

Radikalska fotopolimerizacija stirena in akrilatov z disulfidnimi iniciatorji

Radical Photopolymerization of Styrene and Acrylates with Disulfide Initiators

M. Opresnik, *Kemijski inštitut, Ljubljana*

A. Šebenik, *FNT, Kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana*

Z uporabo disulfidnih iniciatorjev in monomerov stirena, metil metakrilata in etil akrilata smo pod vplivom UV svetlobe sintetizirali polimere s pseudoživimi radikalskimi iniciatorskimi konci. Iniciatorji s polariziranimi aromatskimi obroči resonančno stabilizirajo makroiniciator in s tem povečajo hitrost polimerizacije. Izkoristki polimerizacije so največji pri bis(2,4,5-triklorofenil) disulfidu kot iniciatorju. Molska masa in izkoristek sta sorazmerna s časom polimerizacije. Poleg vrste iniciatorja vpliva na hitrost polimerizacije tudi vrsta monomera: najreaktivnejši je etil akrilat, najmanj reaktiven pa stiren. Dobljene polimere smo kot makroiniciatorje uporabili v drugi stopnji polimerizacije. Dobilimo blok-kopolimere, katerih izkoristek, molska masa in stopnja polimerizacije so odvisni od vrste in molske mase uporabljenega makroiniciatorja. Polidisperznost molskih mas je večja od 1, kar dokazuje, da polimerizacija ne poteka le po živem radikalskem, ampak tudi po mehanizmu prostih radikalov in kot UV fotopolimerizacija. Dobljene produkte smo opredelili z GPC kromatografijo in NMR spektroskopijo. Polimerom smo določili taktičnost in načine vezave končnih skupin na verigo.

Ključne besede: blok-kopolimerizacija, disulfid, etil akrilat (EA), GPC, metil metakrilat (MMA), NMR, psevdoživa radikalska fotopolimerizacija, stiren

Polymers with pseudo-living chain ends were synthesized from disulfide initiators and monomers such as styrene, MMA and EA under UV light. The formed macroinitiator is stabilized by the polarized aromatic ring and thus the polymerization rate is enhanced. The greatest yields are obtained with bis(2,4,5-trichlorophenyl) disulfide initiator. Molecular weights and yields are proportional to polymerization time. Beside the type of the initiator, the polymerization rate is influenced by the sort of monomer as follows: the most reactive monomer is EA, the least one is styrene. Polymers obtained in the first step were used as macroinitiators in the second step of polymerization. Block copolymers were obtained with yields, molecular weights and degrees of polymerization dependent on the type and molecular weight of the macroinitiator used. The molecular weight polydispersity is greater than 1 which shows that not only the living radical but also the free-radical and UV-photopolymerization mechanism is involved. The resulting polymers were characterized using GPC and NMR. The tacticities and end groups were determined.

Key words: block-copolymerization, disulfide, ethyl acrylate (EA), GPC, methyl methacrylate (MMA), NMR, pseudo-living radical photopolymerization, styrene

1 Uvod

Novi materiali, posebno še ekološko neoporečni, postajajo vedno zanimivejši za uporabnike, njim pa se prilagaja

tudi raziskovalna dejavnost. V večini primerov gre za polimerne materiale iz že znanih sestavin, vendar z drugimi dodatki ali z modificiranimi monomeri. Za lastnosti

polimernih materialov je zelo pomembna možnost načrtovanja strukture, tako glede vrste monomerov, njihovega zaporedja in razvejenosti kot glede funkcionalnih skupin na koncih verige.

Eden izmed postopkov, ki omogoča načrtovanje molskih mas in njihovih porazdelitev, blokov ter drugih značilnosti, ki označujejo polimerno molekulo, je tudi živa polimerizacija. Že leta 1956 je živo anionsko polimerizacijo razložil Szwarc¹. Ker dandanes večino vseh polimernih materialov in še mnogo več vinilnih polimerov pripravimo po radikalskem postopku, so šle tudi raziskave v tej smeri in leta 1982 je Otsu² predlagal koncept iniferterja, ki se skuša vsaj v lastnostih produktov čim bolj približati živi radikalski polimerizaciji.

