

# Impact modifiers als high-tech toepassing van RAFT polymerisatie: van experiment tot modelgebaseerd ontwerp

Astrid Clarysse  
UGent

Thibo Clicteur  
UGent

Bram Kemseke  
UGent

Fabian Van Den  
Bosch  
UGent

Mieke Van De  
Velde  
UGent

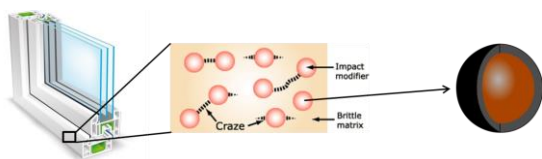
## Contact:

Astrid.Clarysse@UGent.be; Thibo.Clicteur@UGent.be; Bram.Kemseke@UGent.be; Fabian.VanDenBosch@UGent.be; Mieke.VanDeVelde@UGent.be

Begeleiders: ir. Lies De Keer & prof. dr. ir. Dagmar R. D'hooge

## ABSTRACT

Schokweerstand is één van de belangrijkste eigenschappen van een kunststof voor succesvol gebruik in allerlei toepassingen. Om de schokweerstand te boosten, kan een impact modifier in de vorm van core-shell nanodeeltjes toegevoegd worden in kunststoffen. De productie van deze core-shell nanodeeltjes is echter niet vanzelfsprekend en vergt het gebruik van een gecontroleerde polymerisatietechniek, namelijk reversibele additie-fragmentatie ketentransfer (RAFT) polymerisatie, in emulsie. Als RAFT-specifiek reagens worden xanthaten aangewend. Ondanks een verminderde controle over de ketengroei, hebben xanthaten als specifiek voordeel dat ze oppervlakteactief zijn en daarom kunnen gebruikt worden voor de productie van core-shell nanodeeltjes.



**Figuur 1 : Illustratie van het principe van impact modifiers**

Het doel van dit project is om inzicht te verwerven in de onderliggende kinetiek van het productieproces voor core-shell nanodeeltjes, meer specifiek in het gebruik van xanthaten voor RAFT polymerisaties. Hiervoor wordt een kinetisch model opgesteld in het programma Visual Basic in Excel. Dit model wordt gevalideerd aan de hand van laboschaal experimenten. Door deze combinatie van experiment en model wordt inzicht verworven in de onderliggende kinetiek, wat een fundamentele stap vooruit betekent voor de industriële productie van core-shell nanodeeltjes als impact modifiers.

## TREFWOORDEN

Impact modifiers, core-shell nanodeeltjes, RAFT polymerisatie, xanthaten, Monte Carlo algoritme

## HET BELANG VAN IMPACT MODIFIERS

Schokweerstand is één van de belangrijkste eigenschappen vereist in een kunststof voor succesvol gebruik in allerlei toepassingen, onder andere frameworks voor ramen en autobumpers. Schokweerstand wordt gedefinieerd als het vermogen van een materiaal om een plotse belasting op te vangen zonder falen. Vele kunststoffen zijn uitgerust met verschillende additieven, zoals stabilisatoren,

smeermiddelen, verwerkingsmiddelen, vlamvertragers, vulstoffen, pigmenten, *etc.* Veel van deze additieven kunnen echter een significante reductie in de schokweerstand veroorzaken. Dit is te wijten aan het feit dat een belangrijke fractie van de polymeermatrix waaruit de kunststof bestaat, vervangen wordt door additief, die minder kan vervormen en op die manier minder de energie kan opvangen/verspreiden. Een bijkomende reden is dat additieven de plaatselijke ketenbewegingen van het polymeer, die verantwoordelijk zijn voor het verspreiden van de energie bij een plotse schok, verhinderen.

