

Amy Pavlak Laird
CARNEGIE MELLON UNIVERSITY

🇬🇧 New ATRP approach could transform the manufacturing of specialty polymers for coatings and adhesives

🇮🇹 La nuova tecnica ATRP può trasformare la produzione dei polimeri di specialità per rivestimenti e adesivi

Researchers in Carnegie Mellon University's Department of Chemistry have improved a popular technology used to generate a range of industrial plastics. The applications range from paints and coatings to adhesives and sealants. Using environmentally friendly reaction conditions, including running the reaction in water with light and a water-soluble dye, the novel method offers a promising approach for creating polymers in a greener and more practical way during the emulsion polymerization process.

In a commercial setting, emulsion polymerization is one of the least expensive ways of making a range of useful polymers. The process is limited, however, because scientists cannot precisely control the molecular weight and dispersity of the resulting polymers. And controlling the polymer structure is key to making specialty polymers that have very specific features.

In recent research, chemistry doctoral student Xiaolei Hu developed a new method — light-driven miniemulsion atom transfer radical polymerization (ATRP) — that provides precise control over the resulting polymer structure.

"This is the first example of robust and efficient miniemulsion photoATRP under long- wavelength light, particularly red and near infrared lights", said Krzysztof Matyjaszewski, J.C. Warner University Professor of Natural Sciences. "Further exploration and application of this technique in industrial settings could lead to the sustainable and economic production of well-defined/specialty polymers".

ATRP, the most robust method of controlled polymerization, allows scientists to string together monomers in a piece-by-piece fashion. By having precise control of polymer growth and shape, scientists can create highly tailored polymers with specific properties. However, running a successful ATRP reaction in an emulsion presents a variety of challenges, many of which have been overcome through work in the Matyjaszewski group. Hu leverages photo-induced ATRP under longer-wavelength light so that it could be used more effectively in an emulsion.

I ricercatori del Dipartimento di Chimica dell'Università Carnegie Mellon hanno perfezionato una tecnologia nota, adottata per dar vita a una serie di plastiche d'uso industriale. Le applicazioni variano dalle pitture e rivestimenti agli adesivi e sigillanti.

In condizioni di reazione ecocompatibili, fra cui l'esecuzione della reazione in acqua con la luce e un colorante idrosolubile, il nuovo metodo offre un approccio promettente per la fabbricazione di polimeri in modo più ecologico e più pratico durante il processo di polimerizzazione dell'emulsione.

In un ambito commerciale, la polimerizzazione dell'emulsione rappresenta una delle modalità meno costose per realizzare una serie di polimeri utili. Il processo presenta però delle restrizioni in quanto gli scienziati non riescono a controllare precisamente il peso molecolare e la disperdibilità dei polimeri ottenuti. Inoltre, il controllo della struttura del polimero è fondamentale per realizzare polimeri di specialità dotati di caratteristiche specifiche.

Nelle attività di ricerca recenti, lo studente Xiaolei Hu frequentante il dottorato in chimica ha messo a punto un nuovo metodo (Polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomi in miniemulsione eseguita con l'ausilio della luce (ATRP)) Che offre un controllo preciso della struttura del polimero risultante.

"Si tratta del primo esempio di mini-emulsione foto-ATRP resistente ed efficiente con lunghezza d'onda estesa, particolarmente la luce rossa e vicino gli infrarossi", come ha affermato Krzysztof Matyjaszewski, Professore di Scienze Naturali dell'Università J.C. Warner.

"L'ulteriore approfondimento e applicazione di questa tecnica in ambiente industriale potrebbe condurre ad una produzione sostenibile ed economica di polimeri di specialità ben definiti".

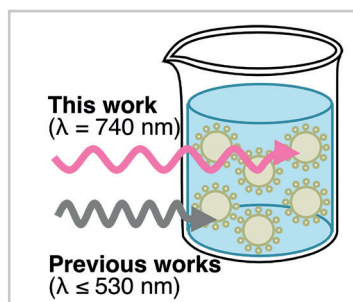
ATRP, la tecnica più efficiente della polimerizzazione controllata, permette agli scienziati di raggruppare monomeri nella modalità pezzo per pezzo. Grazie al controllo preciso della crescita e della forma del polimero, gli scienziati possono realizzare polimeri altamente personalizzati dotati di proprietà specifiche. Tuttavia, condurre una reazione ATRP efficiente in una emulsione presenta diverse sfide, molte delle quali sono state superate

Hu aimed to develop a greener ATRP reaction that can run under environmentally benign reaction conditions, such as in water, in open air and that can be initiated by a light source. "These days, photochemistry — essentially using low-energy light to initiate and mediate the polymerization — has attracted great attention because of its easy setup and its green nature", Hu said.

