

KONTROLIRANA SINTEZA POLIMETILMETAKRILATA S FOSFORJEVIM INICIATORJEM

CONTROLLED SYNTHESIS OF POLYMETHYLMETACRYLATE WITH PHOSPHOROUS INITIATOR

IDA POLJAN[EK, † A. [EBENIK

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aker-eva 5, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Polimere s to-no dolo-eno kemijsko strukturo smo sintetizirali s kontrolirano radikalsko polimerizacijo. Kot iniciator smo uporabili tetrafenilbifosfin (TPhBP). Le-ta ima v svoji strukturi vez P-P, ki je termi-no in fotokemijsko nestabilna. Pod vplivom UV svetlobe se razcepi in nastane dva bifenilfosfinska radikala, ki sta relativno stabilna, vendar {e vedno dovolj reaktivna, da reagirata z monomerom. Nastane makroradikal, ki ga lahko izoliramo in uporabimo v nadaljnji polimerizaciji z istim ali drugim monomerom za sintezo blok-kopolimera. S to-no dolo-eno za-etno koli-ino iniciatorja lahko 'e vnaprej napovemo molske mase makroiniciatorja, kot tudi blok-kopolimera. Kon-ne skupine smo opredelili z jedrsko magnetno resonan-no spektroskopijo (NMR), z gelsko porazdelitveno kromatografijo (GPC) pa smo dolo-ili relativne molske mase posameznih polimerov.

Klju-ne besede: radikalska polimerizacija, iniferter, bifosfin

For the synthesis of polymers with a specific chemical structure we employed controlled radical polymerization. We used tetraphenildiphosphine (TPhBP) as an initiator. TPhBP has a thermal and photochemically unstable P-P bond in its structure. Under the influence of UV light, splitting of this bond occurs and two relatively stable biphenylphosphine radicals are formed, which are still able to react with the monomer. A formed macroradicals were isolated and were used for further polymerization with the same or a different monomers to synthesize block-copolymers. Using individual starting quantity of the initiator we can predict the molecular weight of the macroinitiators as well as that of the block-copolymer. We determine the end chain groups with the use of nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and the relative molecular weights of the polymers with gel permeation chromatography (GPC).

Key words: radical polymerization, iniferter, biphosphine

1 UVOD

Razvoj polimerne kemije poteka predvsem v smeri novih polimerizacijskih postopkov, ki naj bi pripeljali do izboljšanih, vsestransko uporabnih produktov. Eden izmed postopkov je *'iva radikalska polimerizacija'*. Mehanizem 'ive polimerizacije so najprej odkrili pri anionski in kasneje pri kationski polimerizaciji. Pri 'ivi polimerizaciji poteka le iniciacija (za-etek rasti verige) in propagacija (rast verige), ne potekajo pa terminacijske reakcije (zaklju-ek verige). V sistemu imamo naenkrat veliko {tevilno rasto-ih verig, katerih {tevilno se ne spreminja, ker je hitrost iniciacije veliko ve-ja od hitrosti propagacije.

Zaradi {tevilnih prednosti radikalske polimerizacije pred ionsko polimerizacijo pa potekajo obse'ne raziskave *'ive radikalske polimerizacije'*. Vendar pa se pojavi pri radikalski polimerizaciji problem hitrega zaklju-ka radikalov. Re{itev je v fizi-nem prepre-evanju trkov radikalov (pove-anje viskoznosti medija, obarjalna polimerizacija...) ali pa v ohranjanju aktivnih centrov v sistemu, ki jih lahko ponovno iniciramo. Slednji sistem so poimenovali bodisi *psevdo'iva radikalska polimerizacija*, bodisi *kvazi'iva radikalska polimerizacija* ali pa *kontrolirana radikalska polimerizacija*. Iniciator, ki ga uporabljamo pri psevdo'ivih radikalskih polimerizacijah, imenujemo iniferter, katerega ime je sestavljenka iz naslednjih besed: iniciator, transfer agent, terminator².