Een mogelijke oplossing is om impact modifiers toe te voegen om de schokweerstand van kunststoffen te vergroten. Een belangrijke klasse van impact modifiers zijn core-shell nanodeeltjes, die in het algemeen bestaan uit een rubberachtige kern en een schaal van een ander materiaal. De kern is verantwoordelijk voor de impactsverhoging, terwijl de mantel ervoor zorgt dat het additief makkelijker verspreid wordt in de kunststofmatrix en dat de deeltjes geïsoleerd blijven. Zonder deze mantel kunnen de rubberdeeltjes samenklitten en grote agglomeraten vormen, wat een nefast effect veroorzaakt op de eigenschap om energie op te vangen. Core-shell nanodeeltjes treden dus op als spanningsconcentratoren gelokaliseerd in de polymeermatrix van kunststoffen.

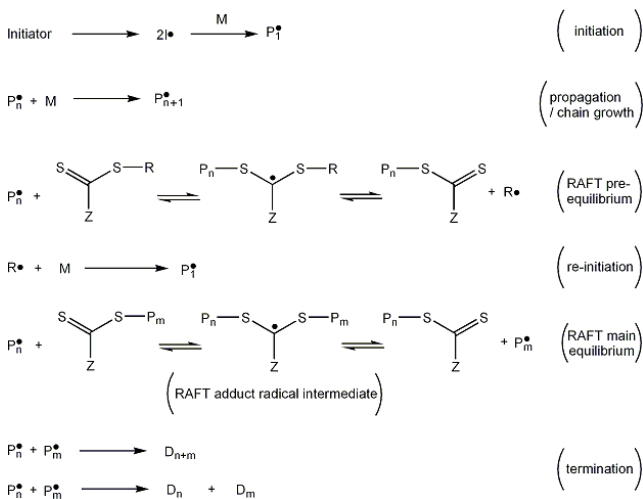
Ondanks de grote vraag naar dergelijke impact modifiers, is de productie van core-shell nanodeeltjes nog ver van de industriële markt verwijderd. De productie ervan vraagt het gebruik van een gecontroleerde radicalaire polymerisatie (CRP), namelijk reversibele additie-fragmentatie ketentransfer (RAFT) polymerisatie in emulsie. Echter, van cruciaal belang voor productontwikkeling is inzicht in de onderliggende reactiekinetiek om het productieproces te optimaliseren en de beste reactiecondities voor de beoogde toepassing te selecteren. Omwille van de complexiteit van emulsiepolymerisaties, wordt in dit project de kinetiek eerst onderzocht in bulk. De ideale manier om inzicht in de kinetiek te verkrijgen is door de combinatie van een experimentele en een modelgebaseerde studie, hetgeen in dit project zal worden toegepast.

## RAFT POLYMERISATIE ALS IDEALE CRP TECHNIEK

In de laatste decennia is CRP veelzijdig onderzocht als polymerisatietechniek voor de synthese van hoogtechnologische polymeren [1]. In tegenstelling tot de

conventionele vrije radicalaire polymerisatie (FRP) laat CRP toe om controle te krijgen over ketengroei en biedt het de mogelijkheid om functionaliteiten in het finale polymeerproduct in te bouwen. Complexe molecuularchitecturen kunnen worden gesynthetiseerd, wat onmogelijk is via FRP.

RAFT staat voor reversibele additie-fragmentatie ketentransfer en is de gecontroleerde polymerisatietechniek die in dit project bestudeerd en gebruikt wordt. Een RAFT-systeem bestaat uit een radicaalinitiator, die zowel thermisch als fotochemisch kan initiëren, een monomeer en een RAFT reagens. Aangezien RAFT een gecontroleerde polymerisatietechniek is, wordt er typisch een polymeer bekomen met een nauwe dispersiteit en een gecontroleerde molaire massa of ketenlengte. Zoals de naam RAFT aangeeft, bestaat het mechanisme uit een additie-fragmentatiestap waardoor een evenwicht ontstaat tussen zogenaamde slapende en actieve polymeerketens. Op die manier groeien de ketens, voor een voldoende snelle transfer, quasi simultaan en kan controle over de molaire massa worden verkregen. Het mechanisme van RAFT polymerisatie wordt in Figuur 2 voorgesteld.



