

KONTROLLÜ/YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU (CONTROLLED LIVING RADICAL POLYMERIZATION)

Aralık 2015
KMÜ 407

İÇERİK

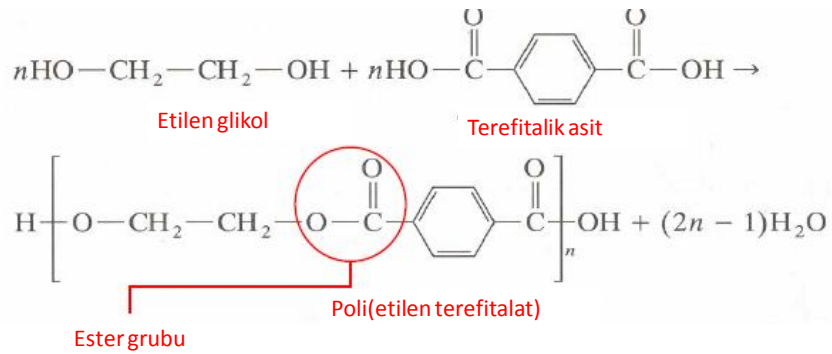
1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Serbest Radikal Polimerizasyonu (RP)
 - 2.1. RP Reaksiyon Basamakları
 - 2.2. RP'nin Genel Özellikleri
3. Kontrollü/Yaşayan Serbest Radikal Polimerizasyonu (CRP)
 - 3.1. Tarihçe
 - 3.2. CRP ile Yeni Polimerik Malzemeler
 - 3.3. Genel Mekanizma
 - 3.4. RP ile CRP Arasındaki Benzerlikler ve Farklar
 - 3.5. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP)
 - 3.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)
 - 3.7. Reversible Addition Fragmentation Zincir Transfer Poly. (RAFT)
 - 3.8. Özet

Polimerizasyon Mekanizmaları

1. Basamaklı Polimerizasyon (Step Growth Polymerization)
 - Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Zincir Polimerizasyonu (Chain Growth Polymerization)
 - Serbest Radikal Polimerizasyonu
3. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
 - Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (Nitroxide mediated polymerization) (NMP)
 - Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)
 - Reversible-Addition Fragmentation Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

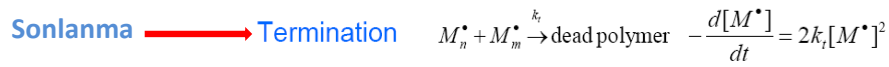
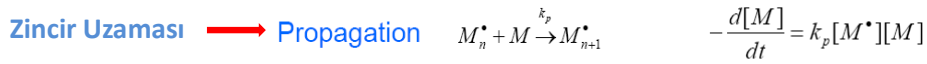
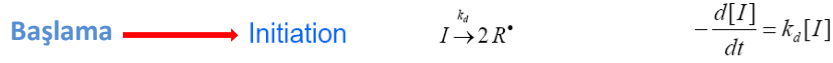
1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

- Polimerdeki tekrar eden birim, farklı grupların kondenzasyonu sonucu kendisini oluşturan monomerlerden farklı bir molekül formülüne sahiptir.
- Monomer, dimer, trimerler; reaksiyona girecek fonksiyonel gruplar yan yana geldiği sürece birbirleriyle reaksiyona girebilir.



2. Serbest Radikal Polimerizasyonu (RP)

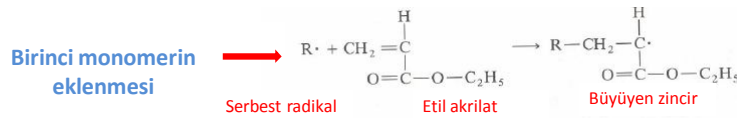
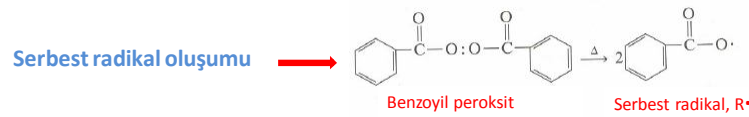
- RP, herhangi bir zincir polimerizasyonu gibi 3 temel reaksiyondan oluşur. Bunlar; başlama (initiation), uzama (propagation) ve sonlanma (termination).



