

Psevdoživa radikalna polimerizacija

Pseudoliving Radical Polymerization

M. Huskić¹, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Prispevek podaja kratek pregled novejših raziskav psevdožive radikalne polimerizacije. Predstavljene so različne vrste iniciatorjev, njihove prednosti in slabosti.

Ključne besede: psevdoživa radikalna polimerizacija, iniferter, mehanizem

A short review of new research activities in the field of pseudoliving radical polymerization. New types of initiators, their advantages and drawbacks are presented.

Key words: pseudoliving radical polymerization, iniferter, mechanism

1 Uvod

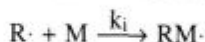
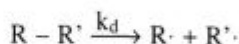
Z izrazom "živa polimerizacija" označujemo polimerizacijo, pri kateri potekata le iniciacija in propagacija, ne potekajo pa terminacijske reakcije in tudi ne reakcije prenosa radikala. Hitrost iniciacije mora biti veliko večja od hitrosti propagacije, zato imamo v sistemu naenkrat veliko število rastočih verig, katerih število se ne spreminja. Mehanizem žive polimerizacije so najprej odkrili in podrobno opisali pri anionski in kasneje pri kationski polimerizaciji. Pri radikalni polimerizaciji je zaradi izredno hitre terminacije praktično nemogoče obdržati konstantno število radikalov. Ker pa je izvedba radikalnih polimerizacij mnogo enostavnejša kot ionskih, in ker lahko uporabljamo veliko večje število monomerov, topil in višje temperature, potekajo obsežne raziskave radikalne žive polimerizacije. Čeprav rezultati niso tako dobri kot pri ionskih polimerizacijah, se pomanjkljivosti v nekaterih primerih kompenzirajo z omenjenimi prednostmi. Raziskave potekajo v dveh smereh. Prva je fizično preprečevanje trkov radikalov in s tem njihove terminacije, kar lahko dosežemo s povečanjem viskoznosti medija, z obarjalno polimerizacijo, s polimer-polimer kompleksi itd. Pri drugem načinu pa ne težimo k preprečevanju terminacije, temveč ohranjamo le aktivne centre, ki jih lahko ponovno iniciiramo. Za ta sistem najdemo v literaturi različne definicije, in sicer: živa radikalna polimerizacija, psevdoživa radikalna polimerizacija, kvaziživa polimerizacija, kontrolirana radikalna polimerizacija itd.

2 Mehanizem psevdožive radikalne polimerizacije

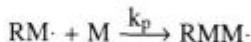
Idealni psevdoživi iniciatorji razpadejo na dva radikala, od katerih je eden reaktiven ($R\cdot$) in sproži polimerizacijo, drugi pa je stabilen ($R'\cdot$) in lahko reagira le z ra-

dikalom na rastoči verigi in jo zaključi. Med monomerom in $R'\cdot$ nastane labilna vez, ki lahko ponovno razpade na aktiven makroradikal in stabilen primarni radikal. Makroradikal veže nove molekule monomera, dokler se ne zaključi s primarnim radikalom. Cikel ponovne iniciacije in terminacije se ponavlja in polimerizacija ima lastnosti žive polimerizacije.

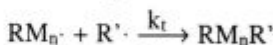
Iniciacija:



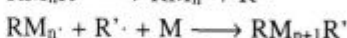
Propagacija:



Terminacija:



Ponovna iniciacija:



Vendar pa v praksi opazimo odstopanja od tega idealnega mehanizma. Poleg omenjenih reakcij največkrat potekajo še terminacija s sklopitvijo dveh polimernih verig in reakcije prenosa radikala.