**Figuur 2: Mechanisme RAFT polymerisatie**

### XANTHATEN ALS RAFT REAGENTIA

Er zijn verschillende types RAFT reagentia beschikbaar, maar allemaal hebben ze als basis een thiocarbonylthioverbinding (S-C=S, zie Figuur 3 (links)). Een RAFT reagens wordt voor een bepaald type reactie gekozen [2]. De keuze zit in de samenstelling van de R- en Z-groep, zoals geïllustreerd in Figuur 3 (links), en heeft een invloed op de transfersnelheid van de RAFT-specifieke reacties. Die keuze is dus van groot belang voor de efficiëntie van het RAFT reagens. Belangrijk is ook dat de RAFT reagentia compatibel moeten zijn met de gebruikte monomeren.

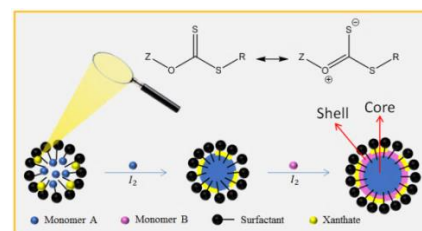


**Figuur 3 : (links) Algemene structuur van een RAFT reagens; (rechts) Algemene structuur van een xanthaat**

De klasse van RAFT reagentia die gebruikt worden in dit project zijn de xanthaten. De algemene structuur van een xanthaat wordt getoond in Figuur 3 (rechts).

De Z-groep uit Figuur 3 (links) is bij een xanthaat een O-alkyl- of O-arylgroep. Dit zorgt ervoor dat de thiocarbonylthioverbinding resonantiegestabiliseerd is (zie Figuur 4) en hierdoor is de dubbele zwavelverbinding minder beschikbaar voor reactie. Het zal dus lang duren vooraleer al het xanthaat verbruikt is via reactie. Daarom is de controle over de ketenlengte niet zo goed als in een typisch RAFT proces, aangezien de ketens niet gelijktijdig starten met groeien. De uitwisseling van de radicaalfunctie gebeurt ook traag, wat de controle over de ketengroei verder terugdringt. Er worden dus relatief hoge dispersiteiten (een maat voor de verdeling van de ketenlengtes in het polymeerproduct) verkregen. Het voordeel van xanthaten is dat ze gemakkelijk te synthetiseren zijn en dus goedkoop zijn [3].

Een specifiek voordeel van het gebruik van xanthaten is dat deze verbindingen oppervlakte-actief zijn door de resonantiestructuren. Daardoor zal tijdens de polymerisatie in emulsie, een polymerisatietechniek waarbij polymeerdeeltjes gevormd worden die verspreid zijn in een waterig milieu, het deel van de slapende ketens dat afkomstig is van het xanthaat zich aan de buitenkant van de groeiende polymeerdeeltjes bevinden. Als na totale conversie van een bepaald monomeer A een monomeer B wordt toegevoegd aan het polymeermengsel, kunnen op deze manier deeltjes gevormd worden die bestaan uit een kern van polymeer A en een schil van polymeer B, zogenaamde core-shell nanodeeltjes. Zoals eerder gezegd, is dit nuttig voor de productie van 'impact modifiers', zoals te zien is op Figuur 4.



**Figuur 4 : Productie van core shell nanodeeltjes**

### ANALYSETECHNIKEN

#### Gaschromatografie (GC)

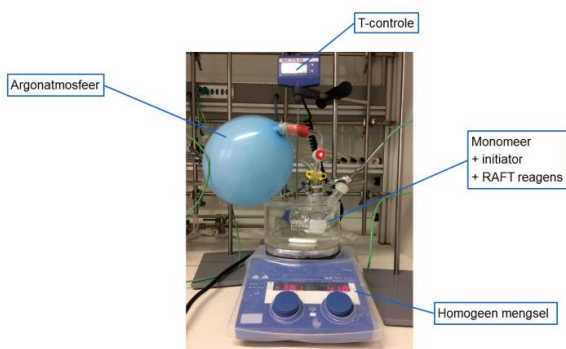
Een techniek die veel gebruikt wordt in de analytische chemie is de gaschromatografie (GC). Hierbij wordt een gasmengsel gescheiden in zijn componenten op basis van het verschil in affiniteit van de componenten ten opzichte van de stationaire en mobiele fase. De techniek wordt gebruikt om de conversie van het monomeer te bepalen.

