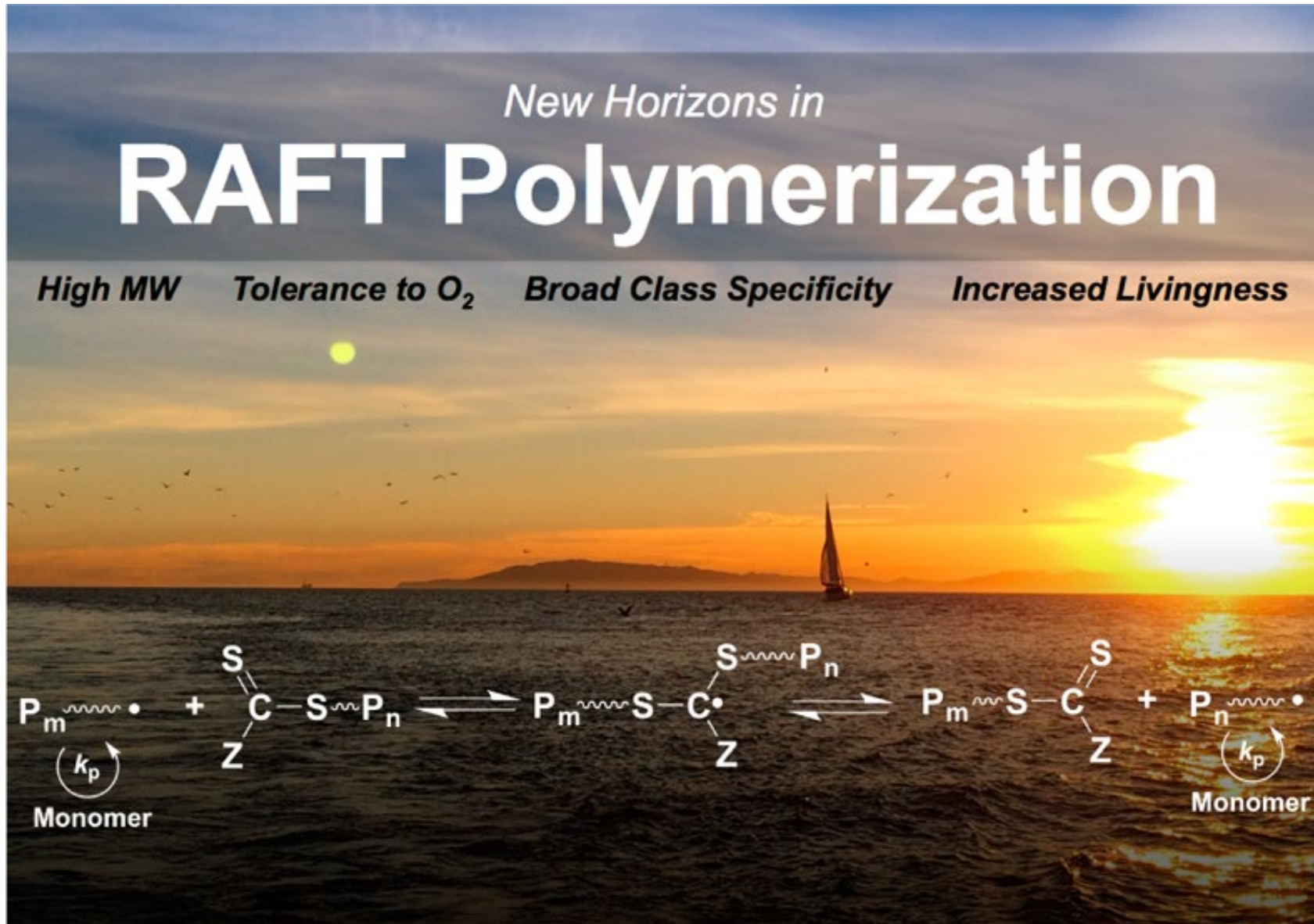


Reversible
Addition
Fragmentation Chain
Transfer
Polymerization

**ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ
ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗΣ
ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΙ ΑΠΟΣΠΑΣΗ**

RAFT Πολυμερισμός



S. H. Thang, E. Rizzardo, and G. Moad at **CSIRO**
Common-wealth **S**cientific and **I**ndustrial **R**esearch **O**rganization
Melbourne, Australia, 1998



6500 Citations

Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process

John Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, Frances Ercole, Julia Krstina, Justine Jeffery, Tam P. T. Le, Roshan T. A. Mayadunne, Gordon F. Meijs, Catherine L. Moad, Graeme Moad,* Ezio Rizzardo,* and San H. Thang*

CSIRO Molecular Science, Bag 10, Clayton South, Clayton, Victoria 3169, Australia

Received March 27, 1998

Revised Manuscript Received June 10, 1998

We wish to report a new living free-radical polymerization of exceptional effectiveness and versatility.¹ The living character is conferred by a readily available class of organic reagents (**1**) and is simple to perform. The



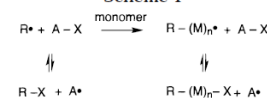
- | | |
|--|--|
| 2 Z=Ph, R=C(CH ₃) ₂ Ph | 6 Z=Ph, R=C(CH ₃) ₂ CN |
| 3 Z=Ph, R=CH(CH ₃)Ph | 7 Z=CH ₃ , R=CH ₂ Ph |
| 4 Z=Ph, R=CH ₂ Ph | 8 Z=Ph, R=C(CH ₃)(CN)CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH |
| 5 Z=Ph, R=C(CH ₃)(CN)CH ₂ CH ₂ CO ₂ Na | 9 Z=Ph, R=C(CH ₃)(CN)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H |

mechanism involves Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer, and we have designated the process the RAFT polymerization. What distinguishes RAFT polymerization from all other methods of controlled/living free-radical polymerization is that it can be used with a wide range of monomers and reaction conditions and in each case it provides controlled molecular weight polymers with very narrow polydispersities (usually <1.2; sometimes <1.1).

Living polymerization processes offer many benefits. These include the ability to control molecular weight and polydispersity and to prepare block copolymers and other polymers of complex architecture—materials which are not readily synthesized using other methodologies. Therefore, one can understand the current drive to develop a truly effective process which would combine the virtues of living polymerization with versatility and convenience of free-radical polymerization.^{2–4} However, existing processes described under the banner “living free-radical polymerization” suffer from a number of disadvantages. In particular, they may be applicable to only a limited range of monomers, require reagents that are expensive or difficult to remove, require special polymerization conditions (e.g. high reaction temperatures), and/or show sensitivity to acid or protic monomers. These factors have provided the impetus to search for new and better methods.

There are three principal mechanisms that have been put forward to achieve living free-radical polymerization.^{2,5} The first is polymerization with reversible termination by coupling. Currently, the best example

Scheme 1



in this class is alkoxyamine-initiated or nitroxide-mediated polymerization as first described by Rizzardo et al.^{6,7} and recently exploited by a number of groups in syntheses of narrow polydispersity polystyrene and related materials.^{4,8}

The second mechanism is radical polymerization with reversible termination by ligand transfer to a metal complex (usually abbreviated as ATRP)^{9,10} This method has been successfully applied to the polymerization of various acrylic and styrenic monomers.

The third mechanism for achieving living character is free-radical polymerization with reversible chain transfer (also termed degenerative chain transfer²). A simplified mechanism for this process is shown in

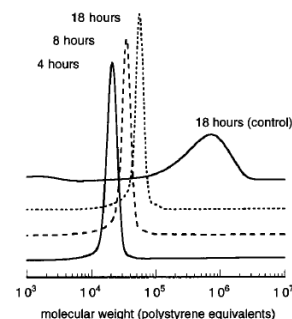


Figure 1. Molecular weight distributions for poly(styrene-co-acrylonitrile) polymerized by heating styrene and acrylonitrile (62:38 mole ratio) at 100 °C in the presence of cumyl dithiobenzoate (**2**) (0.0123 M) after 4 h ($\bar{M}_n = 20\,100$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.04$), 8 h ($\bar{M}_n = 33\,000$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.05$), and 18 h ($\bar{M}_n = 51\,400$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.07$ —the final time point corresponds to the last entry in Table 1). The molecular weight distribution for a similar polymerization performed without cumyl dithiobenzoate is also shown (control $\bar{M}_n = 424\,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.70$).

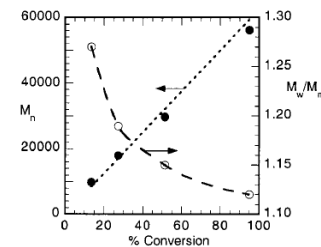


Figure 2. Evolution of molecular weight (polystyrene equivalents) and polydispersity with conversion during polymerization of MMA (7.01 M in benzene) performed at 60 °C in the presence of cumyl dithiobenzoate (**2**) (0.0111 M) and with AIBN (0.0061 M) as initiator (the final conversion point corresponds to the first entry of Table 1).

* To whom correspondence should be addressed. Telephone: +613 9545 2244. Fax: +613 9545 2446. E-mail: graeme.moad@molscl.csiro.au.

Table 1. Molecular Weight/Conversion Data for Polymers Formed by Polymerization of Various Monomers in the Presence of Dithio Compounds^a

monomer(s) ^b ((concn (M) in solvent <i>T</i> °C))	dithio compound (concn (M) $\text{M} \times 10^2$)	initiator ^c (concn (M) $\text{M} \times 10^2$)	time (h)	$\bar{M}_n^d$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	convn ^e (%)
MMA (7.01 M benzene, 60)	2 (1.11)	AIBN (0.61)	16	56200	1.12	95
MMA (7.48 M benzene, 60)	2 (1.00)	Bz ₂ O ₂ (0.40)	16	47100	1.04	78
MMA (7.01 M MEK, 60)	2 (14.7)	AIBN (3.05)	24	6300	1.19	90
MMA (7.01 M benzene, 60)	8 (1.13)	AIBN (0.61)	16	55300	1.05	92
BMA (emulsion, 80) ^f	2 (f)	ACP (f)	2	57700	1.22	95
DMAEMA (2.54 M EtOAc, 60)	9 (0.72)	ACP (0.17)	16	21500	1.13	62
BA (3.30 M MEK, 60)	7 (3.40)	AIBMe (0.09)	2	6100	1.17	50
BA (2.79 M benzene, 60)	4 (0.16)	AIBN (0.03)	8	92700	1.14	40
AA (2.92 M DMF, 60)	3 (0.21)	AIBN (0.04)	4	13800	1.23	18
styrene (bulk, 110)	2 (2.94)	thermal ^g	16	14400	1.04	55
styrene (bulk, 110)	2 (0.49)	thermal ^g	16	88200	1.16	57
StySO ₃ Na (1.21 M H ₂ O, 70)	5 (1.66)	ACP (0.42)	4	8000 ^h	1.13	73
vinyl benzoate (bulk, 150)	6 (3.49)	AB (0.02)	48	3500	1.29	12 ⁱ
MMA/HEMA ^j (4.62 M EtOAc, 60)	2 (1.11)	AIBN (0.61)	16	28000	1.21	75 ⁱ
Styrene/AN ^k (bulk, 100)	2 (1.23)	thermal ^g	18	51400	1.07	71

MADIX

Macromolecular

Design by

Interchange of

Xanthate

RHODIA Γαλλία

- Χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ξανθογονικούς εστέρες (xanthates, ZOC(=S)SR) ως αντιδραστήρια μεταφοράς αλυσίδας (Chain Transfer Agent, CTA)
- Η τεχνική RAFT αρχικά δεν είχε περιορισμούς ως προς το CTA, αλλά, με την πάροδο του χρόνου, ταυτίστηκε με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων (thiocarbonylthio compounds, ZC(=S)SR)

