

Kemi for tiden

»Levende« polymerisation for nye strukturer og anvendelser

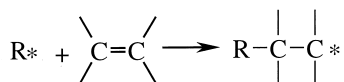
Af Jørgen Kops, Dansk Polymercenter, Institut for Kemiteknik, DTU, jk@kt.dtu.dk og
Grete Ridder Ebbesen, Virum Gymnasium, grete.ridder.ebbesen@virum-gym.dk

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.

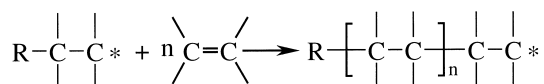
I forbindelse med de normale, konventionelle processer, startes kædereaktionen, der kaldes propageringen, af en relativt lille mængde tilsat initiator, se figur 1.

Initiering

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



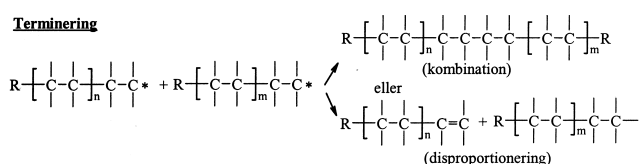
Propagering



Figur 1. Initiering og propagering ved kædepolymerisation.

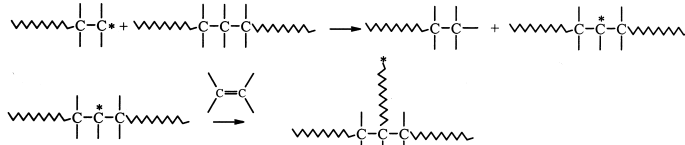
Der opstår dog ved sidereaktionerne, terminering og kædeoverførsel, tilfældige afbryd i kædevæksten, der fører til uens længde af de dannede molekyllkæder, samt eventuelt sideforgreninger på polymerkæderne, se figur 2.

Terminering

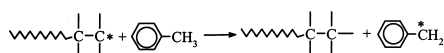


Kædeoverførsel

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

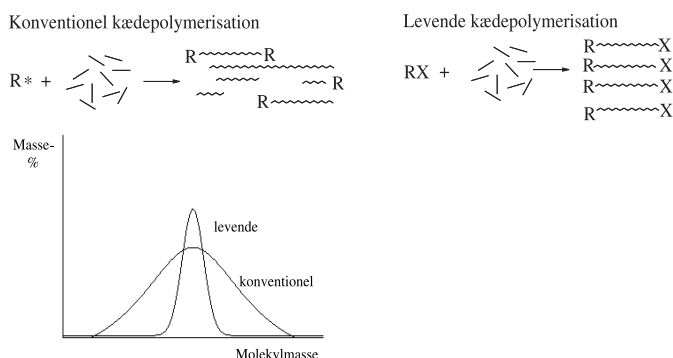


Figur 2. Terminering og kædeoverførsel ved kædepolymerisation.

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. Szwarc [1] som initiator benyttede en stærk basisk anion overfor monomerer med substituer, der fremmer reaktion med de negativt ladede ioner. Ved at fjerne urenheder effektivt og gennemføre polymerisationerne med egnede initiatører 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 molekyllmassefordeling for produktet. Det skulle tage ca. 30 år før der skete videre udvikling, men det lykkedes i begyndelsen af 1980'erne Owen Webster [2] 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 kationinitierede polymerisation [3,4].

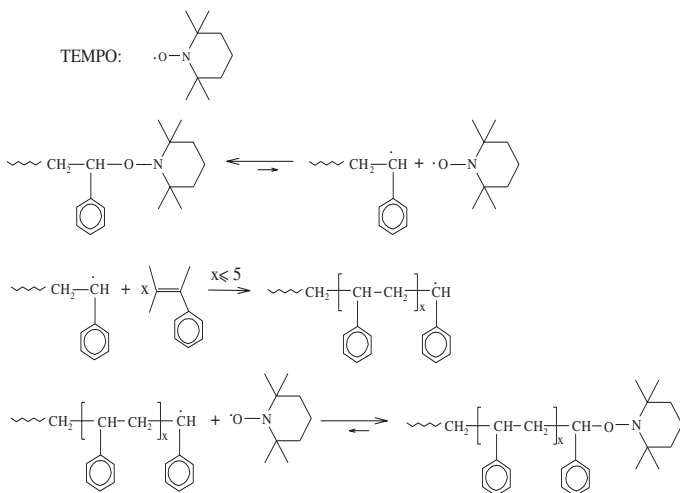
På grund af de frie radikalers store reaktivitet har der ligget en særlig stor udfordring i at få kontrol over de fri-radikal-initierede polymerisationer, som ellers er meget vanskelige at styre. Dette lykkedes imidlertid i midten af 1990'erne og som følge af, at fri-radikal-polymerisation er basis for 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 over for alle urenheder, herunder fugt. For radikalprocesser 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 (figur 3).



