

Radikalna polimerizacija stirena in metilmetakrilata z bifosfinom

Free Radical Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate with Biphosphine

I. Poljanšek¹, T. Kozamernik, A. Šebenik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

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

Z mehanizmom psevdžive radikalne polimerizacije smo sintetizirali nove polimere s točno določeno kemijsko strukturo. Uporabili smo tetrafenilbifosfin (TPhBP) kot polimerni fotoiniferter za polimerizacijo stirena in metilmetakrilata. Na zraku se je TPhBP deaktiviral. Polimerizacija je potekala v masi in v raztopini tetrahidrofurana (THF). Dobljeni polimeri so imeli eno ali dve bifosfinski končni skupini na verigi. Z gelsko prepustnostno kromatografijo GPC smo določili relativne molske mase produktov, z jedrsko magnetno resonanco-NMR pa smo opredelili strukturo in določili končne skupine v makromolekuli. Molske mase makroiniciatorja padajo z rastočo količino iniferterja.

Ključne besede: psevdživa radikalna polimerizacija, iniferter, bifosfin

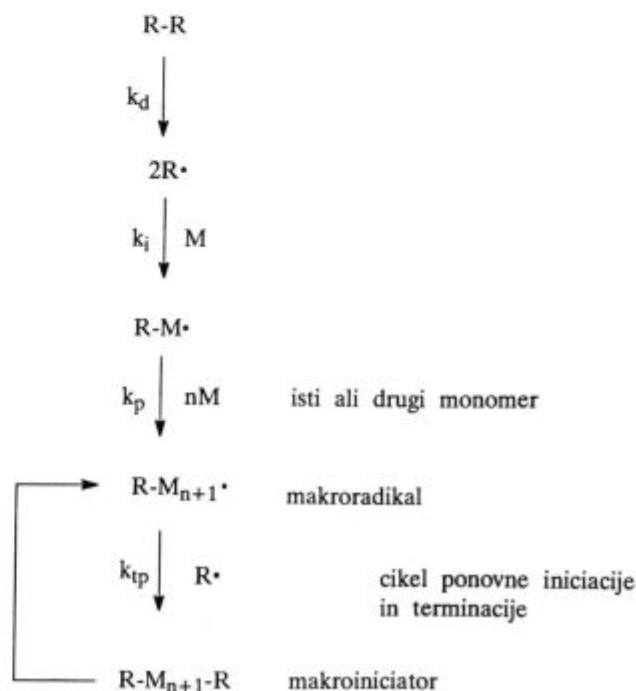
Using free radical pseudoliving polymerization, new polymers with defined chemical structure were synthesised. Tetraphenylbiphosphine (TPhBP) was used as a polymeric photoiniferter for polymerization of styrene and methyl methacrylate. In the air, TPhBP was deactivated. Photopolymerizations were performed in bulk and in tetrahydrofuran solution. The polymers obtained still contained one or two reactive diphenylphosphine end groups. Using GPC, the relative molar masses of macroiniciators were measured. For the determination of the structure and for the detection of the end groups, NMR measurements were used. The molar masses decreased with increased amount of iniferter.

