

Samenvatting

Levende radikaal polymerisatie (LRP) is een verzameling technieken die in het afgelopen decennium sterk in de belangstelling is komen te staan, omdat ze de mogelijkheid biedt om op een relatief eenvoudige wijze complexe polymeer-architecturen te synthetiseren uitgaande van een breed scala aan monomeren. Een van de laatste technieken die in dit kader ontwikkeld is, is RAFT polymerisatie (*Eng.* Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer). Het reversibele deactivatiemechanisme in RAFT polymerisatie berust op een ketenoverdrachtsreactie in plaats van een terminatiereactie, die een aantal andere populaire LRP technieken kenmerkt. Dit heeft een aantal belangrijke gevolgen voor de reactiekinetiek en het polymerisatieproces. Een conventionele initiator kan gebruikt worden en de radikaalconcentratie wordt net als in een conventionele radikaalpolymerisatie bepaald door de balans tussen initiatie en terminatie. In principe kan het RAFT reagens daardoor aan een reeds bestaand recept worden toegevoegd zonder dat het proces daardoor ingrijpend verandert. Het resultaat van de polymerisatie is echter een polymeer waarvan de molmassaverdeling en samenstellingsverdeling een vooraf bepaalde vorm aannemen.

Een belangrijke kinetische parameter in RAFT polymerisaties is de ketenoverdrachtsconstante. Middels een aantal computersimulaties wordt de invloed van de ketenoverdrachtsconstante op de molmassaverdeling van het polymeer geïllustreerd. Deze simulaties laten zien dat in een batch reactie, een minimum waarde voor de ketenoverdrachtsconstante van ongeveer tien gewenst is om tot lage polydisperiteiten te komen. Door middel van een gedetailleerde analyse van de evolutie van de concentratie van een serie oligomeren gedurende een solutiepolymerisatie, met behulp van hoge druk vloeistof chromatografie, wordt de grootte van de ketenoverdrachtsconstante experimenteel afgeschat voor RAFT reagentia met een dithiobenzoaat groep. Deze blijkt 1000 tot 10.000 keer groter te zijn dan de propagatiesnelheidsconstante in styreen polymerisaties, wat levende karakteristieken onder praktisch alle omstandigheden verzekert.

Het in de literatuur voorgestelde reactieschema voor RAFT polymerisaties resulteert in een onveranderd aantal radicalen ten opzichte van eenzelfde recept zonder RAFT. Desondanks wordt in de praktijk toch een lagere polymerisatiesnelheid waargenomen. Dit fenomeen is onderzocht met behulp van computersimulaties waaruit blijkt dat in de literatuur geponeerde verklaringen voor deze vertraging

onrealistisch zijn. Vervolgens wordt terminatie van het labiele intermediair, dat tijdens de transferreactie gevormd wordt, naar voren geschoven als alternatieve verklaring voor het waargenomen gedrag. Simulaties van een aantal solutiepolymerisaties wijzen uit dat dit additionele reactiepad de vertraging kan verklaren, zonder dat dit tot waarneembare effecten leidt op de molecuulgewichtsverdeling. Bovendien kunnen geaccepteerde literatuurwaarden voor de kinetische polymerisatieparameters gebruikt worden terwijl ook de concentratie van het labiele intermediair in overeenstemming is met experimenteel verkregen waarden gerapporteerd in de literatuur.

De robuustheid van RAFT polymerisaties wordt geïllustreerd met de gecontroleerde copolymerisatie van styreen en maleinezuur anhydride. Het laatste monomeer blijkt erg moeilijk gecontroleerd te polymeriseren met andere LRP-technieken. Het gebruik van RAFT maakte het mogelijk om polymeren met een vooraf gedefinieerde lengte en smalle molecuulgewichtsverdeling te maken. Deze techniek werd vervolgens toegepast op een macromoleculair RAFT-reagens, dat was verkregen door modificatie van een commercieel verkrijgbaar copolymeer van etheen en buteen. Toepassing van deze verbinding als ketenoverdrachtsstof leidde onder andere tot poly(styreen-*blok*-[etheen-*co*-buteen]) en poly([styreen-*co*-maleinezuur anhydride]-*blok*-[etheen-*co*-buteen]). Vooral van dit laatste polymeer zijn interessante eigenschappen te verwachten, bijvoorbeeld als adhesiepromotor.

