

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG CHẤT KHỬ THIẾC (II) 2-ETHYLHEXANOATE ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA PMMA HÌNH SAO TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ARGET-ATRP

Khúc Dương Huy¹, Ngô Xuân Lương¹, Trần Thị Hà², Đàm Xuân Thắng²,
Nguyễn Thị Diệu Linh³, Đỗ Quang Thâm³

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, poly(methylmethacrylate) (pmma) đã được tổng hợp thành công bằng việc phân phối phân tử, bằng cách khởi động kích động kích thích các kích động được tái tạo bằng cách tế bào electron (art-atrp) dưới đơn giản tiến trình lọc ni tơ để khử oxy trong dung hòa monomer, cái này được dùng để khử trùng. ngôi sao 4b pmma với trọng lượng phân tử của 40000 Da được thiết kế bởi một chòm sao bốn cánh tay. Kết quả của sự cộng hưởng từ hạt nhân và quang phổ hồng ngoại cho thấy cấu trúc sao bốn cánh của pmma với nhóm chức năng bromua end. vị trí trọng lượng phân tử trọng lượng của pmma tăng từ 24400 đến 36300 đại với việc tăng cường nồng độ lượng thiếc thứ hai giảm tác nhân. thứ m.m tổng hợp tại loại thiếc(ii) giảm tập trung tác nhân của 0.20. cho thấy sự ổn định nhiệt tốt nhất.

Từ khóa: Polyme, 2-ethylhexanoat.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, các phương pháp trùng hợp polyme hiện đại như trùng hợp gốc chuyển mạch cộng - tách thuận nghịch (reversible addition - fragmentation chain transfer polymerization, RAFT), trùng hợp ion, trùng hợp gốc sử dụng nitroxit (nitroxide mediated polymerization, NMP) và trùng hợp gốc chuyển dịch nguyên tử (Atom transfer radical polymerization, ATRP) đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học [1]. Các phương pháp nêu trên có ưu điểm là kiểm soát được trọng lượng phân tử, độ đa phân tán kể cả cấu hình đồng phân lập thể của mạch phân tử polyme. ATRP là một trong những phương pháp thành công nhất trong việc kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme với độ đa phân tán thấp, ngoài ra, nó còn cho phép tổng hợp được các polyme có kiến trúc hình học như polyme block, polyme hình răng lược, polyme hình sao [2]. Kể từ khi được khám phá ra vào năm 1995, cho đến nay, phản ứng ATRP đã có nhiều cải tiến nhằm khắc phục những hạn chế của nó, ví dụ như nồng độ của chất xúc tác phức chất kim loại chuyển tiếp cao, tính nhạy oxy của nó ở mức oxi hóa thấp (ví dụ CuBr/phối tử amin). ARGET-ATRP (activators regenerated by electron transfer) là một sự phát triển của phương pháp ATRP ngược, theo đó, phản ứng ATRP có thể tiến hành với phức chất xúc tác ban đầu M^{m+1}/L ở mức oxi hóa cao. Một chất khử có vai trò chuyển chất xúc tác M^{m+1}/L về trạng thái hoạt động ở mức oxi hóa thấp bù cho sự ngắt mạch không mong muốn xảy ra. Do đó, ATRP có thể tiến hành với hàm lượng chất xúc tác thấp dưới 100 ppm

1 Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức; Email: ngoxuanluong@hdu.edu.vn

2 Khoa Công nghệ hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

3 Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

và cho phép sự có mặt của oxy hòa tan chưa được loại bỏ triệt để [3,4]. Các chất khử đã được sử dụng trong các nghiên cứu về phản ứng ARGET-ATRP có thể kể đến như thiếc (II) 2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{EH})_2$), gluco, ascorbic acid, hydrazin hoặc phenyl hydrazin [5-8].