Key words: free radical pseudoliving polymerization, iniferter, biphosphine

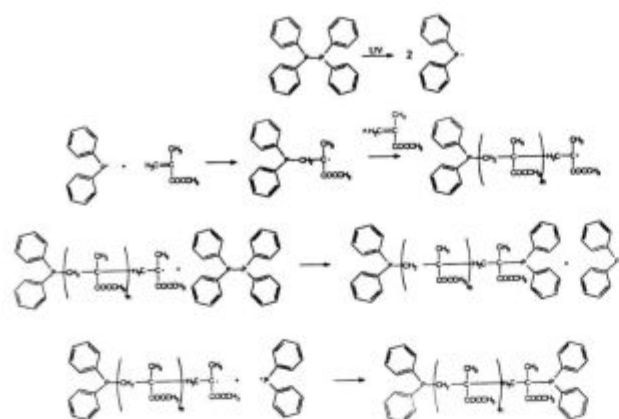
1 Uvod

Polimerna kemija se razvija izredno hitro. Razvoj poteka predvsem v smeri novih polimerizacijskih postopkov, ki naj bi pripeljali do izboljšanih, vsestransko uporabnih produktov. Eden od postopkov je živa radikalna polimerizacija¹. Ime živa polimerizacija izhaja iz predpostavke, da pri tej zvrsti polimerizacije ni deaktivacije aktivnega centra. To pomeni, da ne prihaja do terminacije in ne do transformacije; poteka le propagacija. Aktivni center ostane v makromolekuli do konca reakcije in ima visoko specifično reaktivnost za rast verige. Inicijator, ki ga uporabljamo pri psevdživih radikalnih polimerizacijah, imenujemo iniferter, katerega ime je sestavljeno iz naslednjih besed: inicijator, transfer agent, terminator. Spojine, ki imajo v svoji strukturi šibke S-S² in P-P³ vezi, so primerni iniferterji za radikalno polimerizacijo. Radikali, ki nastanejo s cepitvijo teh vezi pod vplivom UV svetlobe ali toplote^{4,5}, so relativno stabilni, vendar še vedno dovolj reaktivni, da reagirajo z monomeri in tvorijo makroradikale⁶ (Shema 1). Različne spojine disulfidov so znane kot dobri iniferterji. Namen našega dela je bil ugotoviti primernost bifosfinskih iniciatorjev kot iniferterjev pri živi radikalni polimerizaciji. Polimere z aktivnimi fosforjevimi skupinami na obeh koncih polimerne verige lahko izoliramo in uporabimo kot makroiniciatorje za nadaljnjo polimerizacijo z istim ali drugačnim monomerom za sintezo blok kopolimera.

Tako se ustvari krožni reakcijski mehanizem, sestavljen iz iniciacije, propagacije, terminacije s primarnim radikalom in nato ponovne iniciacije:



¹ Mag. Iida POLJANŠEK
Univerza v Ljubljani
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5



Shema 1: Mehanizem radikalne polimerizacije metilmetakrilata s TPhBP

Scheme 1: Mechanism of radical polymerization of methylmethacrylate with TPhBP

Če vse faze mehanizma potekajo idealno, se cikel s terminacijo in ponovno iniciacijo ponavlja. Mehanizem ima nekatere značilnosti žive polimerizacije, produkt pa lastnosti živega polimera.

2 Eksperimentalni del

Materiali:

Kot iniferter smo uporabili tetrafenilbifosfin (TPhBP), kot monomere pa metilmetakrilat (MMA) in stiren (S).

Polimerizacija:

TPhBP je izredno reaktiven in na zraku v trenutku reagira s kisikom, zato smo polimerizacijo metilmetakri-

lata in stirena v masi oziroma v raztopini tetrahidrofurana (25 mas.%) vodili v inertni dušikovi atmosferi v kvarčnem reaktorju pri 35°C. Zmes smo z vrha obsevali z UV svetilko različnih valovnih dolžin: 254 nm, 302 nm in 366 nm, z intenziteto 4,5 mW/cm², v oddaljenosti 5,0 cm.

Spreminjali smo koncentracijo iniciatorja od 0,035 do 0,350 mol/dm³ (molarno razmerje monomer: iniciator od 1:0,0001 do 1:0,001). Reakcijski čas je bil 4 ure. Produkt smo oborili v metanolu, raztopili v kloroformu, da smo odstranili monomer, topilo in nezreagirani TPhBP ter polimer ponovno oborili v metanolu. Čistoto polimerov smo določevali z ¹H in ³¹P NMR spektropijo s primerjavo signalov končnih skupin makromolekule in nezreagirane iniciatorja. Predhodno smo opravili tudi slepe poskuse.

3 Diskusija

S kontrolirano radikalno fotopolimerizacijo stirena in metilmetakrilata s tetrafenilbifosfinom v masi in raztopini THF dosežemo do 50% konverzije (Tabela 1, 2), višjo v raztopini THF kot v masi.

Druga topila, npr. klorirani ogljikovodiki, niso primerna za polimerizacijo. Najboljše rezultate smo dosegli pri valovni dolžini 366 nm, z metilmetakrilatom. Iniferter TPhBP lahko razpade na dva načina, najverjetneje se cepi vez P-P in se tvorijo končne skupine -P(Ph)₂, lahko pa se cepi vez P-C in nastanejo končne skupine -Ph.