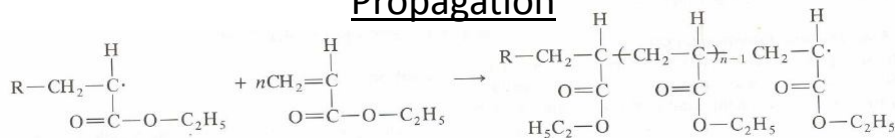
- Büyüyen zincirlerin yaşam süreleri çok kısa olduğundan (~ 1 s) serbest RP ile molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımının kontrolü ve verimli bir blok kopolimer üretimi mümkün değildir.

2.1. RP Reaksiyon Basamakları

Initiation

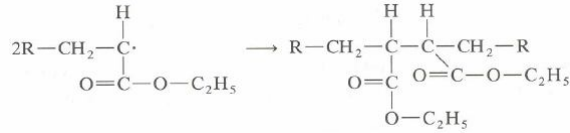


Propagation



2.1. RP Reaksiyon Basamakları

Termination



- RP'de polimerizasyon iki farklı şekilde sonlanabilir. Bunlardan ilkinde iki farklı aktif polimer zinciri biraraya gelerek polimerizasyon bitebilir (Combination). Diğer bir sonlanma ise bir zincirden hidrojen atomunun diğer bir zincire aktararak aktif zincirin sönlenmesidir (Disproportionation).

2.2. RP Genel Özellikler

- Yatışkın durumda, polimerizasyon başlama hızı sonlanma hızıyla aynıdır (bu hızlar, zincir uzama hızından yaklaşık 1000 kat daha yavaştır).
- Bu yavaş başlama hızı, yüksek yarılanma ömrüne sahip (~10 saat) radikal başlatıcılar ile sağlanır.
- RP ile uzun zincirler elde etmek için sonlanma hızı zincir uzama hızından çok daha yavaş olmalıdır.
- Sonlanma ve zincir uzama reaksiyonları, radikal konsantrasyonuna göre sırasıyla 2. ve 1. derecedendir. Dolayısıyla sonlanma hızı çok düşük radikal konsantrasyonlarında zincir uzama hızından düşük olur. Neticede, radikal konsantrasyonu ppm veya ppb mertebelerinde olmalıdır.
- Uzayan zincirin ortalama ömrü yaklaşık 1 s olduğundan, bu süre herhangi bir sentetik manipülasyona, uç grup fonksiyonizasyonuna veya blok kopolimer üretimi için ikinci bir monomer eklenmesine izin vermez.
- Polimerizasyon sıcaklığı -100 – 200°C aralığında değişir.
- Başlatıcılar genellikle peroksitler, diazenler, redoks sistemleri ve düşük hızda başlatıcı radikaller üreten yüksek enerji kaynaklarıdır.

- Tüm ticari polimerlerin yaklaşık %50'si konvansiyonel RP ile üretilir.
- Düşük yoğunluklu polietilen, PVC, polistiren ve kopolimerleri, poliakrilatlar, poliakrilamidler, polivinil asetat, polivinil alkol ve florlu polimerler bu ürünlerin en önemlileridir.
- **Fakat herhangi bir saf blok kopolimer ve kontrollü mimariye sahip bir polimer RP ile şu ana kadar üretilmemiştir.**

3. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (CRP)

3.1. Tarihçe – Genel Bilgiler

- Michael Szwarc tarafından gerçekleştirilen yaşayan anyonik polimerizasyonun keşfi ile tasarlanabilir moleküler yapılar ve nanoyapılı morfolojilerin üretilmesi sağlanmış ve bu keşfin polimer bilimi üzerine olumlu yönde çok büyük etkisi olmuştur.
- Zincir (chain growth) polimerizasyonundaki zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının elimine edilmesi bu keşfin temelini oluşturmaktadır.
- Bu yöntemde yüksek başlama hızı (**initiation**) ve göreceli olarak yavaş zincir uzaması (**propagation**) nedeniyle elde edilen kopolimerlerdeki blok uzunluğu dağılımı kontrol edilebilir.
- Bu amaçla, iyon çiftleri veya agregatları oluşturabilen alkil lityum başlatıcılar non-polar çözücüler içerisinde kullanılır.