RAFT Πολυμερισμός

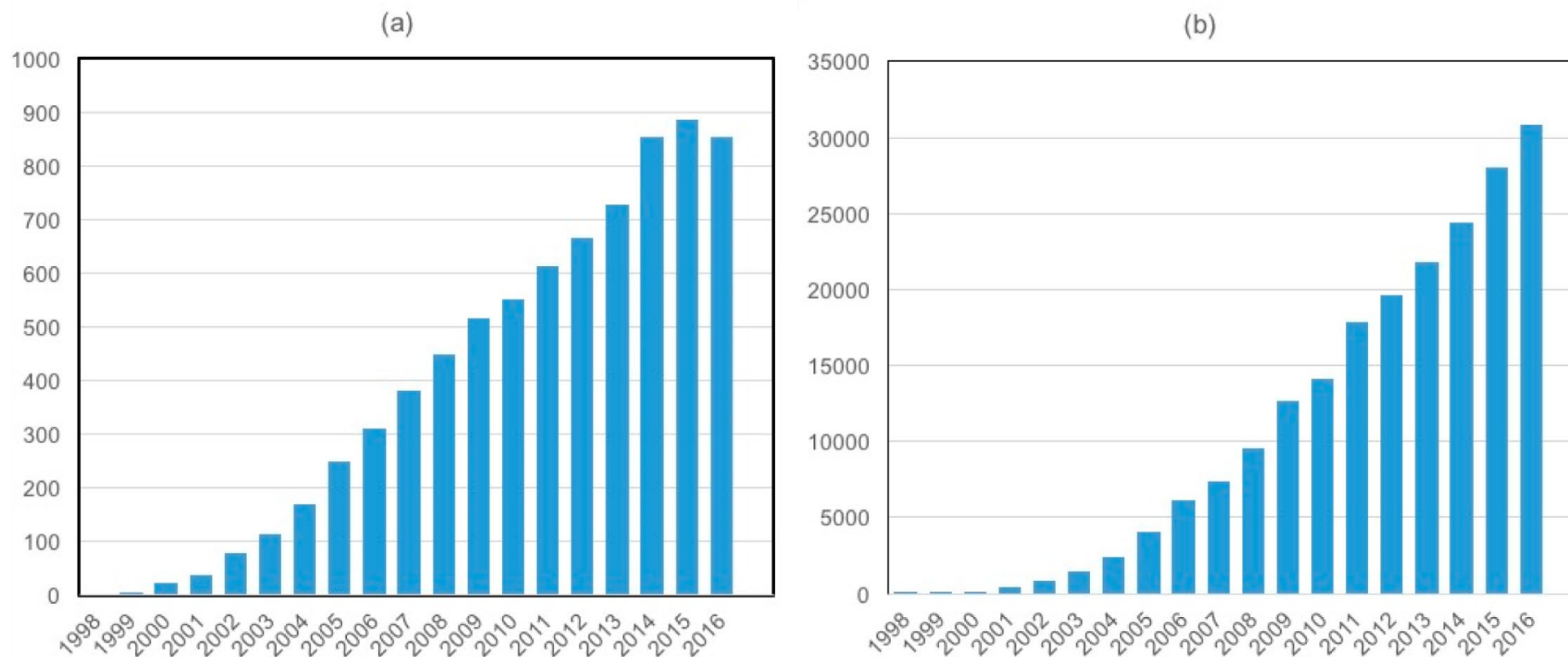
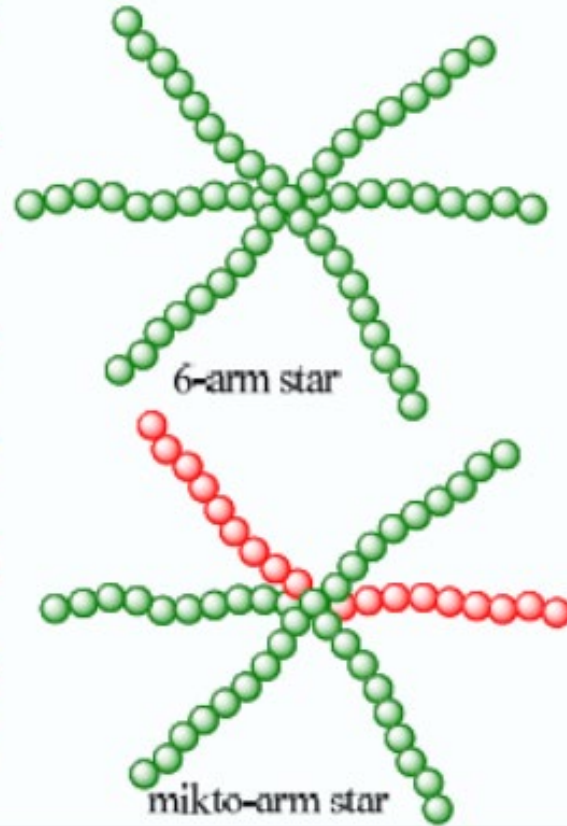
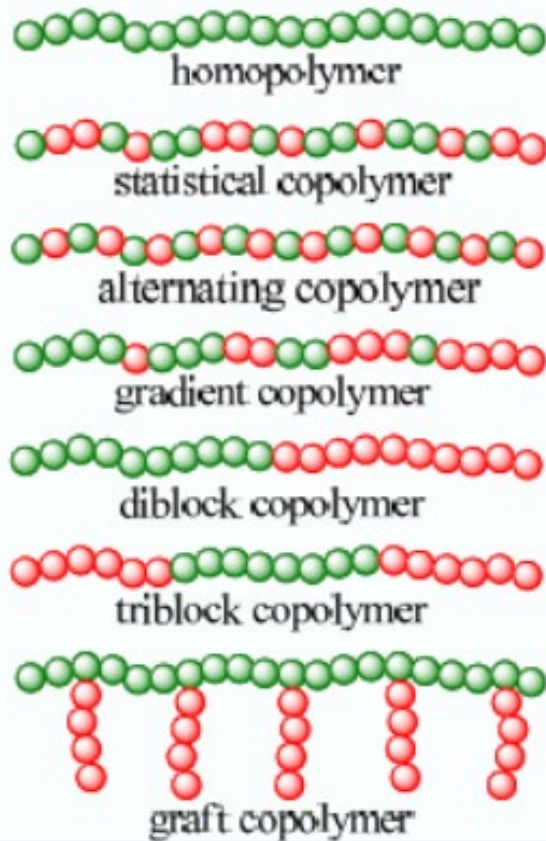


Figure 1. Published items per year (a) and citations per year (b) on “RAFT polymerization” and “reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization” (source Web of Science, March 2017).

RAFT Architectures

A wide range of architectures can be formed by choice of RAFT agent and sequence of monomer additions or by self assembly or ...



RAFT:

a process for making better polymers

There are commercial applications in a wide range of industrial and consumer products including polymers for:

- drug delivery
- biomaterials
- personal care
- agrichemicals
- industrial lubricants
- adhesives and dispersants
- paints
- electronics



RAFT Πολυμερισμός

Πλεονεκτήματα:

- Ικανότητα ελέγχου του πολυμερισμού των περισσότερων μονομερών πολυμεριζόμενων με πολυμερισμό ριζών. Αυτά περιλαμβάνουν (μεθ) ακρυλικούς εστέρες, (μεθ) ακρυλαμίδια, ακρυλονιτρίλιο, στυρενικά μονομερή, N-βινυλοπυρρολιδόνη και διένια.
- Στενή κατανομή μοριακών βαρών και δυνατότητα σχηματισμού πολύπλοκων μακρομοριακών δομών.
- Είναι εφικτή η σύνθεση πολυμερών μεγάλου MB.
- Διεξαγωγή των πολυμερισμών σε υδατικά ή πρωτικά μέσα.
- Ευκολία υλοποίησης και ανέξοδη σε σχέση με ανταγωνιστικές μεθόδους (π.χ. ATRP).
- Το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA), μπορεί να δράσει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150 °C).
- Μετά το τέλος του πολυμερισμού, τα ενεργά άκρα παραμένουν στο πολυμερές οπότε αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως macro-CTA και με διαδοχική προσθήκη μονομερών μπορούν να σχηματιστούν κατά συστάδες συμπολυμερή και γενικά πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές.

RAFT Πολυμερισμός

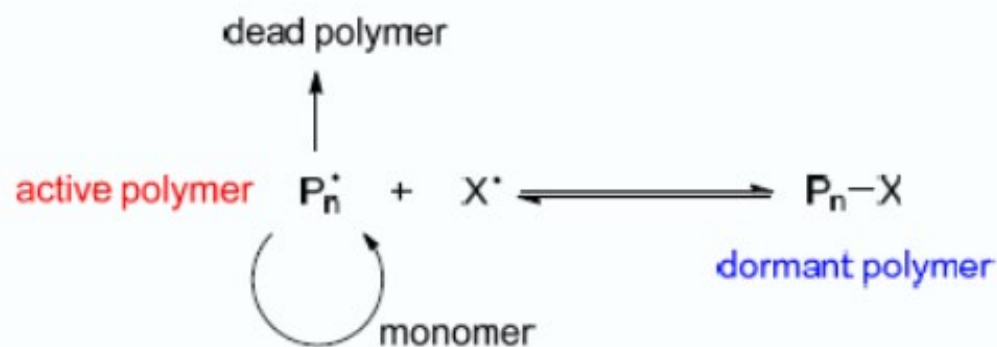
Μειονέκτημα:

- Είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου CTA για κάθε πολυμερισμό (μονομερές, ακραίες δραστικές ομάδες, συνθήκες αντίδρασης).*
- Ενώσεις θείου.
- Σύνθεση αντιδραστηρίων CTA (απόλυτα καθαρά, λίγα διαθέσιμα στο εμπόριο).
- Αργές αντιδράσεις.

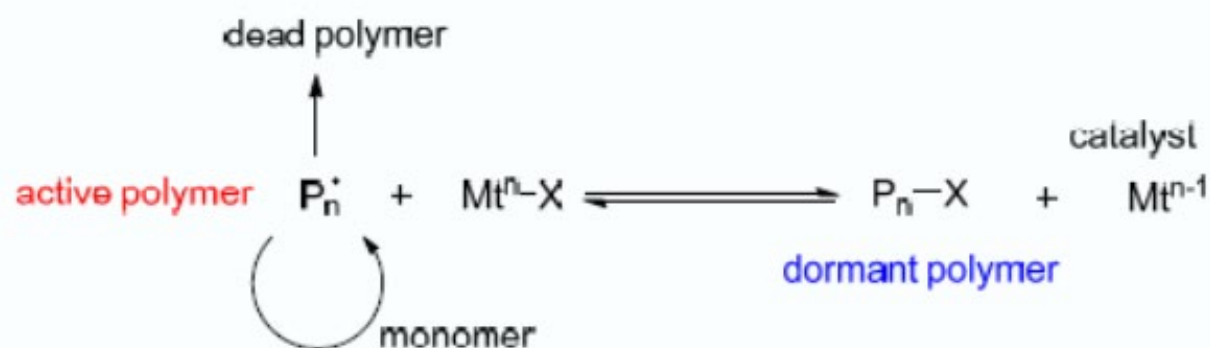
Mechanisms for Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP)

Stable radical-mediated radical polymerization (SRMP)

e.g., nitroxide-mediated radical polymerization (NMP)



Atom transfer radical polymerization (ATRP)



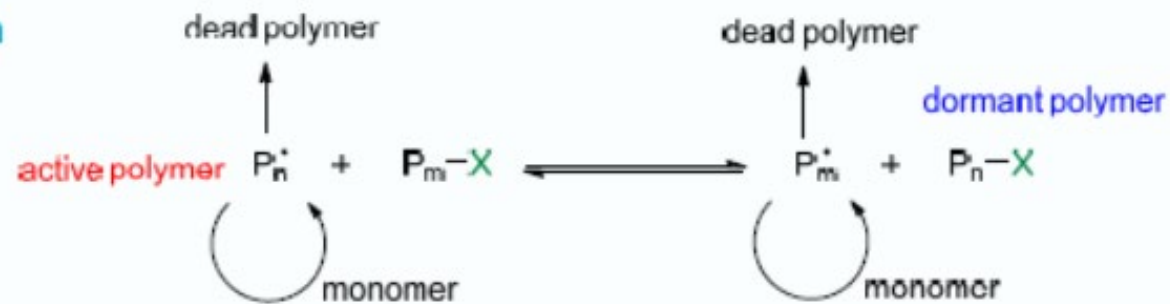
Control through persistent radical effect

RDRP Mechanisms

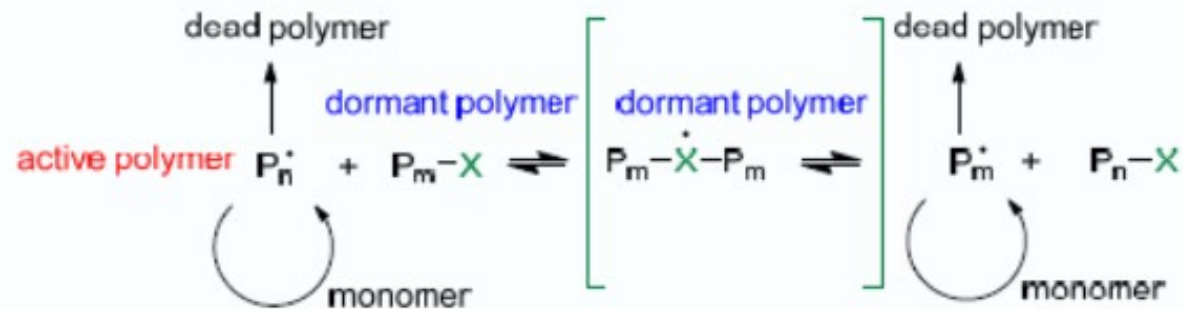
Radical polymerization with degenerate chain transfer

e.g. tellurium mediated polymerization (TERP)