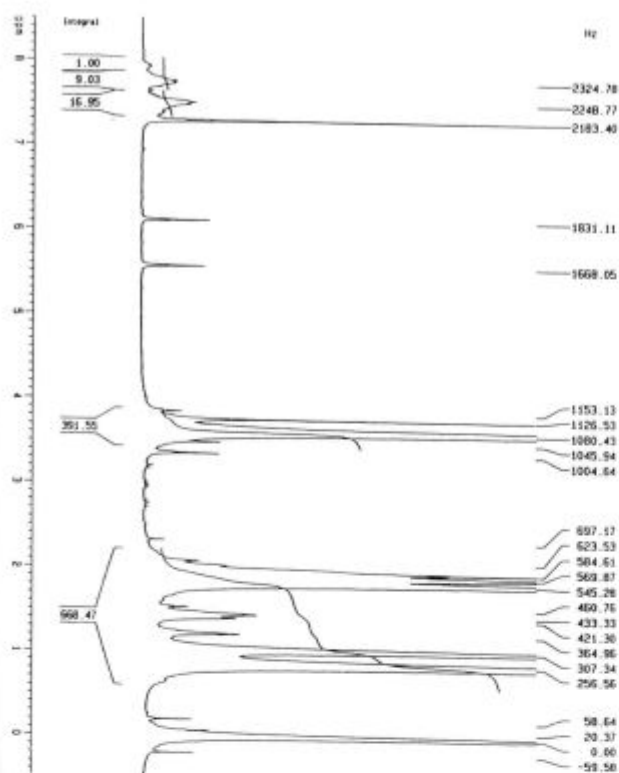
(1)

Tabela 1: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije v masi, T=35°C, t=4h
Table 1: Reaction conditions, yield and molar mass of the first step of bulk polymerization, T=35°C, t=4h

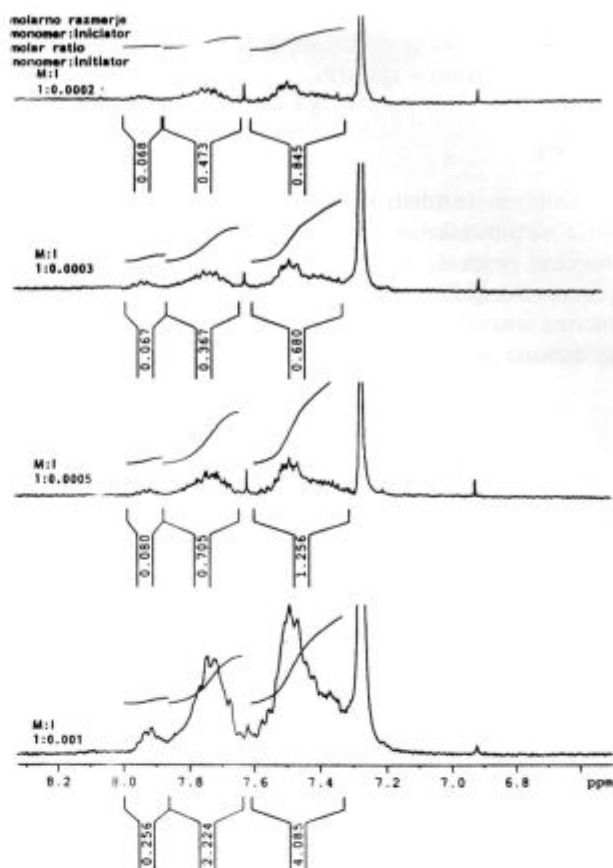
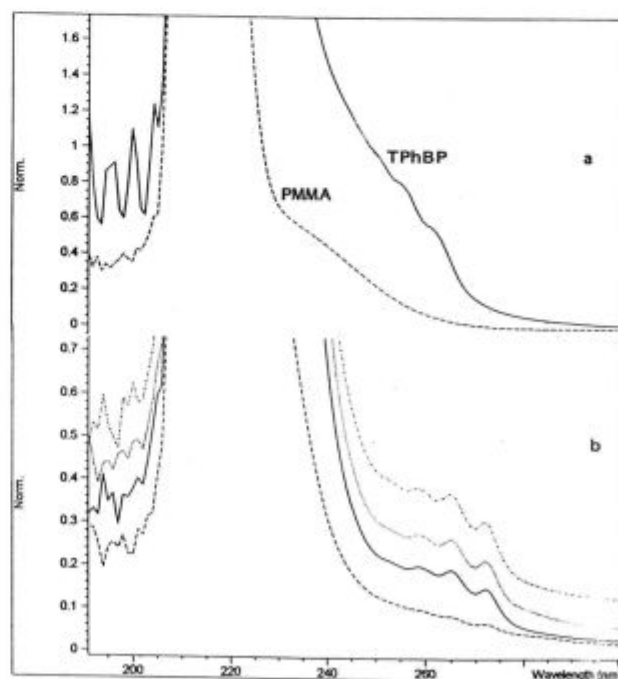
molsko razmerje	valovna dolžina					
	λ=254 nm		λ=302 nm		λ=366 nm	
MMA :TPhBP M : I	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)
1 : 0,0001	0,22	63.400	0,24	62.300	0,28	57.200
1 : 0,0002	0,29	46.800	0,30	50.000	0,46	58.300
1 : 0,0003	0,39	39.100	0,50	51.400	0,76	61.000
1 : 0,0005	0,92	46.700	0,82	39.000	34,22	156.200
1 : 0,0010	31,15	154.500	15,10	142.000	68,46	134.300