3.1. Tarihçe – Genel Bilgiler

- İyon çiftleri, sönmüş (pasif) bileşikler olarak düşünülebilir ve bunların reaktiviteleri serbest iyonlara göre çok daha düşüktür.
- Pasif ve aktif bileşikler arasındaki transfer işlemleri, zincir büyümesine göre çok daha hızlı olduğundan düşük polidispersiteli polimerlerin üretimi mümkün olmaktadır.
- 1974'te, yaşayan katyonik halka-açılımı polimerizasyonunun (CROP) keşfi ile bu tür polimerizasyonlara bir yenisi daha eklenmiş ve bu polimerizasyonların temel prensipleri kullanılarak günümüzdeki kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemleri geliştirilmiştir.
- Bu yöntemlerin temel mantığı; büyüyen zincirler ve pasif türler arasında kurulan denge, polimerizasyon hızının düşmesine neden olur ve dolayısıyla büyüyen zincirlerin ömrü milisaniye seviyelerinden, dakikalar veya saatler mertebesine çıkmış olur. Bu sayede, zincir transfer işlemlerinden etkilenmeden molekül ağırlığı ve polidispersitesi ayarlanabilir polimerlerin üretimi mümkün olmaktadır.

3.2. CRP ile Yeni Polimerik Malzemeler

KONTROLLÜ MİMARİYE SAHİP
FONKSİYONEL POLİMERLER

TAHMİN EDİLEBİLİR POLİMERİZASYON DERESESİ

$$DP_n = \Delta[M]/[I]_0$$

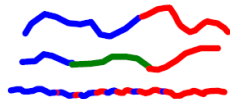
MOLEKÜLAĞIRLIĞI ARALIĞI

$$300 < M_n < 200,000$$

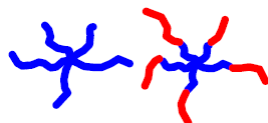
DÜŞÜK POLİDİSPERSİTE

$$1.04 < M_w/M_n < 1.5$$

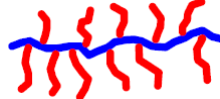
BLOK & GRADİYENT KOPOLİMERLER



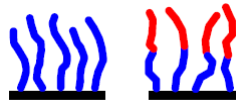
YILDIZ POLİMERLER



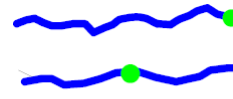
GRAFT KOPOLİMERLER



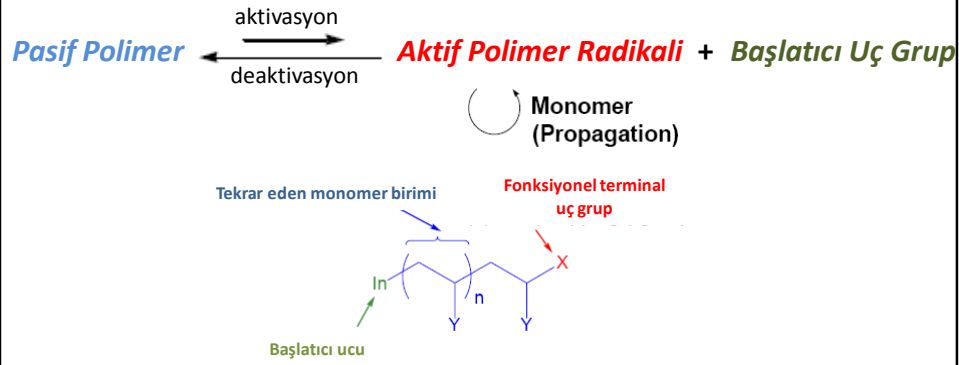
YÜZEY GRAFTLARI



FONKSİYONEL POLİMERLER



3.3. GENEL MEKANİZMA



- CRP polimerizasyonlarında sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları bulunmamaktadır. Polimerizasyon başlama basamağı çok hızlı olduğundan ve herhangi bir sonlandırıcı reaksiyon gerçekleşmediğinden bütün polimer zincirleri herhangi bir anda ölüdür. Bu tür polimerizasyonlarda, deaktivasyon hız sabiti, aktivasyon hız sabitine göre çok büyük olduğundan yukarıdaki reaksiyon her zaman sola doğru ilerleme eğilimindedir. Dolayısıyla her bir pasif polimer aktif hale geçtiğinde, yapıya çok kısa bir süre içerisinde yeni monomerler eklenir ve bu yapı tekrar pasif hale geçer. Bu işlem döngü halindedir ve bu sayede kontrollü bir zincir uzaması gerçekleşir.

