

Kemi for tiden

»Levende« polymerisation for nye strukturer og anvendelser

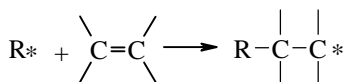
Af Jørgen Kops, Dansk Polymercenter, Institut for Kemiteknik, DTU, jk@kt.dtu.dk og
Grete Ridder Ebbesen, Virum Gymnasium, grete.ridder.ebbesen@virum-gym.dk

Polymerisation indebærer sammenkædning af mange små molekyler (monomerer) til makromolekyler (polymerer). Talrige processer er udviklet for fremstilling i kommerciel storskala af mange forskellige typer polymerer, heriblandt polyethen, polypropen, polystyren og polyvinylchlorid (PVC), der er så velkendte fra anvendelserne som forskellige plasttyper. Egenskaberne af disse er i høj grad bestemt af den kemiske struktur af de monomere byggesten, men afhænger også af den strukturelle opbygning og regelmæssighed af de lange polymerkæder.

I forbindelse med de normale, konventionelle processer, startes kædereaktionen, der kaldes propageringen, af en relativt lille mængde tilsat initiator, se fig. 1

Initiering

Initiator (I) \longrightarrow R* (radikal, anion eller kation)



Propagering

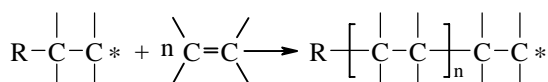
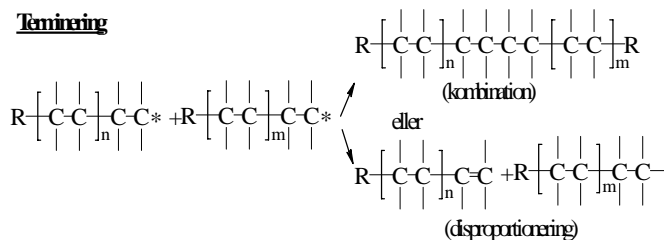


Fig. 1 Initiering og propagering ved kædepolymerisation.

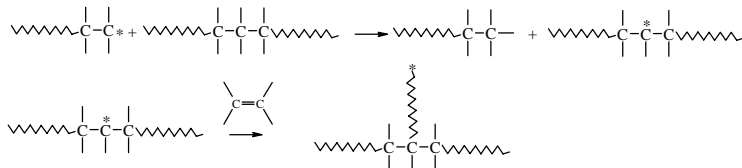
Der opstår dog ved sidereaktionerne, terminering og kædeoverførsel, tilfældige afbrud i kædevæksten, der fører til uens længde af de dannede molekyll kæder, samt eventuelt sideforgreninger på polymerkæderne, se fig. 2.

Terminering



Kædeoverførsel

Det aktive center kan overføres til en allerede dannet polymerkæde, som reagerer videre med monomeren og giver forgrening på polymerkæden



eller kan overføres til et andet molekyle f.eks. opløsningsmiddelet, her toluen, som starter vækst af en ny kæde

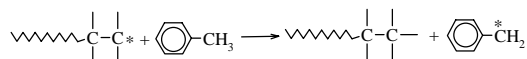


Fig. 2 Terminering og kædeoverførsel ved kædepolymerisation.

Kædeopbygningen ved disse kædepolymerisationer er derfor ikke regelmæssig, og mange forskellige kvaliteter af de enkelte plasttyper er til rådighed på markedet klassificeret efter egnethed til bestemte anvendelser.

Stringent kontrol af polymerisationsprocessen lykkedes for den anioniske polymerisation i 1950'erne, hvor M. Szwarc¹ som initiator benyttede en stærk basisk anion overfor monomerer med substituent, der fremmer reaktion med de negativt ladede ioner. Ved at fjerne urenheder effektivt og gennemføre polymerisationerne med egnede initiatorer lykkedes det at opnå såkaldt "levende" polymerisationssystemer, hvor terminering og kædeoverførsel stort set kunne undgås. Den effektive initiator blev forbrugt hurtigt helt fra starten, og man opnåede kæder af nær samme længde dvs. med en snæver molekylvægtsfordeling for produktet. Det skulle tage ca. 30 år før der skete videre udvikling, men det lykkedes i begyndelsen af 1980'erne Owen Webster² ved DuPont Co. at udvikle den såkaldte Group Transfer Polymerization (GTP), som var en "levende" polymerisation for akrylmonomerer og en variation af den anioniske proces. Senere i 1980'erne lykkedes det på tilsvarende måde at kunne styre den kationitierede polymerisation^{3,4}.