Thông thường, đa số các nhóm nghiên cứu đều tiến hành phản ứng ATRP trong môi trường khí trơ và khử khí dung dịch (loại oxy) bằng nhiều chu trình đông đặc - hút khí - rã đông (freeze-pump-thaw) và sau cùng là nạp khí N_2 [9-11]. Tuy nhiên, cách này mất nhiều thời gian, đòi hỏi hệ thống thí nghiệm phức tạp và có nguy cơ kém an toàn trong suốt quá trình thực hiện. Do vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng một quy trình sục khí nitơ thông thường để khử oxy cho hệ dung dịch phản ứng đồng thời khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất khử thiếc (II) 2-ethylhexanoat đến hiệu suất, trọng lượng phân tử trung bình theo độ nhớt và dạng phổ của polyme thu được với quy trình sục khí này.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Metyl metacrylat (MMA, 99%, chứa ~ 30 ppm MeHQ, tỷ trọng 0,94 g/ml), được mua từ Aldrich (Hoa Kỳ), trước khi sử dụng MMA được chạy qua cột nhồi oxit nhôm hoạt tính nhằm loại bỏ chất ức chế MeHQ. Chất khơi mào pentaerythritol tetrakis (2-bromo-isobutylrat) (PT4Br), với công thức phân tử $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Br}_4\text{O}_8$ hoặc $\text{C}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_4$, đã được chế tạo từ trước như mô tả trong tài liệu [11], phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$) cho các pic đặc trưng (OCH_2 - 4,28 ppm, s (8H); C-CH_3 - 1,91 ppm, s (24H)). Metanol (CH_3OH , 99,7%, tỷ trọng 0,792 g/ml), axeton (99,7%), 1,4-dioxan (99,5%, tỷ trọng 1,039 g/ml), dimetyl formamide (DMF, 99,7%) là các hóa chất dòng phân tích (AG) được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Quảng Châu (Trung Quốc). Tin(II) 2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{EH})_2$, 95%, tỷ trọng 1,25 g/ml) là sản phẩm của hãng Sigma-Aldrich (USA); 1,1,4,7,7-penta-metyl-dietylen triamin (PMDETA 99%, tỷ trọng 0,83 g/ml) là sản phẩm của hãng Glentham (Vương quốc Anh), các hóa chất trên được sử dụng trực tiếp.

2.2. Quy trình tổng hợp PMMA hình sao bốn cánh (4sPMMA)

Dung dịch gốc G1 có chứa CuBr_2 và PMDETA được pha chế gồm 2,20 g dioxan, 0,30 g metanol, 0,020 g CuBr_2 và 0,16g PMDETA. Dung dịch gốc G2 có chứa $\text{Sn}(\text{EH})_2$ được pha chế gồm 2,00 g dioxan, 0,30 g methanol và 0,164 g $\text{Sn}(\text{EH})_2$. Trong nghiên cứu này, hàm lượng chất khử $\text{Sn}(\text{EH})_2$ so với tổng khối lượng dung dịch được thiết lập là 0,10; 0,20 và 0,30% tương ứng với các mẫu polyme tạo thành được ký hiệu là 4sPMMA-Sn10, Sn10 và Sn30. Thành phần nguyên liệu và hóa chất để tổng hợp các mẫu trên được trình bày trong bảng 1.

Quy trình được áp dụng cụ thể để tổng hợp mẫu 4sPMMA-Sn10, như sau: Các hóa chất được nạp vào một bình cầu 2 cổ 100 mL lần lượt gồm 10,7g dioxan, 10g MMA, 0,30g dung dịch G1, 0,15g dung dịch G2, 0,183g chất khơi mào (PT4Br, khi đó tỷ số mol giữa MMA và PT4Br là 400, tương ứng với trọng lượng phân tử polyme mong muốn M_T là 40000), bình cầu được đặt trong chậu thủy tinh chứa dầu silicon và đặt trên máy khuấy từ. Dung dịch trong bình được sục khí N_2 trong thời gian 30 phút nhằm loại bỏ khí oxy, sau đó được đóng kín. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 70 - 80°C trong 20h. Kết thúc ngắt mạch phản ứng bằng cách ngâm với nước lạnh. Dung dịch sau phản ứng được pha loãng gấp đôi

bằng dung môi dioxan và được cho chảy qua cột nhồi silica gel trung tính để loại bỏ các muối kim loại. Polyme được thu hồi bằng cách kết tủa trong dung môi methanol với thể tích gấp 10 lần dung dịch polyme, kết tủa được rửa sạch 3 lần với methanol. Sản phẩm polyme được sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 6h và được bảo quản trong bình hút ẩm. Đối với các mẫu còn lại (Sn20 và Sn30) cũng được tiến hành tương tự.