3.4. RP ve CRP Arasındaki Benzerlikler ve Farklar

- Büyüyen zincirlerin ömrü RP'de yaklaşık 1 saniye iken CRP'de dakikalar, saatler ve hatta günleri bulabilmektedir.
- RP'de başlama basamağı yavaş ve serbest radikal başlatıcı reaksiyon sonunda tükenmeden kalırken, CRP sistemlerinde, başlama basamağı çok hızlı ve tüm zincirler hemen hemen kendiliğinden büyür ve bu sayede zincir mimarisi kontrol edilebilir.
- RP'de hemen hemen tüm zincirler ölüyken, CRP'de ölü zincirlerin oranı genellikle %10'dan azdır.
- CRP'deki polimerizasyon hızı RP'dekinden düşüktür.
- RP'de birbirine yakın başlama ve sonlanma hızıyla yatışkın bir radikal konsantrasyonu kurulurken, CRP'de aktivasyon-deaktivasyon hızlarının dengesiyle kurulan sabit bir radikal konsantrasyonu vardır.
- RP'de sonlanma genellikle uzun zincirler ve oluşan yeni zincirler arasında gerçekleşir. CRP sistemlerinde ise, reaksiyon başlangıcında bütün zincirler kısadır ve zamanla uzarlar. Sonlanma monomerlerin tüketilmesiyle kendiliğinden gerçekleşir.

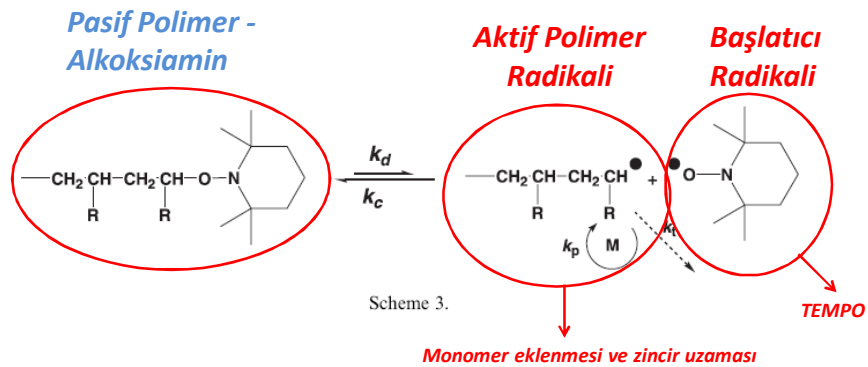
CRP'ler

Türler

Ana Özellikleri

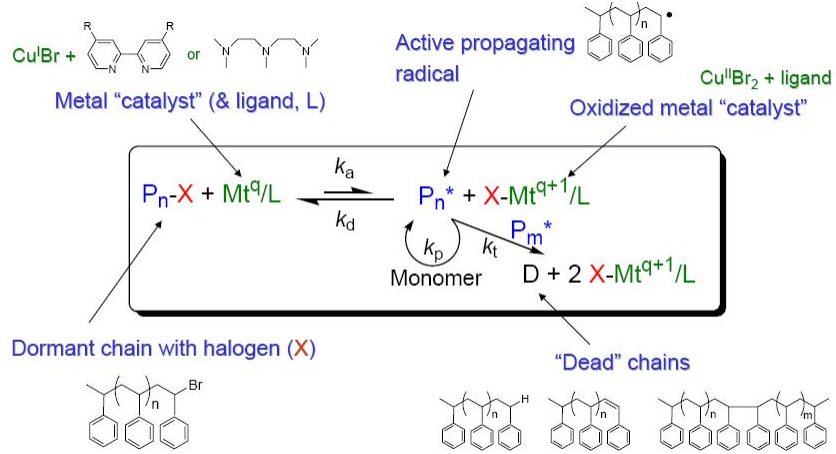
- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Nitroksit-Aracılı Polimerizasyon | <ul style="list-style-type: none"> • Tüm zincirler aynı anda büyür - 'hızlı değişim' |
| <ul style="list-style-type: none"> • Atom Transfer Radikal Polimerizasyon | <ul style="list-style-type: none"> • Polimerizasyon, tüm zincirlerde aynı anda başlar. - 'hızlı başlama' |
| <ul style="list-style-type: none"> • Reversible Addition Fragmentation Zincir Transfer Polimerizasyonu | <ul style="list-style-type: none"> • Sonlanma çok az ya da hiç yok - düşük radikal konsantrasyonu |

3.5. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP)