3 Iniciatorji za psevdoživo radikalno polimerizacijo

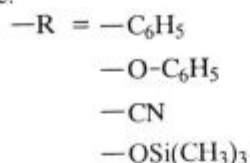
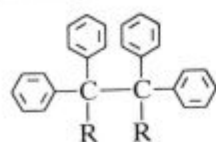
Tako kot običajno radikalno polimerizacijo lahko sprožimo tudi psevdoživo s toploto ali UV svetlobo. Kot UV iniciatorje navadno uporabljamo spojine z žveplom (lahko služijo tudi kot termični iniciatorji), kot termične iniciatorje pa spojine z šibko C-C vezjo in organokovinske spojine. Poseben primer je uporaba nitroksilnih radikalov, kjer polimerizacijo sprožimo z običajnimi iniciatorji, npr. dibenzoil peroksidom.

3.1 Iniciatorji z labilno C-C vezjo

Substituirani tetrafenil etani so bili ena od prvih skupin, za katere se je izkazalo, da so uporabni za sin-

¹ Dr. Miroslav HUSKIĆ
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

tezo polimerov po živem mehanizmu¹. Kasnejša odkritja uporabnosti drugih spojin, kot so: nitroksilni radikali, organokovinske spojine (Co-pofirini, kobalt oksimi), kovina-acetatni kompleksi itd., pa so jih kljub nekaterim prednostim potisnila v ozadje.



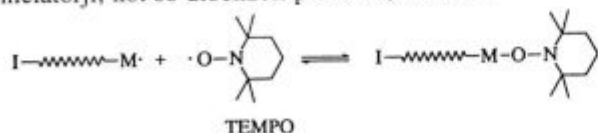
Pri povišani temperaturi te spojine razpadejo na dva simetrična, resonančno stabilizirana radikala. Zaradi resonančne stabilizacije so ti radikali slabo reaktivni z monomerom, hitro pa reagirajo z nastalimi rastočimi verigami. Zato v prvi stopnji najprej nastanejo oligomeri, na obeh straneh zaključeni s šibko vezano končno skupino. Ta se pri temperaturah nad 100°C odcepi in omogoči nadaljnjo vezavo monomera.

Z uporabo bis(trimetilsiloksi) tetrafenilmetana pri temperaturah nad 100°C, so v masi sintetizirali visokomolekularni PS in PMMA s polidisperznostjo 1,4-1,6, pri čemer niso opazili gel efekta². S heksafenil etanom (HPE) so pri 80°C sintetizirali nizkomolekularni PMMA. Porazdelitev molskih mas je višja od 2,0 in je odvisna od koncentracije iniciatorja in stopnje konverzije. Z večanjem koncentracije iniciatorja se veča tudi polidisperznost, manjša pa se z višanjem konverzije³.

Učinkovit iniciator, ki le pogojno spada v to skupino iniciatorjev, je tudi fenilazotrifetilmetan. Ta pod vplivom temperature razpade na dušik, reaktivni fenilni radikal in stabilni trifetilmetil radikal^{4,5}.

3.2 Stabilni nitroksilni radikali

V dosedanjih raziskavah žive radikalne polimerizacije so najboljše rezultate dosegli s stabilnimi nitroksilnimi radikali. Največkrat uporabljeni nitroksilni radikal je 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi radikal (TEMPO). Nitroksilni radikali zaradi svoje stabilnosti ne delujejo kot iniciatorji temveč le kot zaključevalci verige. Polimerizacijo moramo zato sprožiti z običajnimi iniciatorji, kot so dibenzoil peroksid, AIBN...



Zaradi velike konstante sklopitve med nitroksilnim radikalom in polimernim makroradikalom skorajda ne prihaja do terminacije in prenosa radikala. Če polimerizacijo sprožimo termično, brez iniciatorja, le v prisotnosti TEMPO-a, opazimo določen indukcijski čas, v katerem polimerizacija ne poteka. Ta čas se daljša z višanjem koncentracije TEMPO-a. TEMPO pa poveča hitrost termičnega nastajanja radikalov, tako da je koncentracija radikalov na koncu reakcije kakih 30% višja od koncentracije TEMPO-a. Zaradi tega prihaja do sklopitve med makroradikali in polimerizacija izgubi svoj "živi" karakter. Če polimerizacijo sprožimo s

termičnimi iniciatorji (BPO), ti v prisotnosti TEMPO-a hitro razpadejo na radikale, ki pa takoj reagirajo z TEMPO radikalom, ali pa nastanejo le oligomeri z 1-4 molekulami monomera⁶. V obeh primerih nastane NO-C vez, ki je stabilna do 120°C. Šele pri tej temperaturi pride do cepitve vezi in polimerizacije⁷.