Bảng 1. Khối lượng các hóa chất (g) để tổng hợp 4sPMMA theo phương pháp ARGET ATRP

| Tên nguyên liệu | 4sPMMA-Sn10 | 4sPMMA-Sn20 | 4sPMMA-Sn30 |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Dioxan | 10,7 | 10,55 | 10,4 |
| MMA | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| PT4Br | 0,183 | 0,183 | 0,183 |
| G1 | 0,300 | 0,300 | 0,300 |
| <i>C(%) CuBr₂</i> | (0,01%) | (0,01%) | (0,01%) |
| <i>C(mmol/L)</i> | 0,469 | 0,469 | 0,469 |
| G2 | 0,150 | 0,300 | 0,450 |
| <i>C(%) Sn(EH)₂</i> | (0,10%) | (0,20%) | (0,30%) |
| <i>C(mmol/L)</i> | 2,33 | 4,66 | 7,00 |

2.3. Các phương pháp phân tích

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton (¹HNMR) được thực hiện trên thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân Bruker Avance 500 trong dung môi dimetyl sulfoxit-d₆ (DMSO-d₆) với nồng độ 1-2 mg/mL ở tần số 500MHz. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu được ghi trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Jasco 6600 (Nhật Bản) ở nhiệt độ phòng, trong dải số sóng từ 4000 - 400 cm⁻¹ với 32 lần quét và độ phân giải 4 cm⁻¹, sử dụng phương pháp viên KBr. Hiệu suất phản ứng được xác định bằng phương pháp cân trọng lượng polyme sau khi sấy khô hoàn toàn. Trọng lượng phân tử trung bình theo độ nhớt (M_v) của polyme được xác định thông qua phép đo độ nhớt đặc trưng và áp dụng phương trình Mark-Houwink-Sakurada, sử dụng nhớt kế Ubbelohde. Polyme được pha trong dung môi DMF ở các nồng độ 8, 4, 2 và 1 g/L, dung dịch được lọc qua đầu lọc ống tiêm với lưới PTFE có kích thước lỗ 0,2 μm để loại bỏ tạp chất [12].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

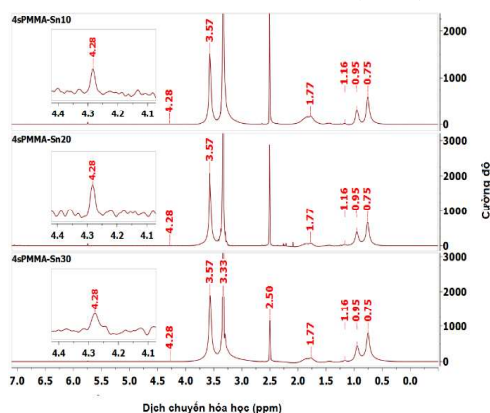
3.1. Phân tích phổ H-NMR

Hình 1 biểu diễn các phổ ¹HNMR của các mẫu 4sPMMA-Sn10, Sn20, Sn30 trong dung môi DMSO-d₆, trong đó, các pic xuất hiện ở 2,50 và 3,33 ppm đơn thuần là các pic của nước và dung môi DMSO dư. Phân tích phổ ở Hình 2 cho thấy nhóm C-CH₃ có 3 pic với cường độ khác nhau ở 0,75; 0,95; 1,16 ppm tương ứng đặc trưng trung cho cấu hình syndiotactic (rr), atactic (mr) và isotactic (mm) của nhóm methyl trong đại mạch phân tử PMMA. Dựa trên kết quả tích phân cường độ, tỷ lệ thành phần mm : mr : rr của các mẫu 4sPMMA-Sn10, Sn20 và Sn30 là gần như nhau và giá trị trung bình là 1,5% : 33,5% : 65%, chứng tỏ cấu hình không gian atactic của các mẫu 4sPMMA được tổng hợp bằng phương pháp ATRP [13]. Pic xuất hiện ở 1,77 là đặc trưng của nhóm -CH₂- trong mạch chính của PMMA. Pic có cường độ mạnh

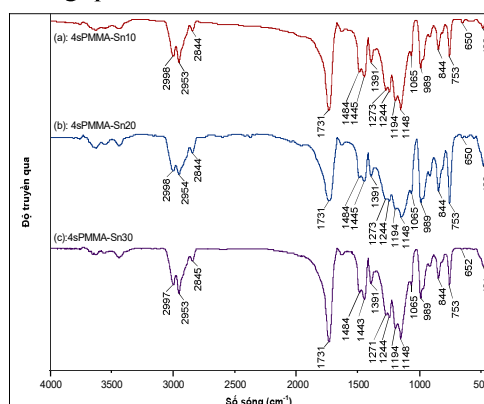
nhất và rõ nhất xuất hiện ở 3,57 ppm là đặc trưng của nhóm O-CH₃. Pic ở 4,28 ppm với cường độ rất yếu nhưng vô cùng quan trọng đặc trưng cho nhóm O-CH₂ xuất hiện trong lõi hình sao của 4s-PMMA đi từ chất khởi đầu PT4Br. Điều này chứng minh được cấu trúc hình sao 4 cánh của 4sPMMA, hay nói cách khác mạch polyme đã phát triển từ chất khởi đầu hình sao 4 nhánh này. Cần lưu ý rằng, các mẫu sản phẩm 4sPMMA đều không có PT4Br còn dư, chất này đã bị loại bỏ hoàn toàn trong quá trình xử lý kết tủa polyme 4sPMMA từ metanol.