Spojine, ki imajo v svoji strukturi {ibke vezi S-S³ in P-P⁴, so primerni iniferterji za psevdo'ivo radikalsko polimerizacijo. Razli-ne spojine disulfidov so znane kot dobri iniferterji^{5,6}. Namen na{ega dela je bil ugotoviti primernost bifosfinskih iniciatorjev kot iniferterjev in ugotoviti ali poteka radikalska polimerizacija po psevdo'ivem mehanizmu. Kot iniferter smo uporabili tetrafenilbifosfin (TPhBP), ki ima v svoji strukturi vez P-P, ki je termi-no in fotokemijsko nestabilna. Pod vplivom UV svetlobe se ta vez razcepi in nastane dva bifenilfosfinska radikala, ki sta relativno stabilna, vendar {e vedno dovolj reaktivna, da reagirata z monomerom⁷. S to-no dolo-eno za-etno koli-ino iniciatorja lahko 'e vnaprej napovemo molske mase makroiniciatorja⁸. Polimere z aktivnimi fosforjevimi skupinami na obeh koncih polimerne verige lahko izoliramo in uporabimo kot makroiniciatorje za nadaljnjo polimerizacijo z istim ali druga-nim monomerom za sintezo blok-kopolimera⁹.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Materiali:

Kot iniferter smo uporabili tetrafenilbifosfin (TPhBP) proizvajalca Aldrich (Nem-ija), ki smo ga uporabili tak{nega, kot smo ga prejeli. Polimerizirali smo metilmetakrilat (MMA), proizvajalca Rohm and Haas. MMA smo sprali z 10% raztopino natrijevega karbonata in destilirano vodo, su{ili -ez no- z brezvodnim natrijevim sul-

fatom in ga nato dvakrat vakuumsko predestilirali. MMA smo pred uporabo 20 minut preprihivali z dušikom.

Polimerizacija:

TPhBP je izredno reaktiven in na zraku v trenutku reagira s kisikom, zato smo polimerizacijo metilmetakrilata v masi vodili v inertni argonovi atmosferi v suhi komori. V predhodnem delu smo opisali rezultate polimerizacije metilmetakrilata v masi v inertni dušikovi atmosferi, vendar se je izkazalo, da inertna dušikova atmosfera ne zagotavlja strogih reakcijskih pogojev, potrebnih pri delu s tetrafenilbifosfinom⁸. Vsebnost kisika je bila v suhi komori z inertno argonovo atmosfero pod 1 ppm. Najprej smo sintetizirali PMMA-makroinicijator. V kremenovem reaktorju smo mešali monomer z ustrežno količino inicijatorja (TPhBP) pri temperaturi 30°C. Reakcijsko zmes smo z vrha obsevali z UV svetlobo dveh različnih valovnih dolžin: 302 nm in 366 nm, z intenziteto 4,5 mW/cm², v oddaljenosti 5,0 cm.

Spreminjali smo koncentracijo inicijatorja od 0,035 do 0,350 mol/dm³ (molarno razmerje monomer : inicijator od 1:0,0001 do 1:0,001). Reakcijski čas je bil 4 ure. V enakomernih časovnih intervalih smo iz reakcijske mešanice odvzeli del vzorca, ugotovili njegovo molsko maso in izračunali stopnjo konverzije. Produkte smo oborili v metanolu, da smo odstranili monomer, topilo in nezreagirani TPhBP. Predhodno smo opravili tudi slepe poskuse, tako fotopolimerizacijo samega monomera, brez inicijatorja, kot tudi termično polimerizacijo s TPhBP, vendar brez obsevanja vzorca. V naslednji stopnji smo uporabili PMMA-makroinicijatorje za sintezo homopolimerov. PMMA-makroinicijator smo raztopili v MMA (50% raztopina) in obsevali z UV svetilko. Reakcijski pogoji so bili identični kot pri sintezi samega makroinicijatorja. Po 4 urah smo reakcijo ustavili in izoborili nastale homopolimere^{9,10}.

Za istoto polimerov smo ugotavljali z ¹H in ³¹P NMR spektropijo s primerjavo signalov končnih skupin makromolekule in nezreagirane inicijatorja. NMR-spektre vzorcev smo posneli z Brukerjevim spektrometrom DPX-300 pri frekvenci 300 MHz za ¹H in 121,5 MHz za ³¹P. Vzorce makroinicijatorjev in homopolimerov smo raztopili v devteriranem kloroformu (CDCl₃) v 10% koncentraciji. Kemijske premike navajamo glede na standard tetrametilsilan (TMS).

Pogoji merjenja ¹H NMR-spektrov:

Pridobivanje magnetizacije	2,654 s
[irina pulza (30°)	11,5 μs
Čas med pulzi	1 s

Pogoji merjenja ³¹P NMR-spektrov:

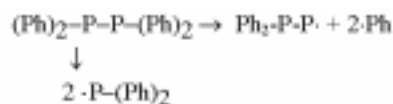
Pridobivanje magnetizacije	0,850 s
[irina pulza (30°)	10,60 μs
Čas med pulzi	1 s

Relativne molske mase produktov smo ugotovili z gelsko prepustnostno kromatografijo (GPC). Uporabili smo modularni tekočinski kromatograf Perkin-Elmer s

predkolono in kolono gel mixed. Pretok topila, tetrahidrofurana, je bil 1 ml/min, koncentracija vzorcev pa je bila 10 mg/ml. Standarde PMMA smo uporabili za kalibracijo. Kot detektor smo uporabili diferenčni refraktometer LC 30 RID. Povprečni molski masi smo računali s programoma PE Nelson 2600 in 2900.

