ETH zürich

ETH Library

Anwendung von Bisacylphosphanoxiden in der Photoemulsionspolymerisation

Doctoral Thesis

Author(s):
Bräuer, Judith

Publication date:
2011

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-007309346

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Dissertation ETH Nr. 19976

Anwendung von Bisacylphosphanoxiden in der Photoemulsionspolymerisation

Abhandlung zur Erlangung des Titels
DOKTORIN DER WISSENSCHAFTEN

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

JUDITH CHRISTINE BRÄUER

Dipl.-Chem., Technische Universität Karlsruhe, Deutschland

geboren am 19. September 1981
Marienberg, Deutschland

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Referent
Prof. Dr. Reinhard Nesper, Korreferent

2011

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und den Eigenschaften von Bisacylphosphanoxiden und deren Anwendung in der Photoemulsionspolymerisation zur Herstellung von Polymerpartikeln sowie Kompositpartikeln.

Photochemische, radikalische Polymerisationen zeichnen sich durch eine rapide Reaktionsinitiierung bzw. –terminierung, sowie kurze Reaktionszeiten aus.[1] Die photochemische Initiierung erfolgt im Vergleich zur thermischen bei niedrigeren Temperaturen und ist daher sowohl aus ökonomischen als auch ökologischen Gründen zu bevorzugen. Die wichtigste Komponente im System ist der Photoinitiator (PI), welcher durch Licht geeigneter Wellenlänge angeregt wird, in Radikale zerfällt und somit die Reaktion initiiert. In dieser Arbeit wurden Bisacylphosphanoxide (BAPOs) als Photoinitiatoren eingesetzt. Diese werden durch UV- bzw. sichtbares Licht angeregt und generieren stufenweise bis zu vier Radikale, welche mit ungesättigten Verbindungen reagieren. Unter Verwendung der durch Grützmacher *et al.*[2, 3] entwickelten Syntheseprotokolle wurden neue Vertreter dieser Photoinitiatoren synthetisiert. Durch die Einführung von nichtionischen, hydrophilen Gruppen wurde die Wasserlöslichkeit der PIs erhöht. Die Photolyse ausgewählter BAPOs wurde mittels ESR, UV/VIS- und NMR-Spektroskopie untersucht. NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten zudem Informationen über das thermische Verhalten wichtiger PI.

Diese neuen BAPOs wurden in der Photoemulsionspolymerisation zur Synthese nanoskaliger Polymerpartikel eingesetzt (Kapitel 4). Die Absorption der BAPOs bei kurzen Wellenlängen (<470 nm) ermöglichte die Initiierung mit effizienten LEDs. Eine einheitliche Bestrahlung verschiedener Reaktionsgefässe gewährleistete ein speziell im Rahmen dieser Arbeit entwickelter LED-Reaktor. Dieser Reaktor wurde für die photoinduzierte Emulsionpolymerisation eingesetzt und mit der Quecksilbermitteldrucklampe verglichen. Unterschiedliche Reaktionsparameter wie die Tensidmenge, PI-Menge und das Styrolvolumen, sowie optionales Nachrühren der erhaltenen Dispersionen nach der Bestrahlung wurden untersucht. Dadurch konnten die Dispersionseigenschaften optimiert und der Mechanismus der mit BAPO initiierten Polymerisation näher untersucht werden. Verschiedene Photoinitiatoren und Tenside wurden ebenfalls gegenübergestellt. Diese

Photopolymerisationen führten zu sphärischen Polymerkolloiden mit Größen unter 100 nm. Mittels der BAPO induzierten Photoemulsionspolymerisation konnten erfolgreich auch verschiedene Homo- bzw. Copolymere synthetisiert werden. Außerdem wurden Polymerpartikel aus Glycidylmethacrylat erfolgreich funktionalisiert. Geeignete Nukleophile öffneten die Epoxidgruppen an der Oberfläche der Partikel, wodurch diese „gefärbt“ wurden. Copolymerpartikel von Styrol mit Natriumstyrolsulfonat konnten ebenfalls hergestellt werden. Hierfür wurde ein Copolymerisationsverfahren bei dem beide Monomere gleichzeitig polymerisieren mit einer Methode, bei der ein Monomer zeitlich verzögert zur laufenden Polymerisation (Shotprozess) zugesetzt wird, verglichen. Farbstoffmoleküle mit Triazingruppen binden in einem Textilfärbeprozess kovalent an die Baumwolloberfläche. Durch Copolymerisation von Styrol mit einem triazinsubstituierten Acrylat konnten Partikel synthetisiert werden, die sich analog zum Textilfärben kovalent auf Baumwolle binden ließen. Bei der BAPO initiierten Polymerisation können Polymerketten mit phosphorhaltigen Endgruppen bzw. Knotenpunkten erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt, um den Verbleib vom Photoinitiator im Polymer zu charakterisieren. Über ^{31}P, ^{13}C HMQC Korrelationsexperimente wurden Kohlenstoffatome, welche direkt am Phosphoratom gebunden sind, detektiert und mit strukturell ähnlichen Modellsubstanzen verglichen. Polymere mit photoaktiven Gruppen sind wiederum interessant, da sie als Makrophotoinitiatoren fungieren können. Durch die erneute Anregung dieser Gruppen wurden Blockcopolymere sowohl in der Substanz- als auch in der Emulsionspolymerisation hergestellt.