3.2. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR

Hình 2 là phổ FTIR của các mẫu Sn10, Sn20 và Sn30, hình dạng các phổ trên hình 2 cho thấy các đặc điểm giống nhau của 3 mẫu, đặc trưng cho các pic hấp thụ của PMMA. Trong đó, dao động hóa trị (của nhóm -CH₂ và CH₃, được đặc trưng bởi các pic hấp thụ ở 2842, 2952 và 2995 cm⁻¹. Dao động biến dạng (δ) của nhóm CH₃ được đặc trưng bởi các pic 1484; 1448 và δ (CH₂) ở 1387cm⁻¹. Pic hấp thụ của ν (C=O) và δ (C=O) xuất hiện ở 1731 và 753 cm⁻¹; hai pic kép của ν (C-O) ở 1273, 1244 cm⁻¹ và 1194, 1148 cm⁻¹. Một pic xuất hiện với cường độ yếu nhưng lại rất quan trọng nằm ở vị trí 650-652 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-Br cuối mạch của 4sPMMA hình sao. Điều này được khẳng định bởi chất khởi đầu PT4Br đã được loại bỏ triệt để trong quá trình thu hồi các mẫu 4sPMMA.



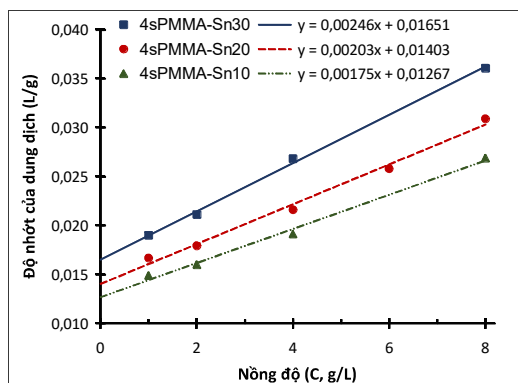
Hình 1. Phổ ¹H-NMR của các mẫu 4sPMMA-Sn10, Sn20 và Sn30



Hình 2. Phổ F-TIR của các mẫu 4sPMMA-Sn10, Sn20 và Sn30

3.3. Xác định trọng lượng phân tử sử dụng nhớt kế Ubbelohde

Hình 3 là đồ thị độ nhớt của dung dịch polyme (4sPMMA) trong dung môi DMF được đo ở các nồng độ khác nhau cho 3 loại mẫu 4s-PMMA-Sn10, Sn20 và Sn30. Có thể quan sát rõ đường thẳng hồi quy của độ nhớt rút gọn phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ. Giá trị tại độ nhớt tới hạn (hay độ nhớt đặc trưng) được xác định từ đồ thị là các giao điểm của đường hồi quy với trục độ nhớt. Trọng lượng phân tử của các mẫu polyme (M_V) được xác định nhờ phương trình Mark-Houwink với các hằng số K=1,5.10⁻⁵ (L/g), a= 0,667 được nêu trong tài liệu [12]. Bảng 2 trình bày kết quả xác định M_V, hiệu suất (H) và trọng lượng phân tử (M_{LT}) theo công thức: M_{LT} = H.M_T [14]. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy hiệu suất của phản ứng, trọng lượng phân tử M_V của polyme tăng khi hàm lượng chất khử Sn(EH)₂ từ 0,20 % đến 0,40 %. Với cùng khoảng thời gian phản ứng (20h) các mẫu polyme hình sao thu được có trọng lượng phân tử từ 24400 đến 36300. Điều này có thể được giải thích bởi tốc độ phản ứng (chuyển hóa) tăng theo nồng độ CuBr được tạo thành, hay tăng theo nồng độ của chất khử Sn(EH)₂ [15].