### Gas permeatie chromatografie (GPC)

Gel permeatie chromatografie (GPC) is een relatieve chromatografische methode, die analietmoleculen scheidt op basis van hun hydrodynamisch volume. De techniek wordt gebruikt voor de bepaling van de molaire massa en de dispersiteit van polymeermoleculen.

### EXPERIMENTELE PROCEDURES

Elk uitgevoerd experiment betreft de RAFT polymerisatie met een xanthaat van het monomeer styreen bij een temperatuur van 70°C. Tijdens de experimenten wordt gebruik gemaakt van een tweenekolf van 50 ml. Op de ene nek bevindt zich een ballon gevuld met argon die zorgt voor een argonatmosfeer op constante druk. Op de andere nek bevindt zich een septum. Dit septum wordt gebruikt om met behulp van naald en spuit samples te nemen. De samples worden overgebracht in een analysebuisje en afgekoeld in vloeibare stikstof om verdere reactie tegen te gaan. Daarna worden de samples verder verwerkt voor gebruik in de GC en GPC. Tijdens de polymerisaties wordt het reactiemengsel voortdurend geroerd om een homogeen mengsel te verkrijgen. Een foto van de opstelling is te zien in Figuur 5.



**Figuur 5 : Experimentele opstelling**

RAFT reagens, styreen, initiator en decaan als interne standaard worden in de tweenekolf gebracht samen met een roervlo. Opdat geen ongewenste terminatie- of inhibitiereacties zouden optreden tijdens de polymerisatie, moet opgelost zuurstof eerst uit het mengsel verwijderd worden. Hiervoor wordt de 'free-pump-thaw' methode toegepast. Het mengsel wordt eerst bevroren met behulp van vloeibare stikstof en daarna wordt de kolf vacuüm gezogen. Vervolgens krijgt het reactiemengsel de tijd om te ontdooien en komt het opgeloste zuurstof vrij. Het mengsel wordt opnieuw bevroren en vacuüm gezogen. Deze procedure wordt drie keer herhaald om een zuurstofvrije atmosfeer te creëren in de kolf. Een ballon met argon wordt toegevoegd om een argonatmosfeer te bekomen. Bij eventuele lekken belet de stroom van argon het binnenkomen van lucht in de kolf vermits argon zwaarder is dan lucht. Het mengsel wordt vervolgens gedurende 45 minuten geroerd op kamertemperatuur om een homogeen mengsel te bekomen. Het mengsel wordt in een oliebad ondergedompeld op 70°C, dit geldt als start van de tijdmeting. Op regelmatige tijdstippen worden samples genomen zodat analyse via GPC en GC kan worden uitgevoerd. Deze samples worden direct afgekoeld in vloeibare stikstof om de polymerisatiereactie te stoppen. De samplegrootte is klein genoeg om volumeverandering

van het reactiemengsel te verwaarlozen. Nadat de samples op kamertemperatuur teruggevallen zijn, worden ze voorbereid voor GC en GPC.

In de experimenten wordt de invloed van de hoeveelheid initiator, RAFT reagens en monomeer onderzocht op de dispersiteit, de conversie en de molaire massa.

### KINETISCH MONTE CARLO MODEL

Een kinetisch model voor RAFT polymerisatie met xanthaaten wordt opgesteld in Visual Basic for Applications (VBA). De mogelijkheid om de code te koppelen met de Excel rekenbladen voor invoer/uitvoer en het automatisch genereren van grafieken behoort tot de sterke punten van VBA. Het doel van het ontwikkelde model is het simuleren van de polymeeropbrengst en -eigenschappen onder verschillende beginvoorwaarden om deze te vergelijken met de uitgevoerde experimenten. Om de ontwikkelde simultietool gebruiksvriendelijk te maken, moet de gebruiker het programma slechts voorzien van enkele basisgegevens, zoals initiële condities, snelheidscoëfficiënten voor alle reacties en de gewenste conversie/reactietijd.