Figur 3. Konventionel vs. levende kædepolymerisation.

Stabil fri radikal polymerisation (SFRP)

Ved tilsætning af et stabilt radikal lykkedes det i 1993 M.K. Georges [5] ved Xerox Research Center at kontrollere en radikalpolymerisation. Denne foregik langsommere og kontrolleret, så en snævrere molekyllassefordeling blev opnået. Den gradvise vækst af kæderne kunne følges ved at tage prøver ud af reaktionsblandingen på forskellige tidspunkter og bestemme molekyllassen og -fordelingen ved GPC (gel permeations chromatography). Figur 4 viser strukturen af det tilsatte stabile radikal TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpyridinyl-1-oxy) og et trin i polymerisationen af styren.



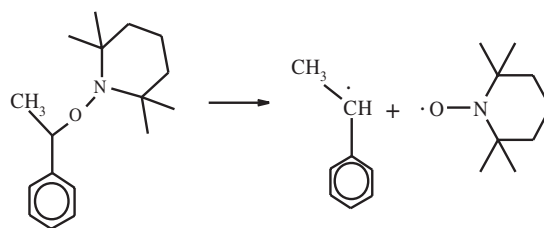
Figur 4. TEMPOs struktur og reaktionsskema for stabil fri radikal polymerisation ved brug af TEMPO.

TEMPO, som på grund af sin stabilitet er ude af stand til at reagere med monomeren styren, kan dog ved polymerisations-temperaturer 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.

Benyttes 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.

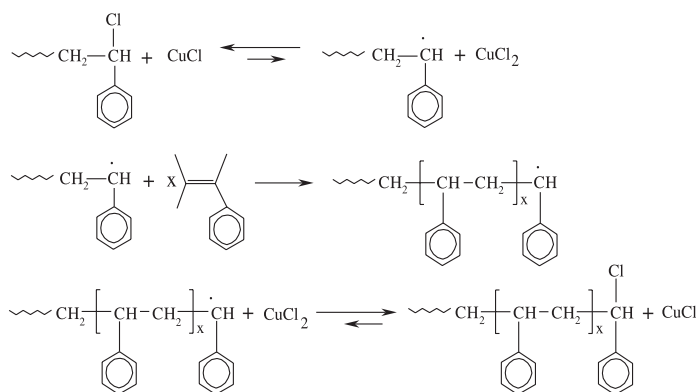
M. K. George benyttede oprindeligt den traditionelle initiator benzoylperoxid sammen med TEMPO ved polymerisationen. Det er imidlertid lykkedes at fremstille såkaldte unimolekylære initiatorer til »levende« fri radikal polymerisationer, som dekomponerer under dannelse af et initierende radikal og TEMPO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



Figur 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)

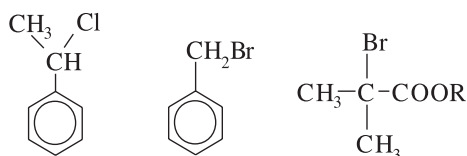
I 1995 blev en alternativ fremgangsmåde for at kontrollere fri radikal polymerisation publiceret af Matyjaszewski [6]. Ved metoden tilstræbes igen at opretholde en meget lille koncentration af aktive radikaler i dynamisk ligevægt med beskyttede,



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

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 figur 6 er der tale om en proces, hvor der ved en reversibel redoxproces sker en spaltning af halogenbindingen ved kædeenden under dannelse af det fri radikal og under samtidig overførsel af halogenatomet til overgangsmetallet, der oxideres til et højere oxidationstrin.

Effektive initiatorer for processen er organiske forbindelser med aktiverede halogen, dvs. i nabostilling til f.eks. phenyl eller carbonylgrupper (figur 7)

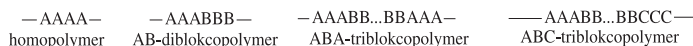


Figur 7. Initiatorer med aktiverede halogenatomer for ATRP.

Hvad kan »levende« radikal polymerisation benyttes til?