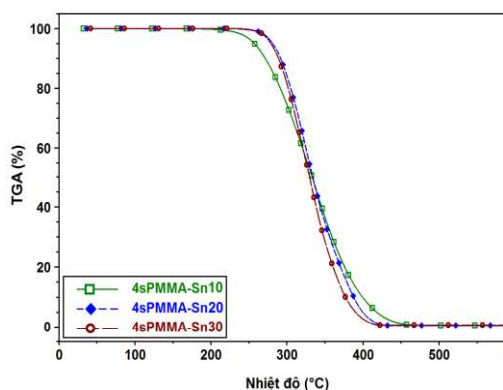
Hình 3. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của dung dịch theo nồng độ của các mẫu 4sPMMA trong dung môi DMF

Bảng 2. Hiệu suất phản ứng (H) và trọng lượng phân tử của các mẫu 4sPMMA tạo thành lượng

| Tên mẫu | m_{MMA} (g) | m_{pol} (g) | H (%) | $M_{LT} = \frac{H}{H.M_T}$ | M_v |
|---------|---------------|---------------|-------|----------------------------|-------|
| Sn10 | 10 | 5,25 | 52,5 | 22600 | 24400 |
| Sn20 | 10 | 6,64 | 66,4 | 26560 | 28400 |
| Sn30 | 10 | 7,25 | 72,5 | 31440 | 36300 |

3.4. Phân tích TGA

Hình 4 là các giản đồ TGA của các mẫu 4sPMMA hình sao được tổng hợp với các hàm lượng Sn(EH)₂ khác nhau trong dải nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 600°C. Các kết quả phân tích từ giản đồ TGA như nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_{onset}), nhiệt độ tại đó mẫu có tốc độ phân hủy cực đại (T_{atmax}) và khối lượng còn lại của mẫu ở các nhiệt độ được trình bày trong Bảng 3. Hình 4 cho thấy các mẫu polyme 4sPMMA hình sao bền nhiệt ở khoảng nhiệt độ dưới 250°C. Trong 3 mẫu khảo sát giản đồ TGA của mẫu 4sPMMA-Sn20 có sự dịch chuyển nhẹ về phía nhiệt độ cao, mẫu này cũng có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (286,39°C) và nhiệt độ T_{atmax} (326,3 °C) cao hơn so với 2 mẫu còn lại (Bảng 3). Ở dải nhiệt độ 250 - 450°C các mẫu 4sPMMA có sự phân hủy mạnh và kết thúc ở khoảng 410 - 450°C. Kết quả thu được cho thấy hàm lượng chất khử Sn(EH)₂ ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của 4sPMMA hình sao, điều này có thể liên quan đến polyme thu được có trọng lượng phân tử thấp khi sử dụng hàm lượng chất khử 0,20% ppm. Với các hàm lượng chất khử cao hơn (từ 0,40%), polyme thu được có trọng lượng phân tử cao hơn từ đó cải thiện được độ bền nhiệt.



Hình 4. Giản đồ TGA của các mẫu vật liệu 4sPMMA được tổng hợp với các hàm lượng Sn(EH)₂ khác nhau

Bảng 3. Các đặc trưng TGA của các mẫu 4sPMMA được tổng hợp với các hàm lượng Sn(EH)₂ khác nhau

| Tên mẫu | T _{onset} (°C) | T _{atmax} (°C) | Khối lượng còn lại (%) nhiệt độ | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------|-------|
| | | | 300°C | 350°C | 400°C |
| Sn10 | 266,1 | 315,2 | 74,57 | 36,68 | 9,82 |
| Sn20 | 286,4 | 326,3 | 84,18 | 34,88 | 4,91 |
| Sn30 | 284,2 | 326,2 | 81,60 | 28,61 | 2,73 |