Harwood³ je zbral izkušnje različnih avtorjev in definiral psevdoživo radikalsko polimerizacijo kot reakcijo med monomeri in iniciatorji, kjer dobimo polimere, ki imajo na koncih verige šibko vezane skupine. Te šibke vezi lahko termično ali fotokemično razcepimo, dobimo radikale, ti pa naprej vežejo monomerne enote. Terminacija spet vzpostavi verigo s šibkimi vezmi na koncih. Tako je vzpostavljen krožni reakcijski mehanizem, sestavljen iz iniciacije, propagacije, terminacije s primarnim radikalom in nato ponovne iniciacije. Če vse faze mehanizma idealno potekajo, se ciklus s terminacijo in ponovno iniciacijo večkrat ponovi in mehanizem ima značilnosti žive polimerizacije, produkt pa lastnosti živega polimera.

Če zanemarimo bimolekularno terminacijo, lahko zbirno ponazorimo psevdoživo radikalsko polimerizacijo kot vrivanje monomernih enot v šibko vez iniferterja, tako da na koncih verige ostaneta dela iniciatorja:



2 Eksperimentalno delo

Polimerizirali smo stiren, MMA in EA. Za iniciacijo smo uporabili naslednje disulfide: difenil disulfid (DPD), bis(2,4,5-triklorofenil) disulfid (TCPD), bis(2-aminofenil) disulfid (2APD), bis(4-aminofenil) disulfid (4APD), bis(2-nitrofenil) disulfid (NPD), difurfuril disulfid (DFD), dimetil disulfid (DMD), benzil metil disulfid (BMD), dibenzil disulfid (DBD), tetrametiluram disulfid (TMTD). Trdne iniciatorje s čistočo manjšo od 99% smo trikrat prekrystalizirali iz diklorometana.

Polimerizacija je potekala v dveh stopnjah. V prvi smo kot iniciatorje uporabljali disulfide, v drugi pa iz njih v prvi stopnji pripravljene polimere-makroiniciatorje. Bučko iz kvarčnega stekla smo prepihali z argonom in vanjo zatehtali 10 do 15 g monomera ter ustrezno količino iniciatorja, da je bilo v 1. stopnji razmerje koncentracij monomer : iniciator = 1000 : 1, v 2. stopnji pa razmerje mas monomer : makroiniciator = 100 : 1. Bučko smo namestili na hladilni plašč in zmes ob stalnem mešanju z magnetnim mešalom in prepihanju z argonom obsevali z UV svetilko z valovno dolžino svetlobe 254 nm. Osnovni čas polimerizacije je bil štiri ure. Temperaturo zmesi smo uravnavali s spreminjanjem pretoka vode v hladilnem plašču. Po reakciji smo polimerizacijsko zmes ob stalnem mešanju oborili v metanolu (PEA

v n-heksanu) in nučali skozi frito. Polimer smo raztopili v 25 ml kloroforma (PEA v THF). Postopek obarjanja, sušenja in ponovnega raztapljanja smo še dvakrat ponovili in na koncu sušili v vakuumu čez noč. Vzorce za GPC smo merili na tekočinskem kromatografu Perkin-Elmer LC 250 Epsom Pce, tip kolon: PLgel (izdelovalec Polymer Laboratories), topilo: tetrahidrofur, pretok: 1 ml/min, detektorja: LC 235 DAD (le za polistiren) in LC 30 RID.

3 Rezultati in razprava

Fotopolimerizacija S, MMA in EA z disulfidi uspešno poteka v molskih razmerjih okrog 1000:1, z reakcijskimi časi nekaj ur in pri sobni temperaturi ob prepihanju s suhim argonom. Najmanj reaktiven je stiren, pri katerem je za izkoristke do 10 % potrebno povišati temperaturo na 35°C. Pri 20°C je EA mnogo reaktivnejši od MMA, saj reakcijska zmes v nekaterih primerih želira že po dveh urah. Številčna povprečja molskih mas PS so do 13.000, PMMA do 68.000 in PEA preko 120.000 (tabela 1). Z aromatskimi disulfidi dosežemo večje izkoristke in višje molske mase kot z alifatskimi.