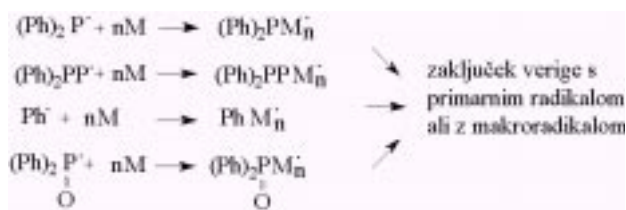
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

S kontrolirano radikalsko fotopolimerizacijo metilmetakrilata s tetrafenilbifosfinom v masi dosežemo do 62% konverzije (Tabela 1, 2). Najboljše rezultate smo dosegli pri valovni dolžini 366 nm. Iniferter TPhBP lahko razpade na dva radikala, najverjetneje se cepi vez P-P in se tvorita dva P(Ph)₂ radikala, lahko pa se cepi vez P-C in nastane radikal Ph in PP(Ph)₂ radikala (Shema 1). Koncentracija nastalih radikalov je odvisna od reakcijskih pogojev in od valovne dolžine UV svetlobe. Vsi radikali so zelo reaktivni za nadaljnjo polimerizacijo. Z izračuni elektronskih struktur molekul (Tabela 3) in z opredelitvijo končnih skupin z NMR-spektroskopijo predvidevamo, da prevladuje razpad inicijatorja (TPhBP) na dva radikala P(Ph)₂⁸



Shema 1

Potrebno je poudariti, da je pri majhni koncentraciji kisika v reakcijski zmesi poteka oksidacija TPhBP do različnih oksidacijskih produktov. Oksidirani fosforjevi radikali so bolj stabilni od neoksidiranih, vendar še vedno dovolj reaktivni, da sprožijo polimerizacijo in s tem privedejo do oksidiranih makroradikalov (Shema 2). Končni produkt polimerizacije je mešanica makromolekul PMMA z oksidiranimi in neoksidiranimi končnimi fosfinskimi skupinami.



Shema 2

Razmerje nastalih makroradikalov s fosfinsko končno skupino in makroradikalov z oksidirano fosfinsko končno skupino je odvisno od reakcijskih pogojev, predvsem od koncentracije kisika v reakcijski zmesi. Makroradikali se zaključijo bodisi s primarnim radikalom bodisi z drugim makroradikalom.

Iz ³¹P NMR-spektrov smo izračunali razmerje med repom -CH₂P(Ph)₂ (-23,5 ppm) in glavo -C(CH₃)(COOCH₃)P(Ph)₂ (-21,1 ppm) končnih skupin (Tabela 1, 2). Razmerje glava : rep (1 : 4) pada z naraščajočo kon-

Tabela 1: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije MMA v masi. $\lambda=366\text{nm}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$ **Table 1:** Reaction conditions, yields and molar mass of the first step of bulk MMA polymerization. $\lambda=366\text{nm}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$

Molsko razmerje monomer:iniciator	M_n GPC (g/mol)	M_n $^1\text{H-NMR}$ (g/mol)	Poraba iniciatorja (%)	Razmerje med porab.inic.:monom.	Razmerje rep : glava kon-nih skupin	Polidisperznost
1:0,0001	106000	100000	61,4	0,99	1 : 4,00	2,4
1:0,0002	74000	71000	34,1	0,71	1 : 4,17	2,7
1:0,0003	67000	74000	24,0	0,52	1 : 3,73	2,3
1:0,0005	41000	30000	12,8	0,45	1 : 3,80	2,2
1:0,0010	24000	22000	10,9	0,43	1 : 3,50	1,8