Iodine transfer polymerization (ITP)



Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)

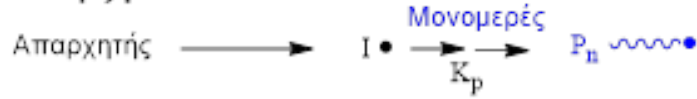


Κύρια διαφορά του RAFT σε σχέση με τον ATRP/NMP

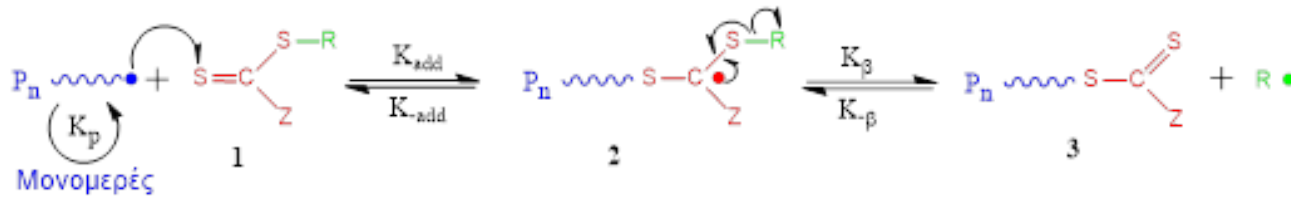
- Η ανάπτυξη της αλυσίδας βασίζεται στη συνεργατική μεταφορά αλυσίδας μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων (διμοριακές αντιδράσεις) αντί της αναστρέψιμης σύζευξης ριζών (μονομοριακές αντιδράσεις). Έτσι, ο έλεγχος στον πολυμερισμό RAFT δεν επιτυγχάνεται μέσω του Persistent Radical Effect.

Μηχανισμός Πολυμερισμού RAFT

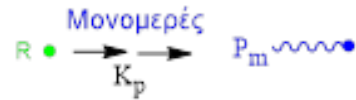
Έναρξη



Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



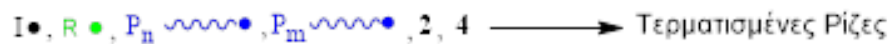
Επανέναρξη



Ισορροπία/Διάδοση



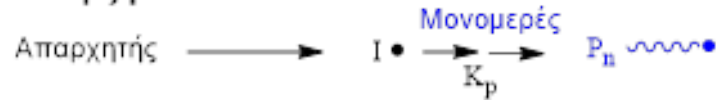
Τερματισμός



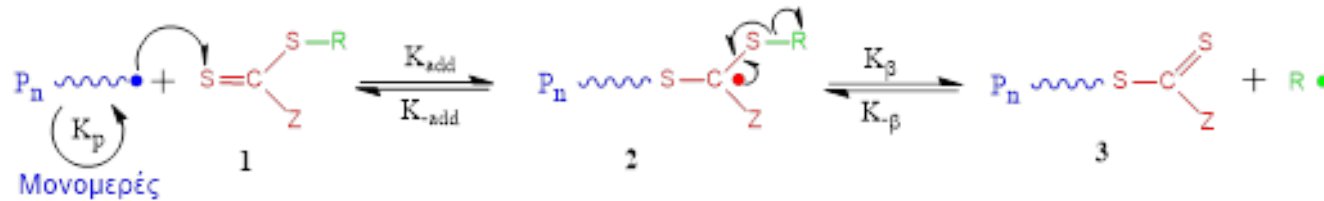
- Γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στις ενεργές μακρόριζες P_n^* ή P_m^* και του προσωρινά ανενεργού αντιδραστηρίου μεταφοράς macro-CTA **3**, μέσω του ενδιάμεσου **4**, μας δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων ομοιόμορφα οπότε έχουμε στενές κατανομές μοριακών βαρών.

RAFT Polymerization Mechanism

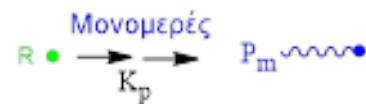
Έναρξη



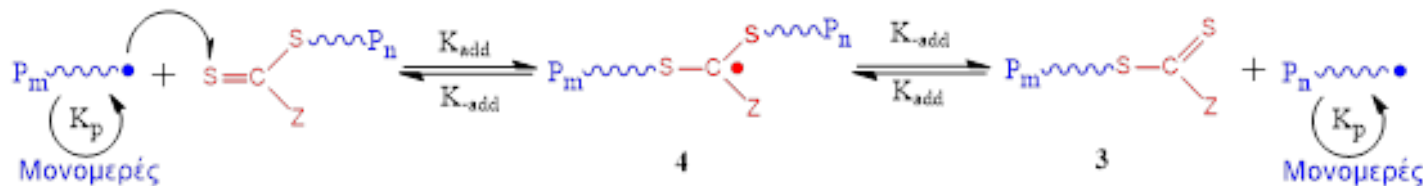
Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



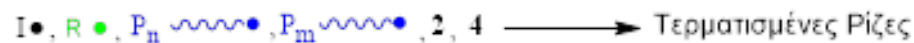
Επανάναρξη



Ισορροπία/Διάδοση



Τερματισμός

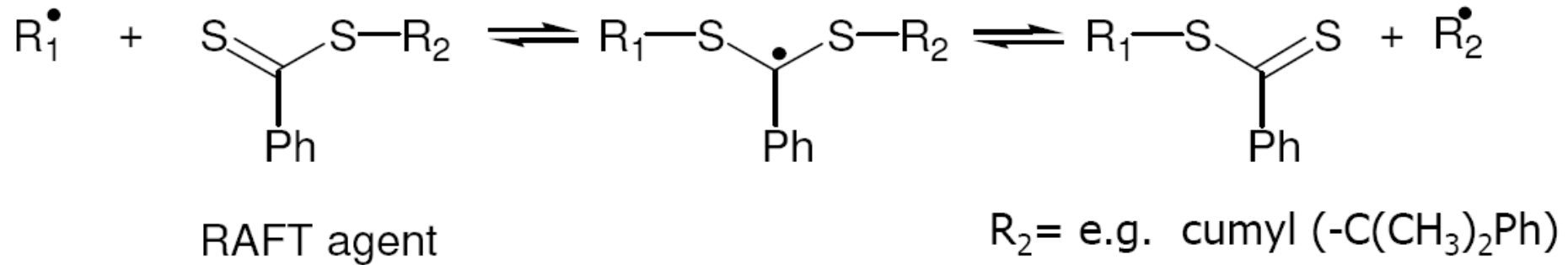


- Για να επιτευχθούν στενές κατανομές MB το στάδιο της προϊσορροπίας πρέπει να ολοκληρωθεί νωρίς για όλες τις αλυσίδες, έτσι ώστε να συμμετέχουν στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας την ίδια στιγμή.

RAFT Polymerization Mechanism

- Το στάδιο προϋσορροπίας ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε όλες οι ρίζες (R^*) να αντιδράσουν με το CTA για να σχηματίσουν τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες P_m^* και διέπεται από τις 4 σταθερές k_{add} , k_{-add} , k_β και $k_{-\beta}$ δηλαδή μέχρι να αντιδράσει όλο το CTA.
- Οι ρυθμοί προσθήκης και απόσπασης των ριζών πρέπει να είναι γρήγοροι, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η γρήγορη κατανάλωση του CTA και γρήγορη ισορροπία ανάμεσα στις ενεργές και ανενεργές ενώσεις.
- Για να ευνοείται η προσθήκη ρίζας πρέπει η ομάδα $-Z$ να ενεργοποιεί το δεσμό $C=S$ (να ευνοούνται δηλαδή οι αντιδράσεις προσθήκης), και για να ευνοείται η απόσπαση της ρίζας R^* πρέπει ο δεσμός $S-R$ να είναι ασθενής και η ομάδα $-R$ να είναι μία καλώς ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα και η ρίζα R^* να μπορεί να εκκινεί τον πολυμερισμό.

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization



- Εάν η παραπάνω διαδικασία συμβαίνει παρουσία μονομερούς τότε λαμβάνει χώρα πολυμερισμός.
- Ο έλεγχος εξασφαλίζεται εξαιτίας του ότι η αντίδραση του διθειοεστέρα με τη ρίζα $\text{R}_1^\bullet$ είναι πολύ πιο γρήγορη από τη διάδοση, όπως είναι και η διαδικασία διάσπασης για την παραγωγή $\text{R}_2^\bullet$.
- Γίνεται χρήση διθειοεστέρων ώστε να παγιδευτούν οι αναπτυσσόμενες ρίζες αντιστρέψιμα. Οι παγιδευμένες ρίζες γρήγορα διασπώνται ώστε να σχηματιστεί μια διαφορετική αλκυλική ρίζα και μια νέα ένωση θείου.

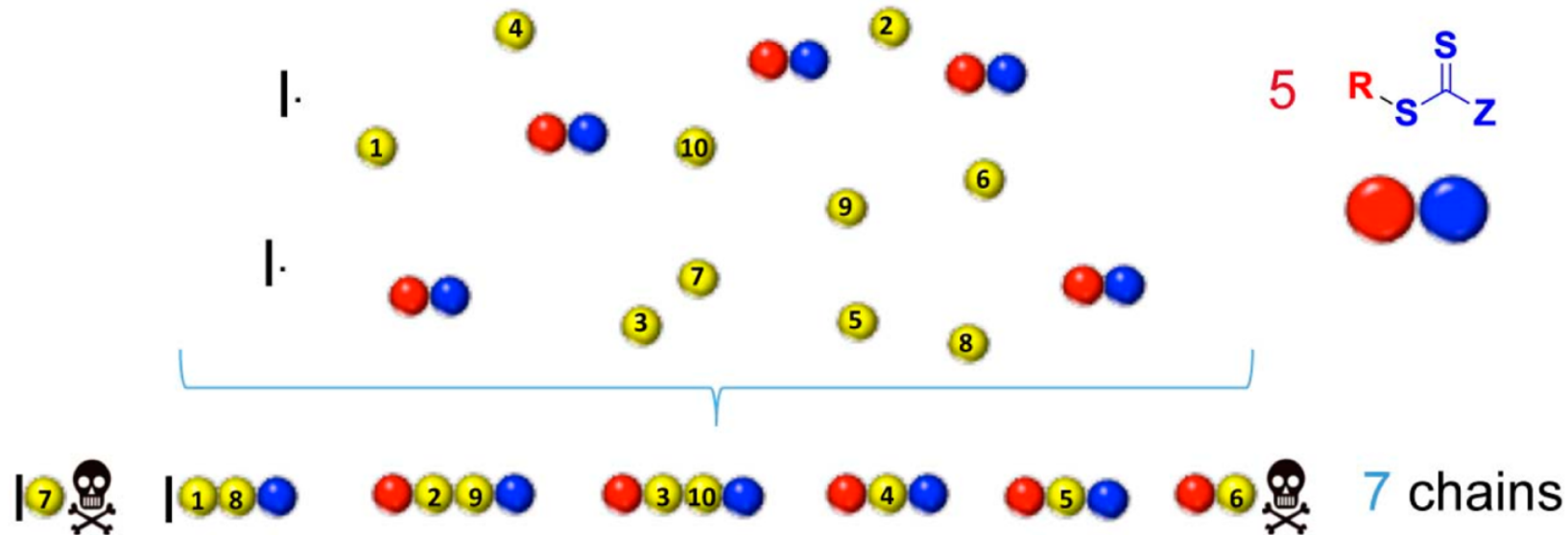
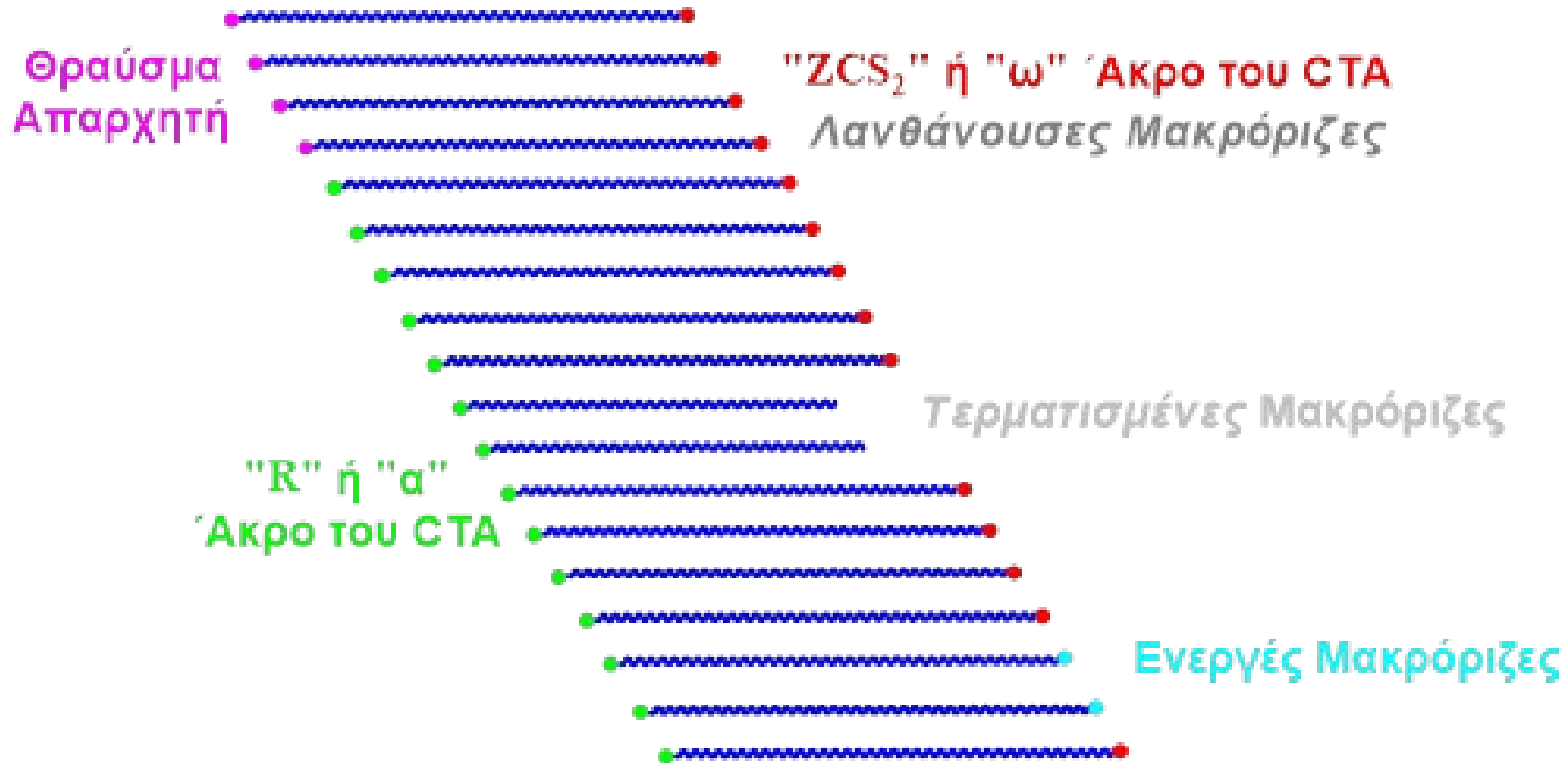