Vpliv temperature na fotopolimerizacijo je očitni pri vseh treh monomerih, s tem da PEA pri 20°C že želira, PS pa ima komaj opazne izkoristke. Najboljši odziv na spremembo temperature je pri PMMA, pri katerem se od 20 do 35°C molske mase podvojijo, izkoristek pa početrvi (tabela 2).

Začetna koncentracija disulfida v raztopini monomera vpliva na izkoristek in molske mase produkta. V stirenu ni problemov s topnostjo aromatskih iniciatorjev in desetkrat večja koncentracija iniciatorja pomeni večji izkoristek in manjše molske mase PS (tabela 3). V MMA lahko največ podvojimo količino aromatskega disulfida, vendar taka koncentracija zmanjša obseg reakcije, pri EA pa poleg tega poveča delež netopnega, torej zamreženega produkta.

Časovni potek psevdožive radikalske polimerizacije S, MMA in EA kaže, da najhitreje reagira EA, daleč počasneje pa stiren (slika 1). Krivulje odvisnosti številčnega povprečja molskih mas od izkoristka reakcije so pri vseh treh podobne oblike: hitrejše naraščanje prve pol ure, nato pa počasnejše (pri PS od 0,4 %, pri PMMA od 2 %, pri PEA od 5 % pretvorbe monomera). Pri vseh monomerih se torej tudi molske mase povečujejo ves čas reakcije. Pri večjih molskih masah polimerov je manjši delež iniciatorskih koncev (slika 2).

Pogoj za ovrednotenje psevdoživosti polimerov je reaktivnost v prvi stopnji sintetiziranih makroiniciatorjev, PS, PMMA in PEA, od katerih le za PEA nismo dokazali nadaljnje reaktivnosti. Najbolj kompatibilen makroiniciator je PMMA, ki znatno ni reagiral le s stirenom, pa še to bolj zaradi majhne reaktivnosti slednjega, kar smo dokazali z naključno kopolimerizacijo obeh monomerov.

Zaradi dobrih uporabnih možnosti in predvsem uspešnih in raznovrstnih blok-kopolimerov smo najbolj raziskali reakcijo MMA na PS. Predvsem v sistemih z

Tabela 1. Polimerizacija stirena, MMA in EA z različnimi iniciatorji v masi pri 20°C; molsko razmerje mon.:inic. = 1000:1 za stiren in MMA ter 500:1 za EA.

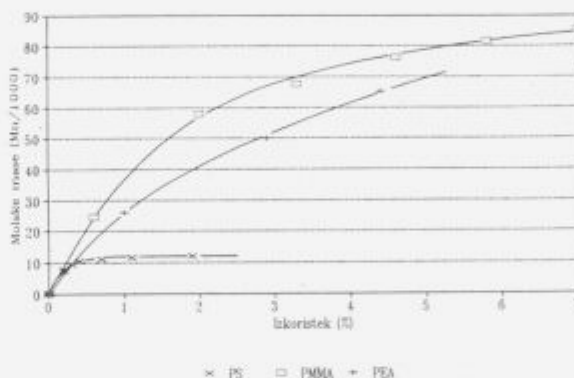
inic.	stiren		MMA		EA	
	izk. (%)	\bar{M}_n (g/mol)	izk.(%)	\bar{M}_n (g/mol)	izk.(%)	\bar{M}_n (g/mol)
TCPD	2,9	9800	10,0	43700	25,3*	123000
DPD	2,0	6000	9,8	33600	18,8*	52800
4APD	2,2	10800	10,0	36600	0,6	24400
2APD	2,0	8600	9,9	31000	0,1	-
TMTD	1,0	12500	6,0	33500	2,1	128300
DMD	0,1	4700	3,2	86500	6,5	65700
BMD	0,1	-	3,2	35500	16,0	72000
DBD	0,1	-	2,1	13400	6,0	31000
DFD	0,1	-	0,6	31700	1,4	10000
NPD	0,1	-	2,5	60600	0,3	18000
brez	0,0	-	1,1	137500	0,0	-

* reakcija prekinjena po 2 h zaradi želiranja

Tabela 2. Vpliv temperature reakcije na polimerizacijo stirena in MMA z DPD v masi po 4 h reakcije; molsko razmerje mon.:inic. = 1000:1.