S stabilnimi nitroksilnimi radikali so sintetizirali PS in kopolimere stirena z ozko razporeditvijo molskih mas (do 1,3) in/ali kontrolirano strukturo molekule, ni pa možno sintetizirati poliakrilatov z visoko molsko maso. Glavna pomankljivost nitroksilnih radikalov je njihova visoka cena.

3.3 Kovinski kompleksi kot iniciatorji

Kot iniciatorji se uporabljajo predvsem aluminijevi in kobaltovi kompleksi porfirina in kobalt oksimi.

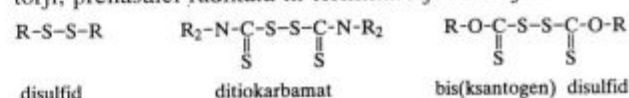
Metilaluminijev porfirin lahko sproži polimerizacijo le pri obsevanju z vidno svetlobo⁸. Nekatere vrste aluminijevih porfirinov pa lahko sprožijo polimerizacijo le ob prisotnosti Lewisovih kislin, vendar gre v tem primeru za anionsko živo polimerizacijo. Al-porfirini z Al-S vezjo pa so učinkoviti iniciatorji, ki ne potrebujejo niti svetlobe niti Lewisove kisline, se pa hitrost polimerizacije z dodatkom Lewisove kisline zelo poveča. 100% konverzijo MMA pri sobni temperaturi lahko dosežemo v času od 90 s do 20 min⁹.

S (tetramesitilporfirinato)kobalt neopentilom ((TMP)Co-R) lahko polimerizacijo sprožimo in ustavimo s spreminjanjem temperature od 5 do 60°C. Pri reakciji razpade vez Co-R in nastane radikal alkinilne skupine (R·), ki sproži polimerizacijo, in (TMP)Co·, ki je neaktiven in lahko le terminira rastočo verigo. Ker pri polimerizaciji poteka delno tudi sklopitev dveh rastočih verig, raste število (TMP)Co· radikalov. Ker je reakcija razpada (TMP)Co-R ravnotežna, se s časom število radikalov R· zmanjšuje, s čimer se zmanjša tudi hitrost polimerizacije.

Najnovejši postopek psevdožive radikalne polimerizacije se imenuje ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Pri tem postopku kot iniciator nastopa alkil halid (R-X), kot katalizator pa kompleks soli kovine prehodnega elementa (npr. CuCl) z ustreznim reagentom (npr. 2,2' bipiridin). Namesto alkil halida pa se kot iniciator lahko uporabi tudi klasični iniciator AIBN, kot katalizator pa kompleks CuCl₂¹⁰. Z višanjem razmerja CuCl₂/iniciator se poveča učinkovitost iniciatorja in zmanjša porazdelitev molskih mas.

3.4 Iniciatorji z žveplom

Za žveplove spojine, ki se uporabljajo kot iniciatorji za psevdoživo radikalno polimerizacijo, se je uveljavil izraz "iniferter". Vzrok za to je, da delujejo kot iniciatorji, prenašalci radikala in terminatorji reakcije.



Že leta 1955 so odkrili, da so organski disulfidi zelo učinkoviti termični iniciatorji za radikalno polimerizacijo¹¹. Nekoliko kasneje so ugotovili, da so organski disulfidi uporabni tudi kot fotosenzibilizatorji¹². Večina raziskav na tem področju poteka od začetka osemdesetih let in obsega tako homopolimerizacijo kot tudi pripravo cepljenih in blok kopolimerov v raztopini in trdni fazi. Učinkovitost disulfidov je odvisna od njihove strukture. Z aromatskimi disulfidi dosežemo pod enakimi pogoji veliko višje konverzije in molske mase kot z alifatskimi¹³.