På grund af de frie radikalers store reaktivitet har der ligget en særlig stor udfordring i at få kontrol over de frie radikal initieret polymerisationer, som ellers er meget vanskelige at styre. Dette lykkedes imidlertid i midten af

1990'erne og som følge af, at fri radikal polymerisation er basis for de kommercielt vigtigste produktioner, har denne udvikling ført til en eksplosiv satsning på forskning og udvikling af kontrollerede "levende" radikalprocesser. Disse processer er samtidigt robuste i forhold til de ioniske processer, som er ekstremt følsomme overfor alle urenheder, herunder fugt. For radikal processer skal blot oxygen fjernes. Et fælles træk ved de "levende" polymerisationer er, at de forbindelser, der benyttes til initieringen, består dels af en aktiv del, som starter polymerisationen og dette gerne effektivt, og dels en anden del, som knyttes til den aktive kædeende og her modererer og styrer vækstforløbet (fig.3).

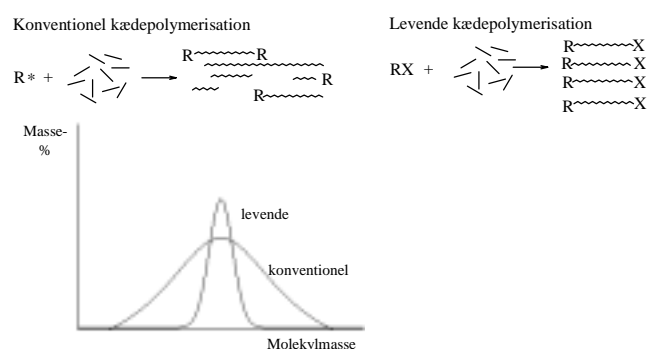


Fig. 3 Konventionel vs. levende kædepolymerisation

Stabil fri radikal polymerisation (SFRP)

Ved tilsætning af et stabilt radikal lykkedes der i 1993 M.K. Georges⁵ ved Xerox Research Center at kontrollere en radikal polymerisation. Denne foregik langsommere og kontrolleret, så en snævrere molekylmassefordeling blev opnået. Den gradvise vækst af kæderne kunne følges ved at tage prøver ud af reaktionsblandingen på forskellige tidspunkter og bestemme molekylvægten og -fordelingen ved GPC (gel permeations chromatography). Fig. 4 viser strukturen af det tilsatte stabile radikal TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpyridinyl-1-oxy) og et trin i polymerisationen af styren.

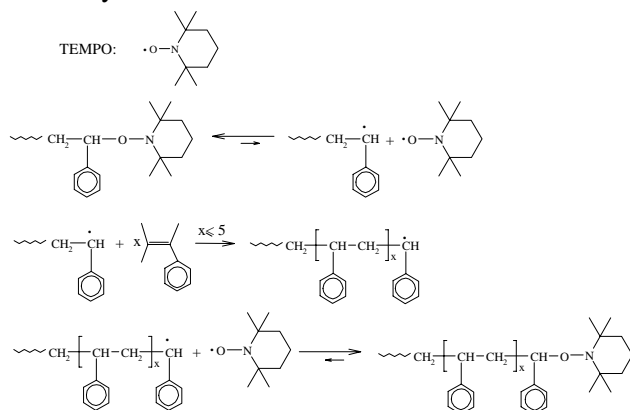


Fig. 4 TEMPOs struktur og reaktionsskema for stabil fri radikalpolymerisation ved brug af TEMPO.

TEMPO, som på grund af sin stabilitet er ude af stand til at reagere med monomeren styren, kan dog ved polymerisationstemperaturen over 100 °C reagere med den aktive og voksende polystyren radikalkædeende ved en reversibel ligevægtsreaktion og derved beskytte og passivere denne. I hvert trin adderes kun et lille antal monomerer, men processen gentager sig mange gange over et længere tidsforløb, hvorved man får dannet polystyrenkæder af sædvanlig længde (typisk opbygget af mindst 100 kædeenheder).