Figure 2. Schematic representation of the RAFT process. Two radicals (I) are introduced in a system containing ten monomers (yellow) and five RAFT agents (red R-group and blue Z-C(=S)S-group). Polymerization leads to seven chains comprising two dead chains and five living chains. The livingness of the system L (%) is therefore $5/(5 + 2) \times 100 = 71\%$. Note that dead chains may have the R-group as α -end, and conversely the living chain may carry the radical functionality I as the α -end.

Σχηματική παράσταση των πολυμερικών αλυσίδων με πολυμερισμό RAFT



Υπολογισμός Μοριακού Βάρους

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW} p}{[CTA]_0} + CTA_{MW} \quad (1.2)$$

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 p M_M}{[CTA]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})\left(1 - \frac{f_c}{2}\right)} + M_{CTA}$$

Όπου M_0 η αρχική συγκέντρωση μονομερούς, M_{MW} το μοριακό βάρος του μονομερούς, p είναι η μετατροπή του μονομερούς, CTA_0 η αρχική συγκέντρωση του CTA και CTA_{MW} είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή.

R_p Ταχύτητα Πολυμερισμού, L “livingness”

- $R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]_0 e^{-k_d t}}{k_t}}$

k_p : propagation rate coefficient, $[M]$: monomer concentration, f : initiator efficiency,
 k_d : decomposition rate coefficient of the initiator, $[I]_0$: initial initiator concentration,
 k_t : termination rate coefficient

- $L = \frac{[CTA]_0}{[CTA]_0 + 2f[I]_0 (1 - e^{-k_d t}) (1 - \frac{f_c}{2})}$

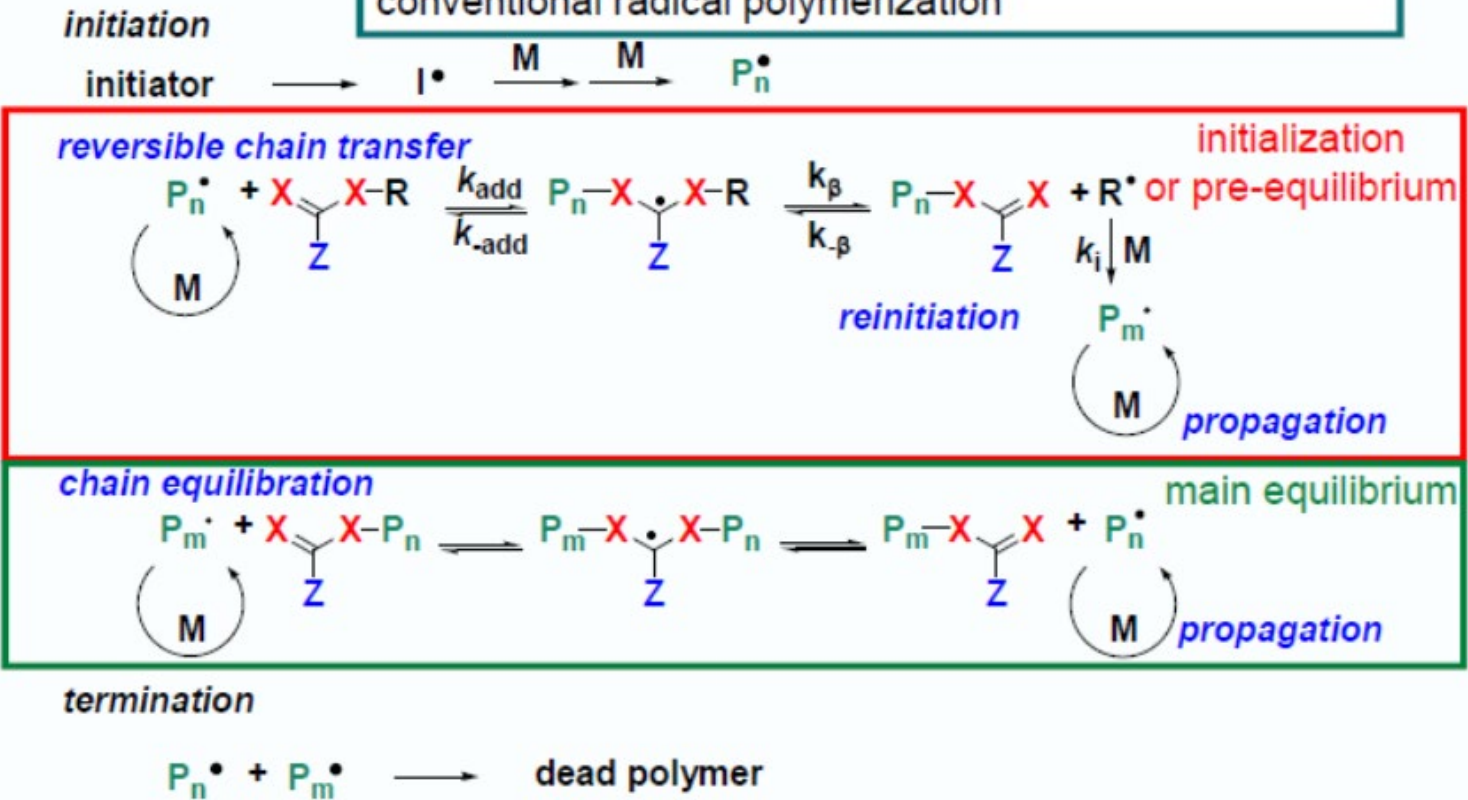
- f =initiator efficiency, the term $(1 - \frac{f_c}{2})$ represents the number of chains produced in a radical–radical termination event with f_c the coupling factor ($f_c = 1$ means 100% bimolecular termination by combination; $f_c = 0$ means 100% bimolecular termination by disproportionation).

Πολυμερισμός RAFT

- Συμπερασματικά, από πρακτικής πλευράς, ένας αποτελεσματικός πολυμερισμός RAFT απαιτεί υψηλή ταχύτητα σχηματισμού ριζών (k_d) ή/και υψηλή ταχύτητα πολυμερισμού (k_p). Υψηλή ταχύτητα πολυμερισμού συνεπάγεται μικρότερους χρόνους πολυμερισμού ή χαμηλότερη συγκέντρωση απαρχητή για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή.

Mechanism of RAFT Polymerization

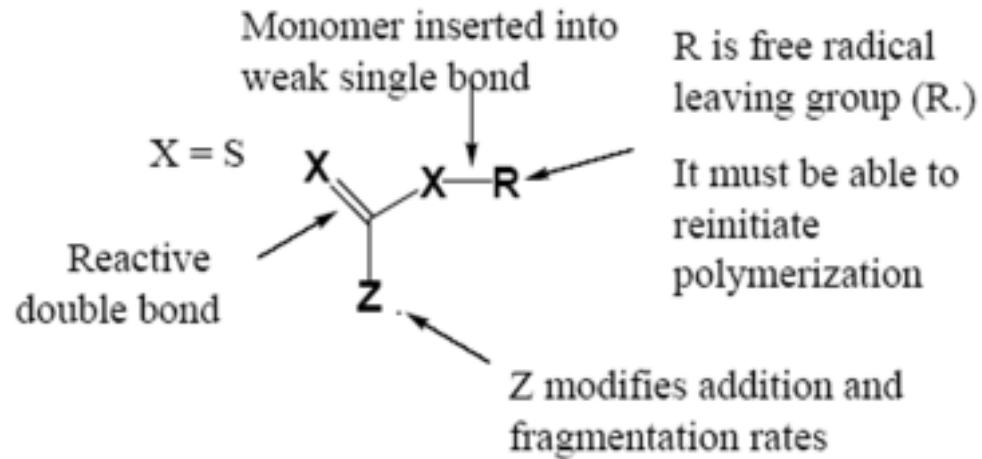
The RAFT equilibria are chain transfer reactions. Radicals are neither formed nor destroyed. Ideally the polymerization kinetics are similar to those in conventional radical polymerization



- $\phi = \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$ συντελεστής διαχωρισμού, εκφράζει τη προτίμηση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στη κατάσταση των αντιδρώντων.
- Για ένα αποτελεσματικό RAFT, ο ϕ πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 0.5 ενώ ο συντελεστής μεταφοράς $C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$ πρέπει να είναι τουλάχιστον 10. $k_{tr} = k_{add}\phi$
- Τα καλύτερα CTA έχουν: $10 < C_{tr} < 100$
- $k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{\beta} + k_{-add}}$

Generic RAFT Agent

Chain transfer agent that acts by fragmentation

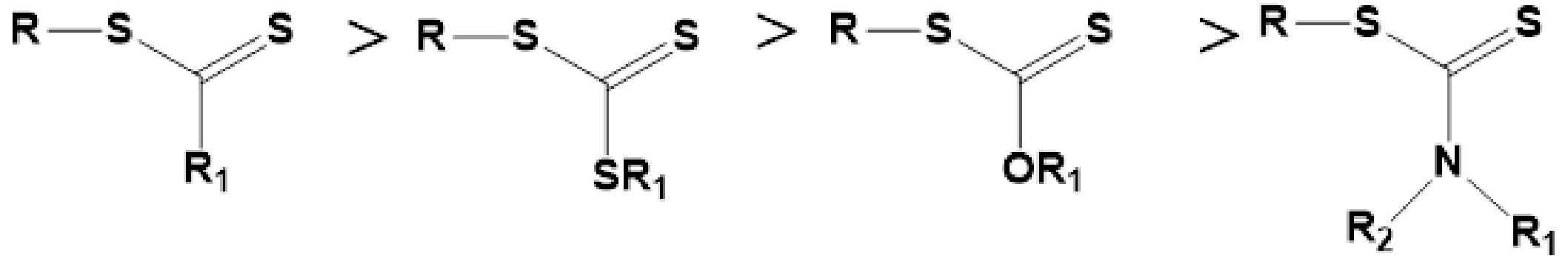


- Η συγκέντρωση του CTA πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με του απαρχητή (AIBN ~5-10%).
- Σημαντική παράμετρος για την επιλογή του CTA είναι η επιθυμητή ταχύτητα πολυμερισμού. Το αντιδραστήριο μεταφοράς δεν πρέπει να καθυστερεί τον πολυμερισμό και δεν πρέπει να ξεκινά παράπλευρες αντιδράσεις. Τα αντιδραστήρια CTA με πολύ μεγάλη C_{tr} (>100) είναι επιρρεπή στις παράπλευρες αντιδράσεις.
- Επίσης, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι συνθήκες πολυμερισμού και η διαλυτότητα του CTA στο διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί καθώς και τα μοριακά χαρακτηριστικά (MB και κατανομή MB).
- Τέλος, το αντιδραστήριο CTA είναι αυτό που θα δώσει τις δραστικές ακραίες ομάδες στο πολυμερές.