T(°C)	stiren		MMA	
	izk.(%)	\bar{M}_n (g/mol)	izk.(%)	\bar{M}_n (g/mol)
20	2,0	6000	6,7	33600
25	3,6	7700	8,2	40800
30	4,7	8200	18,6	58500
35	4,6	10500	27,7	64300

aromatskimi iniciatorji smo s spreminjanjem začetne molske mase PS in časa reakcije uspeli sintetizirati blok-kopolimere z različnimi dolžinami posameznih verig, razmerjem med monomeroma, končnimi molskimi masami in iniciatorskimi konci verige. Dosežene molske mase blok-kopolimerov so lahko večje od molskih mas homopolimera, vedno pa so večje od molskih mas PS-makroiniciatorjev (slika 3).



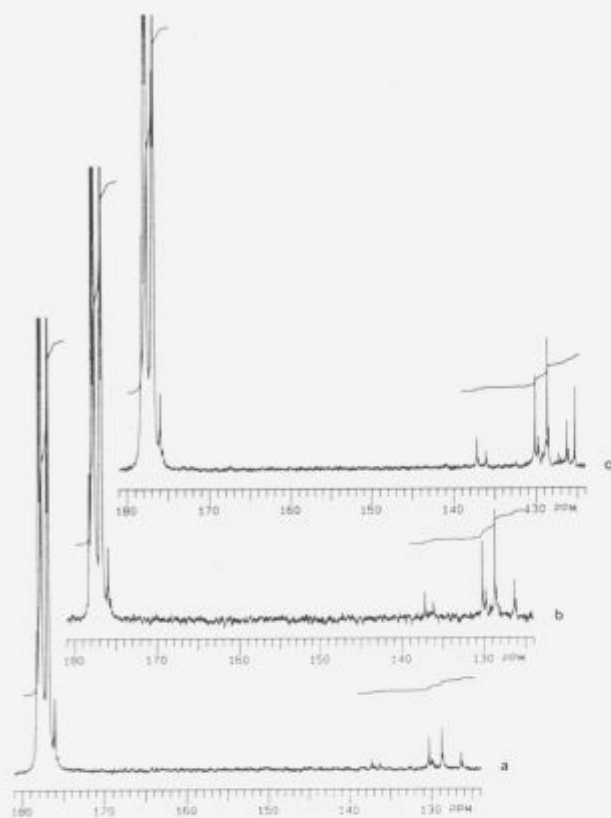
Slika 1. Časovni potek fotopolimerizacije stirena, MMA in EA s TCPD (molsko razmerje 1000:1) pri 20°C.

Figure 1. The course of photopolymerization of styrene, MMA and EA with TCPD (molar ratio 1000:1) at 20°C.

Tabela 3. Vpliv začetne koncentracije posameznih iniciatorjev na polimerizacijo stirena v masi po 4 h reakcije pri 20°C.

mol.raz. mon.:inic.	TCPD		DPD		4APD	
	izkor. (%)	\bar{M}_n	izkor. (%)	\bar{M}_n	izkor. (%)	\bar{M}_n
2000:1	2,8	10100	2,4	9200	2,1	10500
1000:1	2,9	9800	2,0	8300	2,2	10800
500:1	3,1	6100	3,1	6800	2,9	10000
250:1	3,9	4900	3,2	5500	3,2	8100
100:1	4,9	5200*	3,4	6700	-	-