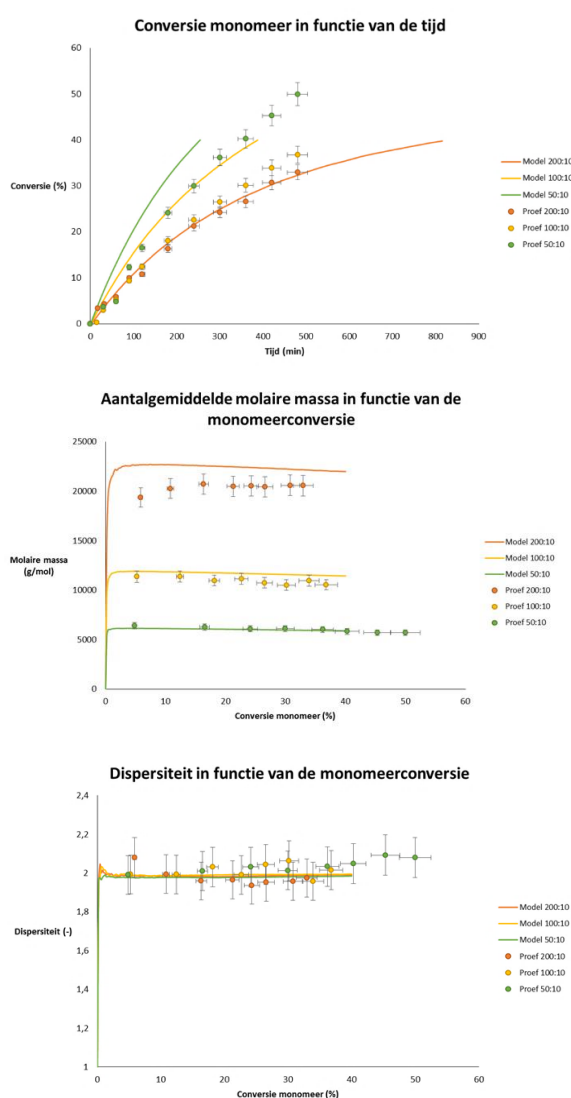
Voor de ontwikkeling van het model wordt gebruik gemaakt van het Monte Carlo algoritme volgens Gillespie [4]. Dit algoritme bestaat uit een iteratief proces en start met het bepalen van de aantallen reactanten in het simultievolume dat beschouwd wordt. Daarna wordt een lijst gedefinieerd van alle mogelijk reactiestappen. In elke stap van het algoritme wordt een probabilmiteit toegekend aan elke reactiemogelijkheid op basis van de individuele reactiesnelheden. Met behulp van een random getal wordt één reactie gekozen, rekening houdend met de probabilmiteit. Het aantal corresponderende reactanten en/of producten wordt vervolgens aangepast. Door middel van een tweede random getal en de total reactietijd wordt de tijd aangepast. Dit wordt herhaald tot een bepaalde monomeerconversie of tijd bereikt wordt. Het model houdt op een fundamentele manier rekening met diffusielimiteringen naar aanleiding van de viscositeitsstijging in het polymeermengsel gedurende reactie, om de simulaties zo accuraat mogelijk te maken. Er wordt ook rekening gehouden met de volumeverandering tijdens de polymerisatie.

Tijdens de modelontwikkeling wordt ook aandacht besteed aan code efficiëntie, aangezien de simulatietijd in het beste geval zo kort mogelijk is. Dit heeft vooral te maken met de manier van opslag van tussenliggende resultaten en het aantal bewerkingen dat uitgevoerd moet worden. Daarnaast moet er altijd een afweging gemaakt worden tussen het aantal deeltjes waarvan vertrokken wordt en de rekentijd. Er is een voldoende aantal deeltjes nodig om een correcte weergave van de werkelijkheid voor te stellen en de simulaties te convergeren, maar een te hoog aantal deeltjes gebruiken verandert de resultaten niet en vergroot de rekentijd.