Παράγοντες υπεύθυνοι για επιβράδυνση (Inhibition Period)

- Αργή διάσπαση του απαρχητή.
- Αργή επανεκκίνηση από τις αποβαλλόμενες ρίζες R^* .
- Εκλεκτικότητα των αποβαλλόμενων ρίζων R^* να ενωθούν με το RAFT αντιδραστήριο παρά με το μονομερές.
- Εκλεκτικότητα των αναπτυσσόμενων ρίζων P^* να ενωθούν με το RAFT αντιδραστήριο παρά με το μονομερές.

Δραστικότητα CTAs

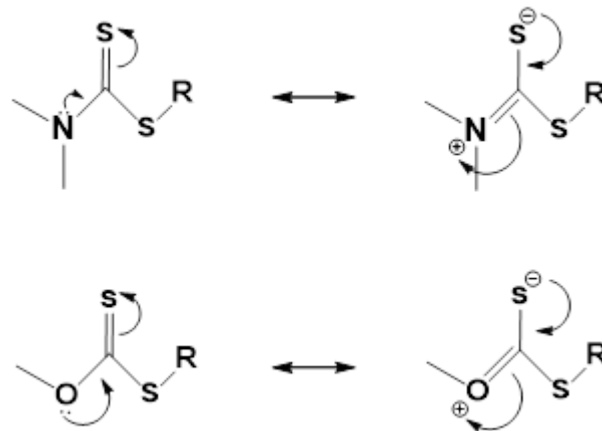


dithioesters

trithiocarbonates

xanthates

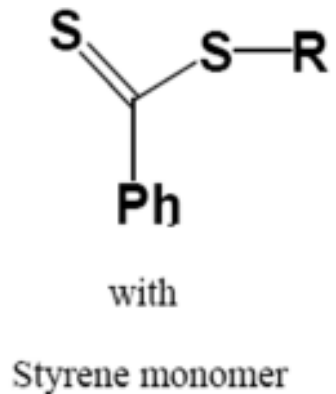
dithiocarbamates



Επίδραση του -R στη δραστικότητα του CTA

Apparent Chain Transfer Constants

- Impact of R substituents on reactivity



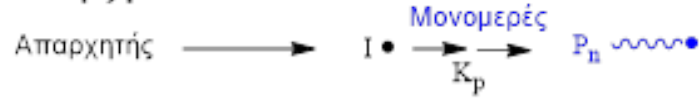
Raft agent	C_{tr} at 80 C
$R = C(CH_3)_2CN^*$	13
$R = C(CH_3)_2Ph^*$	10
$R = C(CH_3)_2CO_2Et$	2
$R = C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$	0.4
$R = CH(CH_3)Ph$	0.16
$R = C(CH_3)_3$	0.03
$R = CH_2Ph$	0.03

* Dependent upon initial concentration of RAFT agent

- Το -R με τους περισσότερους υποκαταστάτες σταθεροποιεί καλύτερα μία ρίζα οπότε το αντίστοιχο CTA έχει μεγαλύτερο συντελεστή μεταφοράς C_{tr} και είναι πιο αποτελεσματικό (μεγαλύτερη k_{tr}).
- Η ομάδα -R πρέπει να είναι μία καλώς ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα, οπότε η ενδιάμεση ρίζα 2 να προτιμά να διασπαστεί προς την ρίζα -R*. Αυτό σημαίνει πως η σταθερά k_{tr} πρέπει να είναι μεγάλη και ο δεσμός S-R ασθενής.
- Η -R ως ελεύθερη ρίζα πρέπει να μπορεί να εκκινήσει τον πολυμερισμό, δηλαδή $k_i \gg k_p$.

Μηχανισμός Πολυμερισμού RAFT

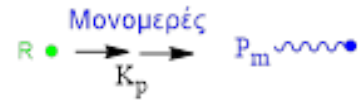
Έναρξη



Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



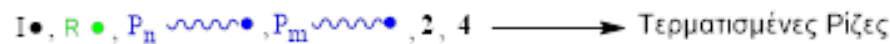
Επανέναρξη



Ισορροπία/Διάδοση

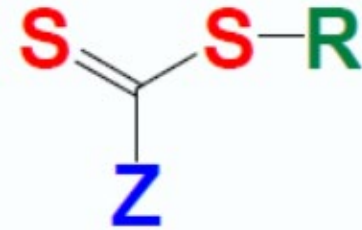


Τερματισμός

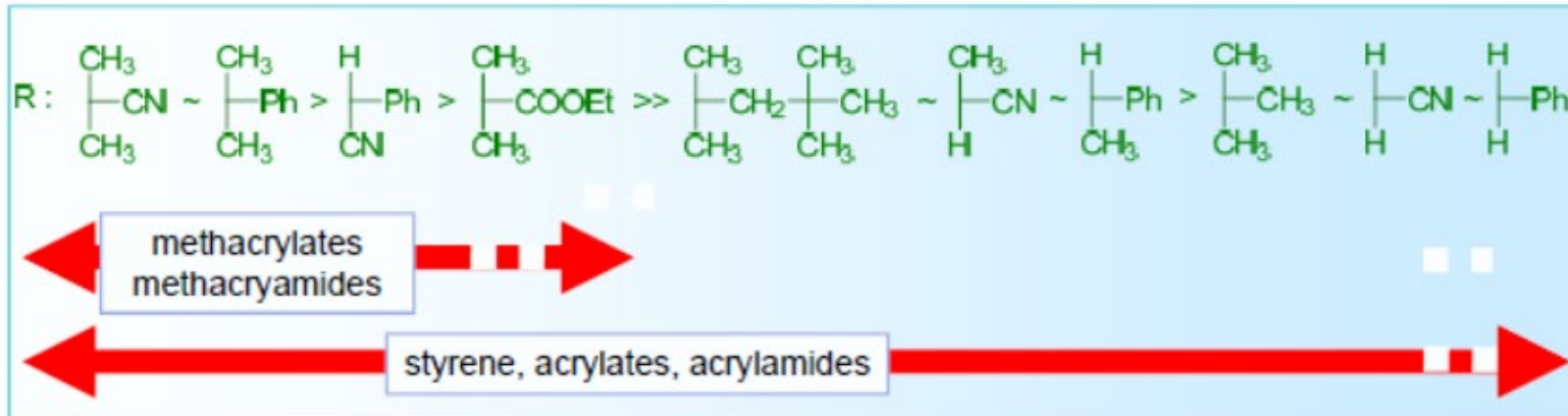


- Γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στις ενεργές μακρόριζες P_n^* ή P_m^* και του προσωρινά ανενεργού αντιδραστηρίου μεταφοράς macro-CTA **3**, μέσω του ενδιάμεσου **4**, μας δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων ομοιόμορφα οπότε έχουμε στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Effectiveness of RAFT Agents



Strong dependence on **R** substituent



Transfer constants decrease in the series where homolytic leaving group **R** is Tertiary >> secondary > primary

where α -substituent on **R** is CN ~ Ph >> CO₂R >> alkyl

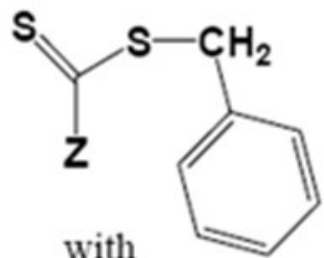
where chain length of **R** is > 2 >> 1 (significant penultimate unit effect)

Apparent Chain Transfer Constants

$$C_{tr} = k_{tr}/k_p \quad \text{where } k_{tr} = k_{add} \frac{k_\beta}{k_{add} + k_\beta}$$

Useful Raft agents have $C_{tr} > 2$

Impact of Z substituents on reactivity



Styrene monomer

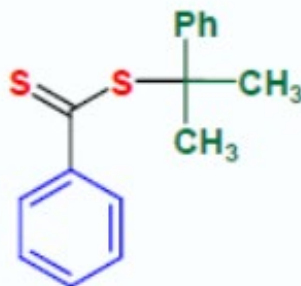
Raft agent	C_{tr} at 80 C
Z = Ph	26
Z = CH ₃	10
Z = OC ₆ F ₆	2.3
Z = OPh	0.72
Z = NEt ₂	0.01

- $\phi = \frac{k_\beta}{k_{add} + k_\beta}$ συντελεστής διαχωρισμού, εκφράζει τη προτίμηση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στη κατάσταση των αντιδρώντων.
- Για ένα αποτελεσματικό RAFT, ο ϕ πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 0.5 ενώ ο συντελεστής μεταφοράς $C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$ πρέπει να είναι τουλάχιστον 10. $k_{tr} = k_{add}\phi$
- Τα καλύτερα CTA έχουν $10 < C_{tr} < 100$.

Types of RAFT agents

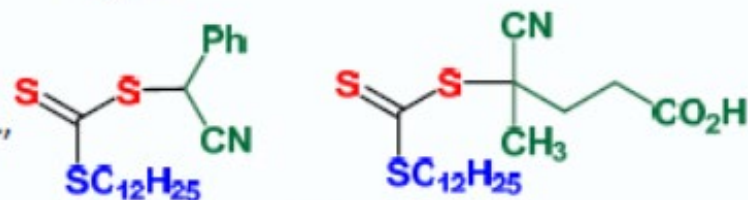
Dithiobenzoates

- Very high transfer constants
- Prone to hydrolysis
- May give retardation when used in high concentrations



Trithiocarbonates

- are readily synthesized
- high transfer constants (effective with activated monomers, e.g., acrylates, styrene)
- give less retardation and are more hydrolytically stable (than dithiobenzoates)



Xanthates

- lower transfer constants
- more effective with less activated monomers, e.g., VAc, NVP
- Made more active by electron-withdrawing substituents



Dithiocarbamates

- Activity determined by substituents on N



Δύο Κατηγορίες Μονομερών

More Activated Monomers

- (Meth)acrylates
- (Meth)acrylamides
- Styrenics

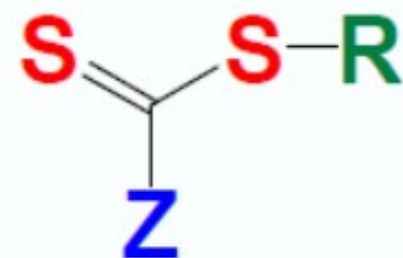
Less Activated Monomers

- Vinyl Esters
- Ethylene
- N-Vinyl-Pyrrolidone

Δύο Κατηγορίες Μονομερών

- Τα περισσότερο ενεργοποιημένα μονομερή είναι εκείνα στα οποία ο διπλός δεσμός που πρόκειται να ανοίξει για να γίνει ο πολυμερισμός συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού οπότε και η αντίστοιχη ρίζα θα συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, θα απεντοπίζεται, και θα γίνεται σταθερότερη.
- Έτσι, τα περισσότερο ενεργοποιημένα μονομερή αντιστοιχούν σε σταθερότερες άρα λιγότερο δραστικές ρίζες που έχουν μικρότερη ικανότητα να ενωθούν με το CTA και το αντίθετο.
- Έτσι, οι περισσότερο δραστικοί CTA είναι κατάλληλοι για τον πολυμερισμό των “περισσότερο ενεργοποιημένων μονομερών” όπως στυρένιο, βινυλοπυριδίνη, AM, και MMA.