På grund af ligevægtenes beliggenhed (som er vist ved pilenes relative længder), er det muligt at vedligeholde en meget lav koncentration af aktive frie radikaler, og derved mindske sandsynligheden for at kædeenderadikaler reagerer med hinanden ved terminering, som stopper polymerisationen. Samtidigt nedsættes mængden af kædeoverførsler, som fører til uønsket vækst af nye kæder, også væsentligt.

Benytter man en effektiv initiator, starter alle kæders vækst samtidigt og da alle polymerkæderne således får samme betingelser for vækst, opnår man et meget ensartet polymert produkt.

M. K. George benyttede oprindeligt den traditionelle initiator benzoylperoxid sammen med TEMPO ved polymerisationen. Det er imidlertid lykkedes at fremstille såkaldte unimolekylære initiatorer til "levende" fri radikal polymerisationer, som dekomponerer under dannelse af et initierende radikal og TEMPO (fig. 5).

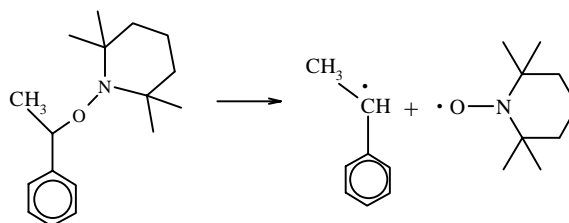


Fig. 5 Den viste unimolekylære initiator anvendes til fremstilling af polystyren ved en "levende" fri radikal polymerisation. En blanding af initiatoren og styren opvarmes til 125 °C under nitrogenatmosfære i 6 - 24 timer. Forsøgsopstillingen er helt simpel: en kolbe med omrører og gasgennemstrømning.

Atom transfer radikal polymerisation (ATRP)

I 1995 blev en alternativ fremgangsmåde for at kontrollere fri radikal polymerisation publiceret af Matyjaszewski⁶. Ved metoden tilstræbes igen at opretholde en meget lille koncentration af aktive radikaler i dynamisk ligevægt med beskyttede, hvilende kædeender. Processen er i det tilfælde katalyseret af et overgangsmetalhalogenid, oftest kobber(I)chlorid (CuCl) og som illustreret igen for polymerisation af styren i fig. 6 er der tale om en proces, hvor der ved en reversibel redoxproces sker en spaltning af halogenbindingen ved kædeenden under dannelse af det

genbindingen ved kædeenden under dannelse af det fri radikal og under samtidig overførsel af halogenatomet til overgangsmetallet, der oxideres til et højere oxidationstrin.

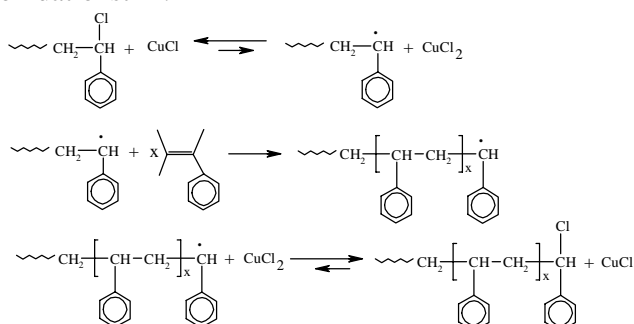


Fig. 6 Atom transfer radikal polymerisation (ATRP) hvor radikaldannelsen sker ved reversibel transfer af et chloratom fra den passiverede kæde i en redoxreaktion med overgangsmetalforbindelsen

Effektive initiatorer for processen er organiske forbindelser med aktiverede halogen, d.v.s. i nabostilling til f.eks. phenyl eller carbonylgrupper (fig. 7)

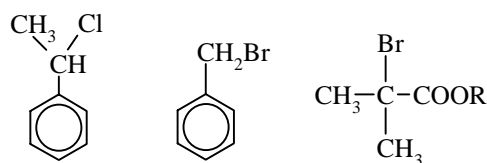


Fig. 7 Initiatorer med aktiverede halogenatomer for ATRP

Hvad kan "levende" radikal polymerisation benyttes til?

Det er allerede anført, at der ved levende processer kan opnås meget ensartede polymerer med hensyn til molekyllængde, og dette kan i sig selv være interessant, men det skal dog ikke forventes, at der vil blive tale om storproduktion af allerede kommercielle polymerer ved disse nye processer, da disse ikke vil kunne konkurrere økonomisk med de eksisterende processer. Den største interesse ligger i at benytte teknikken til at knytte forskellige polymertyper sammen i helt nye strukturer. Da reaktiviteten af polymerendegrupperne er bevaret i den levende proces efter at monomeren er opbrugt, kan man ved at tilsætte endnu en monomer få dannet en blokcopolymer.