* molsko razmerje monomer:iniciator = 140:1



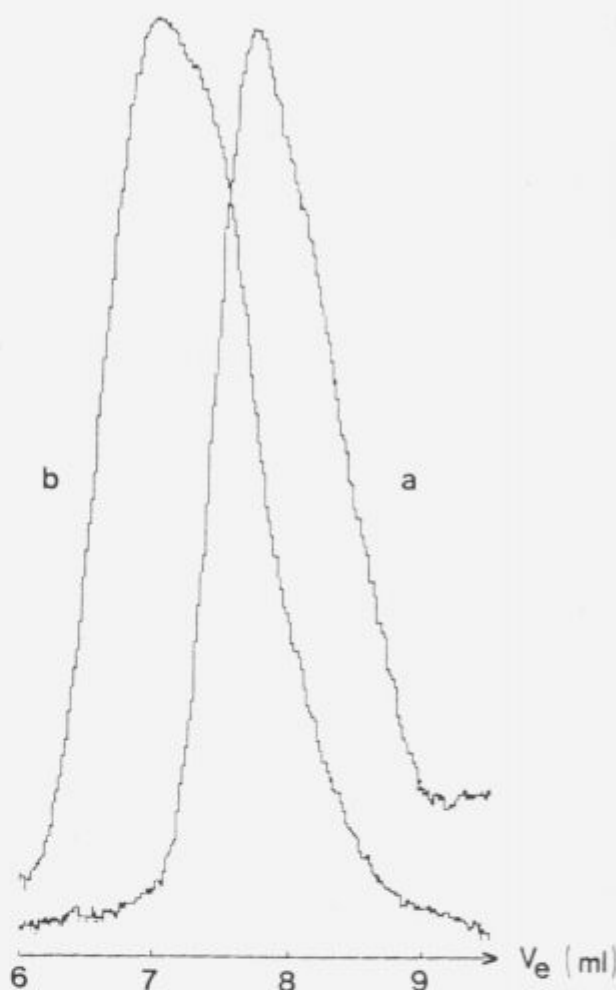
Slika 2. Aromatski in karbonilni del ^{13}C -NMR spektrov PEA / DPD z različnimi molskimi masami M_n : a) 99.900, b) 86.100, c) 36.700.

Figure 2. Aromatic and carbonyl region of ^{13}C -NMR spectra of PEA / DPD with various molecular weights M_n : a) 99.900, b) 86.100, c) 36.700.

Taktičnost PS in PMMA smo določili s ^{13}C -NMR spektroskopijo (za PEA ni razcepljenih signalov). Konfiguracijo PS smo določili iz metilenske skupine ter C_β -atoma v iniciatorskem koncu 4APD in po Bernoullijevi metodi izračunali $P_i = 0,57$. Konfiguracijo PMMA smo določili z analizo metilne (tudi ^1H -NMR) in karbonilne skupine ter kvaternega ogljika⁴. Delež sindiotaktičnih diad je na različnih skupinah in za različne vzorce med 0,77 in 0,85, manjši pri PMMA, vezanih na PS-makroiniciator, ki povzroči, da je taktičnost PMMA bolj podobna taktičnosti PS.

4 Zaključek

Perspektive psevdožive radikalne fotopolimerizacije z disulfidi so v smereh uporabe različnih novih monomerov in njihove kombinacije za tvorbo blokov. Z dovolj reaktivnimi in ustrezno substituiranimi disulfidi je mogoče sintetizirati polimere, ki imajo na koncih verige različne funkcionalne skupine, ki jih lahko uporabimo npr. za kondenzacijo z drugimi verigami ali za vezavo polimera na izbrani nosilec. Z ustreznimi monomeri, ki vsebujejo dobre izstopajoče skupine (npr. I, Br, Cl), lahko sintetiziramo cepljene psevdožive radikalne kopolimere.



Slika 3. GPC kromatograma blok-kopolimerizacije po prvi (a: PS / 4APD) in drugi (b: PMMA na PS/4APD) stopnji pri 20°C

Figure 3. GPC chromatograms of block-copolymerization after the first (a: PS / 4APD) and after the second (b: PMMA upon PS/4APD) step at 20°C.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

- 1 M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2656
- 2 T. Otsu, M. Yoshida, Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters,

Makromol.Chem., Rapid Commun., 3 (1982) 127

³ H.J.Harwood, Living Polymer Systems, Radical Polymerization, str. 429-437, v Encycl.Polym.Sci.Eng., Suppl.Vol., editor J.I.Kroschwitz, Wiley, New York, 1990

⁴ M.Opresnik, Fotokemijska sinteza in karakterizacija psevdoživih radikalnih polimerov z disulfidnimi iniferterji, Doktorska disertacija, FNT Ljubljana, v pripravi