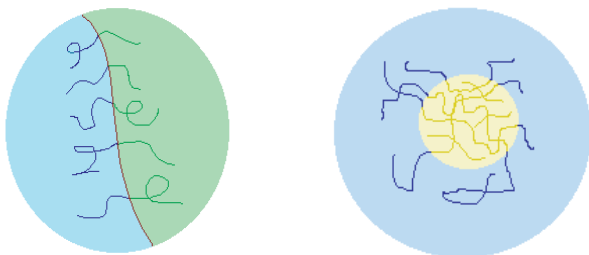
Det er allerede anført, at der ved levende processer kan opnås meget ensartede polymerer med hensyn til molekyllængde, og dette kan i sig selv være interessant, men det skal dog ikke forventes, at der vil blive tale om storproduktion af allerede kommercielle polymerer ved disse nye processer, da disse 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.



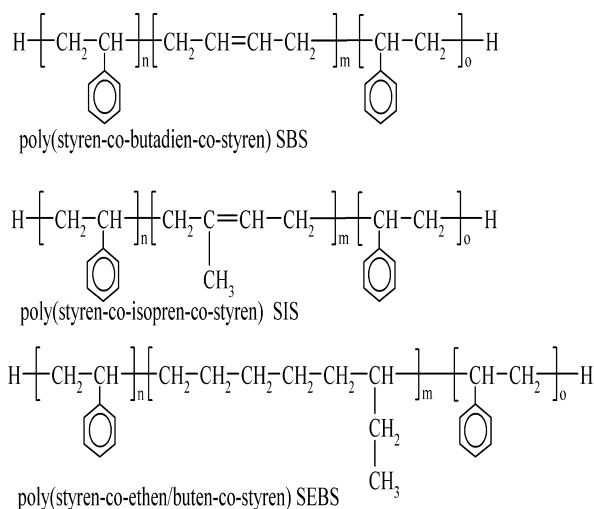
Figur 8. Eksempler på forskellige typer polymerer dannet ved levende processer.

Normalt er forskellige polymerer ikke særligt blandbare, og derfor vil der normalt optræde fase separation i binære polymerblandinger. Ved at tilsætte diblockcopolymer 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 lejes mellem separate polymerfaser og forbedre interfasevedhæftningen eller lejes på polymeroverflader og herved ændre disses egenskaber.



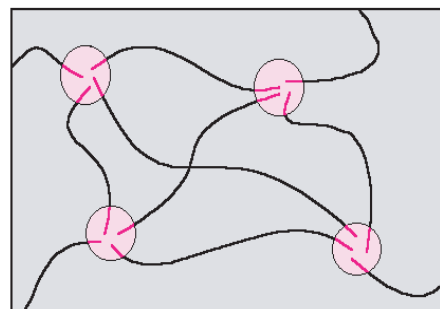
Figur 9. Figurerne illustrer anvendelse af AB-diblockcopolymer til sammenbinding af A - homopolymer (turkis) og B - homopolymer (grøn) og anvendelse af ABA - triblockcopolymer til at danne miceller (gul) i et opløsningsmiddel, der opløser de blå A - endeblokke, men søger at udfælde de gule B - midterblokke.

En gruppe af kommercielle triblockcopolymerer er gummier med polystyrenendeblokke som f.eks. SIS, SEPS, SEBS og SBS (figur 10).



Figur 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 endeblokkene og midterblokkene ikke er blandbare, finder endeblokkene sammen i mikroskopiske hårde, glasagtige faser i den kontinuerte gummifase, se figur 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 elastomerer.



Figur 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 plasterene. 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 triblockcopolymer indeholder 15-25 w/w% af den tilsvarende diblockcopolymer SI (polystyren - polyisopren) med en kædelængde, der ca. er den halve af triblockcopolymerens. Diblockcopolymeren, som indeholder 10-20 w/w% polystyren, giver et hurtigt initialt klæb og god vedhæftning til hud

overfladen, 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 materialekombinationer 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 ud fra punktformede flerfunktionelle initiatorer, og kamformede strukturer, når initiatorgrupperne er fordelt hen langs en polymerkæde.

I figur 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].



Figur 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 (figur 13).



Figur 13.

Ved bromering med Br_2 omdannes methylgrupperne på p-methylstyrenenhederne til $-\text{CH}_2\text{Br}$ grupper (figur 14), så der opnås initiatorgrupper for ATRP svarende til den type, der er illustreret i figur 7.



Figur 14.

Ud fra disse grupper kan startes polymerkædevækst ved ATRP med forskellige monomerer, som danner sidekæderne. Efter som 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 ud fra 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 Kemi-lærerforeningens hjemmeside: <http://www.ke.gymfag.dk>