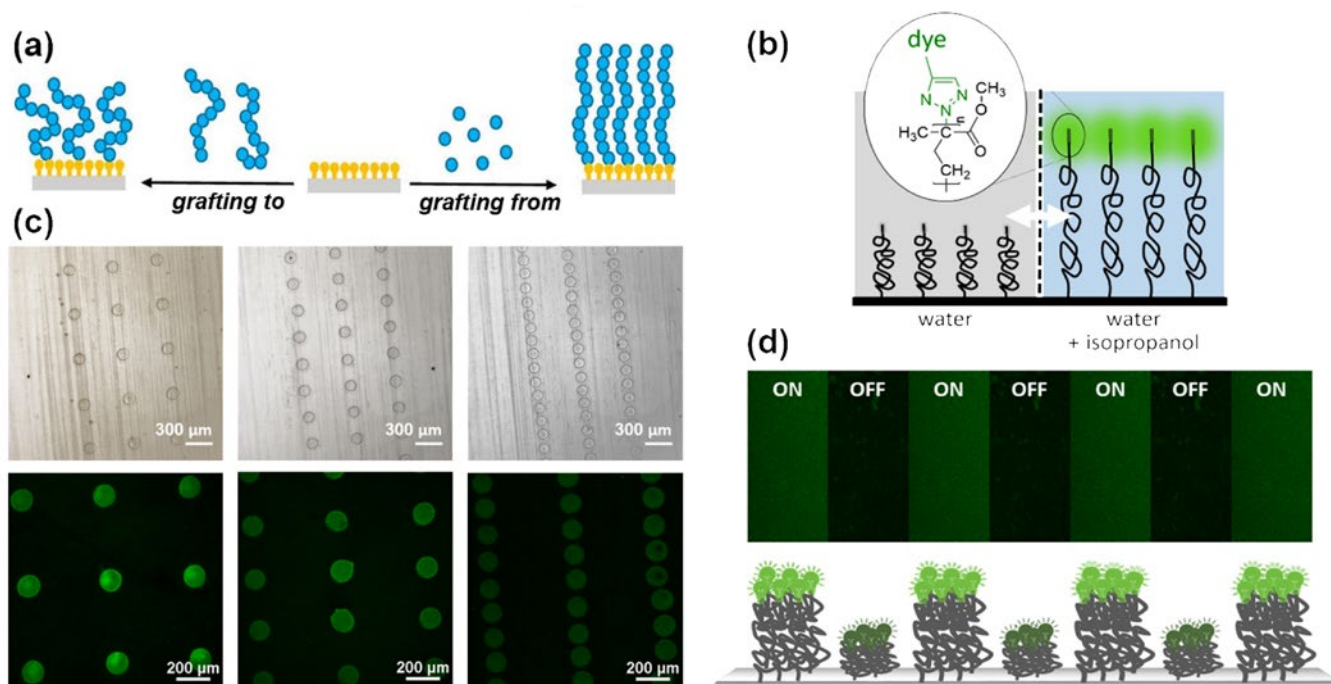
satieproces meestal als gevolg van de langzaam doorlopende initiatie, de korte levensduur van gevormde radicalen en de snelle radicaalterminatie. De baanbrekende ontdekking om deze beperkingen te overwinnen werd gedaan in 1956 door de Pools-Amerikaanse scheikundige Micheal Szwarc. In plaats van radicalen te gebruiken als ketting-groeiers gebruikte hij carbanionen. [3] Anders dan radicalen reageren carbanionen niet met elkaar, waardoor ze niet termineren. Wat ook belangrijk is, is dat alle ketens tegelijkertijd geïnitieerd kunnen worden en daarmee ook tegelijkertijd propageren.

De term 'levend' werd voorgesteld voor zulke anionische polymerisaties, omdat alle ketens tegelijkertijd groeien zonder ooit te termineren, wat tot polymeren leidt met een lage polydispersiteit < 1.1 (figuur 2). Dit proces wordt gebruikt in de industrie, bijvoorbeeld voor het maken van thermoplastische elastomeren, ofwel fysisch gecrosslinkte en herbruikbare rubbers, zoals Kraton.