BAPOs wurden zudem in der Reduktion von Metallvorstufen eingesetzt, um nanoskalige Metallpartikel herzustellen. Diese Partikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Energiedisperse Röntgenanalyse (EDX) und UV/VIS-Spektroskopie näher charakterisiert. Anschließend wurde die Synthese der nanoskaligen Metalle mit der Emulsionspolymerisation in einem ein- bzw. zweistufigen Verfahren kombiniert. Dies führte zu Metall-Polymerkompositpartikel, welche besonders hinsichtlich Ihrer Morphologie und des Metallgehalts charakterisiert wurden.

Summary

The thesis presented herein describes the synthesis and the properties of bisacylphosphane oxides (BAPOs) and their application in photo emulsion polymerization to yield nanoscale polymer beads and composite particles.

Photochemically induced free-radical polymerizations are distinguished by a rapid reaction initiation and termination as well as short reaction times.[1] The photochemical initiation is carried out at low temperature in contrast to the thermal initiation. From an economic and ecologic point of view this initiation method is therefore advantageous, especially for applications in industry. The photo-initiator (PI) is the important component in this photo system. Excitation occurs upon irradiation with light of a suitable wavelength, whereby the initiator molecule decomposes into radicals initiating the reaction. In this work BAPOs were used as PI. They are excited by UV as well as visible light and up to four radicals are generated in a stepwise fashion, which react with unsaturated compounds. New representatives of these PIs were synthesized according to the synthesis protocols developed by Grützmacher *et al.*[2, 3] Non-ionic, hydrophilic groups were introduced to enhance the water solubility. The photolysis of selected BAPOs was studied by ESR, UV/VIS and NMR spectroscopy. Furthermore, the thermolysis was also studied by NMR-spectrocopy.

These new BAPOs were employed in the photo emulsion polymerization to synthesize nanoscale polymer beads. The absorption of these photo-initiators at short wavelengths enables the initiation with LEDs, which are more efficient than conventional lamps. A special LED reactor was developed in the course of this project to ensure a homogeneous irradiation of the reaction vessel. This reactor was used in the photo-induced emulsion polymerization and compared to the UV lamp. Different reaction parameters like amount of surfactant and photoinitiator, the volume of styrene and in some cases additional stirring after the irradiation were studied in order to optimize the properties of the resulting dispersion and to gain insight into the polymerization process. Additionally, the application of different PI molecules and surfactants were studied. Thus it was possible to synthesize polymer beads with a size below 100 nm. The photo-induced emulsion polymerization with BAPOs was successfully adapted to the synthesis of diverse homo- and co-polymers. Furthermore, polyglycidyl methacrylate polymer beads were synthesized and subsequently functionalized. The epoxide functionalities

on the surface of the polymer particles were opened by suitable nucleophiles in order to "color" the polymer beads. Two synthetic approaches were investigated in order to obtain copolymer particles of styrene and sodium styrene sulfonate. A copolymerization procedure with two monomers polymerizing at the same time was compared to a method, where one monomer was added delayed to the enduring polymerization (shot process). Dye molecules carrying triazine groups bond to textile surfaces covalently in the dying process. Polymer particles were synthesized by photo-induced copolymerization of styrene with a triazine substituted acrylate. The obtained polymer beads were covalently bound to textile fibers in an analogous way to the coloration procedure of textiles.

Polymer chains with phosphorous containing end groups and junctions could be synthesized by BAPO initiated polymerization. An NMR spectroscopic analysis was conducted in order to determine the whereabouts of the photo-initiator in the polymer. ^{31}P, ^{13}C HMQC correlation experiments allowed to detect carbon atoms located next to a phosphorous atom. The obtained spectra were compared with those of suitable model compounds. Polymers with photoactive groups were employed as macromolecular photo-initiators to afford blockcopolymers both by emulsion and bulk polymerization.

The reduction of metal precursors to yield nanoscopic metal particles was accomplished in the presence of BAPO's. The resulting particles were characterized by TEM, EDX and UV/VIS spectroscopy. Subsequently, metal particles and polymer particles were formed simultaneously in a combined synthetic method. This modified polymerization process afforded metal polymer composite particles. The synthesis was either carried out in one or two steps. The obtained metal polymer composite particles were characterized regarding their morphology and metal content.