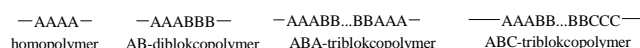


Fig. 8 Eksempler på forskellige typer polymerer dannet ved levende processer

Normalt er forskellige polymerer ikke særligt blandbare og derfor vil der normalt optræde fase separation i binære polymerblandinger. Ved at tilsætte diblokcopolymer som additiv vil man kunne opnå sammenbinding mellem faserne. Dette kan i stor udstrækning udnyttes til styring af den mikroskopiske struktur af ellers ublandbare polymerer. Blokcopolymer kan også lejres mellem separate polymerfaser og forbedre interfasevedhæftningen eller lejres på polymeroverflader og herved ændre disses egenskaber.



Fig. 9 Figurerne illustrer anvendelse af AB-diblokcopolymer til sammenbinding af A - homopolymer (turkis) og B - homopolymer (grøn) og anvendelse af ABA - triblokcopolymer til at danne miceller (gul) i et opløsningsmiddel, der opløser de blå A - endebløkke, men søger at udfælde de gule B - midterbløkke.

En gruppe af kommercielle triblokcopolymerer er gummi-er med polystyrenendebløkke som f.eks. SIS, SEPS, SEBS og SBS (fig. 10)

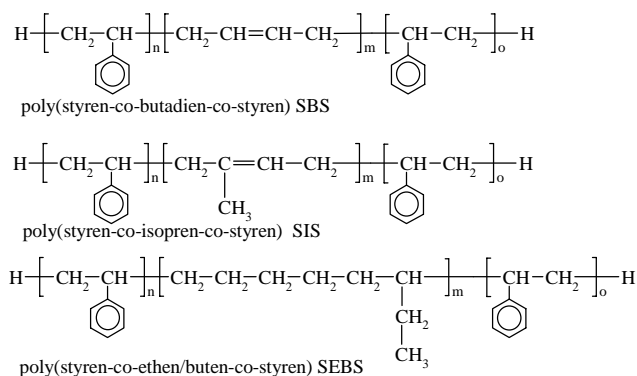


Fig. 10 Nogle kommercielt vigtige termoplastiske elastomerer. Midterblokken i SEBS opnås ved hydrogenering af 1,2- og 1,4-polybutadien.

Disse polystyren-gummi-polystyren blokcopolymerer kaldes termoplastiske elastomerer. Da endebløkkene og midterblokkene ikke er blandbare, finder endebløkkene sammen i mikroskopiske hårde, glasagtige faser i den kontinuerte gummifase, se fig.11. Den fysiske tværbinding i glasfaserne svarer til de tværbindinger, der opstår ved vulkanisering af gummi, men modsat konventionel vulkanisering, vil tværbindingerne brydes, når polymeren opvarmes op over polystyrens glasovergangstemperatur

(80 - 100 °C) og gendannes ved afkøling; derfor navnet termoplastiske elastomere.

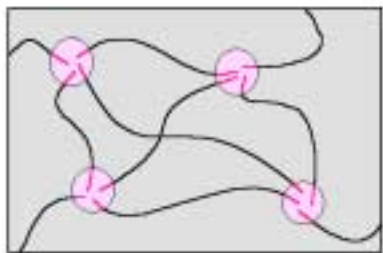


Fig. 11 Termoplastisk elastomer med gummifase (grå) dannet af midterblokke og tværbindinger dannet af styrenendeblokke (lyserødt).