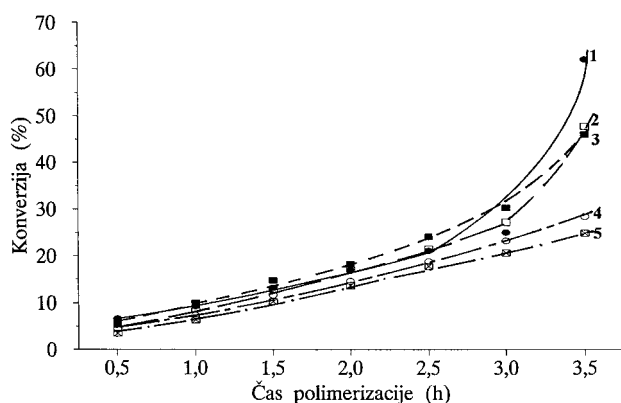
Tabela 2: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije MMA v masi. $\lambda=302\text{nm}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$ **Table 2:** Reaction conditions, yields and molar mass of the first step of bulk MMA polymerization. $\lambda=302\text{nm}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$

Molsko razmerje monomer:iniciator	M_n GPC (g/mol)	M_n $^1\text{H-NMR}$ (g/mol)	Poraba iniciatorja (%)	Razmerje med porab.inic.:monom.	Razmerje rep : glava kon-nih skupin	Polidisperznost
1:0,0001	54000	-	52,9	1,95	-	3,4
1:0,0002	43000	46000	35,1	1,21	1 : 3,8	3,3
1:0,0003	36000	42000	26,3	0,97	1 : 3,5	3,2
1:0,0005	30000	41000	16,9	0,62	1 : 3,6	2,8
1:0,0010	26000	22000	9,1	0,40	-	2,1

centracijo iniciatorja, kar lahko pripičemo bolj intenzivnemu zaključku verige s primarnim fosfinskim radikalom. To je tudi vzrok, da z naraščajočo koncentracijo iniciatorja pada molska masa makroiniciatorjev (**Slika 2**).

Pri nizkih konverzijah naraščajoča izkoristek polimerizacije linearno s polimerizacijskim časom, pri višjih konverzijah pa eksponentno (**Slika 1**), kar je posledica gel efekta. Največji izkoristek smo dosegli z najmanjšo koncentracijo iniciatorja pri valovni dolžini 366 nm, kar potrjuje predpostavko o manjši intenzivnosti terminacije s primarnimi radikali.

[tevilno povprečje molskih mas smo izračunali iz ^1H NMR-spektrov iz razmerja signalov aromatskih protonov končnih skupin in protonskih signalov verige. Molske mase smo primerjali s tistimi, dobljenimi z analizo GPC. Molske mase se zadovoljivo ujemajo (**Ta-**

**Slika 1:** Časovna odvisnost konverzije MMA. Molsko razmerje MMA : TPhBP: (1, b) 1:0,0001, (2, j) 1:0,0002, (3, k) 1:0,0003, (4, a) 1:0,0005, (5, m) 1:0,001. Valovna dolžina: 366nm. Temperatura 30°C**Figure 1:** Time dependence of MMA conversion. Molar ratio MMA to TPhBP: (1, b) 1:0,0001, (2, j) 1:0,0002, (3, k) 1:0,0003, (4, a) 1:0,0005, (5, m) 1:0,001. Wavelength: 366 nm, Temperature: 25°C

bela 1, Tabela 2). Polidisperznost sintetiziranih makroiniciatorjev pada z naraščajočo koncentracijo iniciatorja pri obeh valovnih dolžinah. To lahko pripičemo intenzivnejši terminaciji s primarnimi radikali pri večji koncentraciji iniciatorja. Drugi vzrok pa je pojav gel efekta pri nižjih koncentracijah iniciatorja. Pri valovni dolžini 366 nm dobimo polimere z očitno porazdelitvami molski mas kot pri valovni dolžini 302 nm. Iz posnetih UV spektrov iniciatorja in makroiniciatorjev vidimo, da le-ti absorbirajo svetlobo pri višjih valovnih dolžinah kot MMA⁸. Pri valovni dolžini 302 nm se del energije absorbira v MMA, zaradi tega je število primarnih radikalov manjše in s tem večja polidisperznost sintetiziranih makromolekul.