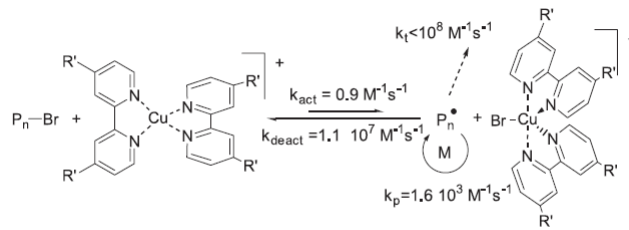


- NMP'deki kontrol, pasif alkoksiamin ve uzayan aktif polimer radikali arasında kurulan dinamik denge ile sağlanır.
- Bu polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan nitroksit (TEMPO) ne kendisiyle ne de zinciri büyüten monomerle reaksiyona girmez ve herhangi bir yan reaksiyona katılmaz.
- $k_d/k_c = K_{eq} = 1.5 \times 10^{-11} M$, yani k_c değeri k_d değerinden çok büyük olduğu için yukarıdaki reaksiyon her zaman sola doğru ilerleme eğilimindedir. Dolayısıyla her bir pasif polimer aktif hale geçtiğinde, yapıya çok kısa bir süre içerisinde yeni monomerler eklenir ve bu yapı tekrar pasif hale geçer. Bu işlem döngü halindedir ve bu sayede kontrollü bir zincir uzaması gerçekleşir.

3.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)



Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

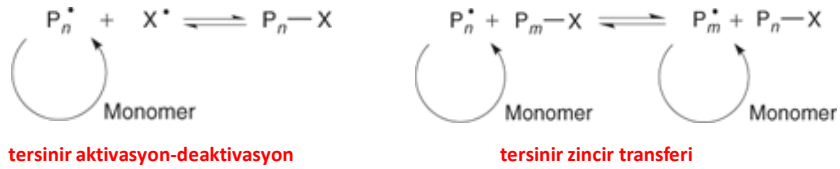


Scheme 6.

- Bir önceki şekilde bulunan ATRP bileşenlerine bakıldığında ; Mt^{q} bir geçiş metalidir, koordinasyon küresini genişletir ve oksidasyon numarasını artırır. L, ligandı temsil eder, geçiş metalinin çözünürlüğünü artırırken başlatıcıdan kopan Br gibi halojenlerle metal kompleksi oluşumunu sağlar.
- Bu yöntemde, Br, Cl vs. gibi halojen başlatıcılarla fonksiyonelleştirilmiş pasif polimerler, CuBr/L varlığında aktifleşirler. Yani yapısındaki halojen, CuBr/L kompleksine katılarak aktif polimer radikali oluşumu sağlar. Bu oluşuma monomerler eklenerek polimer zincirleri kontrollü bir şekilde büyür.
- Yukarıdaki şemadan da görüldüğü gibi, ATRP reaksiyonlarında k_{deact} sabiti k_{act} sabitinden çok büyük olduğu için aktif polimer radikallerine monomerler eklendikten sonra sonlanma işlemine geçmeden bu aktif polimer radikaller tekrar pasif hale geçer. Reaksiyon ortamdaki tüm monomerler bitince sonlanır ve bu tersinir aktivasyon/deaktivasyon sayesinde kontrollü bir zincir büyümesi gerçekleşir.

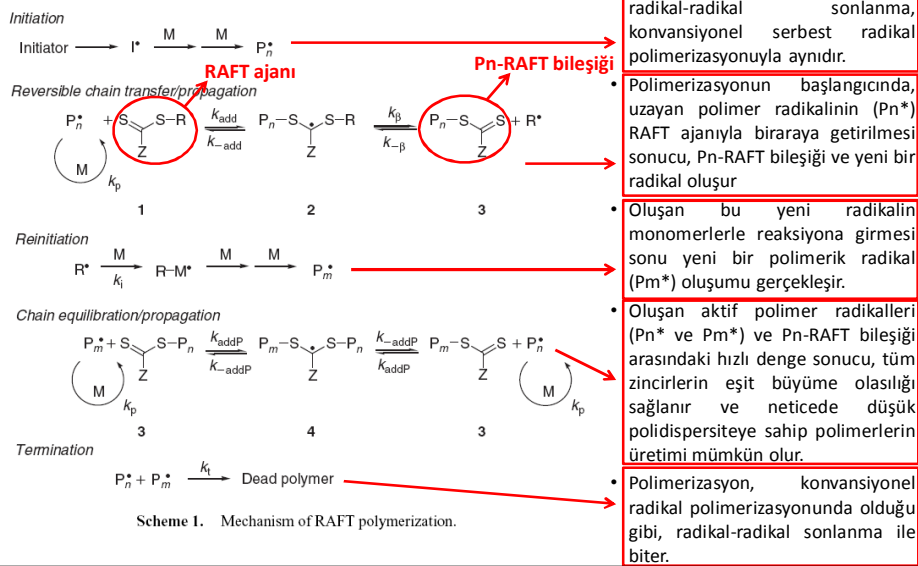
3.7. Reversible Addition Fragmentation Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

- NMP ve ATRP yöntemlerde sürekli ve bir denge halinde aktivasyon ve deaktivasyon basamakları bulunurken, RAFT polimerizasyonunda sürekli ve tersinir bir zincir transfer işlemi bulunmaktadır.