Effectiveness of RAFT Agents



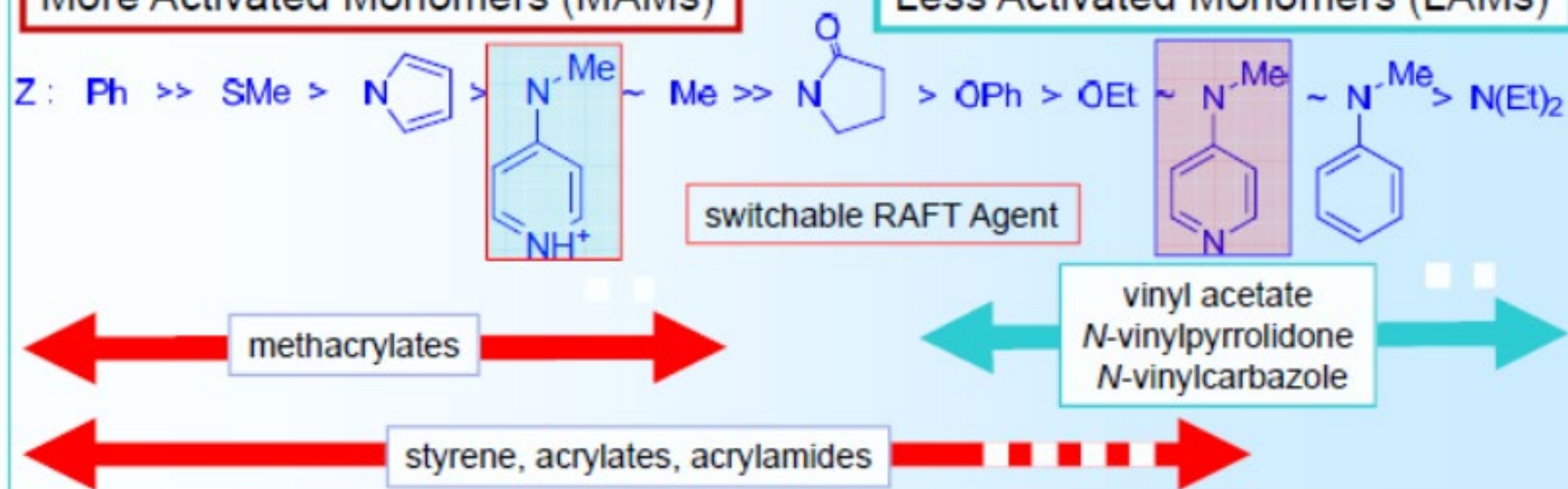
Strong dependence on **Z** substituent

More active RAFT agents retard or inhibit polymerization of LAMs

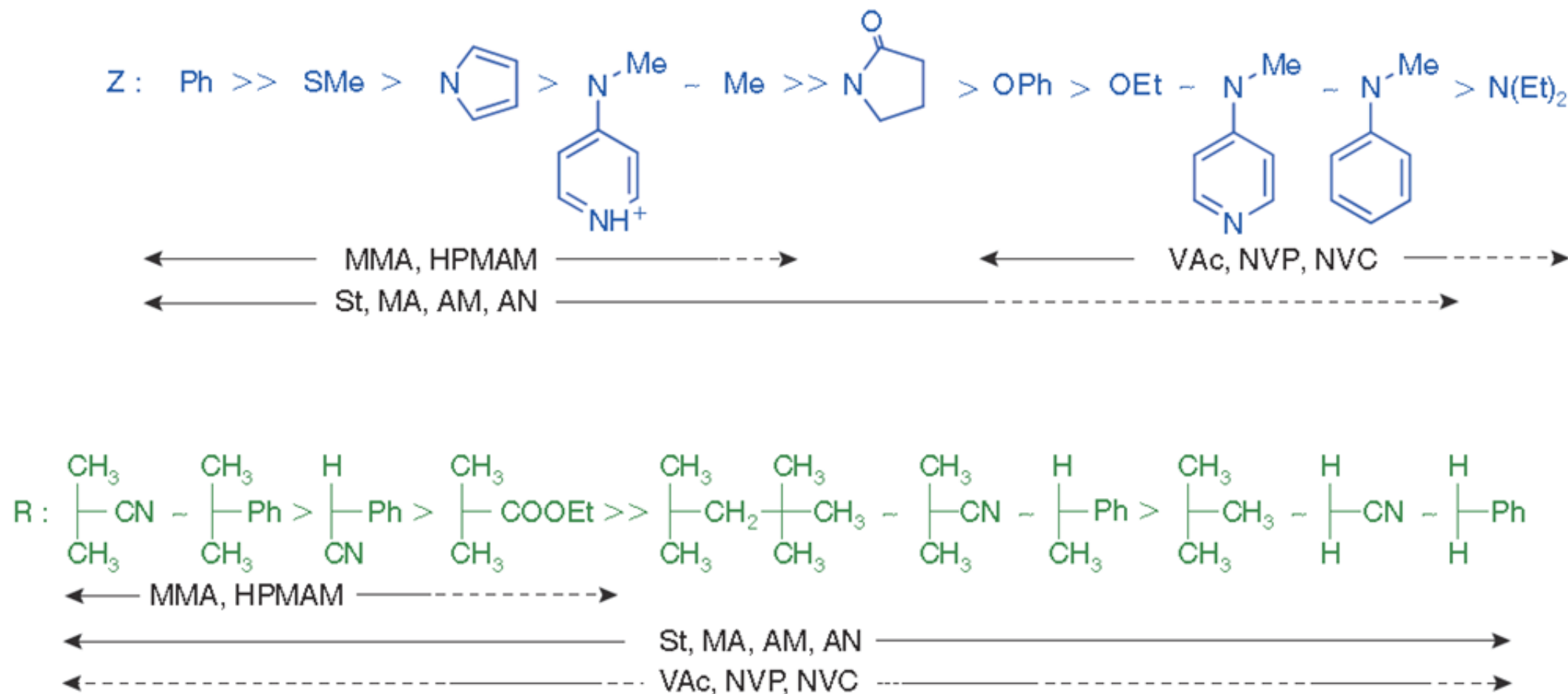
Less active RAFT agents provide little or poor control over the polymerization of MAMs

More Activated Monomers (MAMs)

Less Activated Monomers (LAMs)

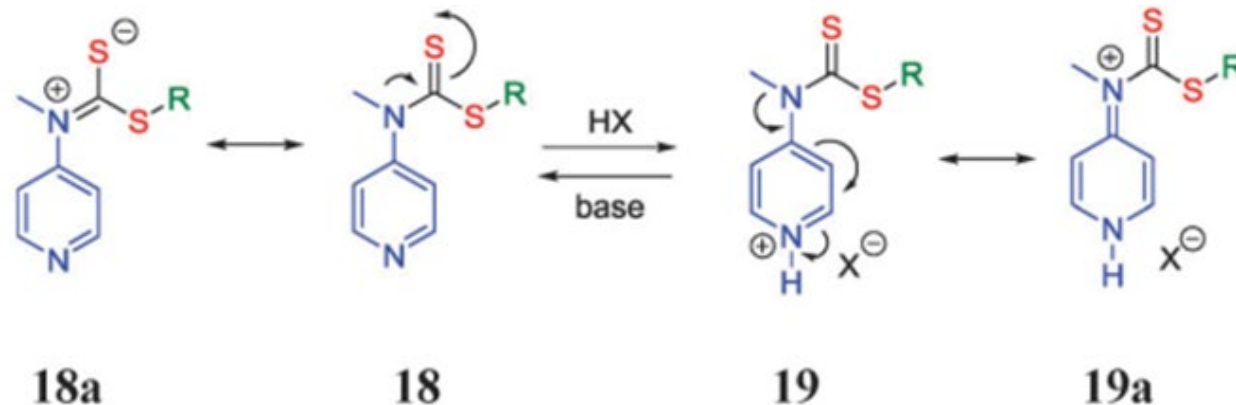


Διάγραμμα για την επιλογή ενός αντιδραστηρίου μεταφοράς

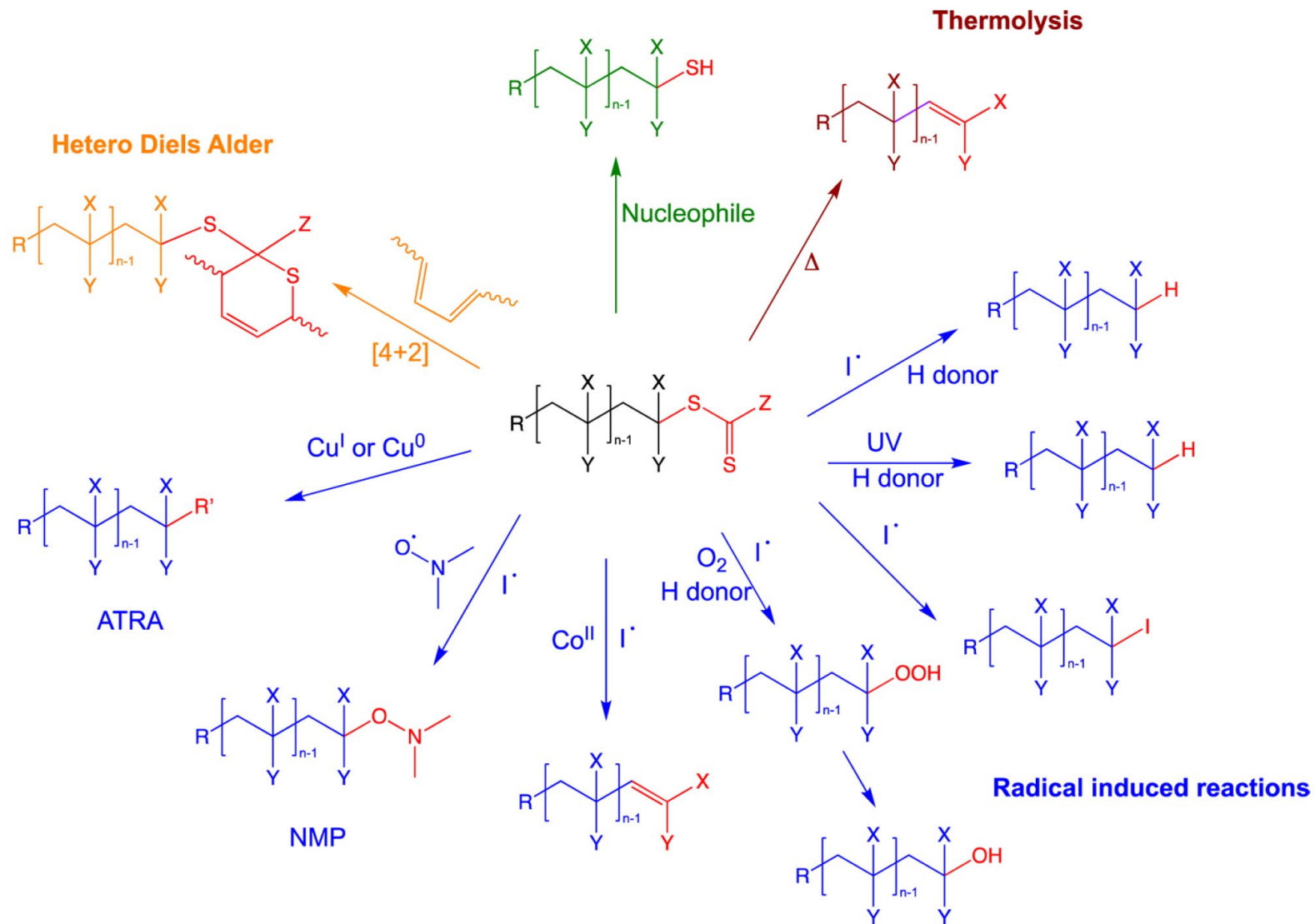


Δραστικότητα CTAs

- Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια νέα κατηγορία εναλλασσόμενων παραγόντων RAFT (CTA) που βασίζεται σε μια ένωση διθειοκαρβαμιδικού εστέρα, η οποία μπορεί να πρωτονιωθεί αντιστρεπτά, αλλάζοντας με αυτό τον τρόπο τη σταθερότητα της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του διπλού δεσμού C=S.
- Γι' αυτό το σκοπό, συντέθηκαν διθειοκαρβαμιδικά που φέρουν έναν πυριδινικό δακτύλιο συνδεδεμένο με το καρβαμιδικό άζωτο. Όταν το πυριδινικό άζωτο είναι πρωτονιωμένο, αλλάζουν και οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του καρβαμικού αζώτου.
- Στην πρωτονιωμένη μορφή, ο παράγοντας μεταφοράς είναι κατάλληλος για τον έλεγχο του πολυμερισμού (μεθ)ακρυλικού τύπου μονομερών και στυρενίου, ενώ στη μη πρωτονιωμένη κατάσταση για τον πολυμερισμό μονομερών όπως οξικός βινυλεστέρας ή N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP).
- Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ σημαντική καθώς επιτρέπει τον πολυμερισμό όλων των μονομερών ανεξαρτήτου της δραστικότητας τους καθώς και την παρασκευή δυσσταδικών συμπολυμερών από μονομερή με διαφορετικές δραστικότητες.