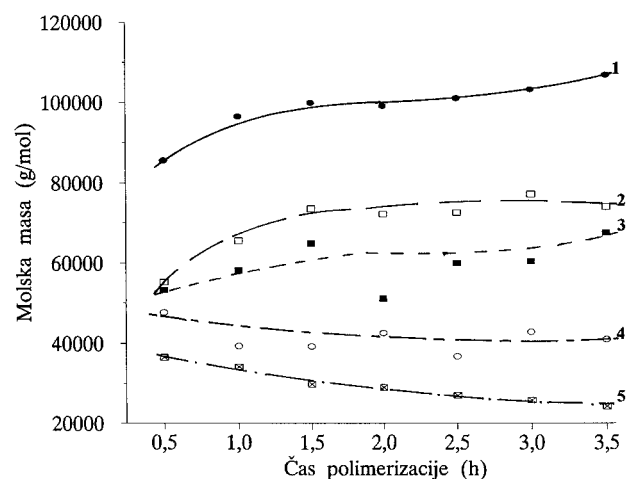
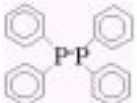
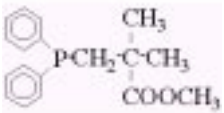
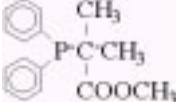
**Slika 2:** Časovna odvisnost molske mase PMMA. Molsko razmerje MMA : TPhBP: (1, b) 1:0,0001, (2, j) 1:0,0002, (3, k) 1:0,0003, (4, a) 1:0,0005, (5, m) 1:0,001. Valovna dolžina: 366nm. Temperatura 30°C**Figure 2:** Time dependence of PMMA molecular weight. Molar ratio MMA to TPhBP: (1, b) 1:0,0001, (2, j) 1:0,0002, (3, k) 1:0,0003, (4, a) 1:0,0005, (5, m) 1:0,001. Wavelength: 366 nm, Temperature: 25°C

Tabela 3: Dol'ina vezi, energija disociacije vezi in red vezi modelnih spojin

Table 3: The bond length, bond dissociation energy and bond order values of model compounds

Vrsta vezi	Dol'ina vezi (nm)	Disociacijska energija vezi (kJ/mol)	Red vezi (-)
	d(P-P)=22,915 d(P-C _{ar.})=16,778	$\Delta E_{P-P}=-6,11$ $\Delta E_{P-Ph}=188,20$	0,8465 0,9880
	d(P-C _{ar.})=16,749 d(P-C _{alif.})=17,453	$\Delta E_{P-CH_2}=114,9$ $\Delta E_{P-Ph}=201,05$	0,9165 0,9298
	d(P-C _{ar.})=16,742 d(P-C _{alif.})=17,596	$\Delta E_{P-C}=31,82$ $\Delta E_{P-Ph}=208,29$	0,9239 0,8738

Sintetizirane makromolekule PMMA smo uporabili v drugi stopnji polimerizacije kot makroiniciatorje. Pod vplivom UV svetlobe je prišlo do cepitve C_{alif.}-P vezi na makroradikal in primarni radikal. Glede na izra-une elektronskih struktur molekul je namre- vez C_{ar.}-P mo-nej(a od vezi C_{alif.}-P (Tabela 3). Predvidevamo, da je polimerizacija potekla po psevdo' ivem radikalskem mehanizmu. O reaktivnosti makroiniciatorja lahko govorimo, saj se je molska masa PMMA iz za-etne vrednosti 40000 g/mol pove-ala na 120000 g/mol.

4 SKLEP

Rezultati raziskave ka'ejo, da je sinteza makroiniciatorja polimetilmetakrilata s tetrafenilbifosfinom verjetno potekala po mehanizmu psevdo' ive radikalske polimerizacije. Inicijator pod vplivom UV svetlobe razpade na dva fosfinska radikala, ki poleg rasto-ih makroradikalov v reakcijski zmesi zaklju-ita rast verige. Za delo z iniciatorjem TPhBP je potrebna inertna atmosfera, kajti le-ta s kisikom takoj zreagira in dobimo oksidirane fosforjeve spojine. Molske mase in polidisperznost lahko kontroliramo z reakcijskimi pogoji. Sintetizirane polimere lahko uporabimo kot makroiniciatorje v naslednji stopnji polimerizacije za tvorbo blok-kopolimerov.

ZAHVALA

To delo je del projekta, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

5 REFERENCE

- Otsu, T., Yoshida, M., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 3 (1982) 127
- Huski}, M., *Kovine, zlitine, tehnologije*, 31 (1997) 69-71
- Otsu, T., Ogawa, T., Yamamoto, T., *Macromolecules*, 19 (1986) 2087
- Reghunadhan Nair, C. P., Clouet, G., *Makromol. Chem.*, 190 (1989) 1243
- Endo, K., Murata, K., Otsu, T., *Macromolecules*, 25 (1992) 5554
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., *Macromolecules*, 26 (1993) 2987
- Reghunadhan Nair, C. P., Clouet, G., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25 (1988) 1098
- Poljan{ek, I., Kozamernik, T., [ebenik, A., *Kovine, zlitine, tehnologije*, 31 (1997) 81-84
- [ebenik, A. *Prog. Polym. Sci.*, v tisku
- Opresnik, M., [ebenik, A., *Polym. Int.*, 36 (1995) 13-22