4. KẾT LUẬN

Quy trình sục khí nitơ trực tiếp vào hệ phản ứng trong 30 phút đã được áp dụng thành công để chế tạo polyme hình sao bốn cánh (4sPMMA) bằng phương pháp ARGET ATRP với phức chất xúc tác $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ và chất khử $\text{Sn}(\text{EH})_2$. Phổ $^1\text{HNMR}$ và FTIR của các mẫu polyme đã chứng tỏ lõi cấu trúc hình sao và nhóm chức C-Br cuối mạch của các polyme tạo thành. Khi tăng nồng độ chất khử từ 0,10 %; 0,20 % đến 0,30 % (so với tổng khối lượng dung dịch), hiệu suất phản ứng và trọng lượng phân tử của polyme hình sao thu được tăng từ 24400 đến 36300 Da. Kết quả Phân tích TGA cho thấy 4sPMMA được tổng hợp với phức chất xúc tác CuBr_2 và chất khử $\text{Sn}(\text{EH})_2$ với nồng độ tương ứng là 0,01 % và 0,20 %, mẫu polyme hình sao thu được có độ bền nhiệt tốt nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Matyjaszewski (2012), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, 45 4015-4039. doi.org/10.1021/ma3001719.
- [2] C.-Y. Hsiao, H.-A. Han, G.-H. Lee, C.-H. Peng (2014), *Eur. Polym. J.* 51, 12-20. dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.013.
- [3] A. M. Elsen, J. Burdyńska, S. Park, K. Matyjaszewski (2012), Active Ligand for Low PPM Miniemulsion Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* 45 7356-7363. doi.org/10.1021/ma301647w.
- [4] C. M. R. Abreu, A. C. Fonseca, N. M. P. Rocha, J. T. Guthrie, A. C. Serra, J. F. J. Coelho (2018), Poly(vinyl chloride): current status and future perspectives via reversible deactivation radical polymerization methods, *Prog. Polym. Sci.* 87, 34-69. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.007.
- [5] T. G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski (2019), Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems, *Macromol. Rapid Commun.* 40 1800616. doi.org/10.1002/marc.201800616.
- [6] D. Q. Tham, T. Hoang, N. V. Giang, N. T. K. Dung, I. Chung (2018), *Green Proc. Synth.* 7 391-398. doi.org/10.1515/gps-2018-0016.
- [7] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski (2007), *Chem. Rev.* 107 2270-2299. doi.org/10.1021/cr050947p.
- [8] L. Fetzer, V. Toniazzi, D. Ruch, F. di Lena (2012), *Isr. J. Chem.* 52 221-229. doi.org/10.1002/ijch.201100117.
- [9] A. Herberg, X. Yu, D. Kuckling (2019), *Polymers*, 11 678.
- [10] K. Khezri, Y. Fazli (2019), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29 608-616. doi.org/10.1007/s10904-018-1035-0.
- [11] Y. Kwak, A. J. D. Magenau, K. Matyjaszewski (2011), *Macromolecules*, 44, 811-819. doi.org/10.1021/ma102665c.
- [12] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, G. L. Wilkes (2005), *Polymer*, 46, 4799-4810. doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.021.

- [13] P. Carriere, Y. Grohens, J. Spevacek (2000), *J. Schultz. Langmuir*, (16), 5051-5053. doi.org/10.1021/la9908384.
- [14] D. Qu, Y. Bai, N. Li. (2019), The Synthesis and Characterization of Carborane-Terminated Polymethyl Methacrylate via ATRP, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 1496-1502. doi.org/10.1007/s10904-019-01113-3.
- [15] D. J. Siegwart, M. Leiendecker, R. Langer, D. G. Anderson (2012), Automated ARGET ATRP Accelerates Catalyst Optimization for the Synthesis of Thiol-Functionalized Polymers, *Macromolecules* 45, 1254-1261. doi.org/10.1021/ma3000219

INVESTIGATING THE EFFECTS OF RECERENCE (II) 2-ETHYLHEXANOATE ON THE PROPERTIES OF SYNTHETIC PMMA BY ARGET-ATRP METHODS

Khuc Duong Huy, Ngo Xuan Luong, Tran Thi Ha, Dam Xuan Thang,
Nguyen Thi Dieu Linh, Do Quang Tham

ABSTRACT

In this study, poly(methyl methacrylate) (PMMA) was synthesized successfully by atom transferring radical polymerization with the application of activators regenerated by electron transfer (ARGET-ATRP) under simple proces of nitrogen purging for the removal of oxygen in monomer solution. Tin(II) 2-ethylhexanoate with different concentrations of 0.10, 0.20 and 0.30% was used as reducing agent, CuBr₂ complex catalyst was fixed at concentration of 0.01% (100 ppm). Four-arm star PMMA with target molecular weight of 40000 Da was designed by a 4-arm star initiator. The obtained results of nuclear magnetic resonance and infrared spectra led to the 4-arm star structure of PMMA with bromide-end functional groups. Viscosity average molecular weight of PMMA samples increase from 24400 to 36300 Da with increasing tin(II) reducing agent concentration. The PMMA synthesized at tin(II) reducing agent concentration of 0.20% shows the best thermal stability.

Keywords: Polyme, 2-ethylhexanoat.

* Ngày nộp bài: 19/1/2021; Ngày gửi phản biện: 20/1/2021; Ngày duyệt đăng: 11/10/2021

* Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.02-2018.03.