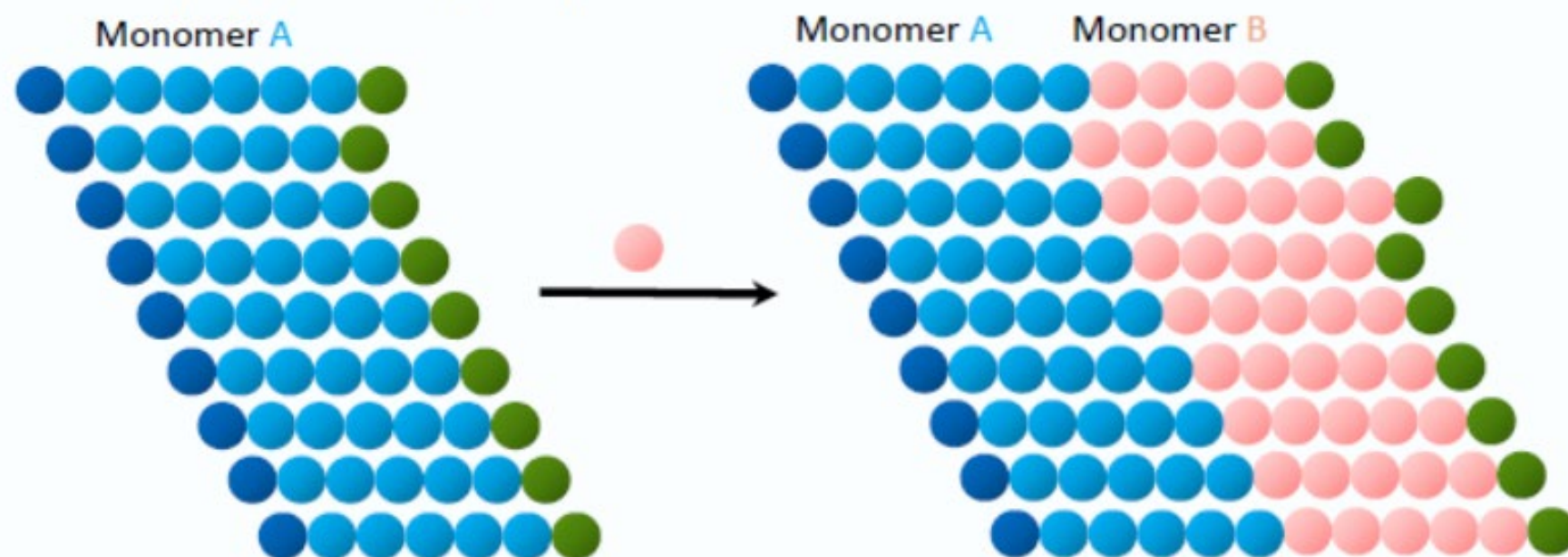


End-group Modification



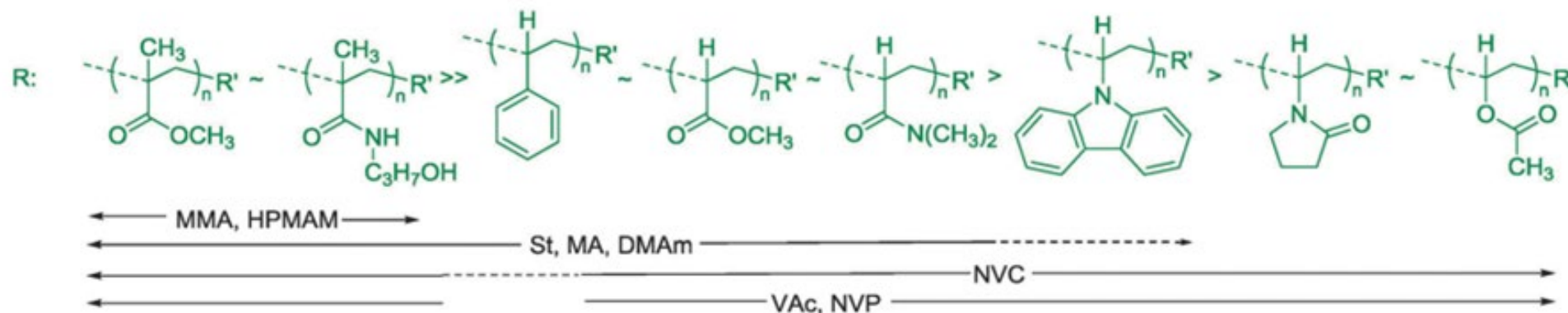
RAFT Polymerization

Because RAFT end-groups are (largely) preserved, **block** copolymers can be prepared by sequential addition of monomers.



Block copolymers have a wide range of applications as dispersants, surfactants and undergo self-assembly to form nanoreactors and vehicles for delivery of actives in the biomedical, personal care and agrichemical fields. They also allow control of morphology in polymer blends.

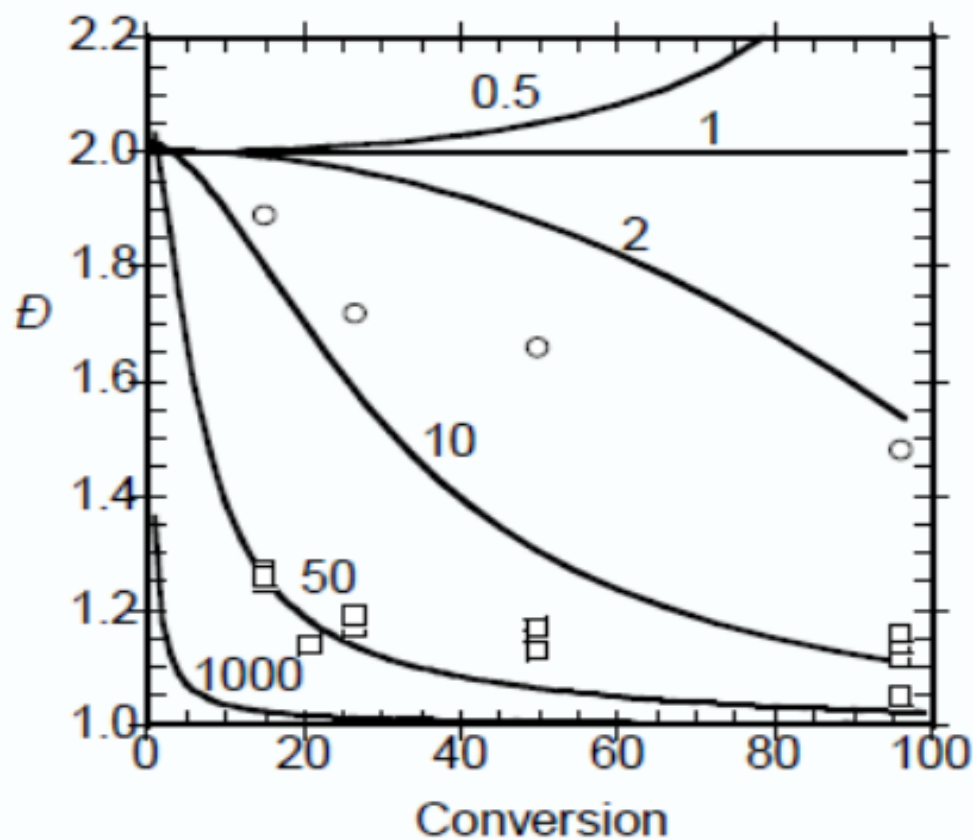
Δυσταδικά Συμπολυμερή



- Η μάκρο-R ομάδα πρέπει να είναι μια καλώς αποχωρούσα ομάδα σε σχέση με την αναπτυσσόμενη ρίζα του δεύτερου μονομερούς και πρέπει επίσης να ξεκινά αποτελεσματικά τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς.
- Εξαιτίας της μεγαλύτερης στερεοχημικής σταθεροποίησης και συνεπώς της καλύτερης ικανότητας της ομάδας να αποχωρεί μονομερή τα οποία παράγουν περισσότερο σταθεροποιημένες ρίζες (μεθακρυλικά, μεθακρυλαμίδια) πρέπει να πολυμερίζονται πριν από αυτά που παράγουν λιγότερο σταθερές ρίζες (στυρενικά, ακρυλικά, ακρυλαμίδια).

RAFT Polymerization

Dependence of dispersity ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) on transfer constant and monomer conversion

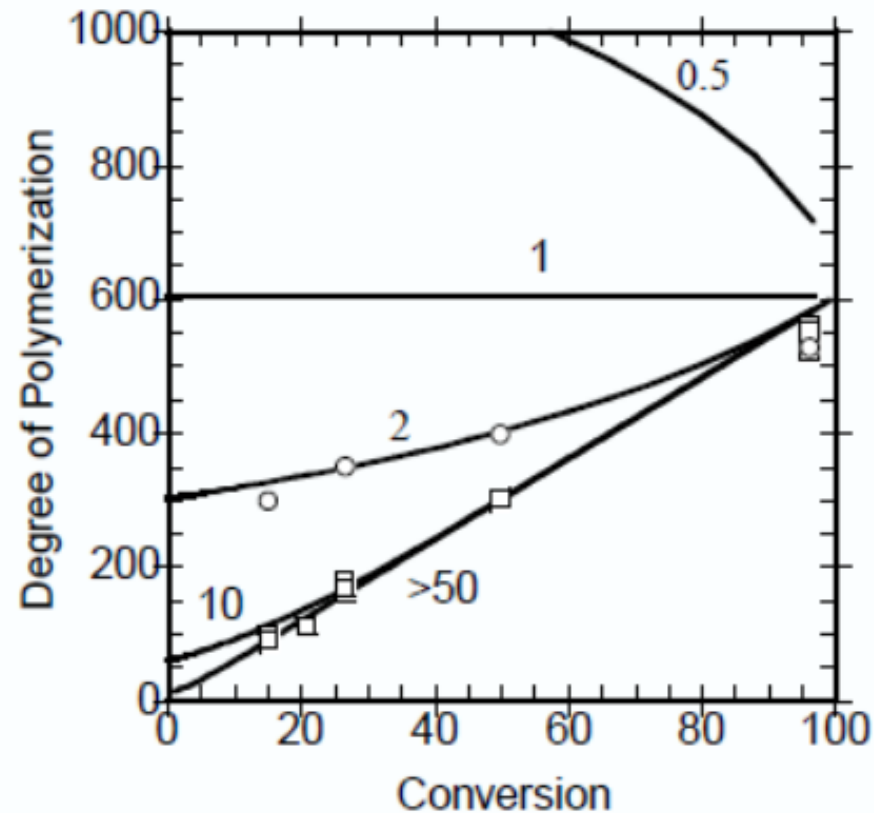


$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{\beta} + k_{-add}}$$

RAFT Polymerization

Dependence of degree of polymerization on transfer constant and monomer conversion