- RAFT polimerizasyonu, konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonuna uygun bir RAFT ajanının uygun miktarda eklenmesiyle gerçekleştirilebilir.
- RAFT polimerizasyonunda, NMP ve ATRP'de olduğu gibi tüm zincirler aynı anda büyür ve tüm monomerler tüketilene kadar büyümeye devam eder. Molekül ağırlığı artışı monomer dönüşümüyle lineerdir. Aktif zincir uçları korunur.
- Dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde edilir.
- Blok, yıldız ve kompleks mimariye sahip polimerler elde edilir.

Reversible Addition Fragmentation Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)



- Polimerizasyon başlama basamağı ve radikal-radikal sonlanma, konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonu ile aynıdır.
- Polimerizasyonun başlangıcında, uzayan polimer radikalinin (P_n^*) RAFT ajanıyla bir araya getirilmesi sonucu, Pn-RAFT bileşigi ve yeni bir radikal oluşur.
- Oluşan bu yeni radikalın monomerlerle reaksiyona girmesi sonucu yeni bir polimerik radikal (P_m^*) oluşumu gerçekleşir.
- Oluşan aktif polimer radikalleri (P_n^* ve P_m^*) ve Pn-RAFT bileşigi arasındaki hızlı denge sonucu, tüm zincirlerin eşit büyüme olasılığı sağlanır ve neticede düşük polidispersiteye sahip polimerlerin üretimi mümkün olur.
- Polimerizasyon, konvansiyonel radikal polimerizasyonunda olduğu gibi, radikal-radikal sonlanma ile biter.

3.8. Özet

1. Monomer Miktarına Bağlı Olarak 1. Dereceden Kinetiğe Sahiptirler

- $\ln ([M_0]/[M])$ zamanın linear bir fonksiyonudur. Yani başlama basamağı hızlıdır. CRP'lerde sonlanma basamağı olmadığından uzayan polimer radikalleri konsantrasyonu sabittir.
- Konvansiyonel RP ile CRP'ler arasındaki en önemli fark, aktivasyon-deaktivasyon işlemleri arasında kurulan dengeye bağlı olarak, polimerizasyon başlama hızının, zincir uzama hızından çok daha büyük olmasıdır.

2. Sayica Ortalama Polimerizasyon Derecesi Monomer Dönüşümünün Linear Bir Fonksiyonudur

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \text{ conversion}$$

- Polimerizasyon başlama hızı, tüm zincirlerin aynı anda büyümesine olanak verecek kadar hızlı ve toplam zincir sayısını artıracak herhangi bir zincir transferi olmadığını göstermektedir.

2. Düşük Molekül Ağırlığı Dağılımına Sahip Polimerler

3. Kontrol Edilebilir Mimaride Polimerlerin Üretimi

5. Yaşayan Polimer Zincirleri

- Zincir transferi ve sonlanma basamakları bulunmadığından, CRP ile üretilen tüm polimer zincirleri, başlatıcılarından kaynaklı aktif uç gruplara sahiptir. NMP'de zincirler kolay radikal oluşturabilen nitroksitle biterken (alkoksiaminler), ATRP'de zincirler Br gibi halojen uç gruplar ile sonlanır. RAFT'ta ise zincirler RAFT ajanıyla sonlanır. Bu sayede CRP ile üretilen nihai polimer zincirleri tekrar uzatılabilir ya da farklı monomerlerle kopolimer sentezi gerçekleştirilebilir.

Referanslar

1. Braunecker W.A., Matyjaszewski K., Prog. Polym. Sci., 32, 93-146, 2007.
2. Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K., Prog. Polym. Sci., 26, 2083-2134, 2001.
3. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Aust. J. Chem., 58, 379-410, 2005.
4. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., Chem. Rev., 101, 3661-3688, 2001.
5. Goto A., Fukuda T., Prog. Polym. Sci., 29, 329-385, 2004.