Terminatie foppen: een radicaal idee

Ondanks de succesvolle commercialisatie heeft anionische polymerisatie verschillende nadelen. Carbanionen zijn namelijk erg gevoelig voor zelfs de kleinste hoeveelheden vocht of onzuiverheden. Ook zijn er heel strikte condities en speciale apparatuur nodig voor dergelijke polymerisaties. Er kunnen bovendien slechts een beperkt aantal monomeren worden gebruikt, dit in tegenstelling tot radicaal-polymerisaties. Daarom is er grote interesse ontstaan in de ontwikkeling van gecontroleerde radicaal-polymerisaties die vergelijkbaar is met gebruikelijke 'levende' anionische polymerisaties. Dit is uiteindelijk gelukt in de jaren '90 met de ontwikkeling van RDRP-technieken (reversible deactivation radical polymerization), zoals bijvoorbeeld ATRP (atom transfer radical polymerization). [5,6] Om terminatie te voorkomen, wordt er in gebruikelijke radicaal-polymerisaties gebruik gemaakt van heel lage concentraties vrije radicalen (delen per miljard vs. monomeer) om de le-

vensduur van de vrije radicalen op 1 seconde te houden en zo ketens te groeien met een molecuulgewicht in de orde van 100.000. Dit wordt bereikt door het heel langzaam toevoegen van radicalen aan het systeem (langzame initiatie), wat sterk contrasteert met levende polymerisatie waarbij de ketens heel snel geïnitieerd worden en tegelijkertijd groeien. Op deze manier werd RDRP ontwikkeld waarin alle ketens tegelijkertijd beginnen te groeien (snelle initiatie) en waarbij op een 'magische' manier de levensduur van de radicalen verlengd wordt van 1 seconde tot uren en zelfs dagen. Dit werd bereikt door de introductie van een grote hoeveelheid inactieve moleculen die een dynamische uitwisseling hebben met minieme hoeveelheden radicalen van de groeiende polymeerketens, waardoor deze vóór terminatie een actieve staat inwisselen voor een inactieve staat. In de actieve staat worden er in zeer korte tijd (milliseconden) slechts enkele monomeren toegevoegd aan de groeiende keten, gevolgd door een inactieve staat (~1 minuut). Hiermee



Figuur 4. (a) De twee manieren om polymeerborstels te synthetiseren: het koppelen van voor-gesynthetiseerde, functionele polymeerketens op een oppervlak; of het groeien van polymeerketens direct vanaf het initiator-gemodificeerde oppervlak. (b) Schematisch overzicht van een polymeerborstel met een fluorescente kleurstof, en het gedrag daarvan in verschillende oplosmiddelen. (c) Fluorescent patroon verkregen door inkjetprinten van oppervlaktes en gebruik makend van de grafting-to methode. (d) Reactief, omkeerbaar gedrag van een eindgroep gefunctionaliseerde, fluorescerende polymeerborstels gemaakt met de grafting-from-methode. (Overgenomen uit refs. [8-10] met toestemming van de American Chemical Society en John Wiley and Sons)

wordt terminatie voorkomen en kan de levensduur van de groeiende polymeerketen verlengd worden naar uren tot zelfs dagen. Dit is vergelijkbaar met het verlengen van een mensenleven van 100 naar 3000 jaar door na elke actieve dag een maand inactief te zijn.

Tijdens ATRP wordt een halogeenatoom overgebracht van inactieve alkylhalogeniden naar actieve Cu-katalysatoren (zie het reactieschema in figuur 3), wat de levensduur van de groeiende keten verlengd van 1 seconde naar een paar dagen. Dit maakt het mogelijk om goed gedefinieerde, op maat gemaakte polymeren te maken met zowel complexe structuren zoals sterren, borstels, kammen, als goed gecontroleerde composities, functionaliteiten, keten-topologie etc., wat leidt tot een scala aan materialen waarvan een aantal voorbeelden staan weergegeven in figuur 3. [7]

‘God maakte de bulk; oppervlaktes zijn door de duivel uitgevonden’.

In dit beroemde citaat refereert Wolfgang Pauli aan de complexiteit van oppervlakte-eigenschappen van materialen. De ontwikkeling van ATRP opende de weg voor macromoleculaire technologieën voor het ontwerpen van polymeren met applicaties in verschillende toepassingsgebieden, zoals bijvoorbeeld nanotechnologie. Een grote groep hybride nanomaterialen gesynthetiseerd met behulp van ATRP zijn zogenoemde polymeerborstels. Dit zijn polymeerketens die aan één eind vast zitten aan een specifiek oppervlak, in 2D, zoals vlakken, of 3D, zoals bijvoorbeeld nanodeeltjes of eiwitten. De mogelijkheid om oppervlaktes te voorzien van functionele macromoleculen en zo de eigenschappen te bepalen, maakt dat polymeerborstels binnen de polymeerwetenschappen intensief bestudeerd worden. Polymeerborstels kunnen op twee manieren gesynthetiseerd worden:

grafting-to, waarbij eerst een polymeerketen gesynthetiseerd wordt waarna deze wordt vastgezet op het oppervlak, en grafting-from, waarbij de polymeerketen vanaf het oppervlak groeit (figuur 4a). [8] Beide methodes zijn gebruikt om ‘slimme’ oppervlaktes te maken met fluorescerend gelabelde polymeerketens, te weten polymethylmethacrylaat (PMMA) gefunctionaliseerd met één fluoresceïne molecuul aan het eind van de keten. Een interessante eigenschap van PMMA is dat de polymeerborstels oplosmiddelgevoelig zijn waardoor de ketens neerslaan in water en het oppervlak niet fluorescerend is, terwijl de ketens zwellen in water-ethanolmengsels waardoor het oppervlak wel fluorescerend is (figuur 4b). Door gebruik te maken van inkjetprinten werden patronen van specifieke, functionele moleculen op glasplaatjes gemaakt. Vervolgens werd met behulp van een eenvoudige dip coating in een oplossing van het fluorescerend gelabelde PMMA door middel van grafting-to