While other researchers have used light to initiate an emulsion polymerization, they've used ultraviolet or short-wavelength visible light, which scatters when it shines into an emulsion, which is essentially a mixture of liquids that do not dissolve in each other such as oil in water. Because the light scatters, it isn't uniformly available throughout the emulsion to trigger polymerization, resulting in slow reactions with limited control over the final polymer properties. To circumvent this issue, Hu turned to longer wavelengths of light in the red and near-infrared regions of the spectrum. He used a common dye, methylene blue, as a photocatalyst. Hu found that this dye has very interesting photochemical properties that were applicable to ATRP. He demonstrated that methylene blue performed exceptionally well in a homogeneous solution in the open air, leading to rapid and well-controlled polymerization. "We were really motivated by this result, so we worked to develop a photoATRP system for emulsions using methylene blue as the photocatalyst under red/near-infrared light", Hu said.

In the current work, Hu found that red/near-infrared light led to enhanced polymerization in a miniemulsion while UV light resulted in almost no polymerization. The scientists also showed that methylene blue, when exposed to red/near-infrared light, induces the rapid initiation of the ATRP process and provides control over polymerization. Most important, according to Hu, is the discovery that the longer wavelengths of light used in the new approach maintained efficient polymerization even in larger reactors. "This finding is crucial for the practical application of photoinduced emulsion polymerization in a commercial setting", Hu said.

Funding for the research includes support from the National Science Foundation (CHE 2000391) and the Department of Energy (DE-SC0018784).



Ultraviolet or short-wavelength visible light scatters when it shines into an emulsion, but red/near infrared light penetrates, leading to enhanced polymerization. Credit image Xiaolei Hu - Carnegie Mellon University

La luce visibile a lunghezza d'onda corta o ultravioletta si propaga quando si illumina in una emulsione, ma la luce rossa/vicino agli infrarossi ne ha accesso in profondità ottimizzando così il processo di polimerizzazione. Immagine fornita da Xiaolei Hu - Università Carnegie Mellon.

grazie al lavoro svolto dal gruppo di lavoro di Matyjaszewski. Hu si è affidato all'ATRP foto-indotta con luce a lunghezza d'onda maggiore in modo da risultare più efficace in un'emulsione.

Hu ha voluto sviluppare una reazione ATRP più ecologica che potesse essere condotta in condizioni di reazione favorevoli all'ambiente, ad esempio in acqua, esposta all'aria esterna e inizializzata da una fonte luminosa.

"In questi giorni, la fotochimica, che utilizza essenzialmente luce ad energia ridotta per avviare e assistere la polimerizzazione, ha attirato l'attenzione di molti per la facile impostazione e per la sua natura più ecologica", ha spiegato Hu.

Altri ricercatori hanno utilizzato la luce per avviare la polimerizzazione dell'emulsione, hanno utilizzato l'ultravioletto o la luce visibile a lunghezza d'onda corta che si propaga quando si illumina in una emulsione, che è essenzialmente una miscela di liquidi che non si disciolgono gli uni negli altri, come l'olio nell'acqua. Poiché la luce si propaga, essa non è presente in modo uniforme nell'emulsione per provocare la polimerizzazione, dando luogo a reazioni lente a controllo limitato rispetto alle proprietà del polimero finale.

Per ovviare a questo problema, Hu ha trasformato le onde lunghe della luce nelle aree dello spettro rosse e vicino infrarossi, utilizzando un colorante comune, il blu di metilene come fotocatalizzatore.

Hu ha scoperto che questo colorante è dotato di proprietà fotochimiche molto interessanti che sono applicabili alla ATRP. Ha poi dimostrato che il blu di metilene offre un'ottima prestazione in una soluzione omogenea esposta all'aria esterna, determinando una polimerizzazione rapida e ben controllata.

"Eravamo così orgogliosi di questo risultato che abbiamo continuato a sviluppare un sistema ATRP foto-indotto per le emulsioni utilizzando il blu di metilene come fotocatalizzatore alla luce rossa/vicino infrarossi", ha commentato.

Nelle attività recenti, Hu ha scoperto che la luce rossa/vicino agli infrarossi ottimizza la polimerizzazione di una mini-emulsione mentre i raggi UV non hanno dato polimerizzazione. I ricercatori hanno dimostrato anche che il blu di metilene, quando è esposto alla luce rossa /vicino infrarossi, induce la rapida inizializzazione del processo ATRP con il controllo della polimerizzazione.

È ancora più importante dire che, secondo l'opinione di Hu, è esattamente la lunghezza d'onda superiore utilizzata con la nuova tecnica a mantenere l'efficienza della polimerizzazione anche in reattori di dimensioni maggiori. "Questo dato è essenziale ai fini dell'applicazione pratica della polimerizzazione dell'emulsione foto-indotta in ambito commerciale", ha aggiunto Hu.

I fondi di questa ricerca includono il supporto fornito dalla Fondazione Scientifica Nazionale (CHE 2000391) e il Dipartimento dell'Energia (DE-SC0018784).