Tabela 2: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije v THF, T=35°C, t=4h
Table 2: Reaction conditions, yield and molar mass of the first step of polymerization in THF solution, T=35°C, t=4h

molsko razmerje	valovna dolžina					
	λ=254 nm		λ=302 nm		λ=366 nm	
MMA :TPhBP M : I	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)
1 : 0,0001	0,09		0,09		0,13	51.500
1 : 0,0002	5,18	126.200	6,84	76.500	0,61	59.900
1 : 0,0003	2,86	81.000	11,96	66.000	12,07	89.800
1 : 0,0005	5,76	90.000	23,36	97.300	26,06	116.700
1 : 0,0010	19,24	91.100	27,68	61.800	47,12	53.700

Slika 1: Spekter ^1H NMR makroiniciatorja PMMAFigure 1: ^1H NMR spectrum of the PMMA macroinitiator

Tako dobimo makroiniciator, ki ima na obeh koncih verige vezani končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$, končni skupini $-\text{Ph}$ ali pa kombinacijo skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ in $-\text{Ph}$. Poleg tega poteka tudi homofotopolimerizacija monomerov. Številčno povprečje molskih mas smo izračunali iz spektrov ^1H NMR iz razmerja signalov aromatskih protonov končnih skupin in protonskih signalov verige (Slika 1). Molske mase smo primerjali s tistimi, dobljenimi z analizo GPC. Mnogokrat so se molske mase zadovoljivo ujemale. Iz spektrov ^{31}P NMR smo ugotovili strukturo in konformacijo končnih skupin. Ugotovili smo, da je cepitev vezi P-P bolj verjetna, tako da sta na makroiniciator vezani dve končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$. Molske mase in izkoristek polimerizacije naraščata z reakcijskim časom. Številčna povprečja molskih mas se zmanjšujejo s povečevanjem količine iniciatorja, s tem pa narašča število končnih skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ na enoto polimera (Slika 2). Da bi potrdili način cepitve bifosfina, smo posneli še UV spektre polimetilmetakrilatnih makroiniciatorjev (Slika 3). Oblika spektra je značilna za končne skupine $-\text{P}(\text{Ph})_2$. Le-te in vpliv konfiguracije makromolekule nanje s spektroskopijo ^{31}P , ^1H in ^{13}C NMR. S spektroskopijo COSY H-H in NOESY H-H NMR smo ugotovili, da imamo na koncu verige končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$ in da v tem primeru ni sklopitve med končnimi aromatskimi skupinami in ostalo makromolekulo. Razdalja med končno skupino in makromolekulo je v primeru, da imamo vmes atom P, prevelika, da bi lahko prišlo do

Slika 2: Spektri ^1H NMR končnih skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ makroiniciatorjev PMMAFigure 2: ^1H NMR spectra of the $-\text{P}(\text{Ph})_2$ end groups of the PMMA macroinitiators

Slika 3: a) UV spektra PMMA (standard) in TPhBP b) UV spektri makroiniciatorjev PMMA

Figure 3: a) UV spectra of PMMA (standard) and TPhBP b) UV spectra of PMMA macroinitiators

sklopitve fenilnih protonov in protonov verige. Teh sklopitvev ne opazimo v spektrih.

4 Sklep

Dobljeni rezultati kažejo, da je sinteza makroiniciatorja metilmetakrilata oz. stirena s tetrafenilbifosfinom, verjetno potekala po mehanizmu psevdožive radikalne polimerizacije. Za delo z iniciatorjem TPhBP je potrebna inertna atmosfera. V prisotnosti kisika le-ta takoj reagira in dobimo oksidirane fosforjeve spojine.

5 Literatura

- ¹ Otsu, T. and Yoshida, M., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 1982, 127
- ² Otsu, T., Ogawa, T. and Yamamoto, T., *Macromolecules*, 19, 1986, 2087
- ³ Reghunadhan Nair, C. P. and Clouet, G., *Makromol. Chem.*, 190, 1989, 1243
- ⁴ Endo, K., Murata, K. and Otsu, T., *Macromolecules*, 25, 1992, 5554
- ⁵ Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. and Hamer, G. K., *Macromolecules*, 26, 1993, 2987
- ⁶ Reghunadhan Nair, C. P. and Clouet, G., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25, 1988, 1098