ONDERZOEK

op de geprinte druppels een geordend fluorescent moleculair patroon verkregen (figuur 4c). [9]

Als alternatief werden PMMA-borstels gegroeid van glazen plaatjes door gebruik te maken van oppervlak-geïnitieerde ATRP, waarbij aan het keteneinde modificaties waren aangebracht om responsief gedrag aan te tonen (figuur 4d). Door het verwisselen van het oplosmiddel isopropanol/water (ON) naar puur water (OFF), ontstaat een duidelijk verschil in emissie, zoals waargenomen met een fluorescentiemicroscop. [10] Instorting van borstels in water zorgt voor aggregatie, wat quenching van de fluorescerende deeltjes tot gevolg heeft. Beide onderzoeken laten de toepasbaarheid zien voor het ontwerp van patronen van slimme oppervlaktes voor de mogelijke ontwikkeling van bijvoorbeeld sensoren of organische elektronica.

De tweede eeuw

In de laatste twee decennia hebben we een immense vooruitgang waargenomen ten aanzien van het controleren van de microstructuur van polymeren, voornamelijk gedreven door de ontwikkeling van specifieke synthetische technieken, zoals ATRP. Zonder zich te richten op het vervangen van de traditionele plastics, maakt deze nieuwe chemie het mogelijk op maat gemaakte polymeren in te zetten voor nieuwe toepassingen. Gecontroleerde polymerisatietechnieken worden echter nog steeds verbeterd om ze milieuvriendelijker, zuurstoftoleranter, gebruiksvriendelijker en industrieel

relevant te maken. Controle over de monomeerolgorde in synthetische polymeren is nog steeds ver verwijderd van hoe de natuur dit met grote verfijning doet, maar zou het in de toekomst mogelijk kunnen maken macromoleculen te vervaardigen met nu nog moeilijk te voorspellen eigenschappen. Met de groeiende vraag naar geavanceerde materialen, kan worden gesteld dat precieze polymerisaties in de voorhoede zullen staan van de ontwikkeling van polymeerwetenschap in zijn tweede eeuw.

Maciek Kopeć

In samenwerking met Julius Vancso en Krzysztof Matyjaszewski, en met dank aan Mark Beerstra. Materials Science and Technology of Polymers, University of Twente, The Netherlands

Email: m.m.kopec@utwente.nl

www.4tu.nl/htm

*Een deel van dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het 4TU.High-Tech Materials onderzoeksprogramma 'New Horizons in designer materials' (www.4tu.nl/htm). Een aparte pagina op deze site is gewijd aan dit project van Maciek Kopeć: *From Flatland to Spaceland*.*

De projectpagina is online: <https://www.4tu.nl/htm/en/new-horizons/from-flatland-to-spaceland/>

Referenties:

- [1] Mülhaupt, R. Hermann Staudinger and the Origin of Macromolecular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1054.
- [2] Odian, G. Principles of Polymerization, Fourth Edition. John Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey, 2004.
- [3] Szwarc, M. Living Polymers. *Nature* 1956, 178, 1168.
- [4] Okamoto, K.; Luscombe, C.K. Controlled polymerizations for the synthesis of semiconducting conjugated polymers. *Polym. Chem.* 2011, 2, 2424.
- [5] Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921.
- [6] Coessens, V. M. C.; Matyjaszewski, K., Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Chem. Educ.* 2010, 87, 916.
- [7] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 6513.
- [8] Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.* 2017, 117, 1105.
- [9] Kopeć, M.; Tas, S.; van der Pol, R.; Cirelli, M.; de Vries, I.; Vancso, G.J.; de Beer, S. Fluorescent Patterns by Selective Grafting of a Telechelic Polymer. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019, 1, 136.
- [10] Tas, S.; Kopeć, M.; van der Pol, R.; Cirelli, M.; de Vries, I.; Bölükbas, D. A.; Tempelman, K.; Benes, N. E.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; de Beer, S. Chain End-Functionalized Polymer Brushes with Switchable Fluorescence Response. *Macromol. Chem. Phys.* 2019, 220, 1800537.

INNOVATIVE MATERIALS

More info on the international edition is available on www.innovativematerialen.nl