De gekleurde labiele dithiobenzoate eindgroep bleek door middel van fotolyse kwantitatief van het polymeer te verwijderen. Tijdens dit proces verandert de molmassaverdeling van het polymeer waarbij niet alleen het combinatieproduct met een dubbele molmassa ontstaat, maar ook het getermineerde labiele RAFT intermediair met een drievoudige molmassa. De afwezigheid van monomeer tijdens de radicaalvorming zorgt ervoor dat het getermineerde intermediair afzonderlijk waarneembaar is in de molecuulmassaverdeling, waardoor experimentele verificatie van het optreden van deze reactie mogelijk bleek.

De toepassing van RAFT in emulsiepolymerisatie is een belangrijk aspect wanneer het gaat om industriële acceptatie. Echter, ook vanuit wetenschappelijk standpunt is de toepassing van emulsiepolymerisatie in levende radicaalpolymerisatie interessant. Compartmentalisering van de radicalen in individuele latexdeeltjes hindert terminatie en leidt tot een intrinsiek andere verhouding tussen propagatie en terminatie, hetgeen de kwaliteit van het levende proces ten goede komt.

De toepassing in zowel *seeded* als *ab initio* emulsiepolymerisaties wordt gekenmerkt door colloïdale instabiliteit, een lage efficiëntie van het RAFT reagens, inhibitie en retardatie. In eerste instantie werden deze effecten toegeschreven aan transportproblemen van de ketenoverdrachtsstof. De faseoverdrachtsnelheid van het RAFT reagens kan zijn hoge reaktiesnelheid niet bijbenen wat resulteert in brede molmassaverdelingen. Soortgelijke problemen doen zich echter ook voor bij polymerisaties in miniemulsie waarin faseoverdrachten in essentie geëlimineerd zijn. Uit een meer gedegen kinetische analyse van de emulsiepolymerisaties kan geconcludeerd worden dat vooral de veranderde ketenlengteverdeling van de radicalen en het gevormde polymeer ten grondslag liggen aan de genoemde verschijnselen. Door de kortere ketens is de uittredesnelheid van de radicalen vergroot terwijl deeltjesvorming gehinderd wordt. De problemen in miniemulsiepolymerisatie lijken een meer thermodynamische grondslag te hebben. Door druppelnucleatie wordt het metastabiele evenwicht binnen de druppelpopulatie verstoord, waardoor een gering aantal druppels, waarin het RAFT reagens in oligomeren is omgezet, een enorme aantrekkingskracht uitoefent op het monomeer in de overige druppels. Deze verklaring is echter een hypothese die gevonden is door eliminatie van alternatieve verklaringen en berust niet op harde experimentele bewijzen.

Tijdens dit onderzoek aan miniemulsiepolymerisatie werd duidelijk dat het gebruik van niet-ionische surfactanten als alternatief voor anionische leidde tot een grotere efficiëntie van het RAFT reagens. Hoewel de stabiliteitsproblemen hiermee niet compleet verdwenen, werden ze gereduceerd waardoor ze op de tijdschaal van de polymerisatiereactie niet langer van belang waren. Dit maakte het uiteindelijk mogelijk om levende radicaalpolymerisaties uit te voeren in een heterogene omgeving met het eerder genoemde voordeel van de gereduceerde terminatie ten opzichte van een homogeen reaktiemedium. Dit leidde niet alleen tot latices van nauwkeurig gedefinieerde homopolymeren (van methyl, butyl en 2-ethylhexyl methacrylaat) maar ook tot de vorming van 'designer-latices'. Afhankelijk van de procesvoering (batch versus semi-continu) en de hoeveelheid surfactant en initiator, konden ofwel latices van uitzonderlijk zuivere blokcopolymeren (poly[2-ethylhexyl methacrylaat-*blok*-(methyl methacrylaat-*co*-methacryl zuur)]) bereid worden, dan wel latices met een bimodale deeltjesgrootteverdeling bestaande uit een groot aantal kleine harde poly(methyl methacrylaat) bollen gecombineerd met een klein aantal grotere, zachte poly(methyl methacrylaat-*blok*-2-ethylhexyl methacrylaat) bollen van een gecontroleerde molmassa.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat het verbeterde inzicht dat werd verkregen in het mechanisme van RAFT polymerisatie in (mini)emulsies heeft geleid tot sterk verbeterde microstructurele controle over de levende (co)polymere-
ren.