Druga skupina žveplovih spojin so ditiokarbamati in bis-ditiokarbamati¹⁴. Z njimi lahko homopolimere, zaključene s karbamatno skupino, sintetiziramo na dva načina. Polimerizacijo lahko sprožimo z UV svetlobo ali pa termično ob dodatku iniciatorja in ditiokarbamata, ki deluje kot sredstvo za prenos radikala. Take homopolimere lahko nato uporabimo za sintezo blok kopolimerov. Z uporabo tetrafunkcionalnega 1,2,4,5, tetra(N,N-dietilditiokarbamilmetil) benzena lahko pripravimo polimere z zvezdasto strukturo¹⁵.

Z žveplovimi spojinami pa je mogoče sintetizirati tudi cepljene kopolimere. Ker so soli žveplovih spojin dobri nukleofili, lahko reagirajo s kloriranimi polimeri, kot so: klormetilirani polistiren¹⁶, PVC, klorirani PVC, klorirani kavčuki in drugi^{17,18,19}.



Pri tem nastane makroiniciator z labilnimi C-S vezmi na verigi, ki se pod vplivom UV svetlobe razcepijo na makroradikal in primarni žveplov radikal. Žal pa je tudi primarni radikal sposoben sprožiti polimerizacijo, zato poleg kopolimerizacije poteka tudi homopolimerizacija. Izkoristek kopolimerizacije je odvisen predvsem od valovne dolžine UV svetlobe in se npr. pri sintezi PVC-MMA kopolimera s pomočjo ksantatne skupine giblje od ≈25% (254nm) do ≈45% (302, 366nm)²⁰.

4 Sklep

Psevdoživa radikalna polimerizacija omogoča pridobivanje polimerov s točno definirano strukturo in sintezo nekaterih polimerov, ki jih ne moremo sintetizirati niti z anionsko niti s klasično radikalno polimerizacijo. Na splošno lahko rečemo, da je s temi iniciatorji možno sintetizirati polimere z visokimi molskimi masami in polidisperznostjo 1,1-1,5, vendar pa ima vsaka skupina iniciatorjev svoje prednosti in pomankljivosti.

5 Literatura

- ¹ A. Bledzki, D. Braun, *Makromol. Chem.*, 182, 1981, 1047
- ² M. E. De Leon-Saenz, G. Morales-Balado, R. Guerrero-Santos, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 181
- ³ E. V. Chernikova, Z. A. Pokataeva, E. S. Garina, V. B. Golubev, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 151
- ⁴ M. J. Shepherd, J. R. Ebdon, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 245
- ⁵ T. Otsu, T. Tazaki, *Polym. Bull.*, 16, 1986, 277
- ⁶ D. Bertin, B. Boutevin, Ph. Gramain, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 122
- ⁷ R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules*, 28, 1995, 4391
- ⁸ M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, 4737
- ⁹ T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules*, 26, 1993, 1238
- ¹⁰ J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28, 1995, 7572
- ¹¹ R. J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, 1382
- ¹² T. Otsu, *J. Polym. Sci.*, 21, 1956, 559
- ¹³ M. Opresnik, *Doktorska disertacija*, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1994
- ¹⁴ C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts, *Makromol. Chem.*, 192, 1991, 101
- ¹⁵ A. Kurijama, T. Otsu, *Polym. J.*, 16, 1984, 511
- ¹⁶ A. Ayagosh, S. Das, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1992, 1617
- ¹⁷ M. Roha, H. T. Wang, H. J. Harwood, A. Šebenik, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 34, 1993, 582
- ¹⁸ M. Huskić, M. Roha, H. J. Harwood, A. Šebenik, *Polym. Int.*, 40, 1996, 227
- ¹⁹ M. Huskić, A. Šebenik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 224
- ²⁰ M. Huskić, A. Šebenik, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 51