På fabrikken Coloplast bruges især de to blokcopolymerer SIS og SEBS til fremstilling af hhv. hudklæbere og urin-kondomer ⁸. I begge produktgrupper udnyttes polymerernes termoplastiske egenskaber ved forarbejdning med hhv. hot melt miksnings og sprøjteblæsning. Deres elastiske egenskaber udnyttes i de færdige produkter. Et konkret eksempel på en hudklæber, der er baseret på blokcopolymerer af SIS typen, er Compeed plastrene. Et Compeed plasters klæber består af en SIS polymerdel, der blandes med en harpiks, for at give klæberen et godt tack (klæbeevne), og en olie, der gør klæberen blød og smidig. Den anvendte SIS triblokcopolymer indeholder 15 - 25 w/w% af den tilsvarende diblokcopolymer SI (polystyren - polyisopren) med en kædelængde, der ca. er den halve af triblokcopolymerens. Diblokcopolymeren, som indeholder 10 - 20 w/w% polystyren, giver et hurtigt initialet klæb og god vedhæftning til hudoverfladen, og det lave indhold af polystyren giver en blød klæber, som hænger sammen og let fjernes fra huden i et stykke. Ved fremstillingen af Compeed plastre blandes polymerer, harpiks og olie ved en temperatur over polystyrenendeblokkens glasovergangstemperatur til en homogen masse, som tilsættes cellulosebaserede vandabsorberende partikler. Massen coates ud i baner på en hudlignende film. Ved afkøling bevarer klæberen sin form, fordi polystyrenendeblokkene fungerer som krydsbindingspunkter.

Som nævnt tidligere samler interessen sig om at opnå helt nye materialkombinationer med kendte polymerer. Ved at benytte en initiator, der indeholder flere aktive grupper, kan man få dannet nye strukturer, som f.eks. de såkaldte stjerneformede strukturer, når polymerisationer sker udfra punktformede flerfunktionelle initiatorer, og kamformede strukturer, når initiatorgrupperne er fordelt hen langs en polymerkæde

I fig 12 er vist et eksempel på en ny kamformet struktur, der er fremstillet fornylig på DTU ved anvendelse af en kombination af "levende" polymerisationsteknikker ⁹.



Fig. 12 Polymerstruktur fremstillet ved kombination af "levende" polymerisationer med henholdsvis kationisk og fri radikal initiering.

Ved "levende" kationisk polymerisation blev fremstillet en triblokcopolymer bestående af en midterdel af polyisobuten og endestillede korte blokke af poly-p-methylstyren (fig. 13).



Fig. 13

Ved bromering med Br₂ omdannes methylgrupperne på p-methylstyrenenhederne til -CH₂Br grupper (fig. 14), så der opnås initiatorgrupper for ATRP svarende til den type der er illustreret i fig 7.



Fig. 14

Udfra disse grupper kan startes polymerkædevækst ved ATRP med forskellige monomerer, som danner sidekæderne. Eftersom denne kædevækst også er kontrolleret opnås polymerkæder af meget ensartet længde. Ved at kombinere de to "levende" polymerisationsteknikker kan opnås meget veldefinerede polymerstrukturer.

Konklusion

Udviklingen i de seneste år af "levende" radikal polymerisation ved forskellige fremgangsmåder muliggør nu syntese af veldefinerede polymerstrukturer udfra det store sortiment af monomerer, der polymeriserer ved radikal processer. Den tidligere tilsvarende kontrol af ionisk polymerisation førte til kommercielle udviklinger af bl.a. termoplastiske elastomerer, og det må forventes, at kontrollerede radikal processer vil blive kommercielle realiteter i den nærmeste fremtid.

Denne udvikling vil næppe gå i retning af nye store polymermaterialer, men snarere mod specialprodukter til anvendelser, hvor der kræves specifikke egenskaber, der kan opnås ved design og syntese af særlige polymerstrukturer. Disse anvendelsesområder er imidlertid mangeartede f.eks. som dispergeringsmidler, additiver, overfladebehandling, encapsulering og til diverse medicinske formål.

Referencer

1. M. Szwarc *Nature* **1956**, *176*, 1168.
2. O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham og T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706.
3. M. Miyamoto, M. Sawamoto og T. Higashimura *Macromolecules* **1984**, *17*, 265.
4. R. Faust og J.P. Kennedy *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 317.
5. M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier og G.K. Hamer *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
6. J.S. Wang og K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
7. K. Matyjaszewski *Chem. Eur. J.* **1999**, *11*, 3095.
8. Oplysninger fra H. Everland, Coloplast Research, Humlebæk.
9. J.H. Truelsen, J. Kops og W. Batsberg *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 98.

Baggrundsgruppen for "Kemi for tiden": Lars Bank, Kemiingeniørgruppen; Poul Erik Hansen, Kemisk Forening, Jørn Kofod, H. Lundbeck A/S, og Preben Albertsen Kemilærerforeningen.

En Kopi af denne artikel er tilgængelig på Kemilærerforeningens hjemmeside:

<http://www.ke.gymfag.dk>