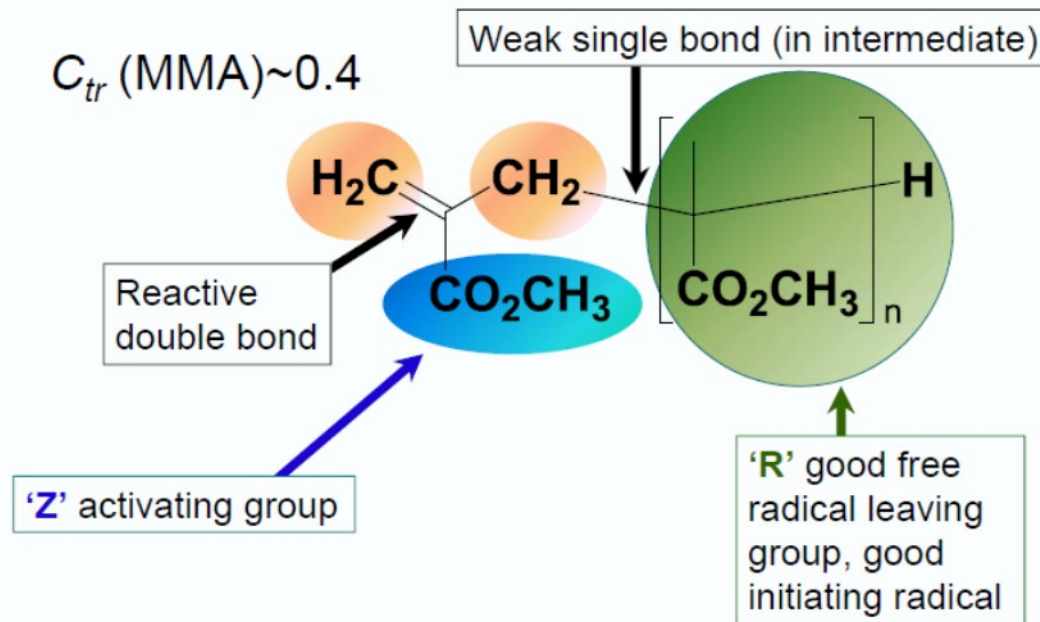


Chain Transfer

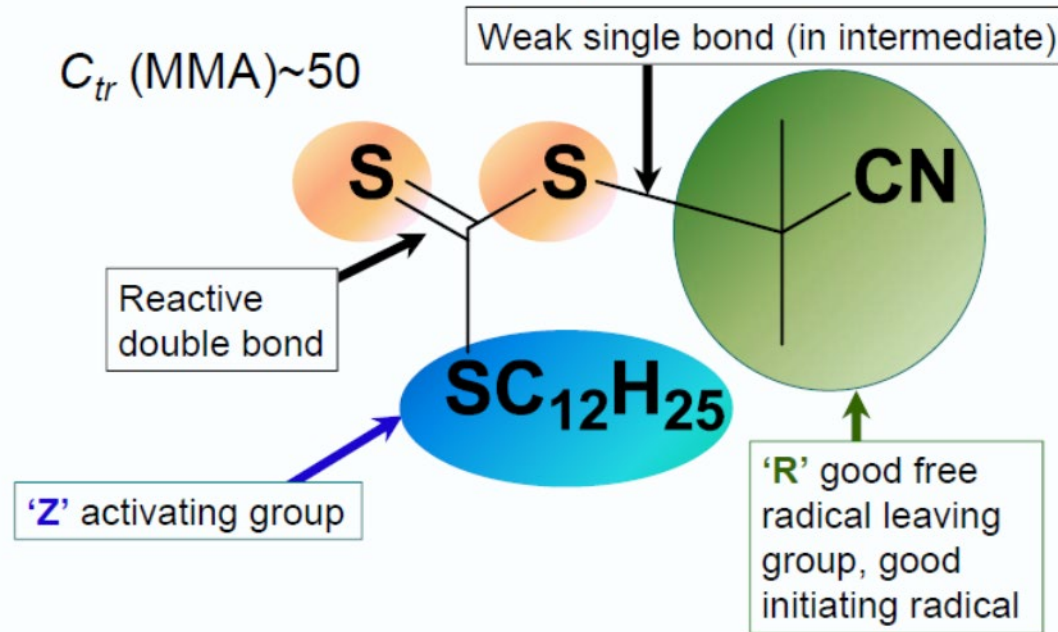
- Chain transfer does not effect polymerization kinetics.
(the concentration of radicals is not affected)
- Under ideal conditions the molecular weight dispersity ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) will be 2.0.
- Historically, a transfer constant ($C_{tr}=k_{tr}/k_p$) of 1.0 has been called “ideal” because the ratio of monomer to transfer agent (and thus the molecular weight) remains constant throughout the polymerization.
(many irreversible addition-fragmentation transfer agents have $C_{tr} \sim 1$)
- If the transfer constant is >1.0 the molecular weight will increase linearly with monomer conversion.

“Macromonomer” RAFT Agent

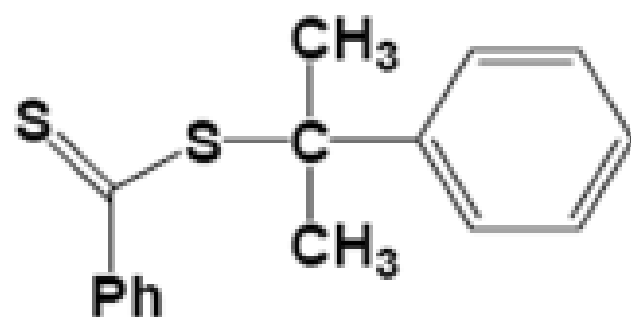
C_{tr} (MMA) ~ 0.4



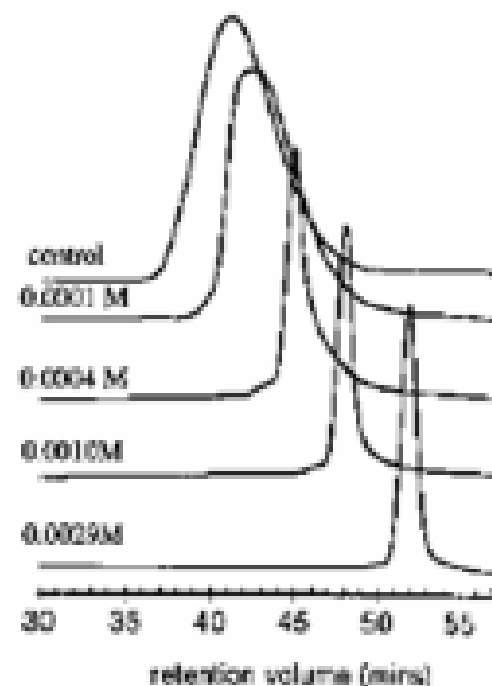
Trithiocarbonate RAFT Agent



Concentration effect of RAFT agent



Thermal initiated polymerization of styrene at 110C for 16 hr

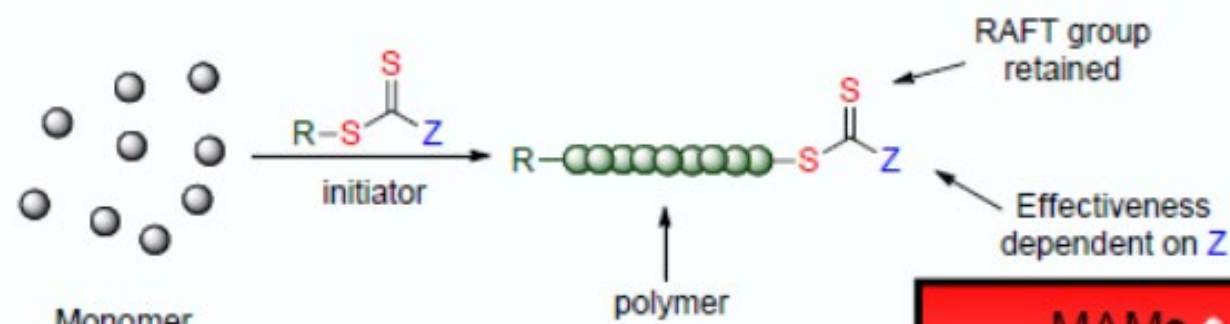


Mn, PDI, conv: control, 324K, 1.74, 72%;

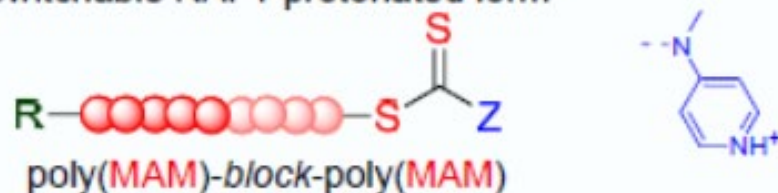
0.0001RA, 189K, 1.59, 59%; 0.0004RA, 107K, 1.21, 60%

0.0010 RA, 48K, 1.07, 55%; 0.0029RA, 14.4K, 1.04, 55%

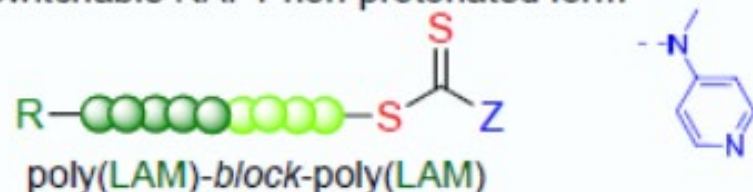
Guide to Block Copolymer Synthesis



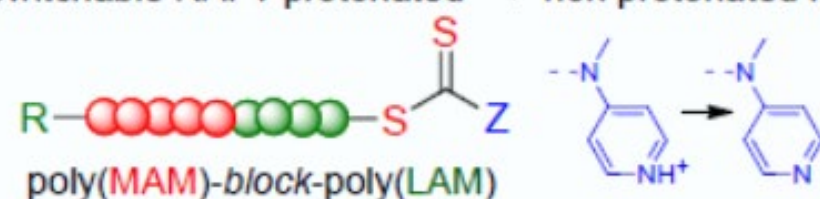
Switchable RAFT protonated form



Switchable RAFT non-protonated form



Switchable RAFT protonated $\xrightarrow{\text{switch}}$ non protonated form

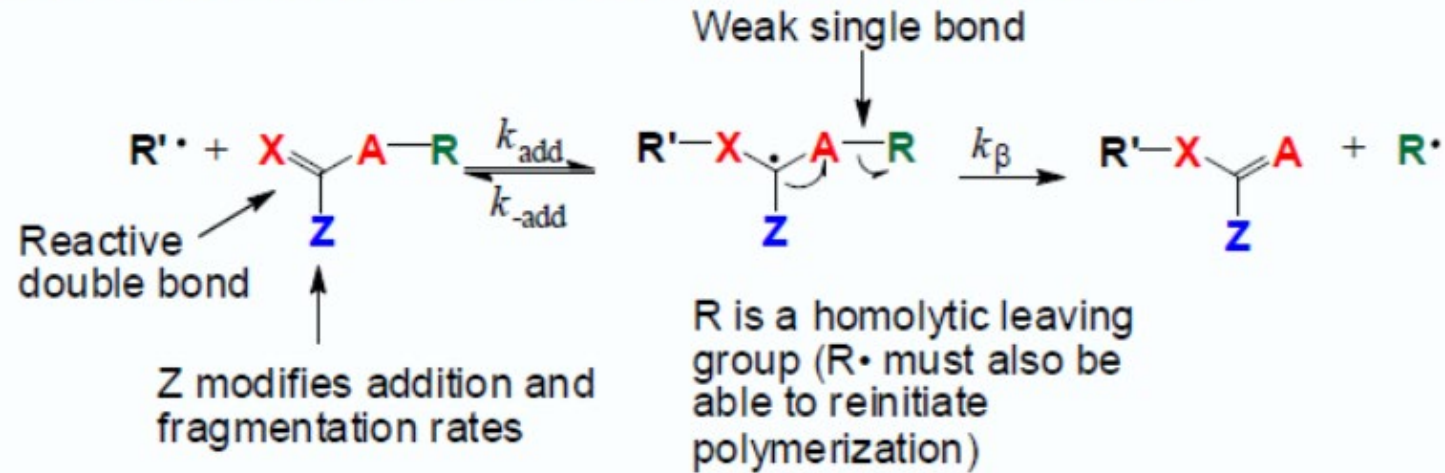


MAMs ● ● more-activated monomers	LAMs ● ● less-activated monomers

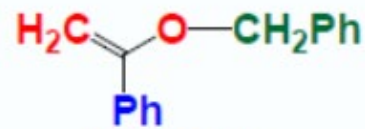
J Am Chem Soc 2009, 131, 6914-15
Macromolecules 2009, 42, 9384-6

Chain Transfer

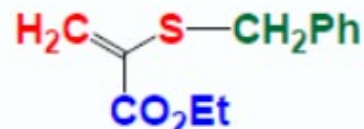
Chain transfer by (irreversible) addition-fragmentation



Typical addition fragmentation transfer agents



vinyl ethers

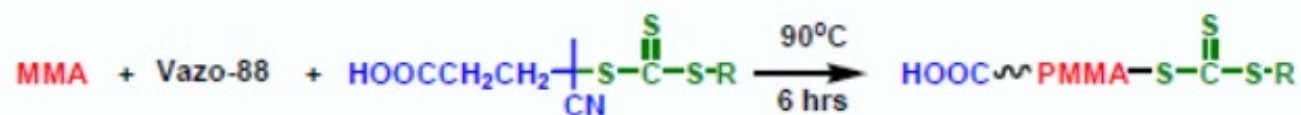


allyl sulfides



thionoesters

High Conversion Acid End-functional PMMA



Over ~50-fold range of RAFT agent concentrations
Little retardation

Low dispersities / Monomodal distributions