### RESULTATEN EN DISCUSSIE

In Figuur 6 wordt een vergelijking getoond tussen experimentele data en simulaties voor drie condities, aangeduid als  $\frac{[monomeer]_0}{[RAFT\ reagens]_0} : \frac{[RAFT\ reagens]_0}{[initiator]_0}$ . Een goede

overeenkomst wordt verkregen in alle uitgevoerde simulaties. Kinetische modellering op basis van een relatief eenvoudig reactieschema en gebruikmakend van literatuurparameters leidt reeds tot accurate resultaten. Op de grafiek van de aantalgemiddelde molaire massa wordt gezien dat in elk van de condities onmiddellijk een polymeer met hoge molaire massa gevormd wordt, terwijl bij CRP een lineair verband verwacht wordt tussen molaire massa en conversie. De experimenten en simulaties bevestigen dus dat het gebruik van xanthaten als RAFT reagens tot verminderde controle leidt. Op de grafiek van dispersiteit wordt in alle gevallen een dispersiteit rond twee waargenomen, wat te hoog is voor een CRP mechanisme. Echter, zoals reeds aangehaald, is controle over ketenlengtedistributie in dit project van ondergeschikt belang aan een andere eigenschap van xanthaten als RAFT reagens, namelijk hun oppervlakteactiviteit, wat de productie van blokcopolymeren en core-shell nanodeeltjes mogelijk maakt en het gebruik van xanthaten rechtvaardigt.



**Figuur 6 : Vergelijking experimentele data en simulaties**

## CONCLUSIE

In dit project wordt de RAFT polymerisatie met xanthaten bestudeerd om inzicht te verwerven in de onderliggende kinetiek als eerste stap in het onderzoek naar de industriële productie van core-shell nanodeeltjes voor het gebruik als impact modifiers. RAFT polymerisaties met xanthaten werden met succes experimenteel uitgevoerd op laboschaal. De invloed van verschillende condities op de polymeereigenschappen werd bekeken. De experimenten bevestigden dat het gebruik van xanthaten als RAFT reagens tot verminderde controle leidt door de trage conversie van het RAFT reagens. De eindgroepfunctionaliteit is wel hoog, wat de productie van blokcopolymeren en 'core shell' nanodeeltjes mogelijk maakt en het gebruik van xanthaten rechtvaardigt. In elk van de uitgevoerde experimenten werd een dispersiteit rond twee waargenomen. De opgemeten kinetiek van de RAFT polymerisaties werd adequaat beschreven door het opgestelde kinetisch model gebruikmakend van het Monte Carlo algoritme. Daarenboven is het model in staat eigenschappen van het gevormde polymeer in kaart te brengen die niet of niet gemakkelijk experimenteel bepaald kunnen worden. Daarom kan het verder gebruikt worden bij procesoptimalisatie en is het een essentieel hulpmiddel voor verder onderzoek. De combinatie van modellering en experimenteel onderzoek is dus ideaal voor een kinetische studie van polymerisatiereacties.

## ROL VAN DE STUDENTEN

Dit verslag kadert binnen het Vakoverschrijdend Project in de derde bachelor in de ingenieurswetenschappen Chemische Technologie en Materiaalkunde aan de Universiteit van Gent. Het onderwerp is gekozen door promotor prof. dr. ir. Dagmar R. D'hooge. Het onderzoek werd begeleid door ir. Lies De Keer. Het uitvoeren van de literatuurstudie en de experimenten, alsook het verwerken van de resultaten, het implementeren van de algoritmes en het verkrijgen van degelijke conclusies werd op een evenwichtige manier verdeeld tussen de vijf studenten.

## REFERENTIES

- [1] M. Destarac, „Controlled Radical Polymerization: Industrial,” *Macromolecular Journals*, p. 15, 2010.
- [2] „Controlled Radical Polymerization Guide,” Sigma Aldrich, p. 52, 2012.
- [3] S. Perrier, „Macromolecular Design via Reversible Addition-,” *Journal of Polymer Science*, p. 47, 2005.
- [4] D. T. Gillespie, „Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 25, p. 22, 1977.